

PHOTOCHEMIE DES OLIGOMERES DIMERES ET TRIMERES DE LA POLYACRYLOPHENONE

I. RENDEMENTS QUANTIQUES DE COUPURES DUES AUX REACTIONS DE NORRISH II

R. SALVIN¹, J. MEYBECK¹ et J. FAURE²

Laboratoire de Chimie Organique Industrielle¹ et Laboratoire de Photochimie Générale, Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 386² Ecole Supérieure de Chimie, 68093 Mulhouse Cedex (France)

(Reçu le 8 mars 1976)

Summary

Quantum yields of scission of oligomers, dimers and trimers of polyacrylophenone have been determined by irradiating in benzene solution under nitrogen at 365 nm. The scissions occur preferentially towards the non-substituted carbonyl in the α position, in agreement with the substitution rules of Lewis.

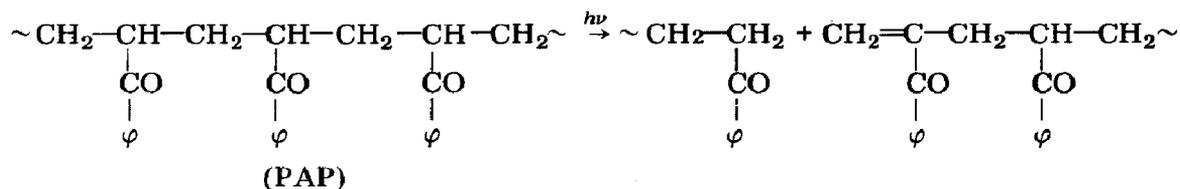
The carbonyls situated in the middle of the trimers lead to the same quantum yields of scission, which are equivalent to the quantum yields of the carbonyls substituted by CH_3 in the α position.

The photochemical epimerization of the diastereoisomers of the dibenzoyl 2,4-pentane compound supports the existence of a biradical intermediate in the Norrish type II reaction.

The quantum yields for the formation of the various photoproducts are independent of the configuration of the oligomers.

Introduction

La photochimie des polymères cétoniques a fait l'objet, ces dernières années, de nombreux travaux [1 - 4]. En particulier, la photolyse de la polyacrylophénone (PAP) [5 - 7] a été étudiée en solution et en film; la réaction photochimique principale est une réaction de coupure de chaîne de type Norrish II:



L'étude des processus de transfert d'énergie a été également entreprise sur ce polymère en film ou en solution, à température ordinaire et à 77 °K. Notamment, David *et al.* [5] ont mis en évidence, dans la réaction de transfert d'énergie à 77 °K, une valeur du rayon critique de transfert triplet-triplet supérieure à celle définie par Inokuti et Hirayama [8] qu'ils ont attribuée à une migration de l'énergie d'excitation. Par contre, quand l'irradiation est réalisée à température ordinaire, la preuve de la migration d'énergie n'est pas faite [6, 7]. Dans leurs études cinétiques en solution [7, 9, 10], les auteurs ont identifié systématiquement le polymère et son modèle monochromophorique, écartant ainsi le rôle des interactions inhérentes aux systèmes macromoléculaires. Or, nos propres études cinétiques sur les réactions de transfert d'énergie avec la PAP [11] ont montré l'importance de ces interactions même à température ordinaire, et ont souligné la différence de comportements du polymère et de son modèle monochromophorique, la valérophénone. Nous avons donc été amené à envisager l'étude de systèmes simples di- et trichromophoriques pouvant refléter le comportement des diades et des triades dans l'enchaînement macromoléculaire.

Une série d'oligomères, dimères et trimères de la PAP a été synthétisée et purifiée. Afin d'étudier l'importance des effets de bouts de chaîne, huit oligomères portant aux extrémités soit un reste hydrogène, soit un reste méthyle ou encore un reste insaturé ont été préparés (Fig. 1). Les dérivés à bouts de chaîne insaturés ont servi de référence pour la chromatographie en phase gazeuse.

