

PREPARATION DE POLYMETHYGLYCIDYLEETHERS ET DE POLYMETHYGLYCIDYLTHIOETHERS OPTIQUEMENT ACTIFS

NICOLAS SPASSKY, ALI POURDJAVADI* et PIERRE SIGWALT

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire. Associé au CNRS. Université Pierre et Marie Curie.
4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 7 octobre 1976)

Résumé—Des polymethylglycidylethers et des polymethylglycidyl thioethers optiquement actifs ont été préparés par deux voies: soit par polymérisation directe des monomères optiquement actifs avec des amorceurs anioniques, soit par polymérisation stéréoélective des monomères racémiques.

L'étude des propriétés chiroptiques a montré que dans les deux cas les monomères dextrogyres possèdent la configuration R et que le signe du pouvoir rotatoire des polymères ne dépend pas du solvant utilisé.

Avec le même amorceur chiral, la stéréoélectivité a été trouvée plus forte dans le cas de l'oxiranne ($r = 2.0$) que dans le cas du thiiranne ($r = 1.6$).

Pour ce dernier, comme dans le cas du sulfure de propylène, on peut réaliser un processus antistérique de stéréoélection.

1. INTRODUCTION

Parmi les ethers glycidiques, seul le phénylglycidylether a fait l'objet d'un nombre important de travaux tant au point de vue de la polymérisation [1-5] que de la copolymérisation [6, 7].

La polymérisation d'autres ethers glycidiques a été citée dans certains brevets [8, 9].

Un polymère du methylglycidylether (MGE) préparé à l'aide du système catalytique $ZnEt_2-S$ est signalé dans l'étude des points de transition de divers polyoxirannes [10]. Ce monomère a également été copolymérisé avec l'oxyde de propylène (OP) à l'aide d'amorceurs anioniques [11] et anioniques coordonnés [12]. Dans le premier cas, le MGE est plus actif que l'OP et dans le deuxième cas beaucoup moins actif.

L'isoamyl-glycidylether est le seul ether glycidique à avoir été préparé sous la forme optiquement active, tout au moins en ce qui concerne le groupement substituant latéral, et polymérisé par anionique [13]. Toutefois le monomère utilisé n'était pas pur et il était constitué d'un mélange de quatre isomères en différentes proportions. Une tentative de polymérisation d'un tel mélange par le système d'amorçage diéthylzinc-*l*-menthol a donné des résultats complexes tant au point de vue de l'activité optique du monomère résiduel que des polymères obtenus [14]. Des oxirannes et des thiirannes contenant un azote dans le groupe latéral ont été polymérisés par différents amorceurs [15, 16]. Lorsqu'une amine chirale est utilisée pour synthétiser groupe latéral azoté on

obtient par polymérisation des polythiirannes aminés optiquement actifs [17].

Il n'existe aucune donnée dans la littérature sur la polymérisation des thioethers glycidiques.

Il nous a paru intéressant d'aborder le problème de la polymérisation du methylglycidylether (MGE) et du méthyl glycidylthioether (MGTE†) car ces monomères possèdent un hétéroatome dans la chaîne latérale susceptible de se coordiner sur certains sites catalytiques et d'influencer ainsi le mécanisme de la polymérisation. Ces deux monomères sont les homologues les plus simples de la série glycidique et leurs propriétés physiques et chiroptiques peuvent être comparées à celles du poly (oxyde de propylène) et du poly (sulfure de propylène) qui ont déjà fait l'objet de nombreuses études.

Cette étude se place enfin dans le cadre plus général de la préparation par voie stéréoélective de polymères possédant des centres asymétriques dans la chaîne principale et dans le groupe latéral [18].

2. POLYMERISATION DE MONOMÈRES OPTIQUEMENT ACTIFS

Il existe un certain nombre de possibilités de préparer des oxirannes et des thiirannes optiquement actifs [19]. La plupart des synthèses ont pour origine le diol 1,2 optiquement actif. C'est ainsi que Levene prépara pour la première fois l'oxyde de propylène optiquement actif [20]. La préparation du diol optiquement actif $CH_3OCH_2-CHOH-CH_2OH$ ne paraît pas très aisée, nous avons préféré utiliser le monomère dédoublé provenant des réactions de polymérisations stéréoélectives qui seront décrites dans le chapitre suivant.

2.1. Polymérisation du MGE levogyre

Des monomères de différentes puretés optiques ont été polymérisés en masse par la potasse en poudre.

* Extrait de la thèse de Doctorat de 3^e cycle de Ali Pourdjavadi, Paris (1975).

† La nomenclature officielle recommande les appellations suivantes pour MGE—methoxy 3 epoxy 1,2 propane et pour MGTE—methoxy 3 epithio 1,2 propane. Nous utiliserons dans le texte les abréviations MGE et MGTE correspondant à l'appellation courante.

Tableau 1. Polymérisation en masse de methyl glycidyl ethers de différentes activités optiques par la potasse en poudre

No.	Température °C	$\alpha_{\text{mon}}^{\text{initial}}$ (liq. dm.)	Temps polym. (jours)	Rdt (%)	$[\alpha]_{\text{D}}^{25*}$ polym. (CHCl ₃)	$[\eta]^{\dagger}$
1	25	-0.43	84	63	-1.3	
6	50	-1.04	7	75.3	-3.7	0.25
2	25	-1.97	7	98	-6	
4	45	-2.37	7	80	-8.4	0.16
5	50	-5.38	7	99	-18.2	0.17
8	50	-10.2	7	95	-34.3	

* C = 1 g/100 ml.

† dans le benzène 100 ml/g.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le Tableau 1.

Comme dans le cas de l'oxyde de propylène, on obtient des polymères de bas poids moléculaire. Il existe une corrélation linéaire entre l'activité optique du monomère utilisé et l'activité optique du polymère obtenu comme on peut le voir sur la Fig. 1.

Les polymères en solution dans le chloroforme, le benzène et le dioxane sont levogyres, c'est à dire du même signe que le monomère. Nous reviendrons dans le chapitre 4 sur ces propriétés qui se diffèrent de celles du poly(oxyde de propylène).

2.2. Polymérisation du MGTE lévogyre

Différents échantillons de MGTE d'activités optiques différentes ont été polymérisés en masse à température ambiante sur film de sodium et sur tartrate de cadmium racémique.

Les polymères obtenus sont d'aspect caoutchouteux et de masse moléculaire faible. Les pouvoirs rotatoires dans le chloroforme et le dioxane sont relativement faibles si on les compare à ceux du poly (sulfure de propylène) (Tableau 2).

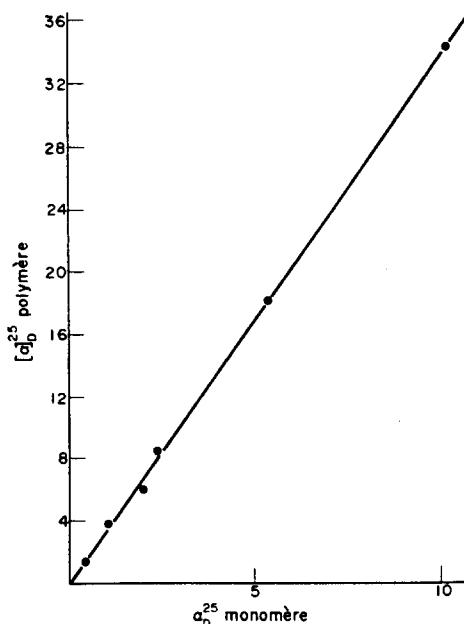


Fig. 1. Activités optiques de poly MGE préparés par polymérisation en masse sur potasse en poudre de monomères optiquement actifs.

