

## ETUDE CINETIQUE DE LA FORMATION DE CHELATES DES ACIDES POLYACRYLIQUES ISO- ET SYNDIOTACTIQUE AVEC LES IONS $\text{Cu}^{2+}$

G. GEUSKENS, A. DE PAUW et C. DAVID

Service de Chimie Générale, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles 5, Belgium

(Reçu le 10 juillet 1968)

**Résumé**—La formation de chélates des acides polyacryliques (APA) iso- et syndiotactique neutralisés avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  provenant d'une résine échangeuse d'ions Dowex 50W-X8 a été suivie par spectrophotométrie à plusieurs températures. Aucune influence de la tacticité sur la vitesse de réaction n'a été mise en évidence. L'APA isotactique se distingue cependant de l'APA syndiotactique par le fait qu'un changement de conformation du polymère isotactique a été observé au cours de la réaction.

Nous avons montré récemment que la formation de chélates de l'acide polyméthacrylique (APM) avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  se produit à une vitesse aisément mesurable lorsque les ions métalliques proviennent d'une résine échangeuse d'ions.<sup>(1)</sup> Dans ces conditions, un échange intervient entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  fixés sur la résine et les contre-ions associés au polyélectrolyte. L'étape déterminante de la réaction est cependant la formation du chélate. L'APM isotactique réagit alors 1,5 fois plus vite que l'APM syndiotactique; ce rapport reste pratiquement constant entre 5° et 40°.<sup>(2)</sup> Dans le présent travail, nous avons appliqué la même technique à l'étude de la formation de chélates de l'acide polyacrylique (APA) avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### (a) Synthèse de l'APA isotactique

L'APA isotactique provient de l'hydrolyse du polyacrylate d'isopropyle isotactique. Ce dernier a été obtenu par polymérisation du monomère, initiée par le bromure de phényl-magnésium, dans le toluène à  $-78^\circ$ .<sup>(3)</sup> Le spectre i.r. de ce polymère présente à 1305, 1245, 1210 et  $912\text{ cm}^{-1}$  les bandes d'absorption caractéristiques d'un échantillon isotactique. 0,5 g de polyacrylate d'isopropyle ont été agités à température ordinaire dans un mélange de 20 ml d'acide sulfurique concentré et de 5 ml d'eau, jusqu'à dissolution complète. Le mélange a ensuite été chauffé à  $60^\circ$  pendant 3 hr avant d'être dilué par un grand volume d'eau. L'APA qui précipite est filtré, lavé puis dissous dans le méthanol. Il est alors reprecipité dans l'éther puis séché sous vide. Le rendement de l'hydrolyse, déterminé par titrage, est de 93 pour cent.

#### (b) Synthèse de l'APA syndiotactique

L'APA syndiotactique a été obtenu par polymérisation du monomère, initiée par le persulfate de potassium à  $50^\circ$  en solution aqueuse de pH = 10, selon la méthode appliquée par Bovey dans le cas de l'APM.<sup>(4)</sup>

#### (c) Etude cinétique

La préparation des solutions de polyacides neutralisés et de la résine échangeuse d'ions Dowex 50W-X8 ainsi que le mode opératoire suivi lors de l'étude cinétique ont déjà été décrits précédemment.<sup>(1)</sup>

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'addition d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  à des solutions d'APA neutralisé conduit à l'apparition d'une bande d'absorption nouvelle à 258 nm dans le spectre du polymère isotactique et à 251 nm dans celui du polymère syndiotactique. Dans le cas de l'APA syndiotactique, le coefficient d'extinction spécifique du chelate a été déterminé à partir des densités optiques de solutions de concentrations identiques en APA neutralisé et croissantes en ions  $\text{Cu}^{2+}$  (voir Fig. 1): il vaut  $3625 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de

