



## PHOTODÉGRADABILITÉ DE POLYCÉTONES LINÉAIRES DIVERSEMMENT SUBSTITUÉES PAR DES GROUPES PHÉNYLE

K. GUEMRA<sup>1</sup>, A. MANSRI, P. F. CASALS<sup>2</sup> et J. P. MONTHÉARD<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Université de Sidi-Bel-Abbes-BP 089-Algerie

<sup>2</sup>Université du Maine Le Mans, France

<sup>3</sup>Faculté des Sciences et Techniques, Saint-Etienne Cedex 2, France. Fax: 77 25 18 17

(Reçu le 7 novembre 1994; accepté le 1 mars 1995)

**Abstract**—The present work concerns the photodegradation of macromolecules having phenyl and carbonyl groups along the main chain. The photochemical behaviour of different polyketones is expected to give useful information about the mechanisms of the reaction. With this purpose we have considered polyketones constituted of 3-oxo-1,1-diphenylbutane-1,4 diyl (I) units regularly head to tail linked, and polyketones of 3-oxo-1,2-diphenylbutane-1,4 diyl units (II and III). The synthesis of I by hydrolysis of polymers of 3-acetoxy-1,1-diphenylbutane-1,3 diene **2a** and II, III by hydrolysis of polymers of 3-acetoxy-1,2 (and 1,4)-diphenylbutane-1,3 (**5a**, **8a**) were successful. The tests of polymerization of trimethylsiloxy monomers have not been conclusive; the photochemical behaviour of these polyketones is in good agreement with the previously observed mechanism of degradation of polyketones having  $\alpha$  phenyl or  $\beta$  phenyl carbonyl groups.

**Résumé**—Ce travail concerne la photodégradation de polymères possédant des groupes phényle et carbonyle le long de la chaîne principale. Le comportement photochimique des différentes polycétones doit donner des renseignements sur les mécanismes de photodégradation. C'est pourquoi des polycétones constituées d'enchaînements tête-queue de motifs 3-oxo-1,1-diphénylbutane-1,4 diyle (I), 3-oxo-1,2-diphénylbutane-1,4 diyle (II) et 3-oxo-1,4-diphénylbutane-1,4 diyle (III) ont été préparées. La synthèse de ces polycétones a été tentée par hydrolyse des polymères du 3-acétoxy (4,4; 1,2 et 1,4) diphénylbutane 1,3 diène. Des essais de polymérisation des monomères portant des groupes triméthylsiloxy n'ont pas été concluants. Le comportement photochimique de ces polycétones est en bon accord avec les mécanismes précédemment observés pour la dégradation des polycétones possédant un groupe phényle en  $\alpha$  ou  $\beta$  du carbonyle.

### INTRODUCTION

Il a été montré dans une étude antérieure [1] que la photodégradation de polymères styréniques comportant des motifs de chaîne  $\alpha$ -phényle et  $\beta$ -phénylcétone faisait intervenir préférentiellement le mécanisme type I de Norrish. La présence de substances volatiles au cours de la photodégradation de la cétone  $\beta$ -phénylée explique l'intervention minime du mécanisme type II de Norrish (Fig. 1). La photodégradation des copolymères avec le styrène diminue avec la teneur en carbonyle. Ce résultat est en accord avec celui d'études photochimiques de cétones  $\beta$ -phénylées [2, 3] qui montrent également que la présence du groupe phényle en  $\beta$  du carbonyle défavorise la photodégradation du type II de Norrish. En raison de l'influence importante exercée par les groupes phényles sur le comportement photochimique de ces types de polymères, il nous a semblé utile de prolonger notre travail par la synthèse et l'étude photochimique de macromolécules polycarbonylées en 1,5 riches en groupes phényle et diversement espacés (Fig. 2). Nous avons pensé que l'accumulation de noyaux phényle est susceptible de jouer le rôle de sensibilis-

ateur ou de relais pour une migration lors de l'excitation le long des chaînes macromoléculaires.

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### Synthèses et polymérisations

La première étape de la préparation de ces polymères substitués (Fig. 3) consiste à obtenir des monomères diphénylés en passant par les deux précurseurs du carbonyle: l'acétate d'énol et le silyléther d'énol. Les trois monomères diéniques: 3-acétoxy-1,1-diphénylbuta-1,3-diène (**2a**), 3-acétoxy-1,2-diphénylbuta-1,3-diène (**5a**) et 3-acétoxy-1,4-diphénylbuta-1,3-diène (**8a**) sont obtenus par échange fonctionnel catalysé par l'acide paratoluènesulfonique de l'acétate d'isopropényle avec la 4,4-diphényl-3-butène-2-one (1) la, 3,4-diphényl-3-butène-2-one (4) et la benzylstyrylcétone (7). La purification des trois monomères a été réalisée par des recristallisations répétées ou bien par chromatographie sur colonne. Cependant, compte tenu de la difficulté d'obtention des monomères d'acétate d'énol, nous avons également envisagé la synthèse des  $\delta$ -polycétones I, II et III par l'intermédiaire des silyléthers d'énols; les monomères