La polymérisation amorcée par le tartrate de cadmium est très lente et ne fournit pas de produits cristallisés.

Il existe une relation linéaire entre le pouvoir rotatoire du monomère utilisé et celui du polymère obtenu. A cause de l'imprécision assez grande sur les activités optiques des polymères, il a été jugé préférable de se référer à l'activité dichroïque de ces polymères en solution dans le dioxane mesurée à la longueur d'onde de 234 nm où un effet Cotton est observé (voir chapitre 4) (Fig. 2).

3. POLYMÉRISATIONS STÉRÉOÉLECTIVES DU MGE ET DU MGTE

Lorsqu'on polymérisé un monomère racémique à l'aide d'un amorceur chiral, on peut obtenir un polymère et le monomère n'ayant pas réagi est enrichi en antipode de signe opposé. Ce type de processus qui correspond en quelque sorte à un dédoublement du monomère a été appelée polymérisation stéréoélective par Pino [21].

Il a déjà été appliqué avec succès au cas des oléfines, des oxirannes, des thiirannes et des *N*-carboxy-anhydrides [22].

Dans notre laboratoire, il a été montré que le système d'amorçage dérivé de la réaction entre le diethylzinc et un diol 1,2 optiquement actif, tel que le diméthyl-3,3 butenediol-1,2 (DMBD) était particulièrement efficace dans ces réactions de dédoublement, notamment dans le cas du méthylthiiranne [23, 24], du *t*-butyl thiiranne [25] et du méthylloxiranne [26].

Le contrôle de la stéréoélection peut se faire en suivant l'activité optique du monomère résiduel, dont la pureté optique est un reflet direct du choix enantiomérique préférentiel effectué par l'amorceur durant la polymérisation.

3.1. MGE racémique

Le monomère racémique a été préparé d'après la méthode décrite par Flores-Gallardo et coll. [27]. Les polymérisations sont effectuées dans des appareils scellés sous haut vide en utilisant des réactifs purifiés suivant les techniques déjà décrites [23, 26]. Les réactions de polymérisation ont été réalisées en masse à différentes températures. Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau 3. Le monomère qui n'a pas réagi est levogyre et si l'on procède par analogie avec le cas de l'oxyde de propylène précédemment

Tableau 2. Polymérisation de MGTE de différentes activités optiques sur film de sodium. Polymérisation effectuée en masse à température ambiante. Temps de polymérisation: 2 jours

No.	$\alpha_{\text{mon. init.}}$ (liq. dm.)	Rdt (%)	$[\alpha_p]_{\text{D}}^{25}$ (CHCl ₃)	$[\eta]^{\dagger}$ 100 ml/g	$\Delta\epsilon_{234}^{\ddagger}$	$[\alpha_p]_{\text{D}}^{25}$ (dioxane)
4	-0.94	100	-1.2	0.53	0.008	-0.7
8	-4.03	100	-4.5	2.0	0.0255	-1.5
6	-6.68	89	-5.4	0.1	0.057	-3.4
12	-13.8	100	-14.5		0.098	-5.0
T6*	-6.68	92	-7.6		0.048	-3.7

* polymérisation avec le tartrate de cadmium en masse.

† dans le benzène à 25°.

‡ dans le dioxane.

étudié dans notre laboratoire [26] ce monomère devrait être de configuration S puisqu'il s'agit d'un amorceur de type homostérique, c'est à dire choisissant l'enantiomère ayant une configuration absolue identique à celle de sa composante chirale [28].

Le polymère obtenu est dextrogyre aussi bien dans le chloroforme que dans le benzène. Il est bien de configuration opposée à celle du monomère résiduel, puisque la polymérisation de ce dernier par la potasse avait donné des polymères levogyres ainsi qu'il a été montré dans le chapitre 2-1.

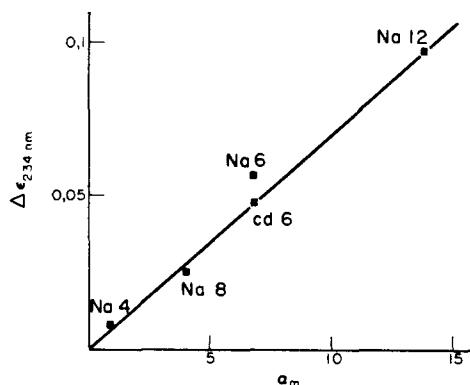


Fig. 2. Activités dichroiques de poly MGTE préparés par polymérisation sur sodium (Na) ou sur tartrate de cadmium (Cd) de monomères optiquement actifs.

L'activité optique du monomère croît en valeur absolue avec le taux de conversion, tandis que celle du polymère décroît.

Les mesures du pouvoir rotatoire des polymères ont été toutes faites dans les mêmes conditions de concentration (C = 1 g/100 ml) identiques à celles que nous avions utilisé pour le poly (oxyde de propylène) [26].

La presque totalité du polymère obtenu (>95%) est soluble dans l'acétone si bien qu'aucun fractionnement valable n'a pu être effectué par cette voie contrairement au cas du poly (oxyde de propylène). Après traitement à l'acétone les pouvoirs rotatoires des polymères préparés présentent un point de transition voisin de -60° et un point de fusion voisin de 38-40°. La vitesse de polymérisation augmente lorsque l'on augmente la température de réaction (Tableau 3, 1 et 7). Cependant, il semble que la température n'ait pas d'effet particulier sur la stéréoélectivité, puisque les points relatifs à l'activité optique du monomère résiduel en fonction de la conversion se placent tous sur la même courbe de stéréoélection quelle que soit la température (Fig. 3). Un résultat identique avait déjà été observé dans le cas de l'oxyde de propylène [26] et du sulfure de propylène [29]. D'autre part, un séjour prolongé des réactifs à haute température ne semble pas être très favorable à la stéréoélection ainsi que le montrent les expériences 3 et 9 du Tableau 3.

Tableau 3. Polymérisation du methyl glycidyl ether (MGE) racémique par le système d'amorçage ZnEt₂-R(-) DMBD (1:1). Polymérisation effectuée en masse. Monomère: 3 à 6 × 10⁻² moles. Amorceur: 1,7 à 2,3 × 10⁻³ moles. Préparation de l'amorceur: type A (voir Tableau 4)

No.	[C]/[M] moles %	Température polym. °C	Temps polym.	Rdt %	$\alpha_{\text{mon. résiduel}}$ (liq. dm.)	$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ polymère brut* CHCl ₃	$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ polymère brut* C ₆ H ₆
1	3.5	25	20 j	11	-0.43	6.3	1.0
2	3.3	{ 25 50 }	{ 1 j 4 j }	29	-1.97	11.0	8.5†
3	4.0	{ 25 83 }	{ 16 j 4 j }	92	-3.58	1.6	0.6
6	6.8	55	38 h	21	-1.04	11.8	2.6
5	6.7	95	17 h	75.5	-5.38	5.3	0.8
7	6.8	83	6 h	15	-0.66	10.8	3.2
4	4.2	83	18 h	46.3	-2.37	9.2	1.9
8	5.0	83	40 h	88.5	-10.22	3.5	1.2
9	4.8	83	5 j	86	-5.3	3.0	3.2

* C = 1 g/100 ml.

