

50376
1977
157

50376
1977
157

N° d'ordre : 649

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

(mention chimie structurale)

par

Jean Michel DEVYNCK

**UN NOUVEL HETEROCYCLE MINERAL :
LE 1,3 DI(CHLOROEXO) 2,4 DI(DICHLOROPHOSPHORYL)
CYCLODIPHOSPHA V AZANE**



Soutenue le 7 juillet 1977, devant la commission d'examen :

MM. J. HEUBEL

Président

M. PECQUE

F. WALLART

R. DE JAEGER

P. LEGRAND

Examineurs

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER
MEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme	EVARD Micheline	Chimie Appliquée
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTTEL Marc	Physique du Solide
M.	MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M.	NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique
M.	WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul
M. BONNELLE Jean-Pierre
M. BOSCO Denis
M. BŁEZINSKI Claude
M. BRUYELLE Pierre
M. CARREZ Christian
M. COQUERY Jean-Marie
M. CORDONNIER Vincent
M. COUTURIER Daniel
M. CRAMON Norbert
M. CROSNIER Yves
M. DEBRABANT Pierre
M. DEGAUQUE Pierre
M. DELORME Pierre
M. DE PARIS Jean-Claude
M. DHAINAUT André
M. DELAUNAY Jean-Claude
M. DERIEUX Jean-Claude
M. DOUKHAN Jean-Claude
M. DUBOIS Henri
M. DUEE Gérard
M. DYMONT Arthur
M. ESCAIG Bertrand
M. FAKIR Sabah
M. FLAMME Jean-Marie
M. FOCT Jacques
M. FONTAINE Hubert
M. FONTAINE Jacques
M. FOURNET Bernard
M. GAMBLIN André
M. GERVAIS Michel
M. GOBLOT Rémi
M. HECTOR Joseph
M. JACOB Gérard
M. JOURNEL Gérard
M. KREMBEL Jean
M. LAURENT François
M^{le} LEGRAND Denise
M^{le} LEGRAND Solange
M. LEROY Yves
M. LHENAFF René
M. LOCQUENEUX Robert
M. MACKE Bruno
M. MAHIEU Jean-Marie
M. MESSELYN Jean
M. MIGNOT Fulbert
M. N'GUYEN VAN CHI Régine
M. NOTELET Francis
M. NUSSEMBAUM Maurice
M. PARSY Fernand
M. PAUPARDIN Colette
M. PECQUE Marcel
M. PERROT Pierre
M. PERTUZON Emile
M. PETIT Francis
M. PONSOLLE Louis
M. POVY Lucien
M. RICHARD Alain
M. ROGALSKI Marc
M. ROY Jean-Claude
M. SIMON Michel
M. SOMME Jean

Mécanique
Chimie
Probabilités
Analyse Numérique
Géographie
Informatique
Psycho-Physiologie
Informatique
Chimie Organique
Géologie
Electronique
Géologie Appliquée
Electronique
Physiologie Animale
Mathématiques
Biologie Animale
Sciences Economiques
Microbiologie
Physique du Solide
Physique
Géologie
Mécanique
Physique du Solide
Algèbre
Technologie de Construction
Génie Mécanique
Physique
Electronique
Biochimie
Géographie
Gestion des Entreprises
Algèbre
Géométrie
Informatique
Physique Atomique et Moléculaire
Biochimie
Automatique
Algèbre
Algèbre
Electronique
Géographie
Physique théorique
Physique
Physique Atomique et Moléculaire
Physique Atomique et Moléculaire
Analyse Numérique
Géographie
Electrotechnique
Sciences Economiques
Mécanique
Biologie Physiologie Végétales
Chimie Physique
Chimie Appliquée
Physiologie Animale
Chimie Organique
Chimie Physique
Automatique
Biologie
Analyse
Psycho-Physiologie
Sociologie
Géographie

M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique
M. TOP Gérard	Sciences Economiques
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TREANTON Jean-René	Sociologie
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILLETTE Michel	Mécanique
M. WALLART Francis	Chimie
M. WERNER Georges	Informatique
M ^{me} ZIN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A Monsieur le Professeur HEUBEL

Hommage respectueux

A mes Parents

Témoignage de reconnaissance.

La forme t. additionnelle de ces quelques lignes me permet d'exprimer la gratitude que je dois à Monsieur le Professeur HEUBEL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. Je lui suis sincèrement reconnaissant de m'avoir permis de réaliser ce travail en m'accueillant dans son laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Je suis heureux de l'occasion qui m'est donnée de le remercier pour la bienveillante attention et les nombreux encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Je remercie vivement Monsieur PECQUE , Maître de Conférences, Chef du Département Chimie de l'Institut Universitaire de Technologie de Béthune pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et pour la sympathie qu'il m'a manifestée lors de mes activités d'enseignement dans cet établissement.

Monsieur WALLART, Chargé d'Enseignement, Sous Directeur du Service Spectrochimie Infrarouge et Raman (laboratoire propre du CNRS, section de Lille) a bien voulu faire partie du Jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur DE JAEGER, Docteur ès Sciences, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner toute ma gratitude. Sa compétence, ses encouragements et son extrême bienveillance m'ont permis de surmonter les difficultés rencontrées.

.../...

Je suis très sensible à l'attention que me porte Monsieur LEGRAND, Docteur ès Sciences et le remercie pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués notamment en spectrométrie de vibration.

Je sais grè à Monsieur le Professeur DEVRAINNE d'avoir mis à ma disposition une partie de l'appareillage de son laboratoire.

Que Monsieur PUSKARIC, Docteur ès Sciences soit ici remercié pour son esprit d'équipe et l'aide qu'il m'a apportée.

Ma gratitude va également à tous mes camarades chercheurs et techniciens et en particulier à Madame COCQUEMAN qui a exécuté une grande partie de mes analyses avec beaucoup de soin.

Je n'aurais garde d'oublier Madame GORREX qui a su mener avec compétence et dévouement l'impression de ce mémoire.

S O M M A I R E

P A G E S

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - TRAVAUX ANTERIEURS	
I NOMENCLATURE	4
II PRINCIPAUX TYPES DE REACTIONS CONDUISANT AUX PHOSPHAZENES ET PHOSPHAZANES	5
1°) synthèse des cyclo et polyphosphazènes	6
2°) synthèse des cyclo et monophosphazanes.....	9
3°) synthèse des monophosphazènes et polyphos- phazènes.....	11
4°) réactions de l'oxytrichlorure de phosphore avec l'ammoniac et les amines	14
CHAPITRE II - SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DU 1-3 DI(CHLOROEXO) 2-4 DI(DICHLOROPHOSPHORYL) CYCLODI- PHOSPHA V AZANE.	
I PREPARATION.....	17
II DONNEES CONDUCTIMETRIQUES	19
III RESULTATS ANALYTIQUES.....	22
IV CARACTERISATION DE $(POCl_3NPO)_2$	27
CHAPITRE III - CARACTERES CHIMIQUES DE $(POCl_3NPO)_2$	
I THERMOLYSE	34
II HYDROLYSE	37

1°) partie expérimentale	37
2°) discussion.....	40
III AMMONOLYSE DE $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$	45
CHAPITRE IV - ETUDE SPECTROSCOPIQUE	
I SPECTRES DE VIBRATION DE PCl_5NPO	57
1°) Résultats	57
2°) Symétrie	57
3°) Discussion	58
II SPECTRES DE VIBRATION DU DIMERE $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$	
1°) Résultats	59
2°) Etude comparative et discussion.....	61
3°) Attribution	62
RESUME ET CONCLUSION	68
ANNEXE	
BIBLIOGRAPHIE	

INTRODUCTION

En abordant ce travail, notre objectif était la préparation d'oligomères ou polymères essentiellement minéraux à liaisons Phosphore-Azote, en vue:

- d'une part de mener des études fondamentales (réactivités, propriétés physicochimiques, structure...)
- d'autre part d'obtenir des matériaux nouveaux aux propriétés suffisamment intéressantes pour une application éventuelle dans des conditions (environnement chimique, température ... etc) auxquelles les polymères organiques ne résistent pas toujours.

La chimie des phosphazènes répondant parfaitement à ces deux objectifs nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'imaginer la formation de composés semblables aux cyclo et polychlorophosphazènes, dans lesquels un certain nombre d'atomes de chlore seraient remplacés par de l'oxygène en vue de les rendre moins sensibles à l'hydrolyse et plus stables thermiquement .

d'où l'idée d'utiliser la réaction de POCl_3 sur le chlorure d'ammonium par analogie avec celle de PCl_5 sur NH_4Cl qui constitue la réaction de base de la chimie des phosphazènes.

La bibliographie sur les phosphazènes et phosphazanes étant importante nous avons pensé qu'il était judicieux de lui consacrer un chapitre entier. En raison des divergences de nomenclature nous y avons précisé aussi celle que nous avons utilisée bien que dans certaines parties du texte nous ayons été obligés pour ne pas alourdir la rédaction de la simplifier.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse du 1,3 di(chlorooxo) 2,4 di(dichlorophosphoryl) cyclodiphospha (V) azane, souvent désigné par la suite par la formule $(\text{POCl}_3 \text{ NPO})_2$.

Cette opération longue et délicate en raison des réactions parasites a fait l'objet d'une mise au point précise des conditions expérimentales . La divergence des résultats lorsqu'on s'en écarte permet de penser qu'un large domaine d'investigations, dont le but sera différent, reste ouvert.

Une série de caractérisations est ensuite décrite pour préciser la nature du produit de réaction. Nous y avons examiné entre autres l'identification spectroscopique qui nous permet de conclure à la formation d'un cyclophosphazane, pour lequel l'évaluation approchée de la masse moléculaire indique qu'il s'agit bien d'un dérivé de cyclodiphosphazane à 4 phosphore et 2 azote . Enfin nous en avons déterminé la température de transition vitreuse.

Le chapitre suivant décrit quelques réactions chimiques en particu-

lier l'hydrolyse qui a permis de situer approximativement les valeurs de pK_A de l'acide diphosphimique ou 1,3 di(dihydrogénéotétraoxo) 2,4 phosphazane ($pK_{A1} = 1,5$, $pK_{A2} = 4,8$) ainsi que l'ammonolyse et la thermolyse.

Enfin dans le quatrième chapitre nous avons donné les résultats de l'étude spectroscopique.

Les difficultés de l'étude du 1,3 di(chlorooxo) 2,4 di(dichlorophosphoryl) cyclodiphospha (V) azane n'ont pas permis , dans le cadre de ce travail d'aborder le 2ème objectif que nous nous étions fixés, sauf par quelques essais ponctuels. Mais il ne fait pas de doute qu'il pourra servir de produit de départ pour des synthèses plus complexes, d'autant mieux qu'il est bien connu maintenant.

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

Compte tenu d'une part d'une certaine confusion dans la nomenclature et du nombre très élevé de travaux sur les phosphazènes et phosphazanes il nous a semblé utile d'indiquer dans un premier chapitre les règles de nomenclature que nous nous sommes imposés et de rassembler dans ses grandes lignes la bibliographie générale.

I - NOMENCLATURE

La nomenclature des hétérocycles minéraux est très confuse, Elle a varié dans le temps et avec les auteurs. C'est ainsi que le composé $(\text{PNCl}_2)_3$ peut tout à la fois être nommé :

- chlorure de phosphonitrile, chlorure de phosphazène ou chlorophosphazène, ou hexachlorocyclotriphosphazène.

C'est pourquoi il nous semble nécessaire de préciser que notre choix

s'est porté sur la nomenclature la plus couramment utilisée pour les composés à liaisons P - N, car la plus systématique qui consiste à appeler :

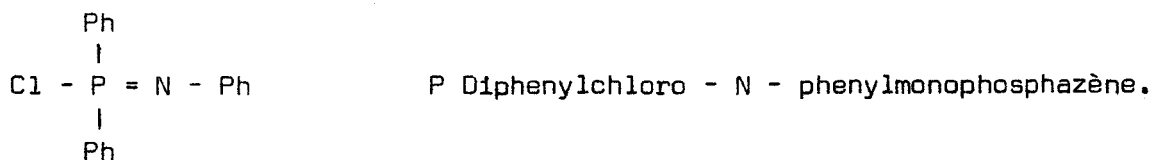
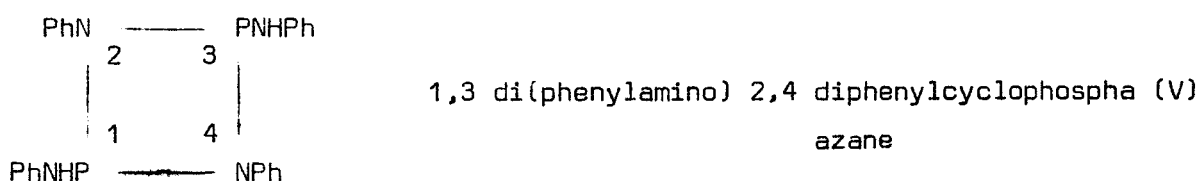
- PHOSPHAZENES les composés dont le motif est du type P = N et
- PHOSPHAZANES ceux dont le motif est du type - P - N

rappelant ainsi à la fois les atomes du squelette et le caractère simple ou double de la liaison.

. le degré de polymérisation est indiqué par les préfixes Tri - Tetra ... poly, précédé de cyclo si la structure est cyclique.

. la valence du phosphore est précisée par un chiffre romain $H_4P - NH_2$: PHOSPHA (V) AZANE, la position des substituants par un numéro.

EXEMPLE



II - PRINCIPAUX TYPES DE REACTIONS CONDUISANT AUX PHOSPHAZENES ET PHOSPHAZANES

Les réactions de synthèse de la grande majorité des composés "phospho-

ro Azotés" connus à ce jour, peuvent être classés en quatre catégories :

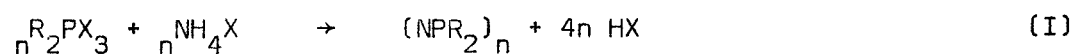
- . Celles qui conduisent aux cyclo et polyphosphazènes.
- . Celles qui conduisent aux cyclo et monophosphazanes
- . Celles qui conduisent aux mono et polyphosphazènes.
- . Les réactions de POCl_3 avec NH_3 et les amines, qui présentent une grande analogie avec celle de POCl_3 sur NH_4Cl .

Pour bien situer notre sujet et les éléments qui ont servi de support à nos premiers essais il nous semble utile de rappeler les principales méthodes connues.

1°) SYNTHÈSE DES CYCLO ET POLYPHOSPHAZÈNES

On peut distinguer 4 types de réactions :

a) *réaction des halogénophosphoranes avec les halogénures d'ammonium*



X = halogène

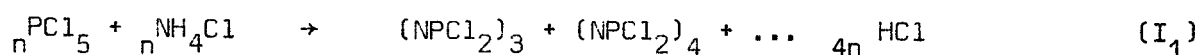
R = groupement organique ou halogène.

En général cette réaction est faite dans un solvant halogéné à sa température d'ébullition.

Elle conduit surtout aux trimères et tétramères cycliques.

Les références bibliographiques qui la concernent (I) sont extrêmement nombreuses et rassemblées pour la majeure partie dans l'ouvrage d'ALLCOCK

"Phosphorus Nitrogen Compounds" (1). La réaction du type (I) la plus importante est celle de PCl_5 sur NH_4Cl (I_1).



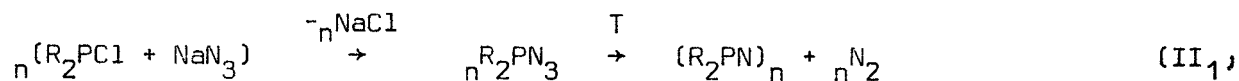
Le solvant utilisé est le tétrachloroéthane symétrique. Pour des quantités équimoléculaires PCl_5 et NH_4Cl on obtient un mélange de chlorophosphazène cyclique et linéaire de proportions :

- . 38% $(\text{NPCl}_2)_3$
- . 28% $(\text{NPCl}_2)_4$ et
- . 34% $(\text{NPCl}_2)_n$ linéaire

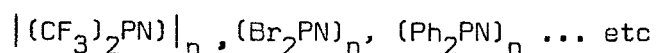
Un excès de PCl_5 favorise la formation d'espèces linéaires de type $(\text{NPCl}_2)_n \text{PCl}_5$.

La réaction solide-solide a également été réalisée. Dans ce cas le pourcentage de la fraction cyclique atteint 90-95%.

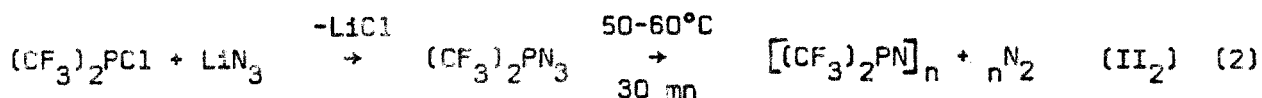
b) Décomposition thermique d'azidophosphines



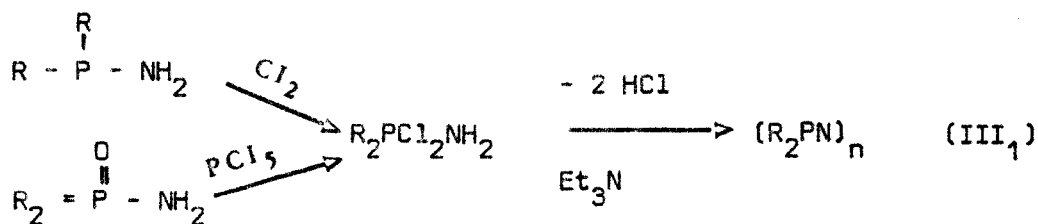
Cette réaction permet la préparation des cyclo et polyphosphazènes tels que



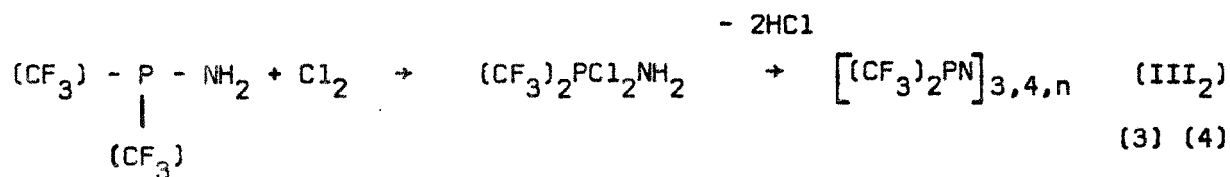
EXEMPLE



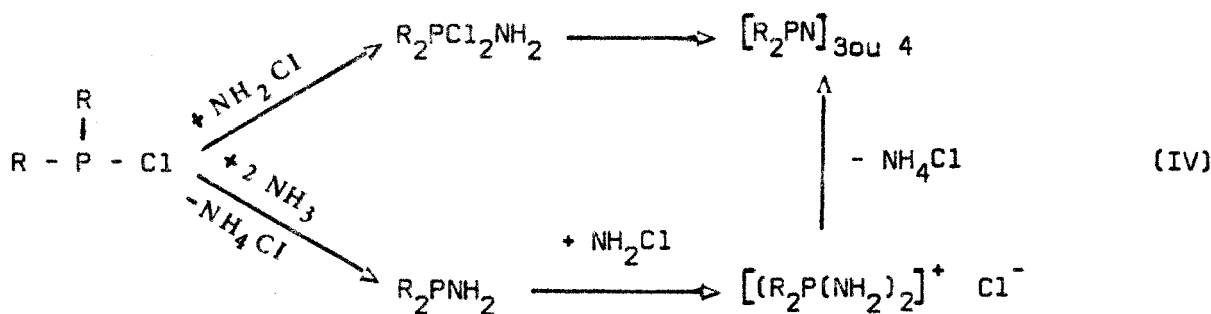
c) Déhydrohalogénération d'aminochlorophosphoranes en présence d'amines tertiaires.



EXEMPLE



d) réaction des chlorophosphines avec la chloreamine ou avec l'ammoniac et la chloreamine.



Cette réaction est utilisée pour la préparation du phénylcyclophosphazène

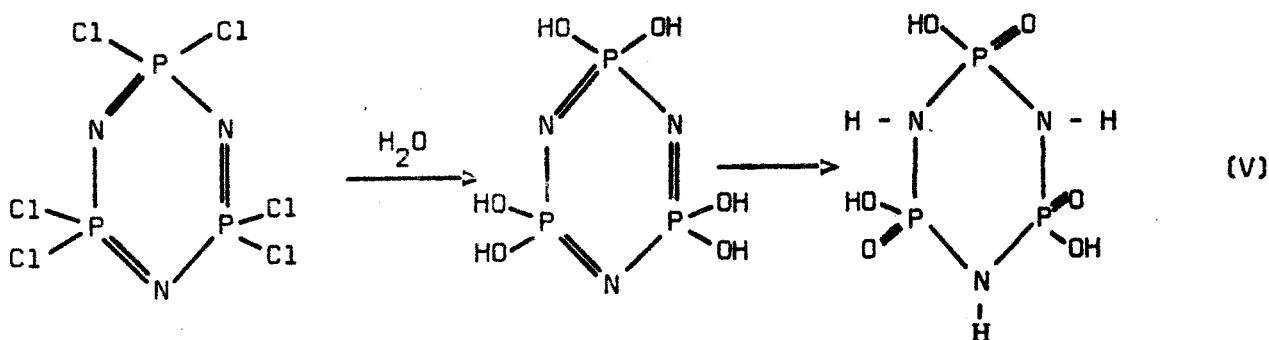
(NPPH₂)₃ et 4 (5) (6) (7).

