N<sup>0</sup> : 565

50376

207

# THÈSE

50376 1982 **207** 

# présentée à

# L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

# pour obtenir le grade de

# **DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

par

Joëlle MORCELLET-SAUVAGE

# ETUDE DE DERIVES POLYMETHACRYLIQUES PORTANT L'ALANINE DANS LEUR CHAINE LATERALE. COMPORTEMENT POLYELECTROLYTIQUE, PROPRIETES CONFORMATIONNELLES ET ACTIVITE OPTIQUE



Soutenue le 7 Décembre 1982 devant la Commission d'examen.

Membres du Jury : Président : M. H. SLIWA Rapporteurs : MM. C. LOUCHEUX R. VAROQUI M. VERT Examinateurs : MM. D. FROELICH G. JOURNEL Mme M.H. LOUCHEUX-LEFEBVRE

. . . / . . .

# DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

#### MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

## PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GEFMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

## PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

## PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. CORTOIS.

#### PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. M. M. M. M.	DURCHON Maurice GABILLARD Robert HEUBEL Joseph MONTREUIL Jean PARREAU Michel TRIDOT Gabriel*	Biologie expérimentale Electronique Chimie minérale Biochimie Analyse Chimie appliquée	
Μ.	TRIDOT Gabriel*	Chimie appliquée	
М.	VIVIER Emile	Biologie cellulaire	
Μ.	WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et molécula	aire

# PROFESSEURS - 1ère CLASSE

BACCHUS Pierre	Astronomie	
BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique	
BIAYS Pierre	Géographie	
BILLARD Jean	Physique du solid	le
BOILLY Bénoni	Biologie	
BONNOT Ernest	Biologie végétale	9
	BACCHUS Pierre BEAUFILS Jean Pierre BIAYS Pierre BILLARD Jean BOILLY Bénoni BONNOT Ernest	BACCHUS PierreAstronomieBEAUFILS Jean PierreChimie physiqueBIAYS PierreGéographieBILLARD JeanPhysique du solidBOILLY BénoniBiologieBONNOT ErnestBiologie végétale

M. BOUGHON Pierre M. BOURIQUET Robert M. CELET Paul M. CHAMLEY Hervé M. COEURE Gérard M. CONSTANT Eugène M. CORDONNIER Vincent DEBOURSE Jean Pierre M. M. DELATTRE Charles ESCAIG Bertrand Μ. M. FAURE Robert M. FOCT Jacques M. FOURET René M. GRANELLE Jean Jacques M. GRUSON Laurent M. GUILLAUME Jean M. HECTOR Joseph Μ. LABLACHE COMBIER Alain M. LACOSTE Louis M. LAVEINE Jean Pierre M. LEHMANN Daniel Mme LENOBLE Jacqueline M. LHOMME Jean M. LOMBARD Jacques M. LOUCHEUX Claude M. LUCQUIN Michel M. MAILLET Pierre M. PAQUET Jacques M. POUZET Pierre M. PROUVOST Jean M. SALMER Georges M. SEGUIER Guy M. STANKIEWICZ François M. TILLIEU Jacques M. VIDAL Pierre M. ZEYTOUNIAN Radyadour

Algèbre Biologie végétale Géologie générale Géotechnique Analyse Electronique Informatique Gestion des entreprises Géologie générale Physique du solide Mécanique Métallurgie Physique du solide Sciences économiques Algèbre Microbiologie Géométrie Chimie organique Biologie végétale Paléontologie Géométrie · Physique atomique et moléculaire Chimie organique Sociologie Chimie physique Chimie physique Sciences économiqu Géologie générale Analyse numéricue Chimie organique biologique Sciences économiques Minéralogie Electronique Electrotechnique Sciences économiques Physique théorique Automatique Mécanique

#### PROFESSEURS - 2ème CLASSE

м.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
Μ.	ALLAMANDO Etienne	Electronique
Μ.	ANCIAN Bernard	Spectrochimie
м.	ANTOINE Philippe	Analyse
м.	BART André	Biologie anim
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
м.	BEGUIN Paul	Mécanique
Μ.	BELLET Jean	Physique atom
м.	BERZIN Robert	Analyse
Μ.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
м.	BODARD Marcel	Biologie végé
Μ.	BOIVIN Jean Claude	Chimie minéra
м.	BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
Μ.	BOSCQ Denis	Probabilités
м.	BOUQUELET Stéphane	Biochimie str
Μ.	BRASSELET Jean Paul	Géométrie et
м.	BREZINSKI Claude	Analyse numér
М.	BRIDOUX Michel	Chimie physic

Electronique et électrotechnique Spectrochimie Analyse Biologie animale Géographie Mécanique Physique atomique et moléculaire Analyse Algèbre Biologie végétale Chimie minérale Catalyse Probabilités Biochimie structurale Géométrie et topologie Analyse numérique Chimie physique

.../...

BRUYELLE Pierre Μ. M. CAPURON Alfred CARREZ Christian М. CHAPOTON Alain Μ. М. COQUERY Jean Marie Mme CORSIN Paule M. CORTOIS Jean M. COUTURIER Daniel CRAMPON Norbert Μ. Μ. CROSNIER Yves Mile DACHARRY Monique M. DAUCHET Max M. DEBRABANT Pierre M. DEGAUQUE Pierre Μ. DELORME Pierre M. DEMUNTER Paul M. DENEL Jacques M. DE PARIS Jean Claude Μ. DEPREZ Gilbert DERIEUX Jean Claude Μ. MILE DESSAUX Odile DEVRAINNE Pierre М. M. DHAINAUT André Mme DHAINAUT Nicole М. DORMARD Serge DOUKHAN Jean Claude м. DUBOIS Henri м. Μ. DUBRULLE Alain Μ. DUBUS Jean Paul DYMENT Arthur М. Mme EVRARD Micheline M. FONTAINE Hubert FONTAINE Jacques Μ. Μ. FOURNET Bernard м. FRONTIER Serge Μ. GAMBLIN André Μ. **GERVAIS Michel** М. GLORIEUX Pierre GOBLOT Rémi Μ. М. GOSSELIN Gabriel GOUDMAND Pierre Μ. М. GREMY Jean Paul Μ. GREVET Patrick М. GUILBAULT Pierre Μ. HENRY Jean Pierre M. HERMAN Maurice M. HOUDART René JACOB Gérard М. JACOB Pierre Μ. JACQUILLAT Bertrand Μ. M. JOURNEL Gérard M. KREMBEL Jean LAURENT François Μ. Mme LECLERCO Ginette M. LEFEVRE Christian Mile LEGRAND Denise MILE LEGRAND Solange

Géographie Biologie animale Informatique Electronique Psychophysiologie Paléontologie Physique nucléaire et corpusculaire Chimie organique Hydrogéologie et environnement Electronique Géographie Informatique Géologie appliquée Electronique Physiologie animale Sociologie Informatique Analyse Physique du solide et cristallographie Microbiologie Spectroscopie de la réactivité chimique Chimie minérale Biologie animale Biologie animale Sciences économiques Physique du solide Spectroscopie hertzienne Spectroscopie hertzienne Spectrométrie des solides Mécanique Chimie appliquée Dynamique des cristaux Electronique, électrotechnique, automatique Biochimie structurale Ecologie numérique Géographie urbaine, industrielle et démographie Gestion Physique moléculaire et rayonnements atmosphér'ques Algèbre Sociologie Chimie Physique Sociologie Sciences économiques Physiologie animale Génie mécanique Physique spatiale Physique atomique et moléculaire Informatique Probabilités et statistiques Gestion Spectroscopie hertzienne Biochimie Automatique Catalyse Pétrologie Algèbre Algèbre

. . . / . . .

Mme LEHMANN Josiane LEMAIRE Jean Μ. Μ. LENTACKER Firmin LEROY Jean Marie Μ. LEROY Yves Μ. Μ. LESENNE Jacques Μ. LEVASSEUR Michel M. LHENAFF René Μ. LOCQUENEUX Robert LOSFELD Joseph Μ. LOUAGE Francis Μ. MACKE Bruno Μ. MAHIEU Jean Marie Μ. MAIZIERES Christian М. MILE MARQUET Simone MESMACQUE Gérard М. **MESSELYN** Jean Μ. MESSERLIN Patrick Μ. MIGNOT Fulbert Μ. MONTEL Marc М. MONTUELLE Bernard Μ. Mme N'GUYEN VAN CHI Régine NICOLE Jacques Μ. NOTELET Francis м. Μ. PARSY Fernand MILE PAUPARDIN Colette PECQUE Marcel Μ. PERROT Pierre Μ. Μ. PERTUZON Emile PETIT Francis Μ. PONSOLLE Louis M. 1 PORCHET Maurice Μ. POVY Lucien Μ. RACZY Ladislas М. Μ. RAOULT Jean François М. RICHARD Alain RIETSCH François М. ROGALSKI Marc М. Μ. ROUSSEAU Jean Paul ROY Jean Claude М. Mme SCHWARZBACH Yvette SCHAMPS Joël Μ. SIMON Michel М. SLIWA Henri Μ. Μ. SOMME Jean MILE SPIK Geneviève STERBOUL François Μ. TAILLIEZ Roger Μ. Μ. THERY Pierre М. TOULOTTE Jean Marc TURREL Georges Μ. VANDORPE Bernard Μ. VAST Pierre Μ. VERBERT André М. м. VERNET Philippe м. VILETTE Michel WALLART Francis Μ. WARTEL Michel Μ.

Analyse Spectroscopie hertzienne Géographie Chimie appliquée Electronique, électrotechnique, automatique Electrotechnique Sciences économiques Géographie Physique théorique Informatique Electronique Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-Physique atomique et moléculaire. riques Automatique Probabilités Génie mécanique Physique atomique et moléculaire Sciences économiques Analyse numérique Physique du solide Biologie et biochimie appliquées . Géographie Chimie analytique Electronique, électrotechnique, automatique Mécanique Biologie physiologie végétales Chimie organique Chimie appliquée Physiologie animale Chimie organique, minérale et analytique Chimie physique Biologie animale Automatique Electronique Géologie structurale Biologie animale Physique des polymères Analyse Physiologie animale Psychophysiologie Géométrie Spectroscopie moléculaire Sociologie Chimie organique Géographie Blochimie Informatique Génie alimentaire Electronique, électrotechnique, automatique Automatique Spectrochimie Infrarouge et Raman Chimie minérale Chimie inorganique Biochimie Génétique Résistance des matériaux Spectrochimie Infrarouge et Raman Chimie inorganique

. . . / . . .

M. WATERLOT Michel M. WERNER Georges M. WOSNIAK Michel Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale Informatique fondamentale appliquée Hydrométallurgie Algèbre

# A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

"Il ne passaît pas de semaine, qu'au jour de Saturne, les Alchimistes ne s'assemblassent devant l'un des porches de Notre-Dame, à seule fin d'y discuter de la nature et du processus du Grand Oeuvre"

Chroniques du XVIe siècle

"L'imagination doit d'abord donner des ailes à la pensée, mais en définitive, elle doit être asservie par les résultats matériels des expériences"

Pasteur

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Claude LOUCHEUX, Directeur du Laboratoire, pour m'avoir initiée à la Recherche, pour m'avoir confié le sujet de cette thèse et en avoir permis la réalisation. Ses encouragements et son dynamisme m'ont été précieux pour le développement de ce travail.

Monsieur Henri SLIWA, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes remerciements respectueux.

Je remercie Monsieur Raphaël VAROQUI, Directeur de Recherches au C.N.R.S. au Centre de recherches sur les macromolécules de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire en acceptant d'en être l'un des rapporteurs.

Je suis également heureuse de remercier Monsieur Michel VERT, Maître de Recherches au C.N.R.S. (Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, ERA 471) pour ses conseils fructueux et pour l'honneur qu'il me fait de participer au jury.

Il m'est agréable de remercier Madame Marie-Henriette LOUCHEUX, Maître de Recherches au C.N.R.S. (U 124) pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour m'avoir toujours réservé un accueil chaleureux dans son service à l'Institut de Recherches sur le Cancer de Lille.

Je remercie très sincèrement Monsieur Daniel FROELICH, Professeur à'l'Ecole d'application des hauts polymères de Strasbourg, pour m'avoir accueilli pendant trois ans dans son Laboratoire, lors de son séjour à Lille. Il me fait le plaisir, aujourd'hui, de faire partie de mon Jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur Gérard JOURNEL, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui, malgré ses lourdes tâches de Directeur de l'Ecole Universitaire des Ingénieurs de Lille, a accepté de faire partie de ce Jury. Que Messieurs Jean-Pierre AUBERT, Claude DENIS et Madame Marie-Paule HILDEBRAND veuillent bien accepter mes remerciements amicaux pour l'aide constante qu'ils m'ont apportée lors des mesures de dichroïsme circulaire.

Je remercie tout particulièrement Mademoiselle Annie OLIVIER qui a réalisé avec soin et patience la dactylographie de ce mémoire, Mesdames L'ucienne SAINLEGER et Gabrielle THOMAS qui se sont chargées de son impression ainsi que Monsieur Pierre LECLERCQ pour son aide toujours précieuse.

Que mes camarades de Laboratoire et tous mes amis trouvent ici l'assurance de ma très grande sympathie.

# PLAN

# INTRODUCTION

CHAPITRE I	: SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYMERES,	
	COPOLYMERES ET PETITE MOLECULE MODELE	14
		•
	1 - Synthèse et caractérisation des monomères et	16
	de la molecule modele	10
	1.A N-methacryloyl-L-alanine : (NMA)	16
	1.B N-phénylméthacrylamide : (NPMA)	17
	1.C Molécule modèle : N-isobutyroyl-L-	
	alanine : (NIBA)	21
	2 - Sunthàgo dos polymères et conolymères	22
	z – synthese des porymeres et coporymeres	
	3 - Caractérisation des homopolymères PNMA,	
	PNPMA et des copolymères P8 à P82.	23
	3.A Solubilité	23
	3.B Dosage d'eau dans les homopolymères	24
	3.C Masses moléculaires	24
	3.D Détermination de la composition des	
	copolymères	25
	3.E Spectrophotométrie I.R.	31
	3.F Spectres R.M.N.	33
	Conclusion	35
	Bibliographie du chapitre I	36

Pages

CHAPITRE	II :	ETUDE DU COMPORTEMENT CONFORMATIONNEL DU	
		PNMA ET DES COPOLYMERES	37
		1 - Etude potentiométrique	38
		1.A Introduction	38
		1.B Rappels théoriques	40
		1.C Titrations en solution aqueuse	
		du PNMA, de la NIBA et des copoly-	•
		mères. Mise en évidence d'une tran-	
		sition conformationnelle pour cer-	
		tains copolymères	50
		1.D Influence de la température sur la	
		transition conformationnelle. Déter-	
		mination de $\Delta H_t$ et $\Delta S_t$ par potentio-	
		métrie et microcalorimétrie	63
		l.E Titrations de P38 et P50 dans des	
		mélanges eau - solvant organique	69
		1.F Conclusion	73
		2 - Mise en evidence de la transition conforma-	75
•		cionnelle par d'autres methodes	73
		2.A Etude conductimétrique du PNMA, de la	
		molécule modèle et des copolymères	75
		2.B Mise en évidence de la transition de	0.1
		P50 par spectrophotométrie U.V.	81
		2.C Comportement viscosimétrique du PNMA	0 /
		et des copolymères dans l'eau	84
		2.D Etude du PNMA et du copolymère P50	0.1
		par microcalorimétrie.	91
		2 - Conglugion	98
		5 - CONCLUSION	
		Bibliographie du chapitre II	99

- 2 -

CHAPITRE III :	ETUDE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DE LA NIBA, DU PNMA ET DES COPOLYMERES	102
	Introduction	103
	Rappels	105
	l - Activité optique de la molécule modèle (NIBA) et	
	de l'homopolymère (PNMA)	116
	1.A Activité optique de NIBA	116
	1.B Activité optique du PNMA	122
	2 - Activité optique des copolymères	130
	3 - Relation entre l'activité optique des copo- lymères et leur conformation	155
	3.A Etude dichroïque de P50 et du PNMA	
	dans des mélanges eau-méthanol	155
	3.B Influence de l'ionisation sur l'ac- tivité optique de NIBA, PNMA et P50	157
	Conclusion	170
	Bibliographie du chapitre III	171

CONCLUSIONS GENERALES

PARTIE EXPERIMENTALE

179

174

# GLOSSAIRE

c <sub>A</sub>	concentration en motifs acides (equiv./l)					
С	conductance $(\mu S)$ , $C = \frac{1}{R}$					
DC	dichroïsme circulaire					
DOR	dispersion optique rotatoire					
F	teneur en motifs NPMA					
ĸ	constante de dissociation d'un acide faible					
K <sub>a</sub> ou K <sub>app</sub>	p trolyte					
NIBA	N-isobutyroyl-L-alanine					
NMA	N-méthacryloyl-L-alanine					
NPMA	N-phénylméthacrylamide					
PLGA	acide polyglutamique					
PLL	polycondensat de la L lysine et du disulfochlorure -1-3 benzène					
PMA	acide polyméthacrylique					
PNMA	poly-N-méthacryloyl-L-alanine					
PNPMA	poly-N-phénylméthacrylamide					
P38,P50.	.poly NMA-co-NPMA renfermant 38 %, 50 % de motifs NPMA					
S 25	poly acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle renfermant 25 % de méthacrylate de benzyle					
α	degré d'ionisation des fonctions acides					
ā	degré de neutralisation des fonctions acides					
<sup>α</sup> a' <sup>α</sup> b	degré d'ionisation des fonctions acides en début et en fin de transition					
$\left[\alpha\right]_{\lambda}$	pouvoir rotatoire spécifique					
β	densité de charges le long de la chaîne de polymère $\beta = \alpha(1-F)$					

- AGt enthalpie libre de transition, par motif ionisable (cal.mole<sup>-1</sup>)
- $\frac{\Delta G_t}{m} = \Delta G_t \quad (1-F) \text{ enthalpie libre de transition par motif}$ (ionisable ou non) enthalpie de dilution ∆H⊿  $^{\Delta H}$ diss enthalpie de dissociation enthalpie de transition (cal.mole<sup>-1</sup>) <sup>∆H</sup>t <sup>∆S</sup>diss entropie de dissociation entropie de transition (cal.mole<sup>-1</sup>. °C<sup>-1</sup>) ∆s<sub>+</sub> coefficient d'extinction molaire (mole<sup>-1</sup>.1.cm<sup>-1</sup>) З viscosité intrinsèque (ml/g) : limite de  $\frac{d^2 sp}{C}$  quand [n]  $C \rightarrow 0$  $\frac{\eta_{sp}}{C}$ viscosité réduite (ml/g) pouvoir rotatoire molaire  $m = \frac{\alpha M}{100}$  ou  $\frac{\alpha \overline{M}}{100}$  $[m]_{\lambda}$ M : masse molaire de la molécule ou du motif optiquement actif  $\overline{\mathtt{M}}$  : masse moyenne d'un motif dans le cas d'un copolymère ellipticité molaire (°.cm<sup>2</sup>.décimole<sup>-1</sup>) [0],

.

# INTRODUCTION

L'activité optique des polymères d'origine naturelle tels que les protéines ou les polypeptides a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces deux dernières décades. L'intérêt essentiel des résultats obtenus a été la mise en évidence de relations entre l'ionisation, le comportement conformationnel et l'activité optique de ces macromolécules biologiques.

Les transitions conformationnelles du type "ordre"-"désordre" (hélice  $\alpha$  ou structure  $\beta \rightarrow$  pelote statistique) que peuvent subir ces polymères sous l'action d'agents extérieurs (pH, solvant, température...) se traduisent sur les propriétés chiroptiques (pouvoir rotatoire, dispersion du pouvoir optique rotatoire (D.O.R., dichroïsme circulaire D.C.) par des effets importants (déplacement des bandes, variation en amplitude ou en signe, inversion d'effets Cotton). On peut citer en exemple le dédoublement excitonique observé en dichroisme circulaire pour la transition  $\pi \rightarrow \pi^{\star}$  du chromophore amide lorsque celui-ci est engagé dans une structure secondaire en hélice  $\alpha$ . Le cas classique est celui du poly (- $\alpha$ -acide L glutamique) qui lors de l'ionisation progressive des fonctions COOH et sous l'effet des répulsions électrostatiques subit une transition de type hélice  $\alpha \rightarrow$  pelote statistique (Fasman, 1967; Holtzwarth, Doty, 1965; Yang, Doty, 1957).

Ainsi pour les polypeptides et les protéines l'utilisation de propriétés chiroptiques est devenue un moyen classique d'analyse du comportement conformationnel.

Lorsque l'existence et la nature d'une structure secondaire ordonnée n'a pas été clairement démontrée, l'interprétation des variations d'activité optique est délicate et conduit à des contradictions entre différents auteurs. C'est particulièrement le cas des polymères synthétiques optiquement actifs. Suivant les auteurs les variations d'activité optique sont :

- soit attribuées à la modification des chromophores (ionisation, solvatation etc...) ainsi qu'à des effets conformationnels dans la chaîne latérale mais pas dans la chaîne principale.

- 5 -

C'est le cas par exemple des N méthacryloyl et N acryloyl α-amino acides (alanine, acide glutamique, asparagine) étudiés en particulier par Morawetz (Kulkarni et Morawetz 1961, Morawetz 1965, Brunschtein 1965).

C'est également le cas de polycondensats formophénoliques (Sélégny et al 1966, Beaumais 1969, Vert et Sélégny 1971).

- Soit à une transition conformationnelle. On peut citer les cas du poly(γ-D-acide glutamique) (Marlborough, 1973), du poly-L-lactide (Goodman et al 1967, Schulz et al 1967), du poly(oxyde de propylène) (Hirano et al 1969, Chiellini et al 1970, Kumata et al 1970, Tsunetsugu et al 1971).

- Soit à la présence de conformations préférentielles ayant un haut degré de rigidité. On peut citer le cas de nylons (Montaudo et al, 1979), de polyalkylvinylethers (Pino et al 1973), de polyisocyanates (Goodman et al 1971).

Ces divergences d'interprétation viennent souvent de la difficulté de dissocier les contributions dues à l'ionisation, à la solvatation et au changement de conformation de la chaîne principale, les trois étant intimement liés.

Depuis quelques années de nombreux travaux ont été consacrés au comportement polyélectrolytique de polymères synthétiques généralement stéréoirréguliers, optiquement actifs ou non. Ces polyélectrolytes permettent d'étudier la relation entre l'ionisation et le comportement conformationnel de la chaîne principale. Ces polyélectrolytes peuvent être répartis en deux classes :

- au cours de l'ionisation progressive des groupes fonctionnels certains présentent un comportement conformationnel dit "normal" qui se manifeste par une extension progressive de la chaîne : par exemple l'acide polyacrylique (Barone et al 1974), ou les N-méthacryloyl-α- aminoacides lorsque l'aminoacide est l'alanine, l'acide glutamique ou l'acide aspartique (travaux en cours dans notre laboratoire).

- d'autres, en général à caractère plus hydrophobe présentent un comportement dit "anormal" se traduisant par le passage d'un ensemble de conformations désordonnées compactes à un autre ensemble de conformations désordonnées étendues : acide polyméthacrylique (Crescenzi 1968, Barone et al 1965, Mandel et al 1967), acide polyéthacrylique (Fichtner et Schonert, 1977), et surtout des copolymères à résidus hydrophiles et hydrophobes : acide acrylique et acrylate d'éthyle (Tan et Gasper, 1973), acide méthacrylique et méthacrylate de méthyle (Mandel et Stadhouder 1964, Sélégny et Segain 1967) ou de benzyle (Bottiglione et al 1980), acide méthacrylique et styrène (Conio et al 1976, Kuznetsova et al 1972), acide acrylique et N-(sec-butyl)-N-methylacrylamide (Braud 1976), acide maléique et alkylvinylether (Dubin et Strauss 1967, 1970, 1975, Ferry et al 1951, Villiers 1977), acide maléique et styrène ou  $\alpha$  oléfines (Bianchi et al 1970, Barone et al 1974). Citons également les polycondensats entre la Llysine et le 1,3 disulfochlorure de benzène : PLL (Fenyo 1974, Fenyo et al 1974, Beaumais et al 1975).

Ces dernières années, le travail des chercheurs s'est davantage orienté vers l'étude des polyélectrolytes comportant un centre chiral pour préciser l'influence de la transition état compact → état étendu sur les propriétés optiques : dans le cas de PLL cité ci-dessus pour lequel le carbone asymétrique

- 7 -

est situé dans la chaîne principale et dans le cas des copolymères acide acrylique -N-(sec-butyl)N methylacrylamide et acide maléique - alkylvinylether où le carbone asymétrique est situé dans la chaîne latérale, les auteurs ont conclu que la transition conformationnelle et les variations d'activité optique n'étaient pas directement liées (Fenyo 1974, Braud 1976, Villiers 1977). Cela signifie que la contribution principale à l'activité optique provient d'effets divers sur les chromophores (Vert, 1974 et 1979). Notons que l'étude parallèle sur des petites molécules modèles de l'unité de répétition du polymère s'est révélée très fructueuse dans de nombreux cas.

Le but du travail présenté dans ce mémoire était d'apporter une contribution supplémentaire à l'étude de tels systèmes. Pour une étude aussi complète que possible de la relation entre activité optique et comportement conformationnel, il est souhaitable de disposer d'une série de copolymères à hydrophobie variable de façon continue, les plus hydrophiles d'entre eux présentant un comportement dit "normal" et les plus hydrophobes un comportement dit "anormal". Par ailleurs, il nous a paru intéressant de choisir comme résidu hydrophile l'un de ceux dont l'étude avait été abordée par Morawetz, à savoir la N-méthacryloyl-L-alanine. Nous avons donc été conduits à envisager la synthèse de copolymères statistiques de N-méthacryloyl-L-alanine et de N-phényl-méthacrylamide.



Le choix du chromophore aromatique présente un certain nombre d'avantages :

- 8 -

. il permet de faire varier considérablement l'hydrophobie des copolymères qui sont cependant solubles dans l'eau jusqu'à 63 % en moles de résidus hydrophobes.

. il permet une double caractérisation de la composition des copolymères (dosage acido basique des fonctions COOH et dosage par spectrophotométrie U.V. des noyaux aromatiques).

. il facilite la mise en évidence d'une éventuelle hypochromicité

. une éventuelle activité optique induite dans le noyau aromatique par le carbone asymétrique voisin est facilement accessible en U.V.

Le résidu N-méthacryloyl-L-alanine quant à lui est typiquement hydrophile comme le montre le comportement de l'homopolymère correspondant.

Ce travail comporte trois grandes parties :

- 1 : Synthèse et caractérisation des polymères, copolymères et petite molécule modèle
- 2 : Etude du comportement conformationnel du PNMA et des copolymères
- 3 : Etude de l'activité optique de la molécule modèle, de PNMA et des copolymères.

Il sera fait mention dans ce mémoire d'une autre série de copolymères hydrophiles - hydrophobes : poly(acide méthacrylique-co-méthacrylate de benzyle) qui a été étudiée parallèlement aux copolymères poly(N-méthacryloyl-L-alanine-co-Nphénylméthacrylamide).

- 9 -

Ces travaux ont fait l'objet des publications suivantes :

- Polymethacrylic Acid Derivatives, 1
  Preparation, characterization, and Potentiometric study of Poly(N-methacryloyl-L-alanine-co-N-phenylmethacrylamide)
   J. Morcellet-Sauvage, M. Morcellet, C. Loucheux
   Makromol. chem. 182,949 (1981).
- Polymethacrylic Acid Derivatives, 2 Spectroscopic Study of the compact Conformation to Coil Transition.

J. Morcellet-Sauvage, M. Morcellet, C. Loucheux Makromol. chem. 183, 821 (1982).

- Polymethacrylic Acid Derivatives, 3
  Potentiometric and Conductimetric Titrations of Poly(N-Methacryloyl-L-alanine)co-N-phenylmethacrylamide) and poly(methacrylic acid-co-benzyl methacrylate)
  J. Morcellet-Sauvage, M. Morcellet, C. Loucheux
  Makromol. chem. 183, 831 (1982).
- Polymethacrylic Acid Derivatives, 4 Solubilization of Azobenzene, a Water Insoluble Nonpolar Compound.

J. Morcellet-Sauvage, M. Morcellet, C. Loucheux Makromol. chem. <u>183</u>, 839 (1982).

 Polymethacrylic Acid Derivatives, 5
 Microcalorimetric Study of Poly(N-methacryloyl-L-alanine) and Poly(N methacryloyl-L-alanine-co-N phenyl methacrylamide) in Aqueous Solutions
 M. Morcellet, C. Loucheux, H. Daoust
 Macromolecules <u>15</u>, 890 (1982).

- 10 -

#### BIBLIOGRAPHIE - INTRODUCTION

BARONE G., DI VIRGILIO N., ELIA V., RIZZO E., J. Połym. Sci., Symposium 44; 1 (1974).

BARONE G., CRESCENZI V., QUADRIFOGLIO F., Ric. Sci., <u>35</u> 393 (1965).

BEAUMAIS J., Thèse de spécialité, Paris (1969).

BEAUMAIS J., FENYO J.C., MULLER G., J. Polym. Sci., polym. chem. ed., 13 2305 (1975).