† C = 0,2 g/100 ml.

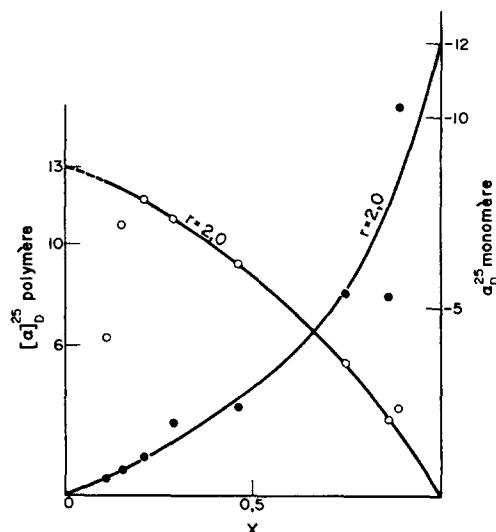


Fig. 3. Polymérisation du MGE racémique à l'aide de l'amorceur chiral $ZnEt_2(-)-tBu CHOCH_2OH$ (1:1). Variation du pouvoir rotatoire α_D^{25} du monomère résiduel et du pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25}$ du polymère obtenu en fonction de la conversion x ; ● monomère non réagi; ○ polymère obtenu; — courbes théoriques correspondant à l'Eqn. (1) pour $r = 2,0$.

3.2. MGTE racémique

Le monomère a été préparé à partir du MGE racémique par action du KCNS d'après une méthode décrite par Schuetz et Jacobs [30].

3.2.1. *Polymérisation homostérique*. La polymérisation en masse du MGTE par le système d'amorçage $ZnEt_2(-)-DMBD$ (1:1) a été effectuée à différentes températures ainsi que le montrent les résultats expérimentaux rassemblés dans le Tableau 4.

Le monomère résiduel est lévogyre et son activité croît en fonction de la conversion. Le polymère obtenu est dextrogre dans le chloroforme et dans le benzène.

Comme dans le cas du poly(sulfure de propylène) $[\alpha]_D^{25}$ est plus élevée dans le chloroforme que dans le benzène.

La vitesse de polymérisation dépend de la préparation de l'amorceur et de la température de polymérisation.

Les amorceurs utilisés proviennent de la réaction du diéthylzinc avec le $R(-)-DMBD$ pris dans des quantités équimoléculaires. Nous avons par contre fait varier la température de glycolyse et les conditions de séchage de l'amorceur après évaporation du solvant et des réactifs n'ayant pas réagi. Dans ces conditions le rapport $Is = (Et-Zn-O/O-Zn-O)$ caractérisant le nombre de fonctions alkylalcoolates sur le nombre de fonctions dialcoolates varie ainsi qu'il avait été montré par Sepulchre et coll. [29, 31]. L'amorceur de type A (réaction à 80° , séchage à 50°) correspond à un rapport $Is = 0,24$, alors que l'amorceur de type C correspond à un rapport $Is = 0,44$, le type B ayant une valeur intermédiaire. Ces amorceurs ont tous été trouvés être de type homostérique dans le cas du sulfure de propylène [28]. Les résultats du Tableau 4 montrent qu'une vitesse de polymérisation beaucoup plus grande (basée sur la conversion à un temps donné pour une température donnée) est observée dans le cas des amorceurs A que dans le cas des amorceurs C. Il a été trouvé qu'en utilisant un amorceur de type C et en opérant à température ambiante (voisine de 25°) il était possible d'obtenir des conversions voulues dans des temps contrôlables.

Par comparaison avec le sulfure de propylène [29] il semble que le MGTE se polymérise 2-3 fois plus lentement dans les mêmes conditions expérimentales (amorceur C, température ambiante, en masse, même concentration d'amorceur).

Les points expérimentaux correspondant à des polymérisations effectuées à différentes températures et pour différents types d'amorceurs homostériques se placent un peu près sur une même courbe de stéréoélection (définie au chapitre 3.3.).

Il faut cependant remarquer que quelques points expérimentaux relatifs à de faibles conversions ($<30\%$) se placent au dessus de cette courbe. Les différences observées pour les polymères peuvent paraître élevées. Nous avons toutefois vérifié que dans toutes ces expériences le bilan optique (c'est à dire la répartition enantiomérique entre le monomère rési-

Tableau 4. Polymérisation du methyl glycidyl thioether (MGTE) racémique système d'amorçage: $ZnEt_2-R(-)-DMBD$ (1:1). Polymérisation effectuée en masse; monomère: $1,5$ à 4×10^{-2} moles. Amorceur: $1,9$ à $2,3 \times 10^{-3}$ moles

No.	$[C]/[M]$ moles %	Préparation l'amorceur *	Température polym. °C	Temps polym.	Rdt %	$\alpha_{mon.}$ résiduel (liq. dm.)	$[\alpha]_D^{25}$ polymère †	$[\eta]$ g/100 ml ‡
							$CHCl_3$	C_6H_6
1	12.2	A	25	10 mn	81	-6.8	0.1	1.0
2	13.1	A	0	15 mn	82.4	-12.8	1.9	1.9
3	13.0	B	25	20 mn	85.3	-14.1	0.6	1.0
4	5.8	C	0	1 h	6	-0.94	15.3	12.6
5	5.65	C	0	2,5 h	10.6	-2.0	14.5	11.1
6	5.95	C	10	2 h	52.4	-6.68	6.1	4.3
8	5.35	C	25	20 mn	28.7	-4.03	11.7	6.4
9	5.87	C	25	1 h	34	-3.95	10.0	6.7
12	6.0	C	25	23 h	80	-13.8	5.5	3.5

* préparation de l'amorceur: A, réaction à $80^\circ C$, séchage à $50^\circ C$; B, réaction à temp. amb., séchage 6 hr à temp. amb.; C, réaction à temp. amb., séchage 2 hr à temp. amb.

† $C = 1$ g/100 ml.

‡ dans le benzène à 25.