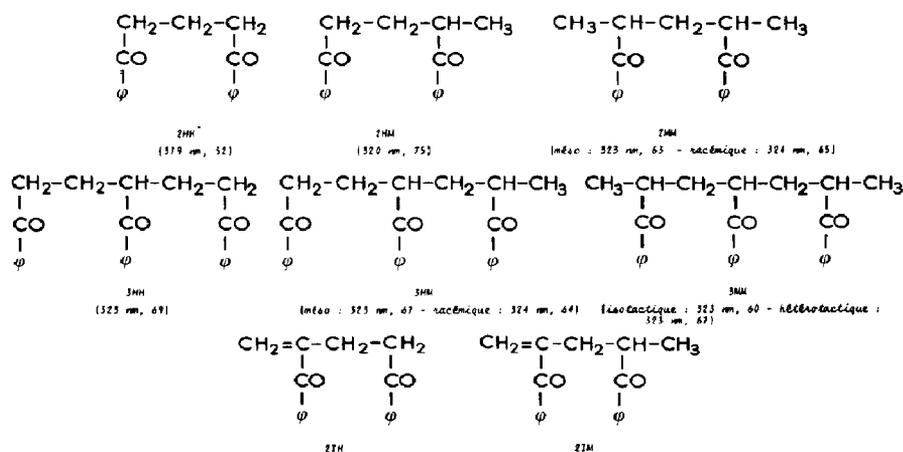


Fig. 1. Oligomères dimères et trimères de la polyacrylophénone.

Dans cette première publication, nous donnons les rendements quantitatifs de formation des photoproduits des six premiers oligomères lors de la photolyse à 365 nm en solution. Une partie de ce travail (celle concernant les dimères) a déjà fait l'objet d'une communication [12]. Une étude partielle afférant à nos composés dimères [13] a depuis été publiée; c'est la seule étude systématique, à notre connaissance, qui ait été réalisée sur la photochimie des polycétones 1-5-aromatiques.

TABLEAU 1

Rendements quantiques de formation des photoproduits par mole d'oligomère lors de la photolyse à 365 nm, sous azote et dans le benzène

	ϕ^0 acétophone	ϕ^0 propiophénone	ϕ^0 acrylophénone	ϕ^0 méthacrylophénone	ϕ^0 acrylophénone + méthacrylophé- none
2HH	0,20 (0,18)	—	0,20	—	—
2HM	0,13 (0,10)	0,037 (0,020)	—	—	0,18
2MM racémique	—	0,045	—	0,045	—
2MM mésos	—	0,045	—	0,045	—
3HH	0,11	—	0,021	—	—
3HM racémique	0,055	0,015	—	—	0,016
3HM mésos	0,057	0,018	—	—	0,019
3MM isotactique	—	0,031	—	0,017	—
3MM hétérotactique	—	0,033	—	0,016	—

Entre parenthèses, les valeurs publiées par Casals *et al.* [13].

Partie expérimentale

Tous les oligomères synthétisés ont des spectres u.v., i.r. et r.m.n. conformes aux structures. La séparation des diastéréoisomères fera l'objet d'une publication ultérieure [14]. Notons que nous n'avons pas pu obtenir la fraction syndiotactique du 3MM suffisamment pure pour être étudiée. Le benzène, de qualité spectroscopique u.v., a été lavé avec de l'acide sulfurique concentré puis distillé sur hydrure de calcium.

Conduite des irradiations

Des solutions benzéniques contenant de 0,05 à 0,1 mol/l d'oligomère en présence de 0,05 mol/l de tétradécane sont irradiées, à température ordinaire, avec une lampe à vapeur de mercure moyenne pression, dont on sélectionne la raie à 365 nm. Les produits de dégradation sont suivis par chromatographie en phase gazeuse en ionisation de flamme. Les dérivés monofonctionnels sont détectés sur une colonne composée de Carbowax 20M à 20% sur de l'Aéropack, tandis que les dérivés difonctionnels sont détectés sur une colonne composée de Carbowax 20M à faible taux d'imprégnation sur Aéropack, cette dernière permettant également la séparation des diastéréoisomères racémique et méso du 2MM.

La cellule d'irradiation, munie d'un septum, permet de faire des prélèvements en continu, après dégazage et mise en légère surpression d'azote de la solution.

Les actinométries sont réalisées par la méthode au ferrioxalate de potassium.