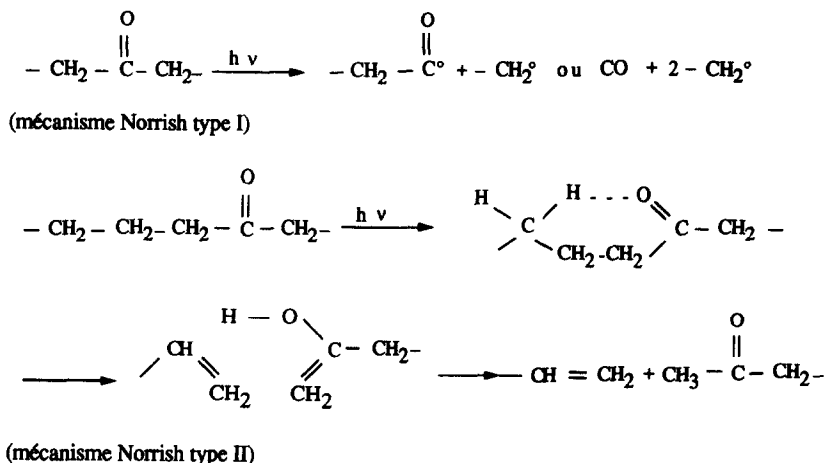


Fig. 1. Mécanisme de dégradation photochimique de type Norrish I et II.

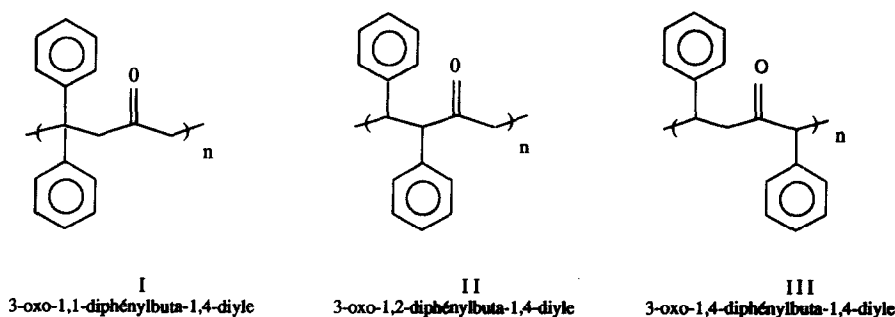


Fig. 2. Polycétones phénylées.

silylés: 1,1-diphényl-3-(triméthylsiloxy)-3-buta-1,3-diène (**2b**), 1,2-diphényl-3-(triméthylsiloxy)-3-buta-1,3-diène (**5b**) et 1,4-diphényl-3-(triméthylsiloxy)-3-buta-1,3-diène (**8b**) sont obtenus respectivement par action du chlorotriméthylsilane ou l'iodotriméthylsilane sur les cétones **1**, **4** et **7** en présence d'un catalyseur. Les intermédiaires silylés du fait de leur thermostabilité améliorée et de leur rapidité d'obtention, apparaissent donc préférables aux intermédiaires esters d'énols pour la synthèse de polycétones [1]. La polymérisation radicalaire des deux monomères acétylés **5a** et **8a** en solution et en présence d'Azobisisobutyronitrile à des températures voisines de 60°C fournit des polymères constitués principalement d'enchainements 1,4 (quelques essais de polymérisation amorcés par le peroxyde de benzoyle ont donné des résultats similaires). Cependant l'étude spectroscopique du polymère obtenu à partir du monomère **2a** dans les mêmes conditions opératoires montre qu'il est constitué d'enchainements 1,4; 1,2 et 3,4 (Fig. 4). Le comportement différent de ce dernier monomère provient de la substitution du carbone 4 par deux groupes phényles. Les taux de conversion sont faibles (10–15%) et les masses moléculaires  $M_n$  varient entre 7 000 et 18 000 (CES). Les faibles taux de conversion sont liés à la formation d'oligomères de très basses masses molaires séparés lors de la précipitation et qui paraissent provenir de polyréactions de Diels–Alder. La polymérisation des mêmes mono-

mères à température plus élevée (80–120°C) fournit des polymères solubles comparables aux polymères d'acétoxydiènes précédemment décrits [1]. L'étude spectroscopique  $^1\text{H}$  NMR et IR révèle l'absence totale de groupes acétoxy avec apparition conjointe de liaisons acétyléniques. Ces résultats s'expliquent par l'intervention de réaction d'élimination thermique d'acide acétique [4]. Les spectres  $^1\text{H}$  NMR des polymères issus de **5a** et **8a** sont en accord avec la même structure 1,2 diphénylbut-3yne-1,4 diyle V (Fig. 5); on observe en fait que deux massifs larges  $\delta = 1,7\text{--}2,2$  (–CH–Ph) 6,8–7,5 (Ar–H) dans le rapport 1 à 5 correspondant bien à la structure commune V. De même l'étude spectroscopique du polymère issu de **2a** est en parfait accord avec la structure 1,1 diphénylbut-2yne-1,4 diyle IV. Afin d'améliorer les rendements en polycétones nous avons remplacé les substituants acétoxy par des groupes triméthylsiloxy dans les monomères de départ. Les tests de polymérisation des trois monomères silylés **2b**, **5b**, et **8b** aussi bien par voie radicalaire que par voie cationique n'ont donné aucun résultat quelles que soient les conditions que nous avons envisagées, on obtient à chaque fois des gels et des produits réticulés non identifiants.

