

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le titre de Docteur - Ingénieur

par

Bruno HOUVENAGHEL-DEFOORT



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACIDE

METHYLENE BIS N (PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

APPLICATION A LA PREPARATION DE POLYESTERS NOUVEAUX

Membres du Jury : MM. C. GLACET, Président
C. LOUCHEUX, Examineur
G. KALOPISSIS, Membre Invité
P. PIGACHE, Membre Invité

Soutenue le 2 Juillet 1971

Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
M. VAILLAND Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale 1er cycle
M. FLATRES Pierre	Géographie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences Economiques
M. SAVART Jean	Chimie Générale
M. SCHALLER François	Zoologie
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. PROUVOST Jean	Minéralogie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés des fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Mathématiques et Statistiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Zoologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BRIDOUX Michel	Chimie
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Analyse Numérique
M. CHOQUET Marcel	Biologie Appliquée
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique

M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Instrumentation Physique
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie
M. FAIDHERBE Jacques	Psychophysiologie
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M. FROELICH Daniel	Chimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Mathématiques Appliquées
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Physique Appliquée
Mle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie Organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVAGNE Pierre	Gestion
Mle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	Chimie
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Mesures Industrielles
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Instrumentation Chimique
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Végétale
M. MUSSCHE Guy	Economie et Sociologie d'Entreprises
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. OUZIAUX Roger	Construction Mécanique
M. PANET Marius	Physique Industrielle
M. PAQUET Jacques	Géotechnique
M. PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Automatique non linéaire
M. RACZY Ladislas	Physique Industrielle et Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Radio-Electricité et Electronique

M. SEGUIER Guy	Electronique
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THOMAS Daniel	Chimie Minérale Appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Informatique
M. TREANTON Jean-René	Psychologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A ma Mère,

qu'elle veuille trouver ici l'expression de mon amour filial et ma reconnaissance pour son dévouement.

A mon Père,

Homme de bien au service des autres, dont la vie de travail est un exemple pour moi.

A Brigitte, ma Femme,

je lui témoigne ma plus vive affection et lui suis profondément reconnaissant pour les sacrifices consentis.

A mon Fils, Eric,

A toute ma famille,

A tous mes amis.

A MON PRESIDENT DE THESE,

Monsieur le Professeur GLACET

*Professeur titulaire de la chaire
de Chimie Organique à
l'Université des Sciences et
Techniques de LILLE*

Qui m'a fait l'honneur de bien vouloir
accepter la présidence de cette thèse.

Qu'il trouve en mon ouvrage un témoi-
gnage de reconnaissance et de profonde
gratitude.

A MES JUGES,

- Monsieur C. LOUCHEUX,
*Maître de Conférences à l'Université des Sciences et
Techniques de LILLE.*

Vous m'avez accueilli dans votre laboratoire
et fait profiter de votre expérience. Vous avez été un
guide de tous les instants.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici, au scien-
tifique et à l'homme que vous êtes, ma profonde recon-
naissance.

- Monsieur G. KALOPISSIS,
*Directeur des services de recherche de la Société
L'OREAL.*

Vous avez été le promoteur de ce travail, en
m'encourageant dans la voie que j'ai choisie.

Vous m'avez ouvert les portes de vos labora-
toires, et confié des appareils.

Vous m'avez donné le support financier qui
m'a permis de mener à bien ce travail.

Je voudrais vous remercier personnellement
et aussi témoigner de ma profonde gratitude envers la
Société que vous représentez.

- Monsieur P. PIGACHE,
*Professeur de Chimie Organique à la Faculté libre
des Sciences.*

Vous m'avez proposé le sujet du travail
exposé dans cette thèse.

Vous en avez suivi le développement avec
le plus grand intérêt.

Soyez-en vivement remercié, et aussi de la
joie de vous compter parmi mes juges.

A CEUX QUI ONT FACILITE LE TRAVAIL DE RECHERCHE,

- A Madame LOUCHEUX,
Chargée de Recherche au C.N.R.S.

Pendant mon séjour dans le laboratoire, vous avez su trouver du temps à consacrer à des discussions qui, pour moi, furent très enrichissantes et fructueuses.

Je vous prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma déférente gratitude.

- A Monsieur le Professeur H. BENOIT,
Directeur du Centre de Recherches sur les Macromolécules à STRASBOURG.

Avec gentillesse, vous m'avez accueilli et permis de m'initier aux techniques de fractionnement.

Je vous prie de bien vouloir accepter l'assurance de mes respectueux remerciements.

- A Monsieur le Professeur R. FOURET,
Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Votre aide m'a été très précieuse pour l'étude cristallographique de mes produits.

Soyez-en remercié et assuré de ma respectueuse reconnaissance.

- A Monsieur le Professeur P. DEVRAINNE,
*Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de
LILLE.*

Vous m'avez confié un tonomètre, et vous vous
êtes intéressé à mes recherches.

Pour la confiance et la bienveillance que vous
m'avez témoignées, veuillez trouver ici mes plus respec-
tueux remerciements.

- A Monsieur P. THOMAS,
*Maître de Conférences à l'Université des Sciences et
Techniques de LILLE.*

Vous m'avez permis de réaliser les clichés de
poudre de mes produits, soyez assuré de ma reconnaissance
la plus respectueuse et sincère.

- A Monsieur le Professeur G. WEILL,
Professeur à l'Université Louis Pasteur à STRASBOURG.

Vous vous êtes chargé des mesures de fluorescence
et de résonance magnétique nucléaire.

Veuillez accepter mes remerciements les plus cha-
leureux.

Je ne voudrais pas oublier de remercier :

- Les personnes de la Société L'OREAL qui ont bien voulu s'intéresser à mes travaux.
- Monsieur PAPANTONIOU qui m'a reçu dans son laboratoire et permis de faire les mesures de pression osmotique.
- MM. KOLHER et GUEGUEN dont le concours fut précieux pour mener à bien les fractionnements.
- Monsieur CALME qui s'est chargé des analyses élémentaires de mes produits.
- La direction de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles dont les encouragements me furent précieux.
- MM. BAERT et MARION à qui je dois la réussite de notre analyse de cristaux par rayons X à la chambre de Weissenberg.
- Madame REMY dont les conseils en programmation permirent de mener à terme mes calculs sur ordinateur.
- Mes camarades de laboratoire qui m'ont aidé dans mon travail par leur franche amitié et leurs connaissances techniques. Je désire mentionner plus particulièrement Madame HILDEBRAND dont j'ai pu apprécier l'habileté et la compétence et qui m'a rendu de très précieux services.
- Melle AGNERAY qui a effectué le travail de dactylographie.

S o m m a i r e

- GLOSSAIRE
- LISTE DES FIGURES MISES EN HORS TEXTE
- AVANT-PROPOS
- INTRODUCTION
- PREMIERE PARTIE - BIBLIOGRAPHIE
- DEUXIEME PARTIE
 - II - 1 PREPARATION DES ACIDES METHYLENES BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 - II - 1.1 - GENERALITES
 - II - 1.2 - ACIDES PYROGLUTAMIQUES
 - II - 1.3 - ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 - II - 1.4 - TRAVAUX PERSONNELS ET PARTIE EXPERIMENTALE
 - II - 1.5 - CONCLUSION
 - II - 2 SEPARATION DES COMPOSES OPTIQUEMENT INACTIFS
 - II - 2.1 - INTRODUCTION
 - II - 2.2 - MODE OPERATOIRE
- TROISIEME PARTIE - ETUDE DES ISOMERES DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 - III - 1 APPLICATION DE LA DIFFRACTION AUX RAYONS X DES POUDRES CRISTALLINES
 - III - 1.1 - GENERALITES
 - III - 1.2 - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE
 - III - 1.3 - DISCUSSION DES RESULTATS

- III - 2 DETERMINATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE ET DU GROUPE D'ESPACE PAR LA METHODE DE WEISSENBERG, DES ISOMERES DL ET MESO DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 - III - 2.1 - GENERALITES
 - III - 2.2 - PREPARATION D'ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS
 - III - 2.3 - ACIDE DL METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 - III - 2.4 - ACIDE MESO METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 - III - 2.5 - AFFINEMENT DES PARAMETRES DE LA MAILLE ELEMENTAIRE DES ISOMERES DL ET MESO DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

- III - 3 COMPARAISON DES SPECTRES INFRA-ROUGES DE NOS ISOMERES
 - III - 3.1 - INTRODUCTION, GENERALITES
 - III - 3.2 - LA LIAISON HYDROGENE EN INFRA-ROUGE
 - III - 3.3 - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MODE OPERATOIRE
 - III - 3.4 - ETUDE ET INTERPRETATION DE NOS SPECTRES
 - III - 3.5 - CONCLUSION SUR L'ETUDE INFRA-ROUGE

- III - 4 ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES ISOMERES DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5) ET DE LEURS DIESTERS METHYLIQUES
 - III - 4.1 - GENERALITES
 - III - 4.2 - PREPARATION DES DIESTERS METHYLIQUES
 - III - 4.3 - COMPARAISON DES SPECTRES R.M.N.
 - III - 4.4 - SYNTHESE DES DIESTERS METHYLIQUES

- III - 5 CONCLUSION SUR L'ETUDE PAR RAYONNEMENT INFRA-ROUGE ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

- QUATRIEME PARTIE

- IV - 1 PREPARATION DE POLYESTERS A PARTIR DES ISOMERES L ET MESO DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 - IV - 1.1 - INTRODUCTION
 - IV - 1.2 - METHODE DE SYNTHESE DE POLYESTERS A PARTIR D'UN BISPHENOL ET DE PHOSGENE

IV - 2 CARACTERISATION ET PROPRIETES PHYSIQUES DES POLYESTERS
PREPARES

IV - 2.1 - ANALYSE ELEMENTAIRE

IV - 2.2 - ANALYSE DES SPECTRES I.R.

IV - 2.3 - ANALYSE DES SPECTRES U.V.

IV - 2.4 - CONCLUSION

IV - 3 ETUDE PHYSIQUE

IV - 3.1 - FRACTIONNEMENT

IV - 3.2 - DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES

IV - 3.3 - MESURES VISCOSIMETRIQUES

IV - 3.4 - APPLICATION DES RESULTATS AU CALCUL DES
DIMENSIONS NON PERTURBEES

IV - 4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV - 4.1 - INTRODUCTION, APPAREILLAGE

IV - 4.2 - ETUDE DES POLYESTERS OBTENUS A PARTIR DE
L'ACIDE MESO METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2
CARBOXYLIQUE 5)

IV - 4.3 - ETUDE DES POLYESTERS OBTENUS A PARTIR DE
L'ACIDE L METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2
CARBOXYLIQUE 5)

IV - 4.4 - ESSAIS DE DETERMINATION DES DIMENSIONS NON
PERTURBEES DE CES POLYESTERS

IV - 4.5 - ETABLISSEMENT DES COURBES DE DISTRIBUTION
INTEGRALE ET DIFFERENTIELLE

IV - 5 DISCUSSION DES RESULTATS

IV - 6 CONCLUSION

- CINQUIEME PARTIE - CONCLUSION

- LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CITEES DANS LE TEXTE

- ANNEXE

SPECTRES INFRA-ROUGE, ULTRA-VIOLET ET DE FLUORESCENCE DES
POLYESTERS ALB ET AMB.

G l o s s a i r e

a	exposant de la masse moléculaire dans les lois de viscosité
A_2	deuxième coefficient du viriel
C_2	concentration en polymère (g/l sauf spécification)
dn/dc	incrément d'indice de réfraction d'une solution en fonction de la concentration
(η)	viscosité intrinsèque d'une espèce macromoléculaire en solution
\bar{L}_0^{-2}	moyenne de l'écart quadratique moyen entre les deux extrémités d'une chaîne
λ	longueur d'onde
M_n, M_w	moyennes en nombre et en poids de la masse moléculaire d'une distribution de particules
t	temps
T	température
θ	température "thêta"
R	constante des gaz
π	pression osmotique
K	paramètre de l'équation de viscosité en fonction de la masse moléculaire
K_θ	paramètre de l'équation de viscosité en fonction de la masse moléculaire pour un solvant "thêta"
α_η	coefficient d'expansion viscosimétrique
Φ_0	constante de FLORY ($2,87 \times 10^{21}$)
β	intégrale de volume exclu
b	élément statistique de la dimension non perturbée d'une macromolécule en solution

l'indice 1 se rapporte au solvant

l'indice 2 se rapporte au soluté

Table des figures mises en hors texte

Figure n°		Page
I	Cliché de poudre des isomères L, D, DL, MESO et mélange optiquement inactif.....	III-4
II	Cliché de poudre des fractions de cristallisation du mélange optiquement inactif.....	III-5
III	Cliché de cristal tournant de l'isomère DL.....	III-8
IV	Cliché de la strate 0 de l'isomère DL.....	III-9
V	Cliché de cristal tournant de l'isomère MESO.....	III-10 bis
VI	Cliché de la strate 0 de l'isomère MESO.....	III-10 ter
VII	Spectres I.R. des isomères L, DL et MESO de l'acide MBPC.....	III-18
VIII	a) Spectres de R.M.N. de l'acide L MBPC.....	III-30 bis
	b) Spectres de R.M.N. de l'acide MESO MBPC.....	III-30 ter
IX	Motifs possibles pour les polyesters préparés.....	IV-7
X	Variation de (η) en fonction de \bar{M}_n pour les polyesters préparés.....	IV-23
XI	Tracé des courbes permettant d'obtenir les valeurs de K_θ pour les polyesters préparés.....	IV-26
XII	Courbes des distributions intégrales et différentielles.....	IV-27 bis
XIII	Polyester AMB en solution dans l'acide dichloroacétique, variation de (η) en fonction de \bar{M}_n , tracé des courbes donnant K_θ	IV-29
<u>Annexe</u>	Spectre I.R. des polyesters préparés.....	A 1
	Spectre U.V. des polyesters préparés.....	A 2
	Spectre d'activation et de fluorescence des polyesters préparés.....	A 3

AVANT-PROPOS

Ces travaux sur l'acide Méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5) s'inscrivent dans une étude plus générale de l'acide pyroglutamique et de ses dérivés, faite sous la direction de Monsieur P. PIGACHE.

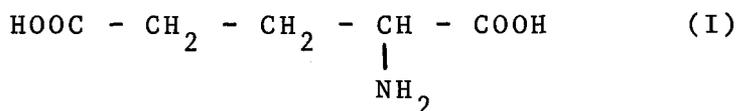
La partie consacrée à la préparation et l'étude de polyesters à partir de cet acide a été plus spécialement dirigée par Madame et Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX.

Nous montrerons qu'en plus du caractère nouveau des corps préparés les polyesters obtenus présentent en solution des propriétés intéressantes liées à une rigidité de la chaîne macromoléculaire.

INTRODUCTION

Avant de présenter les acides Méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5), nous parlerons de l'acide glutamique et de l'acide pyroglutamique dont ils dérivent.

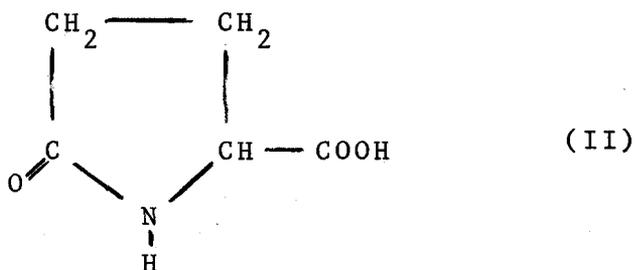
L'acide glutamique (I) est un acide aminé dicarboxylique à cinq atomes de carbone qui existe sous deux formes stéréo-isomère (L et D) et une forme diastéréo-isomère (DL ou racémique) et dont la forme L est un constituant fondamental des protéines.



Il est possible d'obtenir industriellement la forme L par trois méthodes :

- la fermentation enzymatique des glucides qui constitue actuellement la principale source d'acide glutamique.
- l'extraction des sous-produits de sucrerie et distillerie de betteraves, des mélasses, des vinasses et des glutens de céréales.
- la synthèse : de nombreux procédés ont été étudiés, mais la synthèse totale à partir d'acrylonitrile, mise au point par la Compagnie AJINOMOTO est particulièrement intéressante.

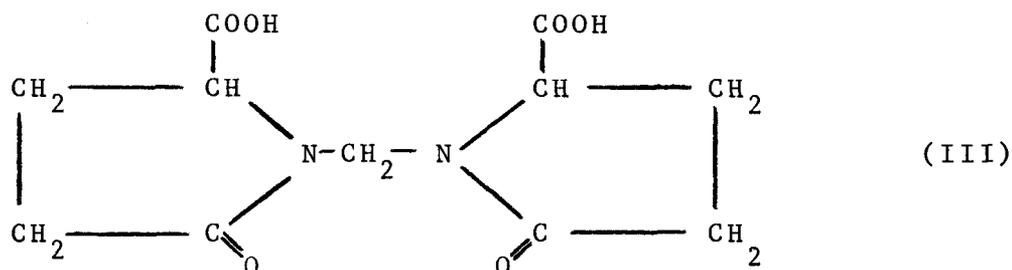
L'une des propriétés de cet acide est de se cycliser pour donner avec départ intramoléculaire d'une molécule d'eau, l'acide pyrrolidone 2 carboxylique 5 (II) (APG).



.../...

L'étude de l'APG a donné lieu à de nombreux travaux, en particulier à ceux de BREDA (1), travail qui fournit en plus une importante bibliographie.

L'acide Méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5) ou AMBPC peut être considéré comme un dérivé de l'acide pyroglutamique par condensation de "MANNICH" sur le formol (III).



Ce diacide possède toujours sur chacun des cycles pyrrolidone un carbone assymétrique.

Or, ces deux carbones sont porteurs des mêmes substituants. Ils peuvent présenter la même configuration, on a alors les énantomorphes L et D optiquement actifs, inverses l'un de l'autre. Leur mélange équimoléculaire donne un RACEMIQUE (D + L) optiquement inactif par compensation intermoléculaire, qui est dédoublable en ses constituants optiquement actifs.

Par contre, dans le cas où ces deux carbones assymétriques sont l'un de configuration "l", l'autre de configuration "d", la molécule entièrement symétrique sera optiquement inactive par compensation intramoléculaire et ne peut pas se dédoubler en composants optiquement actifs. On désigne habituellement cette forme optiquement inactive par l'adjonction du préfixe "MESO" au nom de l'acide.

Enfin, contrairement aux acides glutamique et pyroglutamique, cette molécule ne semble pas avoir fait l'objet de travaux très approfondis jusqu'à ce jour.

D'autre part, sa bi-fonctionnalité nous permet d'envisager de l'engager dans des réactions de polycondensation. La présence des cycles pyrrolidone nous permet de penser aux caractères originaux de ses dérivés.

P R E M I E R E P A R T I E

E T U D E B I B L I O G R A P H I Q U E

La première mention qui a été faite de l'acide MBPC remonte à 1927, elle est due à S. SUGAZAWA (2).

L'auteur a essayé d'obtenir des dérivés N substitués de l'acide glutamique par action du formol en présence d'acide chlorhydrique. Au lieu des produits attendus, il obtint quatre acides dont deux qu'il identifia, le méthylène (N glutamyl N pyroglutamyl) et l'acide L MBPC pour lequel il donne :

$$\left\{ \alpha \right\}_D^{21} = 85,05^\circ \quad \text{Pf} = 286^\circ\text{C}$$

Vingt quatre ans plus tard, en 1951, J.B. STARCK, E. GOODBAN, et H.S. OWENS aux ETATS-UNIS "découvrent" cet acide en faisant la chromatographie sur papier des acides aminés des mélasses (3) (4).

En 1948, SEIZO KANAOKA reprenant les travaux de SUGAZAWA fait de la réaction décrite, une méthode de détection de l'acide L (+) glutamique dans le DL. Selon cet auteur, la réaction ne se fait pas avec l'acide DL glutamique. Il donne :

$$\left\{ \alpha \right\}_D^{21} = 85,37 \quad \text{Pf} = 287^\circ\text{C}$$

En présence de HCl 2N, le rendement était de 28 %.

Il décrit également le diethylester : Pf = 117°C, $\left\{ \alpha \right\}_D^{21} = 55,64$. Dans un autre article, il donne Pf = 147-8°C (5) (6).

En 1952, GOODBAN et STARCK font une nouvelle description de l'acide, le synthétisent avec de très mauvais rendements, préparent l'ester de p. nitrobenzyle et le sel de quinine (7).

En 1967, les chercheurs de la Société AJINOMOTO ont breveté un procédé de fabrication de cet acide (8). Ils partent d'acide glutamique ou pyroglutamique, de formol sous forme monomère ou polymère, de catalyseur acide fort, et opèrent au moins à 140° dans un solvant polaire de point d'ébullition élevé qui est le plus souvent le nitrobenzène.

D E U X I E M E P A R T I E

II - 1 P R E P A R A T I O N D E S A C I D E S M E T H Y L E N E S B I S (N P Y R R O L I D O N E
2 C A R B O X Y L I Q U E 5)

Cette réaction est rendue totale en chauffant l'acide glutamique à son point de fusion et en éliminant l'eau formée au fur et à mesure. Ceci peut être fait soit en milieu fondu, soit dans un solvant de l'APG.(9).

On a montré que le facteur essentiel qui joue sur la racémisation ou la rétention de la configuration de l'acide glutamique était la température (10, 11, 12, 13, 14).

Ainsi, lors du chauffage en milieu fondu de l'acide L (+) glutamique, il est impossible d'éviter une racémisation partielle conduisant à l'acide DL P.G.

Si celui-ci peut être séparé, il présente l'inconvénient d'obliger des recristallisations fractionnées qui sont longues et affectent lourdement le rendement global de la transformation.

Bien entendu pour obtenir l'isomère DL APG, on sera obligé de passer par ce stade, mais dans ce cas, l'acide DL étant le moins soluble des deux, sa récupération sera plus rapide.

- acide L pyroglutamique

Pour obtenir la régularité du chauffage, nous avons choisi d'effectuer la transformation dans un solvant de l'acide pyroglutamique. Le solvant a l'avantage d'assurer l'homogénéité du milieu du fait de l'agitation et de son effet de ballast thermique.

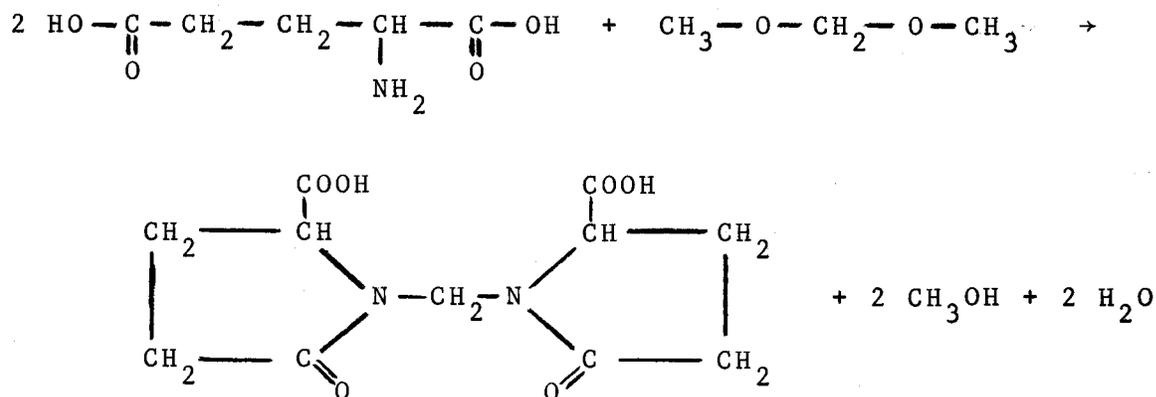
Dans tous les solvants utilisés par BREDA (1), aucun ne présentait d'avantages particuliers. Il peut être très avantageusement celui de la seconde réaction à savoir le nitrobenzène. Ceci nous permit de passer directement à l'étape suivante, par addition du formol et du catalyseur de condensation. Nous avons ainsi réduit le temps de synthèse (48 heures à 6 heures) et pu contrôler étroitement la température à l'aide d'un système de régulation automatique.

