

50376
1981
199

N° d'ordre : 908

50376
1981
199

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Moncef HELIOUI



**SUR QUELQUES CARACTÈRES
CHIMIQUES DES CHLOROPHOSPHAZÈNES**

**$P_3NCl_{12} : Cl_3(N=PCl_2)Cl + PCl_6^-$
ET**

$P_2NOCl_5 : Cl_2(O)P(N=PCl_2)Cl$

Soutenue le 22 juin 1981 devant la Commission d'Examen

MM. J. HEUBEL

Président

H. SLIWA

C. LOUCHEUX

R. SAINT GUILHEM

R. DEJAEGER

Examineurs

B.U. LILLE I



D 030 081944 2

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

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

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

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

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie Générale
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CONSTANT Eugène	Electronique
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Génie Mécanique
M.	FOURET René	Physique du Solide
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M.	LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie Générale
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	Informatique
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle LEGRAND Denise	Algèbre
Mle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M ^{lle} MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
M ^{me} N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M ^{lle} PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
M ^{me} SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
M ^{lle} SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
M ^{me} ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

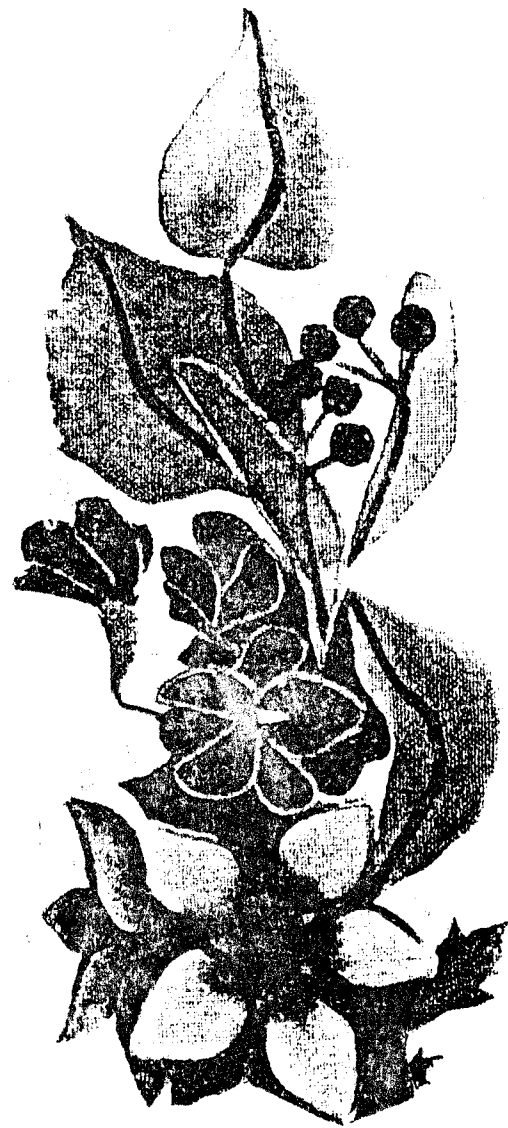


A mes Chers Parents

“وبالوالدين إحسانا”
والله سميع عليم

A mon Frère Mohamed Rafik





*A Monsieur le Professeur HEUBEL
Hommages respectueux*



Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur HEUBEL.

Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. L'intérêt qu'il a manifesté pour mon étude et sa disponibilité m'ont été précieux. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma vive reconnaissance à l'INSTITUT Mondial du Phosphate pour m'avoir accordé une Bourse d'Etudes et m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie très sincèrement Monsieur SAINT GUILHEM, Secrétaire Général de l'Institut Mondial du phosphate pour l'honneur qu'il me fait en se joignant au Jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur LOUCHEUX Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE pour l'aide précieuse apportée par son laboratoire. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur SLIWA, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, et Directeur de l'U.E.R. de Chimie a bien voulu faire partie du Jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je dois également remercier Messieurs EON et DE JAEGER sans lesquels ce travail n'aurait pas vu le jour.

Que Messieurs DE JAEGER et PUSKARIC, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, me laissent ici, leur exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements. Monsieur DE JAEGER, dont l'amour de la recherche n'avait d'égale que sa modestie, a dirigé avec passion, ce travail. Monsieur PUSKARIC, m'a fait profiter de toute son expérience pour le mener à bien.

Mes remerciements s'adressent également à :

Madame MORCELET pour sa contribution au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille.

Madame COCQUEMAN qui a exécuté avec plaisir la grande partie de mes analyses.

Monsieur MOUCHEL pour l'aide apportée dans l'exécution des spectres RMN.

Messieurs ABOUCHACCRA et BOUGHRIET pour leur collaboration,

et Mademoiselle COMIN qui a assuré avec soin la frappe de ce mémoire.

Je n'aurai garde d'oublier tous les techniciens et chercheurs qui m'ont facilité la tâche. Que tous et plus particulièrement Mesdames DHELLEMES et SAINLEGER, trouvent ici l'expression de mes remerciements sincères.

INTRODUCTION

La chimie des Polyphosphazènes, caractérisés par le motif structural $\left(\text{N} = \underset{\text{n}}{\text{P}} \right)_n$, a connu un développement considérable depuis une quinzaine d'années, en particulier depuis le moment où l'on a réussi à préparer les Polychlorophosphazènes linéaires purs avec un rendement appréciable. En effet, ces polymères, par substitution ont conduit à toute une gamme de matériaux aux propriétés exceptionnelles.

Le premier terme de la série des Polychlorophosphazènes linéaires de formule générale $\text{Cl}_4\text{P} \left(\text{N} = \text{PCl}_2 \right)_n \text{Cl}$ est l'Heptachlorodiphosphazène auquel on attribue la formule ionique $(\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} = \text{PCl}_3)^+ \text{Cl}^- : (\text{P}_2\text{NCl}_7)$ ou, correspondant au même cation $(\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} = \text{PCl}_3)^+ \text{PCl}_6^- : (\text{P}_3\text{NCl}_{12})$.

Mais le haut polymère linéaire peut être considéré aussi comme étant formulé $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} \left(\text{N} = \text{PCl}_2 \right)_n \text{Cl}$ et dans ce cas le premier terme de la série est $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{PCl}_3 : (\text{P}_2\text{NOCl}_5)$.

Ces trois "monomères" sont d'un accès facile et l'on pouvait se poser la question de savoir si contrairement à la préparation classique de $\left(\text{N} = \text{PCl}_2 \right)_n$ à partir du Trimère cyclique $(\text{NPCl}_2)_3$, on ne pouvait utiliser ces monomères linéaires soit pour accéder aux polydichlorophosphazènes linéaires, soit à des polymères mixtes comprenant des séquences organiques, en utilisant ainsi au mieux le pouvoir retardateur de flamme et anti-combustion du squelette phosphazène.

Le présent travail s'est intéressé à ce type de problème et l'articulation du mémoire est la suivante :

Après un avant propos qui comporte quelques rappels bibliographiques et les données expérimentales générales, le premier chapitre est consacré à la synthèse de Polychlorophosphazènes à partir de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ et d'hexaméthylidisilazane en nous inspirant d'une méthode d'allongement pas à pas de la chaîne partant de P_2NOCl_5 .

Après avoir suggéré une amélioration de la préparation de P_3NCl_{12} , nous avons étudié d'abord son hydrolyse puisque chaque fois que les solvants utilisés n'étaient pas soigneusement desséchés le solide était souillé de faibles quantités de P_2NOCl_5 .

Cette hydrolyse a été faite dans un courant d'azote saturé de vapeur d'eau ou en ajoutant de l'eau liquide goutte à goutte.

La réaction avec l'hexaméthylidiazilazane a été réalisée avec des rapports molaires : P_2NOCl_5 / H.M.D.S. = 2 et 1 . Elle conduit bien à des polychlorophosphazènes mais elle n'est pas sélective, donnant à la fois des oligomères cycliques et linéaires et des polymères plus longs.

Le deuxième chapitre s'intéresse à la polycondensation de P_2NOCl_5 . Effectuée à pression atmosphérique entre 250 et 290° C, elle conduit à des polydichlorophosphazènes de longueur variable à volonté, avec un fort degré de polydispersité, mais sans limitation semble-t-il vers les hauts poids moléculaires. Ce procédé est bien moins coûteux et bien plus souple que la préparation classique à partir de l'hexachlorocyclotriphosphazène $(NPCl_2)_3$.

Dans le chapitre III nous envisageons la réaction de P_2NOCl_5 sur le Tetrahydrofuranne à 30 et 60° C. Les proportions moléculaires des réactifs sont respectivement 1/100, 1/3 et 1/1. Dans le premier cas P_2NOCl_5 est un initiateur d'une réaction de polymérisation cationique du T.H.F. . Dans le 2e et le 3e cas, sans pouvoir éviter la réaction de polymérisation, on forme essentiellement le N di(dichlorophosphoryl)chlorobutylimide.

AVANT PROPOS

I Rappels bibliographiques

II Données expérimentales générales.

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

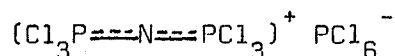
A- Les chlorophosphazènes linéaires P_3NCl_{12} , P_2NCl_7 et P_2NOCl_5 :

Une abondante littérature couvre les données sur les chlorophosphazènes cycliques (1) (2). La connaissance des termes linéaires est souvent plus récente, d'autre part le présent travail y étant consacré, il nous a semblé utile de procéder à une revue succincte des données actuelles sur les premiers termes parfaitement individualisés.

a) P_3NCl_{12}

Il est en général obtenu par réaction de PCl_5 sur un dérivé azoté tel NH_4Cl , NH_2OH , P_2NOCl_5 ... souvent en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants (3)(4)(5)(6)(7)(8)(9), P_3NCl_{12} cristallise en paillettes jaunes (F = 310 - 314°C) et peut être purifié par sublimation à 150°C sous 0,01 Torr(7). Il est soluble dans le nitrométhane et le nitrobenzène, partiellement dans le Tétrachloroéthane symétrique ; insoluble dans le tétrachlorure de Carbone, le chloroforme et le benzène.

Il se dissocie en solution comme le montrent les mesures cryoscopiques dans le nitrobenzène et les mesures de conductivité dans le nitrométhane. Sa structure est celle d'un sel : (3), (10).



L'angle de la liaison $P-N-P$ dans $(Cl_3P \equiv N \equiv PCl_3)^+$ est égal à 140° (11). Très réactif il s'hydrolyse rapidement à l'air humide.

b) P_2NCl_7

On l'obtient par réaction du chlore sur $Cl_3P-N=P(S)Cl_2$ lui même

préparé par action de H_2S sur P_3NCl_{12} dans le tétrachloroéthane (12) ou dans l'éther de pétrole (13) d'où on peut l'obtenir pur. C'est un solide cristallisé qui est le chlorure du même cation que précédemment :



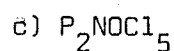
Il est soluble dans le nitrométhane et le nitrobenzène où il est conducteur. (14)

Les préparations et relations entre ces deux composés sont rappelées sur le schéma -1_a.

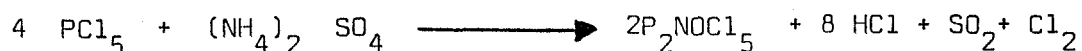
Baumgartner (11) a étudié les spectres de Vibration des deux espèces et proposé les attributions. Le tableau - I - regroupe ces données en même temps que celles de Clipsham pour P_2NOCl_5 (15).

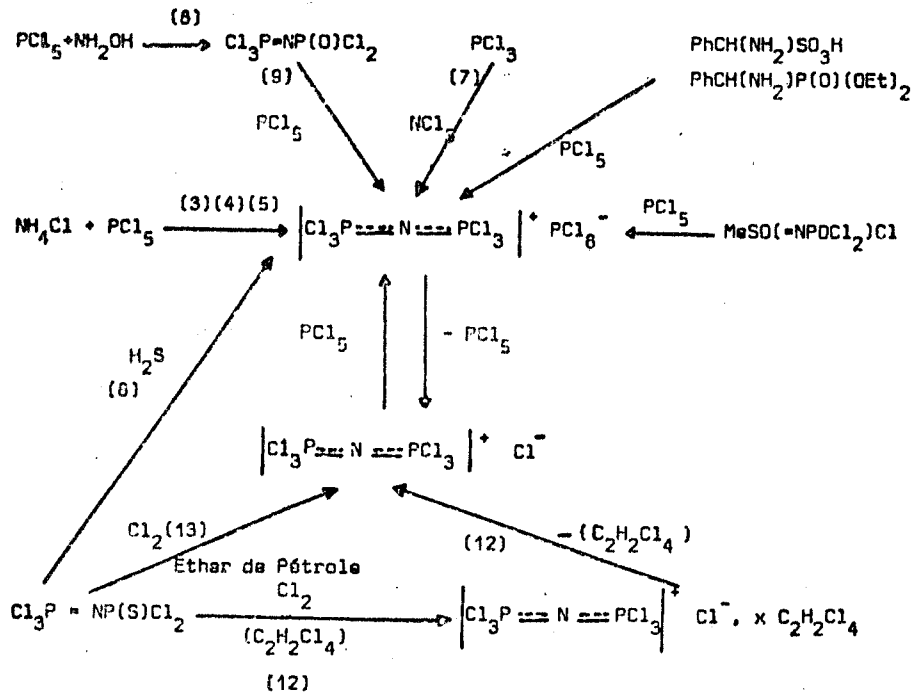
Divers auteurs ont étudié le spectre RMN³¹P de P_3NCl_{12} (3)(14)(16). Il comporte deux singulets, l'un vers 300 ppm attribué à PCl_6^- , l'autre vers - 21 ppm attribué aux atomes de phosphore équivalents du cation $P_2NCl_6^+$.

Un autre moyen d'identification est le cliché X (8).

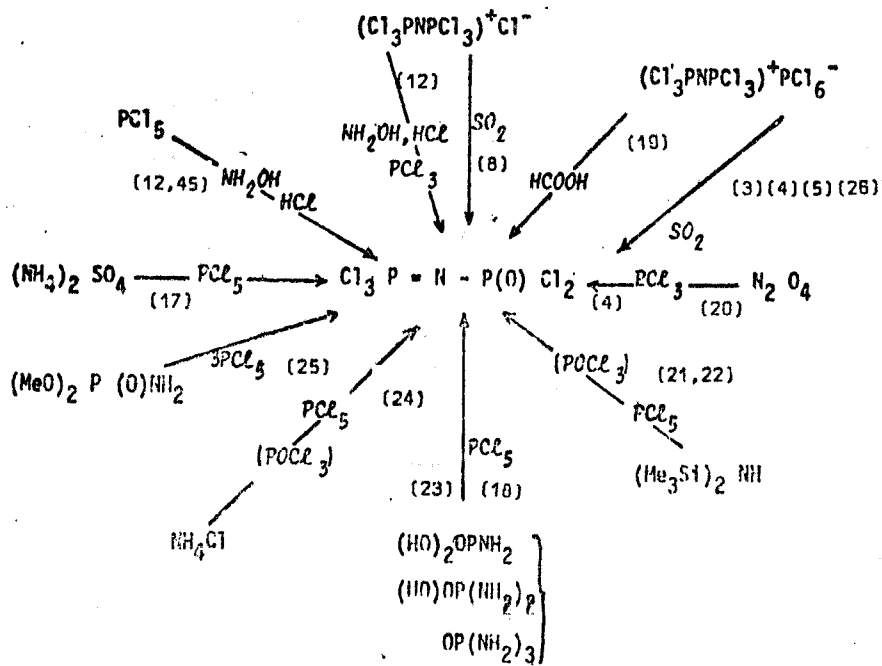


Parmi les nombreuses synthèses de ce composé - indiquées sur le schéma - 1_b - la meilleure préparation nous semble être celle préconisée par EMSLEY et Coll. (17) qui l'obtiennent par réaction d'un excès de PCl_5 sur $(NH_4)_2SO_4$ dans le T. C. E. sym., avec un rendement qui peut dépasser 90 %.





SCHEMA : 1_a - SYNTHESSES DE P₂NCl₇ et P₃NCl₁₂



SCHEMA : 1_b - SYNTHESSES DE P₂NCl₅



Spectres de vibration de P_2NCl_7 et P_3NCl_{12} ⁽¹¹⁾

$(Cl_3P-N-PCl_3)^+ Cl^-$		$(Cl_3P-N-PCl_3)^+ PCl_6^-$		Attribution
I.R. cm^{-1}	RAMAN cm^{-1}	I.R. cm^{-1}	RAMAN cm^{-1}	
	165 213 255	200 f 302 T.F	163 210 247 276	δPCl_3
353 m	365	352		$\delta NPCl$
			358	$\nu_s PCl_6^-$
384 T.F		384 T.F		$\delta NPCl$
		431 T.F		$\nu_{as} PCl_6^-$
481 m	421 468 490	495 m	468 495	$\nu_s PCl_3$ δNP_2
568 f 592 T.F	614	617 F 653 F	611 632 648	$\nu_{as} PCl_3$
778 F	800	833 F	820	$\nu_s NP_2$
1265 f 1338 T.F 1810 f 2100 f		1298 T.F 1773 f 2125 f		$(\delta+\nu_s)NP_2$ $\nu_{as} NP_2$ $(\delta+\nu_{as})NP_2$ $(\nu_s+\nu_{as})NP_2$

Spectre I.R. de P_2NOCl_5 ⁽¹⁵⁾

$Cl_3P = N - P(O)Cl_2$ I.R. (cm^{-1})	Attribution
1360 T.F.	P = N Valence
1272 m	P = O Valence
974 f.	P - N Valence $\left\{ \begin{array}{l} \nu_{as} \\ \nu_s \end{array} \right.$
784 f.ép. } 772 F. }	
615 m. ép. } 597 T.F. }	
570 m	$\nu_{as} PCl_3$
530 m, ép.	$\nu_{as} POCl_2$
512 f., ép.	$\nu_s POCl_2$
477 m.F.	$\delta P - N - P$ $\nu_s PCl_3$



P_2NOCl_5 qui fond à $35,5^\circ C$ peut être facilement purifié par distillation sous vide ($90^\circ C$, 1 mm Hg)

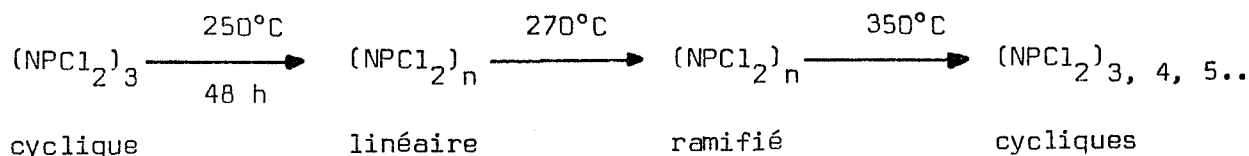
Le spectre de Vibration I. R. a été donné par Clipsham (15) (Tableau - I) et le spectre Raman étudié par Devynck (27) -