#### Passage aux polycétones

Diverses méthodes ont été testées afin d'effectuer la transformation des polyesters d'énols en polycétones. Le meilleur résultat d'hydrolyse est obtenu

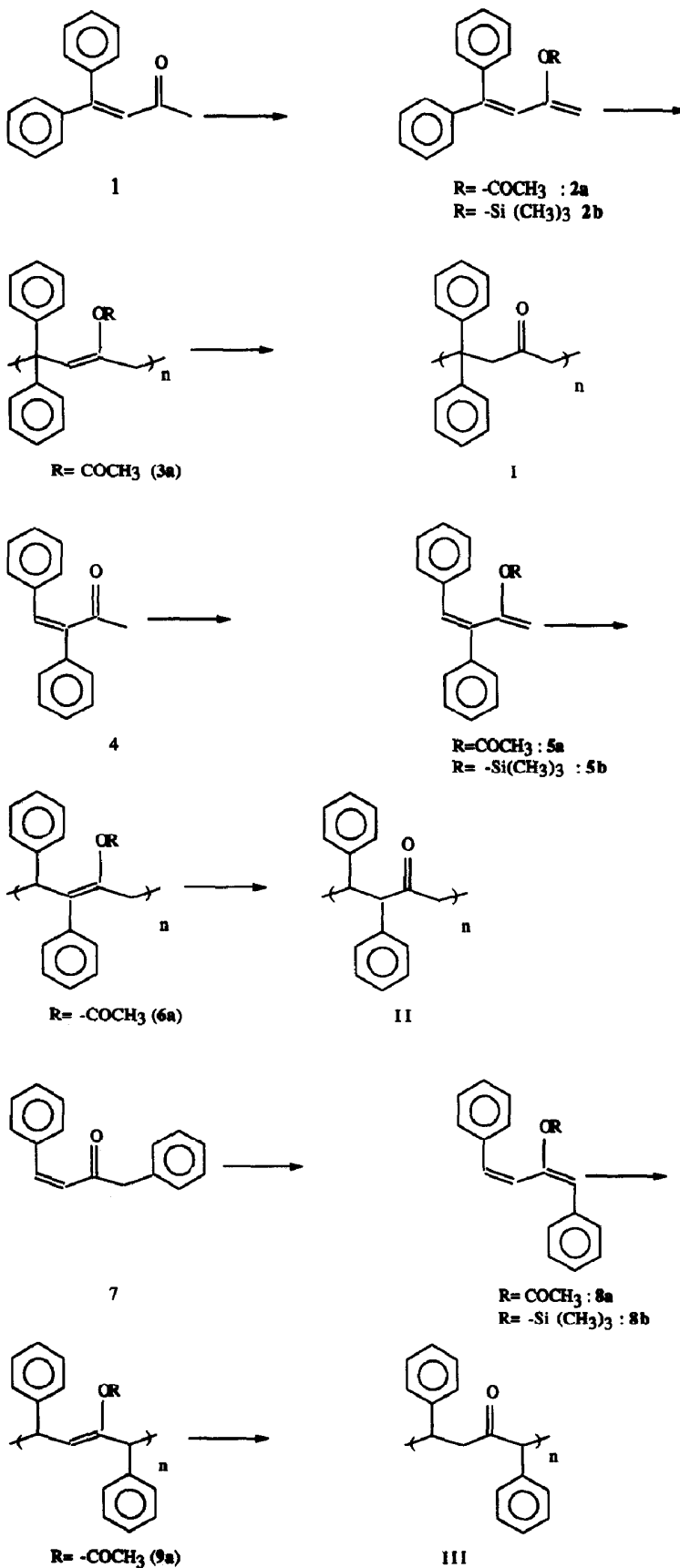


Fig. 3. Synthèse des monomères et des polymères I, II et III.