2°) SYNTHÈSE DES CYCLO ET MONOPHOSPHAZANES

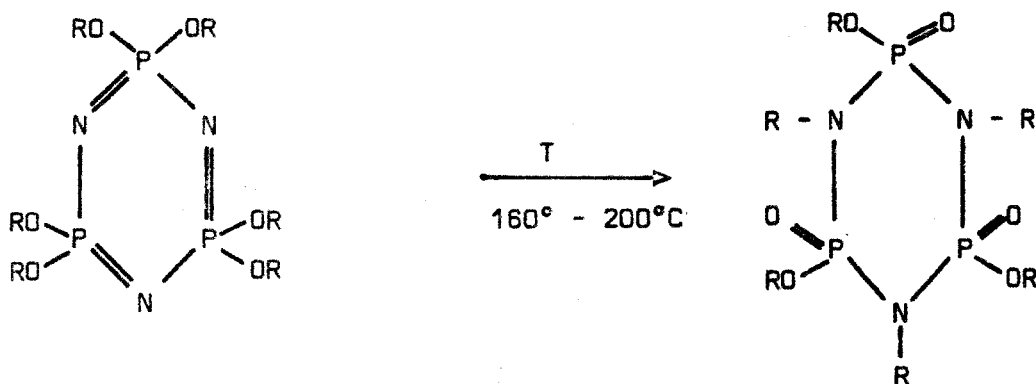
On peut distinguer 4 principaux types de réactions

a) Transposition des hydroxy et alkoxyphosphazènes

EXEMPLE : l'hydrolyse des dichlorocyclotri ou tétra phosphazènes et transposition.

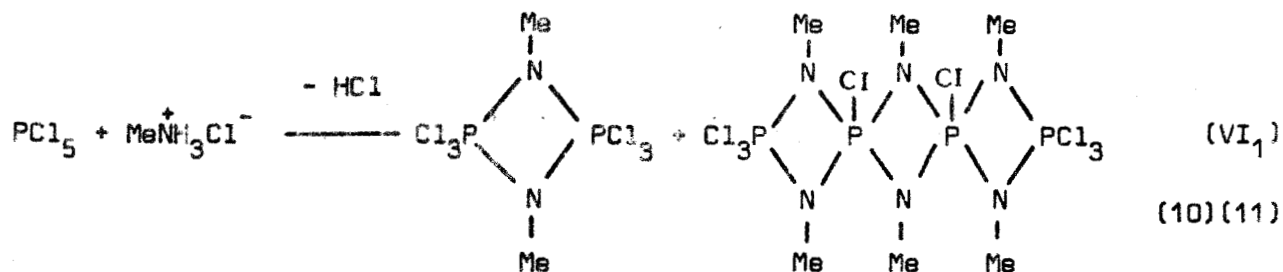


C'est en utilisant cette réaction d'hydrolyse qu'ont été préparés et isolés de nombreux sels d'hydroxyphosphazanes (8) (9).

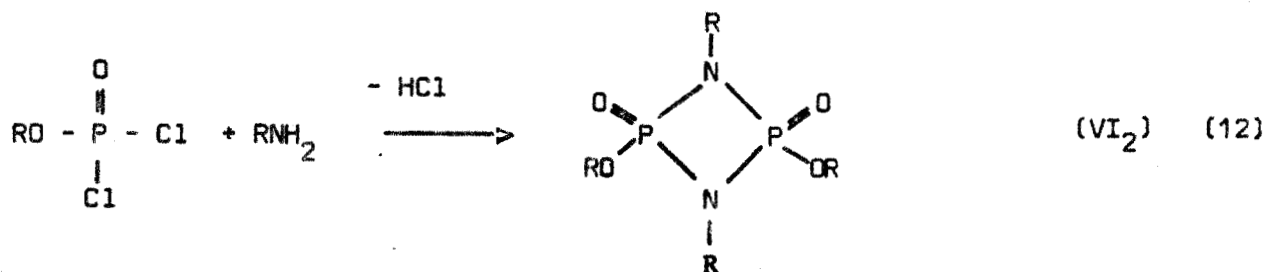


b) Action des amines et de sels d'ammonium quaternaire sur les composés halogénophosphorés.

EXEMPLE

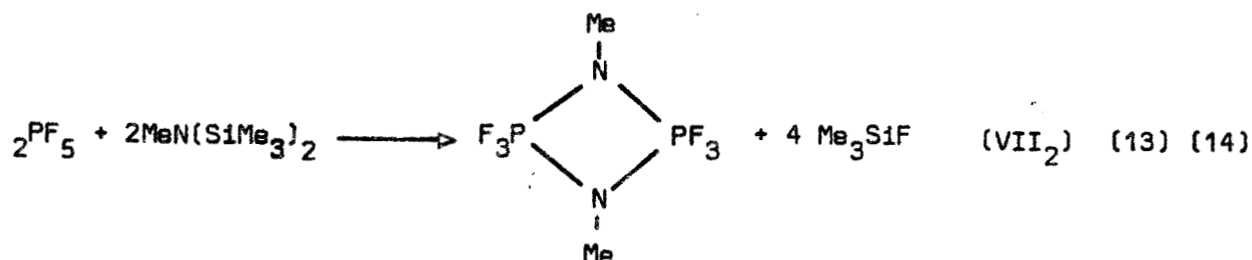
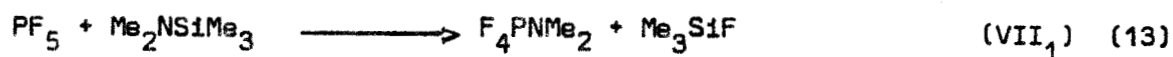


ou



c) Action des halogénures de phosphore sur les composés à liaisons Si - N

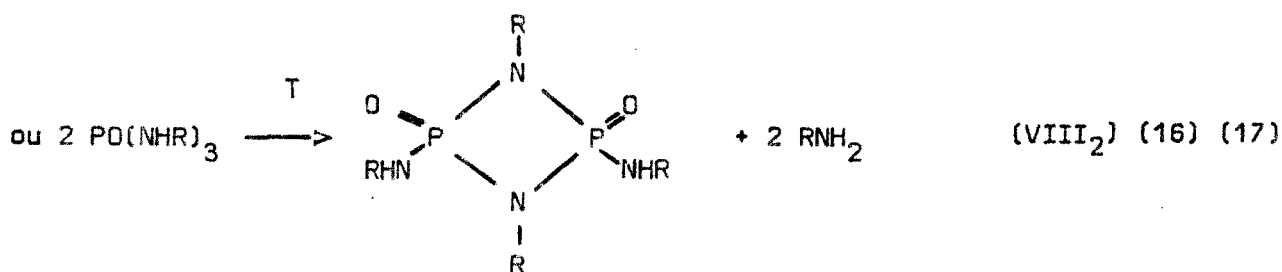
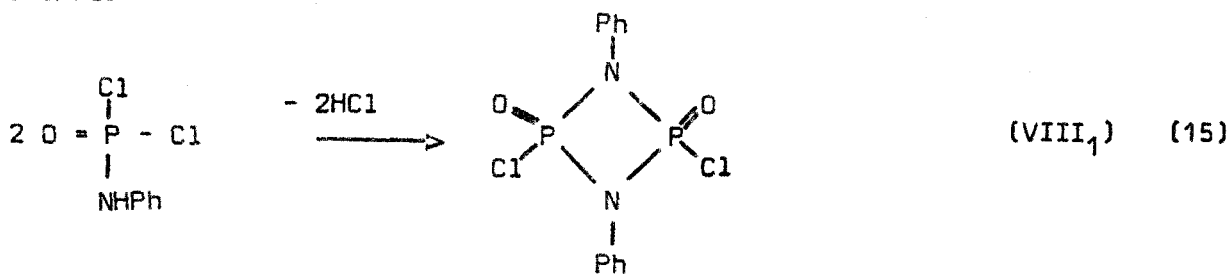
EXEMPLE



Ce cyclotetraphosphazène est résistant à l'hydrolyse et suffisamment stable thermiquement pour être sublimé.

d) *Pyrolyse des composés "amino phosphorés"*

EXEMPLE



3°) *SYNTHÈSE DES MONOPHOSPHAZÈNES ET POLYPHOSPHAZÈNES*

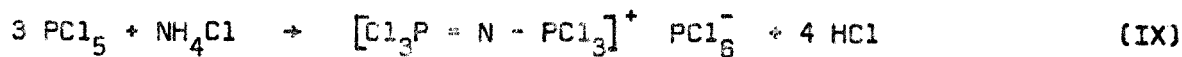
On distingue principalement 3 types de réactions

a) *Action des chlorophosphoranes avec le chlorure d'ammonium*

La réaction de ce type la plus importante est celle de PCl_5 sur NH_4Cl qui, on l'a vu précédemment, conduit déjà aux cyclophosphazènes.

En fait, on peut en variant les conditions opératoires, isoler des espèces

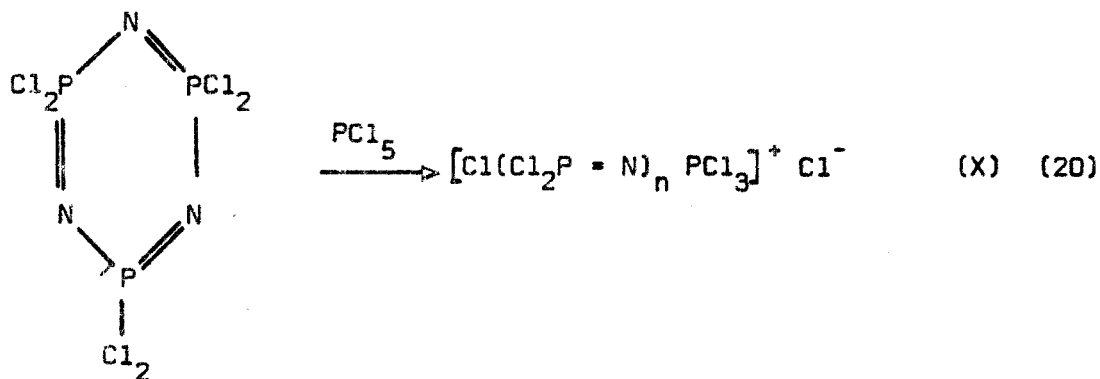
linéaires, (18) (19), la réaction primaire étant du type (IX)



b) Action de PCl_5 sur les cyclophosphazènes

Cette réaction permet la préparation des phosphazènes linéaires

EXEMPLE

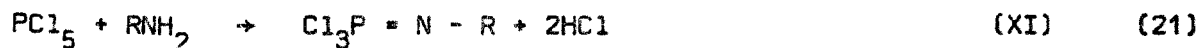


c) réaction des composés aminés avec PCl_5

Les réactions correspondantes sont connues sous le nom de :

"Réactions de KIRSANOV"

Le schéma global étant du type XI.



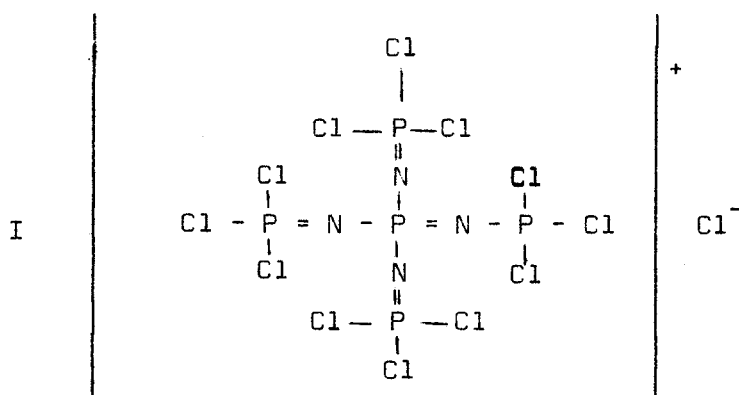
Elles sont extrêmement nombreuses, les groupements R possibles étant très variés (Ph, RCO, OH, SO₃H, SO₂F, PO₂F ... etc)

Cette réaction XI peut aussi dans le cas où l'amine primaire RNH₂ est une base forte, conduire à des dimères du type (Cl₃PNR)₂ (KIRSANOV).

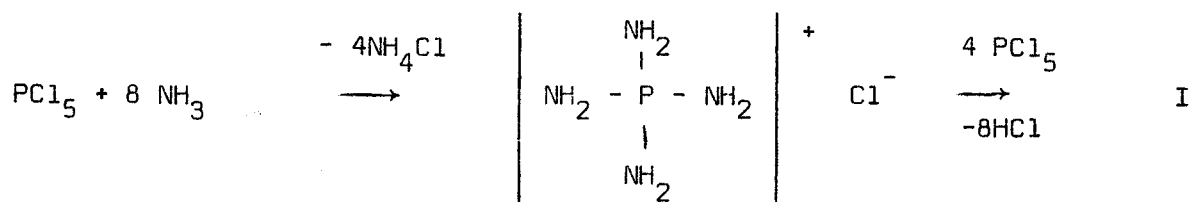
d) Réaction de l'ammoniac avec PCl₅

Les références concernant cette réaction sont assez nombreuses (19) (23) (24) (25).

Le premier composé obtenu avec NH₃ liquide est le chlorure de tétraamino-phosphonium P(NH₂)₄⁺ Cl⁻ lequel peut réagir avec un excès de PCl₅ pour donner P₅N₄Cl₁₂⁺ Cl⁻ de structure I (26)

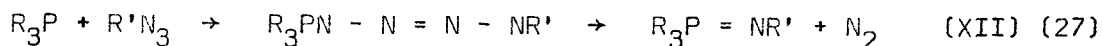


La réaction s'écrit :



e) Réaction d'une phosphine tertiaire avec un azoture

Elle est du type (XII)



R et R' pouvant être des groupements aromatiques ou aliphatiques.

Le nombre de composés à squelette P-N est si considérable, que nous n'avons inclus dans ce rappel que les réactions les plus générales.

Il est bien évident en particulier qu'une source également très importante de préparations réside dans les réactions de substitution des produits obtenus par les méthodes directes de synthèse.

4°) REACTIONS DE L'OXVTRICHLORURE DE PHOSPHORE AVEC L'AMMONIAC ET LES AMINES.

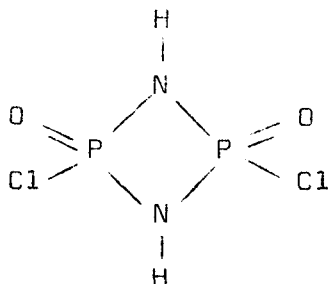
Si le composé phosphoré de départ est dans la majorité des travaux PCl_5 ou un produit de substitution organique, il n'existe fort curieusement que peu de travaux où le réactif de base ait été $POCl_3$.

Si l'action de $POCl_3$ sur NH_3 et les amines a fait l'objet d'un certain nombre de publications (22) (28) (29) (30) (31), plus récemment de brevets (32) (33), nous n'avons par contre trouvé aucune mention relative à celle de $POCl_3$ sur NH_4Cl .

Il règne, en ce qui concerne l'action directe de $POCl_3$ sur NH_3 une

grande confusion. Lorsqu'elle est effectuée à 0°C ou à température ambiante elle conduit à des composés chlorés qui selon certains auteurs seraient des chloramides du type POCl_2NH_2 , $\text{POCl}(\text{NH}_2)_2$ ($\text{PO}(\text{NH}_2)_3$) en proportions variables (22) (28) ou des chlorimides du type $(\text{POCl}_2)_2\text{NH}$, $(\text{POClNH})_2$ (29).

Lorsqu'elle est effectuée à 100°C, elle conduit selon Mente et Gladstone à un dérivé chloré différent des précédents ayant la structure



composé qui toutefois n'a jamais été isolé et que nous n'avons jamais pu synthétiser suivant les indications de Mente. Tarasova et Collaborateurs (31) ont utilisé la chromatographie sur papier à la température de - 60°C et 10°C.

Dans tous les cas, la thermolyse des produits obtenus conduit au polymère $(\text{PON})_n$ et c'est ce type de réaction qui a fait et fait toujours l'objet de nombreux brevets (32) (33).

Par action directe de POCl_3 sur les amines, on forme des composés entièrement substitués du type $\text{PO}(\text{NHR})_3$ quand l'amine est en quantité suffisante (34) (35) ou des composés du type $\text{POCl}(\text{NHR})_2$ et POCl_2NHR quand l'amine est en défaut (35). Michaëlis (36) signale par ailleurs la formation de

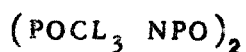
$(C_6H_5NPOCl)_2$ obtenu en faisant réagir $POCl_3$ sur $C_6H_5NH_2$ à haute température ($120^\circ C$).

Il nous semble que dans la majorité des cas on n'ait obtenu que des mélanges.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION DU 1-3 DI(CHLOROORO) 2-4 DI(DICHLOROPHOSPHORYL)

CYCLODIPHOSPHA (V) AZANE



I - PREPARATION

Les premières expériences ont été réalisées en respectant le mode opératoire de la réaction $\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (1), c'est à dire dans le tétrachloroéthane symétrique à sa température d'ébullition, et en utilisant des proportions équimoléculaires en NH_4Cl et POCl_3 . Elles se sont soldées par des échecs, les quantités de substances utilisables par rapport au tétrachloroéthane étant trop faibles d'une part, étant attaquées à la longue par le produit de réaction d'autre part.

Nous nous sommes alors affranchis du solvant et avons réalisé la réaction dans POCl_3 en excès. NH_4Cl est donc introduit dans du POCl_3 bidistillé à partir d'un produit pour synthèse MERCK ou CARLO ERBA dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant à reflux protégé de l'humidité atmosphérique par des

colonnes à P_2O_5 .

La suspension est portée sous agitation magnétique à $106^\circ C$ avec reflux, pendant 2 à 3 jours. Pendant cette opération on caractérise un dégagement de HCl vérifié par spectrométrie infrarouge, et une dissolution de NH_4Cl .

Deux cas sont alors possibles suivant les proportions $NH_4Cl/POCl_3$ utilisées.

1°) La réaction se fait sans précipitation. C'est le cas lorsque la quantité de NH_4Cl est de l'ordre de dix grammes pour 500 ml de $POCl_3$ (soit 0,187 mole NH_4Cl pour 5,42 de $POCl_3$).

La solution incolore ou plus ou moins colorée suivant les essais est alors ramenée à température ambiante et l'excès de $POCl_3$ éliminé sous 10^{-2} mm Hg.

Après environ 2 jours, la masse résiduelle reste sensiblement constante et on isole un liquide visqueux incolore ou rougeâtre selon les préparations. Nous le désignons par la suite sous le vocable "huile".

2°) La réaction se fait avec précipitation. C'est le cas lorsque la quantité de NH_4Cl est de l'ordre de 25 à 30 g pour 500 ml $POCl_3$. Cette fois, le mélange réactionnel est filtré et le solide résiduel débarrassé du $POCl_3$ excédentaire comme précédemment.

On obtient alors un solide blanc hygroscopique.

On peut remarquer que dans toutes les réactions qui s'accompagnent d'une pré-

cipitation, celle-ci n'intervient qu'après dissolution totale du chlorure d'ammonium ajouté.

Deux autres types d'expériences ont été réalisés qui conduisent à deux remarques importantes.

. Dans une première nous portons à ébullition une solution très concentrée d' "huile" dans POCl_3 pendant plusieurs jours. Dans ce cas, nous n'observons aucune précipitation, ce qui semble montrer que cette dernière n'est pas due à une saturation de la solution par le produit formé.

. Dans une seconde expérience, nous ajoutons le NH_4Cl dans POCl_3 par ajouts successifs. On peut de cette façon, en respectant à chaque fois un temps suffisant pour avoir dissolution et réaction complète du chlorure d'ammonium, doubler la quantité de NH_4Cl introduit par rapport au (1°) sans provoquer de précipitation. C'est le cas par exemple lorsque dans 500 ml de POCl_3 on introduit 20 gr de NH_4Cl en cinq fois (10 - 3 - 3 - 2 - 2 gr) alors qu'en ajoutant les 20 g en une fois la précipitation a toujours lieu.

II - DONNEES CONDUCTIMETRIQUES

La conductimétrie nous a paru être la technique la plus appropriée pour tenter de mettre en évidence les différentes étapes des réactions précédentes.

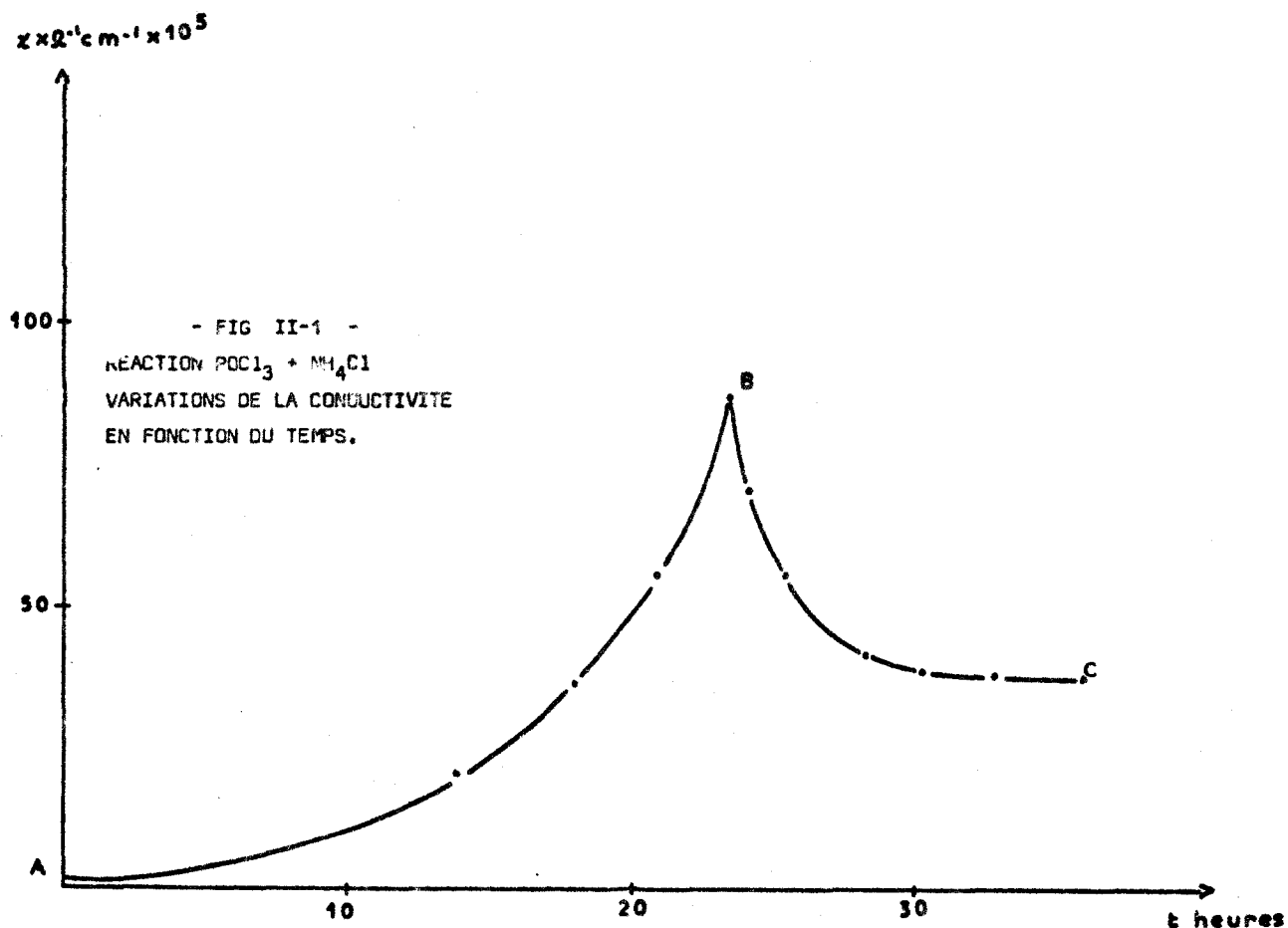
Dans ce cas l'appareillage est légèrement modifié de façon à permettre l'introduction dans le mélange réactionnel de l'électrode de mesure et d'un thermomètre à mercure. La température est portée à 106°C .