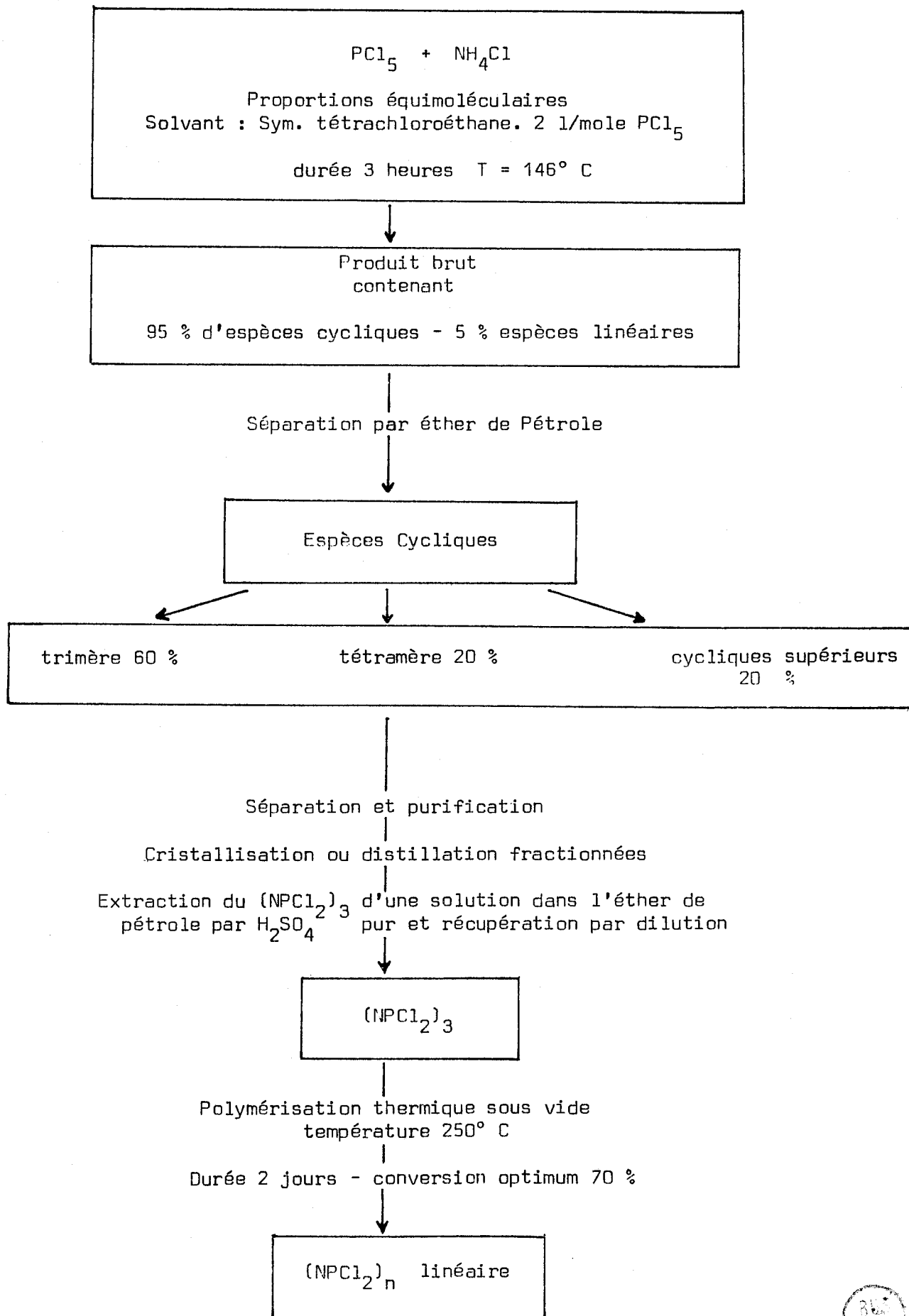
Le spectre RMN ^{31}P est caractérisé par deux doublets, l'un au voisinage de 0 ppm l'autre centré sur $+14$ ppm. La constante de couplage J_{PNP} est égale à 18 Hz (28) (29) .

B - LES POLYPHOSPHAZENES LINEAIRES

Les polydichlorophosphazènes linéaires $(NPCl_2)_n$ qui servent en général de point de départ dans la préparation des Polyorganophosphazènes, n'ont été obtenus purs que tardivement vers 1965 après une étude soignée des paramètres de la polymérisation thermique de $(NPCl_2)_3$ (30) (31) (32) .

Une préparation type de $(NPCl_2)_n$ linéaire est représentée dans le tableau II. L'étape polymérisation thermique de $(NPCl_2)_3$, qui fait l'objet de très nombreux brevets est délicate, puisque selon la température et le temps de réaction on peut obtenir un chlorophosphazène linéaire, ramifié ou cyclique :





T A B L E A U II

Utilisant les mêmes méthodes de substitution que celles déjà connues pour les cyclochlorophosphazènes ⁽¹⁾, les auteurs ont, à partir de cette époque, transformé le polymère initial $(NPCl_2)_n$, inutilisable en raison de son hydrolyse rapide, en poly-organo-phosphazène. Ces substitutions font appel en particulier à des groupements OR, NHR ou NR_2 (30) (33).

Ces matériaux présentent en général des propriétés très remarquables et les nombreuses applications reposent sur :

- La flexibilité de la liaison P - N mêmes aux basses températures.
- La résistance aux solvants et aux agents chimiques
- Le caractère ignifuge
- La stabilité thermique élevée
- La transparence aux U. V.

et sur un certain nombre d'autres caractères qu'il est d'ailleurs possible de modifier en variant le substituant. Ceci fait que divers polyphosphazènes sont utilisés soit comme mousses d'extincteurs ou additifs à des fibres naturelles ou synthétiques (34) (35), d'autres comme matériaux bio-compatibles ou comme médicaments (36), comme matériaux spéciaux résistant à des conditions extrêmes (haute atmosphère)....

La plupart des références plus anciennes se trouvent dans l'article d'Allcock (37) et Singler et Coll (38).

II - DONNEES EXPERIMENTALES GENERALES

1) Appareillage :

- Les spectres Infra-rouge ont été réalisés sur un spectrophotomètre PERKIN ELMER 451.

- Pour les spectres RMN ^{31}P et ^1H , nous avons utilisé un spectromètre BRUCKER WP 60 .
Les références sont respectivement H_3PO_4 85 % et le T. M. S.
La convention utilisée est : champ fort - déplacement chimique positif.
- Pour la chromatographie sur couche mince nous avons utilisé le gel de silice comme adsorbant et le mélange pyridiné (1v)-aniline (2v) comme révélateur (39).
- Les masses moléculaires ont été déterminées en solution avec un osmomètre à tension de vapeur KNAUER pour les polymères de masses moléculaires inférieures à 10 000, par diffusion de la lumière pour les polymères de masses supérieures, par GPC pour les polymères obtenus lors de la réaction de P_2NOCl_5 sur le tétrahydrofurane.
- Les températures de transition vitreuse ont été mesurées par analyse enthalpique différentielle sur un appareil PERKIN ELMER DSC 1B.
- Les spectres U. V. ont été obtenus avec un appareil JOBIN YVON DUOSPAC 203.

2) Analyses :

Les analyses des éléments P, N, Cl sont faites après hydrolyse à chaud pendant une dizaine d'heures.

Le phosphore est dosé sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien par pesée après calcination.

L'azote est obtenu par distillation de l'ammoniac en milieu basique :
Méthode Kjeldahl

Le chlore est dosé par les sels mercuriques en présence de diphényl carbazone.

CHAPITRE I

POLYCHLOROPHOSPHAZENES A PARTIR DE P_3NCl_{12}

I - INTRODUCTION

Contrairement aux polymères classiques les polyphosphazènes linéaires variés que l'on connaît ne sont pas en général obtenus par polymérisation ou polycondensation de motifs monomères mais par substitution des atomes d'halogène dans les polyhalogénophosphazènes, en variant la nature du substituant. Les polychlorophosphazènes présentent donc dans cette optique un intérêt particulier en raison de la réactivité élevée de la liaison P - Cl.

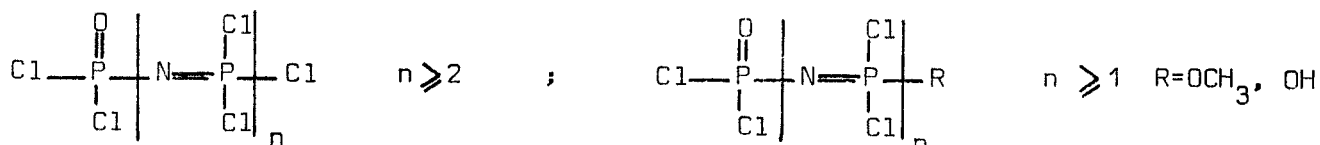
Or les procédés de synthèse dans la très grande majorité des cas, utilisent la polymérisation thermique plus ou moins améliorée (1)(30)(31)(32) de l'hexachlorocyclotriphosphazène, dont la préparation repose toujours depuis sa découverte, sur la réaction de PCl_5 sur NH_4Cl (1)(40)(41).

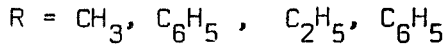
Cette voie est onéreuse en raison du nombre important des opérations, des rendements habituellement faibles et de l'utilisation de solvants coûteux.

Il est probable que ce prix de revient élevé ait freiné le développement des applications qui sont très nombreuses (34) (35) (38) si l'on en juge par le nombre de brevets récents. Cette remarque avait déjà été faite par Allcock en 1972 (1).

Il semble que l'on pourrait remédier partiellement aux inconvénients de la méthode classique en évitant l'étape chlorophosphazènes cycliques.

C'est pourquoi certains auteurs ont tenté de synthétiser les polychloro et polyorganophosphazènes par condensation thermique de composés tels que : (42) (43) (44) (45) (46)





En général les conditions expérimentales sont telles que le produit obtenu est réticulé donc insoluble dans les solvants organiques, exception faite pour Yakubovich et Coll. (43) qui signalent que l'obtention d'un polymère chloré soluble dans le benzène. La masse moléculaire dans ce cas ne dépasse pas 3000.

La plupart de ces travaux sont d'ailleurs antérieurs à ceux de Allcock et Coll (30) relatifs à la synthèse des premiers polychloro et polyorganophosphazènes linéaires.

On pouvait se demander compte tenu des observations de Riesel et Somieski (47), si la réaction de P₃N Cl₁₂ sur l'hexamethyldisilazane, que nous désignons par la suite par HMDS, ne pouvait pas constituer une autre voie de synthèse.

En effet ces auteurs, faisant réagir les chlorophosphazènes de formule Cl₂(O)P-(N=PCl₂)_n-Cl n = 1,2,3 avec l'H.M.D.S. obtiennent les espèces Cl₂(O)P-(N=PCl₂)_n-NH Si Me₃.

La réaction de PCl₅ sur ces derniers permet d'allonger la chaîne pas à pas en ajoutant un motif (NPCl₂) supplémentaire pour donner : Cl₂(O)P-(N=PCl₂)_{n+1}-Cl

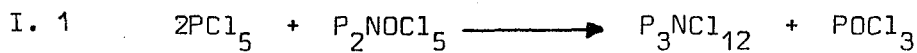
En raison de la structure ionique P₂NCl₆⁺ PCl₆⁻ donc de la présence de l'anion PCl₆⁻ il devait logiquement être possible de franchir les deux étapes en même temps et, par extrapolation, d'arriver aussi aux polychloro-phosphazènes.

Nous avons été de ce fait amenés à préparer P_3NCl_{12} .

Son extrême sensibilité à l'eau et la nécessité de disposer d'un produit pur nous ont conduit, d'une part à en améliorer la préparation, de l'autre à étudier les étapes de son hydrolyse avant d'aborder la réaction avec l'hexaméthyl-disilazane elle-même.

II PREPARATION DE P_3NCl_{12}

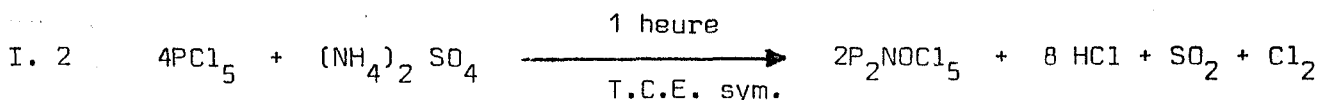
P_3NCl_{12} a été d'abord préparé en faisant réagir le pentachlorure de Phosphore sur P_2NOCl_5 dans le tétrachloroéthane symétrique à reflux pendant six heures. Cette méthode a été préconisée en même temps que d'autres dans un brevet de Barth-Wehremalp (9) en 1961 :



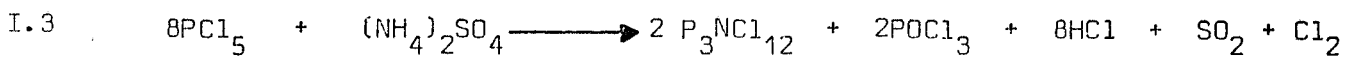
mais alors que cet auteur fait cette réaction en l'absence de solvant puis purifie le produit par sublimation d'abord, puis par dissolution et reprécipitation dans le tétrachloroéthane, nous avons conduit l'ensemble des opérations dans ce solvant. Par refroidissement on précipite à la fois PCl_5 en excès et P_3NCl_{12} . Un lavage avec du tétrachlorure de carbone ou de l'éther de pétrole permet d'éliminer complètement PCl_5 . Le solide restant est séché sous pression réduite. L'analyse, le spectre I.R. et la RMN ^{31}P coïncident avec les données bibliographiques. Le rendement est de l'ordre de 60 %.

Analyse P_3NCl_{12} : Théorique (% g) : P = 17,45 N = 2,62 Cl = 79,92
Trouvé : 17,72 2,73 78,88

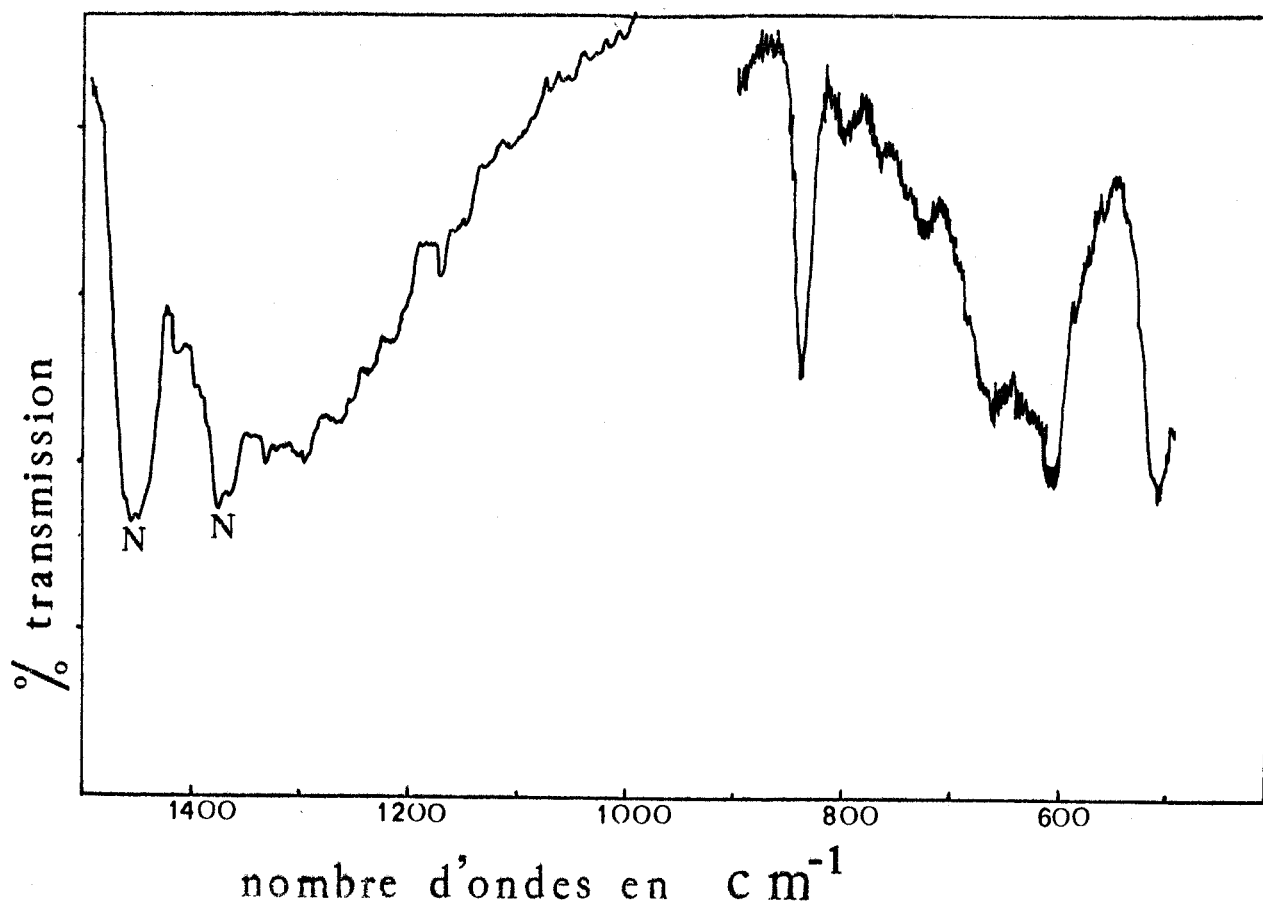
Comme nous avons choisi, pour la préparation de P_2NOCl_5 , la méthode d'Emsley et Coll. (17):



il nous a semblé judicieux pour obtenir P_3NCl_{12} de ne pas isoler P_2NOCl_5 mais de combiner les réactions II.1 et I.2 en augmentant simplement la proportion relative de PCl_5 soit :



Pour vérifier ce schéma nous avons utilisé 0,8 mole de PCl_5 et 0,1 mole de $(NH_4)_2SO_4$ dans 400 ml de T.C.E. sym. La réaction a été poursuivie à reflux pendant 12 heures. La suite de la procédure est la même que précédemment. Le rendement par rapport à la théorie (équation I.3) est de l'ordre de 60 %. Analyse, spectre I.R. et RMN ^{31}P coïncident ici encore avec les données bibliographiques. (Voir avant propos)

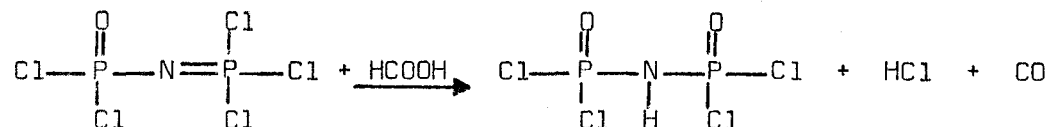
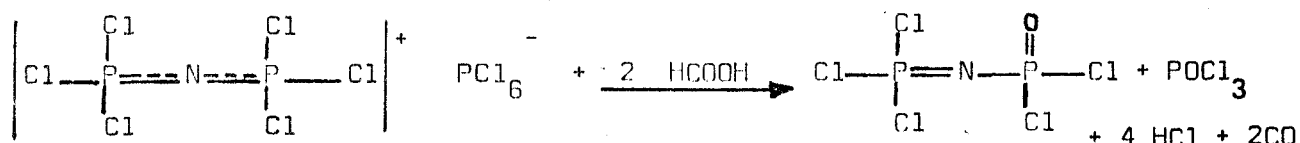


N = Absorptions dues au Nujol

Spectre I.R. de P_3NCl_{12} réalisé dans le Nujol (Faces KBr)

III - HYDROLYSE DE P_3NCl_{12}

D'après Heubold et Goehring (19) l'action de l'eau sur le groupement fonctionnel $-N=PCl_3$ se traduit par une substitution de tous les atomes de chlore. Ce n'est qu'avec des réactifs tels que l'acide formique (ou le diméthylsulfoxyde) qu'on arrive à les substituer partiellement, ainsi



A notre connaissance, il n'existe pas de travaux ayant identifié ces mêmes intermédiaires par l'action directe de l'eau.

Notre attention avait été attirée par le fait que si dans la préparation de P_3NCl_{12} , le solvant n'avait pas été soigneusement purifié il apparaissait toujours deux doublets faibles attribuables à P_2NOCl_5 dans le spectre RMN³¹P.

Nous avons donc entrepris l'étude de l'hydrolyse ménagée de P_3NCl_{12} qui a été conduite de deux manières différentes.

A - HYDROLYSE PAR H_2O VAPEUR

On fait passer dans une solution agitée de P_3NCl_{12} dans le nitrométhane, (purifié suivant les indications de Fischer (48) un courant d'azote saturé de vapeur d'eau à la température ambiante, et l'on suit l'avancement de la réaction par spectroscopie RMN³¹P sur des prélèvements successifs de solution.

