

Polymères Optiquement Actifs: Phénomènes d'Autocatalyse dans la Synthèse Asymétrique

M. FARINA, G. NATTA, et G. BRESSAN, *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milan, Italie*

Depuis quelques années, une grande partie des travaux effectués dans notre Institut a eu pour objet la synthèse asymétrique de polymères optiquement actifs, à partir de monomères qui ne contiennent pas d'atomes de carbone asymétriques.¹⁻³ Ces synthèses asymétriques représentent des cas particuliers, plus avancés, de catalyse stéréospécifique; nous en avons entrepris l'étude pour mieux comprendre non seulement le mécanisme de l'induction asymétrique, mais aussi le mécanisme des polymérisations stéréospécifiques en général.

Des synthèses asymétriques ont été réalisées en présence de catalyseurs anioniques coordonnés, préparés à partir de composés organométalliques contenant des groupes alcoyliques optiquement actifs et aussi à partir de catalyseurs ioniques non asymétriques complexés avec des bases de Lewis optiquement actives. Dans la polymérisation des sorbats alcoyliques à partir de catalyseurs du premier type, on peut penser que l'activité optique soit induite, dans la première unité monomérique, par l'addition du groupe alcoylique asymétrique dérivé du catalyseur et, successivement, transmise le long des chaînes pour un segment plus ou moins long. A partir des catalyseurs du deuxième groupe et à partir des mêmes monomères, l'induction est transmise par la substance complexée à la première unité monomérique sans qu'il y ait formation d'une liaison σ entre l'agent optiquement actif et la chaîne. Même dans ce cas, toutefois, les données expérimentales peuvent être expliquées comme étant dérivées d'une initiation asymétrique et d'un processus de croissance stéréospécifique.

Un cas complètement différent a été rencontré dans la polymérisation asymétrique du benzofuranne; cette polymérisation, dont le comportement a été récemment examiné, est induite par le système catalytique $AlCl_3$ - β -phénylalanine.⁴

On a pu préciser que l'induction asymétrique est transmise à la chaîne polymérique par un contreion asymétrique qui, à chaque stade de la polymérisation, favorise l'addition de motifs monomériques d'un certain signe (D ou L) avec une probabilité différente que celle correspondant aux motifs de signe opposé. Ce type de mécanisme est en accord avec le fait que l'activité optique du polymère est presque indépendante du poids moléculaire. Un autre fait qui a été mis en évidence, concerne la nature des

processus qui diminuent ou arrêtent l'induction asymétrique pendant la réaction: ces processus pourraient être en relation avec les réactions de rupture des chaînes, qui peuvent entraîner le contre-ion, en détruisant l'asymétrie.

D'autres faits n'avaient toutefois pas encore été expliqués. Lors de nombreux essais effectués à partir de concentrations de monomère relativement basses, nous avons observé que le polymère présentait au début une activité optique relativement faible. Cette activité augmente rapidement pendant la polymérisation, elle atteint une valeur maximum et ensuite elle diminue lentement (Tableau I). Tandis que la diminution de l'activité optique spécifique que l'on observe pour les conversions élevées a déjà été en partie clarifiée,⁴ le comportement initial, certainement en dehors des incertitudes expérimentales, peut faire penser à un effet d'auto-catalyse dans la polymérisation asymétrique. Si cette hypothèse sera confirmée, elle aura un intérêt exceptionnel car cela représenterait un cas d'application aux processus chimiques inanimés des règles de sélections, propre au monde des organismes vivants. On pourrait en effet penser qu'au début de la polymérisation le système catalytique ait un pouvoir d'induction asymétrique limité et que ce pouvoir augmente au fur et à mesure que le polymère optiquement actif se forme. En définitive, ce dernier jouerait un rôle essentiel dans l'induction asymétrique.

TABLEAU I

Polymérisations Asymétriques du Benzofuranne en Toluène à -75°C ; Catalyseur: AlCl_3 (+) Phénylalanine

Essai ^a	W , g polymère		$W[\alpha]_D$	$\frac{\Delta W[\alpha]_D}{\Delta W}$	$[\eta]$, 100 cc/g
	mmoles phénylalanine	$[\alpha]_D$			
A	1.48	31	46		0.85
	2.30	46.7	107	75	0.98
	2.72	52.7	143	85	1.05
B	1.22	50.2	61	85	0.40
	4.60	76.3	351		0.57
C	0.68	51.5	35	77	0.87
	2.30	69.3	160		1.17

^a L'essai A a été effectué en ajoutant le monomère au début de la polymérisation, concentration initiale: phénylalanine 2,1 mmoles/l, benzofuranne 125 mmoles/l. Les essais B et C ont été effectués en ajoutant le monomère goutte par goutte au cours de la polymérisation. Essai B concentration initiale: phénylalanine 5,6 mmoles/l. Essai C concentration initial: phénylalanine 5 mmoles/l.