- acide DL pyroglutamique

La racémisation de l'acide L glutamique doit être totale. On peut opérer en milieu fondu en laissant la température monter jusqu'à 180-190°C.

II - 1.3 - ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)II - 1.31 - Méthode de KANAŌ

L'acide est obtenu par action d'une quantité égale (en poids) de Méthylal sur l'acide L glutamique, sous l'influence d'un acide fort dilué en solution aqueuse.

II - 1.32 - Procédé de la Société AJINOMOTO

Il concerne la fabrication de l'acide en milieu solvant par action du formol ou d'une source de formol en présence d'un acide fort (minéral ou organique) sur l'acide glutamique ou pyroglutamique (L ou DL).

Les solvants utilisés sont le nitrobenzène ou chlorobenzène. Les sources de formol sont le formaldéhyde en solution aqueuse à 30 %, le trioxane ou le trioxyméthylène. Les catalyseurs acides sont l'acide sulfurique concentré, l'acide paratoluène sulfonique, ou l'acide benzène sulfonique.

Les quantités traitées sont toutefois faibles de l'ordre de 25 g.

Enfin, aucune spécification n'est donnée au sujet de la stéréo-isométrie de produits obtenus lorsque l'on traite l'acide DL glutamique ou pyroglutamique.

II - 1.4 - TRAVAUX PERSONNELS ET PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons repris, d'une part, l'expérience décrite par KANAOK et celle décrite par la Société AJINOMOTO, d'autre part.

II - 1.41 - Application de la méthode de KANAOK

Dans un ballon de 4 litres muni d'un réfrigérant vertical, on introduit 441 g (3 moles) d'acide L glutamique, 456 g de méthylal (6 moles) et 1500 cm³ d'acide chlorhydrique 2N.

On chauffe à reflux pendant 6 heures (47°C). On concentre le milieu réactionnel par évaporation sous pression réduite et après refroidissement, on obtient 78,5 g de cristaux blancs, soit un rendement brut de 19,4 %. Ces cristaux sont recristallisés dans l'eau (rendement 85 %).

Caractéristiques physiques :

Acide L Méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5) C₁₁H₁₄N₂O₆
Point de fusion = 309°C (après recristallisation dans l'eau)

$(\alpha)_D^{19,5^\circ C} = 105,5^\circ C$ (c = 10,9 g/l, H₂O)

IA = 412 calculé = 414 (mg de KOH par g de substance)

Analyse élémentaire :

	C %	H %	N %
calculée	48,89	5,19	10,37
trouvée	49,00	5,32	10,42

Spectre I.R. analogue à celui décrit au § III - 3 concernant l'acide L MBPC.

Remarques :

Devant les faibles rendements obtenus par cette méthode, et une autre possibilité d'obtenir l'acide L MBPC, nous n'avons pas approfondi l'étude de cette réaction. Cependant, le produit obtenu a pu nous servir à faire de fructueuses comparaisons.

II - 1.42 - Application du procédé de la Société AJINOMOTO

Notre but était de pouvoir fabriquer des quantités

.../...

importantes d'acides et de pouvoir contrôler et obtenir ses différents isomères. Nous avons donc travaillé, d'une part, à partir d'acide L glutamique pour obtenir l'acide L MBPC et, d'autre part, à partir d'acide DL pyroglutamique pour obtenir les composés optiquement inactifs. L'acide D MBPC a été obtenu d'une manière analogue à l'acide L MBPC, à partir d'acide D glutamique.

a) Acide L méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5)

Dans un réacteur de 2 litres muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on introduit 294 g d'acide L (+) glutamique (2 moles) et un litre de nitrobenzène fraîchement distillé.

On chauffe à $160^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures environ jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'azéotrope eau-nitrobenzène (Eb = $98,6^{\circ}\text{C}$ 88 % Eau Vol).

On termine sous léger vide (20 cm de Hg) à la même température. Dès que la température est descendue à 100°C , on ajoute 60 g de trioxyméthylène (2 moles CH_2O) et enfin 10 g d'acide paratoluène sulfonique. La température est alors portée à $145^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, ceci pendant 30 minutes.

On recueille de l'eau sous forme d'azéotrope avec le nitrobenzène à concurrence d'environ 18 cm^3 .

Lorsque le dégagement se fait plus lent, on place le réacteur sous le vide d'une trompe à eau en évitant d'entraîner trop de nitrobenzène. Le mélange refroidi laisse déposer des cristaux que l'on lave plusieurs fois à l'alcool éthylique puis à l'eau.

On recueille 231 g de produit sec soit un rendement brut de 85,5 %. L'acide peut être ensuite recristallisé soit dans l'eau, soit dans l'acide acétique. On obtient 195 g d'acide blanc et cristallisé. Rendement après purification : 72,2 %.

Acide L méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$
Point de fusion : 312°C (instantané).

$(\alpha)_D^{19,5^{\circ}\text{C}} = 105,7^{\circ}$ (c = 9,77 g/l, H_2O)

IA = 414 calculé 414.

.../...

Analyse élémentaire :

	C %	H %	N %
calculée	48,89	5,19	10,37
trouvée	48,64	5,25	10,61

Les spectres infra-rouges seront étudiés au paragraphe III - 3.

Remarques :

Nous pouvons constater une excellente concordance en ce qui concerne l'IA, le point de fusion, le pouvoir rotatoire spécifique, avec les résultats de l'expérience selon la méthode de KANA0.

b) Acide D méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5)

De la même manière que pour l'acide L MBPC, on traite 29,4 g d'acide D (-) glutamique (0,2 moles).

Après recristallisation, on obtient 16 g d'acide, soit un rendement un peu plus faible de 70 %.

Acide D Méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5) $C_{11}H_{14}N_2O_6$
Point de fusion : 310° (instantané).

$$(\alpha)_D^{19,5^\circ} = -103,8^\circ \quad (c = 8,72 \text{ g/l, } H_2O)$$

IA = 414 calculé 414

Analyse élémentaire :

	C %	H %	N %
calculée	48,89	5,19	10,37
trouvée	48,75	5,21	10,42

Le spectre infra-rouge est rigoureusement identique à celui du L

c) Acides D + L et MESO méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique)

Ici, le réactif de départ est l'acide DL pyroglutamique. L'acide d + l pyroglutamique est formé à partir d'acide L (+) glutamique par racémisation totale. Pour ce faire, on chauffe l'acide glutamique en milieu fondu vers 180°-200°C.

Dès que l'eau réactionnelle ne distille plus, on ajoute le nitrobenzène, 1/2 litre par mole d'acide glutamique, à la

.../...

température de 100°C, le trioxyméthylène 1 mole (CH₂O) par mole d'acide glutamique et vers 105°C l'acide paratoluène sulfonique 5 g par mole d'acide glutamique.

On règle la température sur 145°C ± 5°C, ceci pendant 30 minutes et on opère comme dans le cas de l'acide L : MBPC.

Le produit final est lavé à l'acétone (anhydre) et recristallisé dans l'acide acétique. L'eau ne convient pas car l'acide meso y est trop soluble à froid. Si on part de 2 moles d'acide glutamique, on obtient 200 g de produit recristallisé, soit un rendement de 74 %.

Comme nous l'avons expliqué et nous le montrerons, le produit de cette réaction est un mélange d'acide DL et MESO MBPC.

Le mélange a les caractéristiques suivantes :

$$(\alpha)_D^{20} = 0^\circ \quad (c = 29,8 \text{ g/l, H}_2\text{O})$$

$$IA = 415 \quad \text{calculé } 414$$

Analyse élémentaire :

	C %	H %	N %
calculée	48,89	5,19	10,37
trouvée	48,66	5,28	10,48

Le spectre I.R. du mélange sera étudié au paragraphe III - 3.

II - 1.5 - CONCLUSION

Par des considérations stéréochimiques, nous avons pu supposer l'existence de quatre isomères de l'acide MBPC, soit :

$$\begin{aligned} ll &= L \\ dd &= D \\ ld \text{ ou } dl &= \text{MESO} \\ dd + ll &= \text{DL} \end{aligned}$$

Notre but sera de prouver l'existence du composé MESO qui n'a jamais été décrit et ceci en travaillant sur les acides ou leurs diesters méthyliques.

II - 2 SEPARATION DES COMPOSES OPTIQUEMENT INACTIFS

II - 2.1 - INTRODUCTION

Nous constaterons que, par la synthèse de l'acide MBPC à partir de l'acide DL pyroglutamique, nous obtenons fort probablement un mélange d'isomère racémique et MESO.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fabriqué par le mélange des inverses optiques le racémique, et nous avons comparé par la méthode de diffraction des poudres cristallines aux rayons X ce produit obtenu par mélange, au produit optiquement inactif obtenu par synthèse.

Nous remarquons que le mélange des acides L MBPC et D MBPC donne un composé cristallin différent dans sa structure de ses composants fondamentaux. Nous avons donc à notre disposition un étalon que nous allons pouvoir comparer à notre mélange de synthèse.

Il ressort de cette comparaison que l'isomère DL est présent dans le mélange comme nous le montrent les deux spectres de diffraction, toutes les raies du racémique se retrouvent sans exception. Mais en plus de ces raies, il en existe un certain nombre d'autres qui ne figure ni dans celui des optiquement actifs, ni dans celui du racémique.

L'hypothèse la plus simple est de supposer que ces raies sont celles d'un seul composé qui pourrait être l'isomère MESO. Notre premier but est d'essayer de trouver un moyen pour séparer ces deux corps et de les caractériser.

Les acides DL et MESO MBPC sont des diastéréo-isomères et doivent avoir des propriétés physiques différentes, en particulier des solubilités. L'isomère DL obtenu à partir des inverses optiques a une solubilité dans l'eau de 0,85 % (en grammes de produit par grammes de solvant) mesure effectuée après saturation à chaud et abandon à température ambiante pendant 48 heures.

Le mélange de synthèse dans les mêmes conditions est soluble à environ 4 %. Le composé supposé MESO doit donc avoir une solubilité beaucoup plus forte dans l'eau que l'isomère DL, et suffisamment différente pour permettre une cristallisation fractionnée.

.../...

Nous avons donc fait une solution sursaturée du mélange (à 5 %) dans l'eau, ceci par élévation de température, et laissé cristalliser la solution par refroidissement à 18°C. Puis, par concentration successive du milieu réactionnel récupéré en plusieurs fractions le produit dissout.

Les résultats de cette expérience nous montrent que six fractions sont suffisantes pour observer une séparation des deux corps entre les fractions.

II - 2.2 - MODE OPERATOIRE

On dissout dans 5510 cm³ d'eau distillée permutée 290 g d'acide MBPC obtenu à partir d'acide DL pyroglutamique (cf : II - 1.4 c) pour obtenir une dissolution totale de la poudre, on chauffe à environ 50°C.

La solution limpide obtenue est abandonnée pendant 48 heures à la température ambiante (18°C) et laisse cristalliser une première fraction. Après filtration, on concentre le milieu de cristallisation pour réajuster la concentration à 5 %. Lorsque l'on a récupéré 80 % du composé dissout, on évapore à sec la solution restante. Nous obtenons de cette manière cinq fractions plus celle provenant de la solution finale.

Les poids respectifs de ces fractions sont donnés dans le tableau I. La concentration en acide du milieu est suivie par dosage d'un échantillon avec de la soude N/10 et est ajusté par dilution.

L'évaporation de la solution est faite sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif (p = 20 mm de Hg, T = 40°C).

La quantité totale de produit récupéré est de 282 g, soit un rendement de 97,4 %.

TABLEAU I

RESULTATS DES POURCENTAGES OBTENUS DE CHACUNE DES FRACTIONS

(n° de la fraction :	Poids en gramme produit séché :	Pourcentages cumulés)
(1	112	39,7
(2	7	42,2
(3	19	49,0
(4	77	76,4
(5	18	82,6
(6	49	100,0
(:	:	:

Pour les analyses ultérieures, chacune de ces fractions est recristallisée dans l'acide acétique glacial.

Rendement de recristallisation : de 80 à 90 %.

Dans ces conditions, nous n'avons pas observé de dégradation des produits comme le montrent leurs analyses et contrairement à ce que laisse supposer le brevet de la Société AJINOMOTO.

Chacune d'elles est analysée par diffraction des poudres aux rayons X, par spectrophotométrie infra-rouge, par détermination de l'indice d'acide et analyse élémentaire.

Les résultats obtenus sont comparés à ceux de l'isomère DL étalon et ceux du mélange de départ. Pour ce qui concerne les indices d'acides, et l'analyse élémentaire, tout porte à croire que nous avons toujours affaire à l'acide MBPC comme nous le montrent les résultats reportés dans les tableaux II et III.

.../...

TABLEAU II

INDICES D'ACIDE DE CHACUNE DES FRACTIONS

n° de la fraction	Indice d'acide mg de KOH/g de substance	
	Théorique	
		414
1		413
2		413,5
3		414
4		413
5		413,5
6		412

TABLEAU III

RESULTATS DES ANALYSES ELEMENTAIRES SUR LES DIFFERENTES FRACTIONS

n° de la fraction	C %	H %	N %
théorique	48,89	5,19	10,37
1	48,75	5,30	10,38
2	48,82	5,34	10,42
3	48,66	5,33	10,29
4	48,57	5,33	10,25
5	48,45	5,38	10,35
6	48,27	5,19	10,37

T R O I S I E M E P A R T I E

III - 1 APPLICATION DE LA DIFFRACTION AUX RAYONS X DES POUDRES
CRISTALLINES A L'ETUDE DES ISOMERES DE L'ACIDE METHY-
LENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

III - 1.1 - GENERALITES

Lorsqu'un cristal reçoit un faisceau de rayons X, monochromatique et de longueur d'onde λ , il diffracte dans diverses directions définies par la relation de BRAGG.

$$2 d_i \sin \theta_i = n\lambda$$

où n : nombre entier

θ_i : l'angle d'incidence du faisceau sur la famille des plans réticulaires d'intervalles d_i .

Pour un échantillon de poudre, constitué d'un très grand nombre de petits cristaux d'orientation quelconque, les directions diffractées engendrent des cônes ayant pour axe la direction du faisceau incident et pour demi-angle au sommet $2 \theta_i$.

Les distances interréticulaires sont donc obtenues de la mesure de θ (enregistrement photographique).

De tels diagrammes permettent la détermination des paramètres du réseau. Comme dans le cas d'un réseau orthorhombique (cas qui nous intéresse cf III - 2) les relations entre les distances réticulaires sont complexes, nous ne pourrions tirer de renseignements sur le contenu de la maille.

III - 1.2 - APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

Les cristaux doivent être assez petits, mais si la substance est trop finement pulvérisée, le nombre de plans parallèles superposés est trop petit dans chaque cristal et la figure de diffraction devient moins nette. On pulvérise donc finement la substance préalablement purifiée et recristallisée, mais sans aller trop loin.

Celle-ci est placée entre deux feuilles de scotch (composé entièrement amorphe) en quantité suffisante pour obtenir une image contrastée.

.../...

Dans notre cas où la molécule ne contient que des éléments légers (carbone, hydrogène, azote et oxygène), les temps de pose sont de l'ordre de six heures. L'appareil utilisé est un spectrographe à chambre de focalisation du type "GUINIER - DE WOLF" à monochromateur de quartz. La raie déterminée par la nature de l'anticathode est celle $K\alpha$, du cuivre de longueur d'onde 1,5418 Å.

Pour plus de précision, nous avons enregistré simultanément à nos spectres, celui du chlorure de sodium qui est parfaitement connu et qui nous a permis de tenir compte des irrégularités du rayon de la chambre de diffraction. Pour cela, nous avons tracé les valeurs de $\Delta\theta$ (différence entre la valeur observée et celle théorique) en fonction de 2θ . Cet abaque est ensuite appliqué aux spectres de chacun de nos composés.

III - 1.3 - DISCUSSION DES RESULTATS

III - 1.31 - Spectres des isomères L, D, DL et du mélange optiquement inactif

Nous comparons sur la figure I les spectres des isomères L, D, DL et du mélange optiquement inactif de synthèse. Ceux des isomères L et D sont rigoureusement identiques. Ce qui est conforme à la théorie.

Le cliché du DL (fabriqué à partir des inverses optiques) différent de celui de ses composants, prouve l'existence, en tant qu'espèce cristalline, de cet isomère et justifie la possibilité de l'utiliser comme étalon.

Le spectre du mélange contient en superposition à des raies non identifiées celle du racémique. Il s'agit bien d'un mélange dont l'un des constituants est la racémique. Ce qui paraît logique et en accord avec nos hypothèses (cf II - 1.1).

III - 1.32 - Spectres des différentes fractions obtenues lors de la séparation du mélange optiquement inactif

La figure II montre la similitude des fractions

.../...

1 et 2. Pour les fractions 3,4 et 5 qui sont aussi identiques entre elles, les raies de diffraction sont celles que l'on trouvait en superposition à celles du composé DL dans le spectre du mélange initial.

Dans la fraction 6, les raies du composé DL sont en surimpression à celles des spectres 3, 4 ou 5. On donne dans le tableau IV les valeurs de θ mesurées ainsi que celles des distances interréticulaires correspondantes (valeurs corrigées selon notre méthode) pour les différents isomères.

En observant ces clichés, on constatera la netteté de la séparation entre le racémique et le composé MESO.

Malgré la présence d'un peu d'isomère DL dans la fraction n° 6, on peut conclure au succès de cette méthode. Les résultats obtenus par celle-ci sont d'ailleurs en excellente concordance avec ceux donnés par l'étude des spectres d'absorption infra-rouge sur ces mêmes fractions (cf III -2.4).

--oo 0 oo--

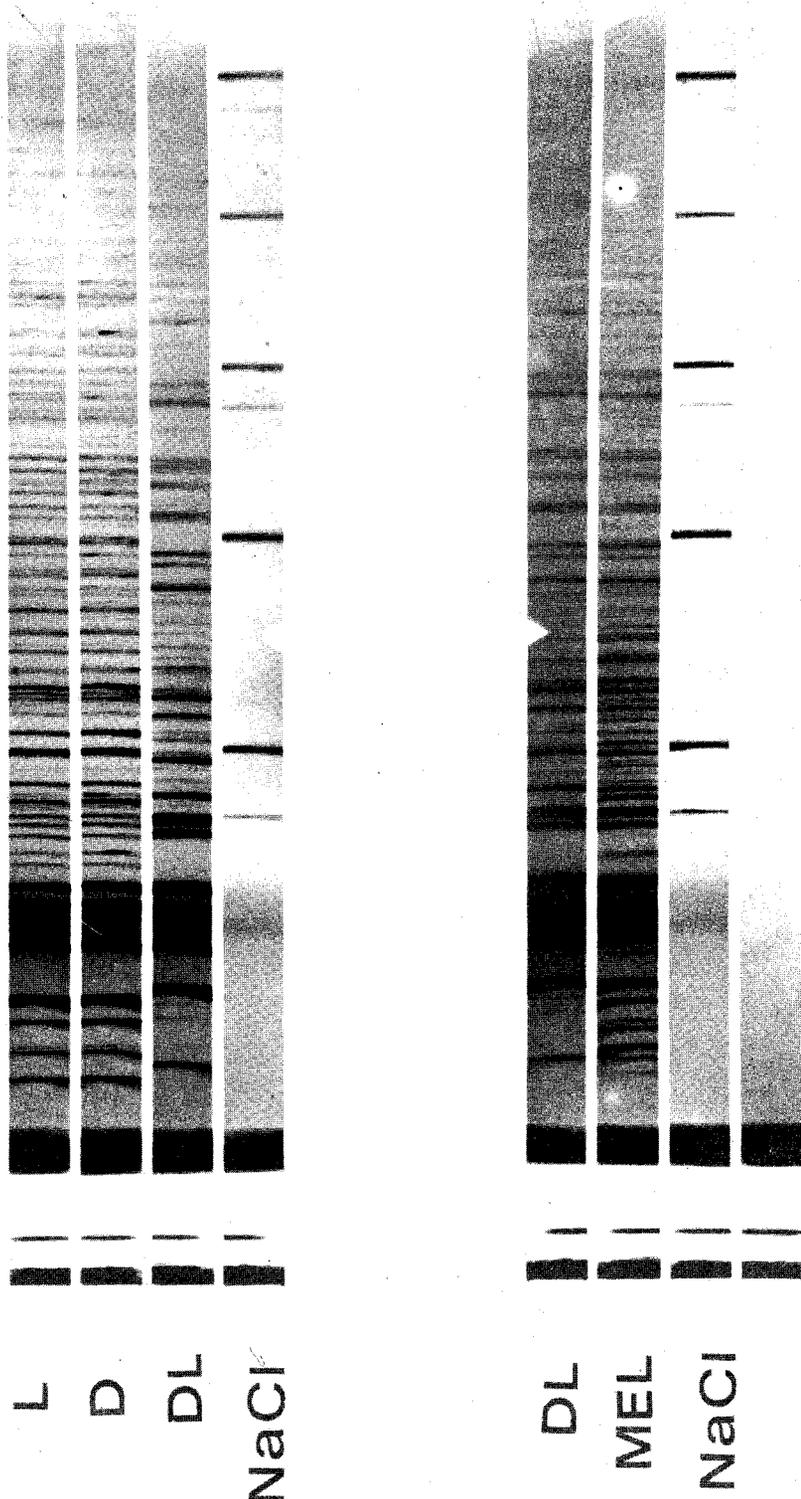


Figure 1



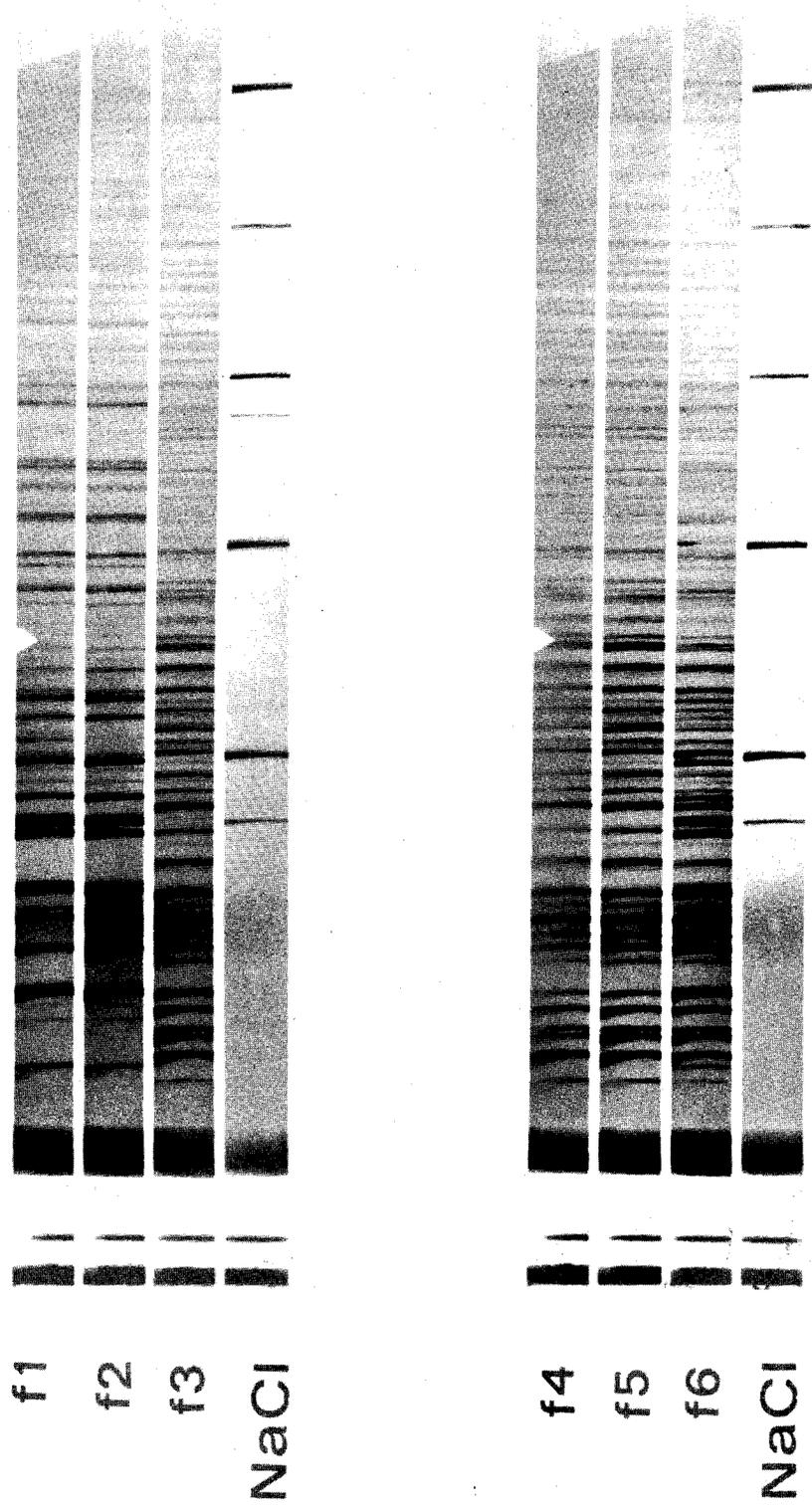


Figure II



FRACTIONS DE CRISTALLISATION DU MELANGE OPTIQUEMENT INACTIF
 CHAMBRE A FOCALISATION GUIGNIER - DE WOLF

III - 2 DETERMINATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE ET DU GROUPE
D'ESPACE PAR LA METHODE DE WEISSENBERG, DES ISOMERES
DL ET MESO DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2
CARBOXYLIQUE 5)