- Le spectre au temps zéro montre deux pics fins intenses à $\delta = -24,3$ ppm et $\delta = +304,6$ ppm caractéristiques respectivement du cation $(Cl_3P=N=PCl_3)^+$ et de l'anion PCl_6^- (fig. I 1a)

- Après passage de l'azote humide pendant une vingtaine de minutes on remarque l'apparition de deux doublets centrés sur $\delta = -2,7$ et $\delta = +11,1$ ppm et d'un singulet à $\delta = -7,8$ ppm (Fig. I 1b)

Les déplacements chimiques des deux doublets et leur constante de couplage J_{P-N-P} voisine de 18 Hz permettent d'affirmer qu'il s'agit de P_2NOCl_5 . Le pic à $-7,8$ ppm est attribué à $POCl_3$ résultant de l'hydrolyse de l'anion PCl_6^- . Cette attribution étant vérifiée en procédant à des ajouts de $POCl_3$.

- En continuant de faire passer la vapeur d'eau, les pics relatifs à P_2NOCl_5 et $POCl_3$ croissent en intensité au détriment de $P_2NCl_6^+$ et PCl_6^- , en se déplaçant légèrement (Fig. I 1c - 1d - 1e)

Au moment où l'hydrolyse est complète, seuls subsistent les signaux relatifs à $POCl_3$ et P_2NOCl_5 qui se situent alors, respectivement à $-4,1$ ppm ($POCl_3$) et à $+0,52$ et $+15,4$ ppm (P_2NOCl_5) (Fig. I 1f)

La formation de P_2NOCl_5 constitue donc une étape de l'hydrolyse.

- Comme il est facile d'identifier les pics correspondants à PCl_6^- , $P_2NCl_6^+$ et celui dû à $POCl_3$, ainsi que les doublets de P_2NOCl_5 , on peut en intégrant, calculer le % relatif de chacun des types de Phosphore et voir leur évolution en fonction du temps d'hydrolyse, et en admettant que le débit d'azote et la température varient peu, en fonction de l'avancement de la réaction.

La figure : I 2a montre l'évolution des quatre espèces en fonction du temps de passage de la vapeur d'eau. Elles suggèrent les remarques suivantes

Fig.I 1a

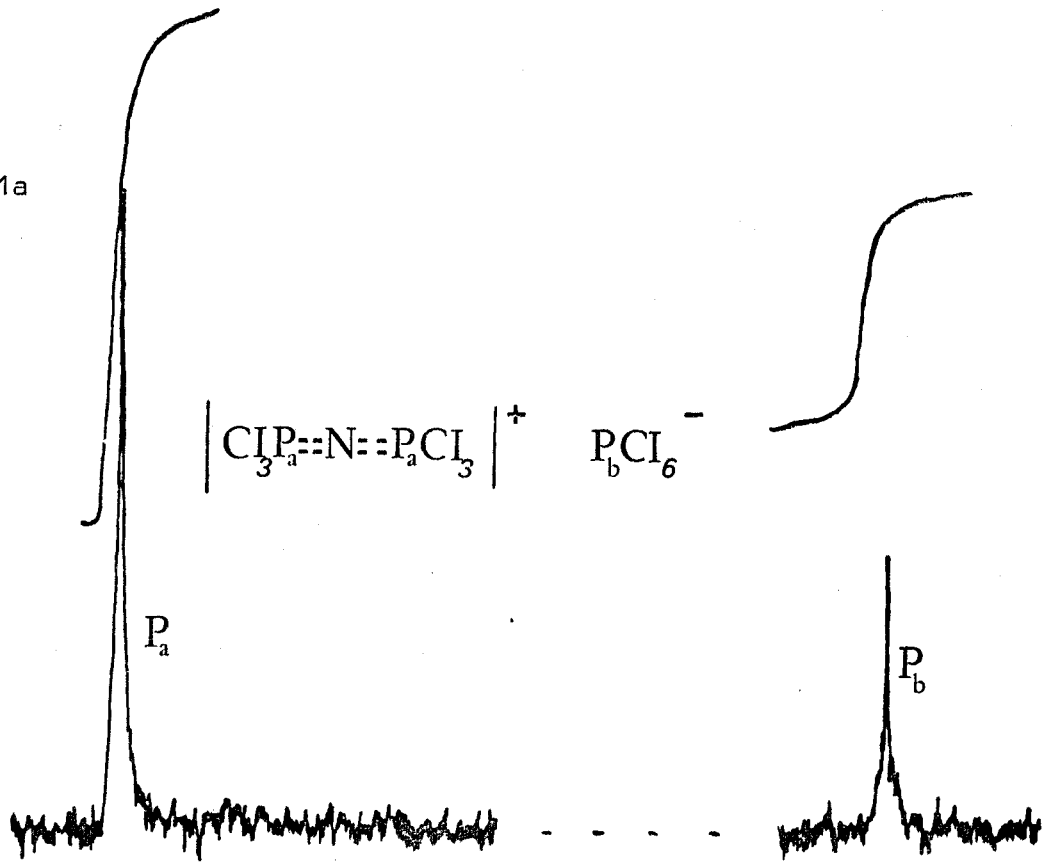
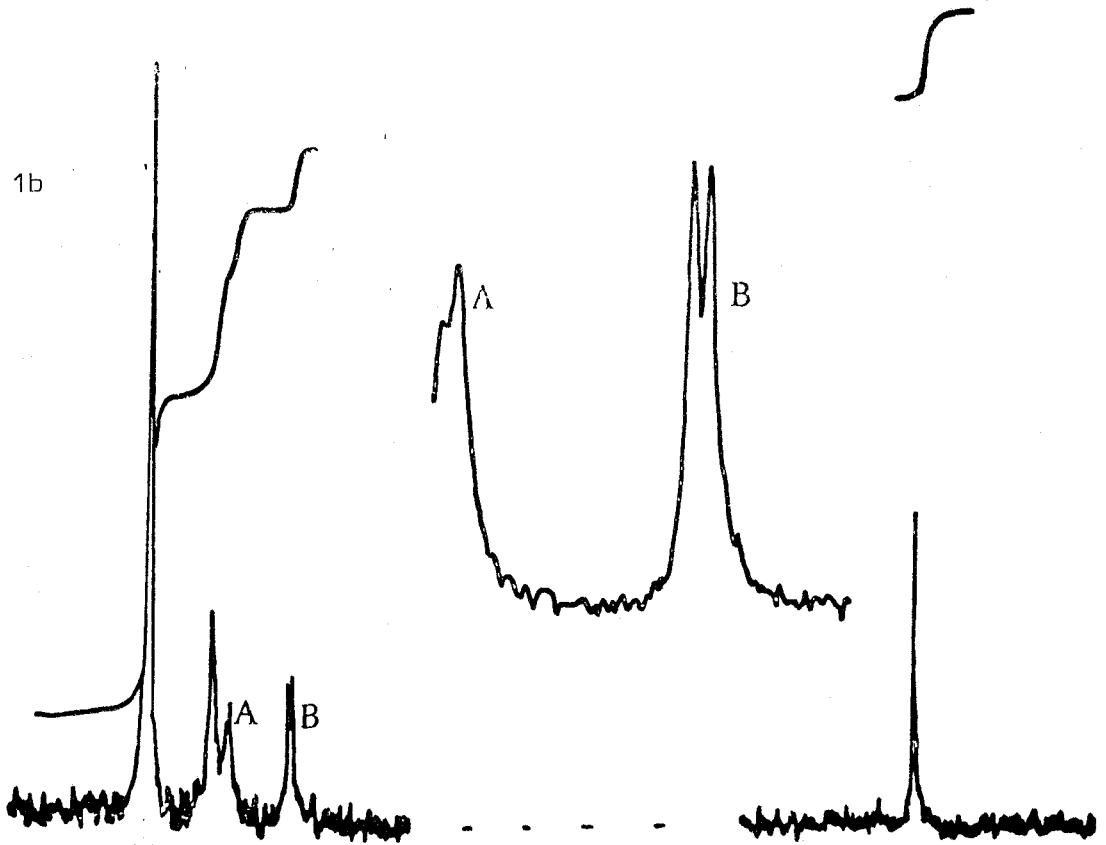


Fig.I 1b



RUS
LILLE

-40 -20 0 20 40 / 250 300 350
RMN ^{31}P S en ppm / H_3PO_4 85 %

Fig.I 1c

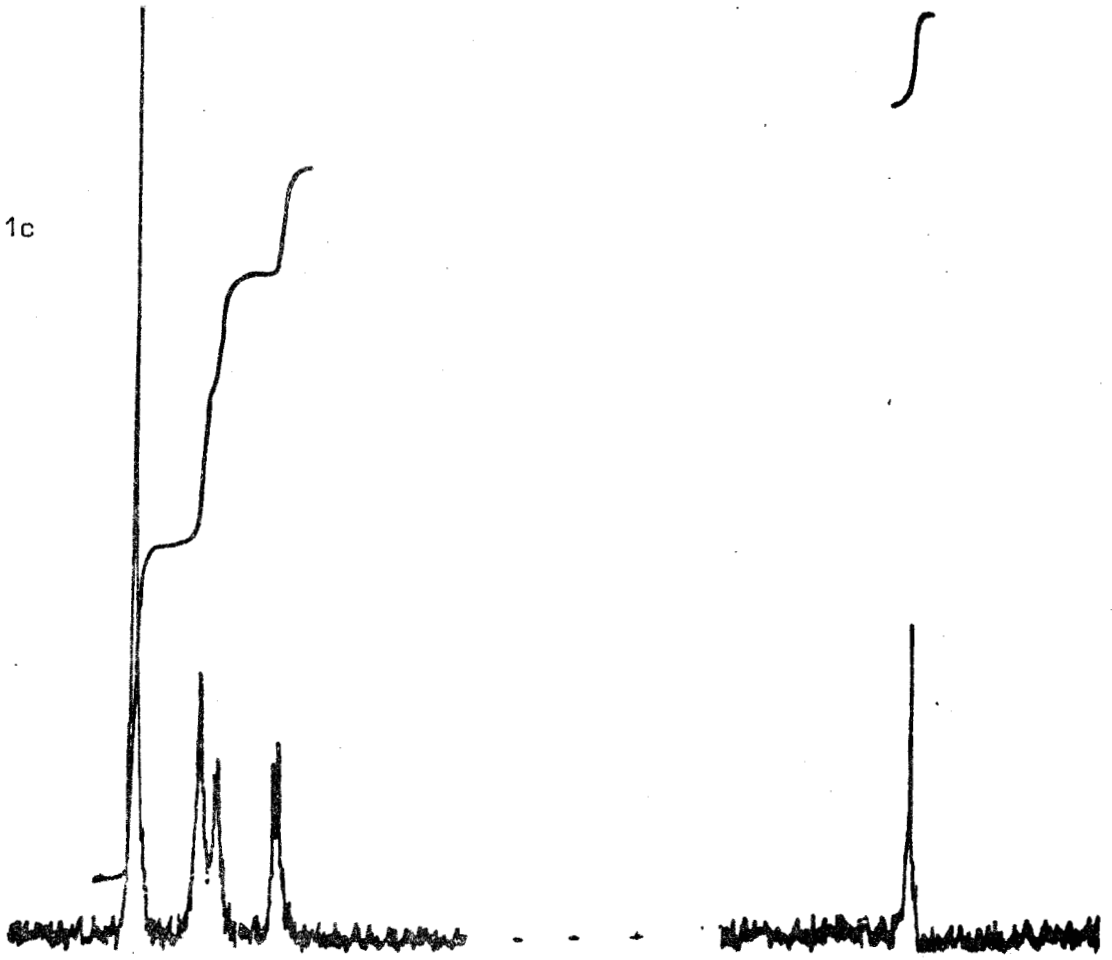
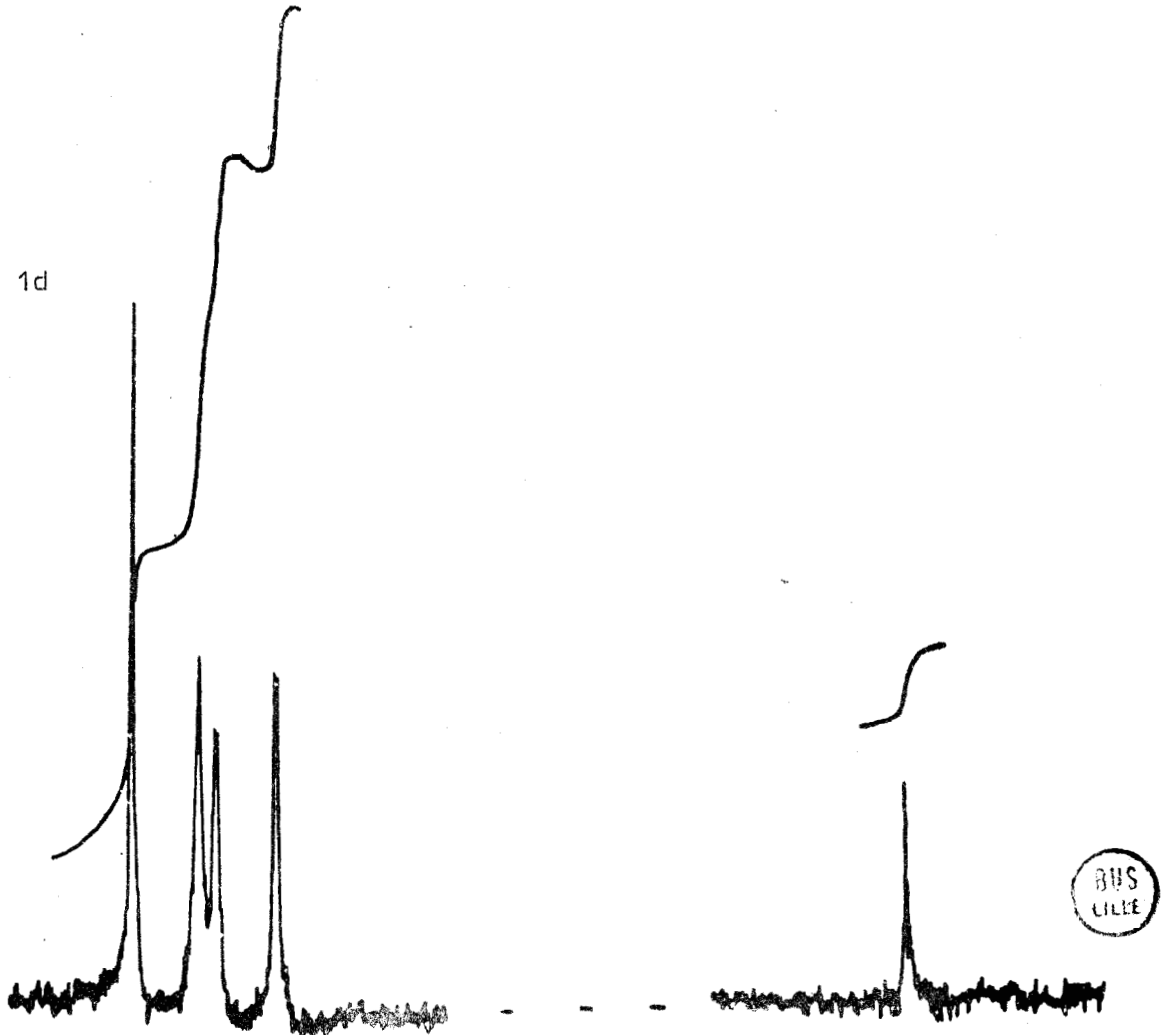