BIANCHI E., CIFERRI A., PARODI R., RAMPONE R., TEALDI A., J. Phys. chem. 74 1050 (1970).

BOTTIGLIONE V., MORCELLET M., LOUCHEUX C., Makromol. chem., 181 469 (1980).

BRAUD C., Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen (1976).

BRUNSCHTEIN F.B., Diss. Abstr. B, 26, 1931 (1965).

CHIELLINI E., SALVADORI P., OSGAN M., PINO P., J. Połym. Sci., A-1, 8 1589 (1970).

CONIO G., PATRONE E., RUSSO S., TREFILETTI V., Makromol. chem., 177 49 (1976).

CRESCENZI V., Adv. Polym. Sci., 5 358 (1968).

DUBIN P.L., STRAUSS U.P., J. Phys. Chem. 71 2757 (1967).

DUBIN P.L., STRAUSS U.P., J. Phys. Chem. 74 2842 (1970).

DUBIN P.L., STRAUSS U.P., dans "Polyelectrolytes and their applications" vol. 2, p. 3, A. REMBAUM et E. SELEGNY Editeurs, D. Reidel Pub. Company Dordrecht (1975).

FASMAN G.D., dans "Poly- $\alpha$ -amino acids. Proteins models for conformational studies", M. Dekker Inc., New York (1967).

FENYO J.C., Thèse Doctorat, Rouen, (1974)

FENYO J.C., BEAUMAIS J., SELEGNY E., J. Polym. Sci., Polym. chem. Ed., 12 2659 (1974).

- 11 -

FERRY J.D., UDY D.C., WU F.C., HECKLER G.E., FORDYCE D.B., J. Colloïd Sci., 6 429 (1951). FICHTNER F., SCHÖNERT H., Colloïd and Polymer Sci., 255 230 (1977). GOODMAN M., D'ALAGNI M., J. Polym. Sci. B5, 515 (1967). GOODMAN M., CHEN S.C., Macromolecules 4 625 (1971). HIRANO T., AKUTSU S., TSURUTA T., J. Macromol. Sci. <u>A3</u> 315 (1969). HOLTZWARTH G., DOTY P., J. Am. Chem. Soc., 87 218 (1965). KULKARNI R.K., MORAWETZ H., J. Polym. Sci., 54 491 (1961). KUMATA Y., FURUKAWA J., FUENA T., Bull. Soc. Chim. Japan 43 3663 (1970). KUZNETSOVA E.M., PROSKURYAKOV V.A., OKHRIMENKO I.S., SCHMIDT L.I., GAL'PERIN V.M., Plast. Massy SSSR, 4 71 (1972). MANDEL M., STADHOUDER M.G., Makromol. Chem., 80 141 (1964). MANDEL M., LEYTE J.C., STADHOUDER M.G., J. Phys. chem., 71 603 (1067). MARLBOROUGH D.I., Biopolymers, 12 1083 (1973). MONTAUDO G., FINOCCHIARO P., dans "Optically active polymers" vol. 5, ed. SELEGNY, D. Reidel Pub. Company, p. 199 (1979). MORAWETZ H., "Macromolecules in Solution", Interscience Publ., New-York, p. 243 (1965). PINO P., SALVADORI P., LORENZI G.P., CHIELLINI E., LARDICCI L., CONSIGLIO G., BONSIGNORI O., LEPRI L., Chimica Industria, <u>55</u> 182(1973).SCHULZ R.C., GUTHMANN A., J. Polym. Sci. B5 1099 (1967). SELEGNY E., VERT M., THOAI N., C.R. Acad. Sci., C, 262 189 (1966).SELEGNY E., SEGAIN P., J. Chim. Phys., 64 902 (1967). TAM J.S., GASPER S.P., Macromolecules, 6 741 (1973).

- 12 -

TSUNETSUGU T., FURUKAWA J., FUENO T., J. Polym. Sci., A1, <u>9</u> 3529 (1971).

VERT M., SELEGNY E., Europ. Polym. J. 7 1321 (1971).

VERT M., dans "Polyelectrolytes" Ed. E. SELEGNY, D. Reidel Publishing Company, vol. 1, p. 347 (1974).

VERT M., dans "Optically Active Polymers" Ed. E. SELEGNY, D. Reidel Publishing Company, vol. 5, p. 291 (1979).

VILLIERS C., Thèse Doctorat 3e cycle, Paris (1977).

YANG J.T., DOTY P., J. Am. Chem. Soc., 79 761 (1957).

# CHAPITRE I

# SYNTHESE ET CARACTERISATION DES

POLYMERES, COPOLYMERES ET PETITE MOLECULE MODELE

L'obtention d'homopolymère dont l'unité de répétition contient un aminoacide naturel peut s'envisager de deux manières différentes. La première consiste à partir d'un polymère judicieusement choisi, le poly(chlorure de méthacroyle) par exemple et de réaliser le couplage de l'aminoacide en milieu basique. La seconde consiste à faire ce même couplage sur le chlorure de méthacroyle puis à polymériser le monomère ainsi obtenu. Nous avons choisi cette dernière méthode qui possède des avantages évidents :

- le monomère modifié peut être soigneusement purifié. Sa polymérisation conduira donc à un homopolymère bien défini chimiquement.

- des copolymères peuvent être facilement préparés par copolymérisation radicalaire conventionnelle avec un comonomère choisi. D'une part il est facile d'obtenir des copolymères de composition souhaitée. D'autre part, compte tenu de la possibilité d'estimer de manière simple les rapports de copolymérisation, il est possible de savoir si la distribution des unités monomères dans les copolymères est statistique ou non.

En effet, la distribution des unités monomères peut ne pas être statistique si l'on utilise la première méthode.

Compte tenu de ces considérations, nous avons choisi de préparer deux monomères, l'un optiquement actif incorporant l'alanine, l'autre optiquement inactif incorporant l'aniline, chromophore aromatique hydrophobe. Les homopolymères et une série des copolymères ont ensuite été synthétisés.

# I - SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MONOMERES

# ET DE LA MOLECULE MODELE

La réaction d'un halogénure d'acide organique sur une amine primaire ou secondaire (réaction de Schotten-Baumann) est couramment utilisée pour la création d'une fonction amide :

$$R - C - CL + H - N \begin{pmatrix} R' \\ \\ R \end{pmatrix} R - C - N \begin{pmatrix} R' \\ \\ R \end{pmatrix} R - C - N \begin{pmatrix} R' \\ \\ \\ R' \end{pmatrix} R''$$

Cette réaction a été mise à profit pour la synthèse des monomères et de la petite molécule modèle.

#### I.A.- N-METHACRYLOYL-L-ALANINE : (NMA ou monomère A)

La N-méthacryloyl-L-alanine a été préparée par action du chlorure de méthacroyle sur le sel de sodium de la L-alanine en présence de soude (Kulkarni et Morawetz 1961). Le schéma réactionnel est le suivant :

Après réaction, le sel de sodium du monomère est acidifié par une solution d'acide chlorhydrique. Le produit formé est alors extrait par l'acétate d'éthyle.

La N-méthacryloyl alanine est spécialement soluble dans l'eau, les alcools, le dioxanne. Elle a été caractérisée par son point de fusion ( $P_F = 130^{\circ}C$ ) et son pouvoir rotatoire ( $[\alpha]_{546}^{20} = -41^{\circ}$  dans l'eau). Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature (R.K. Kulkarni, H. Morawetz, 1961) ( $P_F = 130^{\circ}C$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} = -37^{\circ}$ ). Le spectre I.R. de la NMA (Fig. 1) présente dans la région 1300 - 1800 cm<sup>-1</sup> les bandes caractéristiques amide I à 1640 cm<sup>-1</sup>, amide II à 1525 cm<sup>-1</sup> et de la fonction acide à 1730 cm<sup>-1</sup>. La vibration NH apparaît sous forme d'une bande assez fine située à 3380 cm<sup>-1</sup>.

# I.B. N-PHENYLMETHACRYLAMIDE (NPMA ou monomère B)

Le N-phénylméthylacrylamide a été synthétisé par action du chlorure de méthacroyle sur l'aniline en excès, dans le benzène selon la réaction :

A la fin de la réaction, le chlorhydrate d'aniline est éliminé par filtration et le monomère est extrait par l'éthanol puis recristallisé.

Le NPMA est insoluble dans l'eau mais soluble dans les alcools, le dioxanne et le DMSO.

Le N-phénylméthacrylamide a été caractérisé par son point de fusion (P<sub>F</sub> = 85°C, litt. : 85°C, (K. Ulbrich, J. Kopecek, 1976) ). Son spectre UV présente un maximum d'absorption à 255 nm ( $\varepsilon_{255}$  = 10 000 cm<sup>-1</sup>mole<sup>-1</sup>1.).

Le spectre IR du NPMA (Fig. 2) présente les bandes caractéristiques des groupes amides aromatiques : amide I à 1650, amide II vers 1525 cm<sup>-1</sup> et celles du noyau aromatique vers 1300 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup> et 1430 cm<sup>-1</sup>. La vibration NH apparaît à 3280 cm<sup>-1</sup>.

- 17 -





- 19 -

15.



- 20 -

La N-isobutyroyl-L-alanine a été préparée par réaction du chlorure d'isobutyroyle et de la L-alanine en suivant le mode opératoire employé pour la synthèse du monomère NMA.

Le point de fusion de la NIBA est de 154°C. On retrouve les bandes caractéristiques de la fonction amide I à 1640, amide II à 1525 et de la fonction acide à 1715 cm<sup>-1</sup> dans le spectre I.R. (Fig. 3), ainsi que la vibration NH à 3300 cm<sup>-1</sup>.

Les caractéristiques du spectre RMN du proton sont données dans le tableau l (NIBA en solution à  $10^{-1}$ M dans D<sub>2</sub>O).

4 4'	Position du pic en ppm/TSP a)	N° du carbone
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1,40	l (doublet)
	4,31 2,54	2 (quadruplet) 3 (septuplet)
COOH 1CH3	1,09	4,4' (doublet)

a) TSP : sel de Na de l'acide trimethylsilylpropionique (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>D<sub>4</sub>NaO<sub>2</sub>Si)

# TABLEAU 1

Caractéristiques des pics de RMN du proton pour NIBA dans D<sub>o</sub>O

La NIBA est soluble dans l'eau, le dioxanne, le méthanol, le 2 chloroéthanol (2CE), l'hexafluoroisopropanol (HFIP), le tri-fluoroéthanol (TFE).

2 - SYNTHESE DES POLYMERES ET COPOLYMERES

Les monomères ont été polymérisés par voie radicalaire, en solution, à 60°C, dans des tubes scellés préalablament dégazés et en utilisant l'azo 2-2' bisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur. Les solvants utilisés ont été le dioxanne pour les copolymérisations et l'homopolymérisation de la NMA et le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour l'homopolymérisation du NPMA.

Le NPMA peut être également polymérisé dans le méthanol mais les polymères obtenus ont des masses moléculaires faibles en raison de la grande facilité de réaction de transfert avec le solvant (K. Ulbrich, J. Kopecek, 1976).

Le PNMA a été purifié par plusieurs dialyses successives contre l'eau pure, ce qui permet d'éliminer à la fois le dioxanne et le monomère résiduel.

Le PNPMA et les copolymères ont été purifiés par dialyse contre le méthanol (élimination des monomères), puis l'eau ce qui provoque la précipitation des polymères.

En dernier lieu, tous les échantillons ont été lyophilisés.

La polymérisation radicalaire ne semble pas s'accompagner d'une racémisation : en effet le pouvoir rotatoire du PNMA ( $\left[\alpha\right]_{546}^{20} = -42^{\circ}$  dans l'eau) est très voisin de celui du monomère de départ (MNA).

# 3 - CARACTERISATION DES HOMOPOLYMERES PNMA, PNPMA ET DES COPOLYMERES P8 A P82

#### 3.A.- SOLUBILITE

En dehors de deux homopolymères, une série de copolymères à teneur variable en résidu NPMA a été préparée (teneur comprise entre 8 et 82 % en mole). Ces copolymères présentent des caractéristiques diverses en particulier leur solubilité (tableau 2).Chacun des copolymères est désigné par la lettre P suivie du pourcentage molaire de NPMA.

solvant	PNMA	Р8	P14	P19	P24	P38	P50	P63	P82	PNPMA
н <sub>2</sub> 0	+	+	+					-		_
H <sub>2</sub> O (solution passée sur résine)	+	+	+	+	+	+	+	÷	-	-
KOH, 0,1 N	+	+	+	+	+	+	+	+		-
méthanol	+	+	+	+	+	÷	+	÷	+	+
dioxanne	_	_	-	-		-	-	+	+	+

# TABLEAU 2

Solubilité des copolymères en fonction de leur composition

#### dans divers solvants

Le PNMA est également soluble dans le 2 chloroéthanol (2CE) et l'HFIP.

Les copolymères renfermant plus de 15 % de NPMA ne sont pas directement solubles dans l'eau. L'utilisation d'une résine échangeuse d'ions facilite la mise en solution de la plupart d'entre eux (Tableau 2) (voir partie expérimentale). Les solutions ainsi préparées sont stables plusieurs semaines au réfrigérateur. On remarquera également que le méthanol est le solvant commun à toute la série de polymères.

# 3.B.- DOSAGE D'EAU DANS LES HOMOPOLYMERES

De nombreux travaux antérieurs montrent que les polymères possédant des groupes hydrophiles dans leur chaîne latérale (fonctions acide et amide) sont fortement hydratés, même après lyophilisation (R. Boyadjian et al, 1976, W. Kulicke, J. Klein, 1978, J.C. Fenyo et al, 1979, R. Muqbill et al, 1979, M. Morcellet, C. Loucheux, 1978).

Des dosages effectués sur les homopolymères, suivant la méthode de Karl-Fisher ont montré que le poly (N méthacryloyl-L-alanine) renferme 15 % d'eau et le poly (N phénylméthacrylamide) 12 % d'eau. Ces pourcentages pondéraux correspondent respectivement à 1,3 et 1,07 moles d'eau par résidu, ce qui indique une mole d'eau par fonction acide et 0,23 mole par groupe amide. Par la suite les concentrations des solutions utilisées tiennent compte de la correction due à cette hydratation.

#### 3.C.- MASSES MOLECULAIRES

#### PNMA

La masse moléculaire moyenne en poids du PNMA a été déterminée par la technique de l'équilibre de sédimentation de Kleiner et Kegeles (1955). On obtient ainsi  $\overline{Mw} = (1,5\pm0,1)10^5$ (mesuré en solution aqueuse).

#### Copolymères

Les copolymères ont été caractérisés par leur viscosité intrinsèque,  $[\eta]$ , à 25° dans une solution de méthanol contenant 0,1 mole/l de LiCl (Tableau 3).

La comparaison des valeurs de [n] obtenues avec celle du PNMA dans le même solvant permet d'estimer l'ordre de grandeur de la masse moléculaire des copolymères.

échantillon	[ŋ] en ml/g
PNMA	14 $(\overline{MW} = 1, 5.10^5)$
P24	23
P38	26
P50	16
P63	8

# TABLEAU 3

Caractéristiques viscosimétriques de PNMA et

des copolymères

# 3.D.- DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES COPOLYMERES

La composition des copolymères a été déterminée par dosage des fonctions acides et des noyaux phényle. Nous avons eu recours à la conductimétrie pour déterminer la teneur en motifs N-méthacryloyl-L-alanine et à la spectrophotométrie UV pour les autres motifs.

# Dosages conductimétriques

Les courbes  $\frac{1}{R} = f(V_{NaOH})$  présentent une cassure très nette au point d'équivalence, ce qui rend la détermination des fonctions acides contenues dans les copolymères, très aisée (Fig. 4).

# Dosages par spectrophotométrie U.V.

Les spectres U.V. (Fig. 5) ont été tracés pour des solutions dans le méthanol. Ce solvant permet de descendre jusqu'à 190 nm. De plus, comme nous le verrons plus loin, le méthanol ne permet pas la formation de conformation compacte




Dosage conductimétrique du copolymère P38 dans le méthanol

que les copolymères les plus hydrophobes sont susceptibles d'adopter en solution aqueuse. Dans ces conditions, il ne peut y avoir d'hypochromisme dans les bandes d'absorption des noyaux aromatiques comme cela a été observé pour d'autres copolymères hydrophile-hydrophobe à conformation compacte (Sugai et al, 1974, Okuda et al, 1977, J. Morcellet et al 1982).Dans le domaine d'absorption des noyaux phényle, le N-phényl méthacrylamide a un maximum d'absorption à 255 nm ( $\varepsilon = 10\ 000\ 1.mole^{-1}cm^{-1}$ ) tandis que le poly-Nphényl méthacrylamide absorbe à 242 nm ( $\varepsilon = 11\ 450\ 1.mole^{-1}cm^{-1}$ ) L'acétanilide qui est la molécule modèle de PNPMA absorbe également à 242 nm dans le méthanol ( $\varepsilon = 12\ 350\ 1.mole^{-1}cm^{-1}$ ) et l'éthanol ( $\varepsilon = 14\ 500\ 1.mole^{-1}cm^{-1}$ , Handbook of Chemistry and Physics).



FIGURE 5 Spectres U.V. ( $\varepsilon = f(\lambda)$ ) des homopolymères PNMA, PNPMA et des copolymères

A cette longueur d'onde le PNMA absorbe très peu ( $\varepsilon = 50 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 5). La teneur en motifs Nphényl méthacrylamide a été calculée en relevant la densité optique à 242 nm. On a considéré que la loi de Beer-Lambert est vérifiée. Les résultats des titrations conductimétriques et de spectrophotométrie U.V. rassemblés dans le tableau 3 sont en bon accord.

dénomination	f <sub>B</sub> (pesée)	F <sub>B</sub>	
		(U . V . )	(conduct.)
PNMA	0	0	0
P 8	0,071	0,083	0,07
P 14	0,128	0,142	0,140
P 19	0,19	0,202	0,183
P 24	0,243	0,255	0,230
P 38	0,34	0,388	0,375
P 50	0,50	0,50	0,49
P 63	0,70	0,63	-
P 82	0,90	0,82	
PNPMA	1	1	-

f<sub>B</sub> = fraction molaire du N-phényl méthacrylamide dans le mélange de monomères

 $F_B =$  fraction molaire du N-phényl méthacrylamide dans le copolymère

#### TABLEAU 3

Composition des échantillons (copolymères et homopolymères) en fonction de la composition du mélange de monomères

# Estimation des rapports de réactivités

Les rapports de réactivité  $r_A$  et  $r_B$  ont été déterminés par la méthode de Mayo et Lewis (1944). Cette méthode est valable quand les taux de conversion lors de la réaction de copolymérisation ne dépassent pas 30 - 40 pour cent. La détermination de  $r_A$  et  $r_B$  a été faite avec tous les copolymères figurant dans le tableau 2 sauf avec P 38 et P 50 obtenus avec des taux de conversions voisins de 75 pour cent (Figure 6).



# FIGURE 6

Faisceau de droites  $r_B = f(r_A)$  pour les copolymères P14, P19, P24, P63, P82

Nous avons obtenu les valeurs suivantes : 0,31 <  $r_B < 0,65$  soit  $r_B = 0,48 \pm 0,17$ 0,72 <  $r_A < 0,84$  soit  $r_A = 0,78 \pm 0,06$ 

 ${\bf r}_{\rm A}$  et  ${\bf r}_{\rm B}$  correspondent à des copolymérisations effectuées dans le dioxanne à 60°C.

<u>Remarque</u> : le faisceau de droites  $r_B = \alpha r_A + \beta$ avec :

$$\alpha = \frac{F_B}{1-F_B} \left(\frac{1-f_B}{f_B}\right)^2 \quad \text{et} \qquad \beta = \left(\frac{F_B}{1-F_B}-1\right)\frac{1-f_B}{f_B}$$

obtenu en faisant varier  $\alpha$  et  $\beta$ , converge théoriquement au point de coordonnées  $r_A$ ,  $r_B$ . Expérimentalement on obtient plusieurs points d'intersection définissant une surface dans le plan. Il existe des méthodes pour déterminer le couple  $r_A$ ,  $r_B$  le plus probable. Nous nous sommes contentés ici de donner les valeurs extrêmes de  $r_A$  et de  $r_B$ .

La figure 7 représente le diagramme de la composition du copolymère en fonction de la composition du mélange initial de monomères :  $F_B = f(f_B)$ .



# FIGURE 7

Courbe de copolymérisation du couple NMA/NPMA (----- courbe calculée, × points expérimentaux) La courbe obtenue est très proche de la diagonale  $(F_B = f_B)$  représentative de copolymères azéotropes : cela implique que la composition du copolymère varie peu au cours de la polymérisation; ceci nous permet de préparer les copolymères, avec des taux de conversion élevés ce qui a été le cas pour P 38 et P 50.

#### 3.E.- SPECTROPHOTOMETRIE I.R.

Nous avons examiné plus particulièrement la zone comprise entre 1300 et 1800 cm<sup>-1</sup> relative à la zone de vibration des groupes acides et amides (fig. 8 a) et la zone vers 3300 cm<sup>-1</sup> relative à la bande NH (fig. 8 b).

## PNMA

Pour le poly (N méthacryloyl-L-alanine), on remarque la bande à 1735 cm<sup>-1</sup> correspondant au groupe carboxyle de la fonction acide, la bande amide I à 1640 cm<sup>-1</sup> et la bande amide II à 1525 cm<sup>-1</sup>.

Ces deux dernières bandes sont situées aux mêmes fréquences que pour la molécule modèle (voir fig. 3). On observe que la bande COOH est située à une fréquence plus élevée que dans la molécule modèle, 1735 cm<sup>-1</sup> au lieu de 1715 cm<sup>-1</sup> et surtout que la vibration NH apparaît sous forme d'une bande large vers 3400 cm<sup>-1</sup> au lieu d'une bande fine à 3300 cm<sup>-1</sup> pour la NIBA.

Cela suggère que les groupes COOH et surtout NH sont impliqués dans des liaisons hydrogène dans le polymère. La bande amide I située à 1640 cm<sup>-1</sup> plutôt qu'à 1595 cm<sup>-1</sup> (fonction amide isolée) (Braud et al, 1974) confirme cette hypothèse.

#### PNPMA

La bande amide I est localisée à 1670 cm<sup>-1</sup>, valeur qui correspond à la vibration du groupe carboxyle des amides aromatiques.

- 31 -



FIGURE 8a

32 -





Spectre I.R. des homopolymères PNMA, PNPMA et des copolymères P19, P24, P50 entre 2600 et 4000 cm $^{-1}$ 

On note également un pic à 1315  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de la liaison azote-carbone aromatique et une bande à 1590  $\text{cm}^{-1}$  due au recouvrement de la déformation NH et des vibrations des doubles liaisons aromatiques.

La bande amide II apparaît à 1525 cm<sup>-1</sup> comme pour le monomère et l'acétanilide.

La vibration NH apparaît vers 3400 cm<sup>-1</sup> au lieu de  $3280 \text{ cm}^{-1}$  pour le monomère et l'acétanilide.

#### COPOLYMERES

Les spectres relatifs aux copolymères montrent la bande amide I localisée entre 1640  $\text{cm}^{-1}$  et 1670  $\text{cm}^{-1}$  suivant la composition.

La bande amide II est toujours située à 1525 cm<sup>-1</sup> quelle que soit la composition du copolymère.

L'intensité relative de la bande à 1735 cm<sup>-1</sup> décroît avec la teneur en motifs N phénylméthacrylamide tandis que les bandes à 1315 cm<sup>-1</sup>, 1590 cm<sup>-1</sup>, 1430 cm<sup>-1</sup> s'intensifient.

Pour les différents copolymères, la bande de vibration NH est une bande large localisée à 3400 cm<sup>-1</sup> comme pour les deux homopolymères.

La spectrophotométrie I.R. a surtout été utilisée ici comme méthode de contrôle de la copolymérisation.

## 3.F.- SPECTRES RMN

Les caractéristiques des pics RMN du proton du PNMA dans  $D_2^0$  et de P50 dans  $CD_3^{0D}$  sont données respective-ment dans les tableaux 4 et 5.

4 CH <sub>2</sub> 2	Position du pic en ppm/TSP	J en Hz	n° C
$(c - CH_2)^n$	1,40	6,59	l doublet
	4,35	6,59	2 large "doublet"
ноос сн3	1,78	-	3 large "singulet"
1	1,08	_	4 large "singulet"

# TABLEAU 4

Caractéristiques des pics RMN du proton de PNMA dans D<sub>2</sub>O  $(10^{-1} mole.l^{-1})$ 

4 4 CH CH	Position du pic en ppm/TMS a)	n° C
$\begin{array}{c} \begin{array}{c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ + & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & & \\ - & & \\ \end{array} \begin{array}{c} & & \\ - & & \\ \end{array} \end{array}$	1,39	l massif
$\begin{array}{c} \mathbf{C} = \mathbf{O} \qquad \mathbf{C} = \mathbf{O} \\ \mathbf{I} \qquad \mathbf{I} \end{array}$	4,38	2 massif
$2 \begin{array}{c} NH \\ CH \end{array} $	2,13	3 massif
HOOC CH <sub>3</sub>	1,28	4 massif
	7,24	5 massif

a) TMS : tétraméthylsilanne

TABLEAU 5

Caractéristiques des pics RMN du proton de P50 dans  $CD_3OD$  $(10^{-1} mole.l^{-1})$ 

## CONCLUSION

Par copolymérisation radicalaire de la N méthacryloyl-L-alanine et du N-phénylméthacrylamide, nous avons préparé une série de copolymères à caractère hydrophobe variable, porteurs d'un centre chiral dans la chaîne latérale du résidu hydrophile.

Etant donné leur mode de synthèse, ces copolymères ont probablement un caractère hétérotactique prédominant. De plus, la connaissance des valeurs des constantes de copolymérisation permet de penser qu'il n'existe pas de longues séquences de résidu hydrophile ou hydrophobe dans la chaîne principale (pas de tendance marquée à l'homopolymérisation).

Les deux homopolymères ainsi que la série de copolymères ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse. Ils sont bien définis et peuvent maintenant faire l'objet d'études physico-chimiques axées sur leur comportement conformationnel.

# BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

BOYADJIAN R., SEYTRE G., SAGE D., BERTICAT P., Eur. Polym. J. 12 409 (1976).

FENYO J.C., LAINE J.P., MULLER G., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 17 193 (1979).

Handbook of chemistry and Physics "Chemical Rubber Company, 51st ed, Cleveland, Ohio (1970).

KLEINER S.M., KEGELES G., J. Phys. Chem. 59 952 (1955).

KULICKE W.M., KLEIN J., Angew. Makromol. Chem. 69 169 (1978).

KULKARNI R.K., MORAWETZ H., J. Polym. Sci. 54 183 (1961).

MAYO F.R., LEWIS F.M., J. Am. Chem. Soc. 66 1594 (1944).

MORCELLET-SAUVAGE J., MORCELLET M., LOUCHEUX C., Makromol. Chem., 183 821-9 (1982).

MORCEL**LET M.**, LOUCHEUX C., Makromol. Chem. <u>179</u>, 2439 (1978). MUQBILL **R.**, MULLER G., FENYO J.C., SELEGNY E., J. Polym. Sci., Polym. **Lett**. Ed. <u>17</u>, 369 (1979).

OKUDA T., OHNO N., NITTA K., SUGAI S., J. Połym. Sci. A2 <u>15</u> 749 (1977).

SUGAI S., OHNO N., NITTA K., Macromolecules <u>7</u> 961 (1974). ULBRICH K., KOPECEK J., Eur. Polym. J. 12 183 (1976).

# CHAPITRE II

ETUDE DU COMPORTEMENT CONFORMATIONNEL DU PNMA ET DES COPOLYMERES

#### I - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

# I.A.- INTRODUCTION

Le comportement des polyélectrolytes en solution dépend de l'équilibre entre :

- des forces répulsives dues aux charges électriques de même signe réparties sur le polymère; ces interactions classées interactions à longue distance, entraînent une extension de la chaîne.

- des forces cohésives, non électrostatiques, qui sont des interactions à courte distance : elles peuvent être des liaisons hydrogène, des forces de Van der Waals ou des interactions dites hydrophobes. Selon Tanford (1973) l'effet hydrophobe qui se manifeste entre groupes apolaires est caractérisé par 2 aspects :

. un rapprochement des groupes apolaires dû à l'absence d'interactions avec les molécules d'eau et surtout à la forte affinité des molécules d'eau entre elles.

. une réorganisation des molécules d'eau ("hydratation hydrophobe") au voisinage du soluté non polaire entraînant localement un plus haut degré d'ordre et donc une diminution d'entropie (Frank et Evans, 1945).

Selon Kauzmann (1959) il y a compétition entre "l'hydratation hydrophobe" et l'affinité des groupes apolaires entre eux. Le comportement conformationnel de l'acide polyacrylique dans l'eau (Crescenzi, 1968) illustre le cas où les forces répulsives prédominent : le polymère adopte une conformation étendue que l'on désignera arbitrairement par état "a".