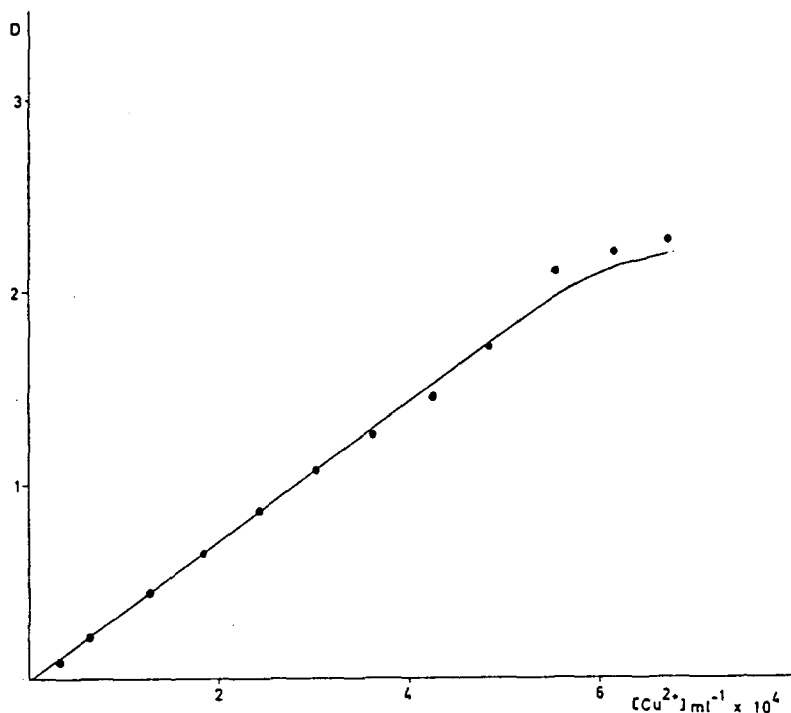


FIG 1. Densité optique à 251 nm (chemin optique = 1 cm) de solutions d'APA syndiotactique neutralisé ( $1,18 \times 10^{-3} \text{M}$ ) en fonction de la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$ .

l'APA isotactique, l'augmentation de densité optique n'étant pas proportionnelle à la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$ , il n'est pas possible de déterminer un coefficient d'extinction spécifique indépendant du taux de chelation (voir Fig. 2). La Fig. 3 fournit un exemple typique des courbes obtenues expérimentalement lors de la réaction des APA iso- et syndiotactique avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . La Fig. 4 illustre la variation de densité optique et de taux de conversion en fonction du temps lors de la formation de chelates de l'APA syndiotactique avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  provenant d'une résine échangeuse d'ions; la réaction a été étudiée à diverses températures comprises entre  $4^\circ$  et  $35^\circ$ , en se limitant à une faible taux de conversion. Les variations de densité optique lors de la réaction de l'APA isotactique dans les mêmes conditions sont reproduites dans la Fig. 5.

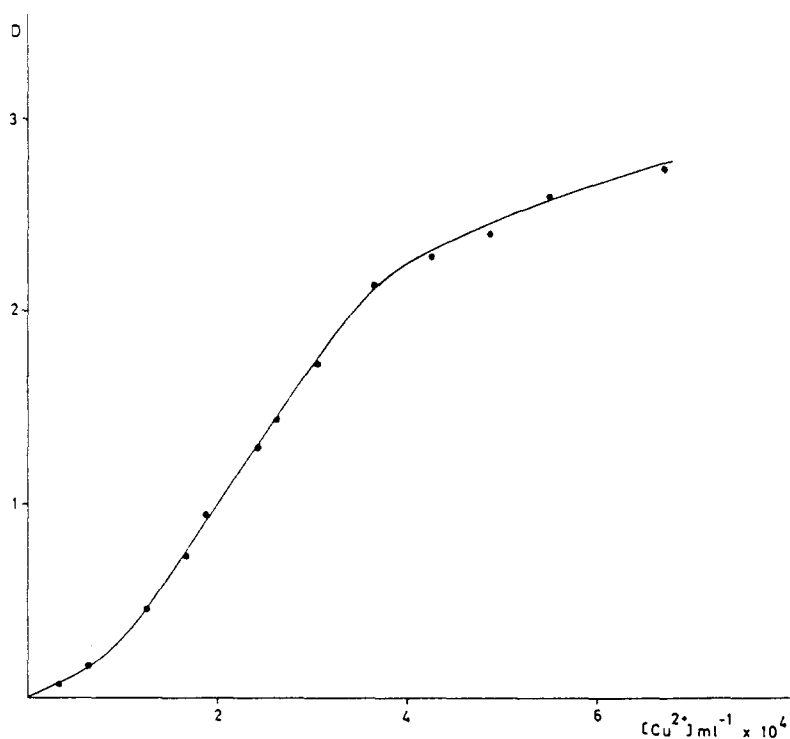


FIG. 2. Densité optique à 258 nm (chemin optique = 1 cm) de solutions d'APA isotactique neutralisé ( $1,18 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) en fonction de la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$ .