Fig.I 1d



-40 -20 0 20 40 / 250 300 350

RMN ^{31}P δ en ppm / H_3PO_4 85 %

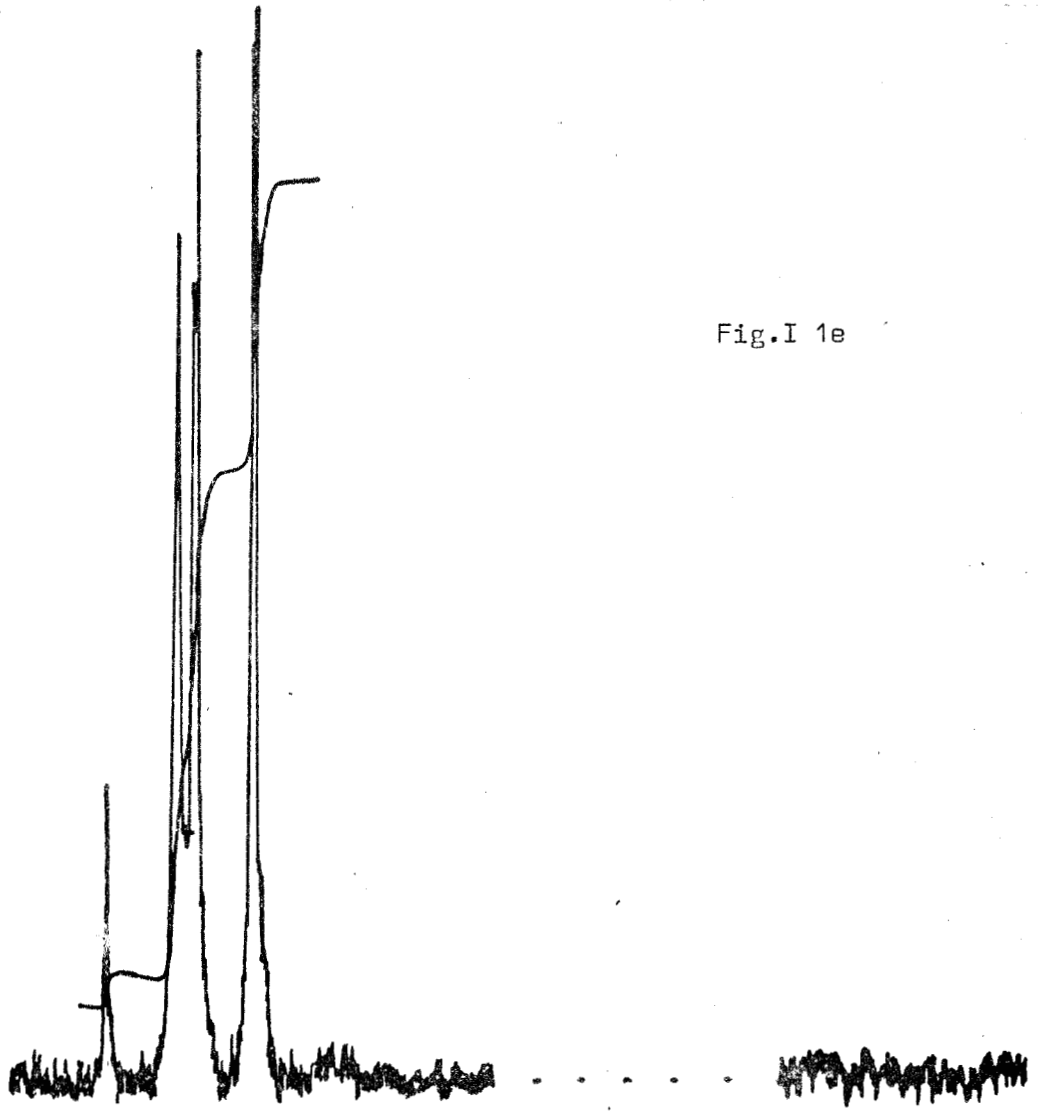


Fig. I 1e

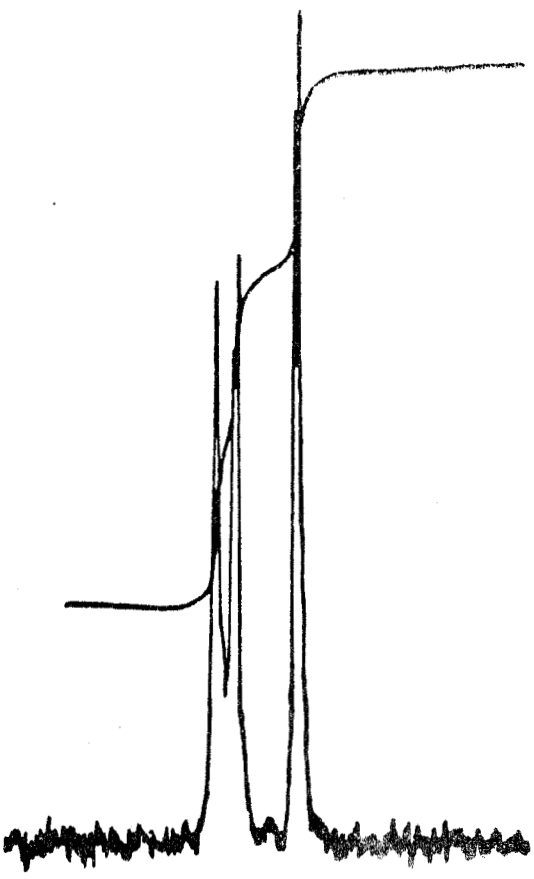
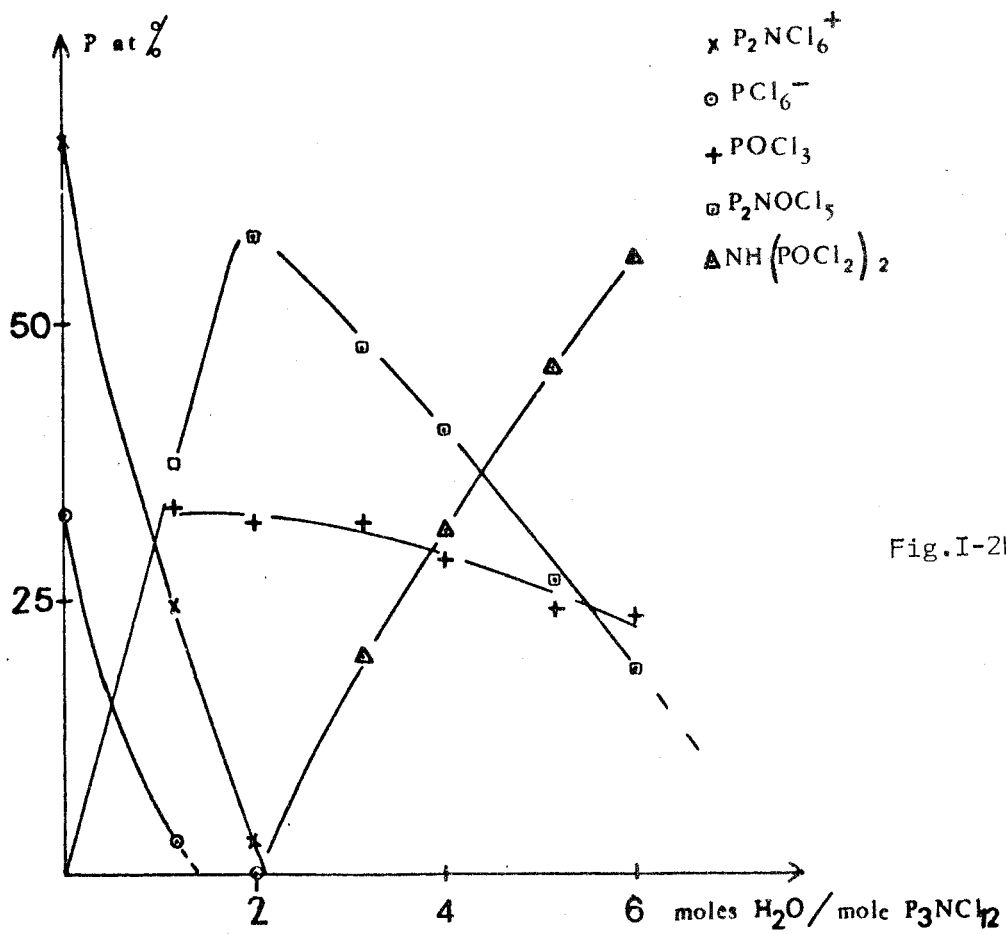
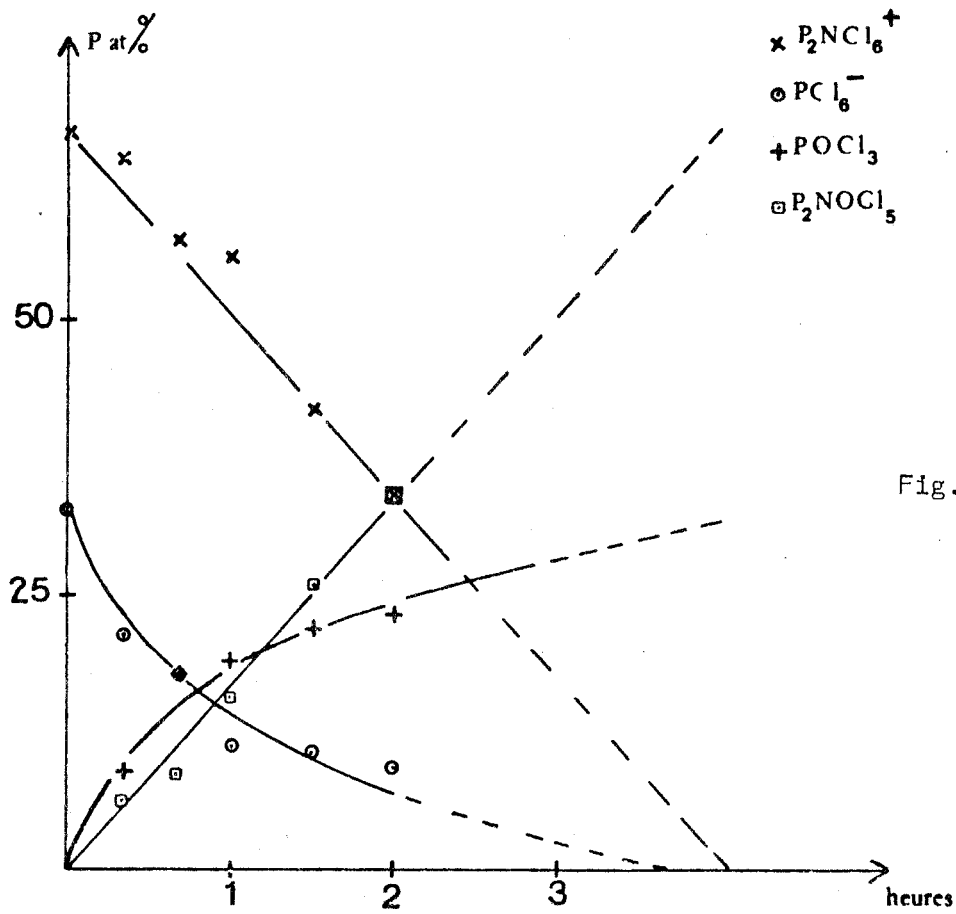


Fig. I 1f

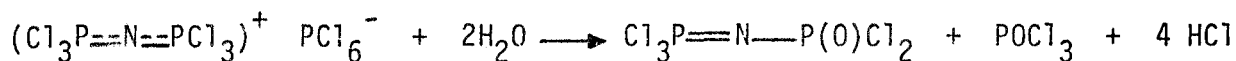


RMN ^{31}P s en ppm / H_2PO_4 85 %



qui sont concomitantes :

Au début au moins, le % du phosphore sous forme PCl_6^- décroît plus vite que celui de P_2NCl_6^+ et le % de POCl_3 croît plus vite que celui de P_2NOCl_5 . La réaction que l'on écrit globalement :



couvre en fait une attaque initiale de l'anion PCl_6^- avec formation de POCl_3 et remplacement de PCl_6^- par Cl^- , accompagnées de la réaction plus lente d'hydrolyse du cation qui conduit à P_2NOCl_5 .

En prolongeant le temps d'hydrolyse au delà de ce stade les intensités des pics relatifs à POCl_3 et P_2NOCl_5 diminuent. D'autre part un nouveau pic apparaît dont la valeur du déplacement chimique varie en fonction de l'avancement de la réaction.

Cette deuxième phase de l'hydrolyse a été exploitée plus quantitativement dans les expériences faites avec l'eau liquide.

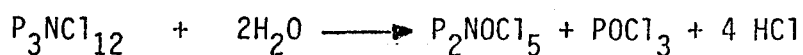
B - HYDROLYSE PAR H_2O LIQUIDE :

Dans l'hydrolyse en phase vapeur la détermination exacte de l'eau fixée est malaisée. C'est la raison pour laquelle nous avons repris les essais en ajoutant à une solution de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ dans le nitrométhane de l'eau liquide avec une microburette, toujours à température ambiante.

L'évolution des spectres RMN. ^{31}P confirme la formation de P_2NOCl_5 et POCl_3 dans la première phase de l'hydrolyse.

On observe encore une disparition du signal correspondant à PCl_6^- plus rapide que celle du signal relatif à P_2NCl_6^+ . D'autre part, en utilisant

l'intégration on voit aux erreurs expérimentales près que l'on atteint le pourcentage théorique de phosphore sous forme POCl_3 suivant :



soit 33,3 % dès la disparition de PCl_6^- alors que le pourcentage théorique sous forme P_2NOCl_5 (66,6 %) n'est atteint qu'au moment de la disparition totale de P_2NCl_6^+ . (Fig. I 2b)

Il est donc possible d'obtenir par cette réaction P_2NOCl_5 pur en éliminant POCl_3 et HCl lorsqu'on a ajouté la quantité théorique d'eau.

A partir de cet instant qui correspond à l'addition de deux moles d'eau pour une mole de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ initial, on voit apparaître une nouvelle espèce caractérisée par un singulet dont le déplacement chimique varie au cours de l'hydrolyse de +1 ppm à + 4 ppm, alors que les signaux attribués à P_2NOCl_5 et POCl_3 diminuent les premiers plus rapidement que le dernier. (Fig. I. 3a, 3b, 3c, 3d).

La deuxième partie correspondant à l'hydrolyse simultanée de deux espèces connues, nous avons essayé de simplifier le problème en étudiant celle de P_2NOCl_5 inconnue.

L'évolution des spectres RMN ^{31}P est sensiblement la même -au signal de POCl_3 près- que celle observée pour les mélanges.

On observe la disparition progressive des doublets de P_2NOCl_5 dont la constante de couplage varie légèrement et progressivement. En même temps apparaît un singulet dont le déplacement chimique varie de 0 jusqu'à + 4 ppm.

(Fig. I. 4a - 4b - 4c - 4d)

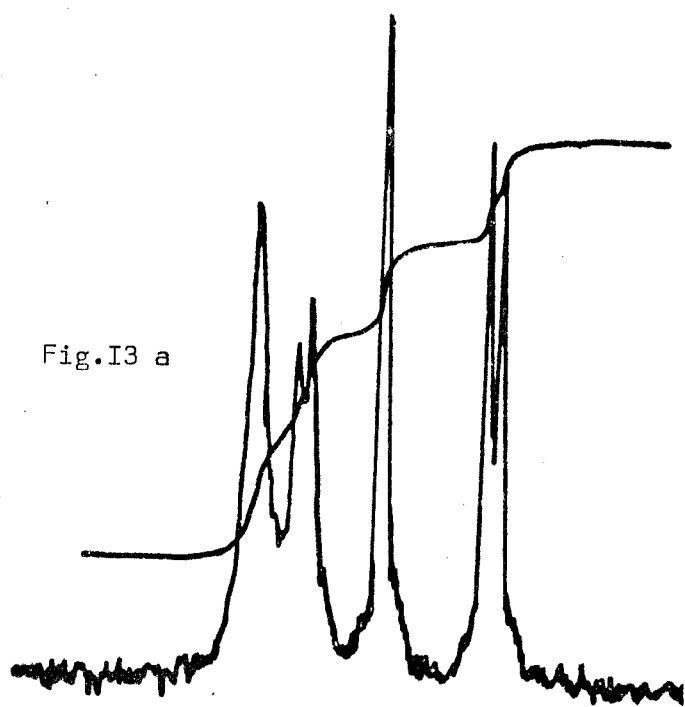


Fig. I 3a

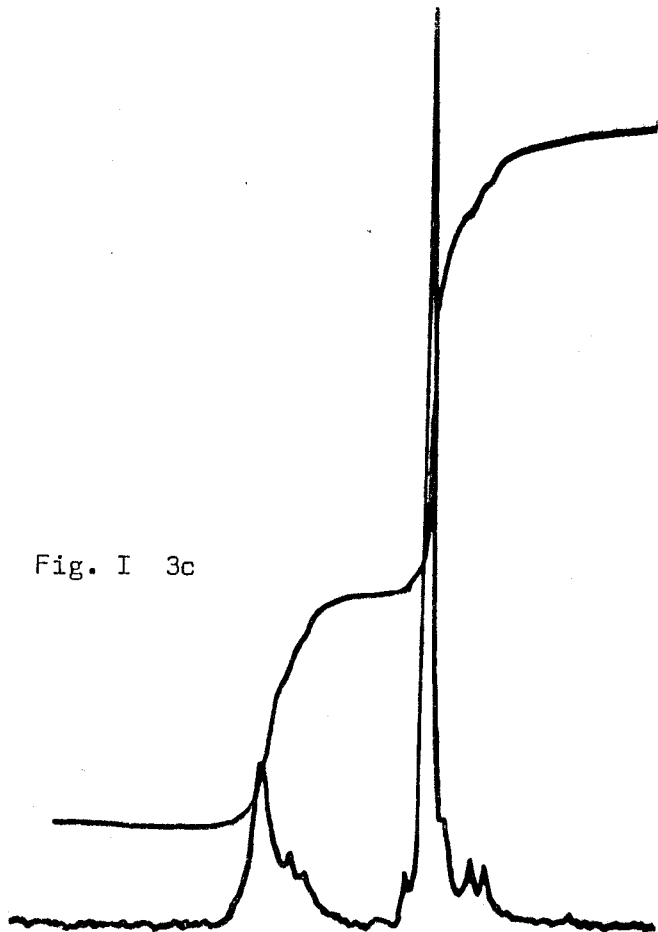


Fig. I 3c

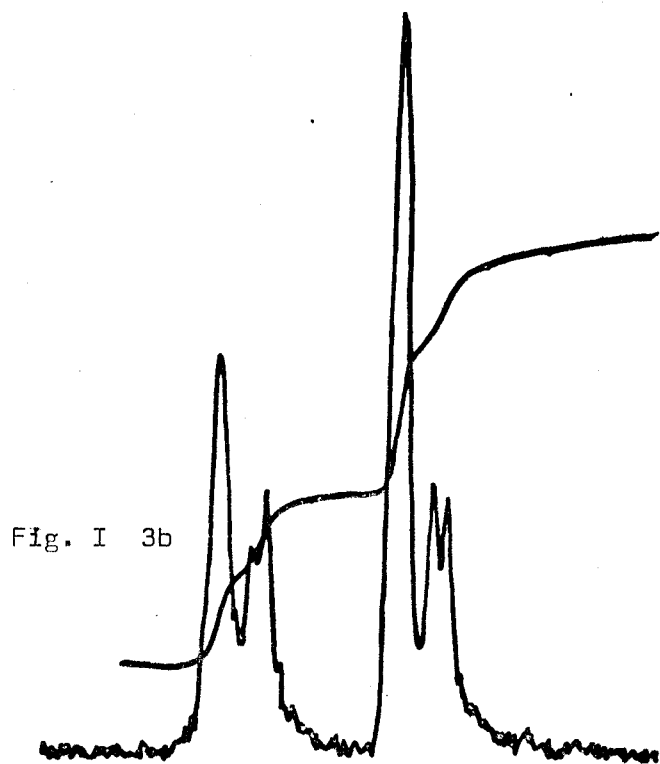


Fig. I 3b

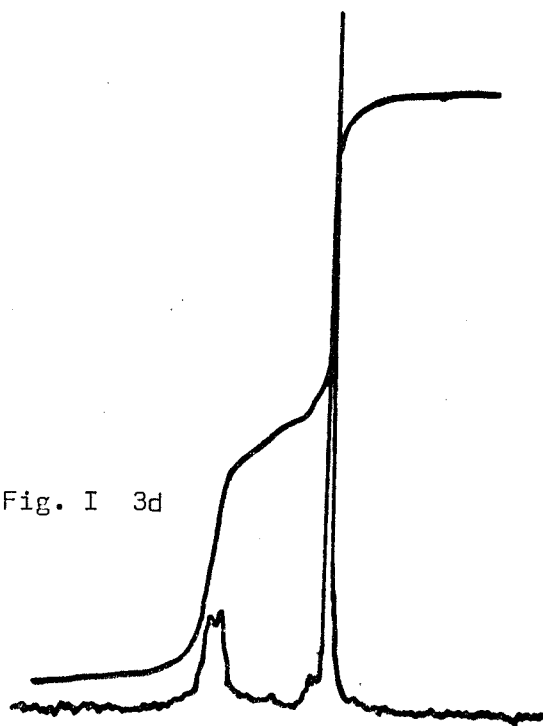


Fig. I 3d

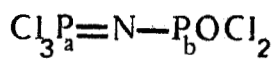
-20 -10 0 10 20

-20 -10 0 10 20

RMN³¹P

δ en ppm / H₃PO₄ 85 %





P_a

P_b

Fig.I 4a

Fig.I 4c

Fig.I 4b

Fig.I 4d

-15 -10 -5 0 5 10 15

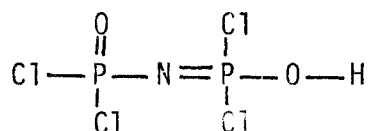
-15 -10 -5 0 5 10 15

RMN ³¹P

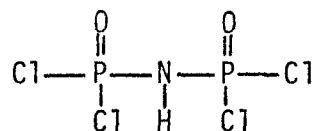
δ en ppm / H₃PO₄ 65 %



En utilisant les intégrales des signaux on s'aperçoit qu'au début au moins on consomme 1 mole d'eau pour une mole de P_2NOC1_5 . Ceci implique la coupure d'une liaison (P - Cl) avec formation d'une liaison (P - OH). Il devrait donc en résulter une molécule comportant deux atomes de Phosphore magnétiquement différents :



En fait la présence d'un singulet sur le spectre RMN ^{31}P s'explique par la transformation classique Phosphazène - Phosphazane :

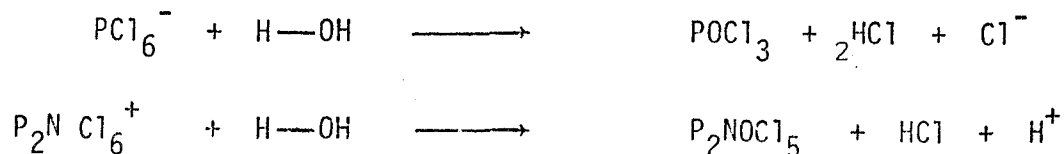


Expérimentalement il correspond à ce di(dichlorophosphoryl)imide, un singulet dont le déplacement chimique dans le nitrométhane est de +1,1 ppm.

Si l'un des produits d'hydrolyse est donc le di(dichlorophosphoryl)imide, on peut se demander quel est le produit d'hydrolyse de $POCl_3$. En effet sauf dans le cas où on laisse les solutions longtemps au contact de l'atmosphère et où on observe un seul singulet au voisinage de 0 ppm, on ne caractérise pas H_3PO_4 .