Quand les interactions à courte distance prédominent le polyélectrolyte adopte une conformation compacte qui rappelle celle des polysavons ou des protéines globulaires et que l'on désignera par état "b". Ce comportement conformationnel a été observé pour de nombreux polyacides synthétiques : l'acide polyméthacrylique PMA (Leyte et Mandel, 1964), l'acide polyéthylacrylique (Fichtner et Schönert, 1977), des polysulfonamides d' α aminoacide (Beaumais et al, 1975). Il apparaît également pour de nombreux copolymères hydrophiles - hydrophobes : styrène - acide méthacrylique (Conio et al, 1976), styrène hydroxyéthylméthacrylate (Prokopova et al, 1979), acide maléique - alkylvinylether (Dubin et Strauss, 1967, 1970, Muller et al, 1974, Villiers et Braud, 1978), acide acrylique - N-(secbutyl)-N-methyl-acrylamide (Braud, 1975).

De nombreux travaux ont montré qu'il pouvait y avoir passage de l'état "a" à l'état "b" en agissant sur l'équilibre "hydrophile-hydrophobe" lié aux forces évoquées précédemment.

Cette transition peut être induite soit :

- par neutralisation progressive des fonctions ionisables portées par le polymère; les forces répulsives électrostatiques deviennent alors prépondérantes et la structure compacte est détruite.

- par addition d'un solvant organique miscible à l'eau qui peut détruire les interactions hydrophobes entre groupes apolaires du polymère (Conio et al, 1976, Fenyo et al, 1974, 1975, Braud et al, 1974) (Bottiglione, Morcellet, Loucheux, 1980)

- par addition d'agents dénaturants solubles dans l'eau tels que l'urée (Dubin et Strauss, 1973, Barone et al, 1974, Braud et al, 1978).

Une telle transition conformationnelle peut être suivie par différentes méthodes car elle se manifeste par une discontinuité dans la variation de certaines propriétés, macromoléculaires ou non.

La potentiométrie a souvent été utilisée car les courbes de titration présentent des discontinuités lors de la transition. De plus, elle permet d'évaluer des paramètres thermodynamiques en particulier la variation d'enthalpie libre ( $\Delta G_t$ ) au cours de la transition; les variations d'enthalpie et d'entropie  $\Delta H_t$  et  $\Delta S_t$  peuvent être calculées à partir de la relation  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , quand des mesures en fonction de la température sont faites. L'évaluation de ces paramètres thermodynamiques permet d'avoir une idée sur la nature des forces existantes responsables des états conformationnels du polyélectrolyte.

La viscosité des solutions de polyélectrolytes subit également des variations importantes au cours du passage de l'état "a" à l'état "b" (Fenyo et al, 1974, Villiers et Braud, 1978).

Ce type de transition conformationnelle a également été suivi en étudiant les variations de la fluorescence de certains colorants (Oster, 1955, Anufrieva et al, 1968, Stork et al, 1974, Mandel et Stork, 1974, Fenyo et al, 1975, Braud, 1977).

Nous avons choisi d'étudier le comportement conformationnel de l'homopoly N méthacryloyl-L-alanine et des copolymères N-phénylméthacrylamide - N méthacryloyl-L-alanine par potentiométrie et conductimétrie ainsi que par des mesures de viscosité. La transition induite par le pH pour le copolymère P50 a été par ailleurs confirmée par spectrophotométrie U.V. et par microcalorimétrie.

Avant d'aborder l'étude potentiométrique de nos polymères, nous allons rappeler les différentes façons de traiter les résultats expérimentaux, discuter les différentes courbes de titration et rappeler comment les paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés.

# I.B.- RAPPELS THEORIQUES

La méthode potentiométrique permet de suivre les variations du pH de solutions d'acides en fonction du degré d'ionisation  $\alpha$  des fonctions - COOH.

Pour un <u>monoacide faible</u> en solution aqueuse peu concentrée, le pH peut être représenté par la relation d'Henderson-Hasselbach :

$$pH = pK_0 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha}$$
 (1)

Remarque :  $\alpha$  est différent du degré de neutralisation  $\overline{\alpha}$ , surtout au début de la neutralisation; ceci est dû à l'autodissociation importante des fonctions acides.

- 40 -

$$\alpha = \frac{[\cos^{-1}]}{C_{A}} = \frac{\text{base ajoutée} + [H^{+1}]}{C_{A}} = \overline{\alpha} + \frac{e^{-2, 3pH}(V_{O} + V_{B})}{n}$$
  
à pH < 7

avec.:

 $C_{\lambda}$  = concentration des groupes acides (mole/l)

$$\bar{\alpha} = \frac{V_B}{V_{\text{équivalent}}} = \frac{\text{base ajoutée}}{C_A}$$

 $V_B = Volume de la base ajoutée en ml$  $<math>V_O = Volume initial de la solution en ml$  $n = N_{base}V_B = nombre de millimoles de groupes acides.$ 

$$pK_{o} = - \log K_{o}$$

$$K_{O} = \frac{\left[COO^{-1}\right]\left[H^{+}\right]}{\left[COOH\right]}$$

 $K_a = K_o \exp{-\frac{e\psi}{kT}}$ 

Dans le cas d'un monoacide la constante de dissociation  $K_{O}$  et la valeur de p $K_{O}$  sont indépendantes de la présence en solution de groupes acides déjà ionisés. P $K_{O}$  est alors une constante.

Pour un <u>polyacide faible</u>, les groupes acides sont maintenus au voisinage les uns des autres par l'enchaînement macromoléculaire. L'ionisation du ième groupement acide doit être accompagnée d'un travail électrostatique pour soustraire le ième proton  $H^+$  au potentiel électrostatique  $\psi$  produit par les (i-1) charges négatives déjà présentes.  $\psi$  dépend donc du degré d'ionisation  $\alpha$ . Il dépend également de la force ionique I, c'està-dire de l'effet d'écran apporté par des petits ions en solution et dépend enfin de la distance entre les charges, donc de la forme du polymère en solution.

La constante de dissociation apparente  $K_a$  à une température T peut s'exprimer par :

d'où 
$$pH = pK_0 + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} + B\Psi$$
 (2)

- 42 -

avec B =  $\frac{0,434}{kT}$ 

(k est la constante de Boltzman ; e est la charge élémentaire)

La quantité e $\psi$  représente le travail supplémentaire nécessaire pour soustraire le ième proton du champ électrostatique local du polyion; e $\psi$  est équivalent à  $\frac{\delta G}{\delta v}$ , variation d'énergie libre de la macromolécule par charge élémentaire (v est le nombre de charges portées par une macromolécule).

 $\frac{\delta G}{\delta v}$  englobe :

- un terme électrostatique  $\frac{\delta Gel}{\delta v}$  représentant la variation d'énergie libre électrostatique due à l'attraction électrostatique du ième proton par les (i-l) ions carboxylates.

- un terme entropique résultant de la variation d'entropie conformationnelle de la chaîne avec l'ionisation, de la restructuration du solvant et des parties constitutives de la macromolécule (Nagasawa, Holtzer 1964, Varoqui et al 1979, Leyte, Mandel 1964).

L'énergie libre peut donc être décomposée comme suit :

 $G = G_{el} + G_{c} + G_{mel} + G^{\star}$ 

où

- . G<sub>C</sub> contient l'entropie conformationnelle de la chaîne
- . G<sub>mel</sub> est l'énergie libre des groupes latéraux chargés ou non, répartis le long de la chaîne de polymère

. G<sup>\*</sup> totalise toutes les autres contributions à l'énergie libre du polyélectrolyte

L'équation (2) peut alors s'écrire :

$$pH = pK_{O} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} + \frac{0,434}{RT} \frac{\delta G}{\delta \nu}$$
(3)

Les équations (2) et (3) deviennent en faisant intervenir  $pK_{a}$ :

$$pK_{a} = pH - \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_{o} + B\psi = pK_{o} + \frac{0,434}{RT} \frac{\delta G}{\delta v}$$
(4)

pK n'est plus ici une constante comme dans le cas d'un monoacide, pK varie avec  $\psi$ , donc avec  $\alpha$  et avec la forme de la macromolécule.

# a - <u>Courbes de titrations potentiométriques des polyacides</u> carboxyliques

# Courbes de titrations modifiées :

Elles représentent les variations de  $pK_a$  en fonction de  $\alpha$ . Deux types de courbes existent :

1)  $pK_a$  augmente de façon monotone quand  $\alpha$  croît.

Ceci se produit quand le polyacide ne change pas de conformation au cours de la titration. C'est le cas de la courbe relative à l'acide polyacrylique (fig. a).







2) pKa ne varie plus de façon monotone avec  $\alpha$ . Ceci a lieu quand le polyacide subit une transition conformationnelle c'est-à-dire lorsque la distance moyenne entre charges portées par le polymère change : variation de  $\psi$ . Deux types de transition ont fait l'objet de nombreux travaux :

L'acide polyglutamique PLGA (fig. b) illustre ce cas. La courbe de titration modifiée présente trois parties principales : la partie A caractérise la titration du PLGA sous forme complètement hélicoïdale, la partie C la titration du polyacide sous forme totalement désordonnée. La pente de ces 2 parties est différente, cela confirme la variation de pK a avec la forme de la macromolécule. La partie B correspond à la zone de transition c'est-à-dire à un état d'équilibre entre la chaîne et l'hélice.

- 44 -

- la transition :

conformation compacte → conformation étendue
(état "a") (état "b")

C'est le type de transition rencontré lors de la titration de certains polyélectrolytes stéréoirréguliers (Leyte et Mandel, 1964, Dubin et Strauss, 1967, 1970).

La courbe de titration modifiée (fig. c) n'est pas très différente de celle obtenue pour le PLGA. Elle présente aussi 3 parties :

L'accroissement de pK<sub>a</sub> entre 0 et  $\alpha^{a}_{maxi}$  correspond à la titration d'une structure compacte (état "a"), la zone entre  $\alpha^{a}_{maxi}$  et  $\alpha^{b}_{mini}$  représente la zone de transition; au-delà de  $\alpha^{b}_{maxi}$  on est en présence de l'état "b" qui correspond à une conformation plus étendue.

 $\alpha^{a}_{maxi}$  est la valeur maximale de  $\alpha$  où l'état "a" est encore le seul existant

 $\alpha^{b}_{mini}$  est la valeur minimale de  $\alpha$  où l'état "b" est seul présent.

# Courbes de titration Henderson-Hasselbach

Les titrations potentiométriques peuvent également être représentées selon l'équation d'Henderson-Hasselbach (courbes H-H). Ces courbes expriment la variation du pH en fonction de log  $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ .

Dans un domaine de  $\alpha$  autour de 0,5, de nombreux électrolytes obéissent à l'équation semi-empirique :

$$pH = pK_{1/2} - n \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$
 (5)

 $pK_{1/2}$  et n sont deux paramètres qui dépendent fortement de la force ionique de la solution : n et  $pK_{1/2}$  augmentent quand l'intensité des forces de répulsion augmente.

Très souvent, cette relation n'est pas vérifiée pour des valeurs de  $\alpha$  inférieures à 0,15 car une petite incertitude sur  $\alpha$  ( $\alpha$  est mal déterminé dans cette région à cause de l'autoionisation) modifie fortement le terme log  $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ .

- 45 -

Dans le cas de polyélectrolytes subissant une transition conformationnelle (fig. d), tels que le PMA, on obtient deux parties linéaires, chacune correspondant à un domaine de  $\alpha$  où l'une des 2 conformations est prédominante. La transition a lieu dans la région située entre les 2 parties linéaires. La partie AA' correspond à la titration de la structure compacte (état "a") et la partie BB' à la titration d'une structure plus étendue (état "b").



On détermine également facilement sur ces courbes les valeurs limites  $\alpha_{\min i}^{b}$  et  $\alpha_{\max i}^{a}$ .

L'utilité de ces courbes est double :

. Les courbes H-H permettent d'obtenir par extrapolation linéaire des droites, les valeurs du pH et par conséquent du pK<sub>a</sub> correspondant à deux conformations fictives extrêmes : d'une part, une conformation compacte à degré de dissociation élevé, d'autre part une conformation étendue à faible valeur de  $\alpha$ . Nous verrons que les valeurs de pK<sub>a</sub> extrapolées, relatives à la conformation étendue hypothétique, reportées sur les courbes de titration modifiées (pK<sub>a</sub> = f( $\alpha$ ) ) permettent de calculer la variation d'énergie libre au cours de la transition.

- 46 -

. Dans la zone de transition, la solution de polymère se comporte comme un mélange des 2 états "a" et "b" aux concentrations respectives  $C_a$  et  $C_b$ . L'extrapolation des droites dans cette région permet de calculer à chaque valeur de  $\alpha$  et du pH les degrés de dissociation  $\gamma$  et  $\delta$  des formes "a" et "b". Si  $C_t$ est la concentration totale des motifs acides on a :

$$C_{t} = C_{a} + C_{b}$$
$$\alpha C_{t} = \gamma C_{a} + \delta C_{b}$$

d'où

$$C_{b} = \frac{\gamma - \alpha}{\gamma - \delta} C_{t}$$
 (6)

En pratique, la détermination de  $\gamma$  et  $\delta$  à une certaine valeur de  $\alpha$  se fait de la façon suivante (fig. e) :

Soit à déterminer  $\gamma_i$  et  $\delta_i$  coefficient de dissociation de 2 conformations au point i : les intersections d'une droite parallèle à l'axe des log  $\frac{1-\alpha}{\alpha}$  passant par i avec les droites extrapolées BB' et AA' donnent respectivement les valeurs des log  $\frac{1-\delta_i}{\delta_i}$  et log  $\frac{1-\gamma_i}{\gamma_i}$  d'où les valeurs de  $\delta_i$  et  $\gamma_i$ .

Les courbes HH permettent donc de calculer les proportions des 2 formes en équilibre lors de la transition, à une valeur de  $\alpha$  donnée. La variation de  $C_b/C_t$  en fonction de  $\alpha$  est représentative de la transition.

# b - <u>Détermination de l'enthalpie libre de transition $\Delta G_t$ à partir des courbes de transition</u>

Etudiant plus spécialement les transitions conformationnelles hélice  $\ddagger$  chaîne du PLGA et état "a"  $\end{Bmatrix}$  état "b" du PMA induites par un changement de pH en solution, Zimm et Rice (1960), Nagasawa et Holtzer (1964) et Leyte et Mandel (1964) ont montré que l'enthalpie libre par unité monomère ionisable peut être obtenue à partir des courbes pK<sub>a</sub> = f( $\alpha$ ) en utilisant la relation :

$$\int_{0}^{1} (pK_{a} - pK_{d}) d\alpha = \frac{0,434}{RT} \Delta G_{t}$$
(7)

où :

pK<sub>d</sub> est la constante de dissociation apparente du polyélectrolyte sous forme de chaîne pour le PLGA ou dans l'état "b" (forme étendue) pour le PMA

R est la constante des gaz parfaits

T est la température absolue

 $\Delta G_t$ est alors déterminé graphiquement à partir de l'aire A comprise entre la courbe expérimentale pK<sub>a</sub> = f( $\alpha$ ) et la courbe extrapolée correspondant à la titration hypothétique de la forme étendue entre  $\alpha$  = 0 et  $\alpha$  = 1 (fig. c)

$$\Delta G_{+} = 2,3 \text{ RT A}$$
 (8)

Si l'on considère la transition état "a"  $\rightarrow$  état "b" d'un polyélectrolyte contenant N fonctions ionisables ( $\nu = N\alpha$ )  $\Delta G_t$  ainsi déterminé correspond à la variation d'énergie libre de la macromolécule subissant le cycle thermodynamique :

 $\begin{array}{ccc} & & & & & & & & \\ & & & & & & \\ (\text{état "a"})_{\alpha=0} & \rightarrow & & (\text{état "b"})_{\alpha=1} & \rightarrow & (\text{état "b"})_{\alpha=0} \end{array}$ 

 $.\Delta G_1$  correspond à l'équation :

 $(\text{état "a"})_{\alpha=0} \rightarrow (\text{état "b"})_{\alpha=1}^{-N} + NH^{+} \qquad (9)$ 

$$\Delta G_1 = \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \left(\frac{\delta G}{\delta \alpha}\right) d\alpha = \frac{NRT}{0,434} A_1$$

 $A_1$  est l'aire comprise entre la courbe expérimentale  $pK_a = f(\alpha)$ entre  $\alpha = 0$  et  $\alpha = 1$ , et l'axe des abscisses (fig. c).  $A_1$  correspond au domaine dans lequel la macromolécule subit la transition conformationelle.

> $AG_2$  correspond à l'équation : (état "b") $_{\alpha=1}^{-N}$  + NH<sup>+</sup> → (état "b") $_{\alpha=0}$  (10)

$$G_2 = \int_{\alpha=1}^{\alpha=0} \left(\frac{\delta G}{\delta \nu}\right) d\alpha = -\frac{NRT}{0,434} A_2$$

A<sub>2</sub> est déterminé en considérant un chemin fictif (fig. c) permettant de revenir à ionisation nulle sans transition conformationnelle.

L'additivité des équations (9) et (10) conduit à l'équation :

$$(\text{état "a"})_{\alpha=0} \xrightarrow{\Delta G_{t}} (\text{état "b"})_{\alpha=0}$$
  
avec  $\Delta G_{t} = \Delta G_{1} + \Delta G_{2} = \frac{\text{NRT}}{0,434} (A_{1}-A_{2}) = \frac{\text{NRT}}{0,434} A$ 

10

ou

$$\Delta G_t$$
 par motif ionisable =  $\frac{RT}{0,434}A$  = 2,3 RT A

Ainsi cette méthode de détermination de  $\Delta G_t$  soustrait la contribution électrostatique à la variation d'énergie libre de transition.

△G<sub>t</sub> fait apparaître les contributions des interactions non électrostatiques, de l'entropie conformationnelle et de la solvatation, contributions indépendantes des charges.

#### Remarque

Si  $pK_a - pK_d$  (équation 7) était intégrée entre  $\alpha = \alpha_x$ , degré d'ionisation où l'état "a" existe encore, et  $\alpha = 1$ (état "b"),  $\Delta G_t$  représenterait  $\frac{0,434}{RT}$  ( $G_b - G_a$ ) à  $\alpha_x$ :  $\Delta G_t$  contiendrait alors un terme rendant compte de la différence des interactions électrostatiques dans l'état "a" et l'état "b"

 $\left(\frac{\delta G_{s}\ell}{\delta v}$ état "a" >  $\frac{\delta G_{s}\ell}{\delta v}$ état "b" inégalité responsable de la transition conformationnelle).

- 49 -

Nous avons signalé précédemment que la courbe extrapolée est obtenue à partir de la courbe Henderson-Hasselbach. L'extrapolation des deux courbes  $pK_a = f(\alpha)$  pour la conformation compacte et la conformation étendue à  $\alpha = 0$  est quelquefois délicate. Les valeurs de  $pK_o$  obtenues pour les deux formes sont parfois différentes (Rossi et Combet, 1978, Combet et al, 1978). Mais heureusement l'incertitude sur ces valeurs n'entraînent pas une grosse erreur sur le calcul de A et par suite sur la valeur de  $\Delta G_t$  car dans cette région les deux courbes sont très proches l'une de l'autre; l'erreur sur l'aire est donc très petite.

# I.C. - <u>TITRATIONS EN SOLUTION AQUEUSE DU PNMA, DE LA NIBA ET DES</u> <u>COPOLYMERES. MISE EN EVIDENCE D'UNE TRANSITION CONFORMA-</u> TIONNELLE POUR CERTAINS COPOLYMERES

#### a - Mode opératoire

Les titrations potentiométriques du PNMA, de la NIBA et des copolymères P14, P19, P24, P38, P50, P63 ont d'abord été effectuées dans l'eau pure à 25°C.

PNMA, NIBA, P14 sont directement solubles dans l'eau, tandis que les solutions aqueuses de copolymère renfermant plus de 14 % des groupes phényle (motif NPMA) ont été obtenues après passage sur résine cationique suivant la technique décrite par Mandel et Stadhouder (1964).

Les concentrations exactes des solutions de copolymère passées sur résine sont déterminées soit par dosage des fonctions acides par conductimétrie soit par dosage U.V. des groupes phényle. Lors des dosages potentiométriques, les concentrations des solutions aqueuses de polymère ont été ajustées de façon à maintenir constante et égale à  $1,5.10^{-3}$  équivalents/l. la concentration en fonctions acide ( $C_{\rm A}$ ).

# b - Résultats et discussion

Les résultats des dosages qui donnent pour chaque polymère le pH en fonction du volume de soude ajouté ont été traités directement à l'aide d'un calculateur HP 9825 muni d'un traceur de courbe. On a obtenu ainsi les tableaux de valeurs  $pK_a = f(\alpha), pH = f\left[\log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right)\right]$  et les courbes correspondantes.

<u>Remarque</u> :  $\alpha$ , degré d'ionisation des fonctions acides, a été calculé en tenant compte de la correction due à l'autodissociation des fonctions acides :

$$\alpha = \overline{\alpha} + \frac{e^{-2,3} pH(V_0 + V_B)}{n}$$

 $\overline{\alpha}$  étant le degré de neutralisation des fonctions acides. La figure (1 a, b) montre l'allure des courbes corrigées et non corrigées des courbes pK<sub>a</sub> = f( $\overline{\alpha}$ ) et pH = f  $\left[ Log \left( \frac{1-\overline{\alpha}}{\alpha} \right) \right]$  pour le copolymère P63.

# · Courbes de titrations modifiées

Les courbes de titrations modifiées  $pK_a = f(\alpha)$  représentées sur la figure 2 montrent :

- un comportement "normal" pour le PNMA et le copolymère P14 : pK croît de façon monotone avec  $\alpha$  (fig. 2 a)

- 51 -



- a -Variation de pK en fonction du degré de neutralisation  $\frac{1}{\alpha}$  du copolymère P63 neutralisé par NaOH 0,04 N à 25°C
- b -Représentation de l'équation d'Henderson-Hasselbach modifiée appliquée à P63 (conditions identiques à celles de la fig.1a)



FIGURE 2a

Variation de p $K_a$  en fonction du degré d'ionisation  $\alpha$  de pour NIBA, PNMA, P14 neutralisées par NaOH 0,04 N à 25°





Variation de pK<sub>a</sub> en fonction du degré d'ionisation ∝ pour P19, P24, P38, P50, P63 neutralisés par NaOH 0,04 N à 25° - un comportement "anormal" pour les copolymères P19, P24, P38, P50 et P63 (fig. 2b) traduisant des changements conformationnels au cours de l'ionisation des fonctions acides : on constate d'abord un accroissement important de  $pK_a$  au début de la neutralisation qui correspond à un potentiel électrostatique de plus en plus élevé à l'intérieur de la conformation compacte. Puis à partir d'un certain degré de neutralisation désigné par  $\alpha_a$ , les valeurs de  $pK_a$  diminuent, ceci signifiant une décroissance de la densité de charges dues à l'extension de la chaîne : la transition conformation compacte  $\Rightarrow$  conformation étendue est alors initiée. Puis quand  $\alpha$  atteint une certaine valeur, désignée par  $\alpha_b$ , la structure compacte est détruite,  $pK_a$  croît de nouveau, le polyélectrolyte adopte alors un comportement "normal".

La différence entre le comportement "normal" du PNMA et le comportement "anormal" de certains copolymères apparaît déjà dans les courbes expérimentales de dosage pH =  $f(\overline{\alpha})$ .La figure 3 illustre cette différence entre le PNMA et le copolymère P50.



### FIGURE 3

Variation du pH en fonction du degré de neutralisation  $\bar{\alpha}$  de P50(a) et de PNMA (b) neutralisés par NaOH 0,04 N à 25°C

- 55 -

. Courbes de Henderson-Hasselbach (courbes H-H)

Le début et la fin de la transition ne sont pas très nets sur les courbes de titration modifiées;  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  sont déterminés avec plus de précision à partir des courbes H-H représentant les variations du pH en fonction de log  $\frac{1-\alpha}{\alpha}$  (fig. 4a et 4b)



# FIGURE 40.

Représentation de l'équation d'Henderson-Hasselbach modifiée appliquée à NIBA, PNMA neutralisés par NaOH 0,00 N à 25°C.



# FIGURE 46

Représentation de l'équation d'Henderson-Hasselbach modifiée appliquée à P19, P24, P38, P50, P63 neutralisés par NaOH 0,04 N à 25°

Les courbes relatives au PNMA et au copolymère P14 représentées par une seule droite vérifient le comportement "normal" de ces polyélectrolytes, tandis que celles tracées pour P20, P24, P38 et P50 sont typiques de polymères subissant une transition conformationnelle : 2 lignes droites séparées par une zone de transition  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$ .

# . Influence de la densité de charges

Les valeurs de  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  déterminées à partir des courbes Henderson-Hasselbach augmentent avec la teneur F en motifs NPMA (exprimée en pourcentage molaire) (figure 5).



#### FIGURE 5

Variations de  $\alpha_a$  et de  $\alpha_b$ ,  $\beta_a$  et de  $\beta_b$  en fonction de la teneur en groupes NPMA (F) dans l'eau, à 25°C

α<sub>a</sub>, α<sub>b</sub> : degré d'ionisation en début et en fin de transition β<sub>a</sub>, β<sub>b</sub> : densité moyenne de charges réparties sur les polymères en début et en fin de transition

Cela signifie que le caractère de plus en plus hydrophobe des copolymères retarde le début et la fin de la transition.

Cela apparaît également sur la figure 6a qui représente la variation  $C_b/C_t$  en fonction de  $\alpha$  pour l'acide polyméthacrylique (PMA) et les copolymères P24, P38 et P50. Le domaine des valeurs de  $\alpha$  dans lequel se produit la transition est de plus en plus large quand on passe du PMA au copolymère P50.

Il est intéressant d'introduire le paramètre  $\beta = \alpha(1-F)$  qui représente la densité de charge le long de la chaîne de polymère.  $\beta$  a la même signification physique que  $\alpha$ pour le PNMA. Si on reporte les variations de  $C_b/C_t$  en fonction de  $\beta$  (fig. 6b) on remarque que la densité de charge





FIGURE 6a, b

Variations de  $C_b/C_t$  en fonction du degré d'ionisation  $\alpha$  (6a) et en fonction de la densité moyenne de charges (6b) dérivées des titrations potentiométriques de PMA, P24, P38, P50 à 25° dans l'eau moyenne  $\beta_a$  au début de la transition est constante quel que soit le copolymère, tandis que la densité de charge  $\beta_b$  relative à la fin de la transition augmente avec F. Ces variations apparaissent clairement sur la figure 5.

Cela signifie que le début de transition est gouverné uniquement par des forces de type électrostatique et qu'au cours de la transition l'exposition des groupes apolaires à l'eau renforce "l'effet hydrophobe" (réorganisation des molécules d'eau entraînant un rapprochement des groupes apolaires entre eux qui retarde la transition.

# . Détermination de l'enthalpie libre de transition

L'enthalpie libre  $\Delta G_t$  de transition (rapportée à un motif ionisable) a été calculée à partir des courbes de titration modifiées et des courbes H H suivant la méthode rappelée précédemment (Rappelons que  $\Delta G_t$  est l'énergie libre de transition entre conformères non chargés).

La méthode a été testée sur un échantillon de PMA dans NaCl 0,1 M ( $\Delta G_{\pm} = 106 \text{ cal.mole}^{-1}$ ) et dans l'eau ( $\Delta G_{\pm} = 165 \text{ cal.mole}^{-1}$ ) : ces valeurs sont très voisines de celles trouvées dans la littérature :  $\Delta G_{\pm} = 111 \text{ cal.mole}^{-1}$ (Nekrasova et al, 1968) et  $\Delta G_{\pm} = 170 \text{ cal.mole}^{-1}$  (Mandel et al, 1967), respectivement.

Les valeurs du tableau l et la figure 7 montrent que  $\Delta G_t$  augmente avec la teneur F en résidus hydrophobes, indiquant une stabilisation de la conformation compacte.

De tels résultats ont déjà été trouvés avec des copolymères statistiques d'acide glutamique et de leucine (Miller et Nylund, 1965), d'acide glutamique et de glutamate de nitrobenzyle (Estevez et Loucheux-Lefebvre, 1976), de copolymères d'acide acrylique et de N-(sec-butyl)-Nmethyl-acrylamide (Braud, 1975).

Il est plus intéressant de représenter  $\Delta G_t/m = \Delta G_t(1-F)$ qui tient compte de tous les résidus : hydrophiles et hydrophobes  $\Delta G_t/m$  varie linéairement avec F (figure 7) et la droite obtenue a pour équation :

 $\frac{\Delta G_{t}}{m} = -80 + 576 \text{ F} \text{ (en cal/mole)}$
TABLEAU I Enthalpie, entropie et enthalpie libre de transition pour l'acide polyméthacrylique et les dibbérents copolymères en solution aqueuse

Nekrasova et al, 1968.