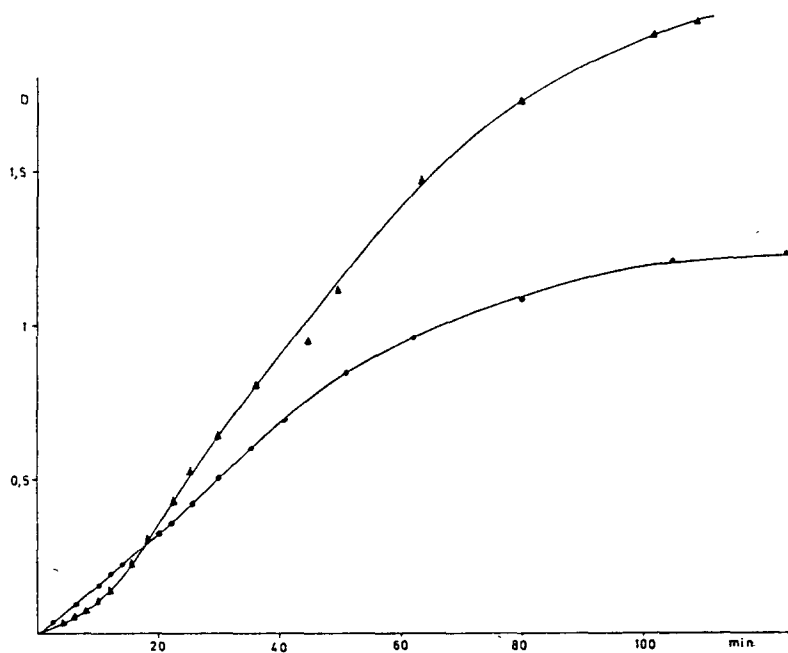


FIG. 3. Variation de la densité optique (chemin optique = 1 cm) à  $4^\circ$  au cours du temps lors de la formation de chelates avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  provenant d'une résine Dowex 50W-X8. (●) APA syndiotactique à 251 nm, (▲) APA isotactique à 258 nm.

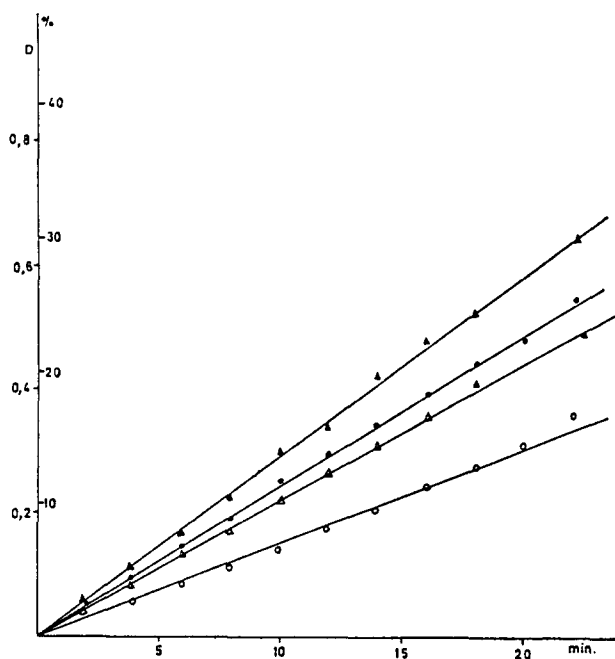


FIG. 4. Variation de densité optique à 251 nm (chemin optique = 1 cm) et de taux de conversion au cours du temps lors de la formation de chelates de l'APA syndiotactique ( $1,18 \times 10^{-3}M$ ) avec les ions  $Cu^{2+}$ .  
(○) 4°, (△) 15°, (●) 25°, (▲) 35°.