Il est possible que, compte tenu du fait que l'eau est en défaut dans nos essais, on ait des produits d'hydrolyse intermédiaires de $POCl_3$, tels que : $P(O)OHCl_2$ qui d'après Van Wazer (49) donne un signal à -9,5 ppm en RMN ^{31}P et qui se superposerait à celui de $POCl_3$ dont la teneur serait alors surestimée dans la deuxième phase de l'hydrolyse. En fait le pied du pic correspondant s'élargit au cours de cette phase.

Il est donc certain que l'hydrolyse de P_3NCl_{12} soit par H_2O liquide soit par H_2O vapeur conduit à P_2NOCl_5 , $POCl_3$ et HCl . On peut imaginer les étapes suivantes :



L'évolution ultérieure se traduit par la formation de $(Cl_2(O)P)_2NH$ et vraisemblablement une espèce intermédiaire d'hydrolyse de $POCl_3$ du type $Cl_2(OH)P(O)$.

Nous n'avons pas étudié les étapes suivantes mais nous avons constaté qu'après hydrolyse totale on obtenait de l'acide phosphorique.

IV REACTION DE P_3NCl_{12} AVEC L'HEXAMETHYL DISILAZANE $NH-(SiMe_3)_2$

On fait tomber goutte à goutte l'H.M.D.S. sur une suspension de P_3NCl_{12} dans divers solvants (benzène, tétrachloroéthane et nitrobenzène) sous agitation, puis on porte le mixte à ébullition et on laisse à reflux pendant une dizaine d'heures.

Les proportions utilisées ont été respectivement de 2 puis 1 mole d'H.M.D.S. par mole de P_3NCl_{12} .

Il y a dégagement de HCl et à la fin de l'essai il reste un peu de solide constitué en majeure partie de NH_4Cl . Après filtration de ce dernier, le filtrat est évaporé sous une pression de 1 mm-Hg. Le résidu pâteux obtenu, constitué à la fois par une phase solide et une phase liquide visqueuse, est soumis à des traitements par solvants qui seront détaillés par la suite.

A - RAPPORT MOLAIRE $1 P_3NCl_{12} + 2 H.M.D.S.$

a. - Chromatographie :

Le produit brut, dissous dans le Benzène, a été soumis à la chromatographie sur couche mince selon la technique de Novobilski (39).

Le chromatogramme indique clairement la présence de chlorophosphazènes cycliques(39) - Trimère $(NPCl_2)_3$: $R_f = 0,34$, Tétramère $(NPCl_2)_4$: $R_f = 0,53$ et pentamère $(NPCl_2)_5$: $R_f = 0,47$. Par contre une série de taches moins bien différenciées et de R_f plus faible (0,23 - 0,18 - 0,13...) nous semble attribuable à des polymères cycliques plus condensés, alors qu'une tache intense reste sur la ligne de base.

Lorsque l'on traite ce produit brut par le n Heptane solvant des cyclochlorophosphazènes, on voit apparaitre dans le chromatogramme de la phase soluble toutes les taches observées précédemment à l'exception de celle sur la ligne de base. (Fig. :I-5). Par contre la fraction insoluble ne donne lieu à aucun déplacement.

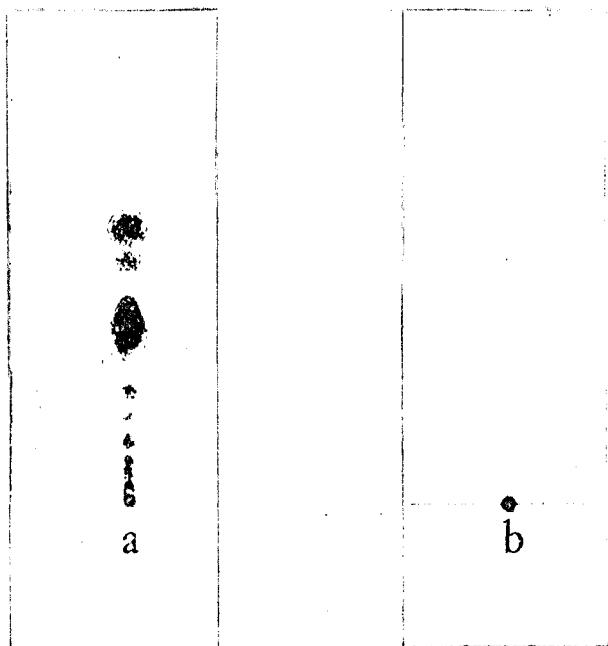


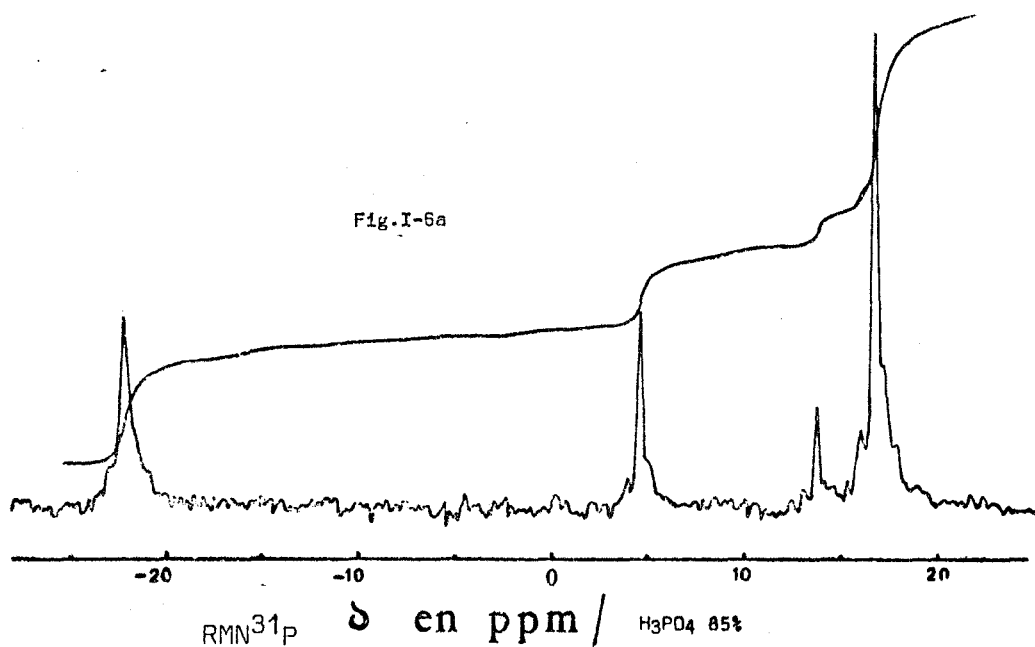
Fig. I - 5

- a/ Phase soluble dans le n heptane
- b/ Phase insoluble dans le n heptane

La RMN ^{31}P confirme les résultats précédents en les complétant. Pour le produit brut on relève plusieurs singulets respectivement vers $-22,5$; $+4,7$; $+14$ et $16,8$ ppm. En ce qui concerne la phase soluble on relève les mêmes pics que dans le produit brut avec un léger décalage pour certains, soit : -22 , $+5,7$, $+14,8$ et $+17,5$ ppm. (Fig. I 6a et I 6b respectivement)

L'attribution des deux premiers et du dernier ne semble pas poser de problème dans la mesure où dans la bibliographie on signale qu'au trimère cyclique correspond un singulet à -20 ppm, au tétramère un singulet à $+7,4$ ppm, à l'heptamère et à l'octamère un singulet à $+18$ ppm (50) - on peut penser que pour les termes supérieurs le déplacement chimique ne varie plus beaucoup.

Il est très tentant d'attribuer le singulet à $+14,8$ ppm au pentamère, d'autant plus que les intégrales montrent que le pourcentage de Phosphore diminue de 22 à 15 % en passant de $(\text{NPCl}_2)_3$ à $(\text{NPCl}_2)_4$ puis à 7% pour $(\text{NPCl}_2)_5$ si cette attribution est correcte, ce qui va dans le sens des rendements habituels des préparations d'oligomères cycliques. Cependant les références que nous avons trouvées situent le pic du pentamère à 17 ppm et celui de l'hexamère à 16 ppm. Sur notre spectre apparaît en fait un signal faible à 16 ppm. Il semble donc que l'on forme toute la série des oligomères cycliques, celle-ci étant soluble dans le n heptane.



Composés	RMN ^{31}P (50) δ (ppm)
$(\text{NPCl}_2)_3$	- 20
$(\text{NPCl}_2)_4$	+ 7,4
$(\text{NPCl}_2)_5$	+17,0
$(\text{NPCl}_2)_6$	+16,0
$(\text{NPCl}_2)_7$	+18,0
$(\text{NPCl}_2)_8$	+18,0
$(\text{NPCl}_2)_n$	+17,4

La phase insoluble donne un seul signal vers +16,8 ppm et ce signal correspond au polymère linéaire $(\text{NPCl}_2)_n$. (Fig. I 6c)

L'exploitation des intégrations du produit brut puis de la phase soluble, montre, en comparant les pics après et avant extraction et en se basant sur celui bien identifiable de $(\text{NPCl}_2)_3$ que le pourcentage en phosphore de polymère linéaire est faible dans le mélange brut. La détermination de la masse relative du polymère linéaire sur la masse totale indique pour ce dernier un pourcentage de 18 % environ.

A signaler qu'à aucun moment on ne détecte le signal de PCl_6^- .

c - Spectroscopie IR.

Le spectre IR. de la phase insoluble dans le n Heptane est superposable à celui d'un polydichlorophosphazène linéaire (voir chapitre II). En effet le spectre admet toutes les raies caractéristiques de $(\text{NPCl}_2)_n$: (1200 - 1400 cm^{-1} (P=N); 760 et 470 cm^{-1} (P-N-P), 590 et 540 cm^{-1} (P-Cl))

Fig.I-6b
Phase soluble dans le n Heptane

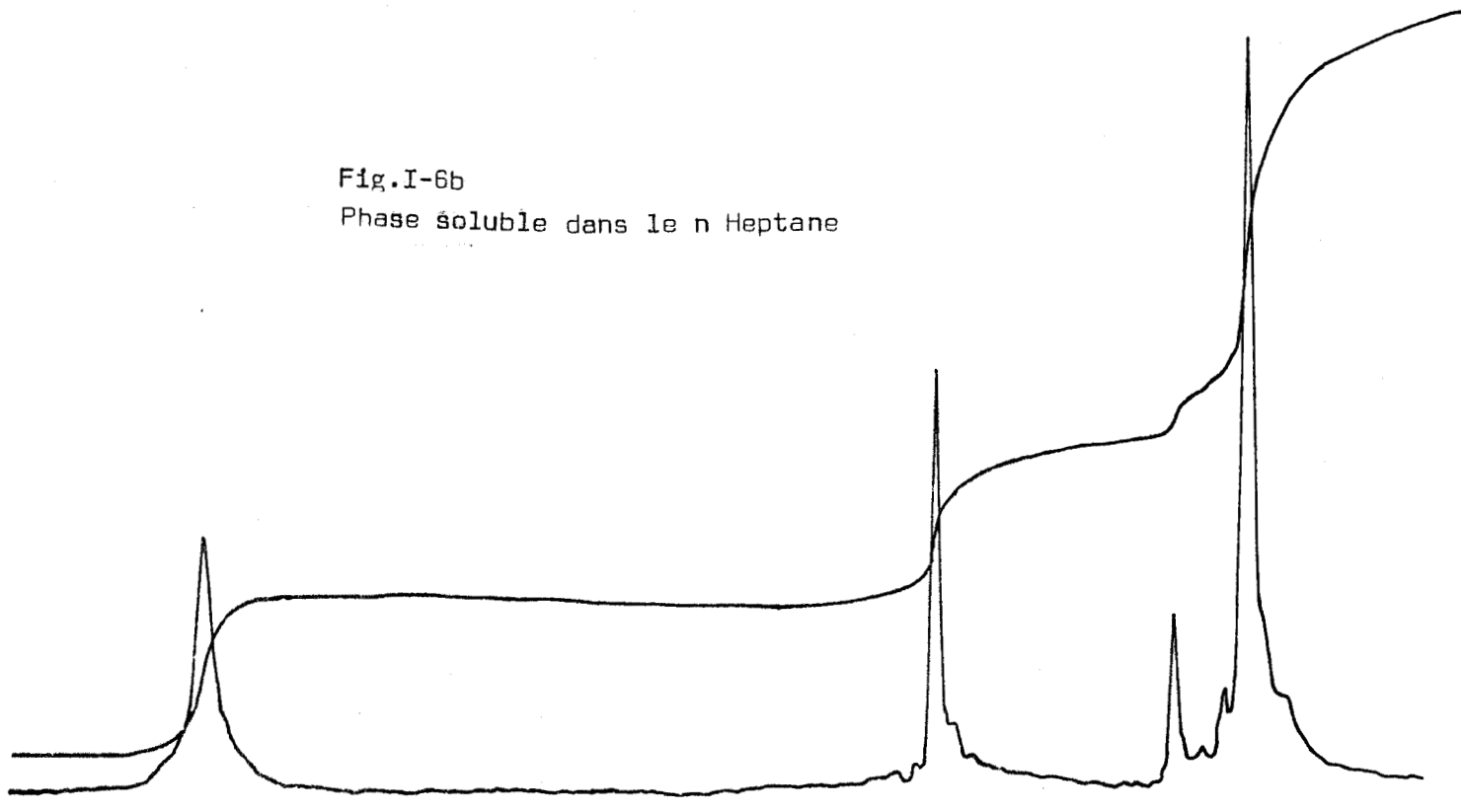
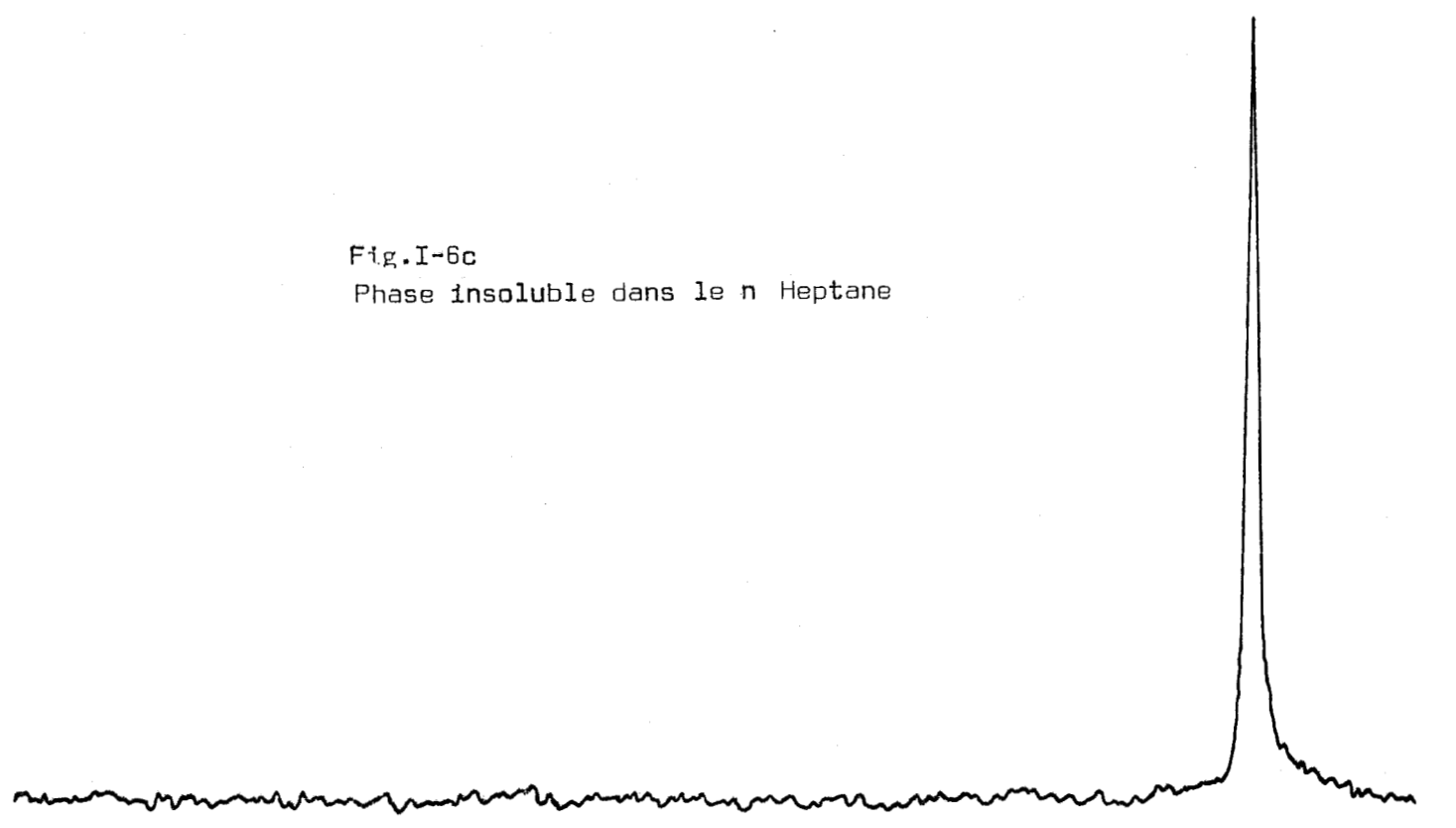


Fig.I-6c
Phase insoluble dans le n Heptane



0 -20 -10 0 10 20

RMN ³¹P

δ en ppm / H₃PO₄ 85%



Celui de la phase soluble présente une raie caractéristique du trimère cyclique à 880 cm^{-1} . Cette raie se déplace, d'après Chapman et Paddock (51) vers les fréquences plus faibles à partir du tétramère cyclique. Comme dans notre cas nous avons affaire à un mélange, il n'est pas étonnant que nous observions un massif entre 730 et 800 cm^{-1} .

Nous avons noté d'autre part l'absence totale de raie dans le domaine $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la vibration (N - H) ce qui exclut la présence de composés comportant le groupement fonctionnel - NH - SiMe₃, comme dans le cas de la réaction de l'HMDS sur P₂NOCl₅ (47).

B - RAPPORT MOLAIRE 1 P₃NCl₁₂ + 1 HMDS

Le chromatogramme du produit brut montre la présence de chloro-phosphazènes cycliques en particulier le tri et le tétramère et une trainée de R_f plus faible probablement due à des polymères cycliques supérieurs. Une tache reste sur la ligne de base. Après traitement par le n heptane la fraction insoluble ne migre plus, alors que pour la phase soluble on retrouve toutes les autres taches.