Toutefois, les essais de polymérisation à partir d'un système catalytique symétrique, par ex. AlCl_3 ou $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$, ou racémique, par ex. AlCl_3 et (\pm) β -phénylalanine, effectués en présence d'un polymère optiquement actif précédemment préparé, n'ait pas encore fourni de résultats vraiment démonstratifs.

Nous avons alors effectué des essais à partir d'un catalyseur asymétrique optiquement actif en présence d'un polymère préformé, optiquement actif ou non.

Les essais de chaque série ont été effectués en parallèle, en employant la même solution catalytique et en ajoutant dans chaque essai des solutions de polybenzofuranne positif, négatif ou bien racémique. En même temps nous avons effectué des essais comparatifs, en absence de polymère préformé. Les essais expérimentaux ont été effectués suivant la méthode décrite par Farina et Bressan.⁴

Les données obtenues pour une série d'essais sont reportées dans le Tableau II. Le sens des symboles est analogue à celui que l'on a employé dans un travail précédent:⁴ $[\alpha]$ est le pouvoir rotatoire spécifique, mesuré à la lumière du sodium; W représente le poids (en grammes) de polymère par mmole de phénylalanine; les indices i, t, f indiquent respectivement les données relatives au polymère introduit au début de la polymérisation, au polymère total et au polymère formé au cours de la réaction.

TABLEAU II
Polymérisations Asymétriques du Benzofuranne au Toluène à -75°C ; Catalyseur: AlCl_3 -(+)Phénylalanine

Essai ^a	W_i	$[\alpha]_i$	$W_i[\alpha]_i$	W_t	$[\alpha]_t$	$W_t[\alpha]_t$	$[\alpha]_f$	$\frac{\Delta W_t[\alpha]_t}{\Delta W_t}$
D	0.31	+75.3	+23.4	0.627	+79.5	+49.8	+83.5	+92
				0.893	+83	+74.2	+87	
E	0.415	-76.3	-31.7	0.72	-10.1	-7.27	+81	
F	0.386	0	0	0.637	+35	+22.2	+87.5	
G	0	—	—	1.11	+59.5	+66.2	+59.5	+86
				1.42	+65	+92.5	+65	

^a Les essais D-E-F-G- ont été effectués en ajoutant le monomère goutte par goutte au cours de la polymérisation. L'essai G a été effectué sans addition de polymère avant la polymérisation. Dans les essais D-E-F on a ajouté une quantité W_i de polybenzofuranne ayant activité optique $[\alpha]_i$.

D'après les données reportées, on peut remarquer que l'effet d'auto-catalyse ne dépend ni du signe, ni de la valeur de l'activité optique du polymère préexistant. Le polymère formé a un signe optique qui dépend seulement du signe de l'initiateur asymétrique employé (et précisément un signe égal à celui de la phénylalanine) tandis que la valeur de $[\alpha]_f$ est très élevée même à des conversions peu élevées et elle est pratiquement la même dans les nombreux cas que l'on a examinés.

Le phénomène est clairement montré dans la Figure 1, où la dérivé de la fonction $[\alpha]_t W_t$, c'est à dire $[\alpha]_f$ instantané, est représenté par la tangente aux courbes reportées.

Un autre fait intéressant c'est que, par cet examen on peut très bien encadrer aussi les essais effectués en absence de polymère préformé. Comme il est suggéré par le comportement de la courbe G extrapolée pour des bases valeurs de W , on peut admettre que, après un intervalle de temps