ີບ

	Atr	SV			σ	β Γ
POLYMERE	cal.mole <sup>-1</sup>	cal.mole <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	cal.mole <sup>-1</sup>	∆G <del>t</del> m	p, d	a B d
P20	40 ± 10	2	40 ± 10	40	0,19 0,29	0,15 0,23
P24	90 ± 10	2	90 ± 10	68,5	0,20 0,33	0,15 0,24
P38	260 ± 20	0,3 ± 0,3	240 ± 20	152	0,21 0,45	0,13 0,28
P50	$475 \pm 50$ $460^{a} \pm 70$	- 0,3 ± 0,4 - 0,10± 0,3ª)	490 <u>+</u> 20	240	0,30 0,70	0,15 0,35
P63			670 ± 50	249	0,36 ~0,87	0,13
PMA dans 1'eau b)	300	+ 0,44	170	170	0,08 0,30	0,08 0,30
PMA dans NaCl 0,1M c)	30	- 0,27	111	111		
a) ∆H <sub>t</sub> đế	terminé par m	ui crocalorimétrie	à 25°C (M. Mor	cellet et al	1982)	

- 61 -

Blis

b) Mandel et al, 1967



### FIGURE 7

Variations de l'enthalpie libre de transition par motifs ionisables  $(\Delta G_t)$  et de l'enthalpie libre par motif  $(\Delta G_t/m)$  en fonction de la teneur en motifs N phényl méthacrylamide

L'extrapolation de  $\frac{\Delta G_t}{m}$  à F = 0 correspond à la variation d'enthalpie libre du PNMA soit - 80 cal/mole. Cette valeur négative confirme l'absence de conformation compacte pour l'homopolymère acide.

Si on suppose comme Tanford (1970) et Crescenzi (1974) l'additivité des contributions partielles des différentes parties du copolymère à la valeur de  $\Delta G_t/m$  (Braud, 1976) il faut considérer les contributions de :

- la chaîne principale : Δg<sub>1</sub>
- la chaîne latérale hydrophile : Δg<sub>2</sub>
- la chaîne latérale hydrophobe : Δg<sub>3</sub>

Nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\Delta G_t / m = \Delta g_1 + (1-F) \Delta g_2 + F \Delta g_3$$
Pour F = 0  $\frac{\Delta G_t}{m} = \Delta g_1 + \Delta g_2 = -80$  cal/mole (Fig. 7)

Pour F = 1  $\frac{\Delta G_t}{m} = \Delta g_1 + \Delta g_3 = 496 \text{ cal/mole}$  (fig. 7)

 $\Delta g_1 + \Delta g_2$  pour le PNMA peut être considéré comme la somme de  $\Delta g_1 + \Delta g_2$  pour le PMA, de la contribution de deux groupes méthyle et méthylène et enfin de la contribution d'un groupe amide  $\Delta g^{am}$ .

La valeur de  $\Delta g_1 + \Delta g_2$  pour le PMA a été estimée à 185 cal/mole (Braud, 1977) et la contribution d'un méthylène est d'environ 400 cal/mole selon Dubin et Strauss (1970) (comparaison entre différents copolymères acide maléique - alkylvinylether) et Braud (1975) (comparaison entre PAA et PMA). On obtient donc :

-  $80 = 185 + 2(400) + \Delta g^{am}$ et  $\Delta g^{am} = -905$  cal/mole

Ce résultat prouve que la contribution d'un groupe amide à l'enthalpie libre de stabilisation défavorise la conformation compacte.

La variation de  $\Delta G_t$  avec la température pour la série de copolymères va fournir des informations sur la contribution des termes entropiques et enthalpiques.

#### I.D.- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

#### a - Résultats

Le comportement potentiométrique du PNMA et des copolymères P19, P24, P38, P50 dans l'eau a été étudié à plusieurs températures comprises entre 5° et 65°C. Les différentes courbes  $pK = f(\alpha)$  et  $pH = f(Log \frac{1-\alpha}{\alpha})$ tracées pour les différents polymères ont permis de déterminer  $\Delta G_t$ ,  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  et par suite  $\beta_a$ ,  $\beta_b$  en fonction de la température.



#### FIGURE 8

Variations de AG<sub>t</sub> en fonction de la température pour PNMA, P20, P24, P38, P50<sup>,</sup> en solution aqueuse

La figure 8 représentant les variations de AG<sub>t</sub> dans le domaine de température étudié montre que :

. l'homopolymère PNMA a toujours un comportement de polyélectrolyte "normal" :  $\Delta G_t$  est nul quelle que soit la température.

. pour les copolymères P19, P24, P38,  $\Delta G_t$  ne varie pas avec la température tandis qu'il augmente légèrement entre 5° et 65°C pour P 50.

La figure 9 montre que les degrés d'ionisation au début et à la fin de la transition,  $\beta_a$  et  $\beta_b$ , diminuent quand la température augmente : ceci traduit une déstabili-sation de l'état "a" quand la température augmente.





Les valeurs de la variation d'entropie et d'enthalpie pendant la transition  $\Delta S_t$  et  $\Delta H_t$  déterminées à partir de l'équation  $\Delta G_t = \Delta H_t - T\Delta S_t$  figurent dans le tableau l.

.  $\Delta S_t$  est voisin de zéro pour les copolymères P19, P24, P38 et légèrement positif pour P50 ( $\Delta S_t = +$  0,10).

.  $\Delta H_{t}$  est positif et croît avec la teneur en résidu hydrophobe.

- 65 -

b - discussion

Partant de ces résultats l'origine de la stabilisation de la structure compacte peut être discutée.

L'hypothèse de la stabilisation par des ponts hydrogène entre les fonctions acides carboxyliques portées par les chaînes latérales doit être écartée pour plusieurs raisons :

 - d'abord il a été démontré que les liaisons hydrogène ne jouent aucun rôle dans la stabilisation du PMA (Mandel et Stadhouder, 1964, Mandel et al, 1967).

- ensuite, si la structure compacte de nos copolymères était stabilisée par des ponts hydrogène entre groupes carboxyliques, la stabilité de cette structure devrait décroître quand on augmente le pourcentage de motifs N phényl méthacrylamide : or c'est le résultat inverse que l'on observe.

Par contre, l'existence de liaisons hydrogène entre les fonctions amides secondaires pourrait expliquer la diminution de  $\beta_a$  et  $\beta_b$  avec la température, ces liaisons étant facilement détruites par chauffage. De telles liaisons semblent difficiles à établir entre groupes amides immédiatement voisins, elles ne pourraient être envisagées qu'entre groupes éloignés, soit après un repliement de chaîne, soit entre groupes amides de macromolécules distinctes. Cependant cette hypothèse unique ne rend pas compte des faits expérimentaux suivants :

- Le PNMA porteur de groupes amides secondaires adopte une conformation étendue aux bas pH ( $\Delta G_t = -80$  cal.mole<sup>-1</sup> pour F = 0 par extrapolation)

-  $\Delta G_{t}$  et  $\Delta H_{t}$  augmentent avec la teneur en groupes phényle.

- La contribution calculée du groupe amide  $(\Delta G_{am} = -905 \text{ cal.mole}^{-1})$  est très défavorable.

Une autre explication peut être proposée pour interprêter les changements conformationnels des copolymères pendant leur ionisation.

- 66 -

Aux bas pH, la conformation compacte serait stabilisée par des interactions "apolaires" entre les groupes hydrophobes méthyle ou phényle. Au cours de la transition la conformation compacte serait indirectement stabilisée par des changements dans la structure de l'eau exposée aux groupes hydrophobes :  $\Delta S_t$  serait alors la somme d'une variation d'entropie intramoléculaire positive due à la rupture des interactions "apolaires" et d'une variation d'entropie négative due à la structuration du solvant;  $\Delta S_t$  peut alors être positif, négatif ou nul :  $\Delta S_t$  est nul pour nos copolymères, négatif pour le PMA dans NaCl 0,1 M (Nekrasova et al, 1968), positif pour le PMA dans l'eau (Mandel et al, 1967).

La valeur de  $\Delta S_t$  reste voisine de zéro quand on augmente la teneur en groupes hydrophobes alors qu'on pourrait s'attendre à des valeurs négatives si on ne tenait compte que de la diminution de l'entropie de l'état final due à une structuration de l'eau plus importante. La valeur constante de  $\Delta S_t$ ne peut alors s'expliquer que par une diminution de l'entropie de l'état initial : cette hypothèse se trouvera justifiée par l'existence d'un léger hypochromisme décelé pour le copolymère P50 dans l'eau, traduisant la présence d'interactions phénylephényle (Morcellet-Sauvage, Morcellet et Loucheux, 1981 a).

On constate que la valeur de AH<sub>t</sub> pour P50 est positive et voisine de la chaleur de transfert d'une molécule de benzène à un milieu aqueux (502 cal à 25°C) (Bohon et Clausen, 1951). Ceci est en accord avec la présence d'un résidu aromatique par groupe ionisable en moyenne.

Crescenzi (1974) suggère que le terme enthalpique doit être négatif quand la transition état "a"  $\rightarrow$  état "b" est gouvernée par des interactions hydrophobes : suggestion confirmée dans le cas de copolymères AM-butylvinylether (Crescenzi et al, 1972 a). Par contre des valeurs positives de  $\Delta H_t$  ont été trouvées pour le PMA (Crescenzi et al, 1972 b), pour des copolymères acide maléique - styrène (Okuda et al, 1977). Dans ce cas le changement d'environnement des chaînes aromatiques hydrophobes exposées à l'eau pendant la transition a été invoqué. Cette explication peut être donnée pour interpréter les valeurs de AH<sub>t</sub> positives et croissantes avec le pourcentage de groupes hydrophobes.

Il faut rappeler que les valeurs des variations d'enthalpie et d'entropie de transition déterminées par potentiométrie ne sont que des valeurs moyennes étant donné que la méthode de détermination suppose que ces grandeurs thermodynamiques sont constantes dans l'intervalle de température étudié, or cette approximation n'est pas toujours vérifiée : particulièrement dans le cas où les interactions hydrophobes gouvernent la transition conformationnelle :  $\Delta H_t$ change fortement avec la température (V. Crescenzi et al, 1972a) pour un copolymère acide maléique - butylvinylether  $(\Delta H_{\pm 25^{\circ}} = -561 \text{ cal.mole}^{-1}, \Delta H_{\pm 45^{\circ}} = +93 \text{ cal.mole}^{-1}).$ 

Par contre, la microcalorimétrie peut fournir pour un polyacide une valeur de  $\Delta H_t$  à n'importe quelle température à partir de mesures de chaleur de dissociation des fonctions acides en fonction du degré de neutralisation.

La variation d'enthalpie de transition de P50 a ainsi été déterminée à 25°C (M. Morcellet, C. Loucheux, H. Daoust, 1982). La valeur trouvée est comparable à celle obtenue par potentiométrie :  $\Delta H_{\pm} = 460 \pm 70$  cal.mole<sup>-1</sup>.

De même la valeur de  $\Delta S_t$  à 25°C calculée à partir de  $\Delta H_t$  mesurée par calorimétrie et  $\Delta G_t$  déterminé par potentiométrie à 25° est en bon accord avec celle trouvée par potentiométrie dans l'intervalle de température 5° - 60°C.

Une détermination par microcalorimétrie de  $\Delta H_t$  à différentes températures nous aurait peut-être confirmé le rôle joué par des interactions hydrophobes dans le cas où  $\Delta H_t$  augmenterait avec la température : résultats déjà trouvés pour le PMA (Delben et al, 1972) et pour un copolymère acide maléique - butylvinylether (V. Crescenzi et al, 1972a).

L'existence de la structure compacte s'explique donc assez bien par la présence d'interactions hydrophobes entre les groupes apolaires. Comme l'eau joue un rôle important dans ce type d'interaction, il est intéressant de modifier la composition du solvant par addition de solvant organique : les interactions doivent alors être amoindries et même disparaître complètement.

# I.E.- <u>TITRATION DES COPOLYMERES P38 ET P50 DANS DES MELANGES</u> EAU-SOLVANT ORGANIQUE

Le méthanol et le dioxanne sont de bons solvants pour les motifs NPMA.

Les figures 10 et 11 et le tableau 2 montrent l'effet de l'addition du méthanol ou du dioxanne à 25°C sur les courbes de titration modifiées  $pK_a = f(\alpha)$ , pour P38 et P50.

Température °C	۵Gt	$cal.mole^{\Delta H_t}$	$\Delta S_{t} = 1 \cdot K^{-1}$ cal.mole	<sup>α</sup> a <sup>α</sup> b
5	160 ± 10			0,16 0,38
25	140 ± 10	760	+1,9 <sup>+</sup> 0,3	0,15 0,31
45	8 <u>5</u> ±5			0,12 0,23

TABLEAU 2

Enthalpie, entropie et enthalpie libre de transition pour P38 dans un mélange : eau + 33 % méthanol

On constate quand le pourcentage de solvant organique augmente :

- une diminution de l'aire comprise entre les deux courbes de titration, correspondant à une diminution de  $\Delta G_+$ 

- des valeurs de  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  (degré de neutralisation au début et à la fin de la transition) moins élevées que celles obtenues pour des solutions aqueuses de ces mêmes copolymères, indiquant une déstabilisation de la conformation compacte.

- aucune irrégularité sur les courbes  $pK_a = f(\alpha)$  pour P38 dans 50 % de méthanol ou 33 % de dioxanne et pour P50 dans un mélange eau-méthanol 43-57 ; ceci peut s'expliquer par une

- 69 -



FIGURE 10 Variation de pK<sub>a</sub> en fonction de a du copolymère P38 dans des mélanges eau-solvant organique (eau-méthanol, eau-dioxanne) à 25°C



Variation de pKa en fonction de  $\alpha$  du copolymère P50 dans l'eau et dans un mélange 'eau-méthanol (43-57) à 25°C

70 -

absence de transition ou par une différence trop faible entre les  $pK_a$  des deux états dus au changement de la constante diélectrique du milieu. Mandel et al (1967) ont montré que la transition conformationnelle du PMA avait lieu dans un mélange eau-méthanol : 60-40 alors qu'elle n'apparaissait pas sur les courbes de titration. L'ambiguīté a été levée dans le cas du copolymère P38 par des mesures de viscosité. La transition induite par le méthanol et suivie par la variation de  $\eta_{\rm sp}$ /c en fonction du pourcentage de méthanol dans la solution (fig. 12) montre que la conformation compacte commence à se déstabiliser aux environs de 30 % de méthanol et disparaît avec 50 % de méthanol. Donc une transition conformationnelle a lieu pour une solution à 33 % de méthanol tandis qu'elle n'existe plus dans 50 % de méthanol.

La figure 13 montre pour le copolymère P38 la variation de  $\Delta G_t$  avec la température dans une solution contenant 33 % de méthanol :  $\Delta G_t$  décroît quand la température augmente.

Les variations d'entropie et d'enthalpie sont respectivement  $\Delta S_t = + 2 \text{ cal.mole}^{-1} \circ K^{-1}$  et  $\Delta H_t = 760 \text{ cal.mole}^{-1}$ .

Le terme entropique très supérieur à celui obtenu pour P38 dans l'eau, ceci prouve que la contribution négative due à la structuration de l'eau est beaucoup moins importante, à cause de l'affinité des groupes apolaires pour le méthanol.  $\Delta S_t$  est très favorable à une transition gouvernée par la destruction d'interactions hydrophobes.

Par contre la variation d'enthalpie de transition AH<sub>t</sub> est très supérieure au terme enthalpique obtenu pour P38 dans l'eau : ce résultat pourrait indiquer un renforcement des interactions hydrophobes qui stabiliseraient la structure compacte.



Variations de m<sub>sp</sub>/c pour P38 dans différents mélanges eau-méthanol (43-57) à 25°C



FIGURE 13

Variations de AG<sub>t</sub> en fonction de la température pour P38 dans un mélange eau-méthanol (67-33)

#### I.F.- CONCLUSION

Il a été montré dans cette partie que le poly N-méthacryloyl-L-alanine qui ne diffère de l'acide polyméthacrylique que par des chaînes latérales, plus longues et plus hydrophiles, ne présente pas de conformation compacte dans l'eau pure.

L'insertion de motifs hydrophobes, N phénylméthacrylamide, induit l'apparition d'une conformation compacte dans l'eau au-delà de 15 % de motifs NPMA.

La transition conformationnelle "conformation compacte" → "conformation étendue" est induite par ionisation des fonctions acides portées par le copolymère ou par addition de solvant organique à la solution aqueuse de polymère.

L'accroissement de l'enthalpie libre de transition avec la teneur en motifs hydrophobes prouve que la stabilité de la conformation compacte dans l'eau s'accroît avec l'hydrophobie des copolymères. La détermination de l'entropie et de l'enthalpie de transition suggère que des interactions hydrophobes entre groupes alkyles, méthyle ou phényle, stabilisent la conformation compacte. Les groupes apolaires exposés à l'eau, au cours de la transition renforcent la structuration des molécules d'eau ce qui contribue indirectement à la stabilisation de la conformation compacte.

Ces interprétations sont confirmées par le fait que l'addition d'un solvant organique qui détruit les interactions hydrophobes entre groupes apolaires des chaînes latérales, déstabilise la conformation compacte.

# 2 - MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSITION CONFORMATIONNELLE PAR D'AUTRES METHODES

L'objet de ce sous-chapitre a pour but de vérifier par d'autres méthodes physico-chimiques, l'existence de la transition conformationnelle mise en évidence par potentiométrie.

La conductimétrie, la viscosimétrie, la spectrophotométrie U.V. et la microcalorimétrie ont été retenues pour effectuer une étude parallèle à la potentiométrie, du comportement conformationnel de l'homopolymère et de quelques copolymères.

# 2.A.- ETUDE CONDUCTIMETRIQUE DU PNMA, DE LA MOLECULE MODELE ET DES COPOLYMERES

La transition conformationnelle mise en évidence précédemment entraîne une expansion moléculaire : on peut alors penser que le polymère sous forme étendue aura une mobilité moins grande que lorsqu'il se trouve sous forme compacte : la transition devant se traduire par un changement de conductivité des macroions en solution.

Une étude conductimétrique a été menée sur l'homopolymère, la molécule modèle (NIBA), sur les copolymères P38, P50 et sur un échantillon d'acide polyméthacrylique syndiotactique (PMA).

La figure 14 représente les variations de la conductance au cours de la neutralisation des fonctions acides du PNMA, de la NIBA et des copolymères P38 et P50.

Les courbes relatives à l'homopolymère PNMA et à la NIBA ne présentant pas de transition, avant le point équivalent elles se divisent en deux parties; on constate :

.d'abord une décroissance de la conductivité qui est typique de la titration d'un acide faible, avec un minimum au début de la titration : les ions  $H^+$  provenant de l'autodissociation sont remplacés par des ions Na<sup>+</sup> de conductivité plus faible.





Courbes de titration conductimétrique de (●) molécule modèle; (○) PNMA; (□) P38; (■) P50, dans l'eau

- 76 -

. puis une croissance continue de la conductivité jusqu'au point équivalent : cette partie de la courbe correspond à l'apparition des ions COO<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> pendant la neutralisation. Cette seconde partie de la courbe est parfaitement linéaire pour la petite molécule modèle NIBA. C'est le comportement classique des petites molécules. Dans le cas de l'homopolymère, on observe une courbe continue à concavité tournée vers le bas. Ce comportement peut s'expliquer par l'augmentation des répulsions électrostatiques créées sur les macromolécules au cours du dosage.

Pour les copolymères (fig. 14) et pour l'acide polyméthacrylique (fig. 15), cette seconde partie de la courbe est constituée de deux parties linéaires, la pente de la deuxième partie étant plus faible. Ce changement de pente correspond approximativement au degré de neutralisation  $\alpha_{\rm b}$  de fin de transition déterminé par potentiométrie (tableau 3).

Echantillon	α <sub>b</sub> déterminé par potentiométrie	α <sub>b</sub> déterminé par conductimétrie
PNMA	0	0
P38	0,45	0,53
P50	0,70	0,72
PMA	0,30	0,33

#### TABLEAU 3

Degré d'ionisation de P38, P50, PMA en fin de transition, déterminé par potentiométrie et conductimétrie

La décroissance de la conductivité, au-delà de  $\alpha_b$ , peut s'expliquer par le fait que le polymère se trouvant sous une forme étendue, devient moins mobile.

Le début de la transition conformationnelle n'apparaît pas sur les courbes conductimétriques de P38, P50 et PMA: la détermination graphique de  $\alpha_a$  est rendue difficile par



FIGURE 15 Courbe de titration conductimétrique de PMA dans l'eau



Courbe de titration conductimétrique de S25 dansl'eau

- 78 -

l'existence du minimum au début de la transition. Il a pu être décelé sur des copolymères acide méthacrylique - méthacrylate de benzyle dont le comportement conformationnel a été étudié parallèlement à celui des copolymères P38 et P50.

La figure 16 représente une courbe de titration conductimétrique de l'un de ces copolymères : le copolymère S25 renfermant 25 % de méthacrylate de benzyle et subissant une pH → état "b" entre  $\alpha_a$  = 0,30 et  $\alpha_b$  = 0,52 transition état "a" (valeurs déterminées par potentiométrie) (J. Morcellet et al, 1982b). La courbe relative à S25 peut se décomposer en trois parties : la partie I correspond à la titration de la structure compacte, la partie II à la transition, la partie III à la titration de la structure étendue. La décroissance de la conductivité entre les différentes parties indique une mobilité décroissante de la macromolécule due à une augmentation des dimensions moléculaires. Les cassures observées sur la courbe correspondent aux valeurs de  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  déjà obtenues à partir des courbes potentiométriques (tableau 4).

S25	α <sub>a</sub> .	α <sub>b</sub>
potentiométrie	0,30	0,52
conductimétrie	0,31	0,53
	· · · · ·	· · · ·

#### TABLEAU 4

Détermination de  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  par conductimétrie et potentiométrie pour le copolymère S25

La figure 17 montre la titration conductimétrique du copolymère P38 en solution dans du méthanol pur. Dans ce solvant, le copolymère n'adopte pas de structure compacte : la courbe de titration est monotone. Ceci confirme que la cassure observée pour P38 en solution aqueuse sur la figure 14 ne peut être due qu'à un changement de conformation.



FIGURE 17

Courbe de titration conductimétrique de P38 dans le méthanol

En résumé, on peut donc dire que la conductimétrie est sensible aux modifications de conformation d'un polymère en solution mais ne traduit pas toujours nettement la transition; dans notre étude, elle a confirmé les résultats obtenus par potentiométrie.

# 2.B.- MISE EN EVIDENCE DE LA TRANSITION CONFORMATIONNELLE DE P50 PAR SPECTROPHOTOMETRIE U.V.

Mandel et al (1967) ont montré que dans l'état compact "a" de l'acide polyméthacrylique, il y avait hypochromisme du chromophore COOH (17 %). Cet hypochromisme peut être relié à une relative organisation spatiale des chromophores.

L'existence d'un hypochromisme de la structure compacte a également été mise en évidence dans le cas de copolymères acide maléique - styrène (Sugai et al,1974, Okuda et al, 1977).

Nous avons donc recherché l'existence d'un hypochromisme lié à la structure compacte pour le copolymère P50.

La figure 18 représente les spectres U.V. de PNMA et de P50 dans l'eau pour  $\alpha = 0$  et  $\alpha = 1$ .

Le spectre du PNMA à  $\alpha = 0$  présente une bande d'absorption à 190 nm ( $\varepsilon_{190} = 5300 \ 1.mole^{-1} \ cm^{-1}$ ) tandis qu'on n'observe qu'un épaulement vers 193 nm ( $\varepsilon_{193} = 6465 \ 1.mole^{-1} \ cm^{-1}$ ) pour le PNMA complètement ionisé ( $\alpha = 1$ ). L'absorption dans cette zone correspond au chromophore amide. La bande d'absorption relative au chromophore acide qui devrait apparaître vers 210 nm est masquée par la bande du groupe amide beaucoup plus intense ( $\varepsilon_{am} \sim 50$  fois plus grand que  $\varepsilon_{COOH}$ : Braud, 1975).

Le spectre du copolymère P50 présente :

- une bande vers 197 nm ( $\varepsilon_{\alpha=0} = 11400 \ \text{l.mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $\varepsilon_{\alpha=1} = 12455 \ \text{l.mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) correspondant à l'absorption des groupes amide et phényle
- une autre bande centrée à 240 nm quand  $\alpha = 0$  ( $\varepsilon_{240} = 4057 \ \text{l.mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) et à 238 nm quand  $\alpha = 1$  ( $\varepsilon_{238} = 4318 \ \text{l.mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) caractérisant une des transitions électroniques des électrons  $\pi$  des noyaux phényle.

L'hypochromisme (6 %) dû à la structure compacte est beaucoup plus faible que celui observé dans la zone du chromophore benzyle (257 nm) pour le copolymère S25 sous forme compacte (30 % d'hypochromicité (J. Morcellet et al, 1982a).



FIGURE 18 Spectre U.V. de PNMA et de P50 à  $\alpha$  = 0 et  $\alpha$  = 1

Ces résultats indiquent que les interactions entre les chaînes latérales de P50 sont plus faibles que les interactions phényle - phényle de S25 : cela peut être dû à une délocalisation électronique entre les groupes amide et phényle. Cela peut être dû également à une conformation moins souple de la chaîne latérale du polymère, permettant plus difficilement les interactions phényle-phényle.

La figure 19 représente pour le copolymère P50 les variations d'absorption des groupes phényle à 240 nm au cours de la transition conformationnelle :  $\varepsilon_{240}$  varie très peu entre  $\alpha = 0$  et  $\alpha = 0,3$  (conformation compacte) puis croît lentement entre  $\alpha = 0,3$  et 0,75 (transition) et est de nouveau constant quand P50 se trouve sous forme étendue. La zone de transition correspond à celle observée par potentiométrie.



### FIGURE 19

Variation de  $\varepsilon_{257}$  avec a pour S 25 (  $\bullet$  ) et variations de  $\varepsilon_{250}$  avec a pour P50 (  $\bigtriangledown$  )

La figure 19 comporte également les variations de  $\varepsilon_{257}$  en fonction de  $\alpha$  pour le copolymère S25. Deux cassures sont observées près de  $\alpha = 0,25$  et  $\alpha = 0,50$ , correspondant au domaine dans lequel la transition conformationnelle a été décelée par potentiométrie (J. Morcellet et al, 1982b). Ceci confirme le fait que l'hypochromisme est dû à la structure compacte.

L'hypochromisme observé à 25° pour P50 n'est pas accru quand on élève la température alors que dans le même domaine de température (25°-55°C) les résultats expérimentaux montrent une importante augmentation de l'hypochromisme avec la température, pour S25. Ceci semble indiquer pour ce dernier un renforcement des interactions entre le groupe phényle qui est en accord avec leur caractère hydrophobe. Dans le cas de P50, l'hypochromisme faible et peu sensible à l'augmentation de température n'exclut cependant pas l'existence des interactions hydrophobes qui sont à l'origine de la conformation compacte. Il semble que la géométrie de la chaîne latérale de P50 (ou sa relative rigidité due au groupe amide) soit moins favorable à des interactions très marquées entre noyaux phényle.

# 2.C.- COMPORTEMENT VISCOSIMETRIQUE DU PNMA ET DES COPOLYMERES DANS L'EAU

En toute rigueur, il faudrait déterminer les valeurs des viscosités intrinsèques pour chaque polymère en fonction du degré de neutralisation  $\bar{\alpha}$ . Cependant si l'on veut comparer ces mesures aux résultats obtenus dans l'étude potentiométrique il faut mettre les polymères en solution dans l'eau pure. Or, dans ce cas, à cause de l'effet de polyélectrolyte qui fait varier les dimensions des chaînes macromoléculaires en fonction de la concentration, la détermination des viscosités intrinsèques n'est pas possible. On a donc été amené à ne faire que des mesures de  $n_{\rm sp}/C$  en fonction de  $\bar{\alpha}$ . Ces mesures pourront conduire à des difficultés d'interprétation dues au fait que le coefficient de Hugghins peut varier beaucoup en fonction de la composition des copolymères en motifs hydrophiles et hydrophobes.

De telles mesures de viscosité réduite  $n_{sp}^{/C}$  à concentration en polymère constante peuvent cependant refléter les changements conformationnels liés à l'ionisation (Muller et al, 1975).

Il a été montré pour le PMA (Braud et al, 1974), pour un polysulfonamide de la L lysine (PLL) (Fenyo et al, 1974), pour des copolymères acide maléique – alkylvinylether (Villiers et Braud, 1978) et enfin pour des copolymères acide acrylique – N (sec.butyl)N méthylacrylamide (Braud, 1975), que les conformations compactes de ces polymères à faible  $\bar{\alpha}$ , sont caractérisées par des viscosités réduites faibles, constantes ou légèrement croissantes. La transition se manifeste par une faible augmentation de  $\frac{\eta_{sp}}{c}$ .

Une étude comparative du comportement viscosimétrique dans l'eau, de l'homopolymère PNMA et des copolymères P38, P50 et P63 a été faite dans le but de mettre en évidence la transition conformationnelle induite par le pH pour les copolymères.

La figure 20 représente les variations de  $\eta_{sp}^{/C}$  du PNMA, dans l'eau à deux concentrations différentes, en fonction du degré de neutralisation des fonctions acides.

Les courbes obtenues révèlent une expansion électrostatique typique d'un polyacide faible tel l'acide polyacrylique PAA (Braud et al, 1974).

. au début de la neutralisation,  $n_{\rm sp}/C$  croît très fortement avec  $\bar{\alpha}$  et quand le polymère atteint un certain degré d'ionisation, la condensation des contre-ions associés (Manning, 1972) entraîne une diminution des viscosités réduites (effet de saturation).