Le conductimètre utilisé est le "conductimètre TACUSSEL type CD 75" couplé à un enregistreur "EPL1".

Le graphe $1/R = f(\text{temps})$ représenté dans la figure (II-1) est tracé en utilisant les valeurs moyennes de la conductance, l'ébullition de la solution entraînant une instabilité des mesures, et faisant fluctuer la valeur de R très régulièrement autour de la valeur moyenne (exemple : $1/R = 180.10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \pm 10.10^{-6}$).

1°) REACTION SANS PRECIPITATION.

La figure (II-1) représente le graphe obtenu pour un mélange 2 gr NH_4Cl + 100 ml POCl_3 .



On y distingue 3 parties :

a) Partie AB

La conductivité, qui au départ est voisine de $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (A) commence par croître lentement puis de plus en plus rapidement jusqu'au maximum B ($9,0 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atteint après environ 23 heures, et qui coïncide avec la dissolution totale. Cette variation montre que la solubilité de NH_4Cl négligeable dans POCl_3 (44) devient de plus en plus grande au fur et à mesure que la concentration en produit formé augmente.

b) partie BC

Pendant cette étape la conductivité décroît pour tendre vers un palier C ($4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Dans les prélèvements faits au-delà de B mais à son voisinage, on caractérise par spectrométrie infrarouge, après élimination du POCl_3 , du chlorure d'ammonium essentiellement par la raie caractéristique à 1400 cm^{-1} , ce qui n'est plus le cas en C ou au-delà de C.

Cette étape s'explique donc par la disparition de NH_4Cl dissous, ce qui correspond à une diminution du nombre d'espèces conductrices en solution.

c) Partie CD

La conductance le long de la branche CD reste stable, ce qui indique que la réaction est terminée, celle-ci ayant duré au total une quarantaine d'heures.

III - RESULTATS ANALYTIQUES

Les analyses des produits de réaction ont été réalisées de la manière suivante :

1°) En ce qui concerne l'"huile" (pas de précipitation) , une prise d'essai est hydrolysée en vase clos pendant 12 heures vers 80°C.

On dose ensuite les éléments phosphore V (phosphate ammoniaco magnésien) azote (III)(Kjeldahl), chlorure (nitrate mercurique) et enfin l'acidité (acidité forte)

Les résultats obtenus sont les suivants :

m mg	P.10 ³ moles	N.10 ³ moles	Cl.10 ³ moles	H ⁺ .10 ³ moles	N/P	Cl/P
1000	9,20	4,52	14,05	-	0,49	1,53
1000	9,04	4,34	14,18	18,8	0,48	1,57
1000	8,98	4,53	13,91	-	0,51	1,55
1000	8,94	4,44	14,02	18,52	0,50	1,57

- T A B L E A U II-1 -

Si l'on fait les rapports N/P et Cl/P on remarque qu'ils fluctuent respectivement entre 0,48 et 0,51 pour N/P, 1,53 et 1,57 pour Cl/P.

Compte tenu du bilan pondéral, ces résultats sont en accord avec la formation d'un composé de formule brute Cl₃NO₂P₂. Nous reviendrons par la suite sur les écarts parfois constatés par rapport à cette formule.

2°) En ce qui concerne les solides obtenus en utilisant un excès de NH_4Cl par rapport à sa proportion habituelle une prise d'essai est hydrolysée en milieu acide (50% H_2SO_4 RP 50% H_2O) puis portée à ébullition pendant 12 heures, la fiole à hydrolyse étant surmontée d'un réfrigérant à eau. Les éléments dosés mis à part l'acidité, sont les mêmes que précédemment :

Les résultats obtenus sont les suivants :

m mg	P. 10^3 moles	N. 10^3 moles	Cl ⁻ . 10^3 moles.	N/P	Cl/P
1000	10,12	6,456	11,10	0,638	1,10
1000	9,91	6,23	11,30	0,628	1,14
1000	10,19	6,21	11,24	0,609	1,10

- T A B L E A U II-2 -

Par rapport aux précédents ils font apparaître une diminution du rapport Cl/P et une augmentation du rapport N/P. Ils sont en accord avec une formule brute qui par analogie à $\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{P}_2$ peut s'écrire $\text{Cl}_3\text{N}_x\text{O}_{x+1}\text{P}_{x+1}$, x variant suivant les essais entre 1,65 et 1,72.

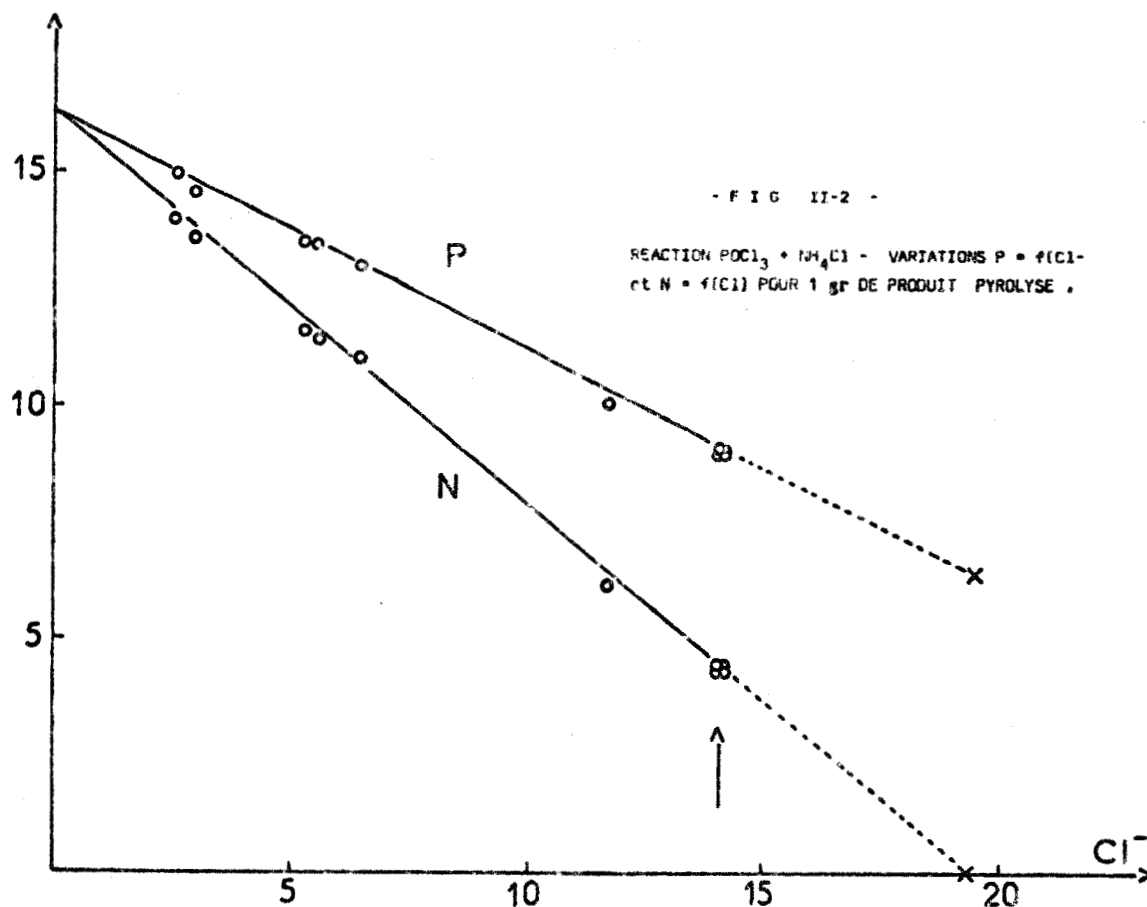
Si par ailleurs on pyrolyse l'huile ou le solide précédent à des températures de plus en plus élevées, on obtient des solides dont l'analyse en fonction de la température donne les résultats du tableau(II-3).

m mg	P. 10^{+3} moles	N. 10^{+3} moles	Cl $^{+}$. 10^{+3} moles	
1000	8,99	6,58	12,77	95°
1000	13,04	11,06	6,43	400°
1000	13,54	11,64	5,26	480°

pyro-
lyse.

- TABLEAU II-3 -

A ceux-ci, on peut faire correspondre une formule brute du même type que la précédente, mais dans laquelle x deviendrait de plus en plus grand.
En portant le nombre d'atomes de phosphore et d'azote en fonction du nombre d'atomes de chlore rapportés à 1 gr de produit de départ ou pyrolysé, on obtient deux droites (fig. II-2).



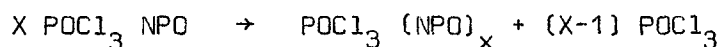
BUS
LILLE

On remarque que les points correspondants aux dosages du tableau (II-1) sont étroitement groupés. Si on extrapole les droites on trouve pour :
 $N = 0$ $P = 6,5$ et $Cl = 19,5$, ce qui correspond au nombre de phosphore et de chlore contenus dans 1 gr de $POCl_3$.

Pour $Cl = 0$ $P = N = 16,4$ valeur correspondant au nombre de phosphore et d'azote contenus dans 1 gr de NPO .

Cela signifie donc :

- . d'une part que $Cl_3NO_2P_2$ peut être formulé $POCl_3$, NPO et que
- . d'autre part l'élévation de température produit une condensation avec élimination de $POCl_3$ seul suivant :



Le terme ultime étant le polymère $(NPO)_n$.

Certaines analyses peuvent présenter par rapport à celles du tableau(II-1) des écarts parfois importants. Si dans le cas où la réaction est interrompue, peu de temps après la dissolution totale, ils peuvent s'expliquer par la présence de NH_4Cl résiduel, il n'en est plus de même quand elle est conduite au delà du palier fig (II-1).

Dans ce cas, les écarts analytiques augmentent avec le temps de réaction. Les résultats du tableau (II-4) correspondent à deux manipulations dont la durée est respectivement 5 jours pour I et une **quinzaine** de jours pour II.

	$P \cdot 10^{+3}$ moles	$N \cdot 10^{+3}$ moles	$Cl \cdot 10^{+3}$ moles
5 jours	9,10	4,61	14,51
15 jours	9,2	5,08	14,52

- T A B L E A U II-4 -

Ils font apparaître quand on passe de I à II une augmentation de la teneur en azote. Nous nous sommes demandés s'il s'agissait d'une altération dans le temps ou si la réaction s'accompagnant d'un abondant dégagement de HCl, à une réaction parasite de ce dernier, compte tenu de sa grande solubilité dans POCl_3 .

Nous avons d'abord vérifié qu'en maintenant l' "huile" en solution dans POCl_3 à ébullition pendant plusieurs jours elle ne subit aucune altération. Puis nous avons dissout une certaine quantité de POCl_3 , NPO dans POCl_3 maintenu à 106°C , et y avons fait passer HCl gaz pendant environ deux jours. Le tableau (II-5) donne les résultats des analyses avant et après le passage de HCl.

	$\text{P} \cdot 10^3$ moles	$\text{N} \cdot 10^3$ moles	$\text{Cl} \cdot 10^3$ moles	N/P	Cl/P
avant pas- sage HCl	9,07	4,85	13,71	0,534	1,51
après pas- sage HCl	8,76	5,04	14,16	0,575	1,61

- T A B L E A U II - 5 -

On voit que les rapports Cl/P et N/P passent respectivement de 1,51 à 1,61 et de 0,53 à 0,57.

La réaction parasite est donc bien due à HCl.

Nous avons essayé de déterminer la nature de l'impureté qui se formait lors de cette réaction parasite. Compte tenu du fait qu'une séparation est impossible seule une hypothèse, vérifiée par les résultats analytiques était

possible à ce stade du travail. Pour tenir compte de l'augmentation des rapports Cl/P et N/P nous avons admis qu'il s'agissait de POCl_2NH_2 . Avec cette hypothèse les bilans pondéraux sont exacts avec une erreur inférieure à 2%. Ainsi pour la dernière ligne du tableau (II-5) nous obtenons un résultat par défaut à 1,2% près.

Par la suite nous signalerons d'autres résultats concordant avec cette hypothèse.

IV - CARACTERISATION DE $(\text{POCl}_3 \text{NPO})_2$

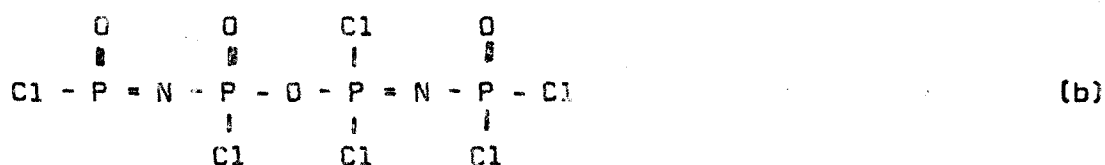
Compte tenu des résultats du paragraphe III on pouvait imaginer pour POCl_3NPO quatre types de structure :

. Celle d'un solvate

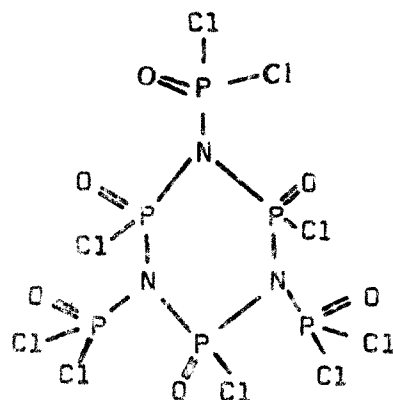
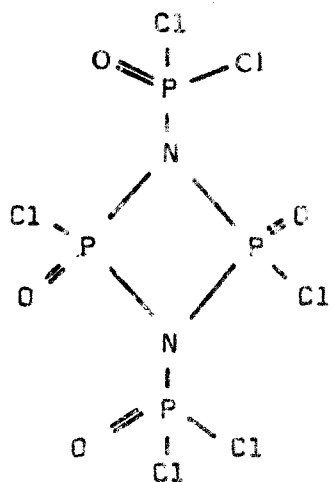
. Celle d'un phosphazène, dont la formule développée serait



. Celle d'un oligomère de type (b)



. Enfin celle d'un cyclophosphazène de type (c)



(c)

ou de degré de condensation plus élevé.

L'hypothèse qui consisterait à considérer POCl_3 , NPO comme un solvate nous semble devoir être exclue a priori.

On montre en effet que les produits obtenus lors des thermolyses de $\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{P}_2$ pour des températures pouvant aller jusqu'à 700°C contiennent encore du chlore et que les résultats analytiques conduisent à la formule globale $\text{POCl}_3(\text{PON})_n$.

On s'expliquerait mal la rétention de molécules de solvant à des températures aussi élevées.

Par ailleurs, l'étude de l'hydrolyse qui sera abordée par la suite, montre qu'à 20°C le produit est entièrement soluble, et que l'on dose pour une mole POCl_3 , NPO au minimum 4,5 acidités au premier saut. Dans le cas d'un solvate, on devrait n'en trouver que 4 et observer, à moins d'admettre un PON monomère, ce qui nous semble exclu, un précipité.

Enfin, les résultats de l'ammonolyse ne pourraient pas s'expliquer.

L'obtention d'un phosphazène linéaire de type (a) ou d'un oligomère du type (b)

nous semble également peu probable. En effet, dans ce type de molécule une partie des atomes de phosphore V auraient la coordinence 3 et les travaux de BOCK et WIEGRABE (35) montrent que cela est peu vraisemblable.

Dans le but de trancher entre les différentes hypothèses envisagées, nous avons fait appel à la spectrométrie infra-rouge. Nous n'envisagerons ici que les grandes lignes de l'argumentation qui est développée plus en détail dans le chapitre IV relatif à l'étude spectroscopique.

Si nous comparons les domaines spectraux entre 700 et 1400 cm^{-1} dans lesquels se situent les bandes caractéristiques de la liaison P - N pour les di et polyphosphazènes (37) (38) (39) et les cyclodiphosphazanes (16) (40) (41) fig (II-3) avec les fréquences correspondantes observées pour POCl_3 , PON (fig. II-3) nous constatons l'absence de la raie intense dans le domaine 745 à 820 cm^{-1} , ce qui exclut la possibilité d'un phosphazène (formule (a) ou (b)). Du même coup la raie à 980 cm^{-1} ne peut être attribuée à la liaison POP (formule b) et doit être considérée comme caractéristique d'un cyclophosphazane.

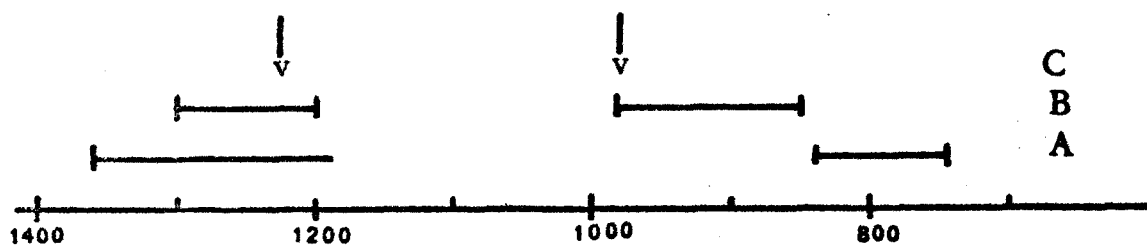


FIG II 3

Fig II-3 : Domaines de fréquences entre 700 et 1400 cm^{-1} - caractéristiques de la liaison P-N.

A - Di et Polyphosphazènes

C - Notre produit (+)

B - Cyclodiphosphazanes

Enfin, en enregistrant les spectres IR des produits de thermolyse obtenus à température croissante, on ne constate, en plus de la disparition de la fréquence caractéristique de P-Cl à 590 cm^{-1} qu'un élargissement des raies avec un léger glissement de fréquence caractéristique de la polycondensation, pour aboutir au spectre connu de $(\text{PON})_n$ (fig. II-4) pour lequel la structure linéaire est exclue (42). Il en résulte que POCl_3 , PON ne peut être interprété que comme un cyclophosphazane.

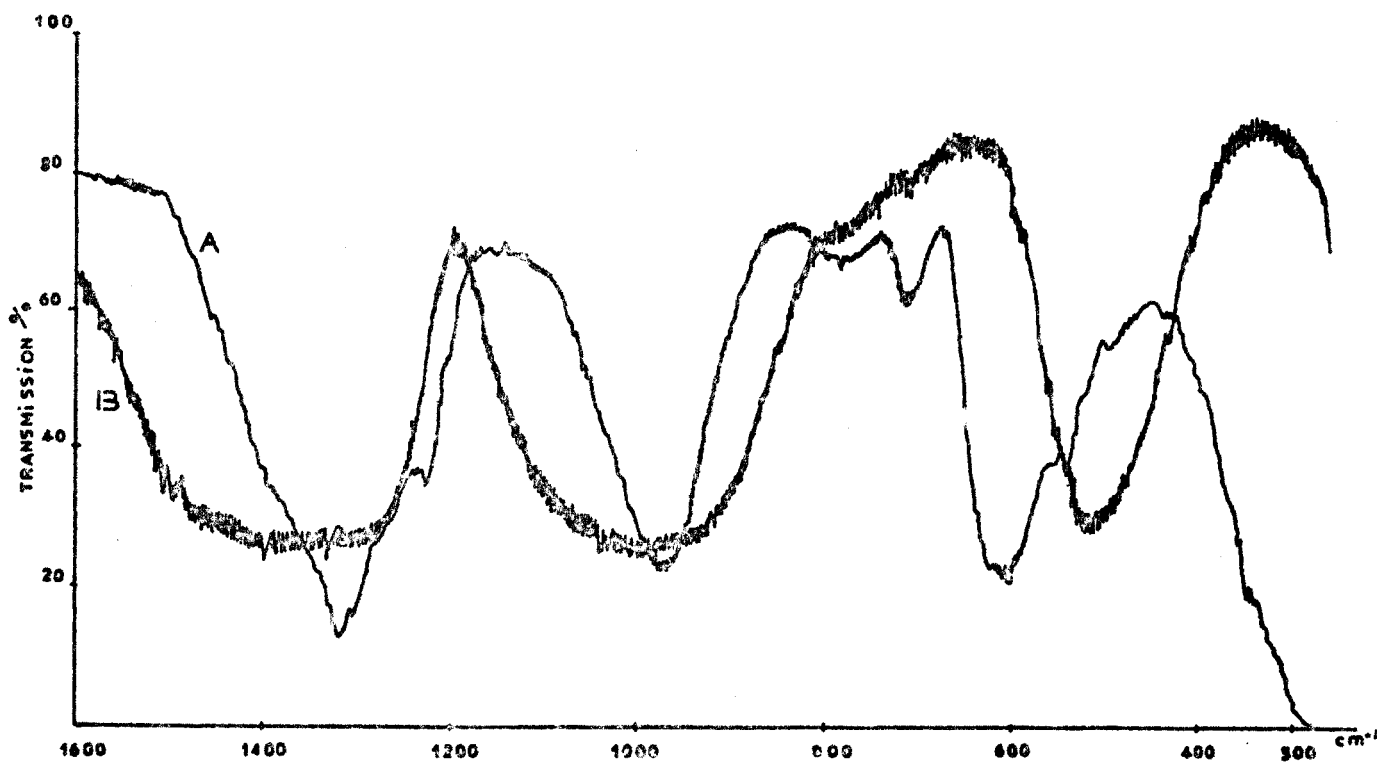


FIG II 4

Restait à déterminer le degré de polymérisation. Après nous être assurés, en déterminant le courbe $\lambda = f(\sqrt{c})$ fig. (II-5) que la dissociation de POCl_3 PON était très faible dans POCl_3 , nous avons déterminé par cryoscopie dans ce solvant l'ordre de grandeur de sa masse molaire.