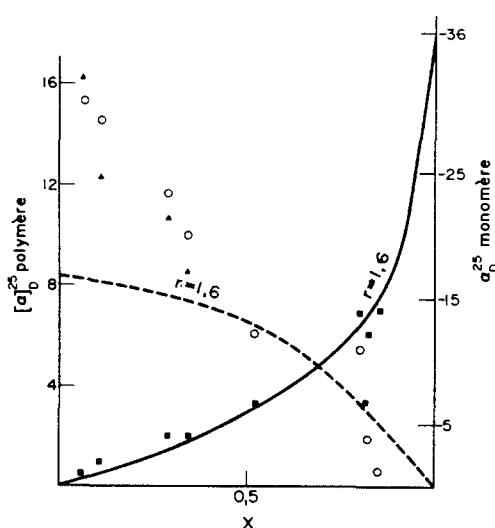


Fig. 4. Polymérisation du MGTE racémique à l'aide de l'amorceur chiral $ZnEt_2(-)tBu CHOCH_2OH$ (1:1). Variation du pouvoir rotatoire α_D^{25} du monomère résiduel et du pouvoir rotatoire α_D^{25} du polymère obtenu en fonction de la conversion x . ■ monomère non réagi; ○ polymère obtenu; ▲ pouvoir rotatoire du polymère recalculé d'après le pouvoir rotatoire du monomère en effectuant le bilan optique à la conversion donnée; — Courbe théorique pour le monomère correspondant à l'Eqn. (1) pour $r = 1.6$; ---- Courbe théorique pour le polymère.

duel et le polymère) était convenablement respecté. Les valeurs théoriques des activités optiques ont été recalculées pour les polymères en tenant compte du pouvoir rotatoire α_m du monomère résiduel et de la conversion. Elles sont indiquées par des points ▲ sur la Fig. 4 et correspondent assez bien aux valeurs expérimentales observées. Des variations dans la nature hétérogène de l'amorceur pourraient être l'une des causes de ces modifications de la stéréoélectivité.

3.2.2. *Polymérisation antistérique*. Il a été montré que dans le cas du sulfure de propylène le signe et l'intensité relative de la stéréoélectrice dépendaient de la composition de l'amorceur [28, 29, 32]. Lorsque le rapport Is des espèces défini dans le paragraphe précédent, était inférieur à 1, on était en présence d'un processus "homostérique" c'est à dire que l'enantiomère préférentiellement choisi et incorporé dans la chaîne polymère était de même configuration que l'agent chiral utilisé. Par contre si on utilise un amorceur ayant une composition telle que $Is \geq 3$, le choix de l'enantiomère correspond à un processus "antis-

térique", c'est à dire que l'amorceur choisit préférentiellement l'enantiomère de configuration absolue opposée à celle du groupe glycolate chiral. Un tel amorceur peut être obtenu facilement si on remplace $ZnEt_2$ par $CdMe_2$ pour lequel, dans des conditions de réaction identiques avec le même glycol $R(-)DMBD$ on trouve $Is \geq 3$ [28, 29, 31, 32].

Le MGTE racémique a ainsi été polymérisé en masse et à température ambiante avec l'amorceur $CdMe_2/R(-)DMBD$ (1:1) et il a été trouvé qu'il se produisait un choix préférentiel de l'enantiomère levogyre comme le montrent les résultats du Tableau 5.

Il y a donc eu une inversion de la stéréoélectrice dûe à un processus antistérique comme dans le cas du sulfure de propylène.

Il est à remarquer toutefois qu'en valeur absolue la stéréoélectivité du processus est bien plus faible par comparaison avec le processus homostérique et de plus les polymères obtenus ne sont pas cristallins comme dans le cas des produits préparés avec le tartrate de cadmium décrits dans le chapitre 2.2.

3.3. Stéréoélectivité

L'efficacité du dédoublement peut être définie de plusieurs manières, l'une des plus simples consistant à évaluer la pureté optique du monomère résiduel à demi-réaction, c'est à dire lorsque 50% du monomère ont été transformés en polymère.

On peut ainsi comparer entre eux différents monomères polymérisés avec des amorceurs variés.

Si l'on veut connaître la variation de la pureté optique en fonction de la conversion, on peut obtenir pour chaque système une constante relative de "stéréoélectivité" qui caractérise le choix préférentiel effectué par l'amorceur chiral vis à vis de l'un des enantiomères durant la polymérisation.

En écrivant les consommations des enantiomères R et S, on peut établir des équations de dédoublement.

Ainsi si l'on admet l'ordre un pour la consommation des enantiomères:

$$\frac{d[R]}{d[S]} = \frac{K_R[R]}{K_S[S]} = r \frac{[R]}{[S]}$$

Il a été montré [24] que l'équation de dédoublement pour un monomère initial racémique pouvait s'écrire, après intégration, sous la forme:

$$(1 - x)^{r-1} = \frac{1 + x/|x_0|}{(1 - x/|x_0|)} r$$

où $x/|x_0|$ est la pureté optique du monomère résiduel au taux de conversion x et r le rapport de stéréo-

Tableau 5. Polymérisation stéréoélective antistérique du MGTE système d'amorçage: $CdMe_2/R(-)DMBD$ (1:1). Polymérisation en masse à température ambiante. Amorceur préparé suivant le type C (voir Tableau 4)

No.	$[C]/[M]$ moles	Temps polym. hr	Rdt (%)	α_{mon} (liq. dm.)	$[\alpha]_D^{25}$ polym.* $CHCl_3$	$[\alpha]_D^{25}$ polym.* C_6H_6	$[\eta]^{\dagger}$ 100 ml/g
10	6.5	3	25.7	+1.13	-5.7	-4.5	1.54
11	6.0	6	46	+1.88	-1.2	-1.1	1.32

* $C = 1 \text{ g}/100 \text{ ml}$.

† dans le benzène.

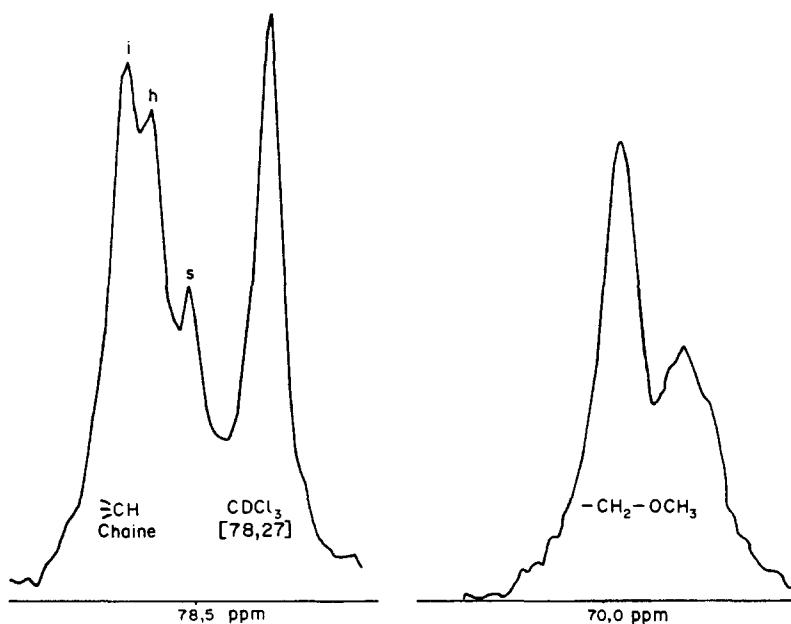


Fig. 5. Spectre de RMN du carbone 13 d'un poly (-) MGE obtenu par polymérisation sur potasse d'un monomère optiquement actif $[\alpha]_D^{25} = -18.2$ (CHCl_3). Spectre effectué dans CDCl_3 à 25° . Seuls figurent les pics des carbones stéréo-sensibles. Déplacements en ppm à partir du pic du TMS.

électivité du système qui est invariant pendant toute la durée de la polymérisation.