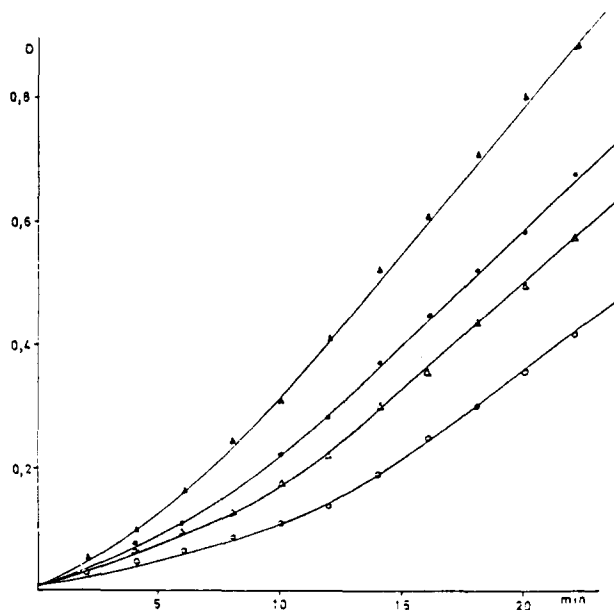


FIG. 5. Variation de densité optique à 258 nm (chemin optique = 1 cm) au cours du temps lors de la formation de chelates de l'APA isotactique ( $1,18 \times 10^{-3}M$ ) avec les ions  $Cu^{2+}$ .  
(○) 4°, (△) 15°, (●) 25°, (▲) 35°.

## DISCUSSION

Le comportement de l'APA syndiotactique lors de la formation de chelates avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  provenant d'une résine échangeuse d'ions (Figs. 3 et 4) est analogue à celui des APM iso- et syndiotactique.<sup>(1, 2)</sup> La Fig. 4 permet de déterminer les vitesses initiales à diverses températures et d'en déduire l'énergie d'activation de la réaction qui vaut 3,5 kcal par mole (Fig. 6).

Dans le cas de l'APA isotactique, les courbes représentant la variation de densité optique au cours du temps lors de la formation de chelates avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  présentent une courbure dès le début de la réaction (Figs. 3 et 5). Ce phénomène n'a été observé ni pour l'APA syndiotactique ni pour les APM iso- et syndiotactique.<sup>(2)</sup> Il faut remarquer que la Fig. 2 témoigne également d'un comportement particulier

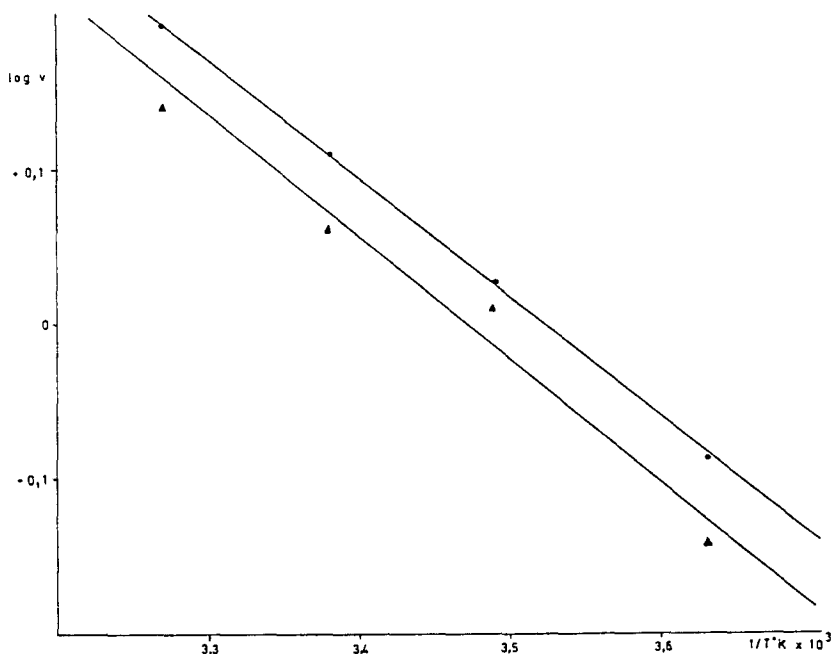


FIG. 6. Variation du log de la vitesse initiale de formation de chelates avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  (en pour cent par min) en fonction de  $1/T^\circ\text{K}$ .  
(●) APA syndiotactique, (▲) APA isotactique.

de l'APA isotactique: le coefficient d'extinction spécifique du chelate formé avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  varie avec le taux de complexion du polyélectrolyte. En tenant compte de cette variation, on peut transposer les données de la Fig. 5 sur la Fig. 7 et ainsi éliminer la courbure anormale.