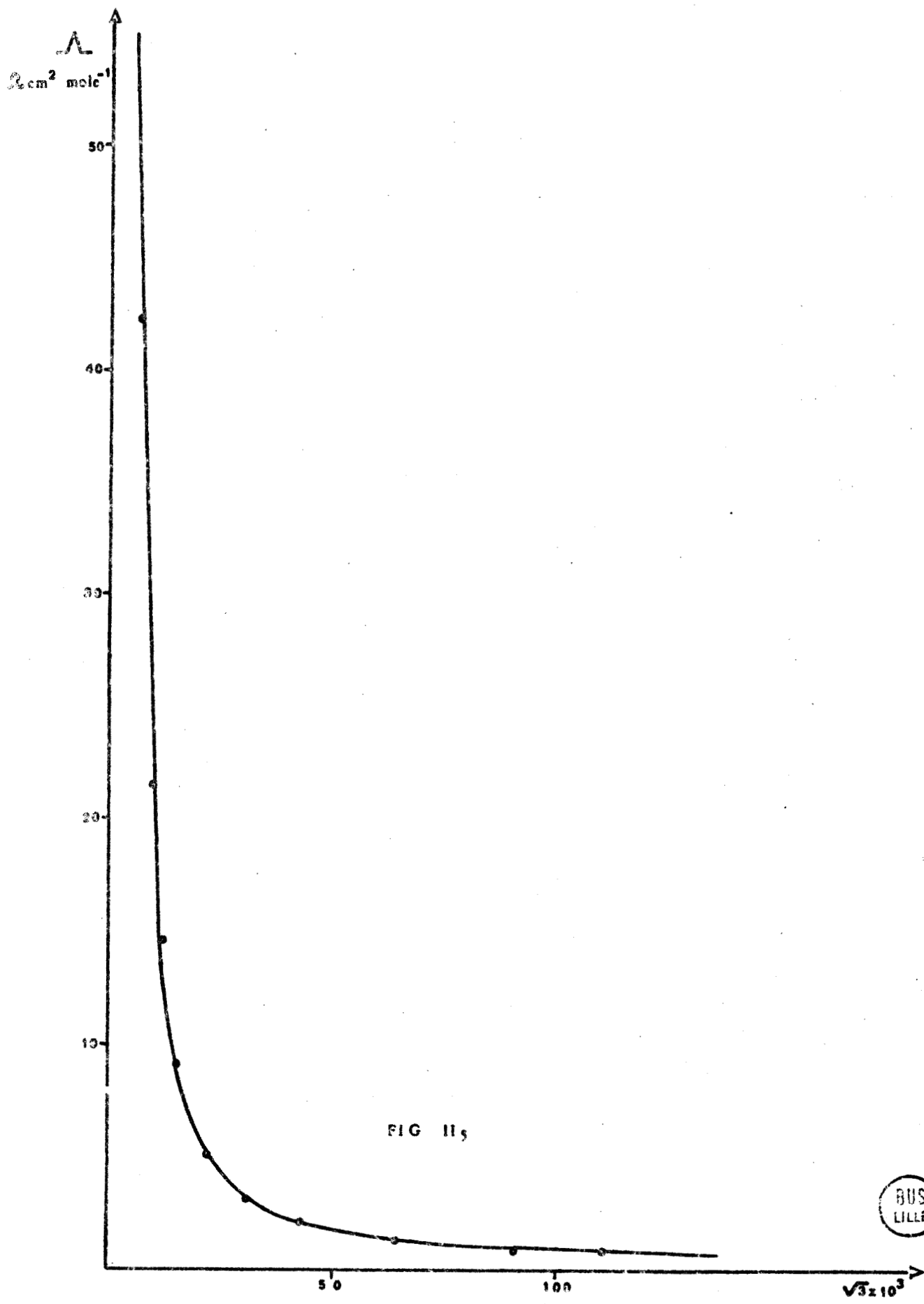
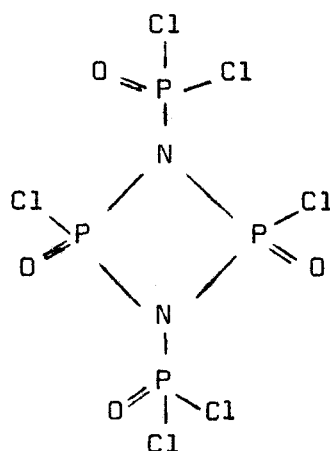


FIG II₅



Les mesures elles-mêmes sont délicates, d'une part en raison de l'hygroscopicité du solvant et du soluté, d'autre part de la viscosité élevée de ce dernier qui rend sa manipulation difficile. Ceci nous a amenés à opérer par dilutions d'une solution mère dosée. Les concentrations en g pour 1000 g de solvant variaient entre 12 et 46 (ce qui nous a donné des valeurs de M comprises entre 427 et 490.

Dans cette première partie du travail, nous n'avons pas cherché à affiner nos valeurs puisqu'il s'agissait essentiellement de trancher entre les degrés dépolymérisation possibles. Tous les résultats précédents nous ont amenés à considérer que nous avons affaire à $(POCl_2PON)_n$ avec $n = 2$ (masse théorique 429) et à proposer la structure d'un cyclodiphosphazane soit :



Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus avec d'autres réactions par MICHAELIS (36), STOKES (15) KIRSANOV (43) BOCK et WIEGRABE (35).

TRANSITION VITREUSE

La transition vitreuse correspond au passage d'un état où les mouvements de translation et de rotation des molécules sont bloqués (celles-ci étant,

contrairement à un réseau cristallin dans une position quelconque) à un état où ces mouvements sont libérés. Ce phénomène se produit progressivement dans un intervalle de température qui peut couvrir plusieurs dizaines de degrés.

Les mesures ont été faites à l'aide de l'enthalpimètre différentiel Perkin-Elmer DSC 1B suivant les indications de LAMBERT (45) .

L'appareil est réglé avec une même masse d'alumine activée pour chromatographie dans deux capsules.

Puis on met dans l'une des capsules une masse sensiblement égale de $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$. Les vitesses de chauffe qui ont permis la meilleure observation du phénomène sont $8^\circ\text{C}/\text{min}$. et $16^\circ\text{C}/\text{min}$.

La différence d'ordonnée entre les 2 courbes enregistrées (échantillon-référence) est utilisée pour déterminer la température T_g de transition vitreuse.

Les résultats sont les suivants :

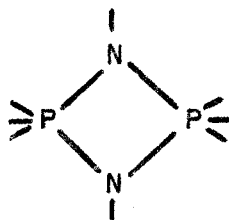
$8^\circ\text{C}/\text{min}$	$16^\circ\text{C}/\text{min}$
- 96°C	- 94°C

CHAPITRE III

CARACTERES CHIMIQUES DE $(\text{POCl}_3, \text{NPO})_2$

I - THERMOLYSE

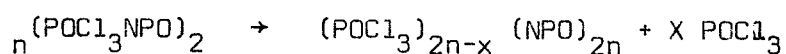
La courbe thermogravimétrique obtenue avec un programme de chauffe de 150°C/heure sous courant d'azote accuse un début de perte de masse vers 110-115°C. Entre le début de la perte et le palier final qui correspond à $(\text{NPO})_n$ on observe une série d'inflexions avec des pseudo paliers dont aucun ne correspond à une composition stoechiométrique exacte. D'autre part l'allure de la courbe est très semblable à celles obtenues avec d'autres composés cycliques du type :



(40)

et nous avons montré (chapitre I) que la phase gaz était constituée uniquement de POCl_3

La réaction s'écrit donc :



avec x compris entre 1 et 2n.

L'allure même de la courbe montre que l'on peut s'arrêter à des degrés de condensation variables quoique non définis à priori.

Le palier final correspondant à $(\text{NPO})_{2n}$ n'est atteint qu'à des températures supérieures à 900°C. L'élimination totale de POCl_3 est donc difficile. Par ailleurs, au fur et à mesure de cette élimination, les produits condensés intermédiaires sont de moins en moins sensibles à l'hydrolyse. L'obtention finale de $(\text{NPO})_n$ montre que la condensation se fait dans les trois directions de l'espace.

Remarque concernant la thermolyse de dimère impur.

Nous avons signalé plus haut que lors des essais de synthèse, faits en des temps très longs par exemple 6-8 jours, au lieu de 2, le produit de réaction ne correspondait plus à la formule $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$. Nous avons soumis un tel produit à une thermolyse partielle.

En régime dynamique (150°C/heure) le début de perte se situe à 110°C - 115°C : : comme pour $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$ pur. La température a été portée progressivement à 245°C et nous avons laissé l'échantillon à cette température jusqu'à constance de poids.

Pour une prise initiale de 2,293 g nous observons une perte totale de 1,0435 g et le dosage des éléments donne les résultats suivants :

	DEPART moles.10 ³	RESIDU moles.10 ³	PERTE moles.10 ³
P	20,30	14,25	6,05 (.3 = 18,15)
N	10,5	10,4	≠ 0
Cl	33,23	11,7	21,53 (-18,15 = 3,38)

- T A B L E A U III-1 -

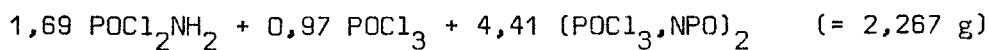
Dans la phase gazeuse on caractérise POCl₃ et HCl par spectroscopie IR. Ces résultats permettent de considérer, compte tenu de la marge d'erreur, que l'azote reste entièrement dans le résidu fixe.

D'autre part, nous avons montré que le produit pur se condensait avec perte de POCl₃ seul.

L'excédent de chlore étant libéré sous forme de HCl. La perte totale est 6,05 . 153,5 + 3,38 . 36,5 = 1 052 mg (mesurée 1043,5 mg). La source la plus probable de H est POCl₂ NH₂. En attribuant la perte de HCl à la réaction :

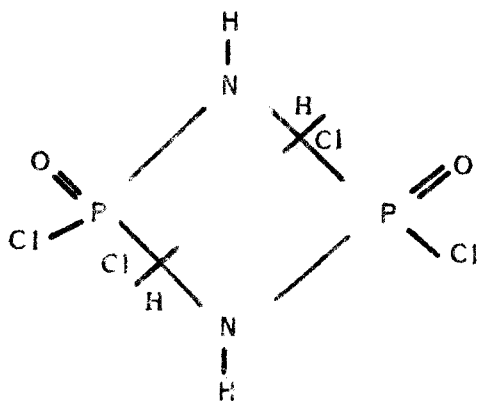


on en tire la conclusion que le produit initial contenait :



La formation de POCl₂ NH₂ pourrait s'interpréter par une lente réaction de cou-

pure



Alors que d'autres faits expérimentaux militent en faveur de la formation de POCl_2NH_2 , ce dernier bien que signalé n'a jamais été isolé.

L'interprétation que nous proposons ci-dessus, quoique très vraisemblable demeure pour le moment hypothétique.

II - HYDROLYSE

1°) PARTIE EXPERIMENTALE

$(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$ se dissout rapidement dans l'eau à 20°C sans élévation notable de température, mais en laissent un léger louche blanc qui disparaît par la suite.

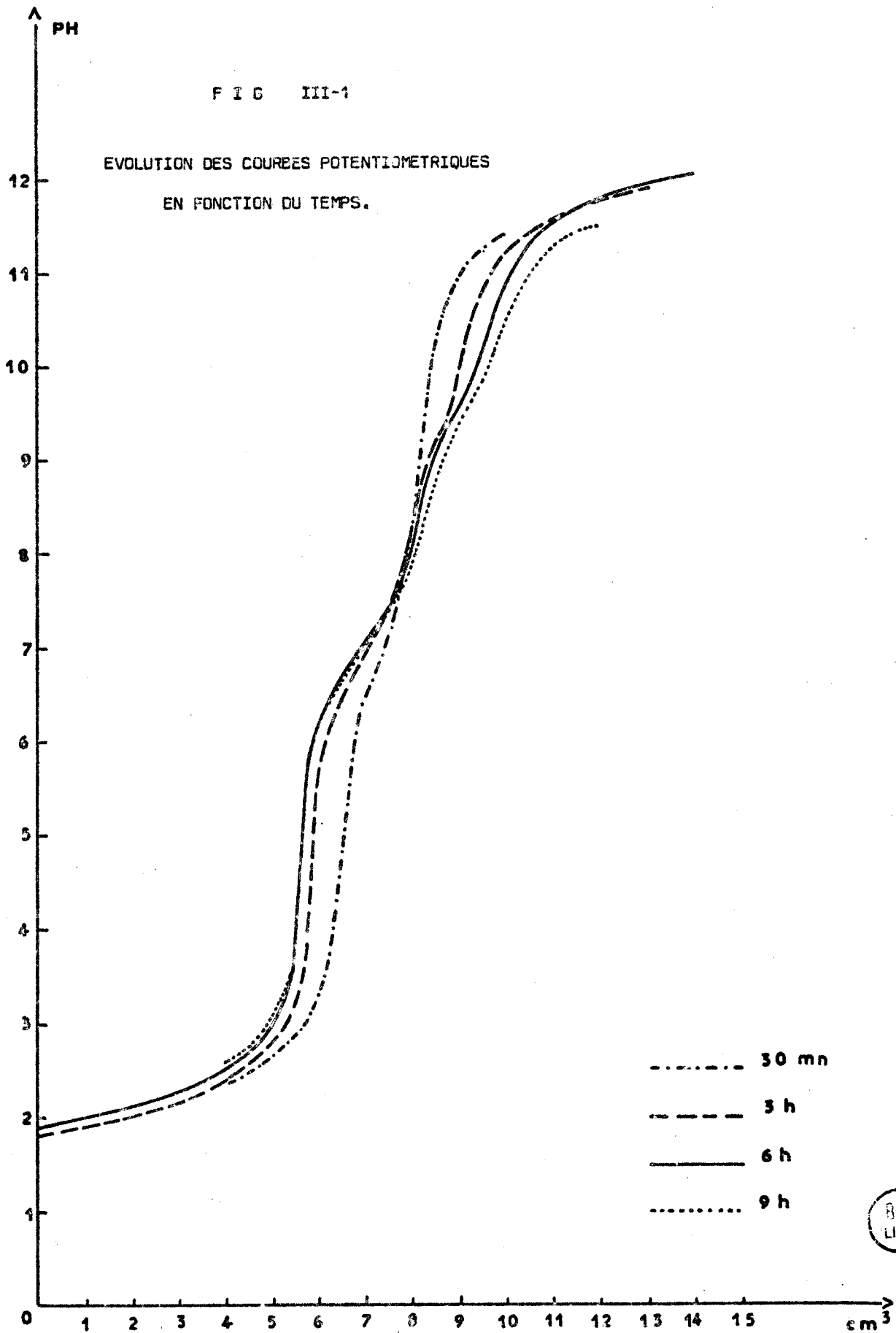
La courbe potentiométrique révèle deux sauts de pH.

Au premier saut, si l'on s'en tient à l'inflexion on titre de l'ordre de $9,5 \text{ H}^+$ par mole de dimère $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$.

Au deuxième saut, on dose au total 12 H^+ .

FIG III-1

EVOLUTION DES COURBES POTENTIOMETRIQUES
EN FONCTION DU TEMPS.



Lorsque l'hydrolyse est effectuée à 70°C, on constate en faisant des dosages en fonction du temps que la courbe potentiométrique reste superposable à celle faite à 20° pendant les 10 - 15 premières minutes. Au-delà de cette température les courbes se déforment (fig. III-1). Si l'abscisse du deuxième saut reste inchangée, celle correspondant au premier saut devient plus faible et un troisième saut apparaît dans le domaine de pH correspondant à la neutralisation de NH_4^+ .

Si l'on porte le nombre d'acidités fortes ramenées à 1 mole de dimère mis en solution en fonction du temps d'hydrolyse à 70°C, on obtient une courbe décroissante ($9,5 \text{ H}^+ \rightarrow 8 \text{ H}^+$) sensiblement linéaire et qui se termine par un palier atteint après 5 heures (fig. III-2).

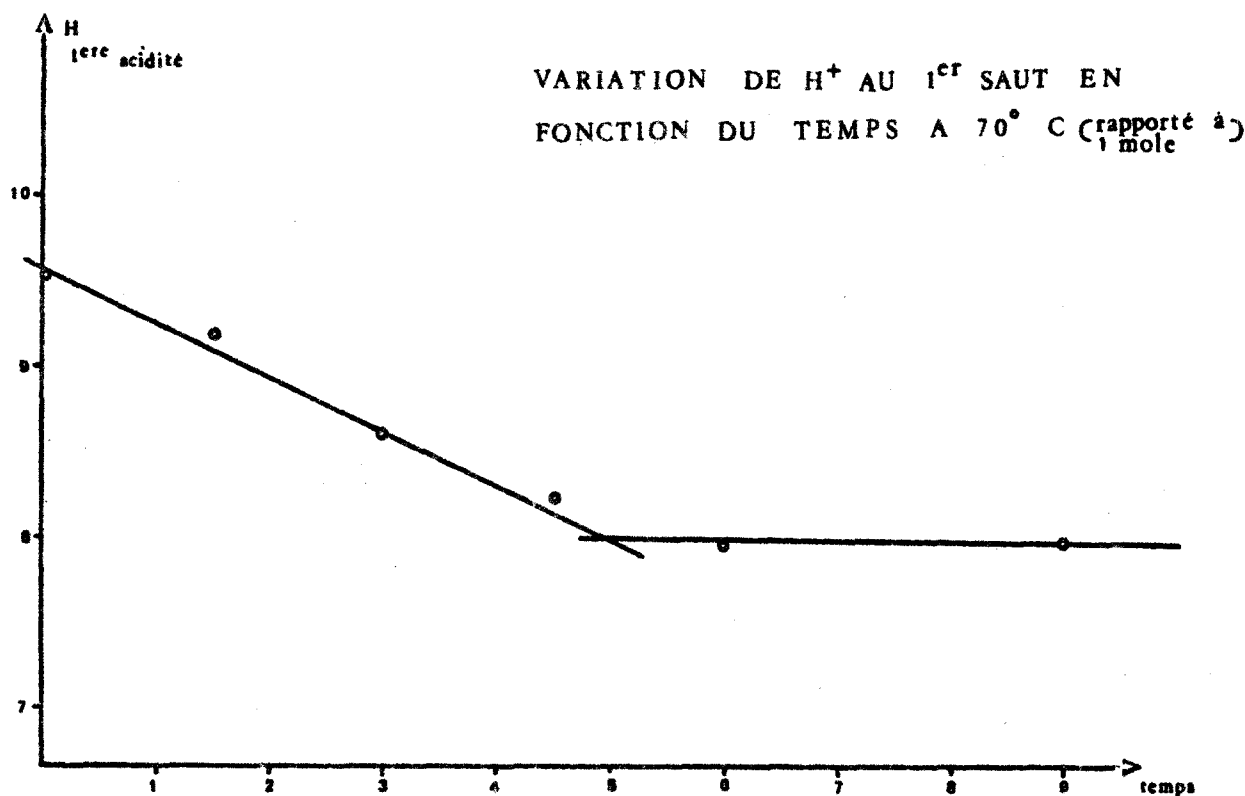
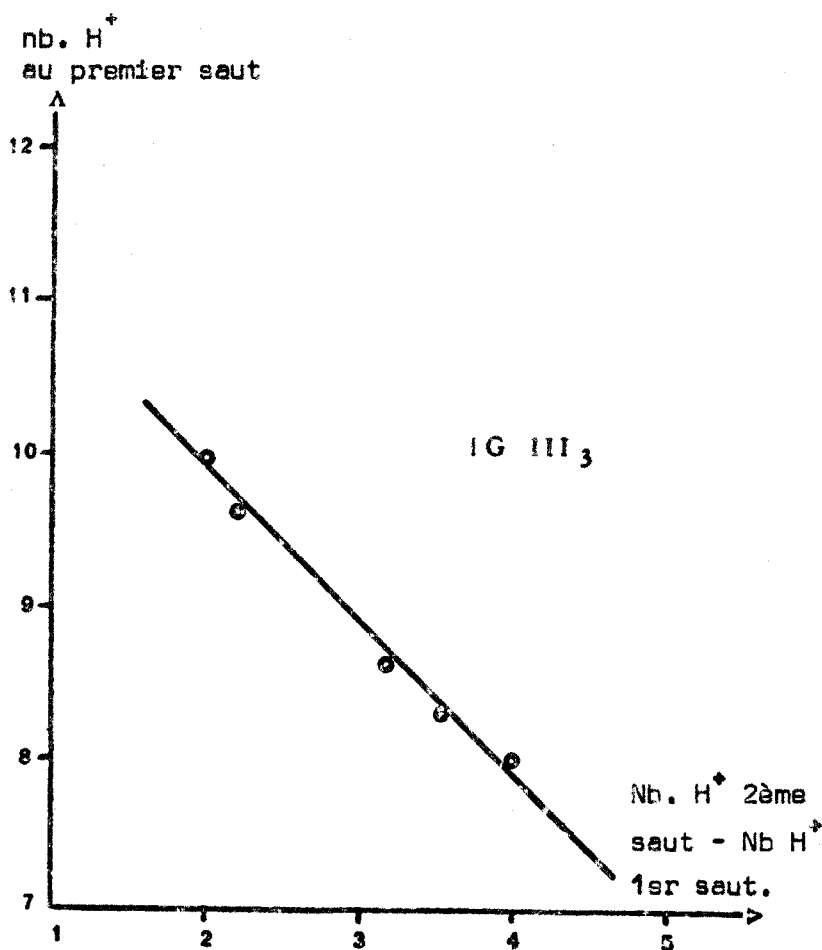


FIG III₂

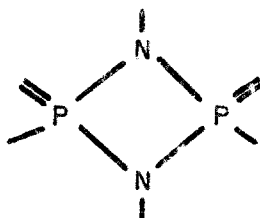


Nous avons aussi porté le nombre de H⁺ au premier saut, (mais en tenant compte d'une remarque qui sera faite dans la discussion) en fonction de la différence nombre de H⁺ au deuxième saut - nombre de H⁺ au premier saut, les mesures étant rapportées à la même concentration initiale. On obtient un segment de droite dont l'une des extrémités a pour ordonnée 10 et pour abscisse 2, l'autre pour ordonnée 8 et pour abscisse 4. (fig. III-3).