Correspondant à la phase soluble on observe toujours en RMN ³¹P, quatre singulets respectivement à -22,4, +4,75, +14,15 et +17,06 ppm. Si dans ce cas encore, l'attribution des deux premiers pics à (NPCl₂)₃ et (NPCl₂)₄ nous semble hors de doute, nous proposons d'attribuer encore le pic à 17,06 à (NPCl₂)_n n ≥ 6 alors que celui à +14,5 ppm pourrait être du à (NPCl₂)₅. D'après l'intégration du spectre RMN ³¹P, (NPCl₂)₃ représente 40 %, (NPCl₂)₄ 28 %, (NPCl₂)₅ 10 % et (NPCl₂)_n 22 % du Phosphore soluble total. Fig. I 7a

Fig.I-7a

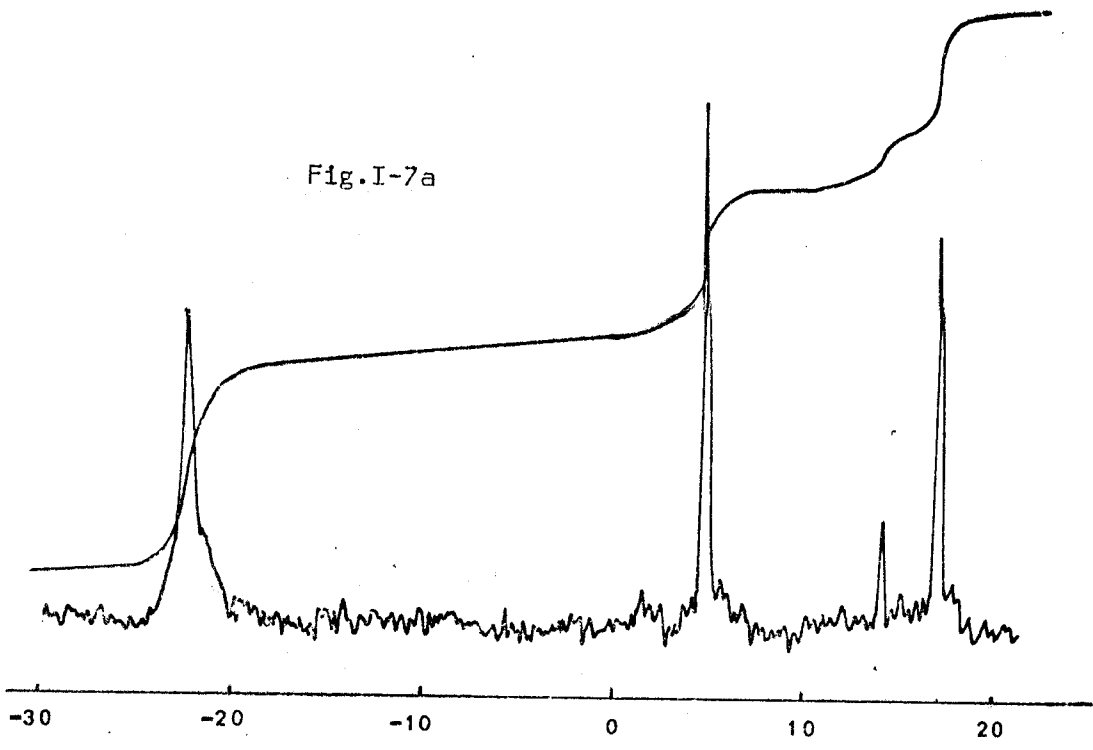
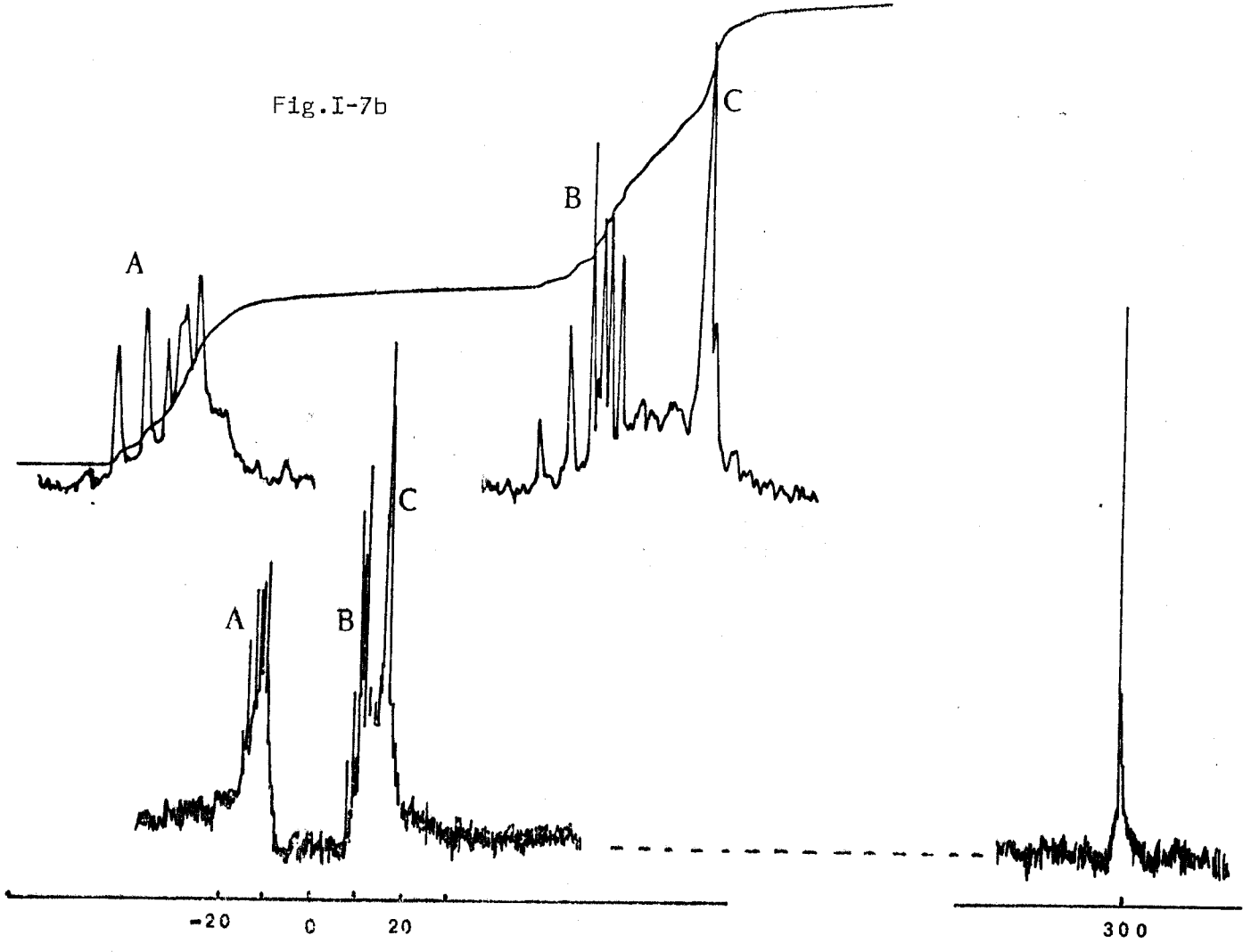


Fig.I-7b



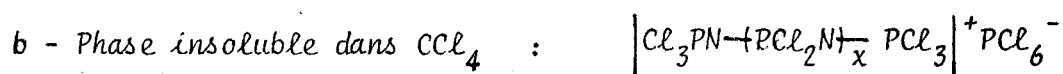
RMN ³¹P δ en ppm / H₃PO₄ 85 %



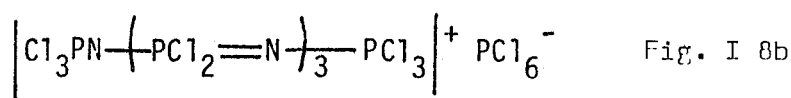
La fraction insoluble dans le n heptane bien que ne donnant qu'une seule tache en chromatographie, présente en RMN ^{31}P deux multiplets situés vers -12 et +12 ppm, un singulet vers +16 ppm ainsi que le pic caractéristique de PCl_6^- vers + 300 ppm Fig. I 7b. En traitant la phase insoluble dans le n heptane par CCl_4 , on peut la séparer en deux nouvelles phases dont une soluble et une insoluble :

a - Phase soluble dans CCl_4 : Polychlorophosphazènes linéaires

En RMN ^{31}P , le spectre admet un singulet à +17,8 ppm Fig. I 8a. Il s'agit du signal caractéristique des polydichlorophosphazènes linéaires, connus pour être solubles dans le tétrachlorure de carbone. Un multiplet très faible (6 % de l'intégrale totale) apparaît vers -11,7 ppm et pourrait correspondre aux groupements terminaux $-\text{N}=\text{PCl}_3$ (52). Il s'agirait donc ici de phosphazènes assez courts.



Pour cette phase, qui est un solide jaune, on observe en plus du singulet à + 300 ppm caractéristique de PCl_6^- deux multiplets vers -13,5 et +12 ppm (solvant : Benzène) analogues à ceux observés -11,5 et +13,4 ppm (Nitrobenzène), par Moran (53) pour le composé :



$\left \text{Cl}_3\text{PN}-(\text{PCl}_2\text{N})_x \text{PCl}_3 \right ^+$	RMN ^{31}P (53), δ en ppm	
x = 1	-14,4 doublet	+9,8 triplet
x = 2	-12,2 quartet	+12,3 quartet
x = 3	-11,5 multiplet	+13,4 quintet

Fig.I-8a

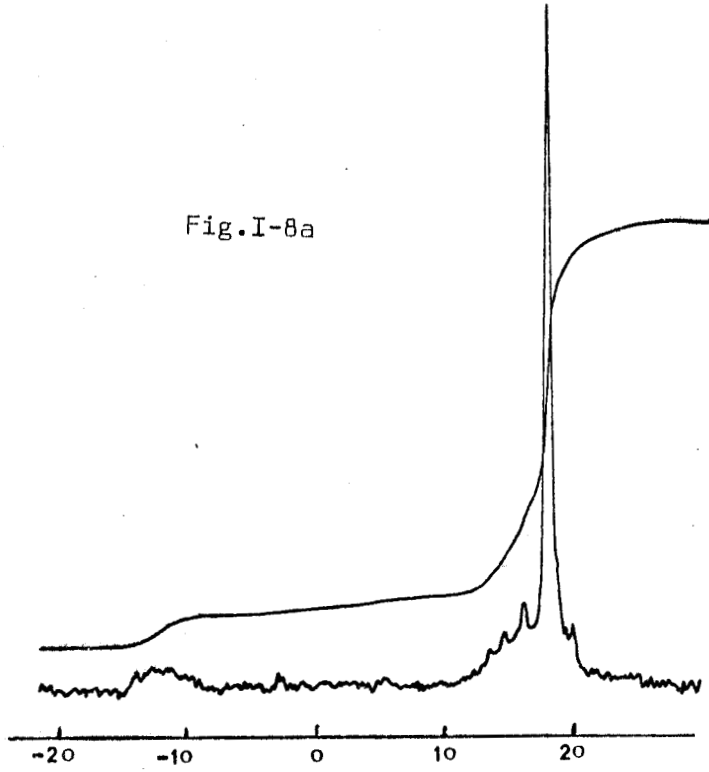
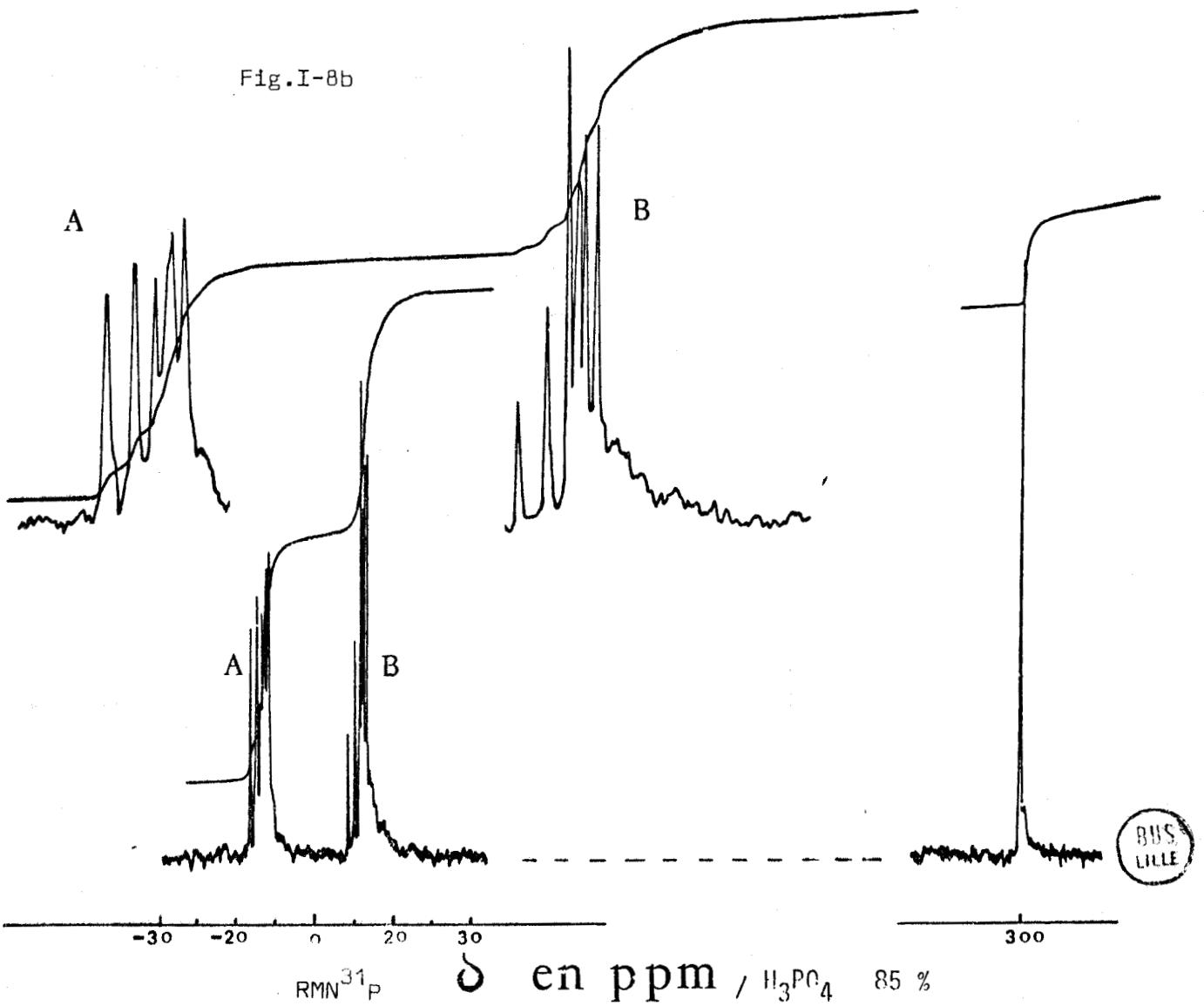
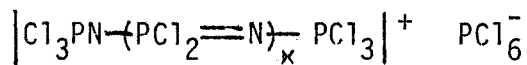


Fig.I-8b

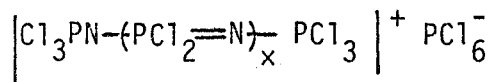


Par intégration, on calcule que le rapport : $\frac{\text{nombre de P dans } \text{PCl}_6^-}{\text{nombre total de P}}$ est voisin de 0,20 ce qui correspond à la formule :



avec x sensiblement égal à 2.

Par ailleurs le rapport : intégrale du multiplet à -13,5 ppm (correspondant aux groupements terminaux (PCl_3) (52)) sur intégrale du multiplet à + 12 ppm (correspondant aux termes médiaux (NPCl_2)) est légèrement inférieur à 1. Ces deux résultats permettent de confirmer la formule :



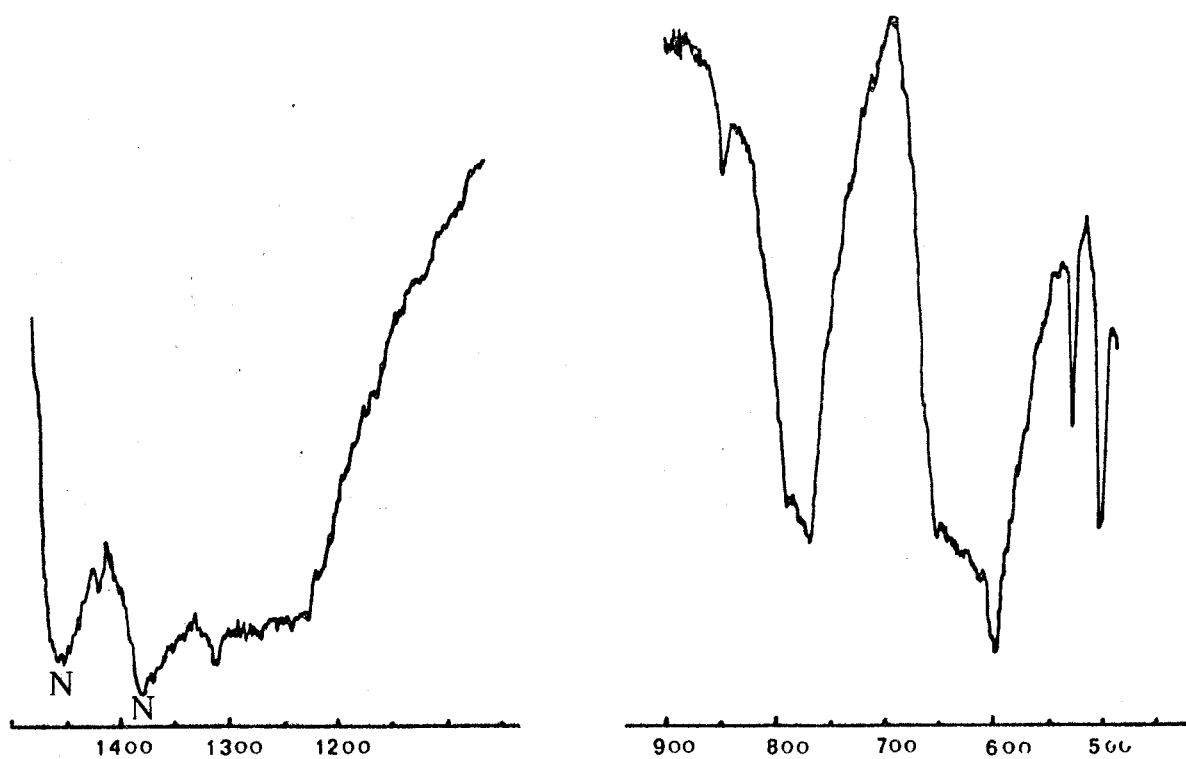
avec x légèrement supérieur à 2.

L'analyse chimique est en accord avec les résultats précédents comme le montre le tableau 1.

	Théorique pour x = 2	Théorique pour x = 3	Expérimental	
			Solvant $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	Solvant CH_2Cl_2
P %	20,26	21,11	20,27	19,89
N %	5,49	6,35	6,54	4,97
Cl %	74,25	72,53	73,34	74,50

T A B L E A U I 1

On relève dans le spectre I. R. (Fig. I. g) toutes les fréquences d'absorption signalées par Clipsham (15) pour le composé où $x = 1$ avec la différence que l'épaule à 550 cm^{-1} (et qui n'apparaît pas pour $x = 0$) (Tableau I2) devient ici une raie distincte assez forte à 528 cm^{-1} . Nous l'attribuons par analogie à une vibration de valence $\nu_s (\text{PCl}_3)$.