Récemment une autre équation faisant intervenir l'ordre 2 de consommation en monomère a été proposée par Dumas [33] dans le cas de la polymérisation stéréoélective du *t*-butylthiiranne et de l'isopropylthiiranne. La constante de stéréoélectivité ρ , définie ainsi, variait en fonction de la température de la réaction.

Pour définir la stéréoélectivité d'un système il suffira donc de disposer des données expérimentales α et χ , de connaître l'activité optique $|\alpha_0|$ de l'enantiomère optiquement pur et de déterminer la courbe théorique relative à l'équation de dédoublement avec une valeur de r ou de ρ qui corresponde le mieux aux points expérimentaux.

Il n'est pas toujours aisé de trouver une méthode directe pour déterminer $|\alpha_0|$.

Nous nous sommes adressés à une méthode indirecte basée sur l'examen des polymères optiquement actifs en RMN du carbone 13.

Un certain nombre de carbones de ces polymères sont sensibles à l'effet des triades et des diades.

On trouve ainsi dans le cas du poly MGE que le carbone tertiaire de la chaîne situé vers 78,6 ppm est sensible aux triades, tandis que le carbone méthylénique de la chaîne latérale situé vers 69,7 ppm montre des effets de diades, les autres carbones n'étant pas stéréosensibles (Fig. 5). Dans le poly MGTE c'est encore le carbone tertiaire de la chaîne situé vers 46,7 ppm qui présente des effets de triades, alors que le carbone méthylénique de la chaîne situé vers 34,1 ppm n'est sensible qu'aux diades, les autres carbones n'étant pas stéréosensibles (Fig. 6). L'étude RMN en carbone 13 de ces produits sera l'objet d'une communication particulière [34].

La polymérisation par voie anionique de monomères d'activité optique variable permet de préparer

une série de polymères ayant une répartition enantiomérique variable.

Une monomère de haute pureté optique constitué pratiquement d'un seul type de motifs enantiomères fournira par polymérisation un polymère ne présentant qu'un seul type de triades isotactiques. Un monomère de pureté nulle, c'est à dire racémique, fournira un polymère ayant une répartition égale des quatre types de triades possibles *i*, *hi*, *hs*, et *s*. A un monomère de pureté optique intermédiaire correspondra un polymère ayant une certaine prédominance de triades *i*. Des correlations ont été établies entre la répartition des différentes diades et triades et la composition enantiomérique dans le cas du poly(sulfure de propylène) [29, 35], du poly (oxyde de propylène) [26], du poly (isopropylthiiranne) [36] et d'autres polymères. L'accord trouvé avec les résultats expérimentaux est satisfaisant. Les polymères figurant dans les Tableaux 1 et 2 permettent d'effectuer une évaluation de $|\alpha_0|$ de MGE et de MGTE. Par RMN du ^{13}C [34] nous déduisons que le polymère No. 8 du Tableau 1 possède une tacticité et par conséquent une pureté optique de 90% au minimum et nous pouvons ainsi estimer l'activité optique de (-) MGE pur comme étant voisine de:

$$\alpha_0 = -12 \pm 1^\circ \text{ (liq. dm.)}$$

De même pour (-)MGTE sur la base du calcul des diades et des triades des polymères figurant dans le Tableau 2, nous avons estimé que l'activité optique du monomère optiquement pur devrait être voisine de $\alpha_0 \simeq -36^\circ$ (liq. dm.) Dans ce dernier cas nous n'avons pas disposé de monomères de puretés optiques élevées donnant des polymères de très haute tacticité (le polymère qui possède $[\alpha]_D^{25} = -14,5$ (CHCl_3 , $C = 0,5$) ne présentait en effet que 36% de triades isotactiques). Cependant nous pensons que l'évaluation que nous avons faite est raisonnable car les

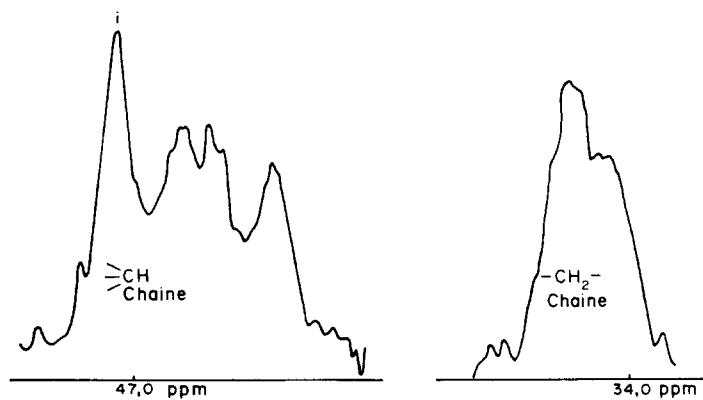


Fig. 6. Spectre de RMN du carbone 13 d'un poly(-)MGTE obtenu par polymérisation sur sodium d'un monomère optiquement actif $[\alpha]_D^{25} = -14,5$ (CHCl₃). Seuls figurent les pics des carbones stéréosensibles. Déplacements en ppm à partir du pic du TMS.

triades sont bien séparées et peuvent être intégrées correctement [34]. Connaissant les valeurs de $[\alpha_0]$ dans le cas des deux monomères, nous avons cherché à tracer les courbes théoriques relatives à l'Eqn. (1) qui correspondraient le mieux aux points expérimentaux figurant dans les Tableaux 3 et 4. Les courbes les plus proches de l'ensemble des résultats correspondent à $r = 2,0$ pour MGE (Fig. 3) et $r = 1,6$ pour MGTE (Fig. 4). La correspondance est moins bonne pour ce dernier monomère, les points à bas rendement se situant au dessus de la courbe et des points à très hauts rendements ($>85\%$) n'ayant pu être obtenus.

Du point de vue du dédoublement, ces résultats signifient qu'à mi-réaction (50% de conversion) la pureté optique ($\alpha/[\alpha_0]$) du monomère résiduel isolé est de 21% dans le cas du MGE et de 17% dans le cas du MGTE. Notons qu'avec le même amorceur homostérique les puretés optiques suivantes ont été obtenues à mi réaction: 20% pour l'oxyde de propylène (26), 30% pour le sulfure de propylène [28] et 46% pour le *t*-butyl-thiiranne [33].

4. PROPRIÉTÉS CHIROPTIQUES DES MONOMÈRES ET DES POLYMÈRES

L'activité optique observée à 589 nm résulte de la contribution de plusieurs transitions électroniques dont les effets Cotton sont situés dans l'ultra-violet. Dans le cas des oxirannes et des polyoxirannes toutes les transitions sont situées au-dessous de 200 nm et la majorité des effets Cotton ne sont guère accessibles dans l'état actuel des techniques expérimentales mis à part peut-être le premier d'entre eux situé vers 190 nm [37].

Dans le cas des thiirannes cycliques et de leurs polymères, les transitions sont dues d'une part aux électrons de la chaîne hydrocarbonée et d'autre part au chromophore thioether. Les contributions de la chaîne donnent lieu à des effets Cotton situés dans l'u.v. lointain (135-150 nm). Le chromophore thioether présente par contre plusieurs transitions optiquement actives entre 200 et 300 nm.