III - 2.1 - GENERALITES

Bien que la position et l'intensité des raies sur les diagrammes de poudres identifient une substance, cette méthode est tout-à-fait insuffisante pour permettre d'avoir des renseignements sur la maille cristalline (sauf pour une maille cubique).

Ayant réussi la séparation des isomères DL et MESO, nous avons pensé qu'il serait intéressant de pouvoir comparer leur maille élémentaire et leur groupe d'espace. Nous avons eu recours à la diffraction des rayons X, par la méthode de WEISSENBERG.

Dans le cadre de ce propos, nous nous contenterons de dire que, lors de la diffraction, le cristal exécute une oscillation d'environ 220° . Un écran fixe intercepte tous les rayons réfléchis, sauf ceux qui correspondent à une strate du diagramme du "cristal tournant". Le film cylindrique est animé d'un mouvement parallèle à son axe, alternatif, couplé avec la rotation du cristal.

A partir des clichés successifs obtenus pour chacune des strates, on peut reconstruire les plans correspondants du réseau réciproque. L'étude de celui-ci nous permet d'obtenir les renseignements suivants :

- directement par mesure : deux des paramètres de la maille réciproque
- l'angle que font deux des axes du réseau réciproque
- par comparaison de l'origine de chacun des plans, dans le cas où il n'y a pas de déplacement, la preuve de la coïncidence du troisième axe réciproque avec l'axe cristallographique autour duquel tourne le cristal.

La dernière dimension de la maille est obtenue à l'aide du cliché du "cristal tournant".

La méthode de WEISSENBERG fournissant une image du réseau réciproque, permet en plus de la détermination des paramètres de la maille, la recherche des éléments de symétrie. On observe sur les plans du réseau réciproque, un certain nombre d'extinctions systématiques dues à la présence d'éléments de symétrie dans le cristal.

Après détermination des axes, plans, centre de symétrie, le cristal se voit attribué un groupe d'espace déterminé. Normalement, ce travail élémentaire peut se poursuivre par la recherche de la structure complète du composé étudié, mais le temps nécessaire, pour de telles études, ne nous permettrait pas de les concevoir dans le cadre de notre travail.

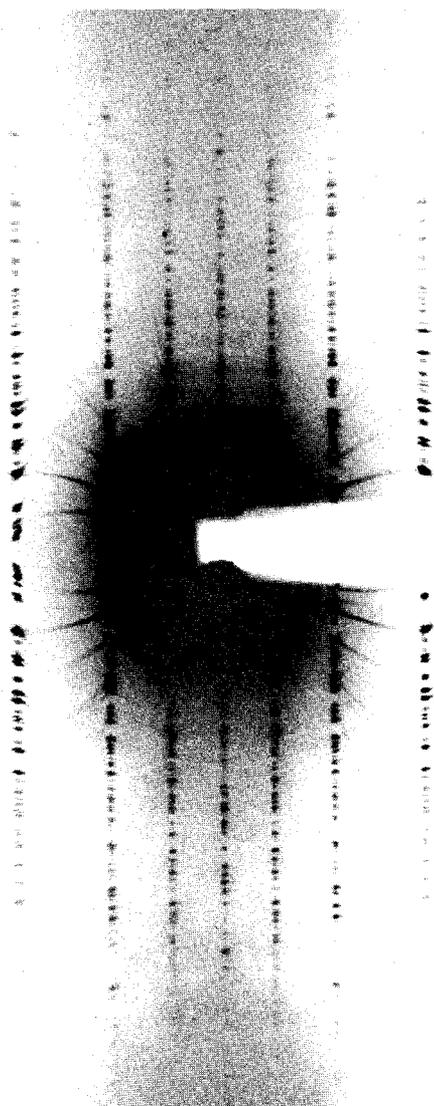
III - 2.2 - PREPARATION D'ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

Nos échantillons provenant de la séparation du mélange optiquement inactif, ont été regroupés selon leur isomérisation (déterminée par les clichés de poudre). Ils sont ensuite traités pour fournir des monocristaux de taille convenable (0,5 mm x 0,5 mm x 1 mm environ).

Mode opératoire :

Dans une vaisselle exempte de poussières, on place 25 cm³ d'une solution saturée d'acide MBPC dans l'acide acétique glacial. On bouche l'orifice des fioles avec du papier filtre. Elles sont abandonnées à la température de 45°C, température à laquelle la tension de vapeur du solvant est suffisante pour provoquer une lente concentration du milieu.

Après quelques jours, on peut observer la formation de fins cristaux. Ceux-ci présentent une taille suffisante au bout de 15 jours. On filtre, lave avec un non solvant (éther, chloroforme) pour entraîner l'acide acétique. Le produit séché sous vide à la température ambiante, se présente sous une forme cristalline dont on peut extraire un échantillon monocristallin.

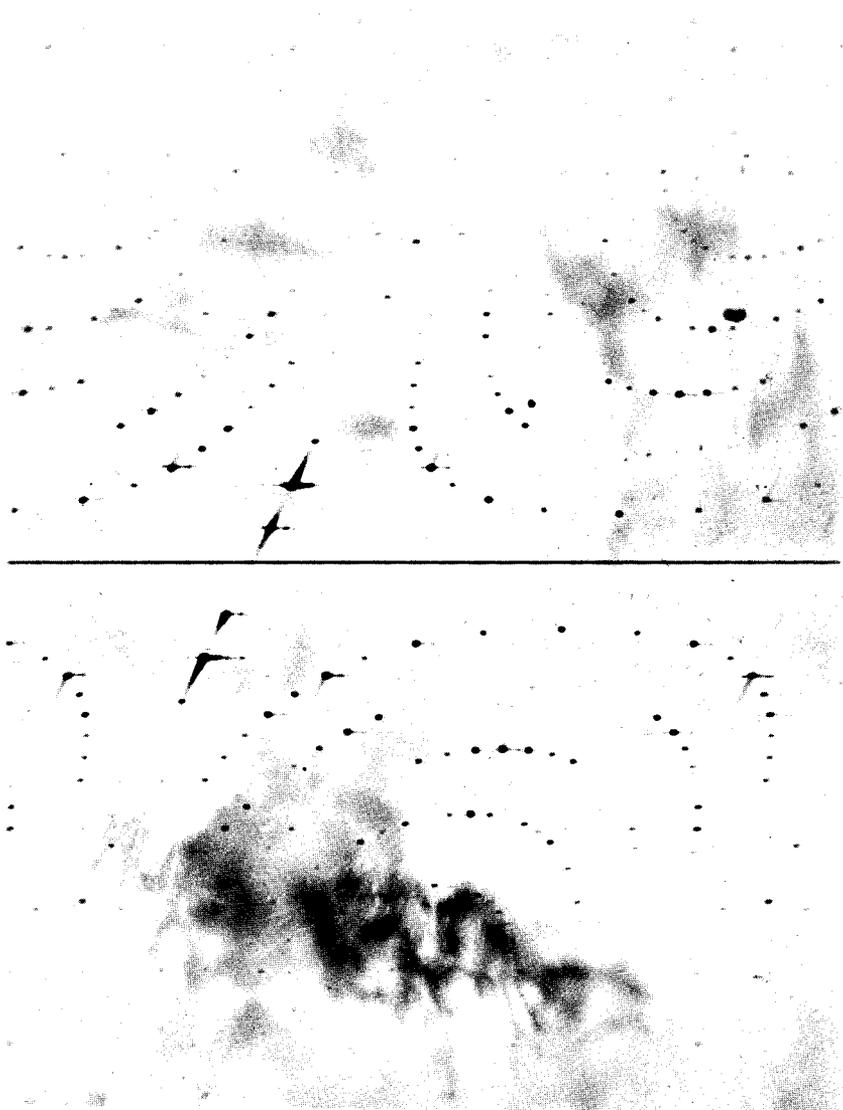


cristal tournant DL

Figure III



CLICHE DU CRISTAL TOURNANT DE L'ISOMERE DL



strate O DL

Figure IV

CLICHE DE LA STRATE O DE L'ISOMERE DL
CHAMBRE DE WEISSENBERG



III - 2.3 - ACIDE DL METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

L'isomère DL a une maille élémentaire orthorhombique dont les paramètres sont les suivants :

$$a = 12,3 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 6,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 15,4 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

On observe les extinctions systématiques suivantes :

sur la strate k = 0

- pour h = 0 et l impair
- pour h impair et quelque soit l.

sur la strate k = 1

- pour h = 0 et l pair
- pour quelque soit h et l = 0

Ce qui peut encore s'écrire :

rangée	00l	l impair
rangée	0ll	l pair
rangée	h10	quelque soit h
strate	h0l	h impair

Ces extinctions sont cohérentes et permettent de conclure à une indexation du groupe d'espace défini dans les tables internationales selon Pbcn (15).

III - 2.4 - ACIDE MESO METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

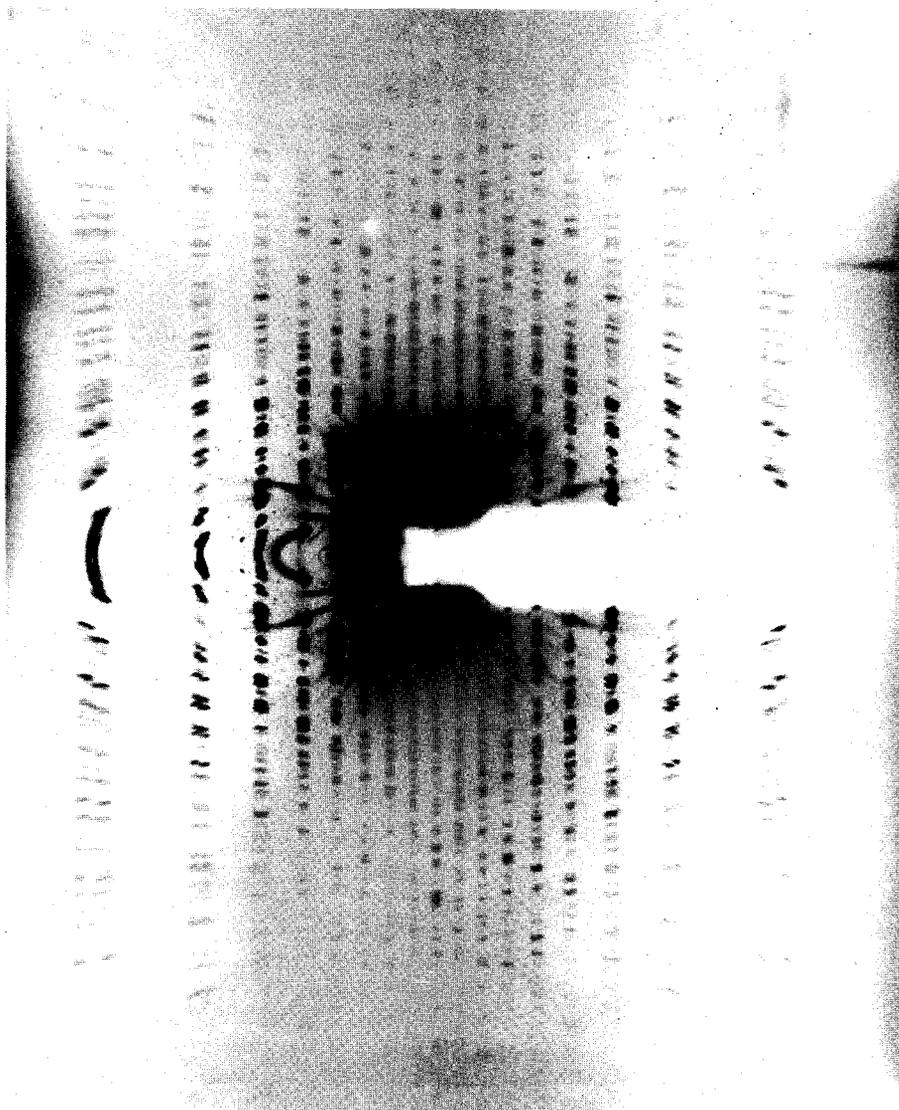
L'isomère MESO a aussi une maille élémentaire orthorhombique dont les paramètres différents de ceux du DL sont :

$$a = 17,0 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$b = 9,72 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 13,7 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

.../...



crystal tournant Meso

Figure V

CLICHE DU CRISTAL TOURNANT DE L'ISOMERE MESO





strate O Meso

Figure VI



CLICHE DE LA STRATE O DE L'ISOMERE MESO
CHAMBRE DE WEISSENBERG

On observe les extinctions systématiques suivantes :

sur la strate $l = 0$

- pour quel que soit k h impair
- pour k impair $h = 0$

sur la strate $l = 1$

- pour $k = 0$ quel que soit h
- pour k impair $h = 0$

sur la strate $l = 2$

- pour $h = 0$ et k impair

Ce que l'on peut encore écrire :

rangée	$0\ k\ 0$	k impair
rangée	$0\ k\ 1$	k impair
rangée	$0\ k\ 2$	k impair etc...
rangée	$h\ 0\ 1$	quelque soit h
strate	$h\ k\ 0$	h impair

Ce système d'extinctions est cohérent et conduit à une indexation du groupe d'espace selon Pbca (16).

III - 2.5 - AFFINEMENT DES PARAMETRES DE LA MAILLE ELEMENTAIRE A L'AIDE DES DISTANCES INTERRETICULAIRES FOURNIES PAR LES DIAGRAMMES DE POUDRE

Nous connaissons la maille élémentaire de chacun des isomères, mais la détermination des paramètres par la méthode décrite ci-dessus est relativement peu précise. Nous avons repris les résultats fournis par les clichés de poudres (tableau IV) et, à l'aide d'un programme de calcul sur ordinateur, par une méthode de moindre carré, nous avons pu déterminer avec une plus grande précision, les paramètres de la maille. Les tableaux suivants regroupent les résultats.

.../...

a) Acide DL méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5)

	a	b	c
calculé directement	12,3 Å	6,7 Å	15,4 Å
corrigé	12,3023 Å	6,6958 Å	15,4173 Å

Volume de la maille = 1270 Å³

b) Acide MESO méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5)

	a	b	c
calculé directement	17,08 Å	9,7 Å	13,7 Å
corrigé	16,9912 Å	9,7206 Å	13,6950 Å

Volume de la maille = 2262 Å³



T A B L E A U I V

ANGLES DE BRAGG ET DISTANCES INTERRETICULAIRES POUR
LES ISOMERES DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2
CARBOXYLIQUE 5)

Acide L méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5)

2 θ (corrigés)	d en Å calculés	d*	2 θ (corrigés)	d en Å calculés	d*
10,33	8,556	8,53	43,03	2,100	-
12,04	7,344	7,31	43,39	2,084	2,09
12,45	7,104	-	44,36	2,040	2,04
14,02	6,311	6,27	45,20	2,006	2,00
15,38	5,756	5,73	45,44	1,996	-
15,67	5,650	-	46,76	1,943	1,937
19,04	4,652	4,64	47,56	1,912	-
19,45	4,560	-	48,38	1,881	1,875
20,78	4,271	4,24	48,905	1,862	-
21,07	4,213	-	49,06	1,857	1,849
21,74	4,084	4,07	49,86	1,829	1,823
22,88	3,883	3,87	50,67	1,800	1,794
24,30	3,660	3,65	51,44	1,775	-
25,04	3,553	3,55	52,24	1,750	-
26,135	3,407	3,40	53,21	1,720	1,715
26,86	3,316	3,21	53,76	1,704	-
27,425	3,250	3,24	54,88	1,672	-
28,00	3,184	-	55,42	1,657	-
28,38	3,142	3,14	55,69	1,649	-
28,83	3,094	3,08	56,24	1,634	-
29,55	3,020	3,02	56,32	1,632	-
30,37	2,941	-	57,43	1,603	-
31,63	2,826	2,82	57,57	1,600	-
32,83	2,726	2,72	57,81	1,594	-
34,06	2,630	2,62	58,53	1,576	-
34,60	2,590	-	58,96	1,565	-
35,04	2,559	2,55	60,65	1,526	-
35,405	2,533	-	61,10	1,515	-
35,74	2,510	2,50	61,98	1,496	-
36,82	2,439	2,43	62,76	1,479	-
38,08	2,361	2,36	63,34	1,467	-
38,54	2,334	-	64,67	1,440	-
39,29	2,291	-	64,87	1,436	-
39,62	2,273	2,28	65,46	1,425	-
40,23	2,240	-	65,69	1,420	-
40,82	2,209	2,21	65,83	1,418	-
41,23	2,188	-	66,625	1,403	-
41,76	2,161	-	66,76	1,400	-
42,14	2,142	-	66,95	1,397	-

* Valeurs données par J.B. STARK et A.E. GOODBAN (7).



2) Acide DL méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5)

h k l	2 θ (corrigés)	2 θ théoriques	d Å
0 0 2	11,42	11,48	7,708
1 1 0	15,16	15,06	5,883
1 1 1	16,09	16,13	5,495
1 0 3	18,84	18,71	4,743
2 0 3	22,54	22,55	3,943
1 1 3	23,01	22,98	3,870
3 1 1	26,03	26,13	3,410
2 1 3	26,29	26,23	3,397
0 2 1	27,26	27,26	3,271
3 1 2	28,02	28,02	3,184
2 1 4	30,42	30,45	2,936
2 2 1	30,99	30,96	2,888
4 0 2	31,34	31,31	2,857
1 2 3	32,77	32,75	2,734
4 0 3	33,86	33,97	2,639
3 2 1	35,03	35,09	2,557
2 1 5	35,27	35,21	2,549
0 2 4	35,52	35,52	2,527
4 1 3	46,66	36,60	2,455
5 0 1	36,92	37,00	2,430
4 0 4	37,56	37,61	2,404
1 1 6	38,27	38,22	2,355
5 1 0	39,17	39,00	2,309
4 1 4	39,88	39,84	2,263
1 3 0	41,21	41,10	2,196
1 0 7	41,68	41,66	2,168
0 3 2	42,11	42,15	2,144
2/3 0	43,13	43,12	2,098
4 2 3	43,65	43,68	2,072
0 2 6	44,40	44,45	2,038
4 2 4	46,56	46,51	1,953
3 0 7	46,91	46,82	1,940
4 1 6	48,00	48,10	1,892
3 2 6	50,02	49,97	1,825
0 3 5	50,39	50,48	1,808
7 0 1	52,43	52,40	1,746
4 1 7	53,02	52,93	1,730
1 0 9	54,15	54,05	1,697
1 4 0	55,32	55,39	1,659
5 0 7	56,02	56,04	1,641
1 4 2	56,85	56,78	1,621
0 4 3	57,92	57,94	1,592
3 3 6	59,26	59,29	1,559
0 4 5	63,13	63,21	1,471
3 3 7	63,59	63,54	1,464
3 0 10	64,70	64,58	1,443
0 2 10	66,90	66,81	1,400
5 4 0	67,71	67,70	1,384
6 2 7	68,53	68,52	1,369
7 3 2	69,11	69,11	1,359



3) Acide MESO méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5)

h k l	2 θ (corrigés)	2 θ théoriques	d Å
2 1 0	13,70	13,84	6,398
3 1 0	18,12	18,13	4,893
2 1 2	19,01	18,99	4,673
4 0 0	20,90	20,91	4,248
3 2 0	24,14	24,13	3,688
3 0 3	25,10	25,06	3,553
3 1 3	26,66	26,71	3,337
5 0 1	26,94	27,04	3,297
3 2 2	27,47	27,47	3,247
4 0 3	28,72	28,71	3,109
5 0 2	29,29	29,34	3,044
3 2 3	31,11	31,18	2,868
3 1 4	31,85	31,90	2,805
5 2 0	32,19	32,14	2,785
6 1 1	33,64	33,61	2,666
0 1 5	33,97	34,01	2,636
4 2 3	34,25	34,23	2,620
3 3 2	34,57	34,48	2,601
6 2 0	36,75	36,73	2,447
5 0 4	37,30	37,28	2,412
6 0 3	37,39	37,37	2,406
7 1 1	38,85	38,80	2,321
7 0 2	39,37	39,39	2,281
2 3 4	39,77	39,75	2,269
1 1 6	40,95	40,96	2,203
5 2 4	41,71	41,81	2,160
2 1 6	41,98	42,03	2,150
7 2 2	43,70	43,73	2,070
6 3 2	44,45	44,50	2,036
7 0 4	45,81	45,83	1,980
3 3 5	46,26	46,27	1,962
3 2 6	46,82	46,81	1,941
5 4 2	47,96	47,90	1,899
2 5 1	48,46	48,50	1,877
9 1 1	49,69	49,64	1,836
0 2 7	50,27	50,27	1,815
8 2 3	51,01	51,02	1,790
8 3 0	51,47	51,45	1,776
8 3 1	51,94	51,91	1,761
9 2 1	52,40	52,42	1,745
8 2 7	52,98	52,98	1,728
9 1 3	53,44	53,35	1,717
7 3 4	54,31	54,30	1,689
5 1 7	54,98	54,98	1,670
2 3 7	55,95	55,96	1,643
3 1 8	56,97	56,99	1,616
10 2 0	57,45	57,46	1,604
8 3 4	58,55	58,54	1,577
11 0 1	60,37	60,30	1,535
8 3 5	62,28	62,30	1,490
9 3 4	63,15	63,14	1,472
5 2 8	63,84	63,83	1,458
2 2 9	65,16	65,18	1,431
11 3 1	67,62	67,53	1,387
0 1 10	69,30	69,29	1,356
11 2 4	69,52	69,51	1,352



III - 3 COMPARAISON DES SPECTRES INFRA-ROUGES DE NOS ISOMERES

III - 3.1. - INTRODUCTION - GENERALITES

Par l'étude aux rayons X, nous avons mis en évidence l'existence propre du composé MESO et pu comparer son groupe d'espace à celui du composé DL.