Résultats

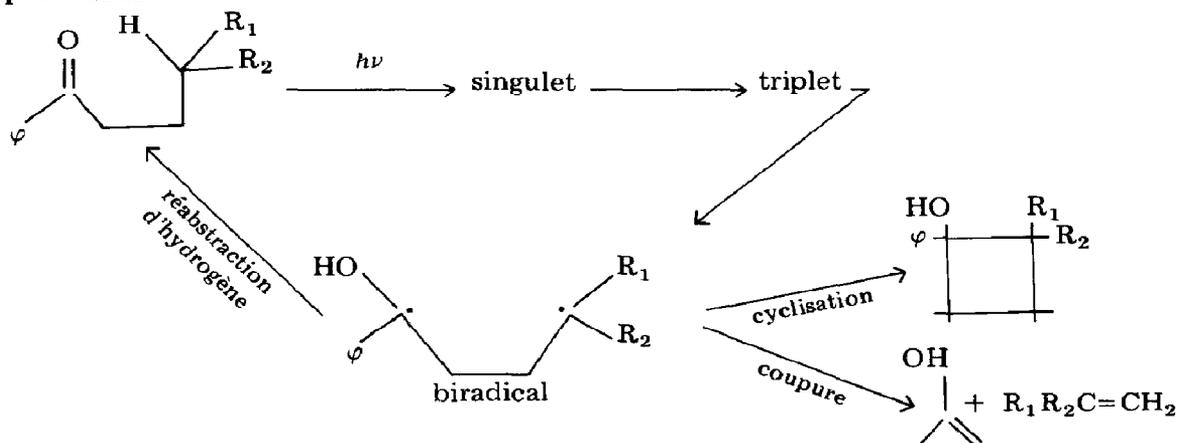
Dans le benzène, les oligomères ont tous une absorption caractéristique de la transition $n \rightarrow \pi^*$, située vers 320 nm, comme pour la valérophénone. Les spectres de phosphorescence dans le méthyl-2 tétrahydrofurane sont analogues à ceux de la valérophénone, et l'énergie du premier triplet se situe entre 72 et 73 kcal pour tous les oligomères.

Des solutions d'oligomères de concentrations voisines de 0,1 mol/l dans le benzène ont été irradiées sous azote, à température ordinaire. Les produits de dégradation dus aux réactions de Norrish II sont suivis en chromatographie en phase gazeuse, en présence d'un étalon interne: le tétradécane. Sur le Tableau 1, nous reportons les valeurs des rendements quantiques en photoproduits obtenus, déterminées par mole d'oligomère pour les différentes possibilités de coupure de l'oligomère. Nous avons ainsi déterminé les rendements quantiques de formation d'acétophénone, de propiophénone, d'acrylophénone et de méthacrylophénone. Dans le cas où ces deux derniers se forment simultanément, nous avons mentionné les rendements quantiques de formation de l'ensemble acrylophénone + méthacrylophénone, car ils ne sont pas séparables par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions expérimentales.

Discussion

Les résultats obtenus dans le cas du 2HH et du 2HM sont en accord avec ceux de Casals *et al.* [13] pour la formation d'acétophénone, mais les résultats diffèrent dans le cas du 2HM pour la formation de propiophénone. Les auteurs signalent également la formation de cyclobutanol avec de faibles rendements quantiques, que nous n'avons pas mis en évidence avec les colonnes utilisées pour la chromatographie en phase gazeuse.

Les processus des phénylalkylcétone donnent lieu à des réactions de Norrish type II qui sont bien connues. Nous avons représenté ci-dessous ces processus:



Le rendement quantique de coupure Φ^0 ne dépend que de l'aptitude du biradical à se couper.

Photolyse du 2HH

La faible valeur du rendement quantique de coupure du 2HH (0,20) par rapport à des butyrophénones substituées en α par des restes attracteurs d'électrons (Tableau 2) peut s'expliquer par le plus fort encombrement du reste benzoyle.

TABLEAU 2

Valeurs de Φ^0 pour le 2HH et quelques butyrophénones substituées en γ d'après Wagner [15]

R	Φ^0
CN	0,32
CH ₂ CN	0,48
COOCH ₃	0,46
CH ₂ COOCH ₃	0,61
CO Φ (2HH)	0,20
CH ₂ CO Φ	0,32

Rôle de la substitution en α du carbonyle par CH_3

On constate que les coupures s'orientent du côté des carbonyles non substitués (formation d'acétophénone) plutôt que du côté des carbonyles substitués en α par CH_3 (formation de propiophénone). C'est ainsi que pour

$$\text{le 2HM:} \quad \frac{\Phi_{\text{ace}}^0}{\Phi_{\text{pro}}^0} = 3,5$$

$$\text{le 3HM méso:} \quad \frac{\Phi_{\text{acc}}^0}{\Phi_{\text{pro}}^0} = 3,2$$

$$\text{le 3HM racémique:} \quad \frac{\Phi_{\text{ace}}^0}{\Phi_{\text{pro}}^0} = 3,7$$