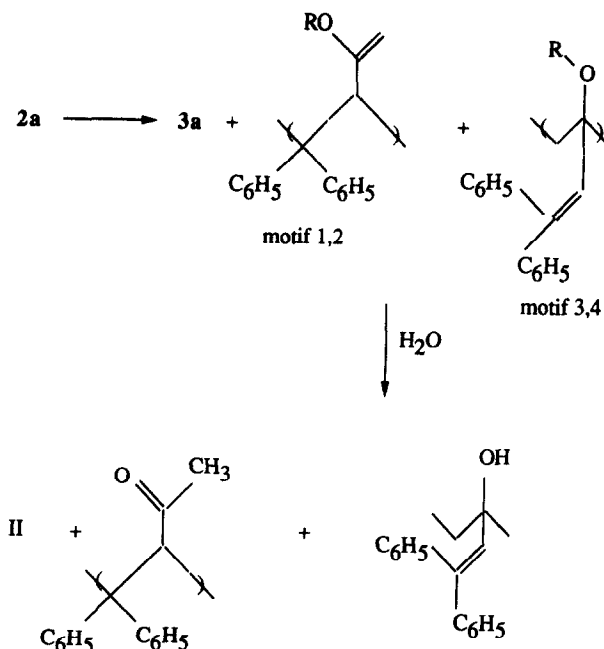


Fig. 4. Structures secondaires issues du monomère 2a.

par action de la potasse en milieu méthanolique [5, 6]. Cette hydrolyse est totale dans les trois cas étudiés et ne s'accompagne d'aucune réaction secondaire: isomérisation, cyclisation ou réticulation. La faible diminution des masses  $M_n$  et  $M_p$  peut être expliquée par la modification structurale résultant de la réaction d'hydrolyse.

L'hydrolyse des polymères issus du monomère 2a respecte la structure 1,4 et 1,2 et le polymère modifié s'avère renfermer deux types de motifs différents: des

motifs cétoniques et des motifs alcools (Fig. 4). Le spectre IR correspondant révèle l'absence de bandes relatives aux groupes C=O d'ester avec apparition d'une bande carbonyle intense à  $1718\text{ cm}^{-1}$  et une bande large ( $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ); caractéristique du groupe OH. Le traitement dans les mêmes conditions des polymères 6a et 9a issus des monomères 5a et 8a conduit aux polycétones II et III. Les spectres IR et  $^1\text{H}$  NMR des deux polymères sont rigoureusement identiques. Dans les deux cas les signaux des carbonyles en  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\delta$  (C=O): 207–210) sont multiples en raison de la présence de deux carbones asymétriques par motifs.

#### Test de photodégradabilité des polymères

L'irradiation ( $\lambda \geq 280\text{ nm}$ ) des polycétones I, II et III dans le benzène ou le chloroforme durant 48 à 60 heures conduit à une dégradation marquée par une chute des masses moléculaires et une augmentation de la polymolécularité (Tableau 1).

L'analyse spectroscopique des prélèvements réalisés au cours de l'irradiation des polycétones II et III et celle des fractions volatiles des mélanges montre les résultats suivants:

- Diminution d'intensité de la bande  $\nu$  C=O à  $1700\text{ cm}^{-1}$  et apparition d'une adsorption à fréquence plus élevée.
- Présence en  $^1\text{H}$  NMR d'hydrogènes éthyléniques sur le polymère résiduel  $\delta = 6,80$  (CH) et  $\delta = 4,50\text{--}5,00$  ( $=\text{CH}_2$ ) correspondant aux extrémités de chaîne des fragments.
- Présence d'un signal en  $^1\text{H}$  NMR correspondant aux fonctions aldéhydes.

L'ensemble de ces résultats traduit sans doute des ruptures de chaînes selon le mécanisme type I de Norrish (Fig. 6). et exclu pratiquement les processus type II de Norrish. En raison de la coexistence des

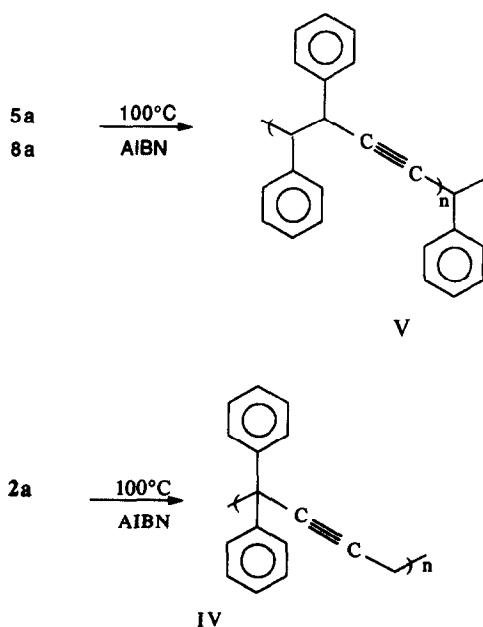
Fig. 5. Réaction de dégradation thermique à  $100^\circ\text{C}$  des monomères 2a, 5a et 8a.