4.1. Etude de la dispersion optique rotatoire

Il a été abondamment décrit dans la littérature que l'activité optique du poly (oxyde de propylène) subit

une inversion de signe lorsque l'on passe d'un solvant comme le chloroforme, l'éther ou le cyclohexane à un solvant aromatique comme le benzène. De nombreuses hypothèses ont été avancées pour expliquer cette variation. Il semble, d'après une étude effectuée par Tsunetsugu et coll. [38] sur des composés modèles, que cette inversion résulte non pas d'effets conformationnels, mais d'effets locaux du solvant sur les polarisabilités des groupes entourant le carbone asymétrique.

Récemment Tsuji et coll. [39] ont montré que le R(-)poly isopropylloxiranone avait un comportement différent et présentait le même signe dans le benzène et le cyclohexane dans le domaine de 250 à 600 nm, le pouvoir rotatoire dans le cyclohexane étant bien plus élevé que celui dans le benzène.

Nous avons trouvé que le poly MGE présentait le même signe dans le chloroforme et dans le benzène, l'activité optique étant plus élevée dans le premier solvant. Le comportement du poly MGE se différencie donc de celui du poly (oxyde de propylène). Le monomère à l'état liquide pur présente une courbe complexe entre 350 et 600 nm comme l'oxyde de propylène.

En ce qui concerne le MGTE son comportement est tout à fait analogue à celui du sulfure de propylène tant du point de vue du monomère que du polymère. La présence d'effets Cotton situés entre 300 et 200 nm rend leur étude intéressante par dichroïsme circulaire.

4.2. Etude du dichroïsme circulaire

L'étude du dichroïsme circulaire des thiirannes a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Les attributions des transitions ont été effectuées dans le cas du phényl thiiranone [40] de R(+) méthyl thiiranone [41, 42] et la transition à 260 nm a été étudiée du point de vue du mécanisme de couplage dynamique dans le cas des R(+) méthyl thiiranone, R(+) *t*-butyl thiiranone et R(-) phényl thiiranone [43]. Nous avons effectué le spectre du (-) MGTE dans le cyclohexane à température ordinaire et nous avons trouvé deux transitions l'une à 262 nm, l'autre à 197 nm. Les deux effets Cotton sont positifs, l'intensité du second étant bien plus forte que celle du premier (Fig. 7).

Compte tenu du signe du pouvoir rotatoire, nous pouvons conclure que c'est l'effet ou les effets Cotton négatifs situés dans l'u.v. lointain qui donnent le signe à l'activité optique observée à 589 nm.

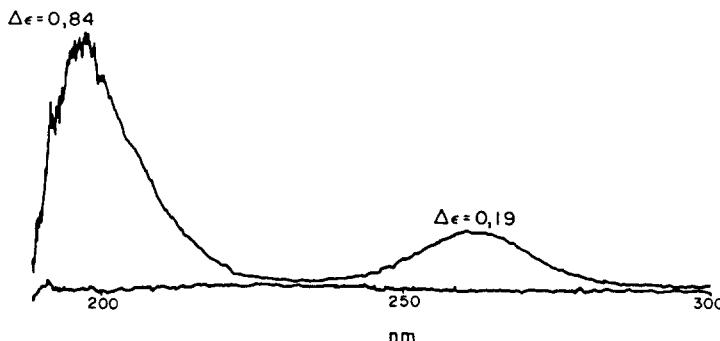


Fig. 7. Spectre de dichroïsme circulaire du (-) MGTE en solution dans le cyclohexane ($c = 5.15 \text{ g/l}$). Activité optique du monomère utilisé: $[\alpha]_D^{25} = -6.68$ (liq. dm.).

D'autre part, par comparaison avec le R(+) méthylthiiranne et le R(+) isopropylthiiranne on peut penser que le (-) MGTE possède une configuration S, ce qui est conforme aux résultats de la polymérisation stéréoélective des thiirannes pour laquelle c'est l'enantiomère R qui est généralement choisi lorsqu'on utilise le système chiral homostérique, $\text{ZnEt}_2 - \text{R}(-) \text{DMBD}$ (1:1).

Dans le spectre de dichroïsme circulaire du poly (+) MGTE en solution dans le dioxane, on trouve un effet Cotton négatif situé à 234 nm (Fig. 8). Une effet de même signe a été observé dans le cas du poly R(+) méthylthiiranne [44]. Nous pouvons en conclure à nouveau que le poly (+) MGTE possède une configuration R. D'autre part, c'est encore l'effet Cotton de signe opposé situé dans l'u.v. lointain qui contribue principalement à l'activité optique mesurée à la raie D du sodium.

A titre d'exemple, pour un poly MGTE, préparé par voie stéréoélective, ayant une activité optique $[\alpha]_D^{25} = +15,3$ ($\text{CHCl}_3, c = 0,4$), l'absorption dichroïque est égale à $\Delta\epsilon_{234} = -0,12$.

Les polymères préparés par amorçage sur film de sodium semblent présenter un autre maximum d'intensité beaucoup plus faible situé à 267 nm. Par exemple, le polymère no. 12 du Tableau 2, d'activité optique $[\alpha]_D^{25} = -14,5$ ($\text{CHCl}_3, c = 0,4$) présente deux effets Cotton positifs d'intensités respectives $\Delta\epsilon_{267} = +0,004$ et $\Delta\epsilon_{234} = +0,098$ (Fig. 9). Nous n'avons pas actuellement d'interprétation certaine de la présence de ce second effet.

5. DISCUSSION ET MÉCANISME DE LA POLYMÉRISATION

Des poly MGE et poly MGTE optiquement actifs ont pu être préparés par deux voies: d'une part par polymérisation anionique ou stéréospecifique de monomères optiquement actifs, d'autre part par polymérisation stéréoélective de monomères racémiques.

Le signe du pouvoir rotatoire de ces polymères ne dépend pas du solvant utilisé.

De plus lorsque l'on polymérisé un monomère lévogyre, on obtient un polymère lévogyre dans les solvants usuels utilisés.

Ceci nous indique que le comportement du poly MGTE est proche de celui du poly (sulfure de propylène), mais que par contre le poly MGE n'a pas le même comportement que le poly (oxyde de propylène), qui présentait une inversion de signe de l'activité optique entre le benzène et le chloroforme. On pourrait en conclure que l'interaction avec le benzène diminuerait fortement quand on passe du groupe méthyle au groupe méthoxyméthyle. Déjà le polyisopropoxythiiranne ne présentait plus cette inversion du signe [39].

Les configurations des monomères ont été attribuées sur la base des effets Cotton observés. Dans le cas thiiranne on peut par analogie avec d'autres thiirannes homologues attribuer la configuration S au monomère levogyre.

Le choix homostérique au cours de la polymérisation stéréoélective confirme cette attribution. C'est

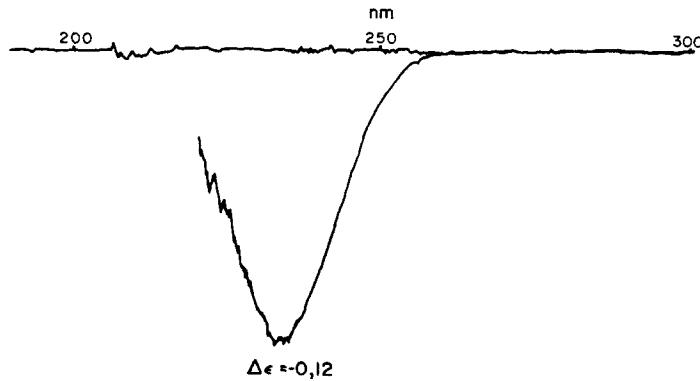


Fig. 8. Spectre de dichroïsme circulaire d'un polyMGTE obtenu par polymérisation d'un monomère optiquement actif sur film de sodium. Activité optique du polymère utilisé $[\alpha]_D^{25} = -14,5$ (CHCl_3) spectre pris dans le dioxane ($c = 8,96 \text{ g/l}$).