Les vitesses initiales peuvent alors être déterminées aisément aux diverses températures et on peut en déduire l'énergie d'activation de la réaction (Fig. 6): elle vaut 3,6 kcal par mole.

Des variations de coefficient d'extinction spécifique interviennent parfois dans le domaine des polymères: elles traduisent alors un changement de conformation de la chaîne macromoléculaire. Ainsi, une variation de coefficient d'extinction spécifique

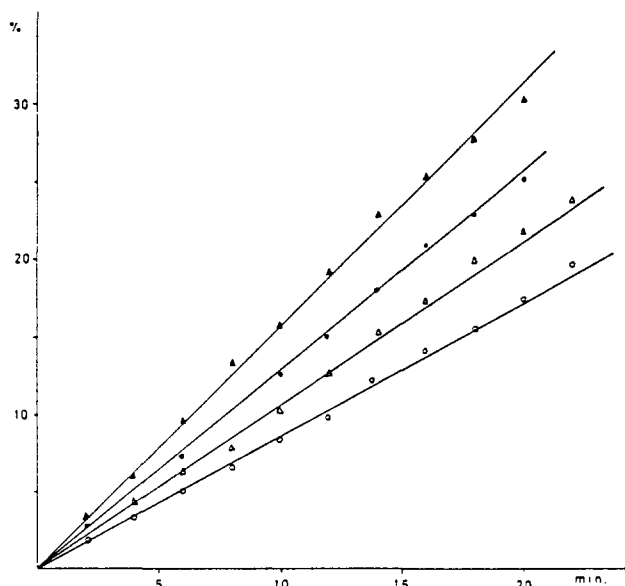


FIG. 7. Variation du taux de conversion au cours du temps lors de la formation de chelates de l'APA isotactique ( $1,18 \times 10^{-3} \text{M}$ ) avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .  
(○) 4°, (△) 15°, (●) 25° (▲) 35°.

en fonction du degré de neutralisation a été observée par R. McDyarmid et P. Doty lors de la neutralisation de l'acide poly- $\alpha$ -L-glutamique. Dans ce cas, le phénomène résulte d'une transition de la forme hélicoïdale de la macromolécule à celle d'une pelotte statistique.<sup>(5)</sup> D'autre part, C. Reiss a comparé à différentes températures les densités optiques de solutions d'éthylbenzène dans la cyclohexane et de solutions de polystyrène isotactique de concentrations identiques en groupes phényles dans le même solvant.<sup>(6)</sup> Une variation de la différence entre les deux valeurs apparaît vers 80° indiquant qu'une transition conformationnelle se produit dans la chaîne du polymère à cette température. La variation de coefficient d'extinction spécifique des chelates de l'APA isotactique avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du taux de chelation (Fig. 2) ainsi que l'allure des courbes cinétiques relevées lors de la formation de chelates de ce même polymère avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  provenant d'une résine échangeuse d'ions (Figs. 3 et 5) peuvent donc s'expliquer par un changement de conformation se produisant dès que 10 pour cent environ des groupes carboxyles ont réagi.

Le Tableau 1 rassemble les vitesses initiales à 25° et les énergies d'activation déterminées lors de la formation de chelates des APM<sup>(2)</sup> et APA de différentes tacticités avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans des conditions expérimentales identiques.

Il apparaît que l'énergie d'activation de la réaction est plus élevée dans le cas de l'APM. Ceci peut être attribué au fait que les mouvements des segments de chaîne nécessités par la formation de chelates sont plus difficiles par suite de l'encombrement stérique qui conduit à une rigidité plus grande de la chaîne de l'APM.

D'autre part, il faut remarquer que la vitesse de réaction de l'APM isotactique est plus élevée que celle de l'APM syndiotactique alors que l'influence de la tacticité ne se manifeste pas pour l'APA.