Ce résultat peut s'expliquer sur la base des travaux de Lewis et Hilliard [16] qui montrent, en effet, que la substitution en α des carbonyles aromatiques diminue les rendements quantiques de coupure à cause des interactions éclipsées 1,2 entre le substituant en α et les groupes hydroxyles et phényles qui déstabilisent la conformation du biradical nécessaire à la coupure. Cet effet est encore plus marqué pour les oligomères par rapport aux butyrophénones simples où $\Phi_{\text{ace}}^0/\Phi_{\text{pro}}^0 = 2$.

Les rendements quantiques de coupure des carbonyles situés au centre des triades (3HH, 3HM ou 3MM) sont identiques, et correspondent aux valeurs obtenues pour les carbonyles substitués en α par CH_3 .

Ainsi, pour le 3HM, $\Phi_{\text{pro}}^0 = \Phi_{\text{acr}+\text{methacr}}^0$, et dans le cas du 3MM, en tenant compte de la symétrie de la molécule, $\Phi_{\text{pro}}^0 = \Phi_{\text{metacr}}^m$. Pour le 3HH, on retrouve l'effet de la formation préférentielle d'acétophénone: $\Phi_{\text{ace}}^0/\Phi_{\text{acr}}^0 = 2,6$ en tenant compte de la symétrie.

Rôle de la stéréochimie

(1) Réaction d'épimérisation. Intermédiaire biradicalaire.

Au cours de l'irradiation de l'une ou l'autre forme des deux diastéréoisomères 2MM, on constate une réaction d'épimérisation mise en évidence par chromatographie en phase gazeuse. Cette réaction confirme ainsi l'existence d'un intermédiaire biradicalaire dans la réaction de Norrish type II (Fig. 2). La rotation du biradical, permettant une inversion de la configuration de l'oligomère, est essentiellement liée à des facteurs stériques. En opérant à de forts taux de conversion, nous avons estimé un rendement quantique de rotation du biradical égal à 0,2. Compte tenu de cette faible valeur, le rapport de la vitesse de réabstraction d'hydrogène sur la vitesse de rotation du biradical est à peu près égal à 5. Par contre, pour la γ -phényl γ -hydroxybutyrophénone [17], qui est fortement encombrée, le rapport de la vitesse de réabstraction d'hydrogène sur la vitesse de rotation est égal à 5. Dans le cas du méthyl-5 heptanone-2 (optiquement actif) [18], la vitesse de rotation du biradical est, au contraire, supérieure à la vitesse de réabstraction d'hydrogène.

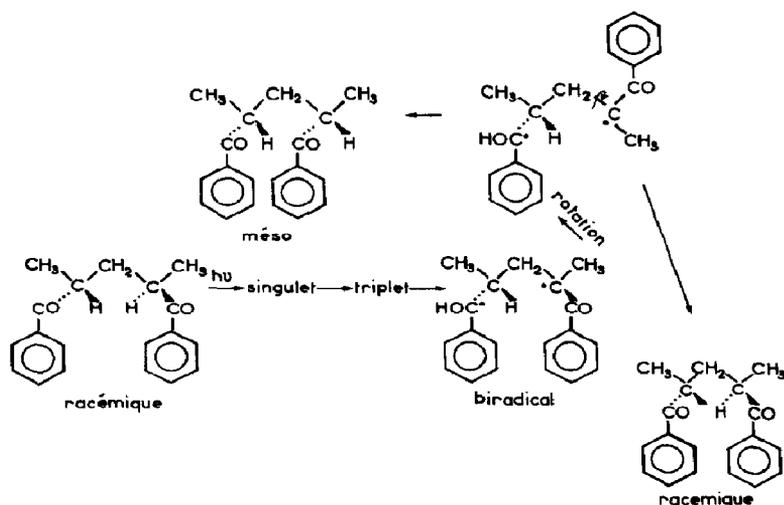


Fig. 2. Réaction d'épimérisation photochimique.