Nombre d'ondes en cm^{-1}

N : Absorptions dues au Nujol

Fig. I g : Phase insoluble dans CCl_4

(Spectre réalisé entre faces KBr)

Remarque: Pas d'absorptions dans la région $3000-3500 \text{ cm}^{-1}$

$\left \text{Cl}_3\text{PN} \left(\text{PCl}_2 = \text{N} \right) \frac{x}{\text{PCl}_3} \right ^{+} \text{PCl}_6^{-}$		Attribution
x = 0	x = 1	
1325 T.F. 1310 F 1285 ép.	1312 T.F.,1 1280 ép. 1230 ép.	v_{as} P-N-P
837 m.f	846 m.f 787 F 760 f,ép.	v_s P-N-P
662 m.F 665 m.F	633 F	v_{as} PCl_3 (en phase)
	620 m.F	v_s PCl_2 (hors phase)
637 F 626 F	609 F	v_{as} PCl_3 (hors phase)
612 ép. 595 f	598 m.f 590 m.F,p.	v_{as} PCl_2
	550 ép.	v_s PCl_2 (en phase)
502 m.p.	518 m.F,p	v_s PCl_3
470 ép.	475 t.f,ép.	δ P-N-P
455 m.F 437 F	438 F,1	v_{as} $(\text{PCl}_6)^{-}$

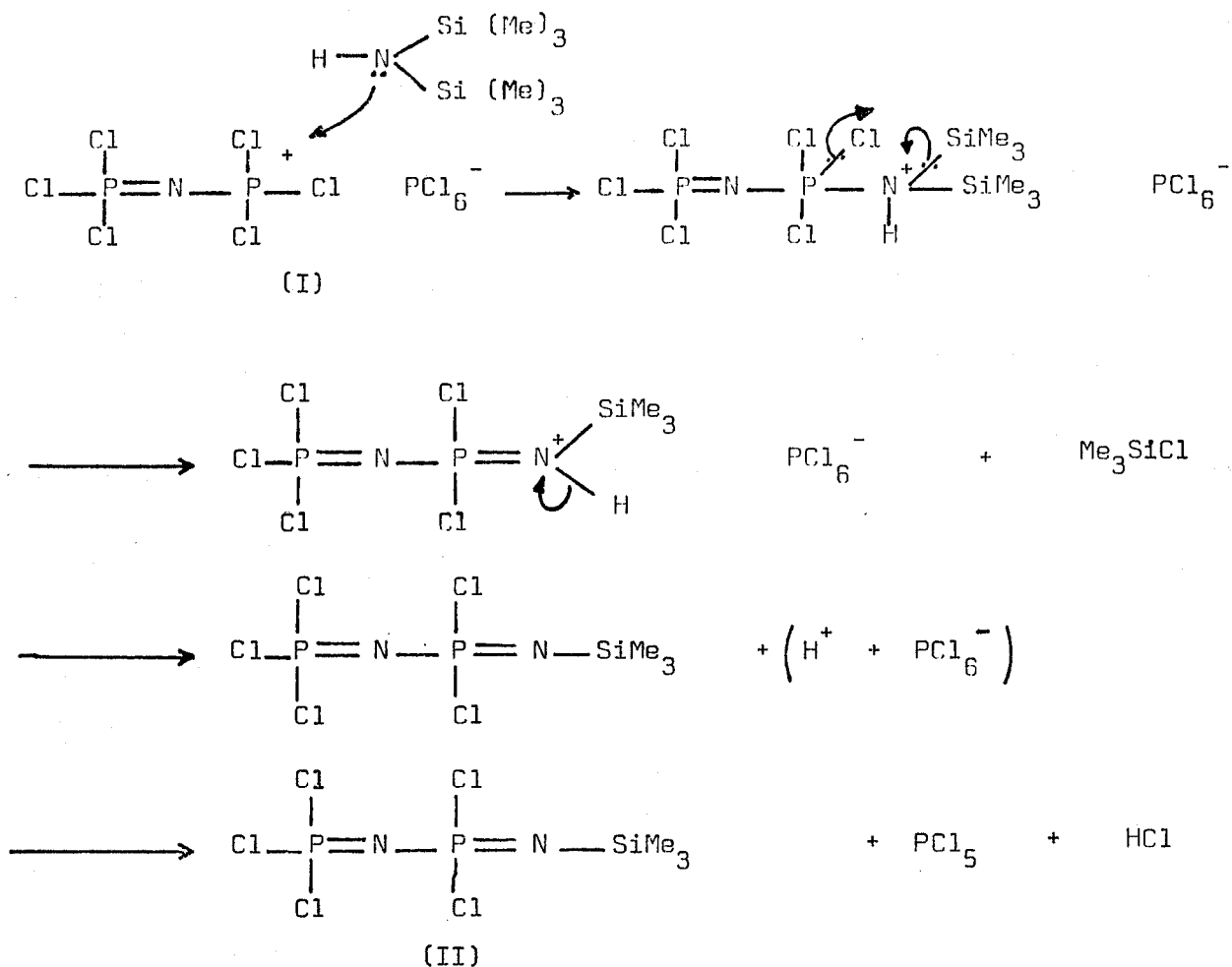


TABLEAU. I-2

INTERPRETATION :

Nous proposons d'interpréter ces résultats par les mécanismes suivants.

La première étape nous semble devoir être une attaque nucléophile du phosphore du cation $(Cl_3P=N=PCl_3)^+$, où la charge partielle déterminée selon la méthode de Sanderson (54) est $\delta_P = + 0,40$, par l'azote de l'hexaméthyl-disilazane ($\delta_N = - 0,21$) :

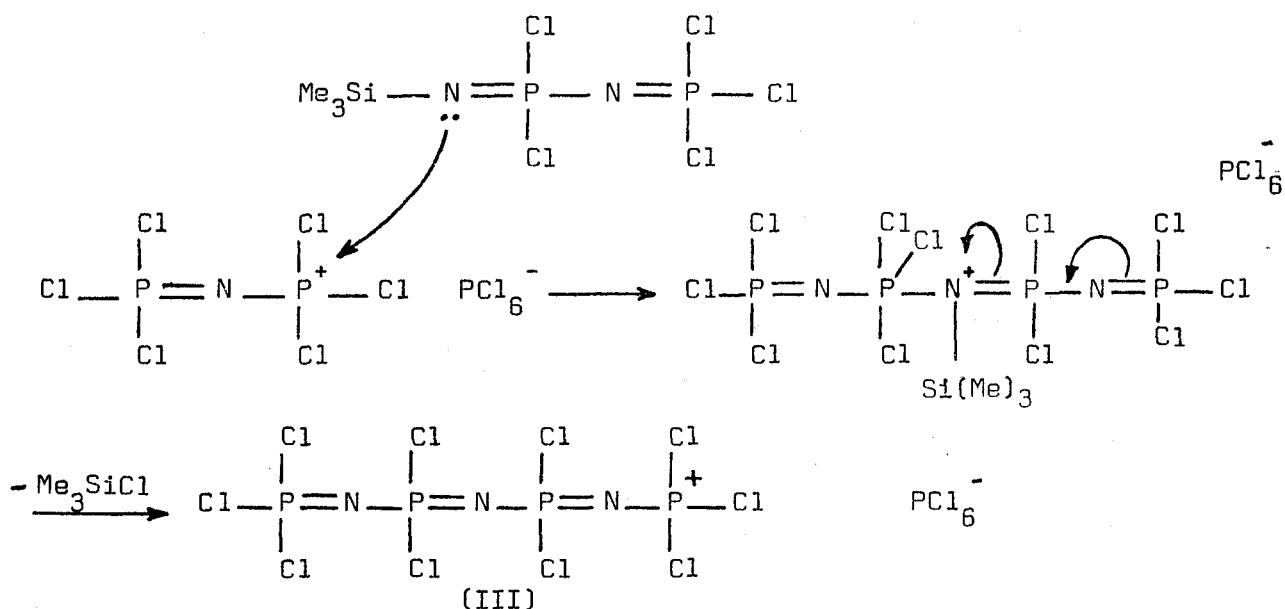


A) Allongement de la chaîne

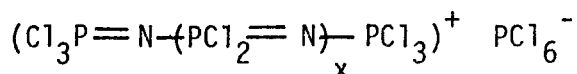
Il peut avoir lieu de 3 manières différentes.

D'une part il peut se faire suivant une réaction pas à pas analogue à celle que l'on observe pour la série $\text{Cl}_3(\text{O})\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$, en particulier lorsque $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ est en excès.

D'autre part dans II l'azote porte une charge partielle négative ($\delta_N = -0,17$) et peut encore fonctionner comme donneur par rapport à P_2NCl_6^+ :



qui permet d'expliquer la présence d'espèces ioniques de la forme :



III peut d'ailleurs réagir sur $\text{H}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ comme en (1).

Enfin on peut imaginer la condensation de molécules de type II suivie de la réaction de PCl_5 .

B - Cyclisation

Elle peut avoir lieu à partir de formes ioniques de type III ainsi que le propose Emsley (55) soit :

- CHAPITRE II

POLYCHLOROPHOSPHAZENES A PARTIR DE P_2NOCl_5

Nouvelle synthèse des Polydichlorophosphazènes

linéaires : $Cl_2P(O)N = PCl_2 +_n Cl$

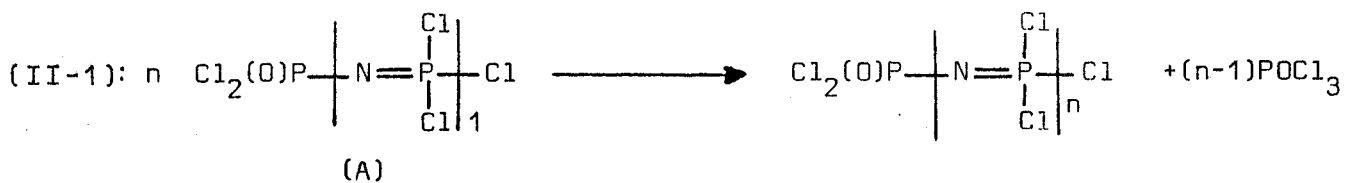
I. INTRODUCTION

La réaction de l'hexaméthylidisilazane (H.M.O.S) de formule $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ sur le (1,3 - hexachloro)diphosphazényl hexachlorophosphate : $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$ conduit bien à des chlorophosphazènes mais on obtient surtout des oligomères cycliques $(\text{NPCl}_2)_n$ avec $n = 3, 4, 5 \dots$ et un peu de Polymères linéaires. Elle ne constitue donc pas une solution intéressante pour la synthèse des polydichlorophosphazènes linéaires, qui sont le véritable point de départ de la plupart des applications.

C'est pourquoi nous avons recherché une autre voie qui conduit à ce but et qui n'implique ni séparation ni polymérisation d'oligomères cycliques.

La méthode que nous proposons repose sur la polycondensation du

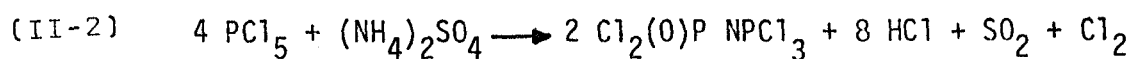
P trichloro N dichlorophoryle monophosphazène P_2NOCl_5 (A) selon (II-1) :



Cette méthode de synthèse conduit à des polymères linéaires de degré de condensation moyen variable à volonté, le stade final de la polycondensation étant le polymère réticulé.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Le P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène (A) est obtenu en faisant réagir $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sur PCl_5 en léger excès sur la stoechiométrie selon (II-2) :



dans le tétrachloroéthane symétrique ou le chlorobenzène à reflux (17).
Après évaporation du solvant et distillation sous pression réduite on obtient P_2NOCl_5 cristallisé pur.

(A) : $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_3$ (269,5) calc. P 23,01 N 5,19 Cl 65,86
tr. P 23,27 N 5,6 Cl 65,93

(A) est introduit dans un ballon a de 100 ml surmonté d'une colonne Vigreux b, connectée à une ampoule graduée c par l'intermédiaire d'un réfrigérant.

L'ensemble de l'appareillage est protégé de l'humidité atmosphérique par des colonnes à P_2O_5 (Fig.II-1-). Le ballon est chauffé sous agitation magnétique à une température comprise entre 240°C et 290°C .

L'élimination de POCl_3 est d'abord lente ; elle s'accélère après 2 heures environ. La courbe volume POCl_3 recueilli en fonction du temps à l'allure d'une sigmoïde. L'opération dure entre 8 et 10 heures pour une quantité de (A) d'environ 20 gr.

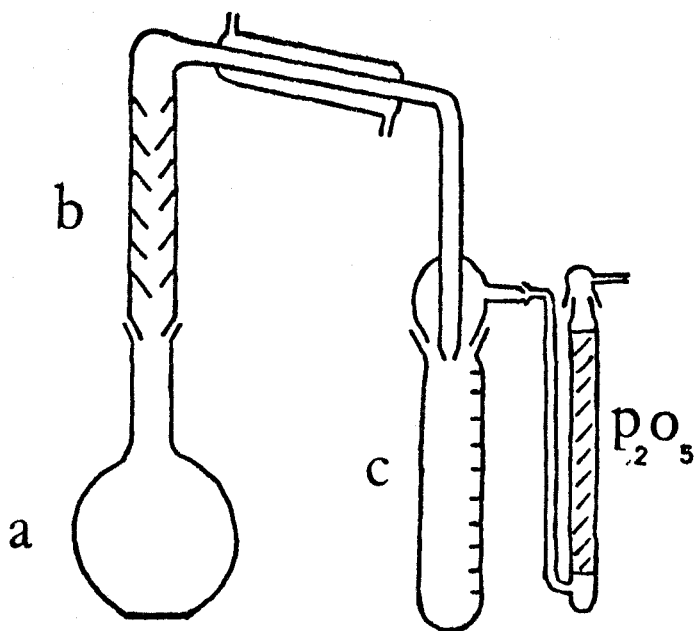


Fig.II-1

On a intérêt, lorsque le volume de POCl_3 éliminé dépasse 75 % du volume théorique pour obtenir $(\text{NPCl}_2)_n$, à abaisser la température du ballon vers 240°C pour éviter la réticulation.

A titre d'exemple 20,82 g (77,25 mmol) de(A) chauffés pendant 8 h 30 à 280°C ont donné 8,46 g de polymère de masse moyenne voisine de 30 000 entièrement soluble dans le benzène et 12,36 g de POCl_3 contenant des traces de I.

Analyse du polymère obtenu :

$(\text{NPCl}_2)_n$:	calc:	N:12,07	Cl:61,21	P:26,72
		tr:	N:11,9	Cl:61,52	P:26,80

Si(A) est préparé dans le tétrachloroéthane on utilise pour obtenir la masse de départ 36,38 g (174,48 mmol) de PCl_5 , 5,13 g (38,86 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 80 ml de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Le rendement par rapport au phosphore initial (PCl_5) est de 88,5 %. On récupère la totalité du phosphore dans l'opération de condensation soit en POCl_3 soit en polymère.

Le rendement est un peu inférieur si(A) est préparé dans le chlorobenzène.

Pour la mesure des masses moléculaires élevées nous avons substitué les atomes de chlore par le groupement trifluoroéthoxy suivant la méthode décrite par Allcock et coll (30)

III RESULTATS ET DISCUSSION

On peut calculer à partir de la réaction II₁ le nombre moyen de motifs du polymère en fonction du volume de POCl_3 recueilli. Le résultat est assez proche de celui que l'on peut obtenir à partir des masses moléculaires à condition que n ne soit pas trop élevé ($n < 25$) Fig II₂. Au delà la précision devient nettement insuffisante et c'est essentiellement la viscosité qui nous

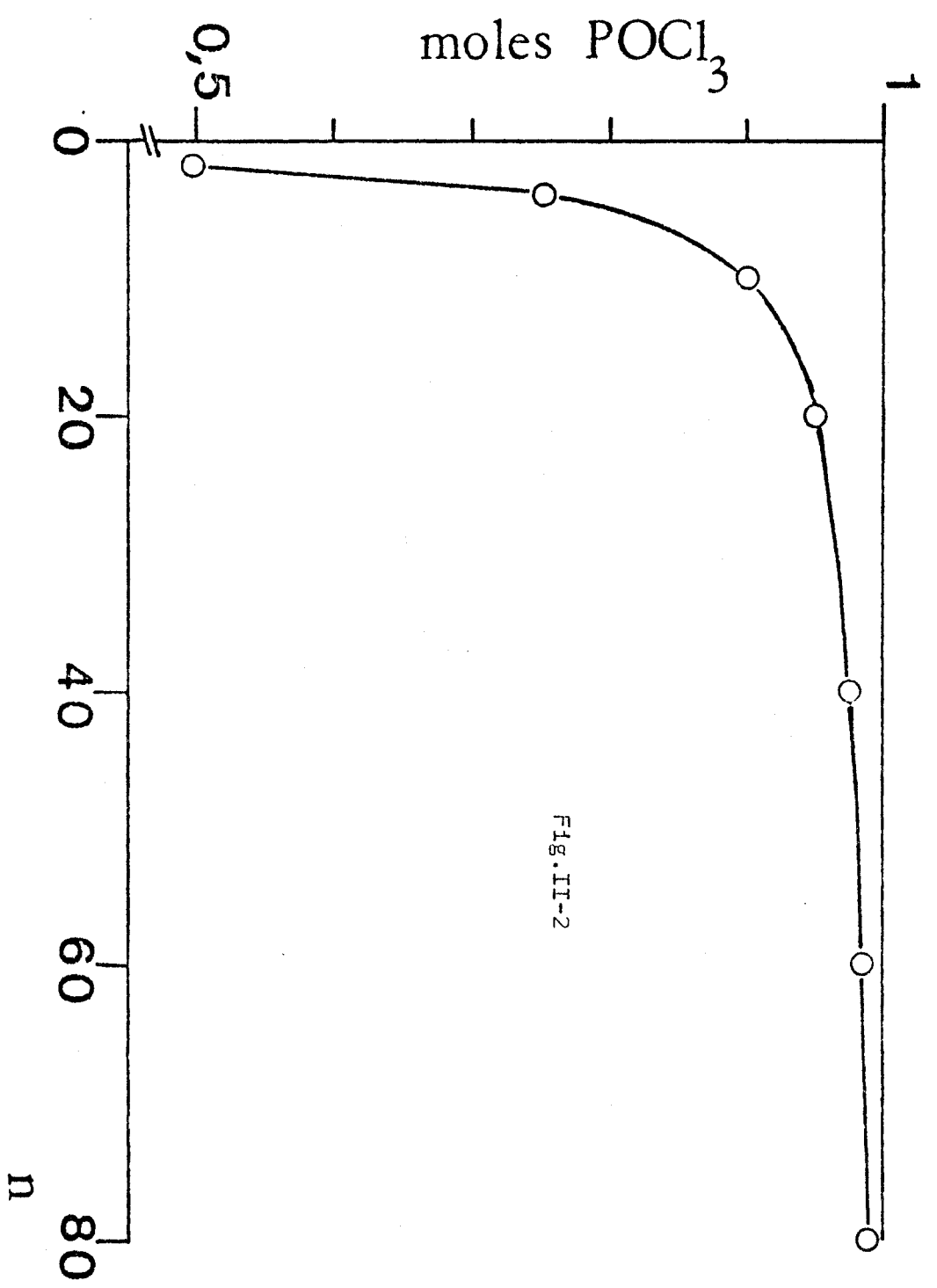


Fig. II-2



permet de situer approximativement n .

Dans presque tous les cas le produit de réaction brut est entièrement soluble dans le benzène ce qui exclut la présence de polymères réticulés.