. de plus, à  $\overline{\alpha}$  constant, les valeurs de  $\eta_{sp}/C$  diminuent quand la concentration en polymère augmente, c'est l'effet de polyélectrolyte.

Les courbes  $\eta_{sp}/C = f(\overline{\alpha})$  relatives aux copolymères P50 et P63 (fig. 21) traduisent un changement de conformation pour ces copolymères :

- au début de la neutralisation des fonctions acides portées par ces copolymères ( $\bar{\alpha} < 0,30$ ), les faibles valeurs  $\eta_{\rm sp}/C$  constantes (pour P63) ou légèrement croissantes (pour P50) confirment l'existence d'une structure compacte.

- au-delà de  $\overline{\alpha} \simeq 0,30$ , la croissance accrue de la viscosité réduite traduit la transition conformationnelle.

Les forces répulsives supérieures aux forces de cohésion entraînent une extension de la chaîne.

- 85 -



 $-----c_{A} = 3, 3.10^{-3} eq. \ell^{-1}; c_{A} = 32, 4.10^{-3} eq. \ell^{-1} - ----$ 

- 86 -



On remarque cependant que vers  $\bar{\alpha} \simeq 0.8$ , la viscosité réduite de P63 est quatre fois plus faible que celle de P50, alors qu'avec les concentrations utilisées, on aurait pu s'attendre à une valeur supérieure ou voisine ( $C_A x 10^3 = 1.5$  eq/l pour P63 et  $C_A x 10^3 = 4.7$  eq/l pour P50). La différence des masses moléculaires entre ces deux copolymères ( $[n]_{P50} = 16$  ml/g,  $[n]_{P63} = 8$  ml/g dans le méthanol + LiCl 0.1 M) ne nous semble pas une explication suffisante.

L'augmentation des interactions hydrophobes et la diminution des répulsions électrostatiques quand on passe du copolymère P50 au copolymère P63 contribuent à ces différences de viscosité entre ces deux copolymères à  $\overline{\alpha}$  élevé. Si on considère que la copolymérisation s'est faite de façon statistique (voir chap. I), il apparaît que :

- dans le copolymère P50, deux motifs acides (A) sont statistiquement séparés par un motif hydrophobe (B)

- dans le copolymère P63 qui peut être assimilé à un copolymère 66, deux motifs A sont statistiquement séparés par deux motifs B (schéma ci-dessous), les répulsions électrostatiques sont alors beaucoup plus faibles que dans le copolymère P50 malgré la faible différence de composition.



Dans le cas des copolymères alternés (50/50) acide maléique - alkylvinylether (Dubin et Strauss, 1975), on observe également un tel comportement, qui est simplement dû dans ce cas à l'augmentation du caractère hydrophobe

- 88 -





Variation de  $\frac{n_{sp}}{C}$  en fonction de  $\overline{\alpha}$  pour P38 à différentes concentrations en motifs acides  $C_A$ 

$$C_{A} = 4, 7.10^{-3} eq.\ell^{-1}$$
  
 $C_{A} = 14.10^{-3} eq.\ell^{-1}$   
 $C_{A} = 28, 1.10^{-3} eq.\ell^{-1}$ 

lorsqu'on passe de l'éthyl à l'hexylvinylether, les facteurs électrostatiques étant inchangés.

Pour P38, aucune discontinuité apparaît sur la courbe  $n_{\rm sp}^{-}/C = f(\bar{\alpha})$  (fig. 21), au moment de la transition; un comportement viscosimétrique semblable a déjà été obtenu pour le PMA et un copolymère acide méthacrylique - 2 hydroxyéthyl-méthacrylate (48-52) en solution dans un mélange eau-éthanol (80-20). (Prokopova et al, 1979). Le schéma précédent montre que dans ce cas les facteurs électrostatiques sont prédominants.

Cependant l'état "a" de P38 est assez bien caractérisé par des valeurs de  $n_{\rm sp}^{\ /C} \ a \ a = 0$ , faibles et peu sensibles à la concentration en motifs ionisables (C<sub>A</sub>) dans le copolymère (fig. 22 et tableau 5).Un résultat inverse est obtenu pour le PNMA qui ne présente pas de conformation compacte, aux faibles a (tableau 5).

Echantillon	$\left(\frac{\eta_{c}}{c}\right)_{\overline{\alpha}=0}$ en ml/g	C <sub>A</sub> x 10 <sup>3</sup> eq/1
PNMA	130 45	3,3 32,4
P38	11 9 8	4,7 14,0 28,1

TABLEAU 5

Variations de  $\frac{\prod_{sp}}{C}$  à  $\overline{\alpha} = 0$  pour PNMA et P38 à différentes concentrations en motifs acides  $(C_{\Delta})$ 

La viscosimétrie a donc permis de mettre en évidence les changements de conformation de l'homopolymère PNMA et des copolymères P38, P50, P63 intervenant lors de l'ionisation des motifs N méthacryloyl-L-alanine.

Les copolymères P38, P50, P63 se distinguent de PNMA par leur faible viscosité réduite  $\eta_{\rm sp}/C$  à degré de neutralisation nul; pour P50 et P63  $\eta_{\rm sp}/C$  reste faible dans le domaine d'existence de la structure compacte.

La transition conformationnelle de P50 et P63 se manifeste par une augmentation brutale de la viscosité réduite traduisant une expansion moléculaire de type électrostatique. Le passage de l'état "a" à l'état "b" pour P38 doit être"progressif" car il n'entraîne aucune discontinuité sur la courbe  $\eta_{sp}/C = f(\overline{\alpha})$ .

#### 2.D. - ETUDE DU PNMA ET DU COPOLYMERE P50 PAR MICROCALORIMETRIE

La microcalorimétrie permet d'atteindre directement l'enthalpie de transition conformationnelle AH<sub>t</sub> entre une conformation compacte et une conformation étendue. Jusqu'à présent la microcalorimétrie a été relativement peu utilisée pour l'étude des transitions de polyélectrolytes synthétiques, généralement induite par variation de pH (ionisation) : on connaît les travaux concernant la transition du PMA (V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, F. Delben, 1972a), (F. Delben, 1972) et d'un copolymère acide maléique - butylvinylether (AM-BVE) (V. Crescenzi et al, 1972b), (P.J. Martin et al, 1980), ceux de Okuda et al relatifs à des copolymères alternés d'acide maléique et de styrène (AM-ST) (T. Okuda et al, 1977).

Un des avantages de la microcalorimétrie est qu'elle fournit une valeur directe de  $\Delta H_{t}$  à une température choisie contrairement à la potentiométrie où  $\Delta H_{t}$  est une valeur moyenne déduite de la détermination de  $\Delta G_{t}$  à différentes températures. En microcalorimétrie,  $\Delta H_t$  est obtenu à partir de mesures de chaleur de dissociation ( $\Delta H_{diss}$ ) ou de protonation à différents degrés de neutralisation  $\bar{\alpha}$ . La courbe  $\Delta H_{diss} = f(\bar{\alpha})$ pour les polymères subissant une transition conformationnelle présente un pic endothermique (PMA, St-AM) ou exothermique (AM-BVE).  $\Delta H_t$ ,qui représente l'excès de chaleur de dissociation par rapport à la chaleur de dissociation "hypothétique" du polymère sans transition, est calculé à partir de l'aire de ce pic.

Pour les polyélectrolytes ne subissant pas de transition conformationnelle,  $\Delta H_{diss}$  est presque toujours négatif et décroît avec  $\bar{\alpha}$  de façon monotone, par exemple l'acide polyacrylique (V. Crescenzi et al, 1973, Gunnarson et al, 1980). La courbe représentant la variation de la chaleur de dilution  $\Delta H_{d}$  en fonction de  $\bar{\alpha}$  peut être également représentative de la transition : elle montre en général un pic endothermique dans le domaine de transition, par exemple pour le PMA (V.Crescenzi et al, 1972a).

Une étude microcalorimétrique a été faite sur le copolymère P50, le PNMA et la molécule modèle NIBA (M. Morcellet, C. Loucheux, H. Daoust, 1982). Des résultats obtenus, nous ne présenterons ici que ceux qui mettent en évidence le changement de conformation de P50 induit par variation de  $\overline{\alpha}$ .

# - Paramètres thermodynamiques de la transition

La figure 23 représentant les variations de l'enthalpie de dissociation  $\Delta H_{diss}$  en fonction du degré de neutralisation  $\bar{\alpha}$  montre pour P50 un "pic endothermique" dans le domaine correspondant à la transition conformationnelle  $(0,25<\bar{\alpha}<0,70)$ . Par contre  $\Delta H_{diss}$  est négative, indépendante de  $\bar{\alpha}$  pour NIBA et négative, décroissante pour le PNMA : la dissociation de l'homopolymère et celle de la molécule modèle sont exothermiques. L'enthalpie de transition  $\Delta H_t$  de P50 a été évaluée à 460 ± 70 cal.mole<sup>-1</sup>, valeur très proche de celle obtenue par potentiométrie  $\Delta H_t = 475 \pm 50$  cal.mole<sup>-1</sup>.

- 92 -



### FIGURE 23

Variation de la chaleur de dissociation  $\Delta H_{\mbox{diss}}$  en fonction du degré de dissociation  $\bar{\alpha}$  pour NIBA, PNMA et P50

La variation de l'enthalpie de dilution  $\Delta H_d$  au cours de l'ionisation (fig. 24) montre également pour P50 un "pic endothermique" dans le même domaine de  $\overline{\alpha}$ ; la dilution de NIBA et du PNMA comme leur dissociation est exothermique.

La variation d'entropie de transition  $\Delta S_t$  calculée d'après l'équation (1) :

)

$$\Delta G_{+} = \Delta H_{+} - T \Delta S_{+} \qquad (1)$$

en prenant pour  $\Delta G_t$  la valeur obtenue par potentiométrie pour P50 à 25°C ( $\Delta G_t = 490 \pm 20 \text{ cal.mole}^{-1}$ ) a été évaluée à - 0,1  $\pm$  0,3 (°K)<sup>-1</sup>cal.mole<sup>-1</sup>. Ce résultat est compatible avec la valeur de  $\Delta S_t$  déduite de la variation de  $\Delta G_t$  avec la température  $\Delta S_t = -0,3 \pm 0,4$  (°K)cal.mole<sup>-1</sup>.



### FIGURE 24

Variation de la chaleur de dilution  $\Delta H_d$  en fonction du degré de dissociation  $\bar{\alpha}$  pour NIBA ( $\Box$ ), PNMA ( $\blacksquare$ ) et P50 (o)

- Paramètres thermodynamiques de l'ionisation

La figure 25 représente la variation de l'entropie de dissociation  $\Delta S_{diss}$  avec  $\overline{\alpha}$  pour P50 et PNMA, PMA et PAA (d'après V. Crescenzi et al, 1973).

$$\Delta S_{diss} = \frac{\Delta H_{diss} - \Delta G_{diss}}{T}$$



FIGURE 25



 $\Delta$  G<sub>diss</sub>, l'enthalpie libre de dissociation est calculée pour chaque valeur de  $\alpha$ , à partir de la courbe potentiométrique pK<sub>a</sub> = f( $\alpha$ ) et de la relation (3) :

$$\Delta G_{diss} = -2,303 \text{ RT Log } k_a = 2,303 \text{ RT } pK_a$$
 (3)

L'allure différente des courbes du PMA et de P50 suggère un comportement entropique différent au cours de la dissociation des fonctions acides portées par les 2 polymères, alors que tous deux subissent une transition conformationnelle "structure compacte"  $\stackrel{\text{pH}}{\rightarrow}$  "structure étendue".

La variation d'entropie  $\Delta S_{diss}$  au cours de la dissociation d'un polyélectrolyte est toujours fortement négative. Ceci est dû au fait que :

 l'entropie du polymère décroît à cause des répulsions électrostatiques (effet d'expansion et de rigidification des chaînes)

. l'entropie du solvant décroît par immobilisation de molécules d'eau au voisinage des groupes chargés (interactions ion-dipôle). C'est la contribution la plus importante.

Pour des valeurs de  $\alpha$  inférieures à 0,3, la variation de  $\Delta S_{diss}$  pour P50 est semblable à celle de PNMA. Cela est cohérent avec une conformation compacte dans laquelle l'extérieur de la molécule, en contact avec le solvant, est constitué d'une majorité de groupes hydrophiles, l'essentiel des groupes hydrophobes étant soustraits au contact du solvant.

Dans ce domaine de  $\alpha$ ,  $\Delta S_{diss}$  pour le PNMA et P50 est plus faible que pour le PAA,. Selon Crescenzi et al, (1973) cela indique une immobilisation moins marquée des molécules d'eau près des groupes chargés. Cela est certainement lié au moins pour le PNMA à une densité de charge plus faible (chaînes latérales plus longues).

Entre  $\bar{\alpha} = 0,3$  et  $\bar{\alpha} = 0,5$ ,  $-\Delta S_{diss}$  décroît brutalement : l'augmentation du désordre indique une décroissance dans l'immobilisation de l'eau. Dans ce domaine de transition, la variation de  $-\Delta S_{diss}$  a plusieurs origines :

- la molécule se déploie, la densité de charge diminue. Cela tend à diminuer -  $\Delta S_{diss}$ 

- des groupes hydrophobes sont exposés au solvant et introduisent un effet d'écran entre charges et molécules d'eau qui tend à diminuer -  $\Delta S_{diss}$ 

- ces mêmes groupes hydrophobes restructurent le solvant et tendent à augmenter -  $\Delta S_{diss}$
Expérimentalement, on constate que la diminution de -  $\Delta S_{diss}$  l'emporte.

Au-delà de  $\bar{\alpha} = 0,5, -\Delta S_{diss}$  augmente de nouveau et P50 se comporte comme le PNMA, l'interprétation est ici plus simple : il se produit une immobilisation de l'eau de plus en plus importante au fur et à mesure que les macromolécules s'ionisent, une fois que la transition conformationnelle est terminée.

Pour  $\bar{\alpha} = 1$ , -  $\Delta S_{diss}$  est moins élevée pour P50 que pour le PNMA ou le PAA. Cela correspond à la présence des groupes hydrophobes. Cette différence a déjà été mise en évidence pour d'autres copolymères hydrophiles - hydrophobes (Crescenzi et al, 1973).

Ces résultats obtenus par microcalorimétrie permettent de bien mettre en évidence la transition conformationnelle induite par le pH pour P50 : le changement de conformation provoque des anomalies dans les variations de  $\Delta H_{diss}$ ,  $\Delta H_{d}$  et  $\Delta S_{diss}$ avec  $\bar{\alpha}$ . Cette étude a permis de souligner le rôle joué par les groupes phényle dans le comportement conformationnel de P50; les variations de  $\Delta S_{diss}$  au cours de la neutralisation sont à ce sujet assez révélatrices :

- aux faibles  $\bar{\alpha}$ , ( $\bar{\alpha}$ <0,3) les noyaux aromatiques constituent une microphase organique, ils ne sont pas en contact avec l'eau (-  $\Delta S_{diss}$  pour P50 est voisin de -  $\Delta S_{diss}$  pour PNMA)

- au début de la transition, leur exposition à l'eau perturbe la solvatation du polymère, détruit l'organisation des molécules d'eau (-  $\Delta S_{diss}$  décroît)

- en fin de transition il y a restructuration de l'eau (-  $\Delta S_{\rm diss}$  croît).

- les pics "endothermiques" obtenus sur les courbes représentant les variations de  $\Delta H_{diss}$  et  $\Delta H_{d}$  au cours de la neutralisation, correspondent au transfert de groupes hydrophobes d'un environnement non polaire (microphase organique constituée par les groupes aromatiques à un environnement aqueux. La valeur de  $\Delta H_{t}$  (  $\Delta H_{t} = +$  460 cal.mole<sup>-1</sup>) voisine de la chaleur de transfert d'une molécule de benzène à un milieu aqueux, confirme le rôle joué par les groupes phényle

- 97 -

# 3 - CONCLUSION

Nous avons pu mettre en évidence deux types de comportement de polyélectrolytes synthétiques : un comportement "normal" pour l'homopoly N méthacryloyl-L-alanine (PNMA) et les copolymères N phényl méthacrylamide-N méthacryloyl-Lalanine renfermant moins de 15 % de motifs NPMA, un comportement "anormal" en début d'ionisation lié à l'existence d'une structure compacte pour les copolymères plus riches en NPMA. Pour ces derniers, l'augmentation du pH ou l'addition de solvant organique induit la transition conformationnelle : structure compacte  $\rightarrow$  structure étendue.

Cette transition a pu être mise en évidence par différentes méthodes telles la potentiométrie, la conductimétrie, la spectrophotométrie U.V., la viscosimétrie et la microcalorimétrie.

Ces méthodes fournissent des informations globales sur la transition; elles permettent difficilement l'identification des forces responsables de l'existence de l'état compact. Cependant les résultats obtenus par potentiométrie (stabilité de la conformation compacte accrue avec le pourcentage de motifs N phénylméthacrylamide et diminuée par addition de solvant organique à la phase aqueuse) suggèrent que des interactions non ioniques (ou hydrophobes) sont responsables de l'existence de la conformation compacte.

La spectrophotométrie U.V. qui a permis de déceler pour le copolymère P50 un hypochromisme des noyaux phényle dans l'état "a" confirme la présence d'interactions non ioniques entre groupes apolaires et particulièrement entre les groupes aromatiques.

Les résultats de microcalorimétrie indiquent par ailleurs que dans l'état compact les noyaux aromatiques constituent une microphase organique qui n'est pas en contact avec l'eau : ceci se traduit dans l'entropie de dissociation de P50 dans l'état "a" qui est voisine de celle de l'homopolymère PNMA.

#### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

ANUFRIEVA E.V., BIRSHTEIN T.M., NEKRASOVA T.N., PTITSYN O.B. et SHEVELEVA T., J. Polym. Sci. C16 3519 (1976). BARONE G., CRESCENZI V., QUADRIFOGLIO F., VITAGLIANO V., Ric. Sci. 36 477 (1966). BARONE G., DE VIRGILLIO N., ELIA V., RIZZO E., J. Polym. Sci., Sumposium n° 44 1 (1974). BEAUMAIS J., FENYO J.C., MULLER G., J. Polym. Sci., polym. chem. ed., 13 2305 (1975). BOHON R.L., CLAUSEN W.F., J.Am. Chem. Soc. 73 1571 (1951). BOTTIGLIONE V., MORCELLET M., LOUCHEUX C., Makromol. Chem., 181 469 (1980). BRAUD C., MULLER G., FENYO J.C., SELEGNY E., J. Polym. Sci. Polym. chem. ed. 12 2767 (1974). BRAUD C., Eur. Polym. J., 11 421 (1975). BRAUD C., Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen (1976). BRAUD C., Eur. Polym. J. 13 897 (1977). BRAUD C., MULLER G., FENYO J.C., SELEGNY E., J.Polym. Sci., Polym. chem. ed. 12 2767 (1974). BRAUD C., MULLER G., SELEGNY E., Eur. Polym. J. 14 479 (1978).COMBET S., ROSSI C., TUECH J., C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. Paris, Ser. C 287 389 (1978). CONIO G., PATRONE E., RUSSO S., TREFILETTI V., Makromol. Chem. 177 49 (1976). CRESCENZI V., Adv. Polym. Sci. 5 358 (1968). CRESCENZI V., QUADRIFOGLIO F., DELBEN F., J. Polym. Sci. C 39 241 (1972 a). CRESCENZI V., QUADRIFOGLIO F., DELBEN F., J. Polym. Sci. A2, 10 357 (1972 b)CRESCENZI V., DELBEN F., QUADRIFOGLIO F., DOLAR D., J. phys. chem. 77 539 (1973).

CRESCENZI V., in "Polyelectrolyte" Ed. Selegny, D. Reiden Dordrecht 1 115 (1974). DELBEN F., CRESCENZI V., QUADRIFOGLIO F., Eur. Polym. J. 8 933 (1972). DUBIN P.L., STRAUSS M.P., J. Phys. Chem. 71 2757 (1967) DUBIN P.L., STRAUSS U.P., J. Phys. Chem. 74 2842 (1970). DUBIN P.L., STRAUSS U.P., J. Phys. Chem. 77 1427 (1973). DUBIN P.L., STRAUSS U.P., dans "Polyelectrolytes and their applications" vol. 2, p. 3, A. REMBAUM et E. SELEGNY Editeurs D. Reidel (1975). ESTEVEZ J., LOUCHEUX-LEFEBVRE M.H., Biopolymers 15 2101 (1976). FENYO J.C., BEAUMAIS J., SELEGNY E., J. Polym. Sciepolym. chem. ed. 12 2659 (1974). FENVO J.C., BRAUD C., BEAUMAIS J., MÜLLER F., J. Polym. Sci., Polymer letters ed., 13 669 (1975). FICHTNER F., SCHÖNERT H., Colloïd and polymer Sci. 255 230 (1977).FRANK H.S., EVANS M.W., J. chem. Phys. 13 507 (1945). GUNNARSON G., WENNERSTROM H., OLOFSSON G. et ZACHAROV A., J. chem. Soc. Farad. I 76, 1287 (1980). KAUZMANN W., Adv. Protein chem. 14 1 (1959). LEYTE J.C., MANDEL M., J. polym. Sci. A2 1879 (1964). MANDEL M., STADHOUDER M.G., Makromol. chem. 80 141 (1964). MANDEL M., LEYTE J.C., STADHOUDER M.G., J. phys. Chem. 71 603 (1967). MANDEL M. et STORK W.H.T., Biophys. chem. 2 137 (1974). MANNING G.S., Ann. Rev. Phys. Chem. 23 117 (1972). MARTIN P.J., MORSS L.R. et STRAUSS U.P., J. Phys. Chem. 84 577 (1980). MILLER W.G., NYLUND R.E., J. Am. Chem. Soc. 87 3542 (1965). MORCELLET M., LOUCHEUX C., DAOUST H., Macromolecules 15 890 (1982).

MORCELLET-SAUVAGE J., MORCELLET M. et LOUCHEUX C., Makromol. chem. 183 821 (1982 a). MORCELLET-SAUVAGE J., MORCELLET M. et LOUCHEUX C., Makromol. chem. 183, 831 (1982 b). MORCELLET-SAUVAGE J., MORCELLET M. et LOUCHEUX C., Makromol. 839 (1982 c). chem. 183 MULLER C., FENYO J.C., BEAUMAIS J., SELEGNY E., J. POLYM. Sci., polym. chem. ed. 12 2671 (1974). MULLER C., FENYO J.C., BRAUD C., SELEGNY E., Polyelectrolytes and their applications vol. 2, A. REMBAUM, E. SELEGNY eds p. 15 (1975).NAGASAWA M., HOLTZER A., J. Am. Chem. Soc. 86 538 (1964). NEKRASOVA T.N., GABRIELYAN A.G., PTITSYN O.B., Vysokomoł. Soedín, Ser. A 10 297 (1968); (polym. Sci. USSR 10 348 (1968)). OKUDA T., OHNO N., NITTA K., SUGAI S., J. Polym. Sci. A2 15 749 (1977). OSTER G., J. Polym. Sci. 16 235 (1955). PROKOPOVA E., STOL M., KNIZAKOVA E., BOHDANECKY M., Makromoł. Chem. 180 615 (1979). ROSSI C., COMBET S., Anal. Chem. Acta 97 135 (1978). STORK W.H.J., VAN BOXSEL J.A.M., De GOEIJ A.F.P.M., de HESETH P.L. et MANDEL M., Biophys. chem. 2, 127 (1974). SUGAI S., OHNO N., NITTA K., Macromolecules 7, 961 (1974). TANFORD C., Adv. Protein. chem. 24 1 (1970). TANFORD C., "The hydrophobic effect "John Wiley & Son ed. New-York (1973). VAROQUI R., TRAN Q., PEFFERKORN E., Macromolecules 12, 831 (1979). VILLIERS C., BRAUD C., Nouveau Journal de chimie 2 33 (1978). ZIMM B.H., RICE S.A., Mol. Phys. 3 391 (1960).

# CHAPITRE III

ETUDE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DE LA NIBA, DU PNMA ET DES COPOLYMERES

#### INTRODUCTION

La présence d'un carbone asymétrique dans le groupe méthacryloylalanine justifie une étude de l'activité optique de l'homopolymère et de copolymères.

Les deux phénomènes induits par de tels composés optiquement actifs, à savoir la dispersion optique rotatoire (D.O.R.) et le dichroïsme circulaire (D.C.) sont sensibles à des changements de structure des molécules. Dans les polypeptides et les protéines la structure hélicoïdale, la structure chaîne et les structures  $\beta$  ont des spectres dichroïques bien définis dans la région 250 - 185 nm et la transition hélice  $\Rightarrow$ chaîne a été particulièrement étudiée (G.D.Fasman, 1967) dans le cas des poly  $\alpha$  aminoacides.

Il faut noter que la D.O.R. et le D.C. pourraient donner des renseignements encore plus intéressants sur leur structure si on disposait de spectrophotomètre permettant de descendre dans l'U.V. lointain.

Nous avons pensé qu'une étude comparative de l'activité optique des copolymères et de l'homopolymère dans différents solvants et à différents pH permettrait peut-être de déceler dans les copolymères le changement conformationnel induit par addition de solvant organique ou par ionisation. Cependant la D.O.R. et le D.C. sont également sensibles à des facteurs chimiques tels que l'ionisation, l'effet de solvants... Aussi pour identifier l'origine des variations d'activité optique liées à l'ionisation, qui peut être d'ordre conformationnel ou chromophorique, l'étude de l'activité optique d'une petite molécule modèle du motif chiral s'impose.

Dans le cas des polymères stéréoréguliers, polypeptides ou polymères synthétiques, il existe de nombreux travaux reliant l'activité optique de ces polymères à leurs conformations. Par contre, en ce qui concerne les polypeptides synthétiques non stéréo réguliers, l'étude de la relation : activité optique conformation est plus récente et a fait l'objet de peu de travaux La difficulté liée à la superposition des effets conformationnels et non conformationnels peut parfois être levée en faisant une étude comparative entre des polyélectrolytes ayant des propriétés chimiques similaires mais ayant un comportement conformationnel différent quand on change le pH. De tels travaux ont été effectués avec des copolymères optiquement actifs à hydrophobie variable : copolymère acide acrylique-N-(sec-butyl)-N-méthyl acrylamide (C. Braud et al 1978), copolymères acide maléique - alkylvinylether (C.Villiers et al, 1979).

De ces travaux il ressort que les variations d'activité optique dépendent essentiellement des chromophores perturbés par l'ionisation des groupes acides et non pas à des changements de conformation des chaînes principales.

Dans notre étude, nous nous sommes d'abord intéressés à l'activité optique de l'homopolymère (PNMA) et de la molécule modèle (NIBA) dans différents solvants, puis à celle de nos différents copolymères dans l'eau et le méthanol.

La seconde partie de ce chapitre traitera plus particulièrement de l'influence de la transition conformationnelle sur l'activité optique d'un des copolymères.

# RAPPELS

Une molécule optiquement active ou molécule chirale fait tourner le plan de polarisation d'une onde électromagnétique linéairement polarisée d'un angle  $\alpha$ . Le pouvoir optique rotatoire d'une telle molécule est dû au fait que les deux composantes circulairement polarisées, droite et gauche, traversent le milieu optiquement actif avec des vitesses différentes, les indices de réfraction pour les deux composantes étant différents ( $n_d \neq n_g$ ,  $\alpha = \frac{\pi \ell}{\lambda}$  ( $n_g$ - $n_d$ )). Ceci se produit quand on a un environnement asymétrique d'électrons dans la molécule.

## D.O.R.

La dispersion optique rotatoire (D.O.R.) représente les variations de  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

Différents types de courbes sont rencontrés :

## Courbes à effet Cotton

Elles représentent la D.O.R. autour d'une bande d'absorption. Sachant que l'indice de réfraction d'une substance change dans la zone d'une bande d'absorption correspondant à  $\lambda_i$ , des changements de rotation optique se produisent dans la bande d'absorption d'une substance présentant de la biréfringence circulaire.

# Courbe "normale" loin d'une bande d'absorption

Ces courbes complètent les précédentes. Cependant si l'effet Cotton a lieu à des longueurs d'onde très basses, il ne peut être observé expérimentalement avec les appareils courants.



Variations de  $n_g$  et  $n_d$  près d'une bande d'absorption entraînant des changements de la rotation optique du plan de polarisation de la lumière incidente.



Courbe à effet Cotton positif relatif à une bande d'absorption centrée à  $\lambda_i$ 



Courbes "normale" loin d'une bande d'absorption ( \_\_\_\_ courbe positive, \_\_\_\_ courbe négative).

Les courbes de D.O.R. sont dites <u>simples</u> si elles obéissent à une équation de Drude à 1 terme :

$$\left[\alpha\right]_{\lambda} = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_{i}^2}$$

 $\lambda_i$  est la longueur d'onde de la transition électronique optiquement active. Cette équation est approximativement correcte quand une seule transition domine la courbe de D.O.R.