Tableau 1. Masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, indices de polymolécularité des polymères obtenus par polymérisation en masse (m) ou en solution (s) et en présence d'AIBN de 2a, 5a et 8a dans différentes conditions et des polycétones résultant de leur hydrolyse et des produits de photodégradation de polycétones

Essai	Monomère	Conditions expérimentales			Polymère identifié	$\overline{M}_p \times 10^{-3}$	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$I = \overline{M}_p / \overline{M}_n$
		Temps (°C)	% en amorceur	durée (jour)				
1	2a	60 (s)	3	6	3a	13,5	8,5	1,58
1 <sup>a</sup>					I	12,3	6,9	1,78
1 <sup>b</sup>					I dégradé	9,3	4,4	2,10
2	2a	60 (s)	2	8	3a	15,6	7,6	2,05
2 <sup>a</sup>					I	14,3	6,5	2,18
2 <sup>b</sup>					I dégradé	12,8	5,6	2,25
3	2a	110 (m)	2	1	IV	21,2	18,3	1,15
4	5a	50 (s)	3	5	6a	17,5	8,2	2,13
4 <sup>a</sup>					II	16,9	7,7	2,18
4 <sup>b</sup>					II dégradé	14,3	6,0	2,37
5	5a	120 (m)	2	1	V	28,5	15,4	1,85
6	8a	60 (s)	5	6	9a	9,5	3,7	2,56
6 <sup>a</sup>					III	9,0	3,4	2,62
6 <sup>b</sup>					III dégradé	8,2	2,9	2,75
7	8a	140 (m)	1	1	IV	18,5	9,7	1,90

<sup>a</sup>Résultats concernant les polymères après hydrolyse.

<sup>b</sup>Résultats concernant les polymères après hydrolyse et dégradation.

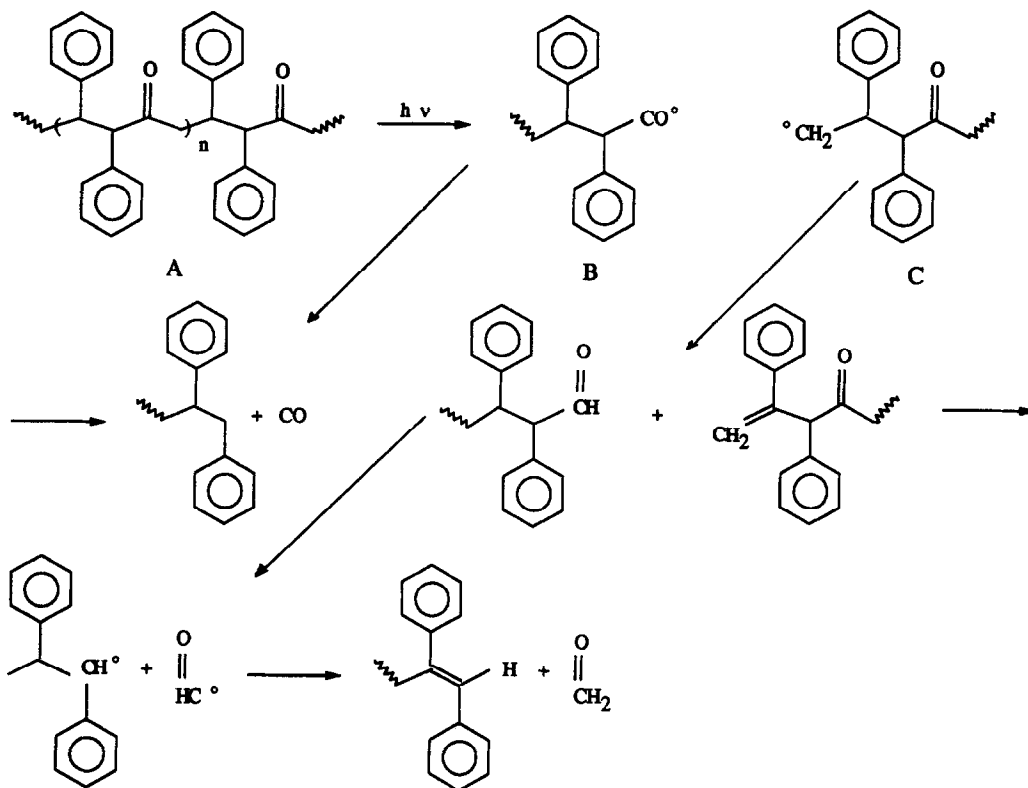


Fig. 6. Mécanisme de dégradation photochimique des polycétones.

motifs en 1,4 et 1,2 de la polycétone I (Fig. 4) nous n'avions pu suggérer un mécanisme de photodégradation de ce polymère, en effet l'interprétation par résonance protonique des différents fragments après irradiation nous paraît délicate du fait de la multiplicité des signaux dans les spectres étudiés. On a pu constater que la photodégradation des autres polycétones biphenylées (structures II et III), s'effectuait exclusivement selon un mécanisme de type Norrish I. Ce résultat est en parfait accord avec des

études antérieures sur des modèles cétoniques [2], ce qui confirme que la présence de phényle en  $\alpha$  de  $C=O$  favorise l'intervention de Norrish I et que la présence de phényle en  $\beta$  du  $C=O$  désactive le processus Norrish II.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de  $^1H$  NMR ont été enregistrés à 90 MHz sur un appareil Varian EM 390 et ceux de  $^{13}C$  NMR

sur un spectromètre Varian FT 80 A. Les spectres IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5DX et les spectres UV sur spectromètre Beckman DK2A ou Varian DMS 100.