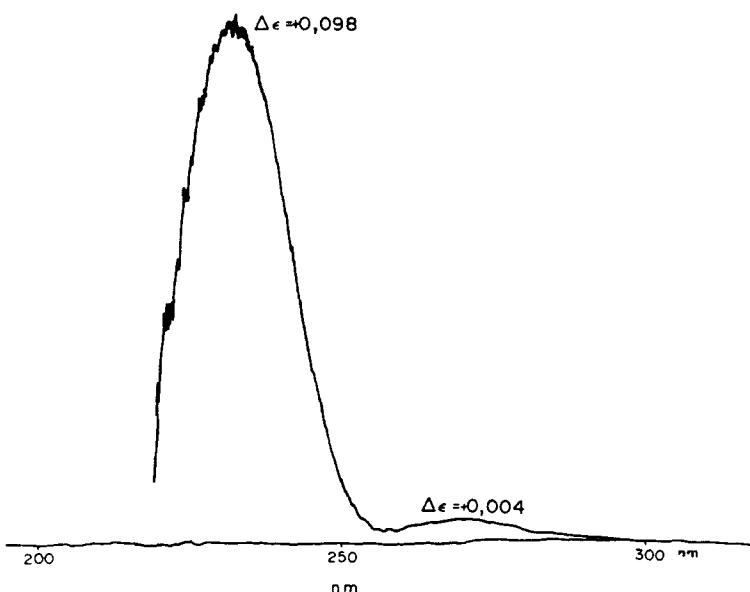
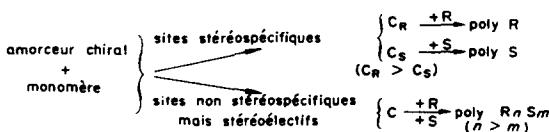


Fig. 9.

également d'après le choix stéréoélectif qu'a été attribuée la configuration R au MGTE dextrogyre.

L'étude par RMN des polymères obtenus dans les polymérisations stéréoélectives a montré que leur tacticité était plus élevée que celle qui correspondrait à un copolymère statistique ayant la composition R/S trouvée. De plus, les poly MGTE présentent une certaine cristallinité avec un point de fusion net situé à 38°. Le taux de cristallinité ne peut être évalué à l'heure actuelle par manque d'éléments de référence. Il est cependant probable que par analogie avec le cas de l'oxyde propylène et du sulfure de propylène, la polymérisation du MGE et du MGTE fasse intervenir deux types de sites: les uns stéréospécifiques, donnant un polymère isotactique par homopolymérisation de chacun des enantiomères (il n'a pas été possible d'isoler sélectivement ce polymère comme dans le cas du poly (oxyde de propylène)) et d'autres non stéréospécifiques donnant le polymère amorphe par copolymérisation de chacun des enantiomères. L'ensemble du processus est caractérisé par une stéréoélectivité globale *r*. Un schéma simplifié de la polymérisation pouvait s'écrire de la manière suivante:



Un tel schéma correspondrait à l'équation de dédoubllement [1], développée au paragraphe 3.3, relative à un ordre 1 de consommation en monomère comme dans le cas de l'oxyde de propylène [26] et du sulfure de propylène [29].

Il est corroboré par la corrélation relativement satisfaisante entre les points expérimentaux et les courbes théoriques déduites de l'Eqn. (1).

Cependant dans le cas du MGTE certains points expérimentaux pourraient également être placés sur un graphique d'ordre 2 et on pourrait hésiter sur le type de mécanisme impliqué.

Les grandes analogies dans les processus de polymérisation qui existent entre le MGTE et le sulfure de propylène sont en faveur d'un mécanisme conforme à l'Eqn. (1).

En effet il est possible de réaliser une polymérisation de type "antistérique".

La stéréoélectivité ne semble pas ou peu dépendre de la température.

Le mécanisme d'ordre 2 fait intervenir des systèmes d'amorçage ayant une stéréoélectivité totale, c'est-à-dire donnant naissance à des polymères purement isotactiques par homopolymérisation de chacun des enantiomères. Dans le cas du MGTE les polymères obtenus sont hétérotactiques non cristallins.

Enfin lorsqu'on polymérisé un monomère enrichi en l'un des enantiomères, le taux de stéréoélectivité augmente considérablement, comme cela avait déjà été observé dans le cas du sulfure de propylène [45]. Ainsi lorsqu'on polymérisé à l'aide du même amorceur (diethylzinc-(-)DMBD) un MGTE ayant une répartition enantiomérique S/R = 68/32 (p.o. = 36%), le taux de stéréoélectivité *r* passe de 1,6 à 4,2 [46].

L'état d'agrégation de nos amorceurs n'étant pas connu jusqu'à présent, on ne peut donner qu'une image arbitraire du mécanisme de polymérisation.

On peut admettre comme dans la plupart des polymérisations "coordinées" une coordination préalable du monomère par l'hétéroatome (O ou S) de son cycle sur l'atome métallique de l'amorceur (Zn ou Cd), suivie de l'ouverture du cycle (Fig. 10).

La présence de l'atome d'oxygène dans le groupe substituant latéral, également susceptible de se coordonner sur l'atome métallique, semble influencer dans une certaine mesure le processus de stéréoélectivité qui pour le MGE est légèrement accrue par rapport à celle de l'oxyde de propylène, alors que celle du MGTE est assez fortement diminuée par rapport au sulfure de propylène.

Dans le cas du MGTE les hétéroatomes du cycle et de la chaîne latérale sont de nature différente. D'après le concept de "dureté" [47] l'oxygène aurait

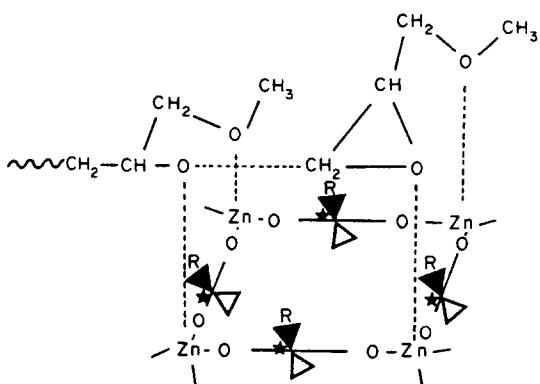


Fig. 10. Schéma du mécanisme de polymérisation stéréoélectif du MGE.

une plus grande affinité pour le zinc que le soufre. Ainsi dans le cas du MGTE, l'oxygène de la chaîne latérale pourrait gêner la coordination du soufre du cycle thiiranne sur l'amorceur, ce qui expliquerait l'abaissement de la stéréoélectivité par rapport au MGE (hétéroatomes de même nature). C'est le premier exemple rencontré jusqu'à présent où pour le même amorceur chiral, la stéréoélectivité est plus faible dans le cas du thiiranne que dans le cas de l'oxiranne.