S'il existe plusieurs effets Cotton les courbes de D.O.R. obéissent à une équation de Drude à plusieurs termes,

$$\left[\alpha\right]_{\lambda} = \Sigma_{i} \frac{A_{i}\lambda_{i}^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{i}^{2}}$$

et elles sont dites complexes

Dans certaines conditions, les courbes de D.O.R. sont exploitables par des équations phénoménologiques telles que l'équation de Moffit :

$$[m]_{\lambda} = \frac{a_0 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{b_0 \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}$$

Cette relation empirique est utile pour déterminer des changements de conformation. En particulier la valeur de b<sub>o</sub> déterminée à partir de la pente de la droite  $[m'](\lambda^2 - \lambda_0^2) = f(\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}$ permet de calculer le pourcentage d'hélicité dans les protéines et les polypeptides.

#### Définitions

ou

La rotation optique est généralement exprimée par :

- la rotation spécifique  $\begin{bmatrix} \alpha \end{bmatrix}_{\lambda} = \frac{\alpha}{\ell c}$ - la rotation molaire  $\begin{cases} \begin{bmatrix} \phi \end{bmatrix}_{\lambda} = \frac{\begin{bmatrix} \alpha \end{bmatrix}_{\lambda M}}{100} \\ \begin{bmatrix} m \end{bmatrix}_{\lambda} = \frac{\begin{bmatrix} \alpha \end{bmatrix}_{\lambda} M_{1}}{100} \end{cases}$ 

- α : est la rotation observée
- l : est la longueur de la cuve en dm
- c : concentration de la substance optiquement active en g.ml<sup>-1</sup>
- M : masse moléculaire de la substance
- M<sub>1</sub> : masse du motif de répétition dans le cas d'un copolymère on prendra : M<sub>r</sub> : masse moyenne d'un motif.

#### DichroIsme circulaire

Quand la molécule optiquement active possède un chromophore, les deux composantes circulairement polarisées d'une onde électromagnétique linéairement polarisée sont différemment absorbées :  $\varepsilon_d \neq \varepsilon_g$ , il y a apparition de dichroïsme circulaire. L'extrémité du vecteur champ électrique È décrit à la sortie une ellipse.



FIGURE 26

$$\psi = \frac{\pi \, \ell}{\lambda} \, (K_{g} - K_{d})$$
$$(tg \ \psi = \frac{E_{d} - E_{g}}{E_{d} + E_{g}})$$

 $\psi$  : exprimé en radians

l : épaisseur du milieu

On introduit comme en D.O.R., deux grandeurs macroscopiques :

- l'ellipticité spécifique

$$\left[\psi\right] = \frac{\psi}{\ell c}$$

 $\psi$  : exprimé en degré

l : en décimètre

c : concentration du soluté exprimée en g/ml.

- l'ellipticité molaire

$$\left[\theta\right] = \frac{\left[\psi\right]M}{100}$$

M : masse moléculaire du soluté ou masse moyenne d'un motif Sachant que l'indice d'absorption K est relié au coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  par la relation :

$$K = \text{Log 10.} \frac{\lambda}{4\pi} C \varepsilon = \frac{2,3 \lambda}{4\pi} C \varepsilon$$

avec :

C : concentration du soluté exprimée en mole.1<sup>-1</sup> on montre que :

$$\left[\theta\right] = 3300 \left(\varepsilon_{\rm G} - \varepsilon_{\rm D}\right)$$

 $\left[\theta\right]$  , ellipticité molaire, s'exprime en  $2.\,cm^2/décimole$  unité hors système consacrée par l'usage.

Le dichrographe fournit directement la différence d'absorbance  $(A_G - A_D)$  à la sortie de l'échantillon, on a donc :

$$\left[\theta\right] = \frac{3300.M.(A_{\rm G}-A_{\rm D})s}{\ell c}$$

- c exprimé en g/l
- l exprimé en cm

 $A_{G}-A_{D}$  est mesuré sur le spectre en mm s sensibilité exprimée en mm<sup>-1</sup>

Les courbes dichroïques représentent les variations de  $\Delta \epsilon$ ou  $[\theta]$  en fonction de  $\lambda$ . On obtient des courbes de même allure que les courbes d'absorption. On distingue des courbes à effet Cotton positif ou effet Cotton négatif.

La figure ci-dessous représente les courbes de D.O.R. et de D.C. d'un composé possédant un seul chromophore absorbant autour de  $\lambda_{O}$ .







Effets spectropolarimétriques ( \_\_\_\_\_ D.C., \_\_\_\_ D.O.R.) correspondant à une transition électronique d'une molécule chirale

Quand la molécule possède plusieurs chromophores asymétriques on obtient des courbes de D.O.R. et de D.C. à effets Cotton multiples.

Une courbe réelle de D.C. résulte en général de la superposition de plusieurs effets Cotton. On peut dans ce dernier cas déconvoluer le spectre c'est-à-dire ajuster la courbe expérimentale à une courbe calculée qui est la somme de plusieurs effets Cotton à profil supposé gaussien centrés à  $\lambda_i$  et caractérisés chacun par ( $\theta$ )<sup>O</sup><sub>i</sub>,  $\lambda_i$  et  $\Delta\lambda_i$ , constantes qui définissent une courbe gaussienne (A. Moscowitz, 1960).

 $(\theta)_{i} = (\theta)_{i}^{\circ} e^{-(\frac{\lambda-\lambda_{i}}{\Delta\lambda_{i}})^{2}}$   $(\theta)_{i}^{\circ} = (\theta)_{i}^{\circ} e^{-(\frac{\lambda-\lambda_{i}}{\Delta\lambda_{i}})^{2}}$ 



Les constantes permettent de calculer la force rotationnelle R, par la relation :

$$R_{i} = 0,696.10^{-42} \sqrt{\pi} (\theta)_{i}^{\circ} \frac{\Delta \lambda_{i}}{\lambda}$$
 (en unités C.G.S.)

La force rotationnelle R<sub>i</sub> sert à mesurer l'interaction d'un chromophore i avec son environnement dissymétrique. Elle peut être utilisée pour mesurer l'asymétrie induite dans la distribution électronique du chromophore.

 $R_i$  est égal à la partie imaginaire du produit scalaire des moments dipolaires induits électrique  $\mu_e$  et magnétique  $\mu_m$ .  $R_i$  est égal à l'aire correspondant à la bande dichroïque d'un chromophore donné.

$$R_{i} = I_{m}(|\mu_{e}| \cdot |\mu_{m}| \cos \phi)$$

 $\phi$  angle entre les deux vecteurs  $\vec{\mu}_e$  et  $\vec{\mu}_m$ .

# Effet Cotton intrinsèque et extrinsèque

Un effet Cotton est dit intrinsèque lorsqu'il provient de chromophores déjà présents dans la molécule. Un effet Cotton extrinsèque provient de l'activité optique induite dans un chromophore n'appartenant pas à la molécule. Ainsi l'effet Cotton observé dans l'U.V. lointain avec les acides  $\alpha$  aminés est intrinsèque tandis que les effets Cotton observés dans le visible avec les complexes cuivriques d'acide aminé sont extrinsèques car ils proviennent d'une asymétrie induite dans l'atome de Cu ne constituant pas la molécule.

# Transitions électroniques appartenant aux chromophores amide et acide.

Sachant que le spectre dichroïque d'une molécule chirale est étroitement lié aux transitions électroniques effectuées par les électrons de ses chromophores nous allons rappeler les transitions électroniques associées aux fonctions acide et amide présentes dans le PNMA et dans la molécule modèle.

Ces chromophores symétriques sont optiquement inactifs mais placés dans un environnement moléculaire asymétrique, ils deviennent optiquement actifs.

Le diagramme énergétique des fonctions  $-C \ll_{OR}^{O}$  et amides est représenté ci-après.

Dans les groupements -  $C \neq 0$  - R et-C = N l'interaction entre les électrons non liants de l'oxygène ou de l'azote et les orbitales  $\pi$  du groupement carbonyle a pour effet d'augmenter l'énergie de l'orbitale antiliante  $\pi^*$  et de séparer l'orbitale  $\pi$  liante en deux nouvelles orbitales  $\pi_1$  et  $\pi_2$ (W.D. Closson et al (1964) ).







On distingue dans la fonction amide :

- <u>la transition  $n \rightarrow \pi^{\star}$ </u> d'un électron d'une orbitale non liante de l'atome d'oxygène vers l'orbitale antiliante  $\pi^{\star}$ . Elle est la même pour une amide primaire, secondaire, tertiaire mais varie fortement avec la nature du solvant : elle se déplace vers le rouge quand on diminue la polarité du solvant. Très souvent, elle varie entre 212 dans l'eau et 230 nm dans le cyclohexane (J.A. Schellman et al, 1967) et se produit entre ces limites dans des solvants de polarité intermédiaire.

- deux transitions  $\pi \to \pi^{\star}$  : <u>la transition</u>  $\pi_1 \to \pi^{\star}$  située aux alentours de 190 nm est la plus intense; elle a lieu à des longueurs d'onde plus grandes quand on substitue l'hydrogène de l'azote par des substituants alkyle (Nielsen, Schellman, 1967) : le déplacement vers le rouge peut être égal à 20 nm pour les amides tertiaires. On observe également un léger déplacement vers les grandes longueurs d'onde (2 à 3 nm) quand on passe du cyclohexane à l'eau, pour les amides tertiaires. Ce déplacement est petit pour les amides secondaires et négligeable pour les amides primaires.

- 113 -

- <u>la transition</u>  $\pi_2 \rightarrow \pi^*$ , de plus haute énergie, donc à plus faible  $\lambda$ , est difficilement accessible expérimentalement. Peterson et Simpson (1957) la situent vers 152 nm et Gratzer (1967) vers 165 nm.

- <u>la transition  $n \rightarrow \sigma^{\star}$ </u> de Rydberg : elle met en jeu les électrons non liants de l'atome d'azote, elle semble la moins bien connue. Peterson et Simpson (1957) la situent à 165 nm, Gratzer (1967) à 150 nm. Urry (1968) envisage son existence vers 200 nm pour expliquer le spectre dichroïque de la L méthyl 5 pyrrolidone dans le cyclohexane. Elle a été invoquée plus récemment dans le cas d'une série d'amines et de polyamines aliphatiques où elle disparaît par protonation de l'azote (Huguet, Vert, 1976).

Dans le chromophore - C = OR on distingue également :

- <u>une transition  $n \rightarrow \pi^{\pm}$ </u>: elle se situe vers 210 nm pour les acides substitués en  $\ll$  par un groupement alkyl. La longueur d'onde, l'intensité et le signe de l'effet Cotton varient souvent avec le pH du milieu, par exemple, pour l'acide 2 méthylbutyrique L(+) :  $[\theta]_{210 \text{ nm}}^{\text{pH=2,5}} = + 650$ ,  $[\theta]_{195 \text{ nm}}^{\text{pH=7}} = - 1700$ (Listowsky et al, 1970).

Elle est aussi caractérisée par un déplacement vers le rouge avec des solvants aprotiques (Mc Connel, 1952).

- <u>une transition</u>  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  située approximativement à 170 nm, difficilement accessible.

On peut résumer toutes ces transitions appartenant aux groupes amides et carboxyliques dans un diagramme représentant les niveaux d'énergie.

		π <sub>2</sub> →π	amide, 152-165 nm
Ε	٨	n →σ <b>≭</b>	165-150 nm
		 $\pi_1 \rightarrow \pi^*$	acide ≃ 170 nm
		π <sub>1</sub> →π <sup>≭</sup>	monoamide secondaire : 186-188 nm
		 n →π <sup>≭</sup>	acide, $\simeq$ 210 nm, sensible au pH
		n →π <b>*</b>	amide, 212-230 nm suivant le
			solvant

Il faut signaler que ces transitions électroniques appartiennent à des chromophores isolés : quand ces chromophores sont introduits dans une chaîne de polymères, la conformation de la chaîne peut perturber leur activité optique. C'est particulièrement le cas de polymères ayant une structure secondaire ordonnée et rigide. Ainsi pour les polypeptides sous forme hélicoïdale (Gratzer, 1967), pour des polymères synthétiques stéréoréguliers ayant des séquences hélicoïdales (Pino et al, 1970) pour des polyamides rigides de type nylon (Overberger et al, 1971), la transition  $\pi \rightarrow \pi^{*}$  du chromophore amide isolé vers 190 nm subit un dédoublement de type excitonique et donne naissance à une bande bisignée (2 bandes de signes opposés et de force rotationnelle de même ordre de grandeur) aux environs de 200 nm. Ce dédoublement s'explique par la présence des chromophores amides couplés à cause de l'enchaînement régulier des motifs monomères.

Ainsi, très souvent l'activité optique d'un polymère a une double origine chromophorique et conformationnelle.

Toutefois dans le cas de polymères non stéréoréguliers et non rigides l'aspect conformationnel a souvent été négligé (Vert, 1974) : l'activité optique de tels polymères ressemble à celle des motifs chiraux isolés ou à celle de molécules modèles appropriées.

Très souvent pour discerner le facteur "chromophore" du facteur "conformation" on compare l'activité optique du polymère à celle d'une molécule modèle.

# I - ACTIVITE OPTIQUE DE LA MOLECULE MODELE (NIBA)

#### ET DE L'HOMOPOLYMERE (PNMA)

#### I.A.- ACTIVITE OPTIQUE DE NIBA

a - Spectres U.V.

Les spectres U.V. de la molécule modèle dans l'eau et le méthanol sont représentés par une courbe à un seul pic : ils sont en fait la superposition de différentes contributions correspondant aux transitions électroniques des chromophores acide et amide de la molécule.

On constate une variation de  $\lambda$  et  $\varepsilon_{max}$  avec le solvant (tableau 6). ( $\hat{\varepsilon}_{max}$  en l.mole<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>; [ $\theta$ ]<sub>max</sub> en °.cm<sup>2</sup>/décimole)

solvant	U.V.		bande n°l		bande n°2		bande n°3	
	$\lambda_{max}$	ε <sub>max</sub>	$\lambda_{max}$	[0] <sub>max</sub>	$\lambda_{max}$	[0] <sub>max</sub>	$\lambda_{\max}$	[0] <sub>max</sub>
$\overline{\alpha} = 1$	<185		vers 260	légèrement négative	231	+230	197	-23000
$\lambda_{\overline{\alpha}} = 0$	187	7900	242	-160	216	+4500	192	-27000
méthanol	192	9400	246,5	-125	217	+7700	<190	<-26000
2 CE	-		243	-170	216	+5800	pas	visible
dioxanne		-	vers 268	légèrement négative	t 217 +500		pas	visible
TFE			236	-460	212	+4000	pas	visible

# TABLEAU 6

Caractéristiques des spectres U.V. et dichroïques de NIBA dans différents solvants Les courbes de D.O.R. (fig. 27) représentent les variations de la rotation molaire [m] (corrigées du facteur de Lorentz  $3/n^2+2$ ) en fonction de  $\lambda$  (250 nm <  $\lambda$  <570 nm) pour NIBA dans l'eau et le méthanol. Les courbes sont "normales". L'équation de Drüde à l terme est vérifiée pour NIBA dans l'eau : une seule transition correspondant à  $\lambda_i = 203$  nm (valeur déduite de l'équation de Drüde) domine donc la courbe de D.O.R. Elle n'est pas vérifiée pour NIBA dans le méthanol : cela sous-entend l'existence de plusieurs effets Cotton dans l'U.V.



FIGURE 27 Courbe D.O.R. de NIBA dans l'eau et le méthanol

#### c - Spectres dichroïques

Les spectres dichroïques de la molécule modèle ont pu être tracés entre 300 et 185 nm dans l'eau à différents pH et dans différents solvants organiques.

Les spectres ont toujours la même allure : ils sont toujours composés de trois bandes (fig. 28, 29) dont l'amplitude et la position varient plus ou moins avec la nature du solvant et avec le pH.

On distingue (tab. 6) :

- <u>la bande n° 1</u>, négative et de faible amplitude entre 300 et 230 nm (fig.28). Elle varie fortement avec le solvant : on remarque un déplacement vers les basses longueurs d'onde quand on augmente la polarité du solvant :  $\lambda_{max}$  varie entre 268 nm (dioxanne) et 236 nm (TFE). Cette sensibilité au solvant et particulièrement cet effet hypsochrome sont caractéristiques d'une transition  $n \rightarrow \pi^*$  selon Burawoy (1939). Il a été montré que le déplacement vers les basses longueurs d'onde c'est-à-dire une augmentation d'énergie nécessaire pour provoquer la transition  $n \rightarrow \pi^*$  correspond à l'énergie mise en jeu pour rompre une liaison hydrogène entre les électrons libres de l'atome d'oxygène dans le groupe carbonyle et l'hydrogène du solvant polaire.

La transition de type n  $\rightarrow \pi^{\star}$  ne peut être que celle de la fonction amide étant donné sa position, sa sensibilité au solvant et sa faible force rotationelle (Braud, Thèse 1976).

Cette bande n° l compte tenu de sa faible intensité peut aussi apparaître comme la somme des bandes n° 2 et 3 qui ont encore dans le domaine 300 - 230 nm une intensité importante.

- <u>la bande n° 2</u> positive, d'amplitude comprise entre 4000 et 7700 suivant le solvant est située autour de 216 nm (fig.28 et 29) elle subit un déplacement bathochrome et son amplitude maximale diminue quand le degré de neutralisation de la molécule augmente. La courbe de la figure 30 représentant la différence d'activité optique entre le modèle totalement ionisé ( $\overline{\alpha} = 1$ ) et le modèle à  $\overline{\alpha} = 0$  en fonction de  $\lambda$  ( $\Delta[\theta] = [\theta]_{\overline{\alpha}=1} - [\theta]_{\overline{\alpha}=0} = f(\lambda)$ )





- 119 -



FIGURE 29 Spectres D.C. de NIBA dans l'eau à  $\bar{\alpha}$  = 0 et  $\bar{\alpha}$  = 1



Variations de  $\Delta[\theta] [\theta]_{\overline{\alpha}=1} - [\theta]_{\overline{\alpha}=0}$  en fonction de  $\lambda$  pour NIBA

(3/15) (3/17) montre que l'effet d'ionisation est maximal vers 205 nm, là où se situe généralement la transition  $n \rightarrow \pi^{\star}$  de la fonction acide (Jaffe et Orchin (1962), Braud et Vert (1980), Villiers et al (1978). La bande négative vers 205 nm (Fig. 30) associée à l'apparition ou l'amplification d'un effet Cotton négatif traduirait la perturbation de la transition  $n \rightarrow \pi^{\star}$  due au changement de COOH en COO<sup>-</sup> (Braud, Vert (1968), Villiers et al (1979)).

Toutefois elle seule n'explique pas l'amplitude relativement élevée de la bande n°2 et son indépendance vis-à-vis des solvants organiques. La superposition d'un deuxième effet Cotton relatif à une transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  de la fonction amide peut rendre compte des variations obtenues : une telle transition entraîne un déplacement bathochrome quand on augmente la polarité du solvant, par ailleurs la transition n  $\rightarrow \pi^*$  provoque un effet inverse, ceci expliquerait alors pourquoi la bande n° 2 se déplace très peu avec le solvant.

- <u>la bande n° 3</u> négative très intense aux environs de 192 nm varie relativement peu avec le pH : on observe un léger déplacement de  $\lambda_{max}$  vers les grandes longueurs d'onde et une diminution de  $[\theta]_{max}$  peu importante quand le degré de neutralisation augmente. De plus elle semble peu sensible au solvant.

Cette bande négative est plus difficile à attribuer. Elle peut correspondre soit à la transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  de la fonction acide, à la transition  $\pi_2 \rightarrow \pi$  ou  $n \rightarrow \sigma^*$  de la fonction amide ou à la superposition de ces bandes.

#### 1.B.- ACTIVITE OPTIQUE DE PNMA

# a - Spectre U.V.

Nous avons tracé les spectres U.V. du polymère dans l'eau et le méthanol. On observe comme dans le cas de la molécule modèle une seule bande d'absorption correspondant à la somme des absorptions des chromophores amide et acide.

On constate un hypsochromisme par rapport au modèle et un léger déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde dans les deux solvants (Tableau 7).

solvant	U.V.		bande n°l		bande n°2		bande n°3	
	$\lambda_{max}$	€ <sub>max</sub>	$\lambda_{max}$	[] max	$\lambda_{max}$	$\left[\theta\right]_{\max}$	$\lambda_{max}$	[0] <sub>max</sub>
$\bar{\alpha} = 1$	épaulement ≃ 193nm	6465	261	-2	229	+1200	199	-19500
$\frac{1}{\alpha} = 0$	190	5300	251	-11	224,5	+1300	196 <b>,</b> 5	-14000
méthanol	193	4300	pas	visible	222	+10000	196	-36000
2 CE	-	_	266	faiblement négative	221	+7500	pas v car 2	 isible CE absorbe

# TABLEAU 7

Caractéristiques des spectres U.V. et dichroïques de PNMA dans différents solvants

#### b - D.O.R.

Nous avons étudié la D.O.R. de l'homopolymère dans l'eau et le méthanol. Les courbes de D.O.R. ont été tracées entre 250 et 550 nm en dehors de la zone des effets Cotton. Les mesures de dichroïsme feront apparaître en-dessous de 250 nm des effets Cotton importants qui rendent les courbes de D.O.R. difficilement exploitables dans cette zone.

Les courbes de D.O.R. de l'homopolymère dans l'eau et le méthanol sont "normales" et complexes car elles n'obéissent pas à une équation de Drüde à un terme : cela laisse prévoir l'existence de plusieurs effets Cotton dans l'U.V.

On remarque que dans l'eau, l'activité optique est beaucoup plus importante que dans le méthanol (Fig. 31 et 32). Ce résultat s'explique par le fait que les rotations optiques dans le visible dépendent essentiellement de l'importance des effets Cotton dans l'U.V. : nous constaterons pour PNMA dans



Courbe D.O.R. de PNMA dans l'eau



.

l'eau ou le méthanol l'existence d'un effet Cotton négatif important et d'un effet Cotton positif situé à une longueur d'onde plus élevée : ce dernier est dix fois plus intense dans le méthanol que dans l'eau ; cela peut expliquer pourquoi on observe dans le méthanol un pouvoir rotatoire moins négatif.

# c - Spectres dichroïques

Les spectres dichroïques du polymère PNMA dans l'eau, le méthanol et le 2CE ont approximativement la même allure que ceux du modèle (Fig. 33 et 34).

On retrouve (fig. 33, 34 et tableau 7) les trois bandes citées plus haut sauf dans le méthanol où la faible <u>bande</u> <u>négative n° l</u> n'apparaît pas (transition  $n \rightarrow \pi^{\ddagger}$  amide) : celleci est probablement masquée par la bande positive centrée à 222 nm très intense. Dans le 2 chloroéthanol (2 CE) la bande n° l est à peine observable.

Comme dans le modèle, la position de la <u>bande n° 2</u> ( $n \rightarrow \pi^*$  acide +  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  amide) est peu sensible au solvant mais varie avec l'ionisation des fonctions acides portées par le polymère (Fig. 33) : elle subit un effet bathochrome de 7 nm alors que dans le cas du modèle, cet effet bathochrome est de 14,5 nm.

Par contre, l'amplitude de cette bande varie suivant le solvant : elle est sensiblement la même dans le méthanol et le 2 CE tandis qu'elle devient huit fois moins grande dans l'eau ; ceci explique qu'en D.O.R. les valeurs du pouvoir rotatoire du PNMA dans le méthanol sont moins négatives que celles obtenues pour le PNMA dans l'eau.

La bande n° 3 (transitions  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  acide ou  $\pi_2 \rightarrow \pi^*$  amide ou n  $\rightarrow \sigma$  amide), négative, est toujours très intense. Sa position est indépendante de la nature du solvant mais son intensité en dépend fortement contrairement à ce qui est observé pour la molécule modèle. Elle est moins sensible à l'ionisation que la bande n° 2 (effet bathochrome de 4,5 mm).









.

Le déplacement bathochrome des trois bandes pendant l'ionisation fait apparaître l'amorce d'une <u>quatrième bande</u> positive en-dessous de 190 nm.

Lorsqu'on passe de la molécule modèle au polymère non ionisé on observe dans les trois solvants : méthanol, 2 chloroéthanol et eau, et pour les bandes n° 2 et n° 3 un effet bathochrome de 5 à 8 nm. Ceci est à rapprocher de l'effet bathochrome (relatif à la transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ amide) observé lorsqu'on passe d'une amide monosubstituée à une amide disubstituée (Nielsen, Schellman, 1967, Braud, Vert, 1976-1977). Ce glissement pourrait être lié à un encombrement stérique accru autour du groupe amide dû à la présence de la chaîne macromoléculaire.

Pour les molécules ionisées, l'effet bathochrome est beaucoup moins net : la bande n° 3 passe de 197 nm pour la molécule modèle à 199 nm pour le polymère. Pour la bande n° 2, l'effet est même inversé : déplacement hypsochrome de 231 nm à 229 nm.

En résumé les spectres dichroïques de l'homopolymère PNMA et de sa molécule modèle NIBA présentent 3 bandes : - <u>une bande n° 1</u> négative, entre 270 et 230 nm que l'on a attribué à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  des fonctions amides, en raison de sa faible force rotationnelle et surtout de sa forte variation (position et amplitude) avec la nature du solvant : on constate un déplacement bathochrome très marqué dans le cas de NIBA quand on diminue la polarité du solvant.

Elle pourrait aussi être due à la superposition des pieds des bandes  $n^2 et n^3$ ; dans ce cas, son déplacement vers le rouge quand on diminue la polarité du solvant s'expliquerait alors par la contribution positive de la bande vers 220 nm s'amplifiant avec la polarité du solvant.

- <u>une bande n° 2</u>, positive, vers 220 - 230 nm qui englobe deux effets Cotton :

. un effet Cotton relatif à la transition  $n \to \pi^*$  des fonctions acides qui varie fortement avec l'ionisation.

. un effet Cotton attribué à la transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^{\bigstar}$  des fonctions amides.

- <u>une bande n° 3</u>, négative, vers 195 nm qui traduit la transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  des fonctions acides ou la transition  $\pi_2 \rightarrow \pi^*$ ou n $\rightarrow \sigma^*$  des fonctions amides ou la superposition de plusieurs de ces effets.

L'ionisation des fonctions acides fait apparaître endessous de 190 nm une contribution positive à l'activité optique du modèle et de l'homopolymère (Fig. 30 et 33) se traduisant par l'amorce d'une bande positive pour le PNMA (Fig. 33) : cela peut s'expliquer par une modification de la transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  des chromophores acides au cours de leur neutralisation.

Ces trois bandes ne sont pas situées aux mêmes endroits pour la NIBA et le PNMA non ionisés : elles sont déplacées d'environ 5 à 8 nm vers les grandes longueurs d'onde pour l'homopolymère.

# 2 - ACTIVITE OPTIQUE DES COPOLYMERES

#### a - Spectres U.V.

Rappelons que le poly N phénylméthacrylamide (PNPMA) et l'acétanilide considéré comme sa molécule modèle présentent entre 300 et 210 nm un maximum d'absorption à 242 nm. Le coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde, dans le méthanol est pour PNPMA et l'acétanilide : $\epsilon_{242}$ =13000 l.mole<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) (voir chapitre I). Ils présentent également une bande d'absorption vers 200 nm ( $\epsilon_{200} = 20200$  l.mole<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> pour PNPMA,  $\epsilon_{200} = 33800$  l.mole<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> pour l'acétanilide) (tableau 8).

solvant produit	acétanilide	PNPMA	P50	PNMA
methanol	$\varepsilon_{200} = 33800$ $\varepsilon_{242} = 13000$	$\varepsilon_{200} = 20200$ $\varepsilon_{242} = 13000$	$\varepsilon_{199} = 13850$ $\varepsilon_{242} = 6500$	$\epsilon_{193} = 4300$
eau			$\varepsilon_{197} = 11400$ $\varepsilon_{240} = 4060$	ε <sub>190</sub> = 5300

#### TABLEAU 8

Caractéristiques des spectres UV de l'acétanilide, du poly N phényl méthacrylamide(PNPMA) de la poly N méthacryloyl L alanine (PNMA) et du copolymère P50 dans l'eau et le méthanol

Les spectres UV des copolymères ont été tracés dans l'eau et le méthanol : tous présentent deux bandes d'absorption : l'une centrée autour de 242 nm correspond à la transition électronique  ${}^{1}L_{a}$  du noyau aromatique, (la composition des copolymères a été déterminée à partir de cette bande et du coefficient d'extinction molaire du PNPMA); l'autre située vers 199 nm est beaucoup plus intense que la bande centrée à 193 nm pour le PNMA (tableau 3) : ceci est dû au fait qu'à l'absorption des fonctions amides et acides, il faut ajouter celle due aux noyaux phényle.

# b - D.O.R.

Les courbes D.O.R. représentent les variations de la rotation molaire

$$[m]_{\lambda} = \frac{\alpha \cdot \overline{M}}{\ell c \ 100}$$

en fonction de  $\lambda$  ( $\overline{M}$  est la masse molaire moyenne d'un résidu, optiquement actif ou non).

Les valeurs de  $\left[m\right]_{\lambda}$  ont été corrigées du facteur de Lorentz (  $3/n^2+2)$  .

Les courbes de D.O.R. obtenues (Fig. 35 et 36) pour les copolymères P24, P38, P50, P63 ressemblent à celles obtenues pour l'homopolymère. Elles sont également normales et complexes. Elles ont la même allure dans l'eau et dans le méthanol alors que les copolymères adoptent des conformations différentes dans ces deux solvants. La structure compacte et la structure étendue ne semblent donc pas influencer à première vue l'activité optique de nos copolymères.