Nous n'avons pas assez approfondi l'étude pour nous rendre compte à quels niveaux se situent les différences entre les isomères. Or, les spectres infra-rouges peuvent être utilisés pour caractériser différents isomères (17).

Dans notre cas, l'étude de nos composés par cette méthode, à l'état solide en dispersion dans une pastille de bromure de potassium, doit nous permettre de mettre en évidence des liaisons hydrogènes inter ou intra moléculaires. Suivant la nature du corps, ces liaisons apparaissent à des fréquences différentes.

Cependant, la complexité des spectres rend l'interprétation délicate mais en comparant les résultats entre chaque isomère, nous avons pu lever certaines incertitudes.

III - 3.2. - LA LIAISON HYDROGENE EN INFRA-ROUGE

Quand il y a liaison hydrogène X - H...Y, la force du champ autour de l'atome d'hydrogène est modifiée et les bandes de vibration de la liaison X - H sont déplacées.

On observe des glissements vers les plus basses fréquences pour les bandes correspondant à la vibration de la liaison X - H. Par contre, les bandes correspondant à la rotation de la même liaison se déplacent vers les plus grandes fréquences.

Il y a aussi des changements de la force du champ autour de l'atome Y. Les grandeurs des déplacements des bandes lorsqu'il y a liaison hydrogène X - H, sont aussi fortement reliées à la distance qui sépare ces atomes. Aux plus courtes distances correspondent les plus forts glissements.

III - 3.3. - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET MODE OPERATOIRE

Nos spectres ont été obtenus sur des échantillons dispersés à l'état solide dans du bromure de potassium, qui ne présente pas d'absorption dans la gamme des longueurs d'onde utilisées.

Pour obtenir une pastille transparente de concentration convenable, nous avons broyé finement 1 mg de produit dans 100 mg de bromure de potassium.

Le spectrographe est un appareil "PERKIN ELMER" modèle 127, à monochromateur à réseau et double faisceau.

La reproduction des spectres des différents isomères est donnée dans la figure VII. Le tableau V donne les différentes raies observées pour chacun des produits avec leur affectation.

III - 3.4. - ETUDE ET INTERPRETATION DE NOS SPECTRES

III - 3.41 - Généralités

Chacun d'eux présente les absorptions liées à la formule développée de l'acide méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5). Cependant, on peut remarquer quelques différences dans des régions définies, entre chacun des isomères.

Celles-ci sont reproductibles d'un essai à l'autre et sont caractéristiques de l'isomère considéré.

III - 3.42 - Etude région par région de nos spectres

Région des fréquences : 3700 - 2200 cm^{-1}

Les acides carboxyliques sont caractérisés à l'état solide par des bandes de vibration assez intenses dans la région centrée sur 3000 cm^{-1} (les bandes sont superposées à celles de vibration de la liaison C-H 3100 - 2800 cm^{-1}).

.../...

AIBSORPTION I - R des différents Acides M B P C

	Acide MESO	Acide D/L	MELANGE X
OH Str.	3400 - 3500	idem	idem
CH ₂ St.	env. 3000	idem	idem
C=O dimer comb.	2720 2600 2520	2870 2600 2460	2800-2400 dt 2600
C=O St. ac.	1740	1730	1730 - 1740
C=O St. am.	1660 - 1630	1680 - 1645	1630 - 1680
OH def. d. plan 1440 - 1395 cm ⁻¹	1435 m 1420 F 1410 m-F	1440 F 1415 m 1400 f	1440. 1420. 1410. 1400.
CH ₂ Def.	1375 F	idem	idem
CH "	1340 & 1330 m-F	1330 m-F	1340 m-f 1330 m-F
C-O St. dim. 1315 - 1280 cm ⁻¹	1320. 1310. 1270. 1275 f f 1280 f.m	1295 m 1280 f	1320 & 1310 f f 1285-1290 f.m
OH def. h. plan 960 - 875 cm ⁻¹	970 m 950 f.m 920 f 880 f.m	975 f 950 f 895 f 880 m	965 m 950 m 890-920 f f 880 m
Région 1280 à 875 cm ⁻¹	1250 m 1230 m-F 1210. 1200 F 1180 m-F 1160 m 1110 m 1050 f.m 1025 m 1015 f	1250 m 1235 F 1210 f.m 1180 f 1155 F 1100 f.m 1045 f 1025 m	1250 m 1230 & 1230 F 1210 F 1200 F 1180 m 1155 F 1110 f 1100 f 1050 f 1025 m 1015 f
Squelette Vib.	850 f.m	id.	id.
Région 800 à 600 cm ⁻¹	800 f.m 770 & 760 f.m 730 f.m 670 f.m 655 m 640 f	790 m 755 m 730 f.m 670 620 f	800 - 790 f.m 770 f 755 m 730 f.m 670 f.m 655 f.m 640 f f 620 f f

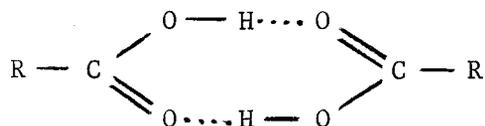
Tableau V

Légende : F = FORTE m = MOYENNE f = FAIBLE t = TRES dt = DONT

RELEVÉ DES PRINCIPALES BANDES D'ABSORPTION DES SPECTRES I.R. DES ISOMÈRES DL ET MESO DE L'ACIDE M3PC AINSI QUÉ CELLES DU MÉLANGE OPTIQUEMENT INACTIF



Dans la région $2700 - 2500 \text{ cm}^{-1}$, sont situées les bandes dues, d'une part, à la formation de liaisons hydrogènes entre deux groupements carboxyliques,



d'autre part, aux harmoniques et combinaisons des bandes situées à $1300 - 1420 \text{ cm}^{-1}$ qui témoignent des interactions entre la vibration de la liaison C-O et les vibrations de déformation de la liaison OH.

Nous n'observons pas d'absorption significative dans la région $3580 - 3500$ attribuée aux acides sous forme monomère. Dans la région d'absorption habituelle des liaisons N-H ($3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$), il y a disparition des raies que l'on observait pour la pyrrolidone -2, comme pour la méthyl pyrrolidone 2.

Région de vibration de valence (C = O, acide) $1740 - 1680 \text{ cm}^{-1}$

La vibration de valence (C = O) asymétrique observable en I.R. pour la plupart des acides carboxyliques entre $1720 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ se retrouve dans la région $1740 - 1730 \text{ cm}^{-1}$. Ce déplacement vers les plus fortes fréquences peut être attribué à une très forte association par liaison hydrogène comparable à celle observée pour l'acide trichloroacétique. ($\nu = 1742 \text{ cm}^{-1}$) (18).

Région de vibration de valence (C = O, amide) $1680 - 1630 \text{ cm}^{-1}$

Les amides disubstitués sont caractérisés par de fortes bandes de vibration de la liaison (C = O) à $1680 - 1630 \text{ cm}^{-1}$. Nous retrouvons ces bandes avec différents glissements suivant l'isomérisation.

L'association hydrogène serait due comme nous le verrons dans le chapitre suivant, à l'interaction du groupement carboxylique d'un cycle pyrrolidone sur le carbonyle de la fonction lactame de l'autre cycle de la molécule.

.../...

Région due à la déformation de la liaison OH dans le plan
(OH) 1440 - 1395 cm^{-1}

Cette vibration de déformation dans le plan de la liaison OH produit un massif assez important de bandes.

Ce massif est certainement celui qui est le plus caractéristique de l'isomérisation de notre molécule, ceci tant dans sa forme que dans les bandes propres de chacun des composés (cf. tableau V). Cependant, son interprétation reste délicate.

Région de vibration de valence (C - O) 1315 - 1280 cm^{-1}

Tous nos isomères présentent dans cette région un massif assez large comprenant un maximum principal situé entre 1210 cm^{-1} et 1235 cm^{-1} , ce maximum est accompagné d'épaulements plus ou moins distincts dont la position est fonction de l'isomère considéré.

En effet, ces bandes sont généralement attribuées aux vibrations de valence couplées, des liaisons du groupe -C-O, et celles-ci sont déplacées en fonction de la force des liaisons hydrogènes conjuguées dans chaque isomère.

Région à déformation de la liaison O-H en dehors du plan
(OH) 960 - 875 cm^{-1}

Cette région comporte des bandes assez larges et d'intensité moyenne qui sont attribuables à la déformation hors du plan de la liaison OH...O. Ces bandes ne sont présentes que si les fonctions acides s'associent sous une forme dimérisée. Comme nous l'avons déjà dit, la longueur de cette liaison est en relation avec la structure du composé étudié, les différences observées sont significatives.

--oo O oo--

Nous venons de passer en revue les principales bandes d'absorption intéressantes observées pour nos isomères. Dans chacun des cas, il s'agit bien du spectre

.../...

correspondant à la molécule de l'acide méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylique 5), ce qui vient en confirmation de nos hypothèses.

Nous résumons dans le tableau VI les principales régions d'absorption I.R. de la fonction acide carboxylique associée sous forme dimérisée.

TABLEAU VI

REGIONS I.R. D'ABSORPTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES
SOUS FORME DIMERISEE (19)

(:)
(Vibration OH	: 3000 cm ⁻¹	très large)
(:)
(Harmoniques et combinaisons	: 2700 - 2500 cm ⁻¹)
(:)
(Vibration C = O	: 1740 - 1680 cm ⁻¹)
(:)
(Déformation OH dans le plan	: 1440 - 1395 cm ⁻¹)
(:)
(Vibration C-O	: 1315 - 1280 cm ⁻¹)
(:)
(Déformation O-H hors du plan	: 960 - 875 cm ⁻¹)
(:)

III - 3.43 - Interprétation des différences entre nos spectres

Nous proposons d'interpréter les différences entre les spectres des isomères DL et MESO de l'acide MBPC par des différences d'associations hydrogènes dans la molécule. Ce système bien que relativement simple, ne reflète fort probablement qu'imparfaitement la réalité.

Dans le tableau V, nous reproduisons pour chacune des zones étudiées, les raies d'absorption observées pour chacun des isomères.

a) Comparaison entre les isomères DL et MESO

Dans la région attribuée à la déformation de la liaison OH dans le plan, nous observons pour le composé DL

.../...

un glissement de toutes les raies vers les plus basses fréquences (par rapport au MESO). Nous pourrions conclure à une plus forte association hydrogène résultant d'une plus courte distance entre les atomes considérés dans l'espace.

Nous confirmons ce résultat en observant ce qui se passe pour les bandes attribuées au carbonyle. Les modifications du champ provoquées par la liaison hydrogène autour de l'atome d'oxygène (de la fonction acide), entraînent le glissement dans le même sens des bandes que nous pouvons observer entre l'isomère MESO et DL de l'acide.

On constate, d'autre part, pour la vibration de valence de la liaison C = O amide des différences entre les deux isomères. Cependant, celles-ci sont trop peu significatives pour pouvoir relier la configuration de l'atome de carbone à la fréquence de vibration de cette liaison.

L'étude par R.M.N. des acides et des diesters méthyliques en solution (cf. § III - 4.32) nous permettra de faire des hypothèses à ce sujet.

b) Cas des composés optiquement actifs

Nous observons une excellente reproductibilité entre les isomères L et D, ce qui est tout-à-fait logique. Pour ce qui concerne l'association hydrogène des molécules par les groupements carboxyliques, l'observation des fréquences de vibration de la liaison O-H dans le plan nous montre que ces isomères sont plus associés que le composé MESO, les fréquences d'absorption sont pratiquement analogues à celles que l'on trouvait pour le composé racémique.

Il est remarquable de constater que pour les vibrations des liaisons C = O acide et C = O amide à respectivement 1735 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} , on n'observe plus le dédoublement des raies d'absorption qui existe pour les isomères DL et MESO. Ceci serait dû à un mode d'association hydrogène plus simple dans la molécule ou entre les molécules.

.../...

III - 3.5. - CONCLUSION SUR L'ETUDE INFRA-ROUGE

Nous avons observé des différences significatives entre les isomères optiquement inactifs. Celles-ci sont suffisamment nettes pour permettre leur identification.

Il est regrettable que nos hypothèses sur l'association par liaison hydrogène des molécules entre elles ne puissent pas être corroborées par une connaissance approfondie de leur structure cristalline, qui nous fournirait la distance entre les atomes et en particulier entre ceux qui sont susceptibles de former ce type de liaison.

Dans le but d'essayer de confirmer ces résultats, nous avons entrepris une étude comparative par résonance magnétique nucléaire des acides et de leurs diesters méthyliques.

--oo 0 oo--

III - 4 ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES
ISOMERES DE L'ACIDE METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2
CARBOXYLIQUE 5) ET DE LEURS DIESTERS METHYLIQUES

III - 4.1 - GENERALITES

Si la liaison hydrogène peut être caractérisée et étudiée par rayonnement infra-rouge, son étude est aussi accessible par R.M.N.

En effet, la résonance dépend, d'une part, du moment magnétique d'un ou plusieurs noyaux de l'échantillon et, d'autre part, de la force du champ magnétique dans lequel il se trouve placé.

Les résultats ont un grand intérêt, car l'environnement électronique des noyaux modifie le champ autour de ceux-ci, et cet environnement reflète la liaison chimique dans la molécule.

Nos travaux en spectrographie I.R. avaient pour support les acides à l'état cristallisé; ici nous nous proposons d'étudier ces mêmes produits ainsi que leurs diesters méthyliques en solution dans un solvant approprié.

Les acides ne sont solubles que dans des solvants très polaires tels que la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde; par contre, les diesters méthyliques sont solubles dans le chloroforme, le benzène, etc...

Nos essais sur les quatre isomères des acides nous ont montré que les spectres obtenus pouvaient se diviser en deux groupes : d'une part, ceux des isomères L, D et DL, et d'autre part, celui du composé MESO. Ceci se comprend si on considère que les molécules de L ont les mêmes propriétés physiques scalaires que celles du composé D; le racémique en solution étant un mélange de molécules de dextrogyre et de lévogyre, se comportera comme les inverses optiques pour ces mêmes propriétés.

C'est pourquoi nous avons seulement comparé les isomères L et MESO.

L'appareil utilisé est commercialisé par la marque VARIAN type S60-C.

.../...

III - 4.2 - PREPARATION DES DIESTERS METHYLIQUES

Ces esters ont été préparés par estérification directe en présence d'acide para-toluène sulfonique comme catalyseur. La réaction est conduite à la température d'ébullition du mélange réactionnel. Comme l'alcool méthylique ne nous permet pas d'éliminer l'eau réactionnelle par azéotropie, nous avons, pour déplacer l'équilibre vers un plus grand taux de conversion, utilisé un large excès d'alcool par rapport à la quantité théorique.

On peut suivre la réaction par dosage et détermination de l'indice d'acide en fonction du temps. Quand un taux de conversion convenable est atteint, le mélange eau-alcool est éliminé sous pression réduite. Le catalyseur et l'acide en excès sont salifiés, puis le diester est recristallisé.

III - 4.3 - COMPARAISON DES SPECTRES R.M.N.

Bien que l'interprétation de ces spectres soit délicate vu la possibilité des couplages entre les protons dans la molécule, nous avons pu attribuer chacun des massifs obtenus aux ^{atomes d'}hydrogène de la molécule. Nous faisons deux types de comparaison : premièrement, entre les isomères L et MESO, deuxièmement, entre l'acide et le diester méthylique d'un même isomère.

III - 4.31 - Région de résonance des différents protons

On trouve :

- les atomes d'hydrogène du CH_2 entre les deux atomes d'azote de 4,6 à 4,9 PPM
- l'atome d'hydrogène du carbone asymétrique de 3,95 à 4,2 PPM
- les atomes d'hydrogène du cycle : $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ de 1,65 à 2,6 PPM
- les protons du groupement méthyle dans les esters aux environs de 3,8 PPM.

.../...

Type de proton	Zone de PPM
N-CH ₂ -N	4,7-4,9
CH-COO	3,9-4,6
-CH ₂ -CH ₂ -	1,7-2,7
COO-CH ₃	3,8-3,85

III - 4.32 - Comparaison entre les isomères L et MESO

Entre ces isomères, que ce soit pour les acides ou pour les esters, les glissements se font de la même manière. Nous remarquons aussi que les couplages se font aussi selon le même mode pour l'acide ou l'ester de la même isomérisation. On a reporté dans le tableau VII les observations pour les différents protons.

TABLEAU VII

RESULTATS DE R.M.N.
DES ACIDES ET ESTERS METHYLIQUES L ET MESO MBPC

Type de proton	ACIDE		ESTER	
	L	MESO	L	MESO
N-CH ₂ -N	4,73	4,77	4,87	4,95
CH-COO	2,9-4,3	3,98-4,27	4,3-4,6	4,3-4,57
-CH ₂ -CH ₂ -	1,80-2,70	1,75-2,70	1,95-2,5	1,85-2,5
COO-CH ₃			3,83	3,80

Il apparaît délicat de pouvoir interpréter exactement les différences entre les isomères L et MESO ainsi que les différences entre esters et acides. Cependant, il est possible de penser que si entre les isomères, que ce soit pour l'acide ou l'ester, les glissements se font dans le même sens et approximativement dans le même rapport,

ceci est dû uniquement à la configuration de la molécule et non à l'influence du solvant.

Or, pour obtenir ces spectres, nous avons employé comme solvant, pour l'acide, le diméthylsulfoxyde deutérié et le chloroforme deutérié pour l'ester.

Nous pouvons supposer que le DMSO est un solvant suffisamment polaire pour détruire les associations hydrogènes inter ou intra-moléculaires et donner des liaisons hydrogènes solvant-soluté.

D'autre part, les esters ne peuvent plus donner de liaisons hydrogènes par l'intermédiaire des groupements carboxyliques. Le chloroforme, beaucoup moins polaire que le DMSO, sera moins efficace pour détruire les associations hydrogènes qui pourraient exister en-dehors des groupements carboxyliques.

Les comparaisons des résultats obtenus entre acide et ester semblent confirmer l'absence de liaisons hydrogènes autres que celles données par le groupement OH acide. Ces déductions sont faites en considérant les similitudes des couplages entre acide et ester de même isomérisation, et le sens des glissements observés pour chaque espèce de proton entre les isomères.

On obtient ainsi un système beaucoup plus complexe faisant intervenir des liaisons intermoléculaires entre deux groupements carboxyliques et des liaisons intra-moléculaires entre le groupement carboxylique d'un cycle pyrrolidone sur le carbonyle lactame de l'autre.

L'édifice ainsi construit a une très grande stabilité, que l'on pouvait prévoir en considérant le point de fusion élevé de ces acides.

.../...

III - 4.4 - SYNTHESE DES DIESTERS METHYLIQUESIII - 4.41 - Diester méthylique de l'acide L
méthylène bis (N pyrrolidone 2
carboxylique 5)

On chauffe à reflux le mélange suivant :

Acide L MBPC	13,5 g	0,05 mole
Alcool méthylique (anhydre)	120 cm ³	3 moles
Acide P toluène-sulfonique	0,172 g	0,001mole

Après 120 heures de chauffage, le taux de conversion est de 95 %. On arrête la réaction, l'alcool en excès est éliminé. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans le xylène.

Rendement en produit recristallisé : 78 %

Point de fusion : 113°C

$(\alpha)_D^{20} = 27^\circ$ (c = 1,385 g/100 ml de benzène)

Le spectre infra-rouge des cristaux en suspension dans le KBr montre la disparition des bandes d'absorption dues aux liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyliques.

Analyse élémentaire

	C %	H %	N %
théorique	52,35	6,04	9,40
mesuré	52,03	6,15	9,38

III - 4.42 - Diester méthylique de l'acide MESO
méthylène bis (N pyrrolidone 2
carboxylique 5)

On opère de la même façon avec :

Acide MESO MBPC	13,5 g	soit	0,05 mole
Alcool méthylique (anhydre)	120 cm ³	soit	3 moles
Acide para-toluène sulfonique	0,172 g	soit	0,001mole

Après 40 heures de chauffage, le taux de conversion est de 98 %; on évapore, on recristallise dans le xylène.

.../...

Rendement en produit recristallisé : 74 %

Point de fusion : 104°C

$(\alpha)_D^{20} = 0^\circ$ (c = 1,872 g/100 ml de benzène)

Le spectre infra-rouge est conforme à la théorie.