Les masses moléculaires ont été évaluées par chromatographie d'exclusion stérique (Varian 920 SEC: jeu de 5 colonnes microstyrigel de porosités respectives 100 Å,  $3 \times 500$  Å et 1000 Å, solvant: tétrahydrofurane (THF), étalonnage: polystyrène).

Les solvants utilisés pour les radiations et pour l'enregistrement des spectres UV sont des solvants "Uvasol" Merck; le solvant utilisé par la RMN est le chloroforme deutérié ( $\text{CDCl}_3$ ).

### Synthèse des monomères

Préparation des acétoxydiènes: le mode opératoire est identique pour les trois monomères [7]: A une solution de 100 g d'acétate d'isopropényle (1 mol) dans 250 ml de benzène anhydre sont ajoutés 0,2 mol de cétone de départ, 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique et quelques cristaux d'hydroquinone destinés à éviter la polymérisation. Le mélange est porté à reflux de 24 à 72 heures. Après extraction à l'éther, neutralisation rigoureuse et séchage des extraits étherés sur  $\text{MgSO}_4$ , les produits obtenus sont isolés par recristallisation ou par chromatographie sur colonne de gel de silice.

3-acétoxy-1,1-diphénylbuta-1,3-diène (2a): purifié par chromatographie de gel de silice (Rdt:45%), p.f: 65–67°C). IR film: 1748 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1610 ( $\text{C}=\text{C}$  butadiène); 3000–3010 (Ar-H); 1200–1320 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ester). UV (éthanol):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{l.mol}^{-1}$ ) = 284 (9300).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,1 (s;  $\text{CH}_3$ ); 4,9 (d;  $J$  = 2 Hz;  $=\text{CH}_2$ ); 5,06 (d;  $J$  = 2 Hz;  $=\text{CH}_2$ )  $\delta$  = 6,53 (s;  $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}-$ ); 7,15–7,30 (m; Ar-H); intensités relatives: 3:1:1:1:10.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19,70 ( $\text{CH}_3$ ); 108,30 ( $\text{CH}_2$ ); 121,35 ( $=\text{C}-$ ); 139,78 ( $=\text{CPh}_2$ ); 142,39 et 143,16 (CAr substitués); 168,44 ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ).

3-acétoxy-1,2-diphénylbuta-1,3-diène (5a): purifié par chromatographie sur gel de silice (Rdt:48%); (p.f: 101–103°C).

IR film: 1735 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1604 ( $\text{C}=\text{C}$  butadiène); 3000–3060 (Ar-H); 1150–1200 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ester). UV (éthanol):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{l.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ ) = 230 (11600).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,28 (s;  $\text{CH}_3$ ); 4,80 (d;  $J$  = 2,5 Hz;  $=\text{CH}_2$ ); 5,10 (d;  $J$  = 2 Hz;  $=\text{CH}_2$ ); 6,85 (s;  $\text{ArCH}=\text{CH}-$ ); 7,00–7,50 (m; Ar-H); intensités relatives: 3:1:1:1:10.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20,80 ( $\text{CH}_3$ ); 106,57 ( $=\text{CH}_2$ ); 129,70 ( $\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}-\text{Ar}$ ); 130,12 ( $\text{Ar}-\text{CH}=\text{C}-\text{Ar}$ ); 138,89 et 141,39 (CAr substitués); 168,75 ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ).

3-acétoxy-1,4-diphénylbuta-1,3-diène (8a): purifié par recristallisation dans le méthanol; (Rdt:50%); (p.f: 129–130°C).

IR film: UV (éthanol):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{l.mol}^{-1}\text{.cm}^{-1}$ ) = 225 (16030).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,32 (s;  $\text{CH}_3$ ); 6,41 (s;  $\text{ArCH}=\text{C}(\text{OR})-$ ); 6,64 et 6,91 (2d;  $J=16$  Hz;  $-\text{ArCH}=\text{CH}-$ ); 7,30–7,70 (m; Ar-H); intensités relatives: 3:1:1:1:10.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20,93 ( $\text{CH}_3$ ); 121,01 ( $=\text{CH}-\text{C}$ ); 214,04 ( $\text{C}=\text{CH}-\text{Ar}$ ); 126,83 ( $\text{O}-\text{C}=\text{CH}-\text{Ar}$ ); 146,20 ( $\text{O}-\text{C}-\text{CH}-\text{Ar}$ ); 134,35 et 134,46 (CAr substitué); 167,85 ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ).

### Préparation des triméthylsilyloxydiènes

Les 3 monomères ont été préparés à l'aide d'un même mode opératoire précédemment décrit par Danishefsky *et al.* [8].

A 2 g de  $\text{ZnCl}_2$  pulvérisé, anhydre et dispersé en suspension dans 115 g (1,1 mol) de triéthylamine anhydre sont ajoutés 0,5 mole de cétone dans 150 ml de benzène sec, puis 108,5 g (1 mol) de chlorotriméthylsilane. Le mélange est

agité pendant 30 min puis porté à 40°C pendant une nuit. Après traitement du mélange réactionnel par les méthodes habituelles le produit est isolé par recristallisation dans le méthanol.