En vue de déterminer le seuil de température qui sépare les 2 types de comportements, nous avons effectué des hydrolyses de 10 en 10° à partir de l'ambiante pour des solutions de départ de concentration $5 \cdot 10^{-3}$ moles/l. Jusqu'à 60°C aucune réaction secondaire n'est apparue après 1 heure d'hydrolyse.

Enfin en ajoutant au produit d'hydrolyse à 20° et dont le pH est compris entre 1 et 2 une solution contenant Ba²⁺ on observe la formation d'un abondant précipité blanc.

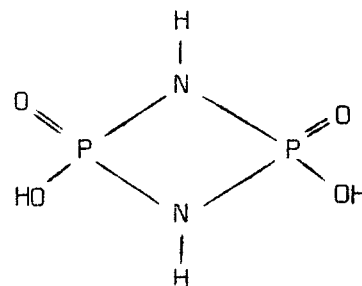
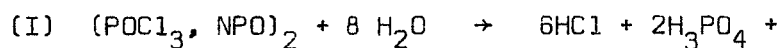
Ce précipité est filtré, lavé et séché au dessiccateur. Son spectre Infra-rouge présente les bandes caractéristiques du cycle.



2°) DISCUSSION

Lors de l'hydrolyse à froid on ne décèle jamais d'ammonium par le dosage potentiométrique. D'autre part puisque le sel de baryum a une structure de cyclodiphosphazane, l'acide dont il dérive a la même structure.

Enfin, le deuxième saut de pH peut être considéré comme caractéristique de la deuxième acidité de H_3PO_4 . Schématiquement le phénomène qui se produit à froid semble correctement décrit par la réaction



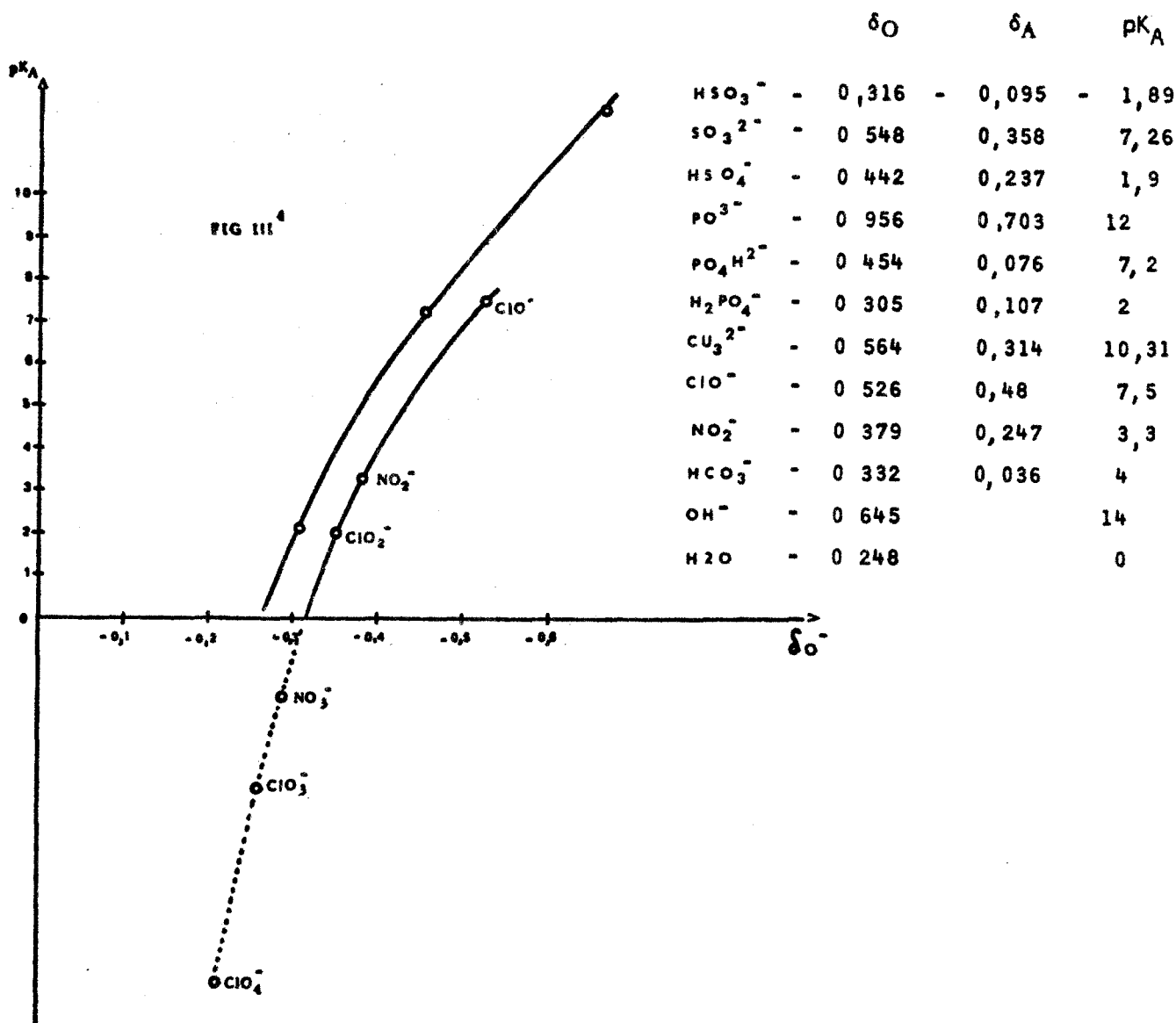
Au premier saut doivent donc apparaître les 6 acidités de HCl, la première acidité des 2 moles H_3PO_4 et une ou deux acidités pour le cycle suivant leur force.

C'est à ce stade que l'interprétation fine des courbes potentiométriques devient délicate puisque nous n'avons pas réussi encore à isoler l'acide cyclique dont les 2 pK nous demeurent par conséquent inconnus.

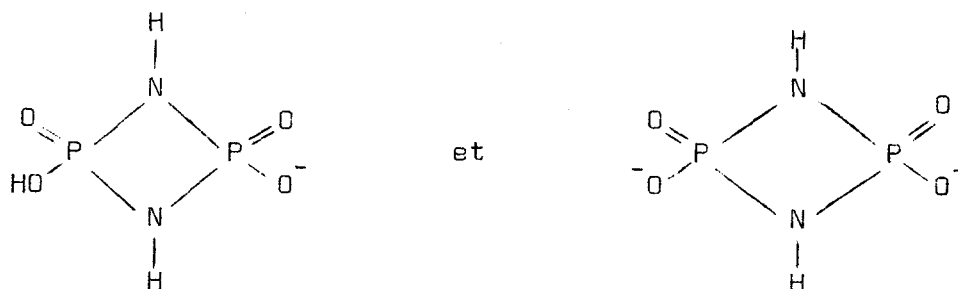
Nous avons alors cherché à en connaître la valeur approchée par une méthode semi-empirique dérivée des raisonnements de Sanderson. Ce dernier fait remarquer à propos des acides oxygénés du chlore que plus la charge partielle négative sur l'oxygène de l'anion augmente, plus l'acide correspondant est faible.

Nous avons essayé de transformer ce raisonnement qualitatif en loi empirique quantitative et observé par exemple qu'en relevant les pK_A (les valeurs négatives étant relevées sur des échelles absolues), des acides $HClO_x$ en fonction de δO^- on obtenait une courbe régulière sur laquelle se placent aussi HNO_2 avec une très bonne concordance, mais non les polyacides auxquels semblent correspondre chaque fois des courbes particulières.

Ainsi, lorsque l'on utilise ce mode de représentation pour H_3PO_4 on obtient la courbe représentée figure III-4 et qui est d'ailleurs sensiblement parallèle à celle des $HClO_x$.



Calculant ensuite les charges partielles δO^- pour les anions $[(NHPO_2)_2H]^-$ et $(NHPO_2)_2^{2-}$ soit :



nous avons interpolé les valeurs de pK_A de ces deux acides et avons trouvé pour la première acidité $pK_{A_1} \neq 1.5$ et pour la deuxième $pK_{A_2} \neq 4.8$.

Ce calcul dont les fondements théoriques restent incertains ne propose évidemment que des ordres de grandeur, la présence de NH dans la molécule pouvant introduire des perturbations. En utilisant ces deux valeurs, il est évident que la première acidité est dosée avec HCl et H_3PO_4 .

Pour la deuxième, on peut alors calculer que sa neutralisation serait totale pour peu que l'on ne prenne pas l'équivalence au point d'inflexion soit 4,8 mais à 5,8.

En admettant que les valeurs de pK_A trouvées ci-dessus sont exactes on trouve en effet qu'à $pH = 5,8$ on a dépassé l'équivalence $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ de 4% mais que par contre, on se trouve à 6% en dessous de celle de AH^- / A^{2-} en désignant par AH^- $(NHPO_2)_2 H^-$ et par A^{2-} $(NHPO_2)_2^{2-}$.

Compte tenu de ce résultat on consomme pour neutraliser HCl la première acidité de H_3PO_4 et les 2 acidités de l'acide dimère $10 H^+$ par mole initiale.

Si nous recalculons par le même procédé les pK de l'acide tétramétaphosphimique qui au lieu de correspondre au dimère cyclique $(\text{NHPO}_2\text{H})_2$ est constitué par un cycle à 4 motifs identiques soit $(\text{NHPO}_2\text{H})_4$, nous trouvons respectivement 0, 1,4 ; 3 et 4,4 . Le début de la courbe de neutralisation obtenue par STOKES (46) présente une très forte analogie avec la notre qui correspond à des acides de pK = 0 (HCl) 1,5 (AH₂) 2,1 (H₃PO₄) et 4,8 (AH⁻).

Compte tenu de ces résultats qui confirment l'équation (I) on peut dire que l'acide dimère que nous pouvons appeler dimétaphosphimique mais qu'il faudrait désigner par 1-3 dihydroxy oxo 2-4 dihydrogéné cyclophospha (V) azane possède une acidité presque forte et une acidité plus faible. L'hydrolyse complète à 70°C provoque la coupure du cycle et libère 2 moles de H₃PO₄ et 2 moles NH₃ soit en raison de l'acidité du milieu $2 \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2 \text{NH}_4^+$.

Dans ce cas le bilan total de la réaction se ramène donc à la formation de 6 HCl, de 2 H₃PO₄ et $2 \text{H}_2\text{PO}_4^-$ et 2NH_4^+ . Il est dès lors normal que l'acidité forte soit ramenée à 8 H⁺ par mole et que dans la deuxième partie on neutralise 4 H⁺ ce qui donne comme précédemment un total de 12 et fait que quelle que soit la température d'hydrolyse le deuxième saut est toujours détecté pour 12 H⁺, mais qu'en prolongeant la durée du chauffage on augmente la quantité de NH₄⁺ jusqu'à sa formation complète.

Les expériences d'hydrolyse, compliquées du fait de la composition des solutions, l'ont aussi été, au moins, pendant la première phase des travaux par la difficulté d'obtenir le 1-3 di(chlorooxo) 2-4 di(dichlorophosphoryl) cyclophospha (V) azane à l'état pur.

Nous avons vu en particulier, que si l'on prolonge la réaction de synthèse pendant plusieurs jours il se forme, en plus du dimère, vraisemblable-

ment POCl_2NH_2 qui correspond à l'amide de l'acide dichlorophosphorique, signalé à plusieurs reprises mais qui n'a jamais été isolé.

L'apparence du mélange reste la même que celle du produit pur - et seule l'analyse chimique ou spectroscopique en permet le contrôle.

Un certain nombre d'hydrolyses qui ne sont pas mentionnées ci-dessus ont été faites sur de tels mélanges et les résultats que nous avons pu en tirer peuvent être considérés comme des présomptions complémentaires de formation de POCl_2NH_2 qui seront à vérifier si l'on arrive à l'isoler. Il s'agit de l'acidité produite par hydrolyse de ce dernier.

En utilisant le même procédé que ci-dessus, nous avons déterminé les pK de l'acide $\text{PO}_3\text{H}_2\text{NH}_2$ inconnu. Les valeurs trouvées sont respectivement 2,9 et 7,2.

Or, si à partir de nos essais nous calculons la variation des H^+ dosés au premier saut en fonction du nombre de moles de POCl_2NH_2 pour une quantité constante de $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$ nous observons une relation linéaire. fig. III-5.

La pente de la droite est de 3, ce qui indique que par hydrolyse, on libère :

- . 3 acidités de pK inférieur à 4,6,
- . 2 acidités correspondent aux 2 HCl libérés, la
- . 3ème est donc la première acidité de $\text{PO}_3\text{H}_2\text{NH}_2$ résultat compatible avec celui déterminé ci-dessus.

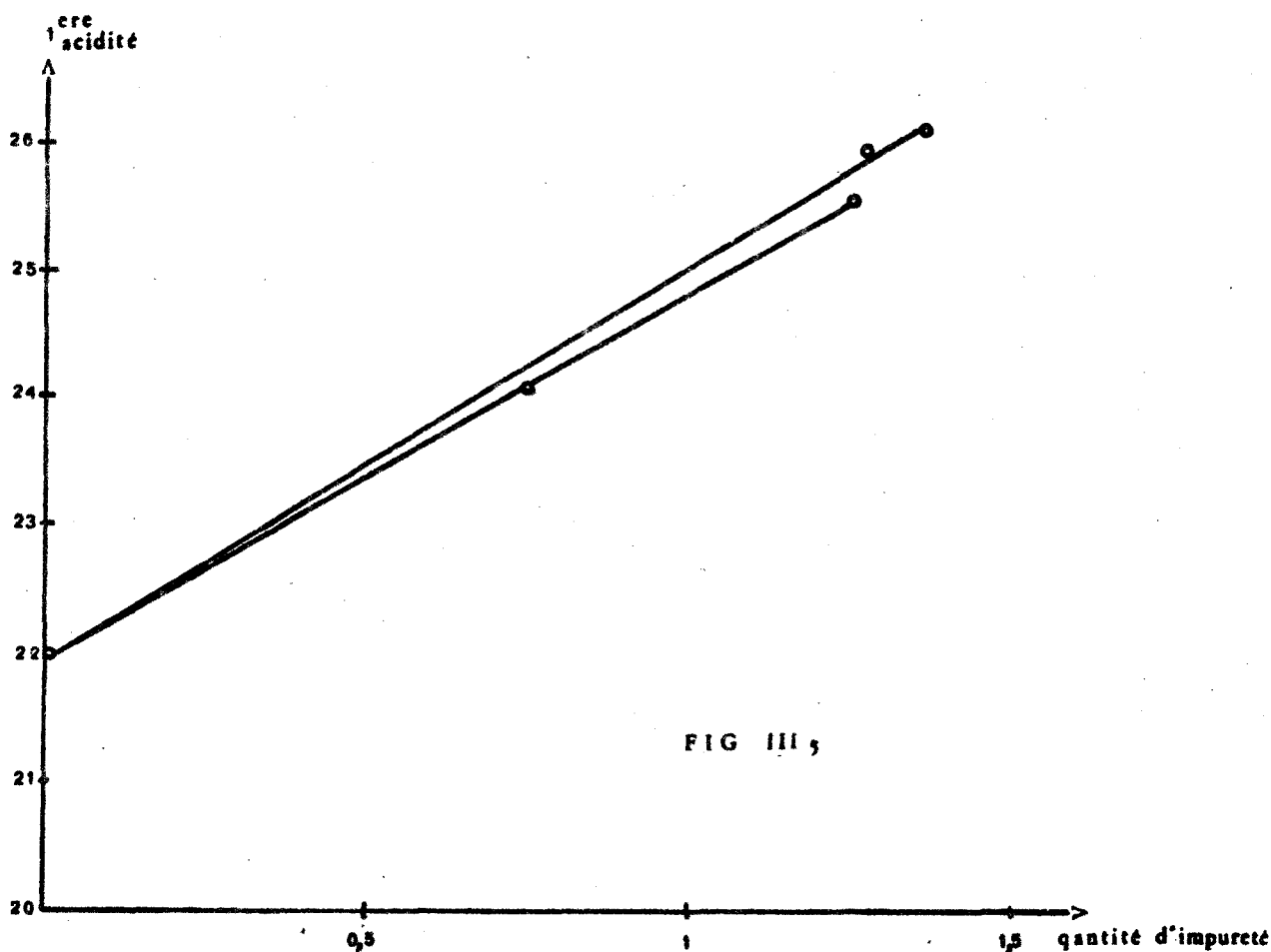


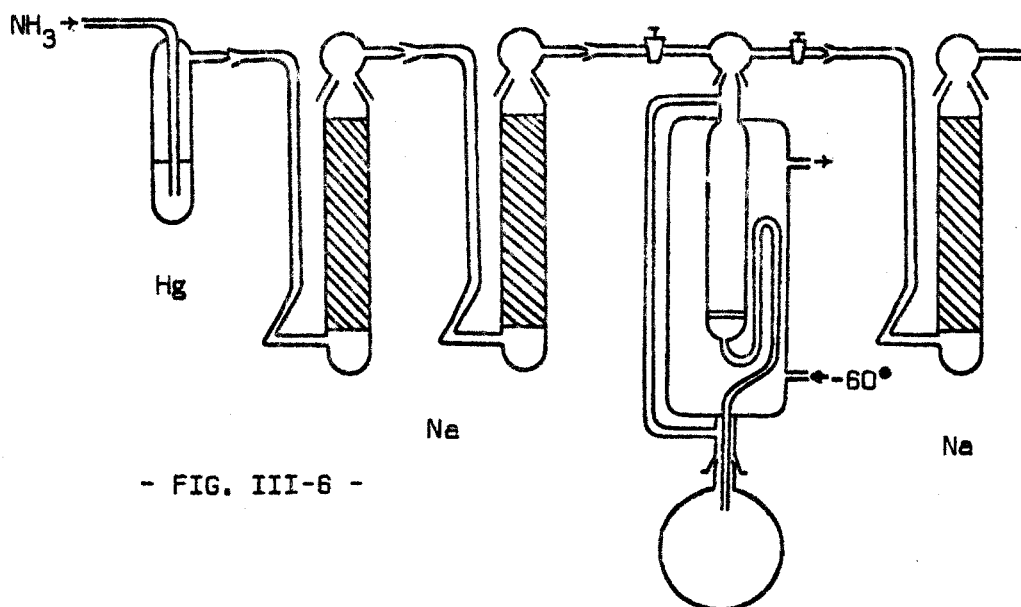
FIG III,

III - AMMONOLYSE DE $(POCl_3 \ NPO)_2$

Il n'est pas possible de faire réagir l'ammoniac gaz même dilué sur $(POCl_3 \ NPO)_2$. En effet sa viscosité élevée ne permet pas de faire passer les gaz à travers une plaque de verre fritté dans le liquide placé au dessus. D'autre part, si l'on se contente de faire passer l'ammoniac à la surface du liquide il se forme rapidement une croûte solide très dure qui empêche tout contact ultérieur.

BUS
LILLE

Nous avons donc condensé de l'ammoniac sur la plaque frittée (fig. III-6),



- FIG. III-6 -

et l'avons maintenu au voisinage de sa température de fusion. On ajoute alors par très petites fractions $(\text{POCl}_3\text{NF}_2)_2$ en défaut. La réaction est très violente malgré la basse température. La plaque frittée étant incorporée dans un montage d'extraction par la méthode SOXLETH on effectue un lavage en continu par l'ammoniac liquide pendant une durée qui va de 5 à 11 jours suivant l'essai.

Ensuite on récupère le solide et, après évaporation de l'ammoniac, le filtrat, en ayant soin d'éliminer dans chacun des cas NH_3 restant, sous pression réduite (10^{-1} mm), à température ambiante.

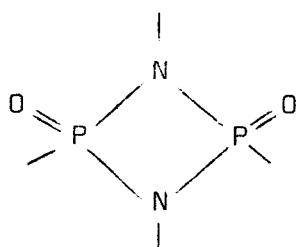
Les deux fractions sont alors dosées. Pour une expérience ayant duré 5 jours, les résultats rapportés à 1 g figurent dans le tableau suivant :

moles. 10^3 pour 1 g de produit insoluble		moles. 10^3 pour 1 g de produit soluble	
P	11,35	P	4,0
N	27,7	N	23,2
Cl	1,55	Cl	11,1

- TABLEAU III-2 -

On voit que, comparativement, la phase soluble contient par gramme environ 7 fois plus de chlore que la phase insoluble ce qui ne peut être attribué qu'à une élimination importante de NH_4Cl .