Analyse élémentaire

	C %	H %	N %
théorique	52,35	6,04	9,40
mesuré	52,38	6,14	9,35

--oo 0 oo--

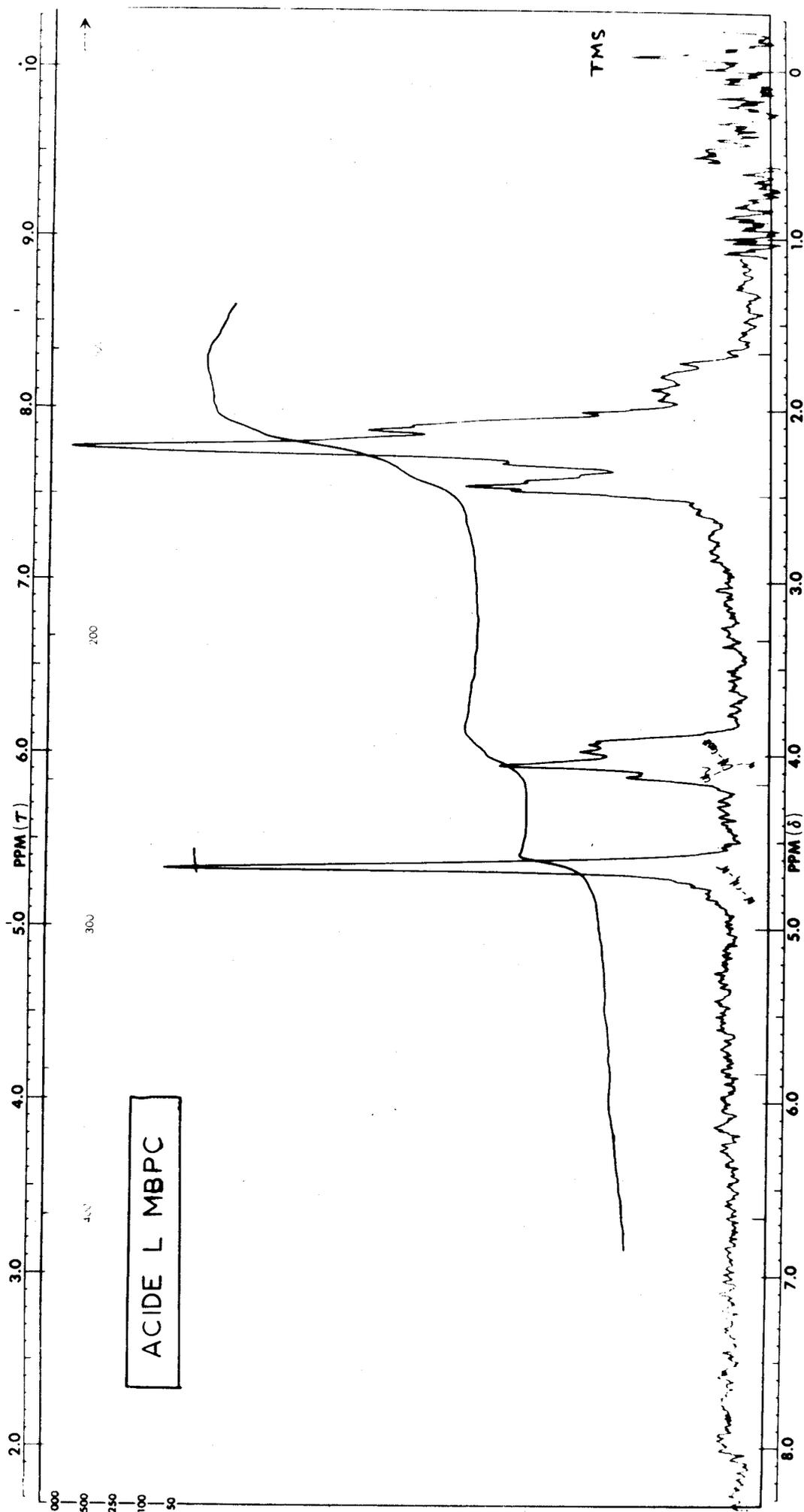


Fig. VIII : SPECTRE R.M.N. DE L'ACIDE L MBPC

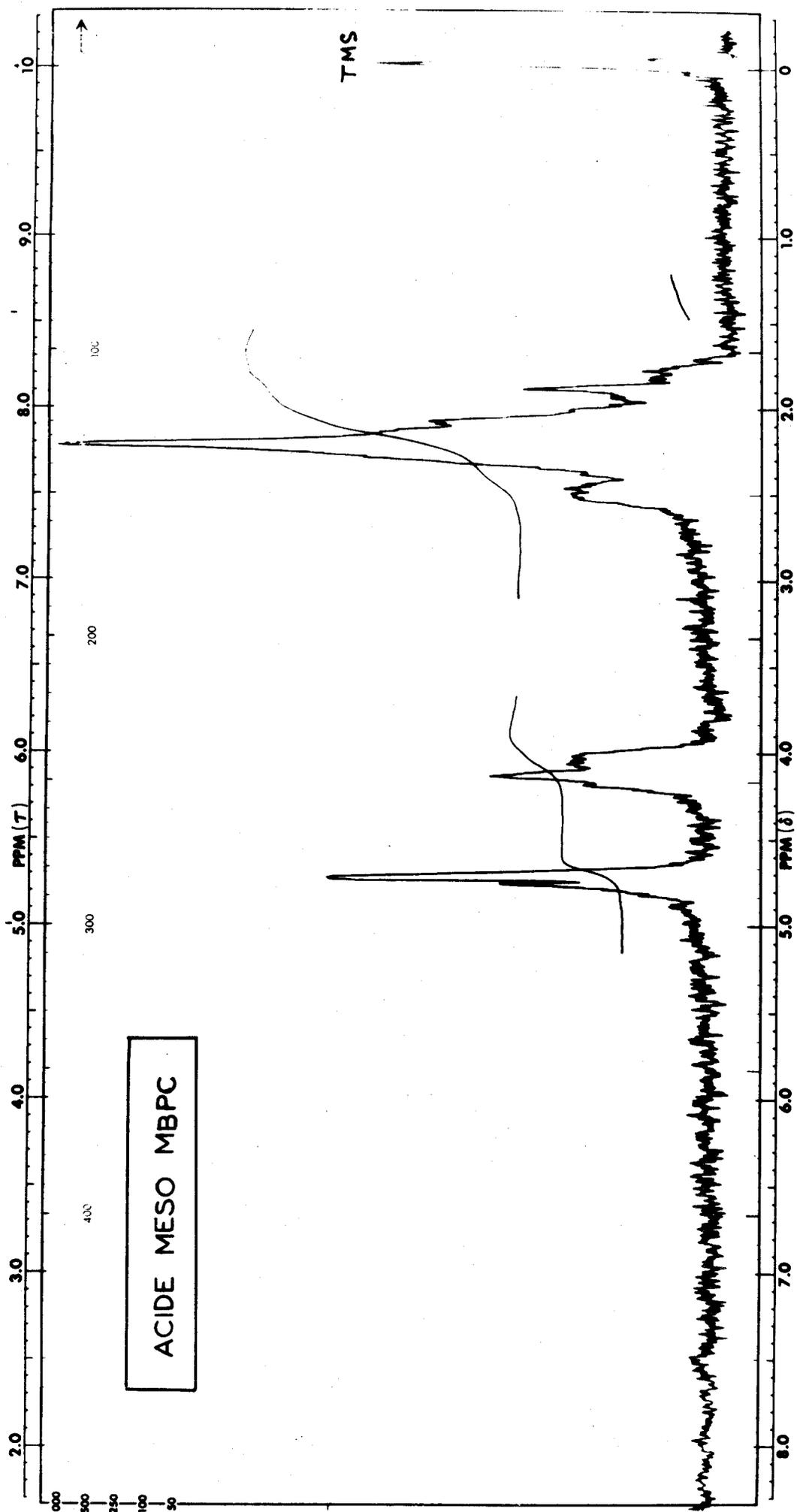


Fig. VIII : SPECTRE DE R.M.N. DE L'ACIDE MESO MBPC

BUS LILLE

III - 5 CONCLUSION SUR L'ETUDE :

- PAR RAYONNEMENT INFRA-ROUGE

- PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Nous avons observé pour les isomères DL et MESO lors de notre étude par infra-rouge une plus grande possibilité d'association hydrogène pour l'isomère DL par les groupements carboxyliques.

A la suite de l'analyse par R.M.N. des acides et esters, en considérant les fréquences de vibration de valence de la liaison C=O amide, observées en infra-rouge (cf. Tableau V), on constate que l'isomère MESO est sans doute le plus associé des deux par des liaisons hydrogènes intra-moléculaires, ce résultat paraît vraisemblable si on considère la plus grande symétrie de la molécule.

En effet, les fréquences observées pour cette liaison sont plus faibles pour le composé MESO que celles observées pour le composé DL.

On aurait, dans le cas du composé DL, une plus grande interpénétration des molécules entre elles. Ceci serait en accord avec le plus faible volume de la maille élémentaire calculé, bien que l'on n'ait pas de notion sur les densités respectives des produits.

--oo O oo--

PRINCIPALES PROPRIETES PHYSIQUES DES ACIDES MBPC

isomères	L	D	DL	MESO
Point de fusion	312	312	285	245
$[\alpha]_D^{20}$	+106°	-106°	0°	0°
Solubilité dans l'eau à 18°C g pour 100 g	1,12	1,12	0,85	4,30



Q U A T R I E M E P A R T I E

IV - 1 P R E P A R A T I O N D E P O L Y E S T E R S A P A R T I R D E S I S O M E R E S L
E T M E S O D E L ' A C I D E M E T H Y L E N E B I S (N P Y R R O L I D O N E 2
C A R B O X Y L I Q U E 5)

IV - 1.1 - INTRODUCTION

Les isomères L et MESO de l'acide MBPC présentent dans leur structure des différences intéressantes qui pouvaient nous laisser supposer le caractère original de leurs produits de polycondensation.

Dans un premier temps, nous avons cherché à préparer des polyesters avec des dialcools à chaîne souple (butanediol 1-4, hexanediol 1-6). Les méthodes généralement utilisées pour ce type de réaction ne nous ont pas donné de résultats satisfaisants. En effet, la polycondensation d'un diacide et d'un dialcool en solution avec entraînement azéotropique de l'eau produite nécessite, pour conduire à des masses moléculaires acceptables, une bonne solubilité des réactifs dans le solvant (20).

Or, nos diacides sont trop peu solubles dans le genre de solvant (benzène, toluène, xylène) habituellement employé. Nous avons essayé ensuite des procédés joignant une température de réaction élevée (200°C) à un vide poussé ($0,5 \times 10^{-3}$ mm de Hg). Les produits obtenus présentent une forte coloration brune et une masse moléculaire trop faible pour permettre d'envisager une étude physicochimique.

Des essais de polycondensation des dichlorures d'acide avec un dialcool aliphatique n'ont pas donné de résultats plus encourageants.

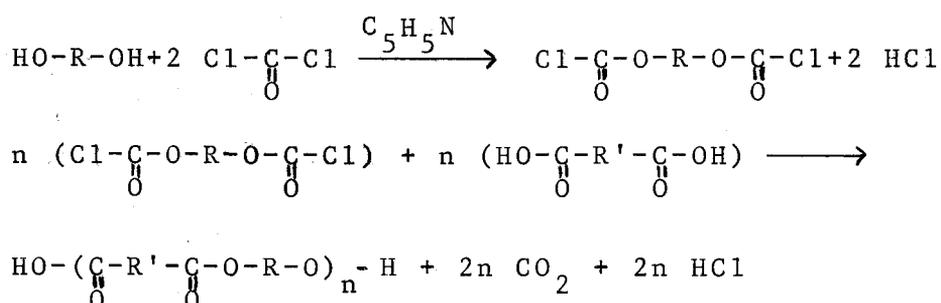
IV - 1.2 - METHODE DE FABRICATION DE POLYESTERS A PARTIR D'UN DIACIDE, D'UN BISPHEPOL ET DE PHOSGENE

P.W. MORGAN (21) décrit une méthode de synthèse de polyesters faisant intervenir comme intermédiaire un chloroformiate de phénol. Nous avons repris cette technique en l'appliquant à notre problème particulier.

.../...

IV - 1.21 - Aspects théoriques de la réaction

Bien que la formation du chloroformiate de bisphénol soit admise comme intermédiaire de la réaction, des auteurs comme W.F. CHRISTOPHER et D.W. FOX (22) pensent qu'il se forme en premier lieu le dichlorure d'acide avec un dégagement de dioxyde de carbone et que ce dichlorure d'acide réagit ensuite sur le diphénol pour donner l'enchaînement polyester. Pour notre part, nous accepterons le schéma réactionnel suivant selon P.W. MORGAN (op cit).

IV - 1.22 - Choix du bisphénol - Mode opératoire

Pour mettre à profit la rigidité de nos molécules de diacide, nous avons pensé utiliser le 2,2 bis (4 hydroxyphényl) propane, produit commercial connu sous le nom de Bisphénol A. Pour déplacer l'équilibre lors de la formation du dichloroformiate de Bisphénol A, nous opérons en solution dans la pyridine. Les conditions sont les mêmes que l'on parle de l'isomère L ou de l'isomère MESO.

Mode opératoire

Dans un ballon prévu pour le barbotage de gaz et pourvu d'un système d'agitation énergique, on mélange :

Acide L MBPC	27 g	0,1 mole
Bisphénol A	22,8 g	0,1 mole
Pyridine	400 cm ³	

Nous faisons passer bulle à bulle le phosgène pendant quinze minutes dans le ballon thermostaté à la température de 25°C (il est nécessaire de refroidir, étant donné l'exothermicité de la réaction). Il se forme un abondant précipité de chlorhydrate de pyridine.

Le gaz est introduit pendant vingt cinq minutes supplémentaires. Cependant, la formation du chlorhydrate peut risquer d'obstruer les conduits. Par mesure de sécurité, il peut donc être nécessaire, en cours de route, d'arrêter la réaction et de filtrer le milieu réactionnel après avoir fait passer un courant d'azote pour chasser le phosgène. De toutes façons, le milieu réactionnel est filtré en fin de réaction.

Le polyester est obtenu par précipitation dans un large excès (environ 4 litres) d'alcool éthylique à 95°. Après filtration, le polymère est dissous dans 300 cm³ de chloroforme distillé, puis reprécipité dans l'éther éthylique.

Le rendement en produit reprécipité excède toujours 90 %.

--oo 0 oo--

IV - 2 CARACTERISATION ET PROPRIETES PHYSIQUES
DES POLYESTERS PREPARES

Chacun des échantillons de polyester est caractérisé par les techniques d'analyse élémentaire et de spectrophotométrie infra-rouge et ultraviolette.

IV - 2.1 - ANALYSE ELEMENTAIRE

L'analyse élémentaire de chacun des deux polyesters donne les résultats suivants :

	C %	H %	N %	O %
théorique	67,53	5,63	6,06	20,78
ALB	66,96	5,67	5,81	20,80
AMB	66,81	5,80	5,74	21,30

ALB : polyester préparé à partir de l'acide L MBPC

AMB : polyester préparé à partir de l'acide MESO MBPC.

IV - 2.2 - ANALYSE DES SPECTRES INFRA-ROUGES DES DEUX POLYESTERS

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés à partir d'échantillons en poudre. Nous avons fabriqué des pastilles où le polymère est dispersé dans un bromure de potassium comme pour l'étude des acides MBPC. Ils figurent dans l'annexe.

Ces spectres sont identiques quel que soit l'isomère de l'acide de départ. On observe la disparition des bandes de vibration dues au groupement acide carboxylique. Une très large bande apparaît entre 3700 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} . Elle peut être attribuée aux "restes" phénoliques sur la chaîne de polyester.

Si on observe plus précisément les bandes liées au cycle benzénique para disubstitué, on remarque :

- une bande intense à 2990 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration de valence de la liaison C - H
- une bande très forte à 1505 cm^{-1} accompagnée d'épaulements à 1490 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} et 1520 cm^{-1} .

.../...

Ces bandes étaient totalement absentes dans le spectre de nos acides et sont attribuables à la vibration du squelette du cycle benzénique. Elles sont normalement accompagnées de bandes à 1600 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} d'égale intensité, dans notre cas on peut les retrouver, mais elles sont très faibles (23).

On trouve enfin une bande assez intense à 845 cm^{-1} avec des épaulements à 860 cm^{-1} et $800-830\text{ cm}^{-1}$, ces bandes sont attribuées à la vibration de la liaison C - H en-dehors du plan (24). En ce qui concerne la partie méthylène bis (N pyrrolidone 2 carboxylate 5) du motif monomère, on retrouve les bandes dues au carbonyle lactame à $1680-1710\text{ cm}^{-1}$ et un large massif centré sur 1170 cm^{-1} attribué aux vibrations de valence associées pour la liaison $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O}$.

IV - 2.3 - ANALYSE DES SPECTRES ULTRA-VIOLETS DES DEUX POLY-ESTERS

Comme pour les spectres infra-rouges, les spectres ultra-violetts des deux polyesters sont identiques. On observe des maxima d'absorption aux longueurs d'ondes suivantes :

2560 Å,	$\epsilon = 69\ 000\ \text{l/mole.cm}$
2630 Å,	$\epsilon = 67\ 000\ \text{l/mole.cm}$
2710 Å,	$\epsilon = 58\ 000\ \text{l/mole.cm}$

Ces maxima et les valeurs correspondantes du coefficient d'extinction molaire ϵ sont différents de ce qu'ils sont pour le bisphénol A.

IV - 2.4 - CONCLUSION

Ces analyses nous montrent bien que nous avons affaire aux produits attendus. Cependant, l'accord des résultats avec les valeurs théoriques de l'analyse élémentaire est médiocre.

.../...

Ces différences pourraient s'expliquer si l'on considère qu'il peut se former au cours de la réaction de polycondensation des liaisons polycarbonates. Et celles-ci sont trop peu différentes de la liaison polyester pour pouvoir se remarquer en spectrographie infra-rouge.

Nous avons reproduit, sur la figure IX, les deux motifs possibles.

--oo 0 oo--

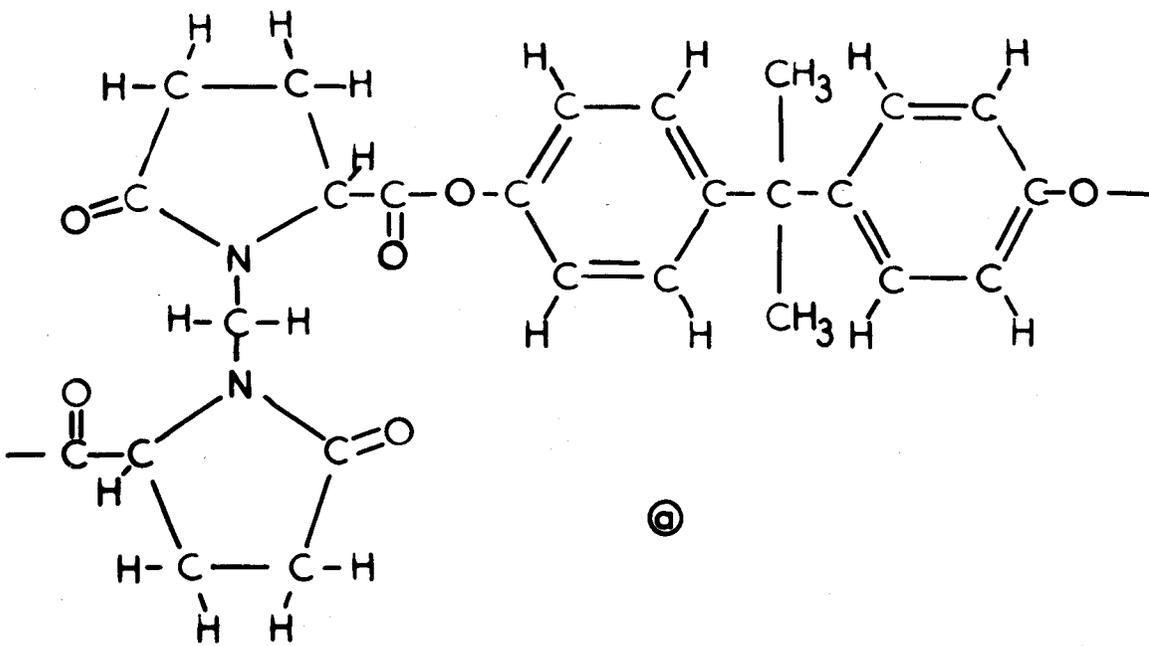


Fig. IX : a) motif du POLYESTER

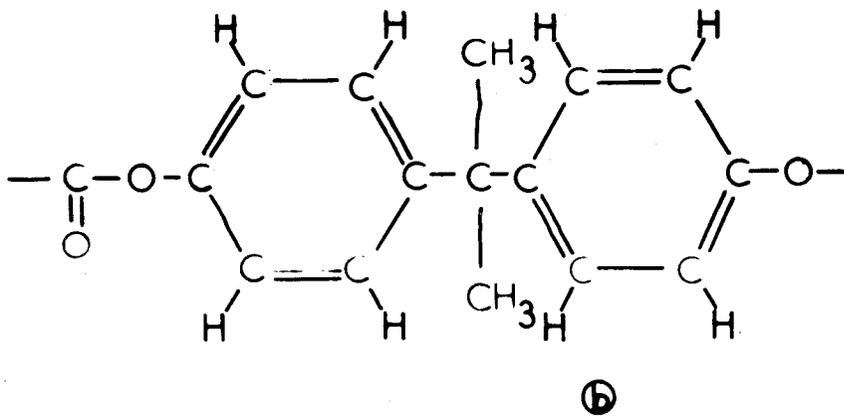


Fig. IX : b) motif du POLYCARBONATE

IV - 3 ETUDE PHYSICOCHIMIQUE

IV - 3.1 - FRACTIONNEMENT

Dans le but d'évaluer la polydispersité de nos échantillons de polyesters, nous avons procédé à leur fractionnement. Les solvants de ces polyesters sont d'une manière générale les liquides polaires tels que le chloroforme, le dioxanne, le diméthylformamide, l'acide dichloracétique.

C'est le dioxanne que nous avons choisi comme solvant et l'alcool méthylique comme précipitant pour mener le fractionnement par la méthode classique.

Partant d'une solution à la concentration de 5 % thermostatée à 20°C, on ajoute l'alcool jusqu'à apparition d'un trouble. On élève alors la température jusqu'à ce que la solution redevienne claire, puis on refroidit lentement jusqu'à 15°C. Une phase concentrée apparaît et on la sépare par décantation. En recommençant l'opération avec des pourcentages d'alcool variant de 55 % à 80 %, on obtient environ 15 fractions.

Chacune des fractions est redissoute, reprécipitée, puis séchée sous vide à 60°C. La dernière fraction est obtenue par addition d'un grand excès d'alcool. On récupère 80 % du polymère brut initial.

Les tableaux VIII - A et VIII - B, donnent les pourcentages en poids W_i et le pourcentage cumulé calculé d'après la méthode de SCHULZ (25) pour chacune des fractions, ceci pour trois de nos polymères.

$$W_i = \frac{P_i}{\sum_i P_i}$$

$$W = \frac{1}{2} W_i + \sum_{j=i+1}^n W_j$$

P_i = poids en g de la fraction "i"

TABLEAU VIII A

POLYMERE PREPARE A PARTIR D'ACIDE L
 METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)
 (Référence ALB)

Fraction	Poids g	Wi 10 ²	W 10 ²
1	0,810	3,08	98,46
2	1,500	5,71	94,07
3	1,600	6,09	88,17
4	2,230	8,48	80,89
5	2,660	10,12	71,59
6	1,920	7,30	62,88
7	2,800	10,65	53,90
8	2,120	8,06	44,54
9	1,520	5,78	37,62
10	2,100	7,99	30,74
11	1,340	5,10	24,19
12	1,530	5,82	18,73
13	1,000	3,80	13,92
14	1,550	5,90	8,01
15	1,610	6,12	3,06



TABLEAU VIII B

POLYMERE PREPARE A PARTIR D'ACIDE MESO
METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

(Référence AMB)

Fraction	Poids g	Wi 10 ²	W 10 ²
1	0,180	0,56	99,72
2	3,100	9,68	94,60
3	3,790	11,84	83,84
4	3,740	11,68	72,08
5	3,260	10,18	61,15
6	2,370	7,40	52,36
7	3,420	10,68	43,32
8	3,610	11,28	32,34
9	1,670	5,31	24,10
10	1,690	5,28	18,85
11	1,170	4,66	14,38
12	1,160	3,62	10,74
13	2,860	8,93	4,46



Parallèlement à cette méthode, nous avons essayé de fractionner nos produits sur une colonne du type BAKER et WILLIAMS (26). La technique utilisée, quelque peu différente de celle décrite par les auteurs, est fondée sur l'équilibre qui existe entre l'écoulement d'une phase liquide, et une phase solide (polymère précipité) le long d'une colonne. Celle-ci peut être virtuellement considérée comme une série continue de filtres.