Une autre méthode consiste à porter à reflux pendant 5 h un mélange équimolaire de cétone de chlorotriméthylsilane, d'iode de sodium sec et de triéthylamine en présence d'acétonitrile [9].

1, 1 - Diphényl - 3 - ( triméthylsiloxy ) buta - 1 , 3 - diène (2b): (Rdt:60%); (p.f: 145–46°C).

IR film: 1595 ( $\text{C}=\text{C}$  butadiène); 852 (Si-O-C); 1254 (Si-CH<sub>3</sub>); 3000–3050 (Ar-H).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,10 (s; Si-CH<sub>3</sub>); 4,50 (s;  $=\text{CH}_2$ ); 4,55 (s;  $=\text{CH}_2$ ); 6,50 (s; ( $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}$ )); 7,10–7,50 (m; Ar-H); intensités relatives: 9:1:1:1:10.  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -0,65 (Si-CH<sub>3</sub>); 97,96 ( $=\text{CH}_2$ ); 126,28 ( $=\text{CH}-\text{CO}$ ); 140,64 ( $\text{Ar}_2\text{C}=\text{CH}$ ); 143,21 et 142,38 (CAr substitué); 155,06 ( $=\text{C}-\text{OSi}$ ).

1,2-Diphényl-3-(triméthylsiloxy)buta-1,3-diène (5b) (Rdt:65%); (p.f: 52–53°C).

IR film: 1254 (Si-CH<sub>3</sub>); 885 et 1080 (Si-O-C); 1602 ( $\text{C}=\text{C}$  butadiène); 3000–3035 (Ar-H).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,12 (s; Si-CH<sub>3</sub>); 4,00 (s;  $=\text{CH}_2$ ); 4,36 (s;  $=\text{CH}_2$ ); 6,80–7,04 (m; Ar-H + Ar  $\text{CH}=\text{CH}$ ); intensités relatives: 9:1:1:1:11.

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,15 (Si-CH<sub>3</sub>); 97,71 ( $=\text{CH}_2$ ); 126,84 ( $\text{Ar}-\text{CH}-\text{C}(\text{Ar})-$ ); 127,30 ( $\text{Ar}-\text{CH}-\text{C}(\text{Ar})-$ ); 136,69 et 138,71 (CAr Substitué); 157,64 ( $=\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ ).

1,4-Diphényl-3-(triméthylsiloxy)buta-1,3-diène (8b): (Rdt:70%); (p.f: 65–66°C).

IR film: 1252 (Si-CH<sub>3</sub>); 853 et 1073 (Si-O-C); 1605 ( $\text{C}=\text{C}$  butadiène); 3000–3050 (Ar-H).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,20 (s; Si-CH<sub>3</sub>); 6,00 (s;  $=\text{CHAr}$ ); 6,82 (d;  $J$  = 16 Hz;  $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 6,95 (d;  $J$  = 16 Hz;  $=\text{CH}-\text{CO}-\text{Si}$ ); 7,20–7,64 (m; Ar-H); intensités relatives: 9:1:1:1:10. 0,71 (Si-CH<sub>3</sub>); 115,46 ( $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 125,54 ( $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CO}-\text{Si}$ ); 126,30 ( $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-$ ); 136,44 et 136,82 (CAr substitué); 149,91 ( $\text{C}-\text{O}-\text{Si}$ ).

### Préparation des polymères

Les polymérisations dans le benzène sont effectuées par chauffage à 60–80°C en tubes scellés en présence d'AIBN (ou de peroxyde de benzoyle). Les polymères sont purifiés par dissolution (benzène) puis précipitation (méthanol), et séchés sous pression réduite jusqu'à masse constante. Des essais de polymérisation en masse à des températures au delà de 100°C provoquent l'élimination d'acide acétique avec formation de polymères solubles.

Poly ( 3 - acétoxy - 1, 1 - diphénylbuta - 1, 3 - diène ) ( 3a ). Le polymère renferme des motifs en 1,4 ainsi que des motifs 1,2. IR film: 1735 ( $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ); 1200–1240 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ; ester); 1625 ( $\text{C}=\text{C}$ ; motifs 1,4); 1615 ( $\text{C}=\text{C}$ ; motifs 1,2); 3000–3100 (Ar-H); 2255 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) d'intensités décroissantes avec la température de polymérisation.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0,90 ( $\text{CH}_3$ ) des motifs 1,2); 1,30 ( $\text{CH}_2$  des motifs 1,4); 2,00 ( $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ ); 5,50 ( $\text{H}-\text{C}=\text{C}$  des motifs 1,4); 6,50 ( $\text{HC}=\text{C}$  des motifs 1,2); 7,00–7,60 (m; Ar-H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20,94 et 20,77 ( $\text{CH}_3-\text{O}$  des motifs 1,2 et 1,4); 40,28 ( $-\text{CH}_2-$ ); 121,96 ( $\text{HC}=\text{C}$ ; motifs 1,4); 122,64 ( $\text{HC}=\text{C}$ ; motifs 1,2); 135,79 ( $=\text{CAr}$ ; motifs 1,2); 143,59–140,58 (CAr substitué); 145,01 ( $=\text{C}-\text{O}$ ; motifs 1,4); 169,13 ( $\text{CH}_3-\text{CO}$ ).