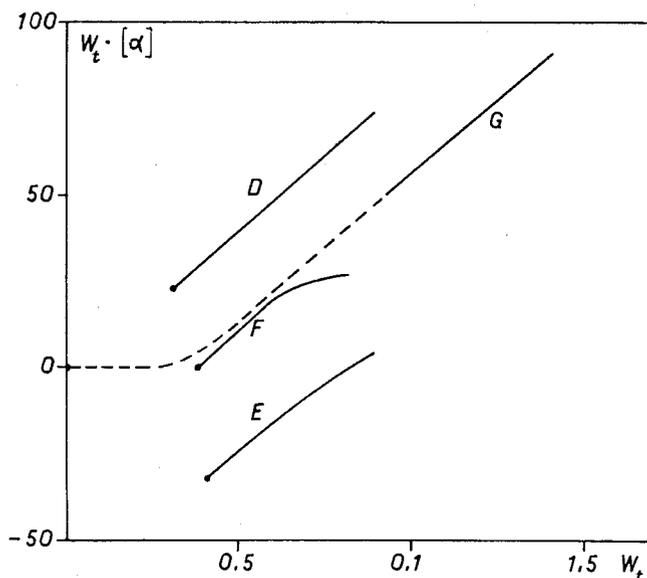


Fig. 1. Variation de $[\alpha]W_t$ en fonction de W_t : (*D*, *E*, *F*) polymérisations effectuées en présence de polymère préformé respectivement ayant signe positif, négatif et racémique; (*G*) essai comparatif en absence de polymère préformé. Cocatalyseur: (+) β -phénylalanine

initial pendant lequel il se forme un polymère à activité optique très basse ou même nulle, on ait la formation successive de polymère à pouvoir rotatoire élevé. La constance des valeurs de $[\alpha]_f$ obtenus dans de nombreux essais ($80-90^\circ$) fait penser que cette valeur représente la valeur limite de l'activité optique que le polybenzofuranne peut rejoindre avec le système catalytique que nous avons employé; on ne peut d'ailleurs même pas exclure l'hypothèse, que cette valeur soit environ égale à l'activité optique maximum du polybenzofuranne.

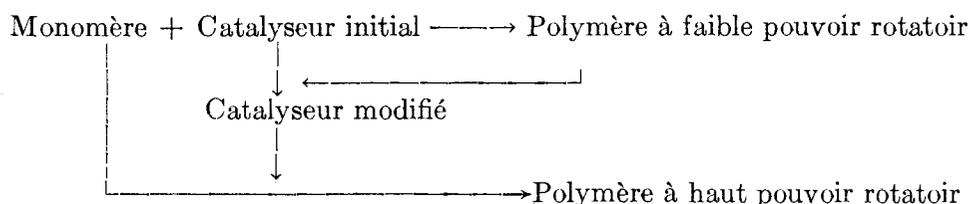
Même si les faits que nous avons observés ne représentent pas le simple phénomène de l'induction asymétrique, on peut toutefois attribuer au polymère une réelle action d'autocatalyse, au sens qu'il exalte l'action stériquement spécifique de la phénylalanine, bien que le signe du pouvoir rotatoire du polymère successivement formé ne dépend que de celle-ci.

D'après l'examen des résultats jusqu'à présent obtenus, on peut affirmer que le phénomène d'autocatalyse ne devrait donc pas être attribué à un effet stérique direct, mais à un effet chimique, dû à la présence du polymère en solution, indépendamment de son signe. Une explication acceptable de ce phénomène peut être donnée par le fait que, à cause de la présence d'atomes d'oxygène éteré, le polybenzofuranne peut se comporter comme une base de Lewis, envers le trichlorure d'aluminium et peut donc modifier la structure du contre-ion.

L'hypothèse d'une modification de l'agent catalytique de la part du polybenzofuranne trouve un autre appui dans la remarquable différence entre la vitesse de polymérisation relative aux essais effectués en présence de polymère préformé, et les essais de comparaison effectués en son absence: dans ces derniers la vitesse globale est beaucoup plus élevée (de 5 à 10 fois) que celle des premiers types d'essais.

On peut donc penser que le complexe catalytique employé d'ordinaire, ayant un rapport aluminium-phénylalanine (Al/Phe) $\simeq 3$, contient une mole de AlCl_3 plus labilement liée ou même libre, mais équilibrée avec celui complexé. Le catalyseur 3:1 aurait une activité élevée en ce qui concerne la vitesse de polymérisation, mais un faible pouvoir d'induction asymétrique, contrairement à ce qui a lieu pour les complexes ayant un rapport inférieur.

Lo schéma formel et hypothétique de la séquence de réaction pourrait être le suivant:



La capacité du polybenzofuranne d'influencer le système qui le produit, et de modifier le pouvoir d'induction asymétrique, peut représenter le modèle analogique de l'un des processus possibles qui provoquent l'apparition et l'évolution des composés optiquement actifs en nature.