L'équilibre (de solubilisation du polymère précipité) est graduellement déplacé en faisant varier d'une manière continue le rapport solvant-non solvant dans l'éluant. Pour faciliter le fractionnement, la colonne est soumise à des cycles de température. Le remplissage est constitué de billes de verre d'un diamètre de 1/10 de mm environ. Le polymère est déposé en tête de colonne par évaporation d'une solution à environ 5 %.

Cette méthode présente de très nombreux avantages qui sont :

- une plus grande rapidité
- une plus fine distribution des masses moléculaires des fractions obtenues
- l'obtention directe de la courbe de distribution des masses moléculaires.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier le polyester ALB. Malheureusement, nous avons toujours obtenu une seule fraction contenant autre chose que l'éluant pur. L'analyse du produit ainsi élué a montré qu'il s'agissait pour l'essentiel du diester méthylique de l'acide L MBPC. Le passage de la solution de polymère sur la colonne provoque donc la dégradation de la chaîne polyester. Ce phénomène semble avoir pour origine la grande basicité des billes de verre (verre ordinaire) constituant le remplissage de la colonne.

Le polyester AMB n'a pas fait l'objet de tentatives de fractionnement sur une colonne de ce type.

IV - 3.2 - DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES

Nous avons utilisé deux types de méthodes de détermination des masses moléculaires moyennes de nos fractions. Le premier type est la mesure de diffusion de la lumière qui fournit la masse moléculaire moyenne en poids :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Le deuxième type conduit à la masse moléculaire moyenne en nombre par la mesure de propriétés colligatives :

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Ceci nous a conduit à effectuer des mesures de pression osmotique et, lorsque la masse moléculaire était trop faible, des mesures de tonométrie.

IV - 3.21 - Mesure de diffusion de lumière

Nous avons choisi comme solvant pour les études de diffusion de la lumière le dioxanne.

La mesure de l'incrément de l'indice de réfraction en fonction de la concentration a été faite à l'aide du réfractomètre différentiel BP 2000 de Brice Phoenix. Nous avons obtenu pour la longueur d'onde $\lambda = 546$ nm les valeurs :

$$\text{Polyester ALB} : \frac{dn}{dc} = 0,112$$

$$\text{Polyester AMB} : \frac{dn}{dc} = 0,150$$

Les mesures d'intensité diffusée ont été effectuées sur le photogoniométrètre FICA 42000 en employant le benzène comme étalon de diffusion. Les calculs ont été faits en utilisant la valeur du rapport de Rayleigh du benzène donnée par CARR et ZIMM (27).

Le solvant et les solutions ont été dépoussiérés par filtration sur verre fritté puis centrifugation à 25 000 g pendant deux heures. L'intensité diffusée par les solutions ne présente pas de dissymétrie et nous avons simplement extrapolé à concentration nulle les résultats obtenus à l'angle de 90°.

.../...

De plus, nous avons mesuré le rapport de dépolarisation ρ de la lumière diffusée. Le tableau IX rend compte des résultats obtenus.

TABLEAU IX

POLYESTER AMB

Fraction	\bar{M}_w non corrigée	ρ	\bar{M}_w corrigée
3	46 700	0,29	24 125
5	53 700	0,53	14 530
7	63 200	0,55	12 350
9	86 200	0,60	15 500
10 + 11	73 000	0,64	9 925

Il appelle les remarques suivantes :

a) les valeurs des masses moléculaires non corrigées semblent peu compatibles avec les valeurs correspondantes du facteur de dépolarisation ρ . L'anisotropie propre de la molécule ne justifie pas les valeurs élevées du facteur de dépolarisation. Il est toujours possible d'utiliser le facteur correctif de CABANNES pour corriger la valeur des masses moléculaires calculées sans tenir compte de la dépolarisation. Cependant, les valeurs que nous obtenons ainsi semblent aberrantes.

b) nous avons donc été amenés à une analyse plus approfondie de la lumière diffusée par ces solutions. Nous avons alors constaté la présence d'une importante contribution due à la fluorescence. L'étude d'un facteur correctif tenant compte à la fois de l'anisotropie propre de la molécule, de la fluorescence et de sa polarisation, n'était pas possible dans notre laboratoire. Nous avons donc abandonné la technique de la diffusion de la lumière au profit de méthodes insensibles à la fluorescence de nos solutions.

.../...

Remarque :

Nous avons essayé de préciser l'origine de cette fluorescence. Des purifications supplémentaires des fractions utilisées n'ont pas fait disparaître le phénomène. De plus, la proportionnalité entre le facteur de dépolarisation ρ et l'inverse de la masse moléculaire semble confirmer que cette fluorescence n'est pas due à la présence d'impuretés, mais est au contraire une propriété intrinsèque de la macromolécule. Tous les polyesters que nous avons préparés, quel que soit l'isomère du diacide de départ, sont fluorescents. Cependant, séparément, ni les diacides de départ, ni le bisphénol A ne le sont.

IV - 3.22 - Détermination des masses moléculaires moyennes en nombre par osmométrie

La mesure de la pression osmotique permet d'avoir accès, lors de l'étude de solution de macromolécules, à la masse moyenne en nombre du composé. Il est à noter que pour les degrés de polymérisation élevés, l'osmométrie est la seule méthode capable de donner, sans ambiguïté, cette grandeur.

Pour des mesures faites sur des solutions diluées, le développement de la pression osmotique en fonction des puissances croissantes de la concentration (28) est :

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + A_2 C_2 + A_3 C_2^3 + \dots \quad (E1)$$

Les coefficients A_2 , A_3 , etc... sont appelés coefficients du viriel. Dans le domaine de concentration où l'on opère, la variation de π/C_2 en fonction de C_2 est généralement linéaire et on ne mesure que le coefficient A_2 .

Expérimentalement, on trouve que le coefficient A_2 diminue lorsque la masse moléculaire augmente et on peut trouver des justifications théoriques à cette constatation expérimentale (29).

.../...

IV - 3.23 - Détermination des masses moléculaires moyennes en nombre par tonométrie

Les mesures de pression osmotique présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir atteindre les valeurs des masses inférieures à 10 000. En effet, pour des masses inférieures, sauf pour des cas particuliers, il existe plus de membranes qui permettent de laisser diffuser les molécules de solvant tout en arrêtant les petites espèces macromoléculaires. De ces deux contraintes, la seconde est la plus importante, car des résultats aberrants peuvent être obtenus lorsqu'il se produit une diffusion des produits faiblement polymérisés.

Or, les masses moléculaires de nos fractions chevauchent la valeur critique de 10 000. Nous avons donc utilisé pour déterminer les masses inférieures à cette limite, une méthode thermoélectrique de tonométrie.

Cette méthode est fondée sur la mesure de l'augmentation de température résultant de la différence de vitesse de condensation du solvant dans une solution et dans un solvant pur.

Si on fait l'hypothèse que :

$$\Delta T = \frac{T}{\Delta H_v} \Delta \mu_1 \quad (E2)$$

En remplaçant $\Delta \mu_1$ par son expression, en fonction de la concentration C_w (g/1000 g de solvant)

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_v \times 10^3} \left[\frac{M_1}{M_2} C_w + \frac{(1/2 - \chi_1)}{10^3} \frac{d_1}{d_2} C_w^2 + \dots \right] \quad (E3)$$

$$\bar{M}_n = \frac{RT^2 M_1}{10^3 \Delta H_v} \times \frac{1}{\left(\frac{\Delta T}{C_w} \right)_0} \quad (E4)$$

.../...

Dans ces équations, les paramètres sont définis comme suit :

- $\Delta\mu_1$: différence de potentiel chimique entre le solvant pur et la solution
 ΔH_v : enthalpie de vaporisation
 M_1 : masse moléculaire du solvant
 M_2 : masse moléculaire du soluté
 χ_1 : coefficient d'interaction polymère-solvant
 d_1, d_2 : densité du solvant, du soluté.

L'augmentation de température se traduit par une variation de résistance. On détermine en premier lieu le facteur

$\frac{RT^2 M_1}{10^3 \Delta H_v}$ avec une substance de référence. On extrapole les valeurs de $\Delta R/C_w$ à concentration nulle. Les masses sont déterminées par cette méthode à environ 10 % près.

IV - 3.3 - MESURES VISCOSIMETRIQUES

Les dimensions moyennes d'une chaîne sont fonction non seulement de la masse moléculaire du composé, mais aussi des interactions existant soit entre le solvant et les segments de polymère, soit entre les différentes parties d'une même chaîne.

Pour rendre compte de ces effets, et relier les mesures de viscosité intrinsèque à la masse moléculaire, de nombreuses formules empiriques ont été proposées.

W. KUHN, MARK et HOUWINK (30) proposèrent la loi :

$$[\eta] = K M_2^a \quad (E5)$$

où "K" et "a" sont des coefficients qui dépendent de la nature du solvant, du polymère et de la température. Les valeurs de "a" comprises entre 0,5 et 0,7 correspondent généralement à des macromolécules linéaires, flexibles. Les coefficients compris entre 0,7 et 1 conviennent à des polymères linéaires, plus rigides et rendus moins aptes à adopter une configuration souple.

Après avoir obtenu la viscosité réduite pour plusieurs concentrations, il suffit pour obtenir la viscosité intrinsèque (η) d'extrapoler les valeurs à concentration nulle.

$$\eta_{\text{red}} = \frac{t - t_0}{t_0 C_2} \quad (\text{E6})$$

$$(\eta) = \lim (\eta_{\text{red}}) = \lim \frac{t - t_0}{t_0 C_2} \quad (\text{E7})$$

"t" est le temps d'écoulement de la solution de concentration C_2 et "t₀" le temps d'écoulement du solvant seul.

La viscosité intrinsèque des solutions diluées de macromolécules dépend toujours du gradient de vitesse d'écoulement. En toute rigueur, il est donc indispensable d'extrapoler à gradient nul les mesures de viscosité intrinsèque. Cependant, nous n'avons pas effectué cette extrapolation.

Les mesures sont faites à $25^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$ avec des temps d'écoulement voisins de 100 secondes pour le solvant, ce qui permet de rester largement en-dessous des vitesses critiques d'écoulement et on observe un remplissage du tube tel que l'écart entre le temps d'écoulement dans les deux sens ne dépasse pas quelques dixièmes de secondes. Le temps d'écoulement pour une solution est alors la moyenne des temps obtenus dans chaque sens.

Nous avons donc déterminé pour chaque espèce de polyester la loi correspondante de MARK-HOUWINK. Pour cela, nous disposions des échantillons fractionnés, dont la masse moléculaire moyenne en nombre était déterminée.

IV - 3.4 - APPLICATION DES RESULTATS AU CALCUL DES DIMENSIONS NON PERTURBEES

En toute rigueur, il n'est possible de comparer les dimensions de deux polymères que si les mesures sont effectuées dans un solvant "thêta", c'est-à-dire pour des chaînes de Gauss. Dans ce cas, la valeur de "a" de la relation de MARK-HOUWINK (E5) est égale à 0,5.

.../...

Si l'on a affaire à un bon solvant, de nombreuses méthodes permettent de remonter à la viscosité en solvant "thêta" et d'obtenir les dimensions non perturbées de la chaîne.

Selon KURUTA et STOCKMAYER (31), on peut partir des relations :

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{0,5} \quad (E7)$$

$$[\eta] = K_{\theta} M^{0,5} \alpha_{\eta}^3 \quad (E8)$$

où α_{η}^3 définit le rapport des viscosités intrinsèques en bon solvant et en solvant "thêta" et exprime l'effet de volume exclu par l'équation :

$$\alpha_{\eta}^3 - \alpha_{\eta} = 1,10 g(\alpha_{\eta}) z \quad (E9)$$

avec

$$g(\alpha_{\eta}) = \frac{8 \alpha_{\eta}^3}{(3 \alpha_{\eta}^2 + 1)^{3/2}} \quad (E10)$$

et

$$z = (3/2 \pi)^{3/2} \frac{\beta N^{1/2}}{a^3} \quad (E11)$$

β étant l'intégrale de volume exclu et "a" la longueur effective d'une liaison carbone-carbone.

En appliquant la relation de FLORY-FOX (32) (33) :

$$[\eta] = \phi_o \frac{(\bar{L}_o^2)^{3/2}}{M} \quad (E12)$$

qui relie la viscosité intrinsèque à l'écart quadratique moyen \bar{L}_o^2 entre les deux extrémités de la chaîne et à la masse moléculaire, KURUTA et STOCKMAYER ont obtenu la relation :

$$\frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} = K_{\theta}^{2/3} + 0,363 \phi_o B g(\alpha_{\eta}) \frac{M^{2/3}}{[\eta]^{1/3}} \quad (E13)$$

avec $B = \beta / m^2$, m étant la masse moléculaire de l'unité monomère.

.../...

L'utilisation de la relation (E13) est simple : dans un premier temps, on trace la courbe :

$$\frac{(\eta)^{2/3}}{M^{1/3}} \text{ en fonction de } \frac{M^{2/3}}{(\eta)^{1/3}}$$

L'ordonnée à l'origine fournit une valeur de K_θ dont on peut montrer qu'elle est approchée par défaut.

Les relations (E7), (E8) et (E10) permettent alors de calculer $(\eta)_\theta$, α_η^3 , et $g(\alpha_\eta)$.

$$\text{Puis on trace } \frac{(\eta)^{2/3}}{M^{1/3}} \text{ en fonction de } g(\alpha_\eta) \cdot \frac{M^{2/3}}{(\eta)^{1/3}}$$

ce qui donne une valeur plus précise de K_θ . On procède ensuite par itération, une ou deux sont souvent suffisantes.

La constante K_θ s'exprime en utilisant la relation (E12) combinée à la relation (E7),

$$K_\theta = \left(\frac{L_o^2}{M} \right)^{3/2} \phi_o$$

expression de laquelle on déduit le rapport :

$$\frac{\bar{L}_o^{-2}}{M} = \frac{\bar{L}_o^{-2}}{mN}$$

N étant le nombre d'unités monomères par molécule.

L'élément statistique b est donné par la relation :

$$b^2 = \frac{\bar{L}_o^{-2}}{N}$$

Nous essaierons de calculer ces valeurs pour nos polyesters bien que, dans notre cas, il faille faire des réserves sur le bien-fondé de cette méthode qui ne peut s'appliquer qu'à des chaînes macromoléculaires dont la configuration est assez voisine de la configuration gaussienne. Or, nous avons de bonnes raisons de penser que les empêchements de rotation dus à la nature de l'unité monomère de nos polyesters conduisent à des configurations assez peu souples.

IV - 4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV - 4.1 - INTRODUCTION - APPAREILLAGE

Les méthodes que nous venons de décrire (osmométrie, tonométrie, viscosimétrie) ont été appliquées dans le but de déterminer pour chaque espèce de polyester la loi de MARK-HOUWINK.

L'osmomètre utilisé est un osmomètre dynamique MECHROLAB. Dans cet appareil, la détection du flux de solvant est faite à l'aide d'une micro-bulle d'air située dans un tube capillaire et d'une cellule photoélectrique. Sous l'action de la pression osmotique, le solvant a tendance à traverser la membrane et la bulle s'élève entraînant ainsi une variation du flux lumineux reçu par la cellule photoélectrique.

Le courant fourni par celle-ci alimente un servomécanisme qui modifie la pression du côté solvant en agissant sur le niveau du réservoir qui le contient. C'est la hauteur de ce niveau qui définit la pression osmotique que l'on cherche à mesurer. On détermine préalablement la valeur de référence de ce niveau lorsque les deux compartiments de la cellule sont remplis de solvant pur. Ensuite, lorsqu'on a remplacé dans le compartiment convenable le solvant par la solution à étudier, la différence entre la valeur alors obtenue et la valeur de référence permet le calcul de la pression osmotique.

Un enregistrement de la hauteur du niveau de la solution en fonction du temps nous permet d'extrapoler ces valeurs pour le temps initial.

Le tonomètre est un appareil KNAUER comportant une cellule thermostatée contenant du solvant. A l'aide de seringues, on dépose, sur l'une des thermistances, une goutte de solution et sur l'autre, une goutte de solvant pur.

Lorsque l'équilibre de température est atteint (au bout d'environ 30 minutes), on mesure la différence de résistance, $\Delta\Omega$, qui s'est établie. Pour obtenir des mesures plus précises, nous avons enregistré $\Delta\Omega$ en fonction du temps et extrapolé la valeur pour le temps zéro.

Les mesures de viscosité ont été faites sur deux types de matériel.

En premier lieu, pour les polymères de la série AMB, nous avons utilisé un viscosimètre de type UBBELOHDE modifié (34) placé dans une cuve thermostatée à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Un dispositif spécial nous permet d'exercer une pression constante de l'ordre de 500 mm d'eau, tantôt sur l'une des branches du viscosimètre, tantôt sur l'autre.

Pour le polyester fabriqué à partir d'acide L, nous avons utilisé le viscosimètre automatique VISCOMAT commercialisé par la firme FICA (35).

Ces deux méthodes fournissent la viscosité réduite qui permet de calculer par extrapolation la viscosité intrinsèque.

IV - 4.2 - ETUDE DES POLYESTERS PREPARES A PARTIR DE L'ACIDE MESO METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

Nous avons pu mesurer les masses moléculaires des fractions 2 à 7 par osmométrie (OS) en solution dans le dioxanne. Les autres masses ont été déterminées par tonométrie (TO) en solution dans le chloroforme.

En effet, le chloroforme a une enthalpie de vaporisation plus faible que le dioxanne, ce qui permet de mesurer les masses avec une plus grande précision, ainsi que le montre l'expression de la constante tonométrique.

En prenant comme étalon le téréphtalate de diméthyle, nous avons trouvé pour cette constante la valeur :

$$\frac{R T^2 M_1}{10^3 \Delta H_V} = 3500$$

Le tableau X résume les résultats obtenus pour les masses moléculaires, viscosités dans le dioxanne et deuxième coefficient du viriel, pour le polyester AMB.

TABLEAU X

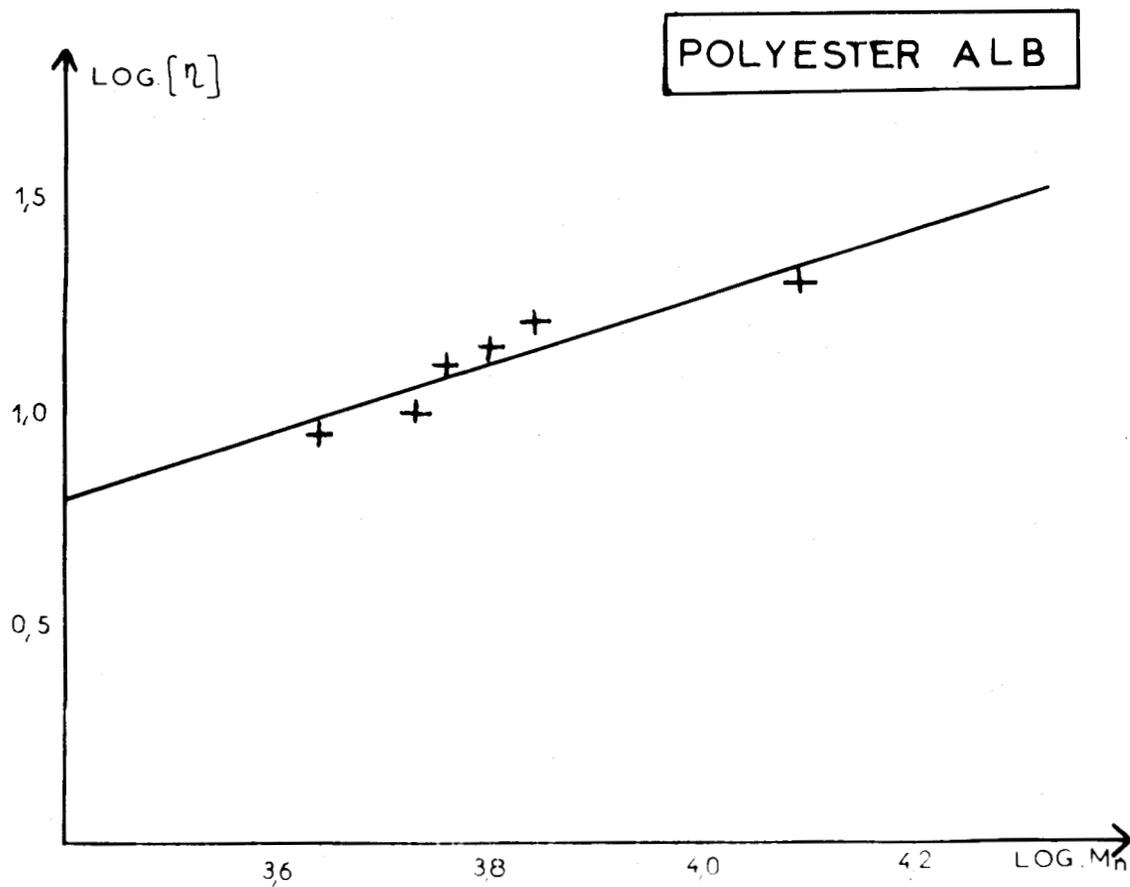
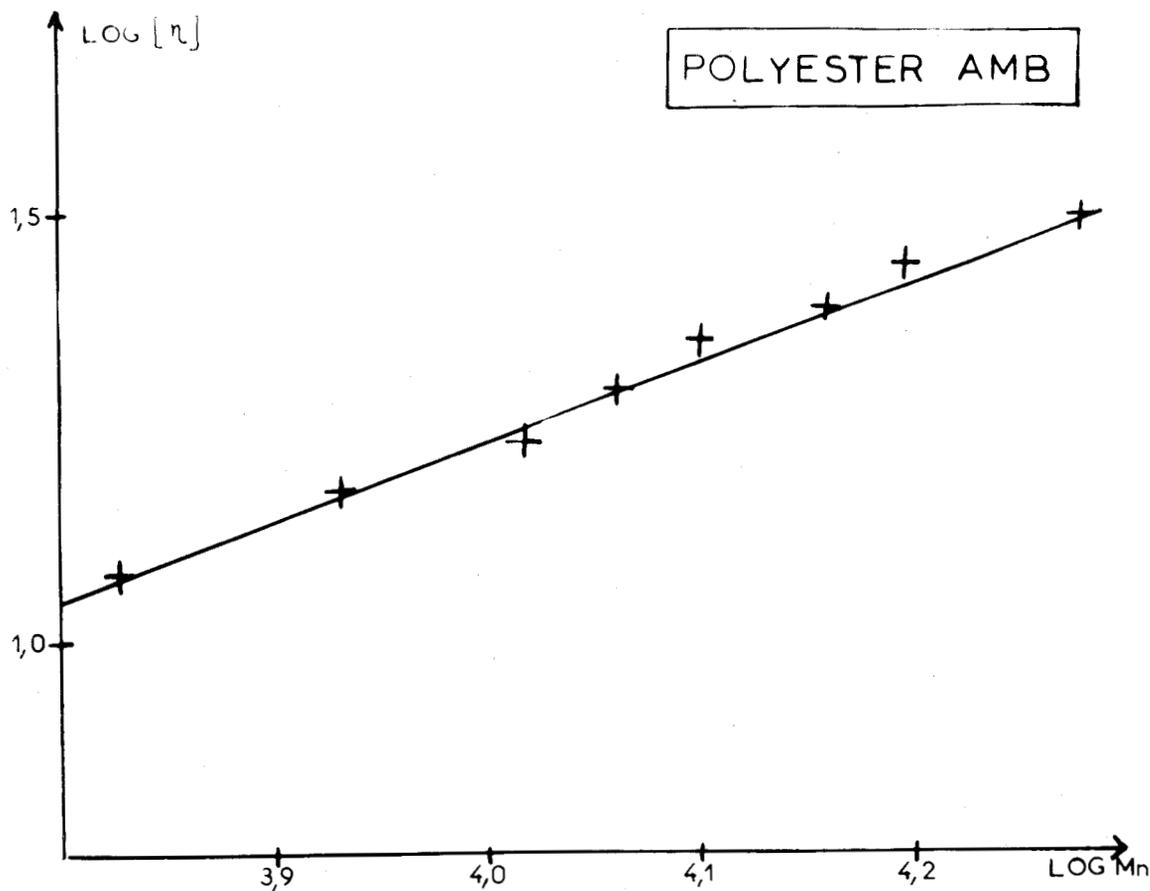
MASSES MOLECULAIRES MOYENNES EN NOMBRE, VISCOSITES INTRINSEQUES
DANS LE DIOXANNE A 25°C POUR LE POLYESTER AMB

(Fraction)	(M _n)	([η])	(A ₂)	(K'*)
(:)	(:)	(:)	(:)	(:)
(:)	(:)	(:)	(:)	(:)
(:)	(:)	(:)	(:)	(:)
(2)	(19100 OS)	(31,26)	(3,13)	(0,74)
(3)	(15700 OS)	(27,20)	(4,73)	(0,68)
(4)	(14500 OS)	(24,06)	(4,67)	(0,70)
(5)	(12600 OS)	(22,39)	(6,95)	(0,64)
(6)	(11500 OS)	(19,60)	(7,95)	(0,75)
(7)	(10400 OS)	(16,88)	(9,44)	(0,80)
(9)	(8500 TO)	(15,01)	(-)	(0,85)
(11)	(6700 TO)	(12,27)	(-)	(0,71)
(:)	(:)	(:)	(:)	(:)

*K' est le paramètre de HUGGINS défini par la relation :

$$\eta_{red} = [\eta] + K' [\eta]^2 C_2$$

et mesuré par la pente de la courbe $\eta_{red} = f(C_2)$.