Poly ( 3 - acétoxy - 1, 2 - diphénylbuta - 1, 3 - diène ) ( 6a ). IR film: 1740 ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ); 1200–1250 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ester); 1630 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 3000–3105 (Ar-H); 2150 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) d'intensités décroissantes avec la température de polymérisation.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2,05 ( $\text{CH}_3-\text{CO}$ ); 2,35 ( $-\text{CH}_2-$ ); 2,60–3,05 ( $-\text{CH}-\text{Ar}$ ); 7,00–7,60 (m, Ar-H).

Poly(3-acétoxy-1,4-diphénylbuta-1,3-diène) (9a). IR film: 1742 ( $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ); 1200–1240 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  esters); 1625 ( $\text{C}=\text{C}$ ); 300–3110 (Ar-H); 2200 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) d'intensités décroissantes avec la température de polymérisation.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,95$  ( $\text{CH}_3\text{—CO}$ );  $3,00\text{—}3,30$  ( $\text{—CH—Ar}$ );  $5,10\text{—}5,20$  ( $\text{—CH=C}$ );  $6,95\text{—}7,50$  (m; Ar-H).

#### Hydrolyse des polyacétoxydiènes

A 700 mg de polymère dans 250 ml de THF, sont ajoutés goutte à goutte 20 ml d'une solution méthanolique contenant 1 g de potasse; après 2 h à température ambiante, le mélange est neutralisé ( $\text{pH} = 7$ ) avec HCl concentré. La polycétone qui précipite est filtrée, purifiée par dissolution (THF) précipitation (méthanol) et séchée sous pression réduite.

*Polycétone I.* IR film: 1718 ( $\text{C=O}$ ; motifs 1,4); 1610 ( $\text{C=C}$ ; motifs 1,2) 3100–3500 (OH; motifs 1,2); 2950–3000 ( $\text{CH}_2$ ); 3000–3090 (Ar-H).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,5\text{—}2,00$  ( $\text{CH}_2$ ; motifs 1,2);  $1,90\text{—}3,10$  ( $\text{CH}_2$ ; motifs 1,4); ( $\text{=CH—}$ ; motifs 1,2); (OH; motifs 1,2);  $7,00\text{—}7,50$  (Ar-H).

*Polycétones II et III.* IR film: 1705 ( $\text{C=O}$ ); 2900–3000 ( $\text{CH=CH}_2$ ); 3000–3120 (Ar-H).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,00\text{—}3,1$  ( $\text{—CH}_2\text{—}$ );  $3,15\text{—}3,80$  ( $\text{—CH}$  en  $\beta$  de  $\text{C=O}$ );  $3,85\text{—}4,55$  ( $\text{—CH}$  en  $\alpha$  de  $\text{C=O}$ );  $6,80\text{—}7,50$  (Ar-H).

#### Irradiation des polycétones phénylées

Les irradiations sont conduites par immersion de tubes contenant les échantillons dans un réacteur muni d'un système plongeant réfrigéré contenant une lampe à vapeur de mercure, moyenne pression (Hanovia 579-A36 de 450 Watts).

Les solutions (benzène ou chloroforme deutériées de polycétones I, II et III sont irradiées après dégazage, dans des tubes en pyrex ( $\lambda > 290$  nm) pendant 48 h.

Les solutions et leurs résidus de distillation sous pression réduite sont analysées ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR et IR); les produits piégés sous azote sont analysés par  $^1\text{H}$  NMR.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. K. Guemra, P. F. Casals, A. Oulmidi, A. Mansri et D. Reyx. *Makromolek Chem.* **194**, 2117 (1993).
2. C. Bonnans Plaisance, P. F. Casals et G. Levesque. *Makromolek Chem.* **182**, 2523 (1981).
3. D. G. Witten et W. E. Punch. *Mol. Photochem.* **2**, 77 (1970).
4. J. P. Montheard, M. Camps, A. Belfkira, M. Chatzopoulos, R. Granger et L. Jorat. *Makromolek Chem.* **186**, 1519 (1985).
5. C. Bonnans Plaisance et G. Levesque. *Makromolek Chem.* **179**, 321 (1978).
6. M. F. Ansell et G. T. Brooks. *J. Chem. Soc.* 4518 (1956).
7. D. S. Noyce et R. M. Pollack. *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 119 (1969).
8. S. Danishefsky et T. Kitahara. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7807 (1974).
9. F. Duboudin, P. Caseau, F. Moulines et D. Laporte. *J. Organometall. Chem.* **201**, 9 (1980).