Le pouvoir rotatoire est moins élevé dans le méthanol que dans l'eau, comme pour le PNMA. Cela s'explique également comme nous le verrons plus loin, par un effet Cotton positif vers 222 nm qui est plus intense dans le méthanol que dans l'eau.

Les figures 37 et 38 représentent les variations de [m] à longueur d'onde fixe en fonction de la fraction molaire F des groupes phényle pour les copolymères dans l'eau et le méthanol.

Dans le méthanol, la variation de [m] avec F est non linéaire, contrairement à ce qu'on pouvait attendre pour un









Courbes DOR pour PNMA et les copolymères P50, P38 dans le méthanol : PNMA  $(x \times x)$ , P50 (--), P38 (--).

- 132 -




Variations de [m] = f(F) des copolymères en solution dans l'eau à différentes longueurs d'onde



# FIGURE'38

Variations de [m] = f(F) des copolymères en solution dans le méthanol, à différentes longueurs d'onde

erie.

- 133 -

mélange de deux espèces indépendantes (Matsuzaki et al 1973, Schulz et al 1965, Yamaguchi et al 1971). Des variations non linéaires des propriétés optiques ont déjà été signalées pour d'autres copolymères(Carlini et al 1968, Yamaguchi et al 1970, Yuki et al 1970). Dans la plupart des cas, la non linéarité est expliquée par des effets conformationnels de la chaîne principale ou latérale.

Nous avons vu au chapitre précédent que la structure compacte n'existe pas dans le méthanol. On ne peut donc invoquer de tels effets conformationnels pour expliquer cette variation non linéaire.

Dans le cas de copolymères acide acrylique - N butyl N methacrylamide, la variation non linéaire de l'activité optique en D.O.R. et D.C. a été interprétée en termes de triades faisant intervenir l'interaction d'un chromophore avec ses voisins. De plus une activité optique induite par le chromophore chiral dans le chromophore achiral a été mise en évidence (Braud et Vert, 1975 et 1980). Dans ce cas la non linéarité est d'autant plus marquée qu'on s'approche de la longueur d'onde où est observée l'activité optique induite.

Dans notre cas une activité optique induite dans le chromophore N phenylméthacrylamide a été mise en évidence (voir plus loin). Cela donne naissance à un effet Cotton situé vers 255 nm qui perturbe fortement les courbes de D.O.R. dans le proche visible. C'est pourquoi sur la figure 38 la variation de [m] avec F s'écarte d'autant plus de la linéarité que la longueur d'onde de mesure décroît de 436 à 302 nm. On peut également remarquer pour  $\lambda = 302$  nm, que l'activité optique est maximale pour F = 0,5 c'est-à-dire lorsque chaque résidu N phénylméthacrylamide est entouré en moyenne de deux résidus N méthacryloylalanine.

Dans <u>l'eau</u> la variation de [m] avec F est quasi linéaire pour toutes les longueurs d'onde. Il semble donc que l'on puisse interpréter les variations d'activité optique des copolymères de manière simple par combinaison linéaire de l'activité optique des deux résidus, sans faire intervenir nicles effets de triade, ni l'activité optique induite dans le résidu NPMA comme c'était le cas dans le méthanol.

Dans l'eau, ces copolymères adoptent une structure compacte dans laquelle les résidus hydrophobes NPMA constituent des microphases organiques. Dans ces microphases, les résidus NPMA ne sont plus soumis à l'influence des résidus NMA optiquement actifs et leur activité optique est plus faible. Nous verrons plus loin que le dichroïsme circulaire met en évidence une activité optique induite dans le résidu NPMA plus faible que dans le méthanol mais non nulle. Il y a donc une certaine interaction entre résidus optiquement actifs et résidu NPMA ce qui est normal puisqu'il n'y a pas de ségrégation totale des deux types de résidus dans la structure compacte. En D.C., la bande induite due au résidu NPMA est située à 258 nm dans l'eau au lieu de 255 nm dans le méthanol. En l'absence de structure compacte, son influence sur le pouvoir rotatoire dans l'eau mesuré à 289 nm devrait être encore plus marquée que dans le méthanol.

Il semble donc que l'existence de la structure compacte dansl'eau modifie l'activité optique des copolymères dans le visible. Remarquons que la variation d'activité optique des copolymères ayant une structure compacte "idéale" (avec ségragation totale des deux types de résidus) doit être linéaire comme pour un mélange de deux homopolymères (Yuki et al 1970).

#### c - Dichroïsme circulaire

Les spectres dichroïques des copolymères P14 à P82 dans l'eau et le méthanol sont représentés sur les figures 39 et 40. Globalement, ils montrent les deux bandes présentes dans l'homopolymère PNMA à savoir une bande positive vers 220 nm et une bande négative intense vers 195 nm.

L'intensité des bandes à 220 et 195 nm varie fortement avec la teneur en résidu NPMA : l'intensité de ces bandes décroît fortement en valeur absolue quand F augmente. Cela correspond à la disparition progressive des chromophores acide du résidu NMA, résidu porteur de carbone asymétrique.



Spectres D.C. de PNMA et des copolymères P14, P24, P38, P50 dans l'eau



Spectres D.C. de PNMA et des copolymères P14, P24, P38, P50, P63, P82 dans le méthanol

Les spectres des copolymères se différencient cependant de ceux du PNMA par l'apparition d'une bande négative vers 255 nm.

Dans l'eau l'intensité de cette bande augmente avec F jusqu'à F égal à 0,52 (limite de solubilité); dans le méthanol, son intensité croît jusqu'à F = 0,63 puis redécroît.

Pour P14 dans le méthanol, le bande négative vers 256 nm n'est pas observée, par contre, il existe une bande positive faible vers 265 nm qui apparaît aussi sur le spectre de P14 dans l'eau.

De même dans l'eau, P50 présente une bande supplémentaire (bande l') positive et faible vers 290 nm (tableau 9 + fig. 41) : celle-ci s'amplifie quand les motifs acides sont ionisés.

L'existence de bandes supplémentaires dans les copolymères suggère donc une activité optique induite dans les motifs N phénylméthacrylamide : les transitions électroniques du chromophore amide aromatique contenu dans le motif NPMA deviennent optiquement actives.

Avant d'aller plus loin dans l'interprétation des spectres dichroïques, il est donc nécessaire de rappeler les transitions électroniques des chromophores aromatiques.

Il existe trois transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$ (Jaffe, Orchin 1962, Katz et al 1971) bien définies au-dessus de 175 nm pour les composés aromatiques.

- Pour le benzène, on distingue :

. une transition interdite (L<sub>b</sub>) qui donne naissance à une bande secondaire de faible intensité centrée à 254 nm ( $\varepsilon_{254} = 204$  dans l'eau) constituée de structures fines entre 230 et 270 nm : celles-ci sont sensibles aux effets de solvant et sont diminuées ou même fréquemment détruites en solution dans l'alcool

. deux transitions permises donnant deux bandes d'absorption l'une très forte à 184 nm (<sup>1</sup>B) (  $\varepsilon$  = 47000) et l'autre à 203,5 dans l'eau (  $\varepsilon$  = 7400 (<sup>1</sup>L<sub>a</sub>) appelée bande principale ou primaire.

- 138 -





Spectre D.C. du copolymère P50 à  $\bar{\alpha} = 0$  (----) et à  $\bar{\alpha} = 1$  (----)

$\alpha = 0$	240 197	4057 11400	≈290	+10	258	-450	222	+1200	195	-7000
α 3 1 1	238 ep.	4318 12455	≃280	+40	253	-300	234	+ 180	200	-5000
méthanol	242	6500 13850			255	- 800	222,5	+4000	195	0006-
X en nm; e en l.m	noke-1	1 ; [6	) max	en °cm	2/déci	mole				

Canactéristiques des spectres U.V. et dichroïques de P50

evi-

TABLEAU 9

140 ----

[0] max

 $\prec$ 

[0] max

 $\sim$ 

[0] max

 $\vec{\prec}$ 

[0] max

 $\sim$ 

ω

 $\sim$ 

SOLVANT

BANDE 3

BANDE 2

BANDE

BANDE 1

U.V.

- Pour les <u>benzèmes substitués</u> les bandes subissent un effet bathochrome, plus important quand le substituant est relié au benzème par un atome renfermant un doublet libre tel que N, O, S. D'autre part, l'amplitude de la bande secondaire s'intensifie (tableau 10, Jaffe, Orchin 1962).

Les transitions relatives aux chromophores aromatiques sont influencées par le solvant : la transition  ${}^{1}L_{a}$  est souvent déplacée vers les grandes longueurs d'onde quand on augmente la polarité du solvant, tandis que la transition  ${}^{1}L_{b}$  subit généralement un déplacement inverse (Ungnade 1953, Barel, Glazer 1969).

C <sub>c</sub> H <sub>5</sub> X	bande primaire	( <sup>1</sup> L <sub>a</sub> )	bande secondaire	( <sup>1</sup> <sub>.</sub> L <sub>b</sub> )
X =	λ max (nm) (lmo	<sup>e</sup> max le <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	λ <sub>max</sub>	<sup>e</sup> max
- н	203,5	7400	254	204
- сн <sub>3</sub>	206,5	7000	261	225
- 0 - CH <sub>3</sub>	217	6400	269	1480 .
- <sup>NH</sup> 2	230 Ungnade,195	8600 53	280	1430
– NH – CO – CH <sub>3</sub>	238	L0500	épaulement.	••••

### TABLEAU 10

Absorption des benzènes monosubstitués (dans l'eau)

La transition interdite  ${}^{1}L_{b}$  d'un chromophore aromatique correspond à une faible bande dichroïque :  $\left[\theta\right]_{260} \approx +50$  pour la L phénylalanine à pH acide, $\left[\theta\right]_{260} \approx +100$  pour le L méthyl phénylcarbinol (Fig. 42) (Verbit, 1965). Pour le polycondensat de la L lysine et du disulfochlorure - 1,3 benzène (PLL) et sa molécule modèle la N tosyl L  $\alpha$  alanine (Beaumais, 1978), la transition  ${}^{1}L_{b}$  localisée entre 260 et 290 nm a également une force rotationnelle faible ( $\left[\theta\right]_{max} \approx +200$ ) comme dans le cas des acides aminés portant un groupement aromatique en  $\alpha$  du carbone chiral (Gaffield, Galetto, 1971). L'amplitude de la transition  ${}^{1}L_{b}$ 

- 141 -



## FIGURE 42

Spectre dichroïque du L méthyl phényl carbinol(Verbit, 1965)

est considérablement accrue quand le chromophore aromatique appartient à un polymère rigide adoptant par exemple une conformation hélicoïdale :  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{260} \simeq -1000$  (  $\Delta \varepsilon_{max} = 0,3$ ) pour des motifs styrène inclus dans le copolymère stéréorégulier (R) 3,7 diméthyl l octène/styrène (80-20) (Pino et al 1968, Salvadori 1979) (Fig. 43).

La transition permise  ${}^{1}L_{a}$  se manifeste en D.O.R. par un effet Cotton négatif aux environs de 250 nm pour des copolymères (-) menthylvinylether - arylvinylether (Yuki et al 1970). Pour le copolymère (R)-diméthyl octène/styrène (Pino et al 1968 et Salvadori 1979) dans la région spectrale de la transition  ${}^{1}L_{a}$  on observe (Fig. 43) une petite bande positive à 225 nm ( $[\theta] = + 400, \Delta \varepsilon_{max} + 0,12$ ) et une large bande négative centrée à environ 210 nm ( $[\theta]_{\simeq 210}$  nm  ${}^{1}L_{a}$  est située entre 225 et 245 nm ( $\Delta \varepsilon_{max} \simeq +4000$ ).

- 142 -





Spectre dichroïque du copolymère styrène/(R)-3,7 diméthyl-1 octène (20/80 mol) (Salvadori 1979)

La transition électronique <sup>1</sup>B donne naissance dans le cas de polymères hélicoïdaux a un couplet qui a l'aspect d'un dédoublement excitonique : pour le copolymère (R) 3-7 diméthyl-1-octène/styrène (Fig. 43) la région de plus haute énergie est caractérisée par deux bandes intenses, la première négative ( $\Delta \varepsilon_{195 \text{ nm}} - 19$ ,  $[\theta]=-62700$ ) et la seconde positive ( $\Delta \varepsilon_{188 \text{ nm}} + 11$ ,  $[\theta] =+36300$ ). Le dédoublement absent dans le cas de la molécule modèle (Salvadori 1979) indique l'existence d'interactions électroniques entre les groupes aromatiques le long des macromolécules : interactions favorisées par une structure hélicoïdale.

D'après Salvadori et coll. (1972), qui ont étudié les effets Cotton du chromophore aromatique dans la région 300 - 185 nm à partir d'un modèle le 2-phényl-3, 3 diméthylbutane, les  $\Delta \varepsilon$  pour  $\lambda \simeq$  190 nm (transition <sup>1</sup>B) sont environ 10 fois plus intenses que pour  $\lambda \approx 210 \text{ nm}$  (transition  ${}^{1}\text{L}_{a}$ ) et 100 fois plus intenses que pour  $\lambda \approx 260 \text{ nm}$  (transition  ${}^{1}\text{L}_{b}$ ).

Dans le cas de nos copolymères, on attribue l'apparition des deux effets Cotton, l'un positif et de très faible amplitude, au-delà de 270 nm, l'autre négatif plus important situé autour de 255 nm aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des chromophores aromatiques : la première interdite  $\binom{l_L}{b}$ , la deuxième  $\binom{l_L}{a}$  étant permise et correspondant à la bande primaire désignée dans le tableau 9, cette dernière masquant souvent la première.

L'activité optique induite dans les motifs N phényl méthacrylamide (NPMA) à une longueur d'onde donnée peut être approximativement estimée par la différence :

 $\Delta [\theta]_{\lambda} = \left( \left[ \theta \right]_{\lambda, \text{copo}} - \left[ \theta \right]_{\lambda, \text{PNMA}} \right) \times (1-F)$ 

l-F représentant la fraction de motifs chiraux N méthacryloyl L alanine (NMA).

Cette évaluation de l'activité optique induite n'est qu'approximative car  $\Delta \theta_{\lambda}^{\dagger}$  englobe également les perturbations intervenant dans les chromophores de motifs NMA dues à la pro-ximité des motifs NPMA.

Toutefois les courbes représentant les variations de  $\Delta p_{\lambda}$  en fonction de  $\lambda$  peuvent fournir des renseignements sur la position et l'amplitude des transitions induites.

- <u>Dans l'eau</u>, les courbes tracées pour les copolymères P24, P38, P50 font apparaître (Fig. 44) :

- la bande négative vers 255 nm que l'on a attribuée à la transition  ${}^{l}L_{a}$
- un épaulement positif situé entre 225 et 240 nm
- une bande positive intense centrée à 200 nm pour P50, 208 nm pour P38 et 215 nm pour P24

- 144 -



Variations de  $\Delta[\theta] = ([\theta]_{copo} - [\theta]_{PNMA}) \cdot (1-F)$  des copolymères P24, P38, P50 dans l'eau

- 2 points isodichroïques vers 225 nm et 245 nm

Les trois bandes s'intensifient avec la teneur en motifs N phényl méthacrylamide. La position du maximum de la bande positive se déplace fortement vers les courtes longueurs d'onde lorsque F croît alors que c'est l'inverse pour la bande négative vers 255 nm.

- Dans le méthanol, les courbes tracées pour P24, P38 et P50 (Fig.45) diffèrent des précédentes. Vers 220 nm on observe une bande négative assez peu sensible à la teneur en motifs NPMA alors que dans l'eau,  $\Delta \theta$  est positif.

Si ces bandes traduisent l'activité optique induite dans les motifs N phénylméthacrylamide il est probable que :

- la bande négative dans la région de 255 nm soit relative à la transition permise  ${}^{1}L_{2}$ 

- la bande positive et plus intense située vers 195 nm dans le méthanol ou entre 200 et 220 nm dans l'eau se rapporte à la transition  ${}^{1}$ B.

- l'épaulement positif vers 230 nm dans l'eau et la bande négative vers 220 nm dans le méthanol peuvent traduire une transition induite dans le chromophore amide des motifs NPMA  $(\pi_1 \rightarrow \pi^{\pm} \text{ probablement})$ . Une induction d'activité optique au niveau des chromophores aromatiques d'unités monomères achirales a déjà été observée pour :

. des copolymères coisotactiques de (R)-3,7 diméthyll-octène/styrène (Pino et al 1968), /orthométhylstyrène (Ciardelli et al 1972), / $\alpha$  vinylnaphtalène (Ciardelli et al 1975)

. des copolymères de (-)menthylvinylether/benzylvinylether/paraphenylvinylether (Yuki et al 1970)

. des copolymères (+) N bornylmaléimide et de styrène (Yamaguchi et al 1970).

- 146 -



Variations de  $\Delta[\theta] = \left[ \begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{copo} - \begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{PNMA} \right] \cdot (1-F)$  des copolymères P24, P38, P50 dans le méthanol

L'induction d'activité optique dans des unités achirales est souvent favorisée par une conformation stéréorégulière (Carlini et al 1968, Salvadori 1979) mais on a montré plus récemment que ce phénomène pouvait se produire également dans des copolymères statistiques non stéréoréguliers (Sato et al 1978, Braud et Vert 1980). Pour ces copolymères où l'on devrait s'attendre à une variation linéaire des propriétés chiroptiques en fonction de la composition (Matsuzaki et al 1973, Schultz et Kaizer 1965, Yamaguchi et al 1971) on a remarqué dans certains cas une déviation à la linéarité (Villiers et al 1979, Sato et al 1978, Braud et Vert 1980, Vert 1972) . Cette anomalie s'explique par un effet de voisinage des motifs chiraux qui perturbent les chromophores symétriques en les rendant optiquement actifs.

Pour nos copolymères, on observe également que, pour les trois principales bandes (1 - 2 - 3), les courbes représentant les variations de  $[\theta]_{max}$   $([\theta]_{255}, [\theta]_{222}, [\theta]_{195})$  à longueur d'onde fixe en fonction de la composition ne sont pas linéaires (Fig. 46, 47, 48).



FIGURE 46 Variations de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{255} = f(F)$  des copolymères dans l'eau (0) et dans le méthanol ( $\bullet$ )

- 148 -



FIGURE 47

Variations de  $[\theta]_{222} = f(F)$  des copolymères dans l'eau (0) et dans le méthanol ( $\bullet$ )

- 149 -





Remarque : les ellipticités sont exprimées en terme de masse moyenne d'un résidu comme cela est fait généralement pour les macromolécules possédant des motifs de nature différente telles les protéines (Urnes, Doty 1961). Tous les motifs (chiraux et achiraux) de la macromolécule sont alors considérés comme espèces optiquement actives : l'ellipticité molaire n'est pas constante elle doit théoriquement décroître linéairement (si les motifs sont indépendants et s'il n'existe aucun effet de conformation) quand la proportion de motifs achiraux augmente.

Quand  $[\theta]$  est exprimé en fonction de la masse du motif chiral, il doit être en principe constant.

Les variations non linéaires de  $[\theta]$  et de [m] avec la teneur en motif N phénylméthacrylamide peuvent provenir soit de la modification des effets Cotton des chromophores amide et acide des motifs NMA par les groupes phényle soit de l'induction d'activité optique au niveau des chromophores aromatiques des motifs NPMA par les centres chiraux.

• La non linéarité de  $[\theta]_{255} = f(F)$  (Fig. 46) peut s'expliquer par la superposition des deux transitions induites  ${}^{l}L_{a}$  et  ${}^{l}L_{b}$  de chromophores aromatiques et de la transition  $n \rightarrow \pi^{*}$  des fonctions amides; la transition permise  ${}^{l}L_{a}$  correspondant à l'absorption à 242 nm en UV étant prédominante.

Dans le méthanol, en valeur absolue, cette activité optique induite croît avec le pourcentage en motifs NPMA (Fig. 46) jusqu'à F ~ 0,62 puis décroît. Quand on dépasse F ~ 0,62 l'environnement asymétrique créé par les motifs NMA devient moins important (1 NMA pour 2 NPMA environ). Cela signifie donc que l'activité optique induite est maximale quand chaque motif NPMA a en moyenne un seul voisin inducteur NMA. Le résultat est surprenant. En effet on aurait pu penser que l'activité optique induite serait maximale lorsqu'un groupe phénylméthacrylamide a non pas un mais deux voisins optiquement actifs en moyenne. Cependant ce résultat est en accord avec les observations de Pino et Ciardelli qui observent une augmentation de l'activité optique induite lorsque les interactions entre chromophores augmentent (polymères stéréoréquliers). Dans notre cas il est évident que les interactions entre chromophores CO-NH-Paugmentent lorsque F croît.

<u>Dans l'eau</u>, en valeur absolue, l'intensité de la bande à 255 nm croît avec la teneur en NPMA jusqu'à F = 0,5. Au-delà, les solutions aqueuses de copolymères sont troubles et ne permettent pas une étude optique.

• Dans l'eau, les valeurs de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{222}$  toujours supérieures aux valeurs calculées en supposant une relation linéaire (fig. 47) s'expliquent par la superposition aux effets Cotton existant dans PNMA des deux effets Cotton positifs induits (<sup>1</sup>B,  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$ amide) La transition .<sup>1</sup>B des noyaux aromatiques est relativement mal connue. Pour le benzène elle est située à 184 nm dans l'eau. Si on suppose que l'effet des substituants sur la position de cette bande est du même ordre de grandeur que pour les transitions  ${}^{1}L_{a}$  et  ${}^{1}L_{b}$  (déplacement bathochrome de 38 nm par rapport au benzène), la transition  ${}^{1}B$  pour un noyau aromatique substitué par un groupe amide devrait être situé vers 220 nm dans l'eau.

D'après les courbes de la figure 44 représentant les variations de  $\Delta$  en fonction de  $\lambda$ , nous avons situé la transition <sup>1</sup>B entre 200 et 220 nm : celle-ci apporte une contribution positive à l'activité optique des copolymères.

Il est donc raisonnable de penser que cette transition contribue à la non linéarité de la courbe  $\left[\theta\right]_{222} = f(\lambda)$ .

<u>Dans le méthanol</u>  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{222}$  est toujours inférieur à la variation linéaire (fig. 47) : ce résultat est en accord avec la bande négative vers 220 nm sur la courbe  $\Delta[\theta] = f(\lambda)$  (fig. 45), que l'on a attribuée à la transition induite  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  du chromophore amide aromatique. Dans ce solvant, la transition induite <sup>1</sup>B (traduite par une bande positive intense sur la figure 45) se situant vers 195 nm perturbe peu l'activité optique vers 220 nm. Par contre elle contribue à augmenter l'ellipticité molaire des copolymères et explique l'allure de la courbe représentant les variations de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{195}$  en fonction de la teneur en motifs N phényl méthacrylamide ( $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{195} = f(F)$ , fig. 48).

La courbe  $\left[\theta\right]_{195} = f(F)$  relative aux copolymères dans <u>l'eau</u> est une droite et l'activité optique induite est quasi nulle vers 195 nm ( $\Delta [\theta] \sim 0$  fig. 44). Ces résultats confirment le fait que dans l'eau les transitions induites des chromophores phényle et amide des motifs NPMA se situent à des longueurs d'onde supérieures.

Nous venons donc de mettre en évidence dans nos copolymères une activité optique induite dans les chromophores aromatiques et amides aromatiques. Nous pensons que celle-ci est due à l'environnement asymétrique créé par le carbone asymétrique des motifs NMA. L'activité optique induite est bien décelée dans la zone d'absorption de 255 nm; par contre elle est masquée par les autres effets COTTON des chromophores acides et amides autour de 222 et 195 nm. Nous l'avons cependant évoquée pour expliquer les variations non linéaires des propriétés chiroptiques en fonction de la composition.

On peut résumer ainsi l'ensemble des transitions suggérées pour les copolymères dans le domaine 190 - 280 nm.

- . transition  ${}^{1}L_{b}$  du chromophore aromatique,faiblement positive vers 265 290 nm.
- . transition  $n \rightarrow \pi^{\bigstar}$  du chromophore amide négative vers 240 260 nm.
- . transition  ${}^{1}L_{a}$  du chromophore aromatique, négative vers 242 nm.
- . transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  du chromophore amide positive vers 222 nm
- . transition  $n \rightarrow \pi^*$  du chromophore acide (négative) vers 210 nm. L'ionisation des fonctions acides amplifie la transition qui se traduit par un effet COTTON de plus en plus négatif.
- transition <sup>1</sup>B du chromophore aromatique positive, vers
   220 nm dans l'eau et vers 195 200 nm dans le méthanol.
- . transitions  $\pi_2 \rightarrow \pi^*$  du chromophore amide,  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  du chromophore acide, négatives, vers 190 nm. L'ionisation des fonctions acides apporte une contribution positive à la transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  acide.

Il aurait été intéressant de pouvoir déconvoluer en courbes élémentaires les courbes globales de D.C. mesurées : ceci aurait permis d'identifier plus précisément les transitions électroniques optiquement actives (en localisation, en signe, en amplitude de la force rotationnelle qui leur est liée). Cependant la résolution d'un spectre dichroïque en composantes significatives est comme le souligne Tinocco (1973 ) très difficile, ne serait ce qu'à cause des compensations nombreuses entre contributions positives et négatives. Les forces rotationnelles ainsi déduites sont quelque peu arbitraires. Dans le cas de nos copolymères où manifestement de nombreuses bandes se superposent, la déconvolution s'avérait très difficile.

Toutes les propriétés optiques semblent pouvoir être interprétées sans faire intervenir l'existence de la structure compacte sauf pour la variation du pouvoir rotatoire avec la composition des copolymères dans l'eau.

## 3 - RELATION ENTRE L'ACTIVITE DES COPOLYMERES ET

#### LEUR CONFORMATION

L'objet de cette partie est d'examiner si la transition conformationnelle état compact → état étiré mise en évidence pour les copolymères P19 à P63 se traduit par des modifications de l'activité optique.

Nous avons montré précédemment que la transition peut être induite par addition de solvant organique ou par ionisation des fonctions acides portées par les chaînes latérales des copolymères.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution des propriétés chiroptiques du copolymère P50 en fonction de la quantité de méthanol ajouté à une solution aqueuse de ce copolymère. Une étude parallèle a été faite sur l'homopolymère (PNMA) qui ne subit pas de transition conformationnelle.

Nous avons ensuite suivi l'évolution de l'activité optique de P50, du PNMA et NIBA au cours de leur neutralisation.

# 3.A.- ETUDE DICHROIQUE DE P50 ET DU PNMA DANS DES MELANGES EAU-METHANOL

La structure compacte du copolymère P50 existant dans l'eau est complètement détruite dans un mélange eau méthanol (43 % - 57 %). Cependant les spectres dichroïques de P50 dans l'eau et dans le méthanol ont la même allure, seule l'amplitude des bandes dichroïques change (Figs. 49, 50)

La figure 49 représente les variations de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{220}$  en fonction du pourcentage de méthanol pour le PNMA et le copolymère P50.Compte tenu des domaines d'erreur sur  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}$  on observe pour les deux polymères une croissance monotone de l'ellipticité alors que pour P50 on aurait pu s'attendre à une discontinuité traduisant la transition conformationnelle.



FIGURE 49



Variations de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{255}= \delta$  ( % méthanol) pour l'ecopolymère P50 en solution dans des mélanges eau - méthanol

Les variations de  $\left[\theta\right]_{255}$  pour P50 (fig. 50) en fonction de la composition du solvant ne reflète pas non plus la transition état compact  $\rightarrow$  état étiré.

Nous pouvons donc conclure que l'activité optique de P50 n'est pas sensible aux changements de conformation induits par l'addition de méthanol.

# 3.B.- INFLUENCE DE L'IONISATION SUR L'ACTIVITE OPTIQUE DE NIBA, PNMA ET P50

L'étude potentiométrique effectuée sur le copolymère P50 a révélé l'existence d'une transition conformationnelle "état compact"  $\rightarrow$  "état étiré" par ionisation des fonctions acides entre  $\overline{\alpha} = 0,3$  et  $\overline{\alpha} = 0,7$ .

L'objet de cette étude est de voir si le changement de conformation de P50 induit par le pH se manifeste sur les propriétés chiroptiques du copolymère. Afin de discerner les variations d'activité optique dues aux changements des chromophores durant l'ionisation et celles d'origine conformationnelle une étude parallèle a été effectuée sur la molécule modèle et sur l'homopolymère PNMA qui ne subit qu'une extension de chaîne au cours de la neutralisation des fonctions acides.

Les courbes dichroïques du modèle de l'homopolymère et du copolymère P50 à différents degrés de neutralisation sont présentées sur les figures 51, 52, 53.

On constate que l'ionisation des fonctions acides provoque :

- un fort déplacement bathochrome de la bande située autour de 220 nm qui est de 17,5 nm pour le modèle, 7 nm pour le PNMA et 17 nm pour P50.

- un déplacement toujours vers le rouge, mais beaucoup plus faible (environ de 5 nm) du maximum de la bande négative vers 190 nm

- une diminution de l'amplitude de la bande à 255 nm pour P50, et de la bande positive dans la région de 220 nm pour P50, le PNMA et le modèle.