SCHEIDT & CO. Lille



Fig. X : Variations de $[\eta]$ en fonction
de \overline{M}_n (échelles LOG)

A partir de ces résultats, nous avons obtenu les coefficients K et a de la loi de MARK-HOUWINK en reportant les valeurs de $\log(\eta)$ en fonction des valeurs de $\log \bar{M}_n$ (figure X). Les points correspondants aux fractions étudiés sont convenablement alignés et nous trouvons pour ce polyester en solution dans le dioxanne à 25°C :

$$K = 3,60 \cdot 10^{-3}$$

$$a = 0,92$$

IV - 4.3 - ETUDE DES POLYESTERS PREPARES A PARTIR DE L'ACIDE L METHYLENE BIS (N PYRROLIDONE 2 CARBOXYLIQUE 5)

Nous n'avons pu mesurer que les masses moléculaires des fractions 2 et 3 par osmométrie ; toutes les autres masses ont été obtenues par tonométrie.

La viscosité a été mesurée de la même manière en solution dans le dioxanne.

Les valeurs expérimentales ont été reportées dans le tableau XI.

TABLEAU XI

MASSES MOLECULAIRES MOYENNES EN NOMBRE, VISCOSITES INTRINSEQUES DANS LE DIOXANNE A 25°C POUR LE POLYESTER ALB

Fraction	\bar{M}_n	$[\eta]$
2	14200 OS	-
3	12300 OS	20,4
5	8350 TO	-
6	6900 TO	15,5
7	6250 TO	14,45
9	5750 TO	13,2
11	5400 TO	10,0
13	4350 TO	8,4

.../...

Nous déterminerons les paramètres K et a de la même manière que précédemment.

Nous trouvons pour le polyester ALB en solution dans le dioxanne à 25°C :

$$K = 13,2 \cdot 10^{-3}$$

$$a = 0,79$$

Nous avons, au cours de ces mesures, observé que les solutions de ce polyester dans le dioxanne n'étaient pas stables en fonction du temps et qu'après quelques jours la viscosité intrinsèque diminuait de plus de la moitié.

Nous avons déjà constaté la fragilité de ce polymère lors de nos essais de fractionnement sur colonne.

IV - 4.4 - ESSAIS DE DETERMINATION DES DIMENSIONS NON PERTURBEES DE CES POLYESTERS

Nous avons appliqué la méthode de KURUTA-STOCKMAYER pour déterminer les dimensions non perturbées des polyesters AMB et ALB.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau XII.

TABEAU XII

DIMENSIONS NON PERTURBEES DES POLYESTERS

ALB ET AMB

	$b^2 \text{ \AA}^2$	$b \text{ \AA}$
AMB	2043	45,2
ALB	5582	74,7

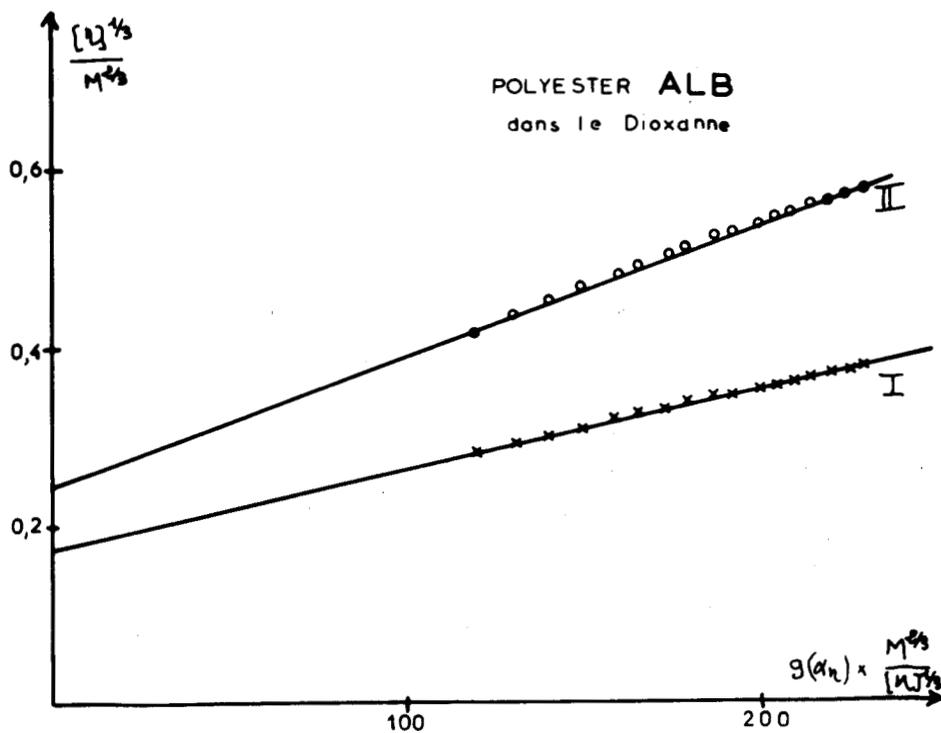
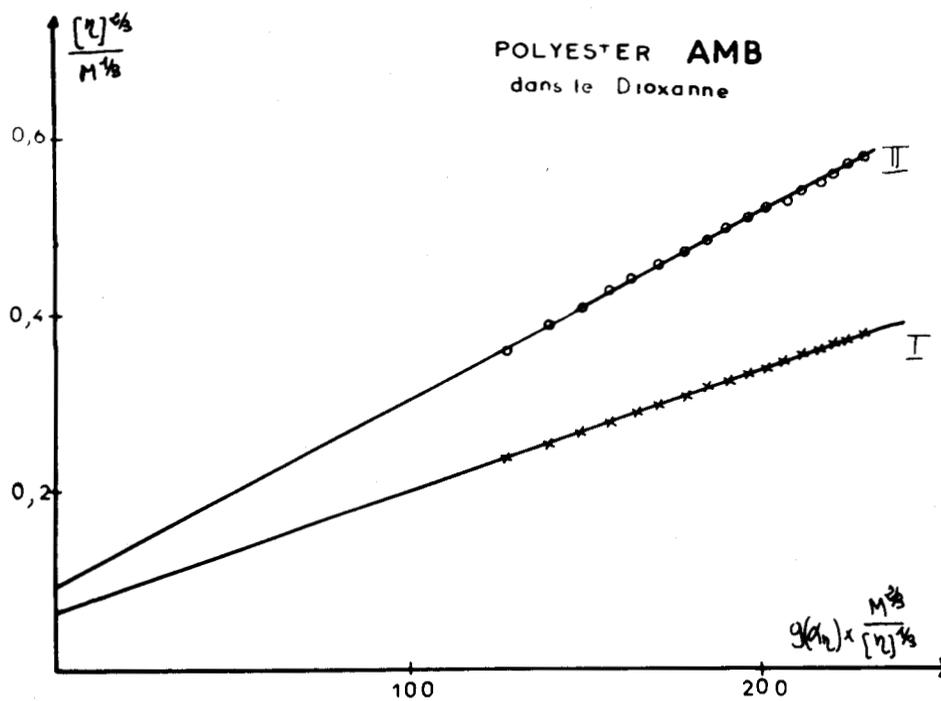


Fig. XI : Méthode de KURUTA - STOCKMAYER

X : Courbe en fonction de $\frac{M^{2/3}}{[\eta]^{2/3}}$

O : Courbe en fonction de $g(\alpha_n) \times \frac{M^{2/3}}{[\eta]^{2/3}}$



Dans notre cas, pour obtenir une valeur de K_{θ} correcte, nous avons été amenés à faire 4 interactions.

La figure XI montre le tracé des courbes qui donnent les valeurs de K_{θ} .

IV - 4.5 - DISTRIBUTIONS INTEGRALES ET DIFFERENTIELLES DES POLYESTERS PREPARES

Nous connaissons les masses moléculaires de nos fractions pour les polymères AMB et ALB et les fractions en poids annulées et corrigées (tableau VIII). Nous avons établi la courbe de distribution intégrale des masses moléculaires pour chacun de ces produits.

La courbe différentielle est obtenue en mesurant la pente des tangentes à la courbe intégrale pour une série de valeurs de masse moléculaire.

Nous donnons dans les tableaux XIII A et XIII B les coordonnées qui nous ont permis d'établir les courbes reproduites dans les figures XII a et XII b.

TABLEAU XIII A

FRACTIONNEMENT DU POLYESTER AMB

n° fraction	Masse moléculaire \bar{M}_n	Fraction en poids cumulée (corrigée) $W \times 10^2$	Distribution pondérale $\frac{dW}{d\bar{M}_n} \times 10^6$
2	19,1	94,60	18,0
3	15,7	83,84	53,0
4	14,5	72,08	64,5
5	12,6	61,15	74,5
6	11,5	52,36	78,5
7	10,4	43,32	77,0
9	8,5	24,10	65,0
11	6,7	14,38	46,0

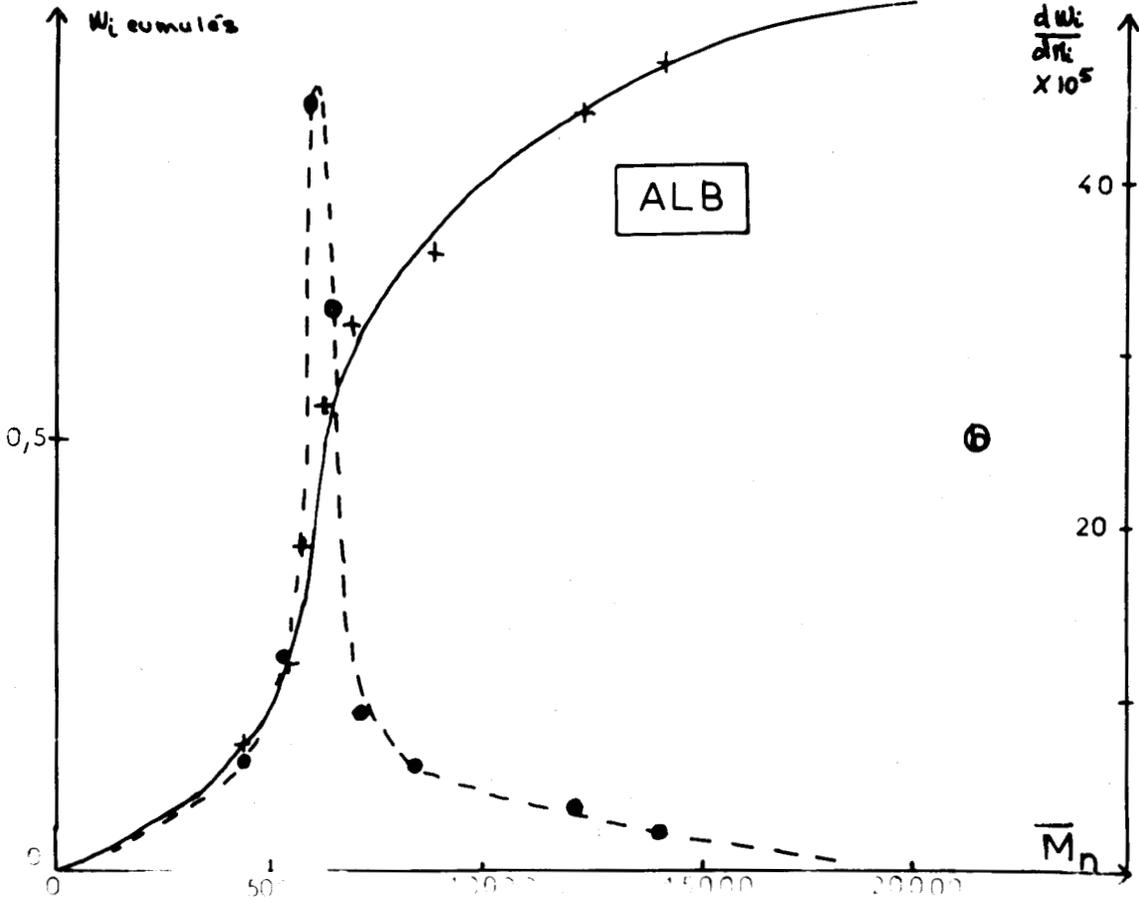
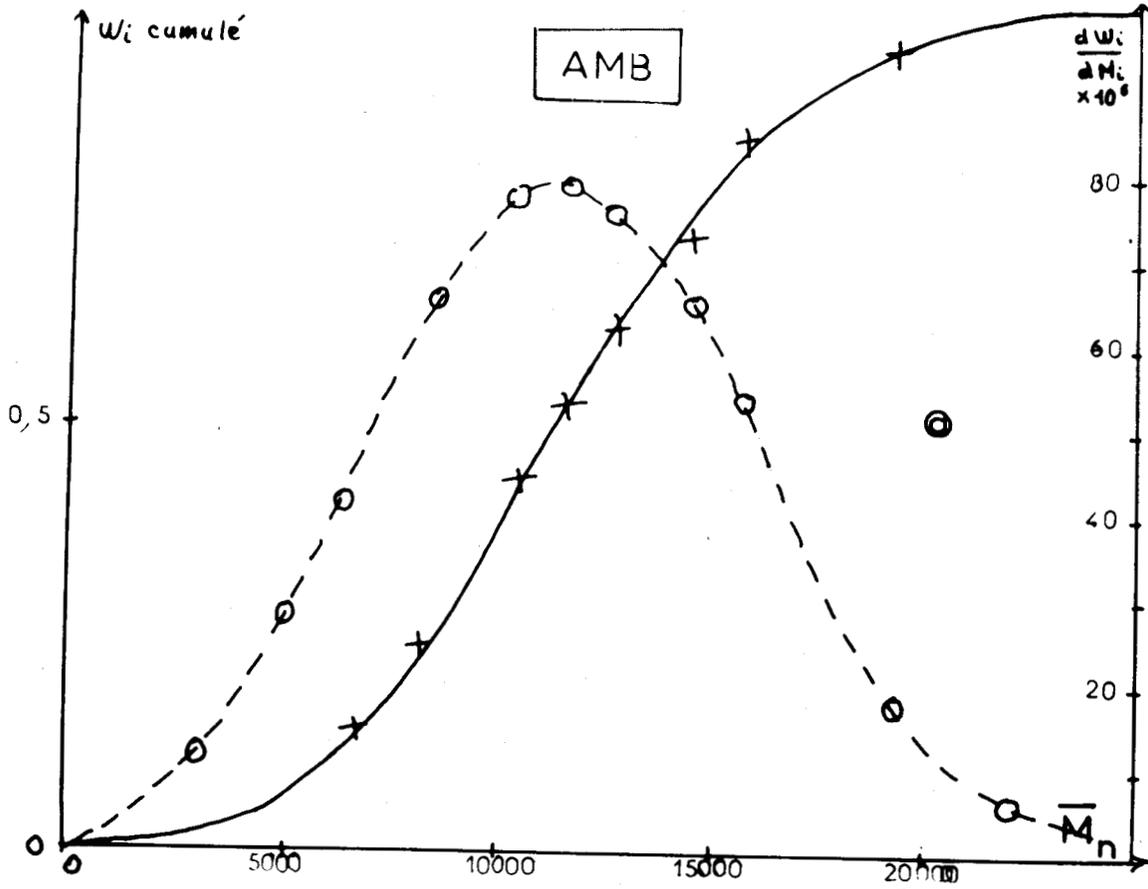


Fig. XII: Courbes de distribution :

- { — (+) intégrale
- { --- (o) différentielle



TABLEAU XIII B

FRACTIONNEMENT DU POLYESTER ALB

n° fraction	Masse moléculaire \bar{M}_n	Fraction en poids cumulée (corrigée) $W \times 10^2$	Distribution pondérale $\frac{dW}{dM_n} \times 10^5$
2	14,20	94,07	2,31
3	12,30	88,17	3,30
5	8,35	71,59	5,88
6	6,90	62,88	9,25
7	6,25	53,90	20,40
9	5,75	37,62	44,40
11	5,40	24,19	12,25
13	4,35	13,92	6,21

IV - 4.6 - DISCUSSION DES RESULTATS

Si nous examinons les courbes de distribution des polyesters ALB et AMB, nous remarquerons que la distribution des masses moléculaires est beaucoup plus large dans le cas du polymère AMB avec une valeur moyenne de la masse moléculaire en nombre plus forte.

Nous pouvons relier ce fait à deux hypothèses :

1° - la méthode de ... synthèse conduit à des dispersités différentes pour chacun des isomères, ce qui paraît assez peu vraisemblable.

2° - le polymère ALB est beaucoup moins stable que le polymère AMB. Nous avons déjà mis en doute cette stabilité lors de son fractionnement et des mesures de viscosité sur ses solutions.

.../...