6. CONCLUSION

La polymérisation stéréoélective d'un oxiranne et d'un thiiranne contenant un hétéroatome dans le groupe substituant a été réalisée en utilisant un amorceur chiral.

Les mécanismes envisagés pour la polymérisation du méthylglycidyl ether et du méthyl glycidylthioether sont voisins de ceux proposés précédemment pour l'oxyde de propylène et pour le sulfure de propylène.

Les propriétés chiroptiques du poly MGE sont différentes de celles du poly (oxyde de propylène) alors que les comportements du poly MGTE et du poly (sulfure de propylène) sont très voisins.

Les résultats obtenus, et notamment la meilleure stéréoélectivité de l'oxiranne par rapport au thiiranne, confirment l'influence du groupe substituant latéral du monomère dans le processus de stéréoélection.

BIBLIOGRAPHIE

1. K. Furukawa et R. Oda *J. chem. Soc. Ind. Chem. Sect. S5*, 673 (1952).
2. A. Noshay et C. C. Price, *J. Polym. Sci. A34* 165 (1959).
3. E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci. A7*, 486 (1960).
4. K. T. Garty, T. B. Gibb Jr. et R. A. Clendinning, *A.C.S., Polymer Preprints*, Washington, 175 (1962).
5. C. C. Price, M-K. Akkapeddi, B. T. De Bona et B. C. Furie, *J. Am. chem. Soc. 94*, (11) 3964, (1972).
6. C. C. Price, Y. Atarashi et R. Yamamoto, *J. Polym. Sci. A1*, 569 (1969).
7. C. C. Price et L. R. Brecker, *J. Polym. Sci. A1*, 7, 575 (1969).
8. J. Furukawa et T. Saegusa. Polymerization of aldehydes and oxides, in *Polymer Review*, Vol. 3. John Wiley, New York (1963).
9. Y. Ishii et S. Sakai, in *Ring-Opening Polymerization* (edited by K. C. Frisch et S. L. Reegen), Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1967).
10. J. Lal et G. S. Trick, *J. Polym. Sci. A1*, 8, 2339 (1970).
11. V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, S. I. Ilchenko et A. V. Ignatenko, *Vysokomolek. Soedin. A*, XIII, 1546 (1971).
12. V. A. Ponomarenko, A. M. Khomutov, S. I. Ilchenko, A. V. Ignatenko et N. M. Khomutov, *Vysokomolek. Soedin. A*, XVII, 1551 (1971).
13. V. A. Ponomarenko, Y. I. Klabunovskii, A. A. Ilchenko et A. P. Bokovoi, *Vysokomolek. Soedin. A*, XI, 1793 (1969).
14. V. A. Ponomarenko, Y. I. Klabunovskii, A. A. Ilchenko et L. D. Tomina, *Izv. ANSSR, Ser. Khim.* 4, 923 (1970).
15. J. Huguet, M. Vert, N. Spassky et Selegny, *Makromolek. Chem.* 170, 23 (1973).
16. J. Huguet, Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen (1974).
17. J. Huguet et M. Vert, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 14, 1257 (1976).
18. J. Huguet, M. Vert, M. Sepulchre et N. Spassky en collaboration.
19. N. Spassky, P. Dumas, M. Sepulchre et P. Sigwalt, *J. Polym. Sci. Symp.*, no. 52, 327 (1975).
20. P. A. Levene et A. Walti, *J. biol. Chem.* 68, 415 (1926).
21. P. Pino, *Adv. Polym. Sci.* 4, 393 (1965).
22. T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. D6*, 179 (1972).
23. N. Spassky et P. Sigwalt, *Europ. Polym. J.* 7, 7 (1971).
24. M. Sepulchre, N. Spassky et P. Sigwalt, *Macromolecules* 5, 92 (1972).
25. P. Dumas, N. Spassky et P. Sigwalt, *J. Polym. Sci.* 12, 1001 (1974).
26. C. Coulon, N. Spassky et P. Sigwalt, *Polymer* 17 (9), 821 (1976).
27. H. Flores-Gallardo et C. B. Pollard, *J. org. Chem.* 12, 831 (1974).
28. A. Deffieux, M. Sepulchre, N. Spassky et P. Sigwalt, *Makromolek. Chem.* 175/2, 339 (1974).
29. M. Sepulchre, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1974).
30. R. D. Schuetz et R. L. Jacobs, *J. org. Chem.* 3470 (1971).
31. A. Deffieux, M. Sepulchre et N. Spassky, *J. Organometal. Chem.* 80, 311 (1974).
32. M. Sepulchre, N. Spassky et P. Sigwalt, *XXIV IUPAC Meeting*, Helsinki (1972); *Polymer. Preprint* p. 243.
33. P. Dumas, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1976).
34. J. P. Vairon, M. Moreau, A. Pourdjavadi, M. Sepulchre et N. Spassky, à paraître.
35. M. Sepulchre, N. Spassky, P. Van Ooteghem et E. J. Goethals, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 12, 683 (1974).
36. N. Spassky, P. Dumas, M. Moreau et J. P. Vairon, *Macromolecules* 8, 956 (1975).
37. E. Chiellini, P. Salvadori, M. Osgan et P. Pino, *J. Polym. Sci. A1*, 9, 1589 (1970).
38. T. Tsunetsugu, J. Furukawa et T. Fueno, *J. Polym. Sci. A1*, 9, 3541 (1971).
39. K. Tsuji, T. Hirano et T. Tsuruta, *Makromolek. Chem. Suppl.* 1, 55 (1975).
40. J. Moretti, G. Torre et G. Gottarelli, *Tetrahedron Lett.* 4301 (1971).
41. G. L. Bendazzoli, G. Gottarelli, P. Palmieri et G. Torre, *Molecular Physics* 25, 473 (1973).
42. G. L. Bendazzoli, G. Gottarelli et P. Palmieri, *J. Am. chem. Soc.* 96, 11 (1974).
43. G. Gottarelli, B. Samori et G. Torre, *J. chem. Soc., Comm.* 399 (1974).
44. B. Sarrazin et N. Spassky, *C.r. Acad. Sci. série C*, 271, 1232 (1970).
45. M. Sepulchre, C. Coulon, N. Spassky et P. Sigwalt, *1er Symp. Int. sur la polymérisation des hétérocycles*, Varsovie, p. 80 (1975).
46. M. Reix, M. Sepulchre et N. Spassky, à publier.
47. R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson & Ross (1973).

Abstract—Optically active polymethylglycidyl ethers and polymethylglycidyl thioethers were prepared by two ways, viz. polymerization of optically active monomers by anionic initiation and stereoselective polymerization of racemic monomers. From chiroptical properties, it was shown that in both case dextrorotatory monomers have R configuration and that the sign of optical activity of polymers is not solvent dependent. Using the same chiral initiator, the stereoselectivity ratio found is higher for the oxirane derivative ($r = 2.0$) than for the thiirane ($r = 1.6$). For the latter, it was possible to perform an antisteric stereoselective process as in the case of propylene sulphide.