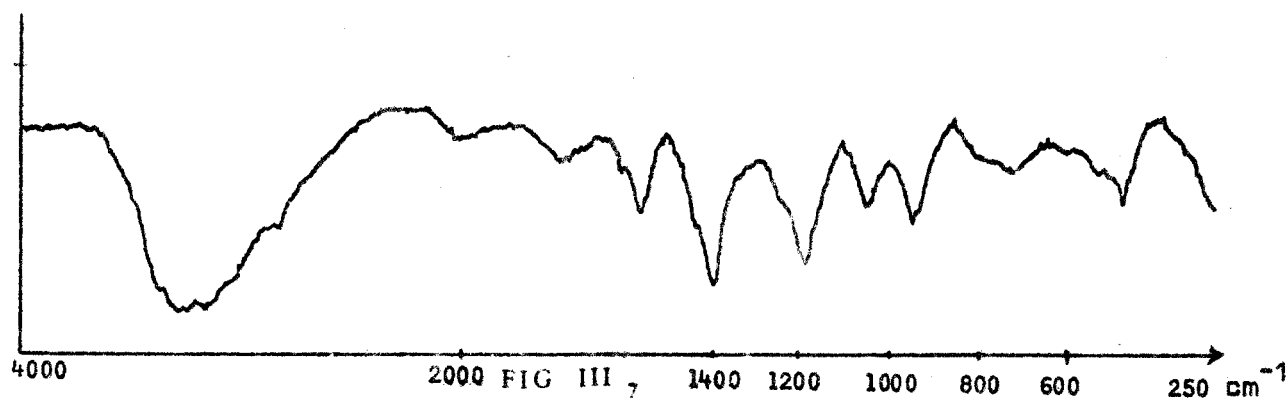
D'autre part, la présence dans le spectre infrarouge de l'insoluble des raies caractéristiques du motif



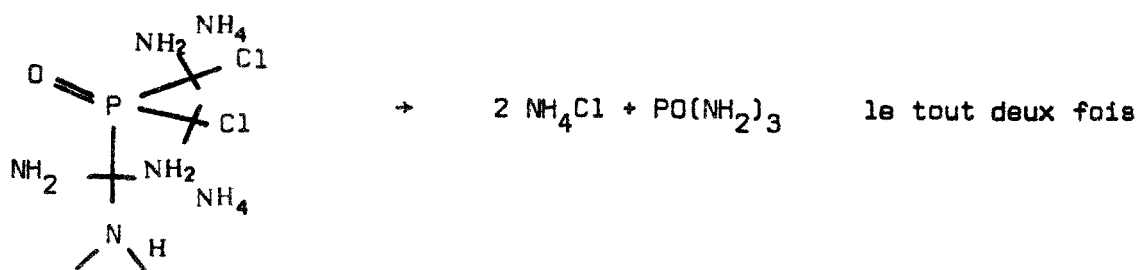
montrent qu'il est en partie constitué de tels cycles.

En ce qui concerne le filtrat, le spectre est sensiblement différent et correspond à celui d'un mélange $\text{PO}(\text{NH}_2)_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ obtenu par ailleurs par réaction de POCl_3 avec NH_3 liquide. (fig. III-7).

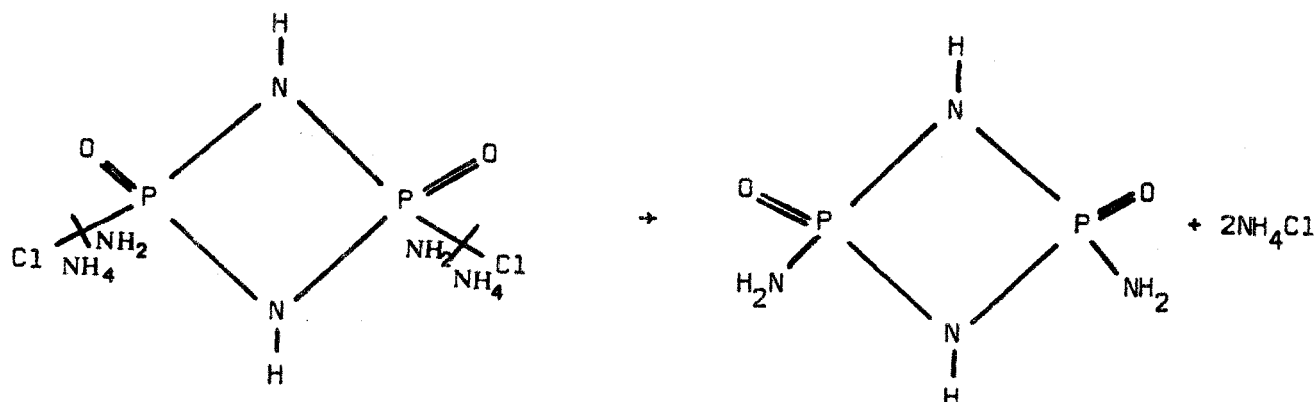
Transmission



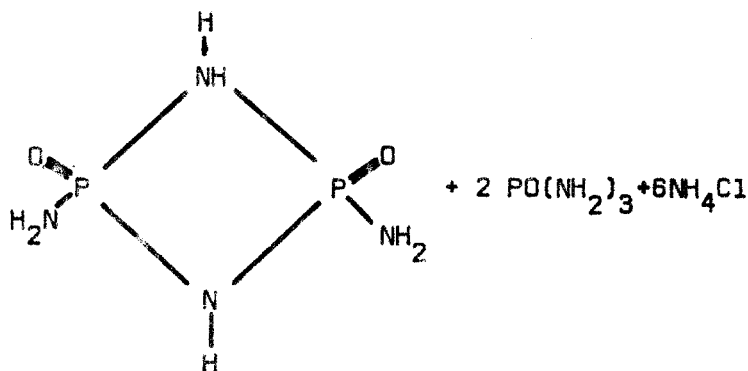
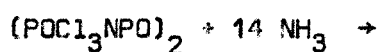
Compte tenu de ces résultats, l'hypothèse la plus logique consiste à admettre que comme dans le cas de l'hydrolyse, il se produit une coupure entre l'azote du cycle et le phosphore lié latéralement à l'azote avec en même temps substitution des chlores portés par le phosphore par NH_2 et formation de NH_4Cl soit :



et pour le cycle restant :



soit au total



En comptant dans chacune des phases le chlore comme chlorure d'ammonium le calcul donne les proportions suivantes de chacun des 3 constituants .

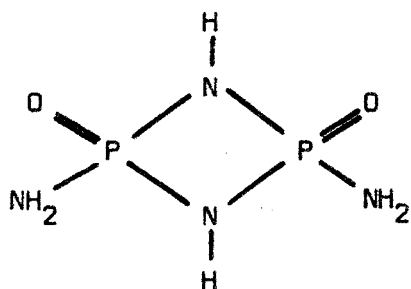
1 g insoluble		
Espèce	moles.10 ³	mg
(NH ₃ NPO) ₂	3,95	616,2
PO(NH ₂) ₃	3,45	327,7
NH ₄ Cl	1,55	82,9
BILAN		1026,8

1 g soluble		
Espèce	moles.10 ³	mg
(NH ₃ NPO) ₂	0	0
PO(NH ₂) ₃	4,1	389,5
NH ₄ Cl	11,1	593,8
BILAN		983,3



- T A B L E A U III-3 -

Le composé (NH₃NPO)₂ soit :



apparaît comme insoluble ou du moins comme très peu soluble dans NH₃ liquide alors que PO(NH₂)₃ se dissout lentement.

C'est pourquoi dans une autre série d'essais nous avons prolongé de 7 jours la durée du lavage espérant ainsi isoler $(\text{NH}_3\text{NPO})_2$.

De plus, nous avons tenté de faire un bilan de l'opération. En raison de la taille de l'appareillage qui interdit les pesées précises, il n'a été possible de la faire qu'approximativement par récupération aussi quantitative que possible des phases solubles et insolubles.

P et Cl étant des éléments fixes et ayant été dosés dans $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$ de départ, dont on connaît la masse, nous avons évalué les pertes lors de la récupération en faisant la somme de ces éléments dans le total soluble (8,9 g) + insoluble (4,47 g). Nous y retrouvons 76% du chlore et 80% du phosphore. A partir de ce résultat nous avons évalué l'ensemble des pertes à 20%.

	INSOLUBLE NH_3		SOLUBLE NH_3	
	pour 1 g moles $\cdot 10^3$	pour 4,47 g moles $\cdot 10^3$	pour 1 g moles $\cdot 10^3$	pour 8,9 g moles $\cdot 10^3$
ELEMENTS	P	11,77	3,26	29,01
	N	26,14	22,23	197,8
	Cl	0,171	12,89	114,7
EVALUATION	$(\text{NH}_3\text{NPO})_2$	3,67	0,22	1,96
	$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$	4,43	2,82	25,10
	NH_4Cl	0,171	12,89	114,7
	BILAN	1,0025	4,48	0,992

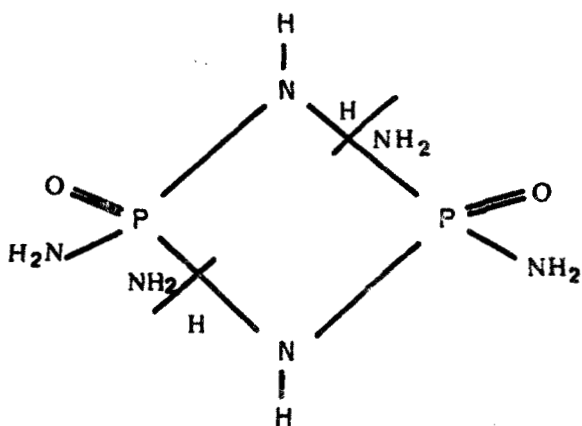
	Résultat brut moles $\times 10^3$ Soluble + Insoluble	résidu total = résultat brut - 1/0,8	Eléments dans le résidu to- tal moles . 10^3		Eléments dans le produit de départ moles $\cdot 10^3$
$(\text{NH}_3\text{NPO})_2$	18,36	22,95	P	102,02	101,5
$\text{PO}(\text{NH}_2)_3$	44,9	56,12	N	404,5	50,8
NH_4Cl	115,47	144,34	Cl	144,3	152
BILAN		16,634			

- TABLEAU III-5 -

Le tableau III-4 montre que le lavage élimine la quasi totalité du chlorure d'ammonium dont la quantité est 150 fois supérieure dans le filtrat. Par ailleurs l'ammoniac ne dissout pratiquement pas $(\text{NH}_3\text{PNO})_2$. Un lavage encore plus poussé devrait augmenter sa pureté encore que $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ se dissout peu.

Mais en examinant soigneusement les chiffres (tableau III-5) et sachant que l'on part de $25,4 \cdot 10^{-3}$ $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$ on s'aperçoit que l'on récupère seulement 22,95 $(\text{NH}_3\text{NPO})_2$ (- 2,45). Par contre alors que l'on devrait former 50,8 $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ on en obtient 56,12 soit un excès de 5,32.

Force est donc d'admettre qu'à la longue le cycle se coupe suivant :



et le défaut en cycles (-2,45) correspond sensiblement à l'augmentation de $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ 5,32 (au lieu de 4,90).

En raison de cette réaction et de la lente solubilisation de $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ nous n'avons pas poussé davantage la purification par l'ammoniac. Dernier point à relever : la fixation d'ammoniac totale peut se déduire du dernier tableau (III-5). Elle est de 353,7 moles soit 13,92 NH_3 par mole de $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$ alors qu'on devrait en fixer un peu plus que 14. Compte tenu des approximations faites et des erreurs d'analyse ce résultat est très satisfaisant.

Signalons enfin que les produits d'ammonolyse ne semblent subir aucune altération à l'air humide.

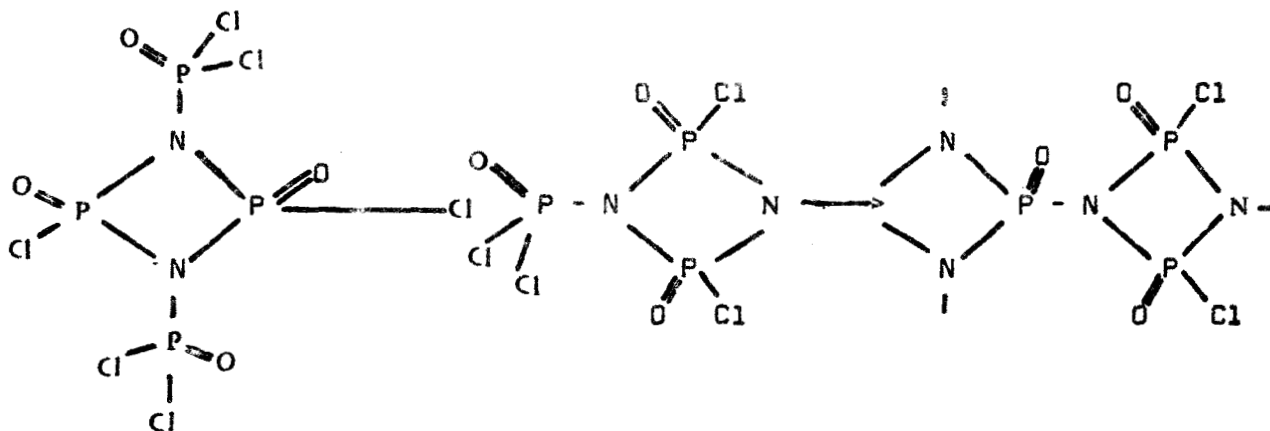
AMMONOLYSE D'UN PRODUIT POLYMERISE

L'ammonolyse a aussi été faite avec un produit légèrement polymérisé et correspondant à la formule $(\text{POCl}_3(\text{NPO})_{1,68})_n$. Les essais ont été peu nombreux mais les quelques résultats obtenus semblent devoir conduire à une conclusion qualitative intéressante quant à l'énergie des liaisons.

Ce polymère étant un solide il nous a été possible de le déposer sur une plaque frittée et de faire passer l'ammoniac gaz à travers le lit de solide, ce qui permet de déterminer l'augmentation de masse de façon précise.

L'exothermicité de la réaction nous a obligés de la modérer par immersion du réacteur dans un bain à 0°C . Lorsque l'on arrive à constance de poids, on constate que l'augmentation de masse est de 377,2 mg par g. de produit de départ. En ramenant à 1 $\text{POCl}_3(\text{NPO})_{1,68}$ ($M = 255,98$) on a ainsi fixation de 5,68 moles de NH_3 .

Comme la polycondensation se fait par élimination de POCl_3 on peut l'imaginer comme suit :



Cinq condensations de ce type donneraient un polymère linéaire de formule globale $6 \text{POCl}_3, 10 \text{NPO}$ soit $(\text{POCl}_3(\text{NPO})_{1,66})_6$.

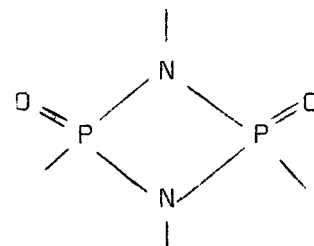
Si l'on imagine la coupure des POCl_2 latéraux et la substitution des atomes de chlore par NH_2 , il faudrait consommer pour $(\text{POCl}_3(\text{NPO})_{1,66})_6$, 42NH_3 soit 7NH_3 par motif.

Dans le cas inverse où la liaison $\text{N} - \text{P}$ subsisterait il ne faudrait que 6NH_3 .

Il faut donc retenir la deuxième hypothèse et admettre de plus que la réaction est incomplète. Cela n'est pas surprenant puisqu'elle est hétérogène et que le produit formé prend en masse.

Pour trancher entre les deux types de réaction nous nous basons sur le spectre IR. Celui-ci fait apparaître une raie vers 1400 cm^{-1} qui ne peut être attribuée qu'à NH_4^+ .

D'autre part les massifs caractéristiques du cycle



que l'on trouve dans le produit de départ vers 1300 , 970 et 490 cm^{-1} se retrouvent dans le résidu d'ammonolyse à 1220 , 930 et 500 cm^{-1} alors que la bande à 1050 cm^{-1} qui est une des raies caractéristiques de $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ n'apparaît pas ici.

Avec l'ammoniac gaz sur un produit partiellement polycondensé on n'obtient donc que la substitution des chlore à l'exclusion de la coupure N(cycle) - P (latéral).

Une autre fraction préalablement traitée par NH_3 gaz a été lavée pendant 7 jours par NH_3 liquide dans un appareil de SOXLETH . Le dosage du résidu insoluble, après lavage, donne les résultats suivants rapportés à 1g.

ELEMENTS	1 g insoluble moles . 10^3
P	11,88
N	25,61
Cl	0,262

- T A B L E A U III-6 -

L'extraction de l'élément chlore sous forme de NH_4Cl est presque complète. Deux questions peuvent alors se poser :

. L'ammoniac liquide coupe-t-il les liaisons N(cycle)-P(latéral) et d'autre part coupe-t-il les liaisons N - P entre deux cycles voisins ?

Etant partis de $(\text{POCl}_3(\text{NPO})_{1,68})_n$, ce qui correspond à un mélange



on calcule que la substitution des chlore seuls conduirait à la formule

$\left| \text{PO}(\text{NH}_2)_3 (\text{PON})_{1,68} \right|_n$. Si l'on admet en plus la coupure des phosphores latéraux on obtient la formule $\left| \text{PO}(\text{NH}_2)_3 \text{NH}_3, (\text{PON})_{1,68} \right|$.

Dans le premier cas, le rapport N/P serait :

4,68/2,68 soit 1,746

et dans le deuxième cas il correspondrait à

N/P = 5,68/2,68 soit 2,12.

En comptant le chlore comme NH_4Cl le rapport expérimental est :

25,348/11,88 = 2,13.

Cela signifie donc que l'ammonolyse par l'ammoniac liquide coupe les phosphores latéraux et que par contre à la précision expérimentale près les liaisons N-P entre les cycles restent intactes donc que la polymérisation se conserve.

Le bilan pondéral confirme le résultat précédent avec une erreur de l'ordre de 3%. Le résultat est le même si l'on admet en plus de la condensation linéaire des pontages entre chaînes voisines. Ceci nous laisse d'intéressantes possibilités d'hétérocondensations.

CHAPITRE IV

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Nous avons déjà été amenés à envisager le spectre I.R. du dimère $(POCl_3NPO)_2$ lors de sa caractérisation. La spectroscopie de vibration s'avère être une méthode de choix pour l'identification des groupements fonctionnels présents dans la molécule et la différentiation entre composés cycliques et linéaires. En effet, dans notre cas, un composé linéaire implique une structure du type phosphazène avec ou sans pont P-O-P alors que cyclique il est nécessairement du type phosphazane.

Les spectres Raman sont enregistrés, à l'aide d'un spectromètre CODERG T 800 équipé d'un laser à argon ionisé ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$). Un système de régulation de température au niveau de l'échantillon permet d'enregistrer les spectres entre 80 et 450°K. Les spectres infrarouges sont réalisés sur des spectromètres PERKIN ELMER 457 et 621. Dans ce cas l'échantillonnage est sous forme

- . Soit d'une suspension
- . Soit d'une solution
- . ou enfin, d'un pastillage dans KBr.

I - SPECTRES DE VIBRATION DE PCl_5NPO

Nous avons entrepris l'étude spectroscopique de ce composé à une époque où la structure du dimère n'était pas encore certaine, et où une forme linéaire de type phosphazène nous paraissait possible.

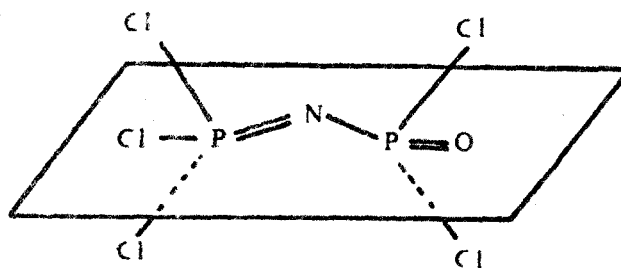
Dans cette hypothèse, PCl_5NPO devrait s'apparenter étroitement avec notre produit. Nous l'avons donc synthétisé suivant une méthode classique rappelée en annexe et en avons fait le spectre Raman. Comme il fond à 37° , on peut mesurer les taux de dépolarisation et atteindre facilement la structure de la molécule isolée.

1°) RESULTATS

Le spectre Raman à l'état fondu (40°C) comporte 21 raies (fig. IV-1) dont 8 dépolarisées et 13 polarisées, soit la totalité des $3n - 6$ modes attendus. Le tableau IV-1 rassemble les nombres d'onde observés en diffusion Raman et en absorption infrarouge en regard de ceux reportés par CLIPSHAM et Collaborateurs (37) pour ce composé et ceux de MANLEY et WILLIAMS (39) pour le polyphosphazène $(\text{NPCl}_2)_n$.

2°) SYMETRIE

Le seul élément de symétrie possible dans cette molécule est un plan Cl - P - N - P - O (fig. IV-2) Dans ce cas le groupe ponctuel de symétrie est C_s .