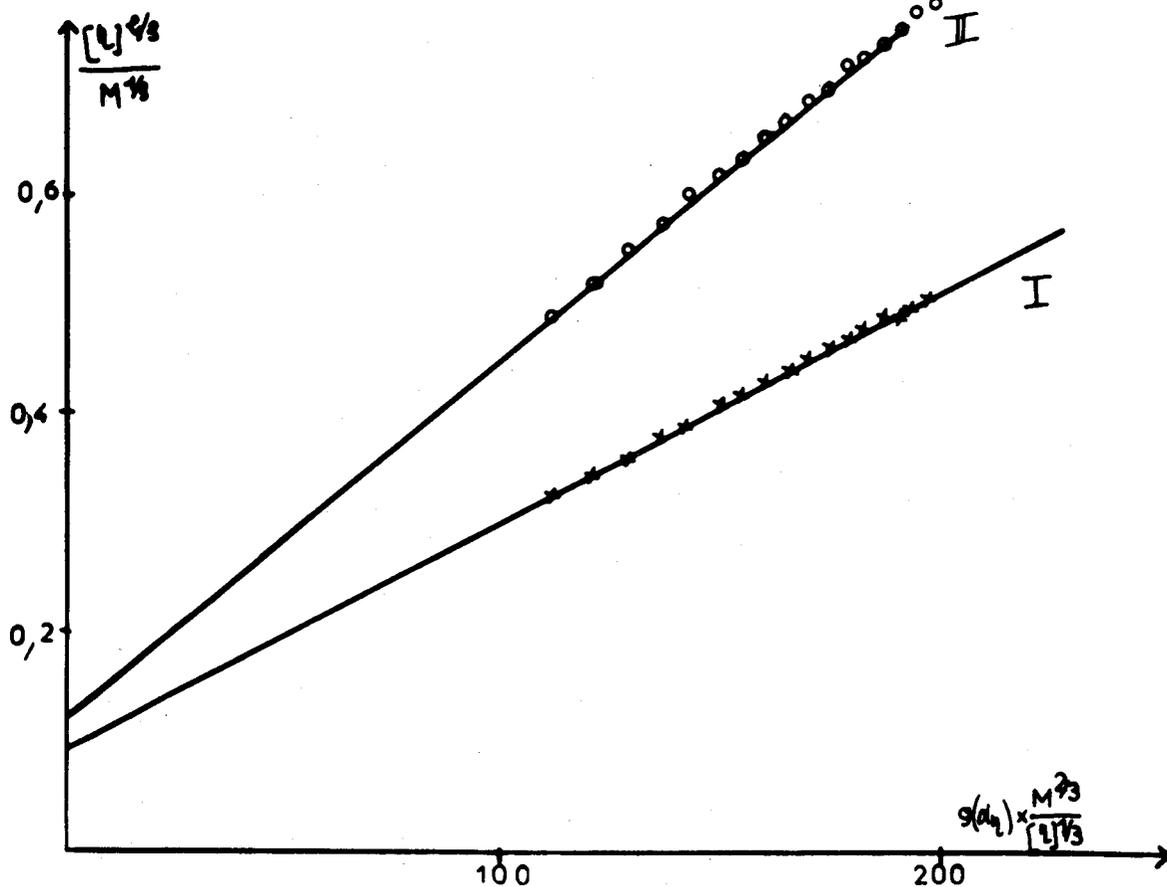
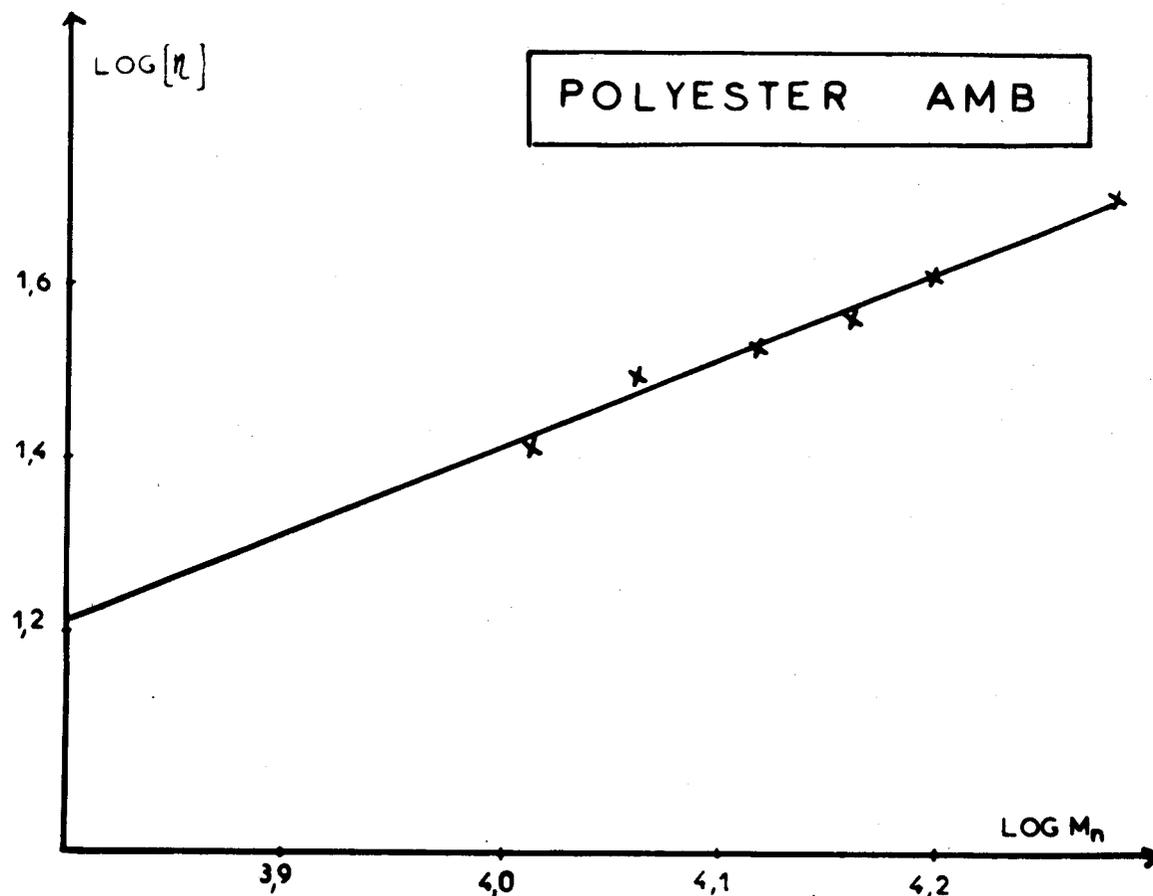


Fig. XIII: Solvant = Ac. dichloroacétique

Si nous retenons cette deuxième hypothèse, il est probable qu'au cours du fractionnement, le polyester brut en solution se dégrade au cours du temps. Cette dégradation peut être importante, car les manipulations de fractionnement durent plusieurs jours.

Les valeurs de "a" dans les relations de MARK-HOUWINK pour chacun de ces polyesters sont du même ordre de grandeur.

Celles-ci sont caractéristiques d'une chaîne macromoléculaire relativement rigide.

Dans le but de savoir si cette rigidité est due à des empêchements stériques qui gênent les rotations des motifs monomères ou à l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires, nous avons mesuré la viscosité intrinsèque dans l'acide dichloroacétique d'échantillons de polyester AMB.

En effet, ce solvant fait disparaître les liaisons hydrogènes intramoléculaires pour donner préférentiellement des associations polymère-solvant.

Les valeurs des coefficients de la relation de MARK-HOUWINK pour le polyester AMB dans ce solvant sont :

$$a = 0,92$$

$$K = 5,78 \cdot 10^{-3}$$

Nous avons reporté dans le tableau XIV les viscosités intrinsèques obtenues pour les fractions analysées.

La figure XIII reproduit le tracé des variations du $\log(\eta)$ en fonction du $\log M_n$.

TABLEAU XIV

VISCOSITES INTRINSEQUES DU POLYESTER AMB
DANS L'ACIDE DICHLOROACETIQUE A 25°C

Fraction	\bar{M}_n	(n) cm ³ /g
2	19100	50,67
3	15700	41,45
4	14600	35,29
6	11500	32,16

Nous constatons que la conformation de la chaîne n'a pas changée et nous pouvons conclure que la rigidité de nos polyesters n'est pas due à des liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Par contre, la valeur de K est beaucoup plus forte dans ce dernier solvant et dénote une plus grande affinité de la molécule pour celui-ci. Probablement, le polyester s'associe fortement avec l'acide dichloroacétique par l'intermédiaire de liaison hydrogène sur le carbonyle des cycles lactames.

Pour compléter nos résultats, nous avons aussi déterminé les dimensions non perturbées du polyester AMB dans ce solvant.

La figure XIII donne le tracé des courbes qui nous ont permis de déterminer K_θ .

La valeur de "b", bien que différente de celle obtenue pour le polymère en solution dans le dioxanne, est du même ordre de grandeur. Nous avons trouvé :

$$b = 52,8 \text{ \AA}$$

La différence observée est imputable au fait que l'on se retrouve dans des conditions limites pour appliquer la méthode de calcul.

Enfin, les valeurs des dimensions non perturbées pour le polyester ALB sont obtenues avec beaucoup trop d'incertitude pour permettre des comparaisons. Cependant, la valeur de "b" peut être considérée en première approximation analogue à celle du polyester AMB.

En effet, l'instabilité du polymère en solution rend les mesures de viscosité intrinsèque délicates et surtout très imprécises.

IV - 4.7 - CONCLUSION

Cette étude concernant les polyesters préparés à partir des isomères L et MESO de l'acide MBPC nous a permis de connaître leur comportement en solution.

Nous avons déterminé un ordre de grandeur de la valeur de "b" de l'élément statistique de ces deux espèces.

Nous rappellerons que cette valeur ne peut être qu'une valeur approchée.

Cependant, les valeurs calculées à partir de mes mesures sont compatibles avec la grandeur du motif monomère dont on peut calculer une limite supérieure.

Les relations de MARK-HOUWINK pour chacun des polymères témoignent une certaine rigidité. Dans le cas du polyester AMB, cette dernière est uniquement attribuable aux empêchements stériques; nous pouvons supposer qu'il en est de même pour le polyester ALB, bien que cette hypothèse dût être vérifiée.

Enfin, nous n'avons pas pu expliquer le phénomène de fluorescence.

C I N Q U I E M E P A R T I E

C O N C L U S I O N

Notre travail nous a conduit à utiliser un assez grand nombre de techniques pour analyser ou caractériser nos produits.

Les résultats obtenus lors de l'étude des polyesters synthétisés à partir des isomères L et MESO de l'acide MBPC font ressortir le caractère original et intéressant de l'acide MESO MBPC, acide qui n'avait jamais été décrit jusqu'alors.

Le point essentiel se trouve dans la séparation des composés optiquement inactifs du mélange obtenu par synthèse.

La technique que nous avons mise au point est simple. L'identification des produits de fractionnement peut, elle aussi, se faire à l'aide de méthodes courantes d'analyses de laboratoire (infra-rouge, R.M.N., cristallographie).

Les propriétés que nous avons mises en évidence pour les polyesters préparés attestent un caractère original et justifient les études entreprises.

Références bibliographiques citées dans le texte

--00 0 00--

- 1 A. BREDA, Thèse LILLE (1967).
- 2 S. SUGAZAWA, J. Pharm. Soc. Japan (1927), 343, 359-69.
- 3 - 4 J.B. STARK, A.E. GOODBAN, H.S. OWENS, Anal. Chem. (1951), 23, 413-415.
- 5 S. KANAOKA, J. Pharm. Soc. Japan (1948), 68, 92-93.
- 6 S. KANAOKA, J. Pharm. Soc. Japan (1948), 68, 91.
- 7 J.B. STARK, A.E. GOODBAN, J. Amer. Chem. Soc. (1952), 74, 4966-4967.
- 8 NAGAI, TOSHIKI, YAMOURA, ISAO, KOMORI, ISARMU, brevet Japan (18459) ('67) (cl.16E331) ; CA:69 10357k (1968).
- 9 L. HATTINGER, Monatsch. Chem. (1882), 3, 228.
- 10 A. MENOZZI et G. APPIANI, Gazz. Chim. Ital. (1892), 22, 106 et (1894), 24, 274.
- 11 A.F. BEECHAM, J. Amer. Chem. Soc. (1954), 76, 4613.
- 12 J.A. KING et F.H. Mac MILLAN, J. Amer. Chem. Soc. (1952), 74, 2859.
- 13 E. HARDEGGER et H. OTT, Helv. Chim. Acta. (1955), 38, 312.
- 14 G. NOYORI et I. OGURA, Brevet Japan n° 17678 ('63) CA:60, 3092e.
- 15 International Tables for X-Ray crystallography Kynoch press (BIRMINGHAM) (1952), page 149.
- 16 International Tables for X-Ray crystallography Kynoch press (BIRMINGHAM) (1952), page 150.

.../...

- 17 G.C. PIMENTEL, A.L. Mc CLELLAN, "The hydrogen bond", Freeman (SAN FRANCISCO) (1960), page 67-141.
- 18 B. BRATOZ, D. HADZI et N. SHEPPARD, Spectrochim, Acta (1956), 8, 249.
- 19 N.B. COLTHUP, L.H. DALY, S.E. WIBERLEY, "Infra-red and Raman Spectroscopy", Academic press (NEW YORK) (1964), page 257-9.
- 20 V.V. KORSHAK et VINOGRADOVA, "Polyesters", Pergamon press (OXFORD), page 173.
- 21 P.W. MORGAN, "Condensation Polymers by interfacial and solutions methods", Interscience publishers (NEW YORK), page 362.
- 22 W.F. CHRISTOPHER et D.W. FOX, Polycarbonates, Reinhold, NEW YORK (1962).
- 23 L.J. BELLAMY, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen (NEW YORK) (1958), page 64.
- 24 L.J. BELLAMY, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen (NEW YORK) (1958), page 65.
- 25 G.V. SCHULZ, Z. Physik Cehm (LEIPZIG) (1939), 43, 47.
- 26 C.A. BAKER et J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (1956) page 2352-62.
- 27 C.I. CARR et B.H. ZIMM, J. Chem. Phys. (1950), 18, 1616.
- 28 P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University press (1953), page 269-272.
- 29 P.J. FLORY, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University press (1953), page 532-534.
C. TANFORD, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons Inc (NEW YORK), page 217-221.

- 30 H. MARK, Derfeste Körper, Hirzel, LEIPZIG (1938),
page 103.
R. HOUWINK, J. Prakt. Chem., 157, 15, (1941).
- 31 M. KURUTA et W.H. STOCKMAYER, Fortschr. Hochpol Forsch
(1963), 3, 196.
- 32 P.J. FLORY, C.A.J. HOENE et A. CIFFERRI, J. Polymer Sci.
(1959), 34, 337.
- 33 T.G. FOX et P.J. FLORY, J. Phys. Colloid. Chem. (1949),
53, 197.
- 34 G. VALLET, Thèse STRASBOURG (1952).
- 35 P. GRAMIN, brevet C.N.R.S. (C.R.M., STRASBOURG).

A N N E X E

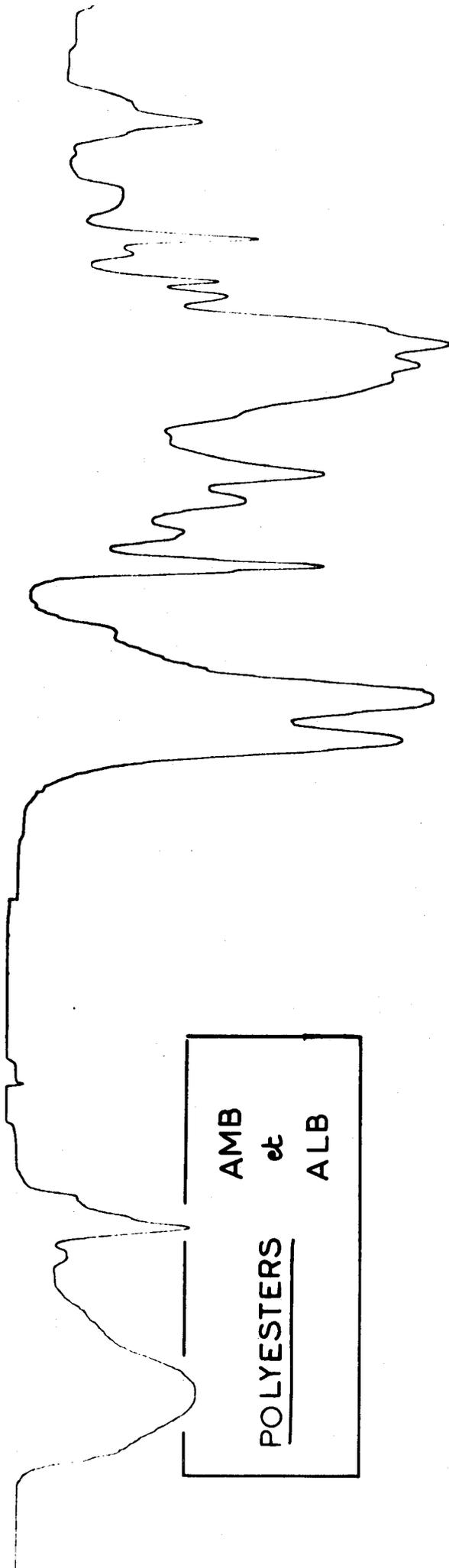


Fig. XIV : SPECTRE I.R. DES POLYESTERS AMB ET ALB

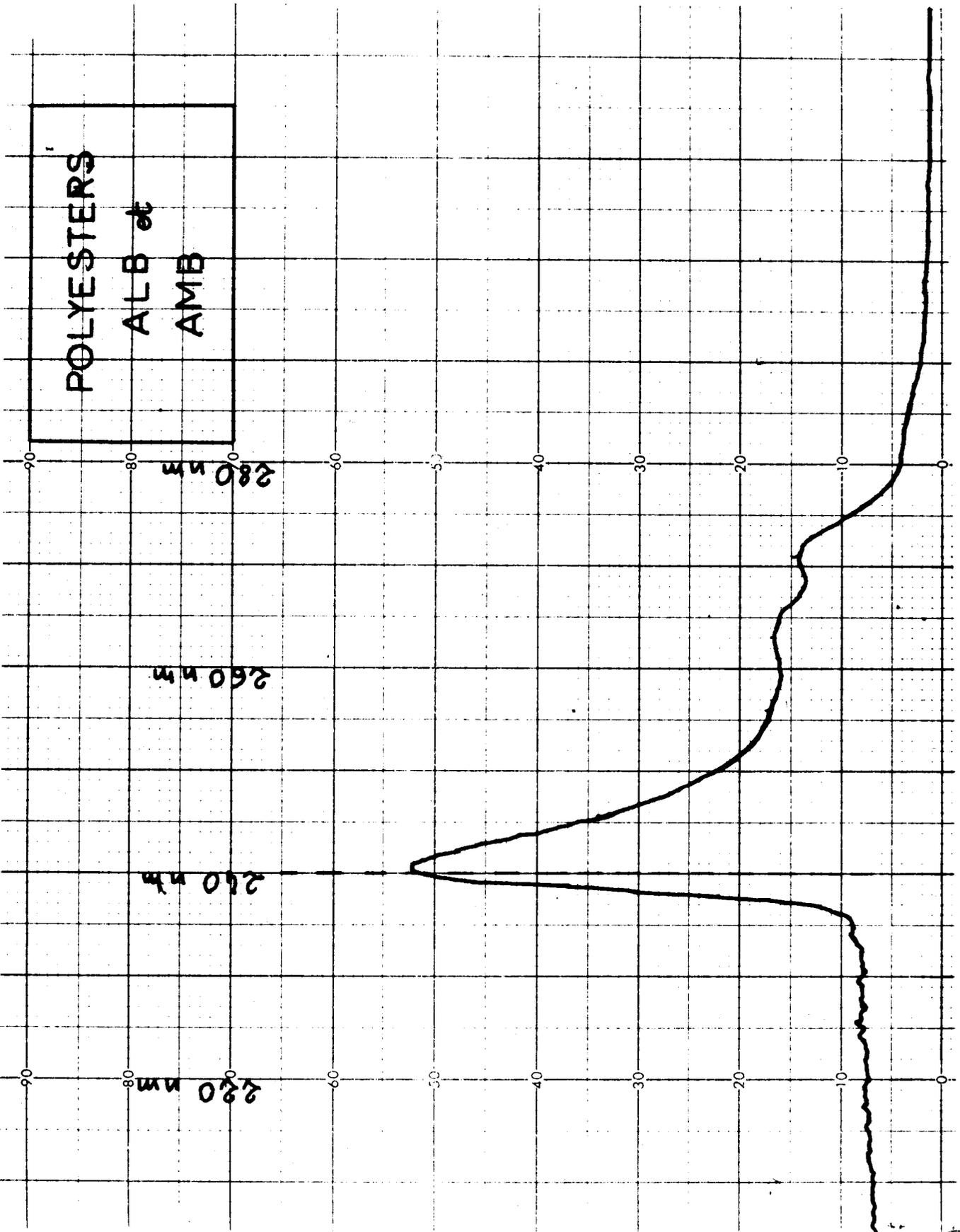


Fig: Spectre ultra-violet des polyesters AMB et ALB.



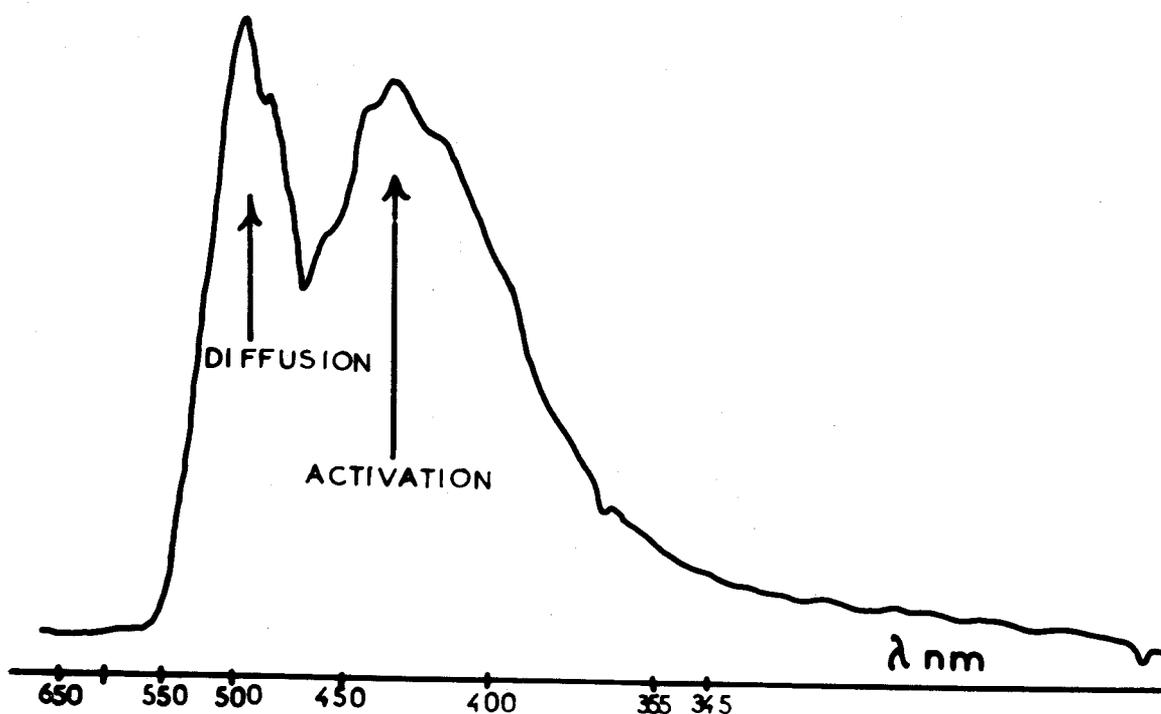


Fig.: Spectre d'activation ($\lambda_{\text{émi}} = 505 \text{ nm}$)

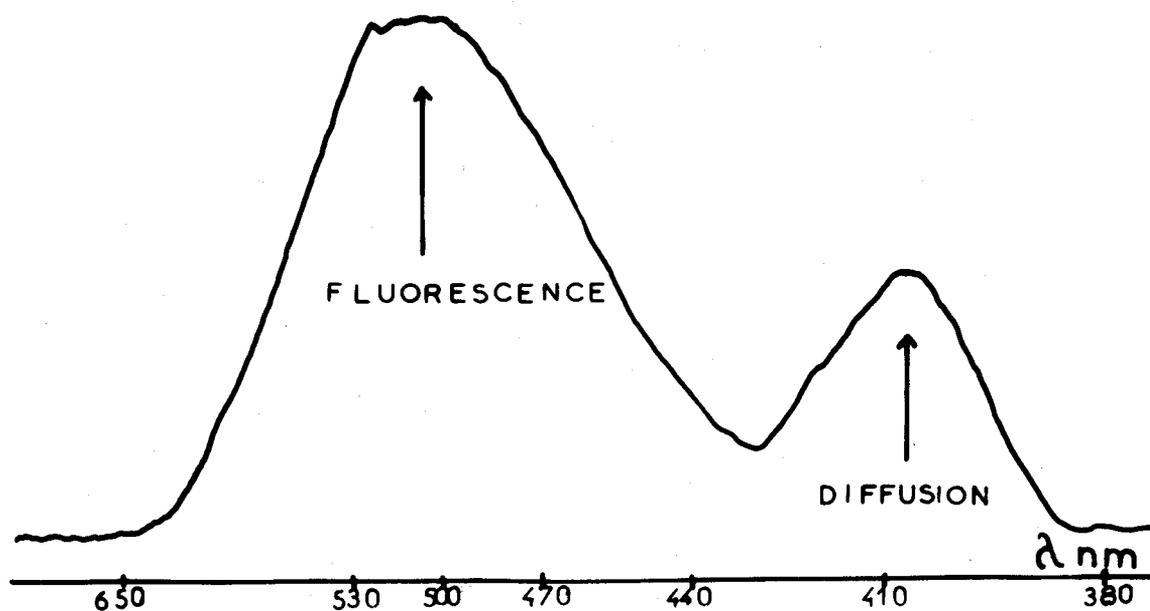


Fig : Spectre de fluorescence ($\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$)
AMB & ALB