

POLYMERES OPTIQUEMENT ACTIFS.
POLYADIPAMIDES ET POLYSEBACAMIDES DES DIAMINO-1,2-PROPANES LEVOGYRE ET RACEMIQUE

Par E.SELEGNY, M.VERT et M.RASOUL HAMOUD

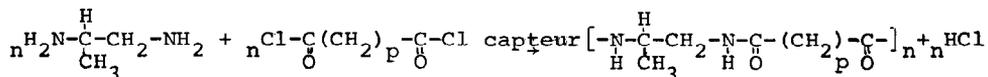
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
FACULTE DES SCIENCES DE ROUEN
76 - MONT-SAINT-AIGNAN

(Received in France 7 November 1968; received in UK for publication 15 December 1968)

Dans le but de déterminer l'influence des facteurs de stéréorégulation configurationnelle et conformationnelle sur leurs propriétés physiques et optiques, nous nous sommes intéressés à la préparation des polyamides optiquement actifs.

Un certain nombre d'auteurs ont déjà fait état de polyamides portant des carbones asymétriques. Le (l)-β-méthyl ε-caprolactame a été polymérisé ; ses courbes de D.R.O. n'ont pas révélé de structures particulières (1). Les polycondensations de l'acide D-tartrique et de l'hexaméthylènediamine-1,6 (2) d'une part et de l'acide cyclopropane dicarboxylique et de la (d)-propylènediamine d'autre part (3) ont été décrites. D'autres polyamides optiquement actifs sont mentionnés (4-8).

Pour introduire un centre asymétrique dans les motifs de la chaîne principale, nous avons choisi une diamine aliphatique simple : le diamino-1,2-propane. La séparation optique de cette diamine a été réalisée par cristallisations fractionnées des D-tartrates (9). L'isomère lévogyre est obtenu avec une excellente pureté optique ; l'autre isomère est seulement enrichi en forme dextrogyre. Les diamines (d,l) et (l) sont polycondensées par la méthode interfaciale, avec ou sans agitation, avec les chlorures de sébacyle (p=8) (polymère 3,10) et d'adipyle (p=4) (polymère 3,6) selon la réaction :



Les conditions de préparation ont été déterminées par rapport au meilleur rendement en polymères (98% pour 3-10, 40% pour 3-6).

NaOH, Na₂CO₃ et le lauryl sulfonate de Na ont été utilisés comme capteurs. Le dernier est préférable dans la polycondensation sans agitation car

c'est un agent tensio-actif. On obtient ainsi les poly-méthyl- ℓ -éthylènesébacamide (d ℓ -Me 2 - 10)^{*}, (ℓ -Me 2 - 10) et les polyméthyl- ℓ -éthylèneadipamide (d ℓ -Me 2 - 6) et (ℓ -Me 2 - 6).

Les polyamides obtenus sont solubles dans l'acide formique, le m-crésol et le méthanol saturé en KCl, CaCl₂, etc... Les viscosités ont été déterminées à 25°C dans le méthanol saturé à 20°C en CaCl₂. La diffusion de la lumière des polyamides racémiques dissous dans l'acide formique a permis d'évaluer respectivement à 150 000 et 55 000 environ les masses moyennes en poids des échantillons de polysébacamide et de polyadipamide choisis.

Les spectres IR de ces polyamides dans KBr montrent les bandes caractéristiques de la fonction amide monosubstituée soit NH à 3300 cm⁻¹, C=O à 1645 cm⁻¹ C-NH à 1550 cm⁻¹ et son harmonique à 3100 cm⁻¹.

Les pouvoirs rotatoires pris à 25°C pour la raie D dans le méthanol saturé en CaCl₂ sont réunis dans le tableau I.

Les courbes de dispersion rotatoire de ces polyamides ont été tracées à l'aide d'un spectropolarimètre FICA. Dans l'acide formique, les dispersions sont simples, mais dans le méthanol saturé de sels minéraux, les courbes sont anormales. Par exemple le polyamide ℓ -Me 2 - 10 dissous dans le méthanol saturé en KCl donne des rotations positives au dessus de 305 nm et un fort effet Cotton négatif vers 200 nm. La courbe positive dans le visible laisse prévoir un autre effet Cotton positif très grand au delà de 200 nm.

TABLEAU I
POUVOIRS ROTATOIRES DES POLYAMIDES

COMPOSES	SOLVANTS	$ \eta $ 25 dl/g	$ \alpha $ D ⁵⁸⁹
(ℓ) diamino 1-2 pr.:	Benzène	/	-31,8°
(poly Me 2-10	Solution saturée en	0,19	-6,7°
	CaCl ₂ dans MeOH		
(poly Me 2-6	Solution saturée en	0,10	-8,9°
	CaCl ₂ dans MeOH		

* Par analogie avec le polyéthylène sébacamide (2-10), le motif du polyamide est considéré comme dérivant de la méthyle- ℓ -éthylènediamine et du dichlorure d'où l'abréviation (Me 2-10).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.G.OVERBERGER et H.JABLONER, J.Am.Chem.Soc., 85, 4331 (1963)
- (2) Y.MINOURA, S.URAYAMA et Y.NODA, J.Polymer Sci., Part. A-1, 5, (9), 2441, (1967)
- (3) N.G.ESIPOVA et I.N.TOPCHIEVA, Vysok.Soedin., 8, (1), 176, (1966)
- (4) K.SAOTOME et R.C.SCHULTZ, Makromol.Chem., 109, (2565), 239, (1967)
- (5) Y.NISHIMURA, Diss.Abst.B, 27, (6), 1821, (1966)
- (6) R.F.ABOOT, Diss.Abst.B, 28, (5), 1894, (1967)
- (7) C.G.OVERBERGER et T.TAKEYOSHI, "Macromolécules", 1, (1), 7, (1968)
- (8) B.SEKE et D.FLES, Technica (Belg.), 21, (9-12), 1594, (1966)
- (9) F.P.DWYER, F.L.GARVAN et A.SCHULMANN., J.Am.Chem.Soc., 80, 290, (1958).