(2) D'après le Tableau 1, on remarque que les rendements quantiques de coupure sont indépendants de la configuration de l'oligomère, ce qui laisse penser que, dans les biradicaux intermédiaires correspondants, les barrières de rotation pour atteindre la conformation nécessaire aux réactions de coupure sont identiques [16].

Solvation de l'intermédiaire biradicalaire

Dans le cas du 2HH, la concentration en cétone de même que l'addition de solvant polaire ne modifie pas les rendements quantiques de coupure, contrairement à ce qui est observé avec la valérophénone [18, 19]. On peut alors penser à une solvation intramoléculaire du biradical (Fig. 3), plus facile à réaliser qu'une solvation par des molécules d'additifs, comme c'est le cas pour la valérophénone [18, 19].

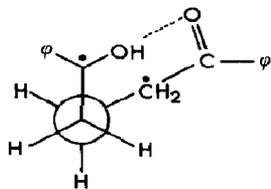


Fig. 3. Solvation intramoléculaire du biradical dans le cas du 2HH pour la réaction de Norrish type II.

Rôle de l'oxygène

En présence d'air, l'acrylophénone et la méthacrylophénone se décomposent et ne sont pas détectables par chromatographie en phase gazeuse.

Les rendements quantiques de formation d'acétophénone sont identiques à ceux observés sous azote pour les 2HH, 2HM et 3HH, de même que

la formation de propiophénone pour les 2MM méso et racémique; par contre, dans le cas du 2HM, la formation de propiophénone est pratiquement inhibée par la présence d'oxygène [12]. Ce résultat très curieux peut être la conséquence de phénomènes de migration d'énergie que nous évoquerons dans la deuxième publication de cette série.

En conclusion, la photolyse de l'oligomère de la PAP est en accord avec les règles de substitution de Lewis. Les coupures s'orientent du côté du carbonyle non substitué pour les 2HM, 3HM et 3HH. Les carbonyles situés au centre des trimères conduisent à des rendements quantiques de coupure dont les valeurs sont équivalentes à celles obtenues pour les carbonyles substitués par CH_3 (3HM et 3MM). Bien qu'il s'opère des réactions d'épimérisation, les rendements quantiques de coupure sont indépendants de la configuration de l'oligomère.

Cette étude sera suivie d'une étude sur les réactions de transfert d'énergie triplet-triplet avec ces composés [20].

Références

- 1 C. David, W. Demarteau et G. Geuskens, *European Polymer J.*, 6 (1970) 537.
- 2 Y. Amerik et J. E. Guillet, *Macromol.*, 4 (1970) 375.
- 3 C. David, N. Putman, M. Lempereur et G. Geuskens, *European Polymer J.*, 8 (1972) 409.
- 4 G. H. Hartley et J. E. Guillet, *Macromol.*, 1 (1968) 165.
- 5 C. David, W. Demarteau et G. Geuskens, *European Polymer J.*, 6 (1970) 1405.
- 6 I. Lukac, P. Hrdlovic, Z. Manasek et D. Bellus, *J. Polymer Sci.*, 9A1 (1971) 69.
- 7 F. J. Golemba et J. E. Guillet, *Macromol.*, 5 (1972) 375.
- 8 M. Inokuti et F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, 43 (1963) 1978.
- 9 M. C. Somersall et J. E. Guillet, *Macromol.*, 5 (1972) 231.
- 10 M. Heskin et J. E. Guillet, *Macromol.*, 3 (1970) 231.
- 11 R. Salvin, J. Meybeck et J. Faure, à paraître.
- 12 R. Salvin, H. Balard et J. Meybeck, *L'Actualité Chimique*, 6 (1975) 38.
- 13 P. F. Casals, J. Ferard, R. Rupert et M. Keravec, *Tetr. Letters*, 45 (1975) 3909.
- 14 R. Salvin *et al.*, à paraître.
- 15 P. J. Wagner, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 168.
- 16 F. D. Lewis, T. A. Hilliard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3852.
- 17 F. D. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5602.
- 18 P. J. Wagner, P. A. Kelso et R. C. Zepp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7480.
- 19 P. J. Wagner, L. E. Kochevar et A. E. Kemppainen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7489.
- 20 R. Salvin, J. Meybeck et J. Faure, à paraître.