Références

1. Natta, G., M. Farina, M. Donati et M. Peraldo, *Chim. Ind. (Milan)*, **42**, 1363 (1960); G. Natta, M. Farina et M. Donati, *Makromol. Chem.*, **43**, 251 (1961).
2. Natta, G., M. Farina, M. Peraldo et G. Bressan, *Chim. Ind. (Milan)*, **43**, 161 (1961); *Makromol. Chem.*, **43**, 68 (1961).
3. Natta, G., L. Porri, A. Carbonaro et G. Lugli, *Chim. Ind. (Milan)*, **43**, 529 (1961).
4. Farina, M., et G. Bressan, *Makromol. Chem.*, **61**, 79 (1963).

Résumé

Un phénomène d'autocatalyse a été remarqué dans la polymérisation asymétrique du benzofuranne, effectuée en présence du système catalytique asymétrique AlCl_3 et phénylalanine. Dans les expériences effectuées à faible concentration de monomère on a remarqué que le polymère obtenu à de basses conversions possède un pouvoir rotatoire inférieur que celui obtenu par des conversions plus élevées. Nombreux expériences effectuées en présence d'un polymère préformé ont permis d'accertier que le polybenzofuranne a la capacité de réagir avec le système catalytique, en modifiant le pouvoir d'induction asymétrique. Ce fait peut être interprété comme étant un modèle des processus qui ont amené à l'évolution des composés optiquement actifs en nature.

Synopsis

An autocatalytic phenomenon was observed in the curve of the asymmetric polymerization of benzofurane, carried out in the presence of an asymmetric catalytic system AlCl_3 -phenylalanine. In experiments carried out at low monomer concentrations the polymer obtained at low degree of conversion shows a rotating power inferior than that for a high yield polymer. Several experiments carried out in the presence of polymer have shown that polybenzofurane reacts with the catalytic system with modifying the asymmetric induction power. This fact can be interpreted as a model of the processes which occur with natural optically active compounds.

Zusammenfassung

Bei der durch das asymmetrische Katalysatorsystem AlCl_3 -Phenylalanin bewirkten asymmetrischen Polymerisation von Benzofuran wurde ein autokatalytischer Effekt beobachtet. Bei Versuchen mit niedriger Monomerkonzentration besaß das bei kleinem Umsatz erhaltene Polymere ein geringeres Drehungsvermögen als das bei höherem Umsatz erhaltene. Zahlreiche Versuche in Gegenwart eines vorgebildeten Polymeren erlaubten die Feststellung, dass das Polybenzofuran die Fähigkeit besitzt mit dem Katalysatorsystem unter Modifizierung des asymmetrischen Induktionsvermögens zu reagieren. Es kann das als ein Modell für die Prozesse aufgefasst werden, die in der Natur zur Entwicklung optisch aktiver Verbindungen geführt haben.

Discussion

Rocaboy: (1) Les polymères formés au cours de la polymérisation en présence du prépolymère ont sensiblement la même masse moléculaire que celui-ci. Avez-vous essayé d'isoler les deux polymères?

(2) Une réaction avec le prépolymère est-elle exclue au cours de la polymérisation?

M. Farina: (1) Le polymère formé a presque le même poids moléculaire que le prépolymère. Dans le cas du polybenzofuranne il n'est pas possible de séparer le prépolymère du polymère formé: on peut penser que cela est possible si l'on emploie un prépolymère avec des propriétés chimiques et physiques différentes de celles du polymère qui se forme.

(2) Nous n'avons pas étudié cette question en particulier mais nous pensons que des réactions telles que le greffage n'avaient pas lieu. En effet le poids moléculaire ne montre pas une augmentation telle qu'elle fasse penser à des réactions semblables.

E. Selegny (*Faculté de Nantes, France*): (1) Quelles sont les conditions de mesures de pouvoir rotatoire?

(2) Quelles observations sont obtenues en dispersion-rotatoire?

(3a) Rendement en poids (3b) Rendement optique en fonction de la quantité de prépolymère ajoutée?

(4) On peut suggérer l'existence d'un nouveau catalyseur optique puisque (a) diminue quand (b) augmente.

M. Farina: (1) Les déterminations du pouvoir rotatoire ont été effectuées à la lumière du sodium, dans le benzène, à la concentration 2-5 o/oo ($l = 4$).

(2) La courbe ORD du polybenzofuranne a été déterminée en solution dans le dioxanne: elle montre un maximum au dessous de 300 $m\mu$.

(3) Nous avons vu que le prépolymère n'a pas un effet stérique direct sur la polymérisation: on obtient les mêmes résultats en employant un prépolymère (+), (-) ou bien racémique. L'effet que nous avons observé est vraiment une modification du système catalytique.