- 157 -



Spectres D.C. de NIBA à différents degrés de neutralisation  $\bar{\alpha}$ 

	$\bar{\alpha} = 0$
<del>-3</del>	$\overline{\alpha}$ = 0,15
	$\overline{\alpha} = 0.5$
<del>-00-</del>	$\overline{\alpha}$ = 0.8
	$\overline{\alpha} = 1$



Spectres D.C. de PNMA à différents  $\bar{\alpha}$  (  $\bar{\alpha}$  = 0,  $\bar{\alpha}$  = 0.26,  $\bar{\alpha}$  = 0,55,  $\bar{\alpha}$  = 0,76,  $\bar{\alpha}$  = 1,06)



 $\overrightarrow{\alpha} = 0$  = 0,1 = 0,2 = 0,3 = 0,3 = 0,5 = 1

- 160 -

~



- 161 -

.

- pour la bande située vers 195 nm on constate également qu'elle diminue pour le modèle et P50,par contre elle s'intensifie pour le PNMA.

L'ionisation des fonctions acides perturbe avant tout les transitions électroniques de ces chromophores.

Les courbes représentant la différence d'activité optique entre la molécule (modèle, homopolymère ou copolymère) à un certain degré de neutralisation  $\overline{\alpha}$  et cette même molécule à  $\overline{\alpha} = 0$ , en fonction de  $\lambda$ , permettent de déceler les domaines où l'effet d'ionisation est maximum et par suite permet de situer les transitions électroniques perturbées par l'ionisation.

Les figures 54, 55, 56 représentent les variations de  $\Delta[\theta] = \begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix} = f(\lambda) \text{ pour NIBA, PNMA et P50. } \Delta[\theta] \text{ est}$ maximale vers 205 nm pour NIBA, 210 nm pour le PNMA et 217 nm
pour P50 : ces résultats confirment la présence d'une transition  $n \rightarrow \pi^*$  des chromophores acides, dans cette région. L'ionisation doit perturber également la transition  $\pi_1 \rightarrow \pi^*$  des groupes acides en-dessous de 190 nm : ce qui se traduit sur les courbes par l'amorce d'une bande positive intense.

Evolution de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}$  à  $\lambda$  fixe en fonction de  $\alpha$ 

Sur les figures 57, 58, 59 représentant les variations de [ $\theta$ ] à  $\lambda$  = 255 nm, 220 nm, 195 nm en fonction de  $\overline{\alpha}$  pour NIBA, PNMA et P50 on constate :

• pour le modèle

- une décroissance linéaire de  $\left[\theta\right]_{220}$  au cours de la neutralisation (fig. 58) ; le point correspondant à  $\overline{\alpha} = 0$  s'écarte de la linéarité à cause de l'autoionisation importante : après correction de l'autoionisation on obtient une variation parfaitement linéaire.

- une croissance linéaire de  $\left[\theta\right]_{195}$  en fonction de  $\overline{\alpha}$  (fig. 59).

Cette linéarité est normale et s'explique par le fait que lorsque les molécules sont indépendantes (comme c'est le cas pour le modèle), la loi d'additivité des ellipticités des molécules ionisées et non ionisées s'applique alors que dans les







Variations de  $\Delta[\theta] = [\theta]_{\overline{\alpha}} - [\theta]_{\overline{\alpha}=0} = f(\lambda)$  pour PNMA





FIGURE 56 Variations de  $\Delta[\theta] = [\theta]_{\overline{\alpha}} - [\theta]_{\overline{\alpha}=0} = f(\lambda)$  pour P50



- 166 -



-



- 168 -
polymères, les motifs à ioniser subissent l'influence des voisins ayant déjà été ionisés et l'ellipticité dépend alors du degré de neutralisation du polymère (Morawetz, (1965); Vert, Selegny (1971) ; Vert (1974)).

On constate effectivement pour le PNMA et P50 des variations régulières de  $\left[\theta\right]_{220}$ , croissantes ou décroissantes, mais non linéaires entre  $\overline{\alpha} = 0$  et  $\overline{\alpha} = 1$  (fig. 57).

Pour P50, aucune discontinuité n'apparaît sur les courbes  $\left[\theta\right] = f(\overline{\alpha})$  (fig. 57, 58, 59) à  $\lambda = 195$  nm, 220 nm et 255 nm dans la région de la transition ( $\overline{\alpha} = 0, 3 - \overline{\alpha} = 0, 7$ ).

De plus, les valeurs de  $[\theta]$ , obtenues en ajoutant de la soude en excès, restent égales à celle trouvée pour  $\overline{\alpha} = 1$  (fig. 57, 58, 59).

Ces résultats montrent que le passage d'un état compact à un état étiré (transition conformationnelle de P50 induite par le pH) ne se manifeste pas par des changements d'activité optique comme c'est le cas lors de la transition hélice  $\rightarrow$  chaîne des polypeptides et des protéines. Les variations d'activité optique au cours de la neutralisation ont donc essentiellement pour origine la perturbation des chromophores. Des résultats semblables ont été trouvés pour des copolymères N-\$ec. butyl)-N-méthylacrylamide - acide acrylique (Braud, Vert, 1978) et pour un polycondensat de la L lysine et du disulfochlorure - 1 - 3 - benzène (PLL) (Beaumais 1978).

Par ailleurs, l'addition d'un excès d'ions Na<sup>+</sup> lorsque la neutralisation est terminée ne provoque pas de changement d'activité optique, bien que les dimensions moyennes des polymères diminuent (diminution de l'effet polyélectrolyte par effet d'écran). Là encore, les changements conformationnels ne semblent pas avoir d'influence notable sur l'activité optique.

#### CONCLUSION

Il ressort de cette étude que l'interprétation des spectres dichroïques et particulièrement l'attribution des bandes est complexe : en effet le modèle et l'homopolymère possédant les deux chromophores acide et amide peuvent donner naissance à 6 transitions  $(n^{\rightarrow}\pi^{*}, \pi_{1}^{\rightarrow}\pi^{*}, \pi_{2}^{\rightarrow}\pi^{*}, n^{\rightarrow}\sigma^{*}$  du chromophore amide et  $n^{\rightarrow}\pi^{*}, \pi_{1}^{\rightarrow}\pi^{*}$  du chromophore acide); il s'y ajoute pour les copolymères les trois transitions  ${}^{1}L_{a}, {}^{1}L_{b}, {}^{1}B$  du chromophore phényle.

L'influence de la nature du solvant et de l'ionisation des fonctions acides sur l'activité optique de la molécule modèle nous a cependant aidé à déterminer les principales transitions optiquement actives.

L'activité optique du PNMA s'interprète assez bien en ne faisant intervenir que l'activité optique des chromophores acide et amide.

Pour les copolymères, une induction d'activité optique au niveau du groupe amide aromatique du monomère achiral a été évoquée : elle se manifeste par l'apparition d'une bande dichroïque vers 255 nm relative à une transition  $\pi \rightarrow \pi^{\ddagger}$  du chromophore aromatique et par des variations non linéaires de [ $\theta$ ] à  $\lambda$  constante avec la composition des copolymères.

Les variations d'activité optique du copolymère P50 durant sa neutralisation ressemblent à celles de l'homopolymère qui ne subit pas de transition conformationnelle induite par le pH.

Les variations non linéaires de  $\left[\theta\right]_{\lambda}$  en fonction de  $\overline{\alpha}$ pour P50 et le PNMA peuvent être considérées comme reflétant des effets de voisinage : en effet, pour le modèle  $\left[\theta\right]_{\lambda}$  décroît linéairement avec  $\overline{\alpha}$ .

Il en ressort que la transition conformationnelle état compact → état étiré induite par ionisation des fonctions acides n'apparaît pas de manière particulière.

Il en est de même pour la transition induite par l'addition de méthanol :  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{\lambda}$  varie de façon monotone avec le pourcentage de méthanol, pour P50 et le PNMA.

Les variations d'activité optique observées dans les cas ici étudiés ne sont que d'ordre chromophorique (perturbation des chromophores par ionisation ou changement de solvant).

#### - 171 -

#### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

BAREL A.O., GLAZER A.N., Biopolymers 7 275 (1969). BEAUMAIS J., FENYO J.C., MÜLLER G., J. Polym. Sci., Polym. chem. ed. 13 2305 (1975). BEAUMAIS J., Thèse de doctorat, Rouen (1978). BRAUD C., VERT M., Polymer 16 115 (1975). BRAUD C., Thèse de doctorat, Rouen (1976). BRAUD C., VERT M., Israel J. chem. 15 39 (1976/77). BRAUD C., VERT M., Macromolecules 11 448 (1978). BRAUD C., VERT M., Polymer Journal 12 nº 11 785 (1980). BURAVOY A., J. chem. Soc. 1177 (1939). CARLINI C., CIARDELLI F., PINO P., Makrom. chem. 119 244 (1968). CIARDELLI F., SALVADORI P., CARLINI C., CHIELLINI E., J. Am. Chem. Soc. 94 6536 (1972). CIARDELLI F., SALVADORI P., CARLINI C., MENICAGLI R., LARDICCI L., Tetrahedron letters 1779 (1975). CLOSSON W.D., HAUG P., J. Am. chem. Soc. 86 2384 (1964). FASMAN G.D. "Poly-a-amino acids. Proteins-models for conformational studies" M. Dekker Inc., New-York (1967). GAFFIELD W., GALETTO W.G., Tetrahedron letters 27 915 (1971). GRATZER W.B., "poly-a-amino acids + Proteins-models for conformational studies" Ed. G.D. Fasman, M. Dekker Inc., New-York (1967) p. 177. HUGUET J., VERT M., Eur. polym. J. 12 469 (1976). JAFFE H.H., ORCHIN M., "Theory and applications of Ultraviolet Spectroscopy", Wiley and Sons, New-York (1962), p. 180. LISTOWSKY I., AVIGAD G., ENGLARD S., J. org. chem. 35 1080 (1970). LOWRY T.M., "Optical Rotatory power" Longmans green, Londres (1935).

Mc CONNEL H., J. chem. Phys. 20 700 (1952). MATSUZAKI K., SUGAMOTO T., Makrom. chem. 164 127 (1973). MORAWETZ H., "Macromolecules in Solution", Inters. Publ., New York, High Polymers, 21 241 (1965). MOSCOWITZ A., "O.R.D. Application to organic chemistry", Ed. C.D. Djerassi Mc Graw Hill, New York (1960), chap. 12, 150. 2297 (1967). NIELSEN E.B., SCHELLMAN J.A., J. Phys. chem. 71 OVERBERGER C.G., SHIMOKAWA Y., Macromolecules 4 718 (1971). PETERSON D.L., SIMPSON W.T., J. Am. chem. Soc. 79 2375 (1957). PINO P., CARLINI C., CHIELLINI E., CIARDELLI F., SALVADORI P., J. Am. chem. Soc. 90 5025 (1968). PINO P., CIARDELLI F., ZANDOMENEGHI M., Ann. Rev. Phys. chem. 21 561 (1970). SALVADORI P., LARDICCI L., MENICAGLI R., BERTUCCI C., J. Am. chem. Soc. 94 8598 (1972). SALVADORI P., "Optically active polymers" vol. 5 ed. par E. Selegny, publ. D. Reidel comp., p. 225 (1979). SATO T., KADOWAKI T., TAKEDA H., OTSU T., J. Macromol. Sci. chem A 12 1225 (1978). SCHELLMAN J.A., NIELSEN E.B., "Conformation of biopolymers", G.M. Ramachandran, Ac. Press, London N. York (1967). J. phys. chem. 71 2297 (1967). SCHULZ R.C., KAIZER E., Makrom. chem. 86 80 (1965). TINOCCO I., Optical rotatory dispersion and circular dichroïsm" Eds. F. Ciardelli and P. Salvadori, Heyden and Son LTD (London) (1973). UNGNADE H.E., J. Am. chem. Soc. 75 432 (1953). URNES P., DOTY P., Adv. protein chem. 16 401 (1961). URRY D.W., J. phys. Chem. 72 3035 (1968).

VERT M., SELEGNY E., Eur. polym. J. <u>7</u>, 1321 (1971).
VERT M., Eur. poßym. J. <u>8</u> 513 (1972).
VERT M., "Polyelectrolytes", Ed. E. Selegny, D. Reidel Pub. Company, Dordrecht (1974) p. 347.
VILLIERS C., BRAUD C., VERT M., CHIELLINI E., MARCHETTI M., Eur. polym. J. <u>14</u> 211 (1978).
VILLIERS C., BRAUD C., VERT M., CHIELLINI E., Macromolecules <u>12</u> 103 (1979).
VAMAGUCHI H., MINOURA Y., J. Polym. Sci. <u>A1,8</u> 1467 (1970).
VAMAGUCHI H., VENO H., MINOURA Y., J. Polym. Sci. <u>A1,9</u> 897 (1971).

VERBIT L., J. Am. chem. Soc. <u>87</u>, 1617 (1965).

YUKI H., OHTA K., YAJIMA N., Polym. J. 1 164 (1970).

## CONCLUSION

Le but de notre travail était d'apporter une contribution à l'étude de la relation entre l'activité optique et le comportement conformationnel de polyélectrolytes stéréoirréguliers.

Pour atteindre ce but, une série de copolymères optiquement actifs à hydrophobie variable : N-méthacryloyl-Lalanine-co-N phényl méthacrylamide et l'homopoly(N-methacryloyl-L-alanine) ont été synthétisés radicalairement et caractérisés par I.R., U.V., conductimétrie.

Les polymères, étant donné leur mode de préparation, ont été considérés comme atactiques et ne présentant pas de structure secondaire régulière.

Les valeurs des rapports de copolymérisation déterminés par la méthode de Mayo et Lewis ( $r_A = 0,78 \pm 0,06$ ,  $r_B = 0,48 \pm 0,17$ ) nous ont permis de supposer une répartition statistique des motifs A (NMA) et B (NPMA).

Du point de vue conformationnel, l'homopolymère PNMA a un comportement "normal" de polyélectrolyte : au cours de la neutralisation des fonctions acides la chaîne macromoléculaire subit une extension due aux répulsions électrostatiques.

Par contre une transition conformationnelle du type conformation compacte → conformation étendue induite par élévation du pH ou par addition de solvant organique à l'eau a été détectée pour les copolymères renfermant plus de 15 % de motifs N phénylméthacrylamide (il s'agit des copolymères P19, P24, P38, P50, P63).

Les méthodes classiques (potentiométrie, conductimétrie, viscosimétrie, spectrophotométrie U.V., microcalorimétrie) ont mis en évidence cette transition.

Les principaux résultats obtenus à partir de ces différentes méthodes :

- augmentation de l'enthalpie libre de transition  $\Delta G_t$  avec la teneur en motifs N phénylméthacrylamide

- destruction de la conformation compacte par addition de solvant organique

- hypochromisme (6 %)des noyaux phényle du copolymère P50 dans la conformation compacte

- enthalpie de dissociation de P50 dans "l'état compact", voisine de celle de l'homopolymère PNMA

suggèrent la stabilisation de l'"état compact" par des interactions non ioniques de type hydrophobe entre groupes phényle et la présence d'une microphase organique constituée par les groupes aromatiques.

Cette transition n'apparaît pas de manière particulière dans l'étude des propriétés chiroptiques :

. les courbes représentatives des variations de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}_{\lambda}$ avec  $\overline{\alpha}$  pour le copolymère P50 et l'homopolymère PNMA ont la même allure; aucune variation "anormale" de l'activité optique n'apparaît dans la zone de transition (0,30 <  $\overline{\alpha}$  < 0,70).

. les variations de  $\left[\theta\right]_{220}$  et  $\left[\theta\right]_{255}$  avec le pourcentage de méthanol sont continues, la transition induite par ce solvant n'apparaît pas.

Les variations non linéaires des courbes  $\left[\theta\right]_{\lambda} = f(\overline{\alpha})$ ont été interprétées par des effets de voisinage dus à l'enchaînement des motifs monomères; pour la molécule modèle NIBA ne subissant pas l'effet de chaîne macromoléculaire  $\left[\theta\right]_{\lambda}$  varie linéairement avec  $\overline{\alpha}$ .

Les variations d'activité optique observées au cours de l'ionisation ont donc essentiellement pour origine la perturbation des chromophores.

Ces résultats confirment ceux trouvés pour les copolymères acide acrylique-N-(sec butyl)-N méthylacrylamide (Braud, Vert 1978), le polycondensat de la L lysine et du disulfochlorure-1-3 benzène PLL (Beaumais 1975), et les copolymères alternés acide maléique - alkylvinylether (Villiers et al 1979).

Une activité optique induite apparaît dans le chromophore amide aromatique du monomère achiral; elle est décelée par l'apparition :

- d'une bande dichroïque négative vers 255 nm que l'on a attribuée à la transition permise  ${}^{1}L_{A}$  du chromophore aromatique.

- d'un très faible effet Cotton positif, au-delà de 270 nm, pour les copolymères dans l'eau : il a été attribué à la transition  ${}^{1}L_{p}$ .

La seconde transition permise <sup>1</sup>B des chromophores aromatiques a été supposée être située vers 195 nm pour les copolymères dans le méthanol et entre 200 et 220 nm pour les copolymères dans l'eau.

Les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$  relatives au chromophore amide aromatique ont également été évoquées.

La superposition de ces effets Cotton induits aux effets Cotton des chromophores acides et amides des motifs N-méthacryloyl-L-alanine a permis d'expliquer la non linéarité de  $\begin{bmatrix} \theta \end{bmatrix}$ , à  $\lambda$  constante, avec la composition des copolymères.

On peut remarquer que l'effet Cotton négatif induit vers 255 nm n'est pas très différent dans l'eau et dans le méthanol alors que les copolymères adoptent des conformations différentes dans ces 2 solvants : les faibles variations observées (intensité et position de la bande dichroïque) peuvent s'expliquer par la sensibilité des chromophores aromatiques au solvant (Tsuboyama et al 1968, Beaumais et al 1973).

Les différentes conformations (Vert et al 1971) que peuvent adopter des polyélectrolytes stéréoirréguliers en solution ne semblent donc pas influencer l'induction d'activité optique.

Le groupe amide aromatique rendu optiquement actif par l'environnement asymétrique de motifs NMA n'a pas simplifié l'identification des spectres dichroïques des copolymères : aux 6 transitions électroniques relatives aux chromophores acide et amide des motifs NMA ( $n \rightarrow \pi^{*}$ ,  $\pi_{1} \rightarrow \pi^{*}$ ,  $\pi_{2} \rightarrow \pi^{*}$ ,  $n \rightarrow \sigma^{*}$  du chromophore amide,  $n \rightarrow \pi^{*}$ ,  $\pi_{1} \rightarrow \pi^{*}$  du chromophore acide). s'ajoutent 7 autres transitions relatives au groupe amide aromatique ( ${}^{1}L_{B}$ ,  ${}^{1}L_{A}$ ,  ${}^{1}B$  du chromophore benzène,  $n \rightarrow \pi^{*}$ ,  $\pi_{1} \rightarrow \pi^{*}$ ,  $\pi_{2} \rightarrow \pi^{*}$  $n \rightarrow \sigma^{*}$  du chromophore amide).

Un développement de l'ensemble de ce travail peut se concevoir dans d'autres directions. Des propriétés physicochimiques telles que la complexation par des cations de métaux

- 177 -

de transition peuvent être étudiées. D'autre part, ces macromolécules peuvent présenter un intérêt comme modèles de réactions biochimiques.

BEAUMAIS J., VERT M., SELEGNY E., Makromol. Chem., <u>165</u> 17 (1973).

BEAUMAIS J., Thèse de Doctorat, Rouen (1978).

BRAUD C., VERT M., Macromolecules 11 nº 3 448 (1978).

TSUBOYAMA S., YANAGITA M., J. P. Polym. Sci., <u>C,23</u> 775 (1968).

VERT M., SELEGNY E., Bull. Soc. Chim. France <u>8</u> 3275 (1968). VILLIERS C., BRAUD C., VERT M., CHIELLINI E., Macromolecules, 12 n° 1 103 (1979).

# PARTIE EXPERIMENTALE

#### SYNTHESE DES ECHANTILLONS ETUDIES

#### - N-methacryloyl-L-alanine (NMA)

La L alanine (Merk, 99 % de pureté) et le chlorure de methacroyle (Fluka, 98 % de pureté, contenant 0,01 % en poids de ditertiobutyl p crésol) ont été utilisés sans purification.

Une demi-mole de L-alanine (44,5 g) est tout d'abord transformée en sel de sodium par addition de 1/2 mole (20 g) de soude et 100 ml d'eau, puis refroidie dans la glace pilée.

Une demi-mole (52 g) de chlorure de méthacroyle et 1/2 mole de soude sont ensuite ajoutées simultanément et sous forte agitation à la solution du sel de sodium de L alanine.

En fin de réaction le mélange est acidifié jusqu'à pH = 1,5 - 2 avec HCl 6 N puis la N méthacryloylalanine est extraite avec l'acétate d'éthyle et recristallisée.

Le rendement de la réaction est de 50 %. Point de fusion =  $130^{\circ}$ C,  $[\alpha]_{546nm}^{20^{\circ}}$ C = - 41° (lit.  $[\alpha]_{546nm}^{20^{\circ}}$ C = - 37° - N-phenyl methacrylamide (NPMA)

Le NPMA est obtenu par addition à - 5°C de 1 mole de chlorure de méthacroyle (104,5 g) à une solution de 2 moles d'aniline (186 g) dans 300 ml de benzène. Après filtration du chlorhydrate d'aniline et évaporation du benzène, le NPMA est extrait avec l'éthanol et recristallisé (rendement : 92 %).

Point de fusion : 85°C

NPMA est insoluble dans l'eau mais soluble dans le méthanol et le diméthylsulfoxide.

- N\_isobutyryl-L-alanine (NIBA)

Le mode opératoire utilisé pour préparer la N-méthacryloyl-L-alanine a été suivi pour préparer la molécule modèle de l'unité de répétition de la poly(N méthacryloyl-L-alanine) 1/8 mole de chlorure d'isobutyryle(13,3 g) et 1/8 mole de soude (25 ml de soude 5 N) sont ajoutés sous forte agitation à une solution de sel de sodium de la L alanine (1/8 mole de L alanine 11,125 g + 25 ml soude 5 N).

La réaction a lieu dans la glace

Le composé obtenu est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.

Son point de fusion est égal à 154°C.

## - poly(N-méthacryloyl-L-alanine) PNMA

La polymérisation a été effectuée sous vide à 65°C pendant 24 h en utilisant un mélange de 4 g de monomère, 25 ml de dioxanne et 20 mg d'AIBN.

Avant polymérisation, la solution introduite dans un ballon préscellé a été dégazée par plusieurs cycles de refroidissement dans l'air liquide et de réchauffages successifs.

Le PNMA précipite dans le dioxanne.Il est alors dissous dans l'eau et séparé du monomère et du dioxanne résiduel par dialyse contre un grand excès d'eau. Cette dialyse est effectuée à l'aide de membranes dont la limite inférieure de masses moléculaires est de 6000 à 8000. Les plus faibles masses moléculaires sont ainsi éliminées de l'échantillon.

Le PNMA est ensuite lyophilisé.

Son pouvoir rotatoire est de  $\left[\theta\right]_{546}^{20^{\circ}\text{C}} = -42^{\circ}$ ; la comparaison avec la valeur obtenue pour le monomère montre qu'aucune racémisation ne s'est produite pendant la polymérisation.

- copolymères NMA - NPMA

Les copolymérisations radicalaires ont été effectuées dans le dioxanne, avec l'AIBN, à 60°C en adoptant le même mode opératoire que celui précédemment décrit.

Les copolymères riches en NMA précipitent dans le dioxanne.

Les copolymérisations ont été arrêtées au bout d'une heure (taux de conversion inférieur à 10 %) sauf pour P38 et

- 181 -

P50, afin de pouvoir estimer valablement les rapports de copolymérisation  $r_{\lambda}$  et  $r_{p}$ .

Les copolymères sont dialysés contre du méthanol afin d'éliminer l'excès de N phénylméthacrylamide puis contre l'eau pour éliminer l'excès de NMA. Les dialyses contre le méthanol sont suivies par spectrophotométrie UV, dans la zone de 255 nm où absorbe le NPMA

La dernière purification est obtenue par lyophilisation.

#### - poly N-phénylméthacrylamide (PNPMA)

Ce polymère est préparé comme le PNMA mais en utilisant le diméthyl sulfoxide (DMSO) comme solvant à la place du dioxanne.

La solution de PNPMA dans le DMSO est dialysée contre un grand excès de méthanol pour éliminer le solvant et le monomère restant. Une dernière dialyse contre l'eau provoque la précipitation du polymère qui est ensuite lyophilisé.

#### METHODES PHYSICO-CHIMIQUES

#### - préparation des solutions aqueuses de copolymère

Les copolymères renfermant plus de 15 % de NPMA ne sont pas solubles directement dans l'eau : ils sont donc d'abord dissous dans un excès de potasse pour neutraliser toutes les fonctions carboxyles. La solution est ensuite percolée sur une résine échangeuse de cations (Amberlite IR 120, forme acide) et recueillie dans une fiole jaugée de 100 ml.

La concentration exacte de la solution est déterminée soit par dosage des fonctions acides par conductimétrie soit par dosage des groupements phényle par spectrophotométrie U.V.

Les solutions de PNMA sont préparées par dissolution directe dans l'eau.

- Spectres I.R.

Les spectres I.R. ont été effectués à partir de pastilles de KBr avec un spectrophotomètre Beckman IR 18.

## - Spectres R.M.N.

Les spectres RMN du proton ont été effectués avec un Brücker WP 80 à transformée de Fourier.

Les concentrations des solutions utilisées sont de l'ordre de  $10^{-1}$  mole  $1^{-1}$ .

Le sel de sodium de l'acide triméthylsilylpropionique ( $C_6H_9D_4NaO_2Si$ ) a été pris comme référence pour le solvant  $D_2O$ , le tétraméthylsilanne (TMS) pour le solvant  $CD_3OD$ .

- Spectres U.V.

Les spectres U.V. ont été tracés soit avec un spectrophotomètre Beckman D.B.G. (pour déterminer la teneur en PNMA des copolymères) soit avec un spectrophotomètre CARRY 118 sous balayage d'azote pour permettre les mesures jusqu'à 190 nm. Des cellules en quartz de 0,1 à 1 cm ont été utilisées. Les concentrations étaient comprises entre  $5.10^{-2}$  et  $10^{-1}$ g/l.

- Conductimétrie

Les titrations ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Tacussel CD 6N. La détermination de la teneur en motifs acides des copolymères s'effectue en solution dans le méthanol, à l'aide de la soude N/100 dont la normalité est déterminée par l'acide oxalique.

L'étude du comportement conformationnel par conductimétrie a été effectué sur des solutions aqueuses de polymère de concentration voisine de 0,15 g/l et avec de la soude N/100.

## - Titrations potentiométriques

Les titrations potentiométriques ont été faites avec un pHmètre Radiometer pHM 64 équipé d'une électrode de verre G 202C et d'une électrode au calomel K 401. Une double standardisation a été réalisée à pH 4 et 8. Un petit réacteur à double paroi et surmonté d'un couvercle à plusieurs entrées a permis d'effectuer les dosages sous circulation d'azote. On a maintenu une agitation constante pendant tout le dosage.

La soude 0,04 N a été utilisée comme agent titrant.

La concentration des solutions de copolymères a été exprimée en nombres de motifs acides par litre : celle-ci désignée par  $C_A$  est de l'ordre de 2.10<sup>-3</sup> motifs acides/litre.

#### - Viscosités

Les viscosités ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre automatique FICA.

La détermination des viscosités intrinsèques de PNMA et des copolymères a été faite à 25°C dans du méthanol + LiCl 0,1 M. Les concentrations des solutions mères sont de l'ordre de 7 g/l. Le temps d'écoulement du solvant est égal à 72,7 sec.

Les titrages viscosimétriques sont effectués de la manière suivante :

le temps d'écoulement d'un volume de 5 ml de polyacide (homopolymère ou copolymère) de concentration connue (comprise entre 0,5 et 7 g/l) est d'abord mesuré ; puis les additions de NaOH N/25 sont effectuées à l'aide d'une seringue pesée avant et après introduction de l'agent titrant. Les concentrations ont été corrigées après dilution par la soude.

Toutes les solutions sont filtrées sur filtre Millipore Les mesures sont faites à  $25^{\circ}C \pm 0,02^{\circ}C$ .

Les temps d'écoulement sont mesurés à  $\pm$  0,02 s ( $t_{H_2O} = 84,67$  s).

## - Dichroïsme circulaire

Les spectres dichroïques ont été enregistrés sur le dichrographe Dichro III Jobin Yvon de l'Institut de Recherches sur le Cancer de Lille en utilisant des cuves en quartz de 0,01; 0,05 et 0,1 cm d'épaisseur. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante sous balayage d'azote.

Le domaine spectral étudié s'étend de 185 nm à 300 nm.

## - Dispersion optique rotatoire

Les mesures de pouvoir rotatoire ont été réalisées grâce à un polarimètre Perkin-Elmer MC 141 en utilisant des cuves de 1 à 5 cm de trajet optique.

Les solutions utilisées avaient une concentration de l'ordre de 5 g/l.