TABLEAU 1

Polymère	Vitesse initiale à 25° en % par min	E activation en kcal/mole
APM syndio	1,32	7
APM iso	2,02	6
APA syndio	1,15	3,5
APA iso	1,29	3,6

De nombreux résultats expérimentaux, indiquent que lors de réactions faisant intervenir des groupes fonctionnels voisins d'une chaîne macromoléculaire pour conduire à des cycles à 6 atomes, les polymères isotactiques sont plus réactifs que leurs analogues syndiotactiques car les cycles formés sont plus stables par suite des interactions stériques moindres entre les substituants.<sup>(7)</sup> Quoique la formation de chelates avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  conduise à des cycles à huit atomes pour lesquelles les exigences conformationnelles sont moins strictes, la différence de réactivité entre l'APM isotactique et l'APM syndiotactique reste très nette. Cependant, aucune influence de la tacticité ne se manifeste pour l'APA car l'absence des groupes méthyles atténue les interactions stériques de sorte que les cycles diastéréoisomères à huit atomes formés au départ des polymères iso- et syndiotactique sont de stabilité très voisines.

### CONCLUSION

Aucune influence de la tacticité de l'APA sur la vitesse de formation de chelates avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  n'a été observée, en opposition avec les résultats obtenus précédemment pour l'APM. L'APA isotactique se distingue cependant de l'APA syndiotactique car dans le cas du polymère isotactique un changement de conformation se produit au cours de la réaction, lorsqu'un taux de conversion voisin de 10 pour cent est atteint. . Lors de la formation de chelates avec les ions  $\text{Cu}^{2+}$  provenant d'une résine échangeuse d'ions, l'énergie d'activation de la réaction de l'APM est supérieure à celle déterminée pour l'APA par suite de la plus grande rigidité de la chaîne de l'APM.

*Remerciement*—Nous remercions vivement le Professeur L. de Brouckère pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à ce travail.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. Geuskens, A. De Pauw et C. David, *Europ. Polym. J.* **4**, 365 (1968).
- (2) C. David, A. De Pauw et G. Geuskens, *J. Polym. Sci.* **22C**, 319 (1968).
- (3) W. E. Goode, R. P. Fellman et F. H. Owens, *Macromolec. Synth.* **1**, 25 (1963).
- (4) F. A. Bovey, *J. Polym. Sci.* **A1**, 843 (1963).
- (5) R. Mc Dyarmid et P. Doty, *J. phys. Chem.* **70**, 2620 (1966).
- (6) C. Reiss, *J. Chim. phys.* 1307 (1966).
- (7) G. Smets, *Pure appl. Chem.* **12**, 211 (1966).

**Abstract**—The formation of chelates of neutralized isotactic and syndiotactic polyacrylic acid (APA) with  $\text{Cu}^{2+}$ , from an ion-exchange resin DOWEX 50W-X8, has been followed by spectrophotometry at several temperatures. No effect of tacticity upon rate of reaction has been discovered. Isotactic APA is however distinguished from the syndiotactic polymer by the fact that there is a change in conformation of the isotactic polymer during reaction.

**Sommario**—E' stata seguita con spettrofotometria a diverse temperature la formazione di chelati di un acido poliacrilico isotattico e sindiotattico (APA) neutralizzato con  $\text{Cu}^{2+}$ , da una resina a scambio ionico DOWEX 50W-X8. Non è stato scoperto alcun effetto di tatticità sulla velocità di reazione.

L'APA isotattico è pertanto distinto dal polimero sindiotattico per il fatto che c'è un cambiamento nella conformazione del polimero isotattico durante la reazione.

**Zusammenfassung**—Die Bildung von Chelaten von neutralisierter isotaktischer und syndiotaktischer Polyacrylsäure (APA) mit  $\text{Cu}^{2+}$ , aus einem Ionenaustauscherharz DOWEX 50W-X8, wurde spektrometrisch bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Es wurde kein Einfluß der Taktizität auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt. Isotaktisches APA unterscheidet sich jedoch von dem syndiotaktischen Polymeren dadurch, daß während der Reaktion eine Konformationsänderung des isotaktischen Polymeren eintritt.