- FIG. IV-2 -

- TABLEAU IV-1 -

$Cl_3PNPOCl_2$			$(NPCl_2)_n$		MODIFICATIONS
I.R.(37)	Nos résultats		I.R.(39)	ATTRIBUTION (39)	PROPOSEES
	I.R	RAMAN			
		161 (dp)			
		178 (dp)	172	τ PCl_2	
		206 (dp)			
		225 (dp)	222		
		232 (p?)			
		262 (p)	262	δ PCl_2	
		268 (dp)			
		304 (p)			
			336	δ $PCl_2/\omega PCl_2$	
		354 (p?)			
		366 (P)	368	$v_s PCl_2/\omega PCl_2$	
		383 (dp)			
		393 (p)	397	v_s PCl_2	
		404 (p)			
		461 (p)	464	δ PNP	
477	482	475 (p)			
512			515	v_{as} PCl_2	
530	530	532 (dp)			
570	570	563 (dp)	565	v_{as} PCl_2	
597 } 615 }	620				
		670 (p)			
			745	δ NPN	exclu
772 } 784 }	785	788 (p)			v_s PNP
			872	δ NPN	exclu
974	975				
	1 050				
	1 200				
	1 225				
1 272	1 260	1 270 (p)	1 275	v_s P=N	v_s P = 0
1 360	1 350	1 318 (p)	1 304	$v_p^s = N+pPCl_2$	v_{as}^s PNP
	1 550				
	1 800				
	2 125				



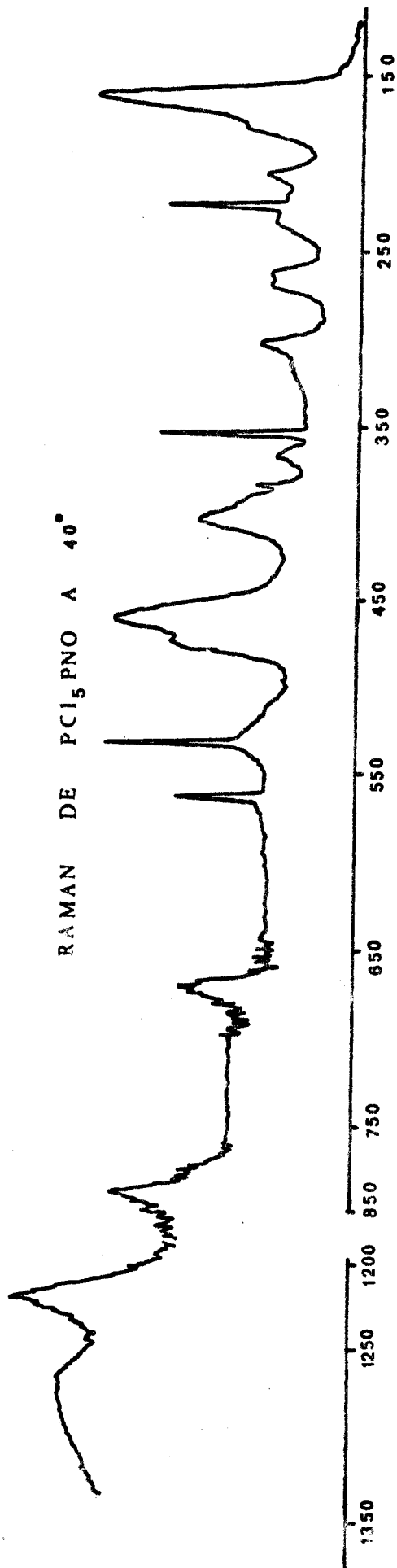


FIG IV, 1



Le dénombrement prévoit alors 13 A' polarisées et 8 A'' dépolarisées. Les résultats confirment bien cette hypothèse car un groupe C_1 conduirait à 21 raies toutes polarisées.

3°) DISCUSSION

Nous n'avons relevé dans la littérature qu'un article concernant le spectre I.R. de PCl_5 NPO limité au domaine spectral 4000 - 400 cm^{-1} (37). Or nous constatons que la plus grande partie du spectre de vibration se situe dans la région inférieure à 400 cm^{-1} . C'est pourquoi l'attribution proposée par ces auteurs nous semble incertaine. Parmi les nombreux travaux concernant plus généralement les phosphazènes l'étude spectroscopique de $(NPCl_2)_n$ réalisée par MANLEY et WILLIAMS (39) nous paraît la plus complète car, étendue à l'I.R. lointain, elle nous donne de plus l'attribution des basses fréquences. Dans le tableau IV-1 où sont reportés leurs résultats nous avons fait abstraction des nombres d'onde qu'ils assignent à des combinaisons. La concordance avec nos données Raman est alors excellente si l'on excepte bien entendu les raies à 745 et 872 cm^{-1} attribuées à la déformation du pont NPN qui n'existe pas dans PCl_5 PNO. Notre seul point de désaccord concerne l'indexation à 1275 cm^{-1} de la vibration d'élongation symétrique de la liaison P = N. En effet, nous observons une raie à 1318 cm^{-1} , qui pourrait être attribuée à la liaison P = O, si les travaux sur le même composé ou l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre (37) ne révélait pas la disparition de la fréquence à 1272 cm^{-1} . De ce fait, cette dernière ne peut concerner que la liaison P = O. D'autre part, nous pensons que le formalisme qui consiste à juxtaposer une liaison double et une liaison simple n'est pas valable si l'on cherche à caractériser le pont P = N - P.

Il faut plutôt considérer le groupement PNP dans son ensemble qui possède les elongations symétrique et antisymétrique. C'est la raison pour laquelle nous proposons d'attribuer au pont PNP les nombres d'onde suivants :

δ	PNP	461	cm^{-1}
ν_s	(PN)	788	cm^{-1}
ν_{as}	(PN)	1 318	cm^{-1}

Une étude plus complète est en cours . Elle concerne en particulier l'étude radiocristallographique et le spectre Raman du monocristal. Comme elle sort du cadre de ce travail et que les résultats ci-dessus sont plus que suffisants pour les comparer à ceux obtenus pour le dimère nous nous en tiendrons à ces données.

II - SPECTRES DE VIBRATION DU DIMERE : $(\text{POC})_3\text{NPO})_2$

1°) RESULTATS

Si la réalisation du spectre I.R. ne pose aucun problème d'échantillonnage (une goutte du liquide visqueux entre 2 fenêtres de KBr, AgCl ou de polyéthylène) il n'en est pas de même en diffusion RAMAN où le composé présente à l'état pur une très forte fluorescence qui rend impossible tout enregistrement.

Des essais, sous différents rayonnements excitateurs se sont révélés

infructueux. Il semble qu'il ne s'agisse pas d'une fluorescence intrinsèque mais plutôt d'une impureté en faible concentration contenue dans POCl_3 servant à la préparation. En effet, des spectres effectués au cours de l'évaporation sous vide de ce solvant, montrent que la fluorescence n'apparaît qu'à la fin de l'opération, au moment même où une coloration jaunâtre apparaît. Le fait que le produit soit insoluble dans les solvants utilisés généralement en spectroscopie nous a contraint à réaliser les enregistrements en solution dans POCl_3 , après avoir recherché la concentration optimale. Ces conditions ne sont évidemment pas idéales.

Nous avons utilisé différentes résolutions suivant le domaine spectral, afin que dans la région des raies intenses du solvant, celles du composé ne soient pas dissimulées (fig. IV-3).

Dans les zones non perturbées par POCl_3 nous pouvons par contre utiliser des fentes plus larges pour mettre en évidence plus nettement des bandes peu intenses. Les nombres d'onde observés sont reportés dans le tableau IV-2.

I . R.	RAMAN
-	165
235	246
-	363
394	406
-	426
440	459
500	509
544	559
562	-
603	-
-	668
702	715
770	-
970	-
1 225	-
1 265	-
1 305	1 318

- T A B L E A U -

- IV-2 -

SPECTRE RAMAN DE $(\text{POCl}_3\text{PNO})_2$ DANS POCl_3

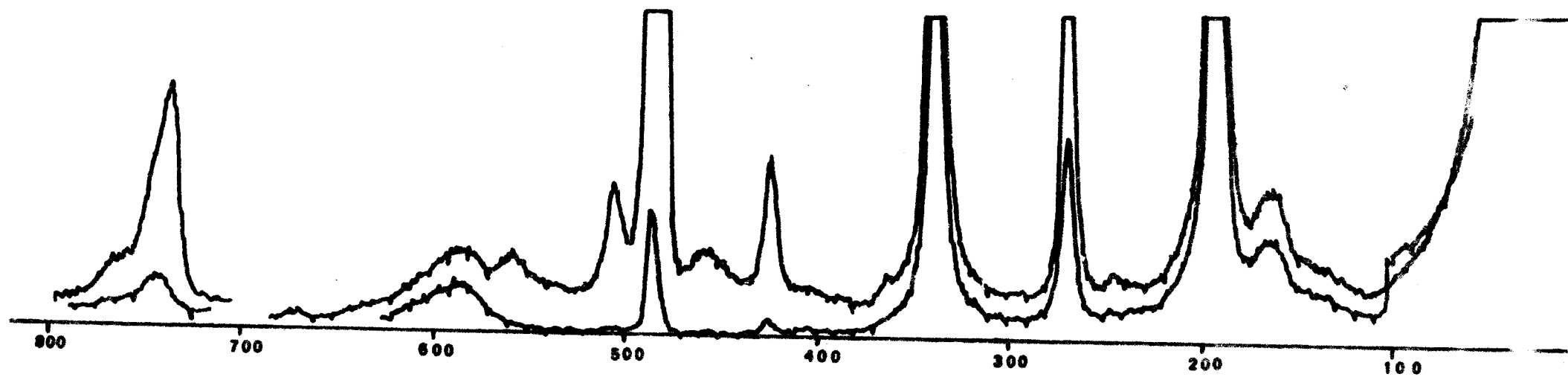


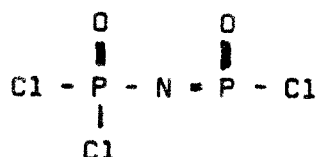
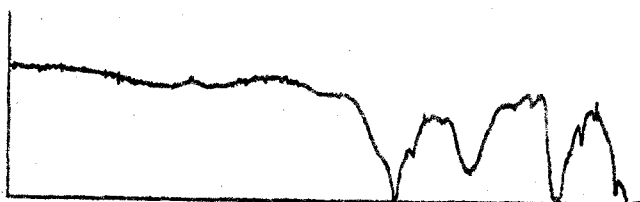
FIG IV₃



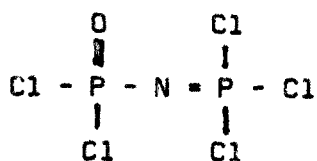
2°) ETUDE COMPARATIVE ET DISCUSSION

a) Rejet des structures du type phosphazène

L'examen des formules pseudo développées de PCl_5NPO et de notre produit sous la forme linéaire "a" (fig. IV-4) suppose une concordance quasi parfaite entre les deux spectres.

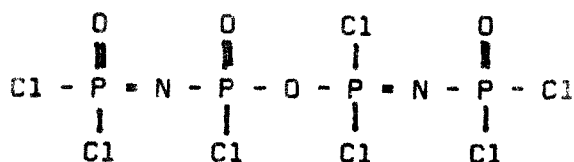


(a)



(a')

- FIG IV-4 -



(b)

Leur simple comparaison (fig. IV-4) élimine immédiatement cette formulation, en particulier la raie très intense à 785 cm^{-1} dans le composé "a'" que nous avons attribué précédemment à $\nu_s \text{ PNP}$ dans le groupement $\text{P} = \text{N} - \text{P}$ ouvert est absente dans le spectre du dimère. Par contre la raie intense à 970 cm^{-1} pourrait être un argument en faveur d'un phosphazène de type "b" puisque la présence du pont $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ entraîne nécessairement une bande dans la région $900 - 1025 \text{ cm}^{-1}$ (47) (48). Cependant, ce domaine est également caractéristique du

motif P - N - P dans les cycles $(PN)_2$. La forme "b" ne peut donc être retenue que si toutes les fréquences du squelette P = N - P sont observées et en particulier une forte absorption dans la zone $745 - 820 \text{ cm}^{-1}$. L'examen du tableau IV-2 montre qu'il n'en est rien, ce qui exclut là encore la structure phosphazène.

b) Analogies entre le dimère et quelques cyclophosphazanes à 4 chaînons.

Le 1-3 di(chlorooxo) 2-4 di(dichlorophosphoryl) cyclodiphospha (V) azane est à l'heure actuelle le seul diphosphazane cyclique entièrement minéral. Il présente l'intérêt de ne pas comporter de groupement P - R ou P - O - R dont certaines fréquences interfèrent avec celles de l'hétérocycle à 4 chaînons. Nous avons relevé dans la littérature des études spectroscopiques sur des cycles $(PN)_2$ dont les substituants sont assez proches du nôtre. Le tableau IV-3 rassemble les données sur $(CH_3NPCl_3)_2$ (10) (49) (50) et sur $(CH_3NPOCl)_2$ (16). Pour faciliter la comparaison entre les différents auteurs nous avons fait abstraction des fréquences qu'ils attribuent sans ambiguïté aux groupements CH_3 et N - CH_3 . Nous constatons alors que à part la raie à 970 cm^{-1} que nous observons intense dans le spectre IR toutes les autres ont au moins été citées une fois dans les références du tableau IV-3. En particulier la concordance est remarquable en ce qui concerne les basses fréquences et les massifs situés vers $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ et $1200 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Nous verrons lors de la discussion qu'ils sont caractéristiques du cycle $(PN)_2$.

3°) Attribution

1) Symétrie

Dans la mesure où le cycle $(PN)_2$ est plan nous avons la possibilité d'avoir

Nos résultats		(PCl ₃ NCH ₃) ₂					(POCl ₃ NCH ₃) ₂
		C H A P M A N		Y A G U P S K Y	G O U B E A U		H A Z E L D I N E
		I.R.	Ramen	Ramen	I.R.	I.R.	Ramen
-	-	-	-	62	-	-	-
-	-	-	-	122	-	-	-
-	165	-	-	175	-	-	-
-	-	-	-	212	-	-	-
235	246	240	-	-	-	-	-
-	-	-	-	275	-	-	-
-	-	268	-	-	268	-	-
-	-	-	-	288	-	-	-
-	363	352	-	336	352	-	-
394	-	-	-	391	-	-	-
-	406	412	-	400	412	-	-
-	426	-	434	429	-	430	-
440	459	458	-	-	458	-	465
500	509	-	-	-	-	-	491
544	559	544	-	-	544	-	535
562	-	-	575	576	-	576	563
-	-	-	-	-	-	-	588
603	-	-	-	-	-	-	597
-	668	-	658	660	-	662	654
702	715	-	700	700	-	699	679
-	-	-	747	747	-	-	-
770	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	847	847	-	850	852
970	-	-	-	925	-	-	913
-	-	-	-	-	-	-	1 050
1 225	-	-	1 210	1 210	-	1 213	-
1 265	-	-	-	-	-	-	-
1 305	1 318	-	-	1 289	-	1 288	1 290
-	-	-	-	-	-	-	1 316

BHS
LILLE

- T A B L E A U IV-3 -

les isomères cis et trans suivant les positions des groupements POCl_2 par rapport à ce plan.

D'autre part, les atomes d'oxygène et de chlore des groupements POCl peuvent aussi se placer en cis ou en trans, ce qui nous donne quatre configurations : cis-cis, cis-trans, trans-cis et trans-trans dont les groupes moléculaires sont respectivement C_{2v} , C_s , C_s , C_i . Le dénombrement dans chaque cas est reporté dans le tableau IV-4.

Cis-Cis C_{2v}		Cis-Trans C_s		Trans-Cis C_s		Trans-Trans C_i
14 A_1	IR,R	24 A'	IR,R	24 A'	IR,R	21 A_g (R)
8 A_2	R	18 A''	IR,R	18 A''	IR,R	21 A_u (IR)
10 B_1	IR,R					
10 B_2						

- T A B L E A U IV-4 -

Il convient tout d'abord de remarquer que nous n'observons pas les $3n-6 = 42$ raies attendues ce qui était prévisible étant donné les faibles écarts devant exister entre certains nombres d'onde. Cependant, la comparaison du tableau théorique IV-4 avec nos résultats exclut un certain nombre d'hypothèses. Le groupe C_s peut être écarté puisqu'il n'impose que des coïncidences entre l'infrarouge et le Raman. Le groupe C_i dont la règle de mutuelle exclusion entraîne 0 coïncidence est également incompatible. Seule une forme privilégiée de symétrie C_{2v} peut être retenue. Néanmoins l'examen d'un modèle moléculaire re-

présentant cette dernière montre qu'elle ne respecte pas le principe de l'énergie minimum puisqu'il doit exister une forte répulsion entre les oxygènes des deux groupements phosphoryles se trouvant à faible distance.

L'ensemble de ces considérations nous amène à supposer une répartition statistique des différentes configurations ou vraisemblablement prédominent les formes trans-cis et trans-trans qui minimisent ces énergies de répulsion.

L'évolution des spectres en fonction de la température pourraient mettre en évidence des conformations privilégiées. Cette étude n'a pu être réalisée étant donné qu'elle nécessite l'utilisation d'un solvant à bas point de congélation.

2) Analyse des groupements vibrants

Devant l'impossibilité de fixer à priori un groupe de symétrie bien déterminé pour la molécule isolée, nous admettons que les spectres enregistrés ne reflètent qu'un "modèle moyen" que nous interprétons à l'aide du concept de fréquences de groupe. Pour cela nous décomposons la molécule en groupements vibrants soit :

- POCl_2
- POCl
- cycle $(\text{PN})_2$

a) . Domaine de vibration des groupements POCl_2 et POCl

Il n'est pas possible de différencier la liaison $\text{P} = \text{O}$ dans les groupements POCl_2 et POCl . Nous attribuons à l'élongation de cette liaison les fréquences 1305 cm^{-1} (IR) et 1318 cm^{-1} (Raman) . Pour cela nous nous basons sur l'évolution des spectres que nous avons enregistrés pour différentes con-

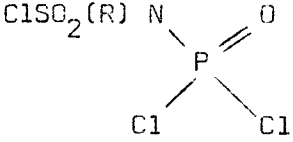
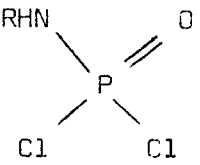
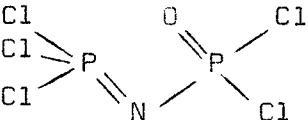
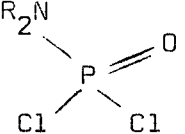
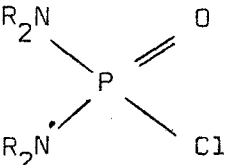
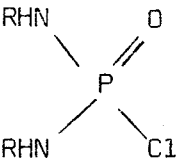
centrations en POCl_3 . En effet, en présence d'un excès de ce solvant dans lequel existe également la liaison $\text{P} = \text{O}$ nous n'observons qu'une raie centrée vers 1310 cm^{-1} . Par contre, pour des solutions moins concentrées, nous voyons apparaître un épaulement à 1225 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec la dilution pour finalement redonner un massif non résolu. Nous en déduisons que cette raie est imputable à la liaison $\text{P} - \text{N}$ comme nous le verrons plus loin. Il est intéressant de remarquer que lorsque des substituants organiques sont liés aux atomes d'azote du cycle, la fréquence de liaison $\text{P} - \text{N}$ est supérieure à celle de la liaison $\text{P} = \text{O}$. La présence d'un groupement POCl_2 beaucoup plus électronégatif peut expliquer cette inversion. En ce qui concerne la liaison $\text{P} - \text{Cl}$ nous pouvons différencier POCl_2 et POCl comme le montre le tableau IV-5 pour un certain nombre de composés comportant l'un ou l'autre de ces motifs liés à un ou deux atomes d'azote (51).

Nous constatons que le nombre d'onde caractéristique de P-Cl dans POCl est situé généralement vers 510 cm^{-1} alors que les vibrations de valence symétrique et antisymétrique dans POCl_2 sont assignés dans la région $530 - 605$ avec $\nu_{\text{as}} > \nu_{\text{s}}$.

Si l'on fait abstraction de la raie à 500 cm^{-1} qui est imputable au cycle, il subsiste 3 fréquences à $544, 562, 603 \text{ cm}^{-1}$ que nous attribuons respectivement à $\nu_{\text{P-Cl}}$ (POCl), ν_{s} et ν_{as} ($-\text{POCl}_2$).

b) . Domaine de vibration du cycle $(\text{PN})_2$

Le cycle $(\text{PN})_2$ peut être décomposé en groupements PNP et NPN qui doivent être caractérisés par 3 modes de vibration :

COMPOSE	FREQUENCES P - Cl	
	Symétrique	Antisymétrique
$\text{ClSO}_2(\text{R})\text{N}$ 	580 - 600	770 ?
	530	597
$\text{MeN-N (P(O)Cl}_2)_2$	550	605
	567	598
	511-559	555-597
	500-525	
	514	



. les élongations symétrique et antisymétrique ν_s et ν_{as} et la déformation angulaire δ , avec le plus souvent $\delta < \nu_s < \nu_{as}$.

Cependant, étant donné que les spectres sont constitués par des massifs larges, il n'est pas possible de différencier PNP et NPN. Nous avons enregistré les spectres IR à différents stades de la décomposition thermique qui comme nous l'avons vu dans les chapitre II et III se fait par accolement de cycles avec pour terme limite le polymère $(\text{PNO})_n$. La totalité des spectres présente 3 fortes absorptions dans les régions $1250 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, $950-1050 \text{ cm}^{-1}$ et 500 cm^{-1} .

D'autre part, ces dernières constituent à elles seules le spectre des termes très condensés et de $(\text{PNO})_n$.

Le spectre du dimère pur fait déjà apparaître des massifs larges. Par contre la résolution est meilleure s'il subsiste un léger excès de POCl_3 . C'est dans ce cas que nous avons obtenu le spectre de la figure II-4 page 30 qui est comparé à celui de $(\text{PNO})_n$.

Le premier massif se décompose dans le dimère en trois raies ($1225 - 1265 - 1305 \text{ cm}^{-1}$). Le nombre d'onde à 1265 cm^{-1} non observé pour d'autres cycles $(\text{PN})_2$ (tableau IV-3) peut être due à la combinaison $562 + 702 \text{ cm}^{-1}$.

Nous avons déjà distingué les deux autres composantes. Nous pouvons maintenant préciser que la raie à 1225 cm^{-1} caractérise l'élongation antisymétrique du pont PNP du cycle.

En ce qui concerne le massif centré à 970 cm^{-1} nous l'attribuons à l'élongation symétrique PN. Il convient de remarquer que ce mode est tantôt signalé vers 850 cm^{-1} (16) plus généralement dans la région $885 - 985 \text{ cm}^{-1}$ (40) ou même pour des fréquences beaucoup plus basses, la raie vers 900 cm^{-1} étant alors affectée à ν_{as} (41)

Enfin, le dernier massif vers 500 cm^{-1} ne peut résulter que de la déformation angulaire PNP. En résumé nous pouvons retenir trois régions caractéristiques du cycle $(\text{PN})_2$:

soit : $1250 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, $950 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ et 500 cm^{-1} .

Nous pensons ainsi avoir apporté une contribution qui clarifie les données souvent contradictoires de la littérature. Cette confusion peut s'expliquer par la présence de substituants organiques et en particulier les liaisons P-C et N-C qui rendent les spectres beaucoup plus complexes. D'autre part l'évolution continue des enregistrements allant du dimère vers des produits de plus en plus condensés ayant pour limite $(\text{PNO})_n$ nous suggère la présence dans ce dernier de motifs cycliques à 4 chaînons. Cette hypothèse est d'autant plus intéressante que la structure de ce composé amorphe est inconnue.

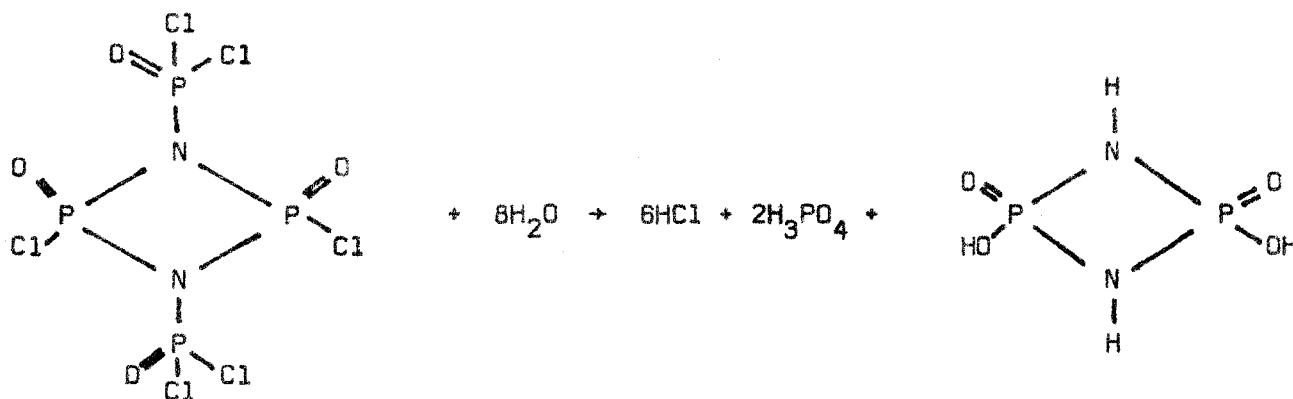
RESUME ET CONCLUSION

Après avoir passé en revue les très nombreux travaux déjà effectués sur les oligomères à liaison P-N nous avons mis au point la synthèse d'un hétérocycle entièrement minéral que nous avons caractérisé comme étant le 1-3 di(chlorooxo) 2-4 di(dichlorophosphoryl) cyclodiphospha (V) azane représenté en abrégé par la formule $(POCl_3 NPO)_2$.

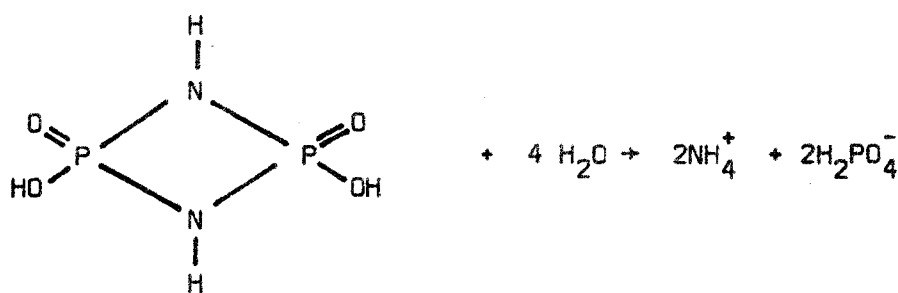
Les conditions de préparation sont rigoureuses si l'on veut éviter la formation d'une impureté qui est vraisemblablement $POCl_2NH_2$. La transition vitreuse de $(POCl_3 NPO)_2$ a été déterminée. La thermolyse du produit pur conduit à une condensation progressive avec élimination de $POCl_3$ seul pour aboutir vers $900^\circ C$ à la formation du polymère connu $(NPO)_n$ sans que l'on puisse isoler d'intermédiaire correspondant à une formule stoechiométrique.

Lorsque les échantillons sont impurs la thermolyse, libère en plus de $POCl_3$, HCl ce qui peut confirmer la nature de l'impureté : $POCl_2NH_2$.

La réaction d'hydrolyse à température ordinaire forme par mole de $(\text{POCl}_2\text{NPO})_2$ 6 moles de HCl , 2 moles de H_3PO_4 et 1 mole du diacide cyclique $(\text{NHPO}_2\text{H})_2$ dont nous avons déterminé approximativement les deux pK_A et qui forme un sel de baryum insoluble :

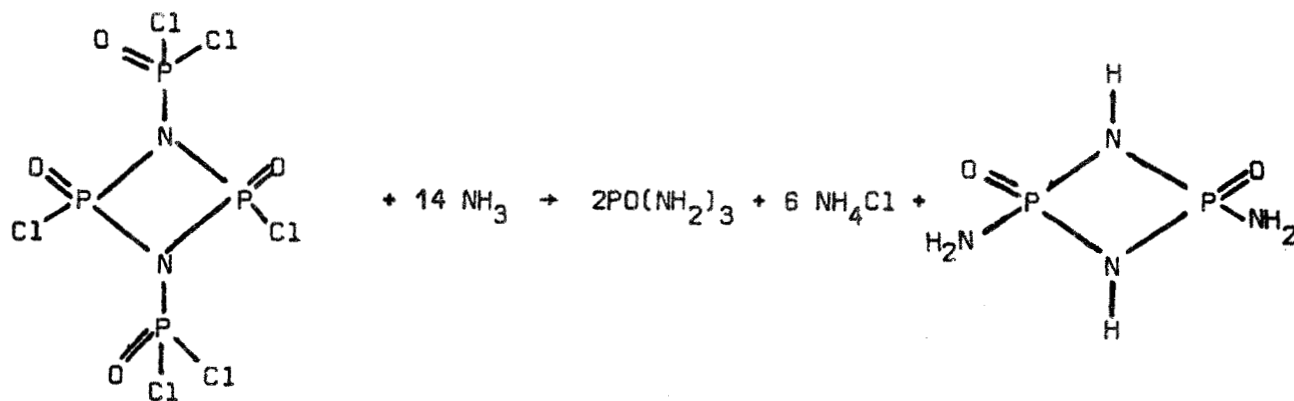


Au dessus de 60°C une réaction lente de coupure du diacide cyclique avec formation de 2NH_4^+ et $2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ intervient, suivant :



L'ammonolyse par NH_3 gaz est irréalisable. Avec NH_3 liquide la réaction est très violente.

Elle peut être représentée par :



NH_4Cl peut être solubilisé dans NH_3 liquide mais, $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ y étant peu soluble et l'action prolongée de NH_3 aboutissant à une coupure de l'amide cyclique, nous n'avons pu isoler cette dernière de $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$.

Lorsqu'on ammonolyse un produit de condensation thermique, solide de $(\text{POCl}_3\text{NPO})_2$ par NH_3 gaz il semble que les liaisons entre N du cycle et le phosphore latéral ne soient pas coupées et que seul, les chlore soient remplacés par NH_2 .

En traitant ensuite par l'ammoniac liquide on provoque la coupure entre N du cycle et les P latéraux mais les liaisons N - P entre cycles voisins restent sensiblement intactes.

Dans le dernier chapitre nous examinons plus en détail les données spectroscopiques, dont certaines ont été utilisées pour l'identification.

Il apparaît clairement que $(\text{POCl}_3\text{NPO})$ ne peut être considéré que comme un phosphazane cyclique. Une attribution des fréquences des groupements vibrants est proposée qui devra faciliter les identifications ultérieures.

ANNEXE EXPERIMENTALE

PREPARATION DE L'OXYNITRURE DE PHOSPHORE $(\text{NPO})_n$

Puisque le résidu de thermolyse du dimère correspond à la formule $(\text{NPO})_n$ il nous a paru intéressant de former ce composé par une méthode connue à fin de comparaison. Nous nous sommes pour cela inspirés du travail de WETROFF (30). Parmi les méthodes décrites par cet auteur, celle qui nous a paru la plus simple compte tenu du matériel dont nous disposons est la décomposition thermique de $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ obtenue par action de POCl_3 sur l'ammoniac liquide.

Préparation de $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$

Dans un réacteur thermostaté à -80°C par un ultracryostat et protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne de sodium (fig. A₁) on condense de l'ammoniac rigoureusement desséché. Son débit est contrôlé par un barboteur à mercure. Une fois le réacteur rempli aux deux tiers, on y introduit POCl_3 très lentement au moyen d'une burette. La réaction exothermique est très violente ce qui nécessite des temps d'arrêt réguliers pour éviter une ébullition de l'ammoniac. Après réaction, on ramène le réacteur à température ambiante pour éliminer l'excès d'ammoniac.

On récupère le solide obtenu et les dernières traces d'ammoniac sont évacuées sous une pression de 10^{-2} mm Hg. On obtient ainsi un produit pratiquement exempt de $\text{POCl}(\text{NH}_2)_2$ et $\text{POCl}_2(\text{NH}_2)$ qui d'ailleurs comme l'indique WETROFF ne gênerait pas dans la suite des opérations.

Le produit de réaction est alors porté à 300°C jusqu'à constance de poids.

$(\text{NPO})_n$ est blanc, non hygroscopique et ne présente pas de diagramme de diffrac-

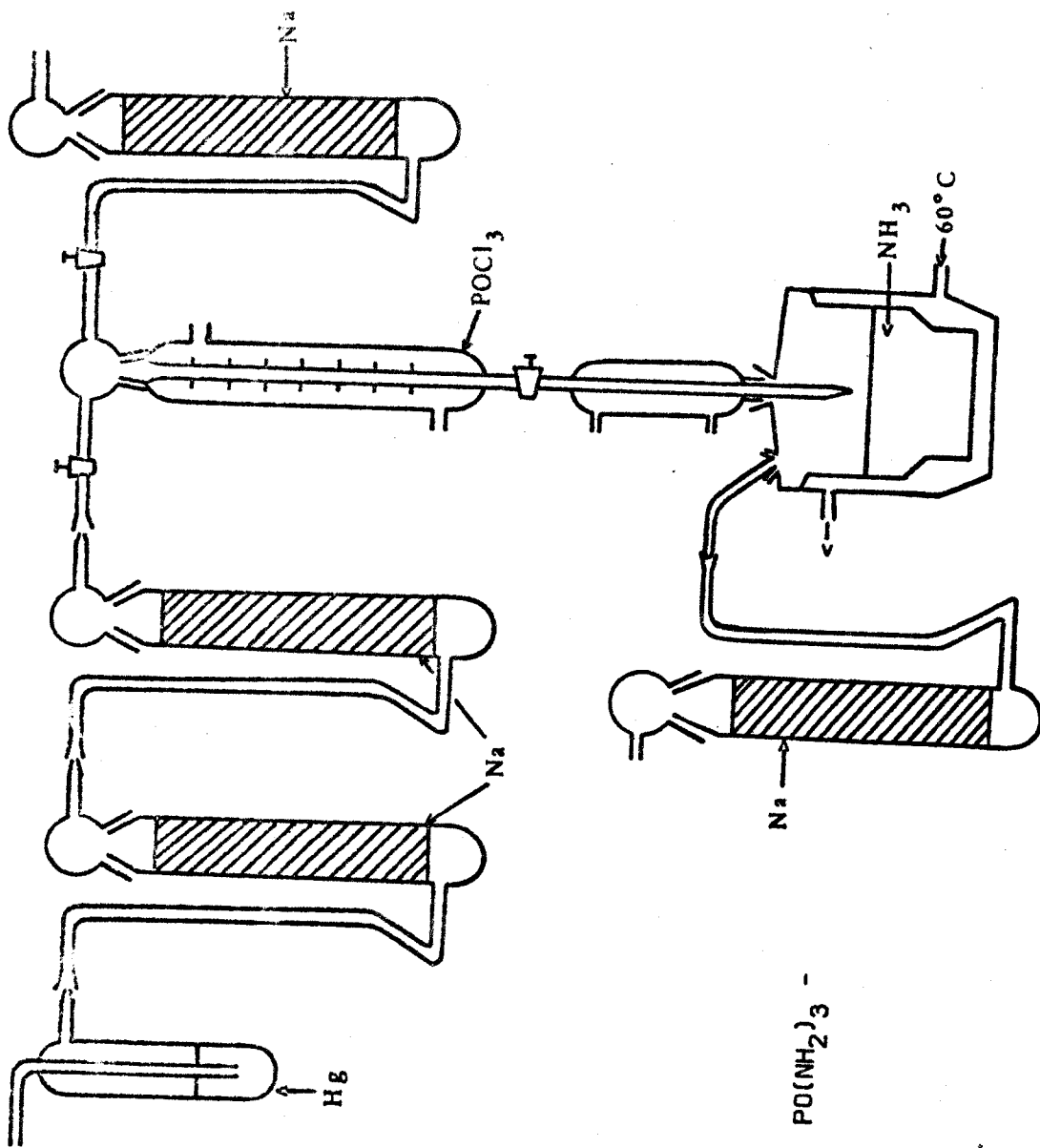


FIG A 1

- PREPARATION DE $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$ -



tion Debye Scherrer.

Son spectre infrarouge présente trois bandes d'absorption à 1250-1450 cm^{-1} , 950- 1050 cm^{-1} , 500 cm^{-1} .

Synthèse de PCL_5NPO

Pour les besoins de l'étude spectroscopique nous avons été amenés à synthétiser PCl_5NPO obtenu pour la première fois en 1960 (52), par réaction du pentachlorure de phosphore sur des sels d'hydroxylamine. Nous avons utilisé une méthode qui permet d'obtenir un produit pur avec un bon rendement : celle décrite par BECKE GOEHRING (53).

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à eau, protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne de P_2O_5 , on introduit 139 g (2 moles de chlorhydrate d'hydroxylamine) finement broyé et exempt d'eau. On ajoute 275 g (2 moles) de trichlorure de phosphore, 208 g (1 mole) de pentachlorure de phosphore et 1700 g de tétrachloroéthane symétrique. A l'aide d'un agitateur magnétique chauffant on porte le mélange à 100 °C pendant quatre heures. La réaction terminée, on sépare le chlorure d'ammonium par filtration sur une pastille de verre frittée à l'abri de l'humidité. Le tétrachloroéthane et l'oxytrichlorure de phosphore formés sont éliminés par évaporation sous pression réduite. On obtient un résidu huileux jaune, qui est purifié par distillation sous 1 mm de mercure à 102°C. La sortie de l'appareil doit être chauffée légèrement de manière à éviter une condensation prématurée du produit. Le rendement en $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N}(\text{PO})\text{Cl}_2$ est de 55%. On obtient ainsi un produit très hygroscopique sous forme de cristaux incolores.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.R. ALLCOCK
"Phosphorus Nitrogen Compounds" Academic Press 1972
- (2) G. TESI , C.P. HABER , C.M. DOUGLAS
Proc. Chem. Soc. - London , 1960, p. 219
- (3) G. TESI , C.M. DOUGLAS
J. Amer. Chem. Soc. 84, 1962, p. 549
- (4) G. TESI, C.M. DOUGLAS
U.S. Pat. 3, 065,266 (1962)
- (5) H.H. SISLER, H.S. AHUJA , N.L. SMITH
Inorg. Chem. 1, 1962, p. 84
- (6) I.T. GIBSON, H.H. SISLER
Inorg. Chem, 4, 1965, p. 273
- (7) W. R. GRACE et Coll.
Ger. Pat. 1, 189,077 (1965)
- (8) J.H. GLADSTONE , J.D. HOLMES
J. Chem. Soc. London, 17, 1864, p. 225
- (9) K. LUNKWITZ et E. STEGER
Z. Anorg. Allg. Chem, 358, 1968, p. 111
- (10) A.C. CHAPMAN, W.S. HOLMES, N.L. PADDOCK , H.T. SEARLE
J. Chem. Soc. London , 1961 p. 1825
- (11) M. BECKE - GOEHRING, L. LUCHNER , B. SCHARF
Z. Anorg. Allg. Chem, 343, 1966, p. 154
- (12) Rottweiler Kunstseidefabrik A.G.
Ger. Pat. 1, 139, 497 ,(1962)
- (13) G.C. DEMITSAS, R.A. KENT , A.G. MAC DIARMID
Chem. Ind - London, 1964, p. 1712.

- (14) R. SCHMUTZLER
Chem. Commun, 1965, p. 19
- (15) H.N. STOKES
Amer. Chem. J. 15, 1893, p. 198
- (16) M. GREEN, N. HASZELDINE, G.S.A. HOPKINS
J. Chem. Soc. 6, 1966, p. 1766
- (17) H. BOCK, N. WIEGRABE
Chem. Ber. 99, 1966, p. 1068
- (18) M. BECKE-GOEHRING
Angew. Chem. 73, 1961, p. 246
- (19) M. BECKE-GOEHRING, B. SCHARF
Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 1967, p. 320
- (20) E.F. MORAN
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1968, p. 1405
- (21) A.V. KIRSANOV
I.Z.V. Akad. Nauk SSSR , Otd. Khim. Nauk, 1954, p. 646
d'après Chem. Abst. 49, 1955 , 13163
- (22) H. SCHIFF,
Liebigs, Ann. der. Chem. 101, 1857, p. 302
- (23) A. SCHMIDPETER, C. WEINGAND, E. HAFNER-ROLL
Z. Naturforsch, 240, 1969, p. 799
- (24) R. KLEMENT, KOCH
Chem. Ber. 87, 1954, p. 333
- (25) A. SCHMIDPETER, H. BRECHT, J. ELELING
Chem. Ber. 101, 1968, p. 3902

- (26) A. SCHMIDPETER , C. WEINGAND
Angew. Chem. Internat. Edit, vol 8 , 1969, n°8
- (27) H. STAUDINGER , E. HAUSER
Helv. Chim. Acta, 4, 1921, p. 861
- (28) J.H. GLADSTONE
J. Chem. Soc. 22, 1869 p. 16
- (29) A. MENTE
Liebigs, Ann. der Chem. 248, 1888, p. 232
- (30) WETROFF G.
Thèse Sc. Ph. Paris, 1942, n° 2866
- (31) R.I. TARASOVA, R.A. KHUSAINOVA
USSR, Zh. Prikl. Khim - Leningrad 45(10) , 1972, p. 2410
d'après Chem. Abst. 78, 1973, 51954 g
- (32) Fire retardant composition containing nitrogen- phosphorus halides
adducts
BRAUDE George, L. STAHLY, ELDON E (Grace W.R. and Co) US. 3, 753,
770 (C1 117/138 ; B 44d) 21 Aug. 1973 - Appl. 203, 420, 30 nov. 1971
- (33) Flame proofing Vinylon fibers and goods,
O. YOSHIKATSU, N. AKIFUMI, H. HARUHIKO
(Marubishi, oil, chemical Co , Ltd) JAPAN 73-34, 535
(C1 D 01 f, C 08 f) 22 oct. 1973 Appl. 6911, 350 ; 15 feb. 1969
- (34) R.R. HOLMES, J.A. FORSTNER
Inorg. Chem. 1, 1962 p. 89
Inorg. Chem. 2, 1963, P. 380
- (35) H. BOCK , W. WIEGRABE
Chem. Berichte, 2, 1966, p. 377
- (36) A. MICHAELIS
Liebigs . Ann. der Chem, 407, 1915, p. 290

- (37) R.M. CLIPSHAM, J.D. PULFER, M.A. WHITEHEAD
Phosphorus, 3, 1974, p. 235
- (38) H.R. ALLCOOK, R.L. KUGEL, K.J. VALAN
Inorg. Chem. 10, 1966, p. 1709
- (39) T. MANLEY, D.A. WILLIAMS
Polymers, 10, 1969, p. 307
- (40) L. PARTS, MORRIS, L. NIELSEN, J.T. MILLER
Inorg. Chem. 9, 1964, p. 1261
- (41) N.N. MELNIKOW, A.J. GRAPOV, A.C. RAZVODOVSKAYA, J.M. IVANOVA
J. Gen. Chem. 37, 1967, p. 222
- (42) P.R. BLOOMFIELD
Symposium on high temperature resistance and thermal degradation
of polymers, London 1960 SCI
Monograph London, 13, 1961, p. 89
- (43) J.M. SHMUROV, A.V. KIRSANOV, W.I. SCHEWYSCHENKO, A.S. SCHTEPANEK
Phosphazo verbindungen Kiew, 1965, p. 183 d'après
M. BECKE-GOEHRING, Fortschritte. Chem. Forsch. 10, 1967, p. 207
- (44) A. VAN WAZER
"Phosphorus and its compounds" vol 1, p. 257
- (45) A. LAMBERT
Polymer, 10(5) 1969, p. 319
- (46) H.N. STOKES,
Ann. Chem. J. 18, 1896, p. 629
Ann. Chem. J. 20, 1898, p. 740
- (47) K. MOEDRITZER
J. Amer. Chem. Soc. 83, 1961, p. 4381

- (48) C. STOLZER et SIMON
Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 1965 p. 30
- (49) M.P. YAGUPSKY
Inorg. Chem. 6, 1967, p. 1770
- (50) P. HAASEMANN , J. GOUBEAU
Z. Anorg. Allg. Chem. 409, 1974, p. 293
- (51) L.C. THOMAS
"Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus com-
pounds HEYDEN
- (52) E.J. KAHLER :
U.S. PATENT 2, 925 , 320 (Feb. 16, 1960)
C.A. 54, 17820b (1960)
- (53) M. BECKE-GOEHRING, EKKEHARD FLUCK
Inorganic Syntheses vol. VIII p. 92