1) RMN ^{31}P

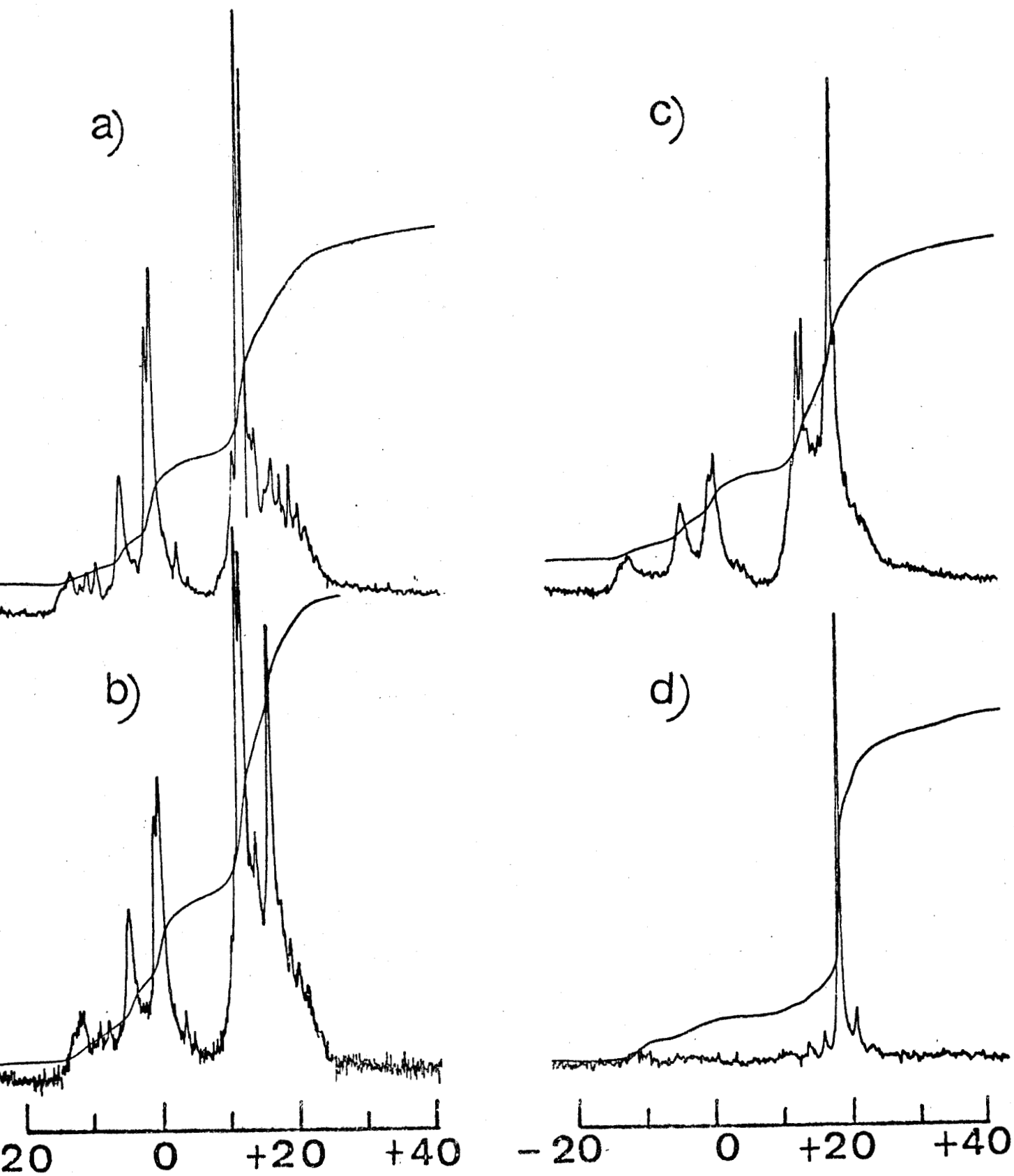
Nous avons suivi la réaction de condensation par RMN ^{31}P en calculant à partir du volume de POCl_3 recueilli, un degré de condensation moyen approximatif. Ce degré est de l'ordre de 1,5 ; 3 ; 5 et 25 pour les spectres a, b, c, d, respectivement : Fig. II-3

L'évolution de ces derniers montre :

- la disparition progressive des 2 doublets à 12 p.p.m ($-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$) et 0 p.p.m ($\text{N} = \text{PCl}_3$) caractéristique de (A) : spectres a, b, c Fig. II-3
- l'apparition au début de la réaction d'un singulet vers 17 p.p.m et de 2 multiplets à -12 p.p.m et + 13 p.p.m (ce dernier étant superposé à l'un des doublets de I). Ces pics sont particulièrement nets sur le spectre b.
- la diminution de l'intensité des multiplets et l'augmentation de celle du singulet à 17 p.p.m qui finit par devenir unique au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Spectre d Fig. II-3
- enfin la présence d'un singulet vers -4 p.p.m que nous attribuons à POCl_3 (57). Il s'explique par le reflux de faibles quantités de ce dernier à partir de la colonne vigreux, on le fait disparaître par évaporation sous vide à température ambiante.

Ceci nous conduit à attribuer le pic à + 17 p.p.m au phosphore du motif (NPCl_2) ce qui est en accord avec la valeur donnée par Allcock et Coll (30) pour $(\text{NPCl}_2)_n$

La formation de polychlorophosphazènes linéaires est confirmée aussi par l'absorption UV dans la région de 370 nm (58)



RMN³¹P δ en p.p.m H₃PO₄ 85%



Fig.II-3

Par ailleurs il convient d'insister sur l'absence de signaux vers -20 et +7,5 ppm caractéristiques des termes cycliques $(\text{NPCl}_2)_3$ et $(\text{NPCl}_2)_4$ (1). Emsley et Udy (59) ayant montré que ces deux espèces étaient prépondérantes dans les réactions formant des Phosphazènes cycliques, on peut en déduire que le milieu en est pratiquement exempt.

2 - Chromatographie sur couche mince

Pour un degré de condensation global moyen (n de l'ordre de 50 à 80), la chromatographie sur couche mince selon la technique de Novobilsky et coll (39) met en évidence : d'une part une série d'une dizaine de tâches qu'on ne peut attribuer, compte tenu des résultats précédents qu'à des oligomères linéaires et d'autre part d'une tâche qui ne migre pas et qui ne peut être attribuée qu'à des polymères $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$ avec n grand.

Par traitement de ce produit brut avec le n Heptane ou l'éther de pétrole, on sépare une phase soluble dans laquelle on retrouve en chromatographie les tâches relatives aux oligomères linéaires, et une phase insoluble pour laquelle on ne décèle aucune migration. Fig. II. 4

En RMN ^{31}P , cette dernière ne présente qu'un seul signal vers 17 p.p.m.

L'importance massique relative oligomères solubles/polymère est de 0,06. La masse moléculaire de la phase insoluble est de 28 000 ce qui correspond à un n moyen de 240.

- a/ Phase soluble dans le n heptane
- b/ Phase insoluble

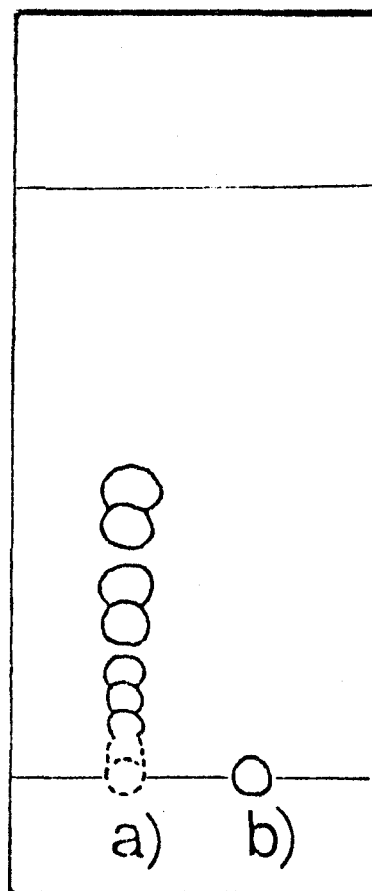


Fig.II-4

3) Spectroscopie IR

Pour les termes longs insolubles dans le *n* Heptane le spectre IR présente : Fig.II-5b

- une absorption intense et large dans la région des $1\ 300\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation de la liaison P = N, résolue dans le cas de films minces en 2 composantes à 1310 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} .

- deux absorptions d'intensité moyenne à 750 cm^{-1} et faible à 470 cm^{-1} caractéristique respectivement des déformation des Ponts N - P - N et P - N - P

- deux absorptions, l'une forte à 590 cm^{-1} , l'autre moyenne à 535 cm^{-1} dues aux élongations des liaisons P - Cl.

Ces attributions sont celles proposées par Manley et Williams (60) pour le haut polymère $(\text{NPCl}_2)_n$.

Pour les termes courts, (fraction soluble dans le *n* Heptane représentant environ 6 % en poids du produit traité), on observe les différences suivantes : Fig. II 5c

- les absorptions relatives à la déformation des ponts P - N - P varient en nombre d'onde et en intensité : celle à 750 cm^{-1} , se déplace vers les nombres d'onde plus élevés (780 cm^{-1}) pour le monomère P_2NOCl_5 , alors que celle à 475 cm^{-1} à peine visible (épaulement) dans $(\text{NPCl}_2)_n$, devient plus intense.

- par ailleurs le massif observé entre 1200 et 1400 cm^{-1} est cette fois-ci centré sur 1300 cm^{-1} .

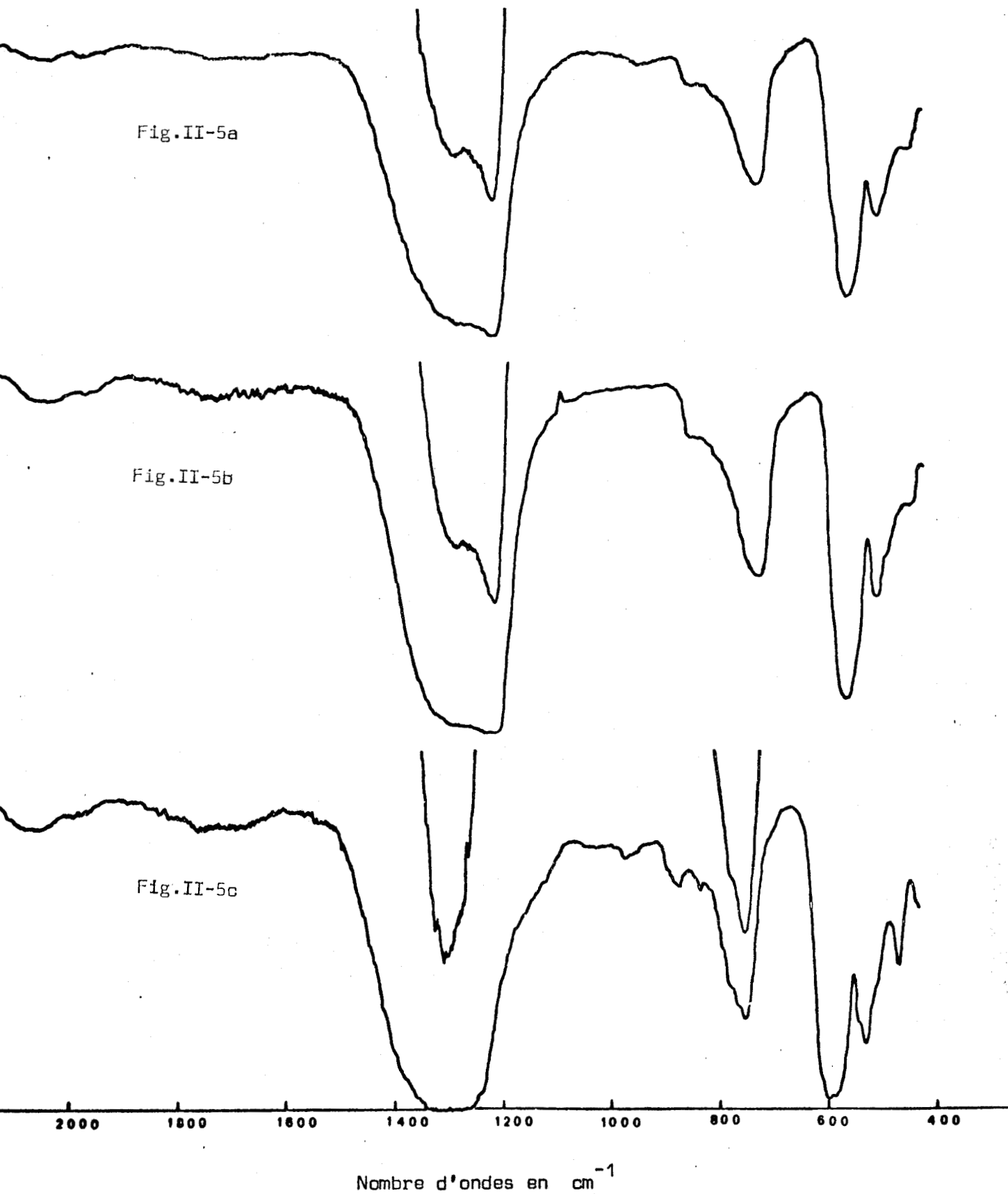


Fig.II-5a - Produit brut

Fig.II-5c - Phase insoluble dans le n heptane

Fig.II-5b - Phase soluble dans le n-Heptane

(Spectres réalisés entre faces de KBr)



4) Transition vitreuse :

Les mesures de transition vitreuse faites par analyse enthalpique différentielle sur des polymères de longueur variable situent celle-ci au voisinage de -60°C , le degré de condensation n'ayant semble t-il que peu d'influence. La valeur trouvée est assez proche de celle (-63°C) des polydichlorophosphazènes linéaires préparés par polymérisation thermique de $(\text{NPCl}_2)_3$. (30)

5) Masses moléculaires :

La détermination directe des masses moléculaires des polychlorophosphazènes linéaires longs se heurte à des difficultés en raison d'une tendance à la réticulation en solution benzénique. C'est la raison pour laquelle nous avons substitué les chlores par les groupements trifluoroéthoxy ($\text{F}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} -$) suivant la méthode décrite par Allcock (30). Cela nous a d'ailleurs permis, par comparaison avec les données de la littérature, de conforter nos propres résultats.

C'est ainsi que sur le spectre IR du polymère substitué, les principales fréquences d'absorption sont les suivantes : 1425 (P - O - C), 1280 (P - N), $970, 890\text{ cm}^{-1}$ (P - O - C) alors que le spectre RMN ^{31}P nous a donné un seul pic à $+ 6,6$ p.p.m. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les données d'Allcock (30) et confirment que la méthode décrite conduit bien à des polymères linéaires.

A ce jour nous avons pu obtenir des polymères de masses moléculaires moyennes allant jusqu'à $400\ 000$ ce qui correspond en fait à un polychlorophosphazène de départ de masse de 1^o ordre de $150\ 000$.

Bien que les résultats obtenus sur ce polymère au Centre de Recherches sur les macromolécules de Strasbourg montrent qu'il est fort polydispersé, la méthode proposée permet d'accéder à volonté à des degrés moyens de condensation compris entre $n = 2$ et $n = 1300$ ce chiffre ne constituant que la limite actuelle atteinte.

REMARQUE : Polymère réticulé

Si dans la réaction de synthèse de polychlorophosphazènes linéaires on élève trop la température (300 - 320° C), la vitesse de la polycondensation est accrue et on atteint le stade final de la réaction avec la formation d'un élastomère, de couleur brune, de formule globale $(\text{NPCl}_2)_n$. La réaction s'écrit :



Cet élastomère est un Polydichlorophosphazène réticulé connu depuis longtemps. Contrairement au linéaire, il est insoluble dans tous les solvants organiques (30). L'impossibilité de substituer tous les atomes de chlore par des agents nucléophiles, liée à sa facile hydrolyse n'ont permis jusqu'à présent aucune application pratique.

Nous avons réalisé le spectre IR de ce produit réticulé. Il se caractérise par un élargissement des bandes et par l'apparition des fréquences proches de 2 100, 1 800 et 980 cm^{-1} . Allcock qui trouve sensiblement le même résultat fait remarquer que l'intensité de ces bandes augmente avec la réticulation.

- CHAPITRE III -

Réaction de P_2NOCl_5 sur le Tétrahydrofuranne

INTRODUCTION

Lors de diverses manipulations que nous avons faites au début de notre travail, nous avons utilisé comme solvant de P_2NOCl_5 le tétrahydrofurane . Or, les solutions, en particulier diluées, devenaient visqueuses et par hydrolyse on obtenait une masse plastique blanche qui lavée, séchée puis évaporée à partir de solutions donnait des films transparents.

A première vue il pouvait s'agir de Poly-tétrahydrofurane puisque certains composés du phosphore favorisent sa polymérisation (61) (62), mais il n'était pas exclu à priori que l'on pouvait aboutir aussi à un polymère comportant des motifs issus de P_2NOCl_5 et des motifs du T. H. F. plus ou moins polymérisé , et qui pouvait grâce aux enchainements $P-N=P$ avoir des propriétés intéressantes. Il nous a donc semblé utile d'étudier la réaction entre le T. H. F. et P_2NOCl_5 en variant les proportions des réactifs.

MODE OPERATOIRE

Le T. H. F. utilisé est le produit commercial préalablement mis au contact de potasse en pastille, puis distillé deux fois.

La préparation de P_2NOCl_5 a été décrite au chapitre II.

A - REACTION P_2NOCl_5 + T. H. F:

Proportions moléculaires : P_2NOCl_5 / T. H. F. = 1/100

2,695 g de P_2NOCl_5 (0,01 moles) sont mis en contact avec 75 g de T. H. F. (1,04 moles). Après agitation et obtention d'une solution, le récipient est introduit dans un bain thermostaté à 30° C pendant 24 heures.

Le liquide visqueux obtenu est alors versé lentement dans de l'eau distillée sous agitation vigoureuse. Le solide blanc qui précipite est récupéré par filtration et séché sur anhydride phosphorique P_2O_5 .

Les spectres IR, RMN¹H ainsi que l'analyse enthalpique différentielle du solide ont été réalisés. Ils sont identiques à ceux obtenus à partir d'un poly-tétrahydrofurane préparé en utilisant $SbCl_5$ comme catalyseur de polymérisation.

Les déterminations de masses moléculaires effectuées par G. P. C. * ont données les résultats suivants :

$$M_w = 53600$$

$$M_n = 11600$$

$$\frac{M_w}{M_n} = 4,6$$

Il apparait donc que P_2NOCl_5 provoque la polymérisation du tétrahydrofurane, et donne lieu à la formation d'un polymère de faible masse moléculaire.

B - REACTION P_2NOCl_5 + T. H. F.:

Proportions moléculaires : P_2NOCl_5 / T. H. F. = 1/3

(20g soit 0,074 moles P_2NOCl_5 pour 16 g, soit 0,22 moles de T.H.F.)

1) Réaction à 30° C :

Dans un premier temps nous avons réalisé cette réaction à 30° C afin d'être dans les mêmes conditions que précédemment. La durée était de 48 heures. Le produit brut obtenu a été caractérisé à la fois par RMN ³¹P et ¹H, et par spectroscopie I. R.

* Mesures effectuées au Centre de Recherche sur les Macromolécules de Strasbourg - Laboratoire de Monsieur le Professeur Brossas.

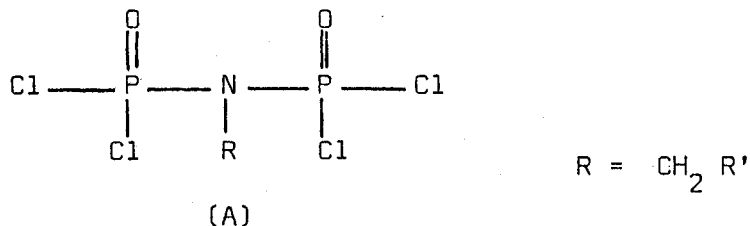
a - RMN ^{31}P :

Le spectre réalisé avec découplage hétéronucléaire Phosphore - Proton présente : (fig. :III 1a) un singulet à -10,8ppm et deux doublets à -1,6 et + 12,6 ppm, dont la constante de couplage de 17,5 Hz et les déplacements chimiques sont caractéristiques du produit de départ P_2NOCl_5 . (28).

L'intégration de ce spectre montre qu'au produit de la réaction (singulet) correspond environ 7 % du nombre total d'atomes de Phosphore.

Le même spectre réalisé sans découplage (fig. III 1b), se caractérise par le fait que le singulet se transforme en un triplet auquel correspond une constante de couplage de 18,5 Hz, les deux doublets restant inchangés.

Si l'on se réfère aux travaux relatifs aux réactions de P_2NOCl_5 sur les alcools (63) on est amené à admettre que le produit de réaction auquel correspond le singulet comporte deux atomes de Phosphore magnétiquement identiques couplés aux protons d'un groupement (CH_2) par l'intermédiaire de l'Azote. Il convient donc de lui attribuer une structure imide de type A :



Cette conclusion est en accord avec les travaux de Keat (64) qui attribue aux atomes équivalents de Phosphore de $(\text{Cl}_2(\text{O})\text{P})_2\text{N-CH}_3$, un singulet à $\delta = -10,3$ ppm pour le spectre découplé, et un quadruplet à $\delta = -8,9$ ppm avec une constante de couplage $^3\text{JPNCH}$ de 13,9 Hz pour le spectre non découplé.

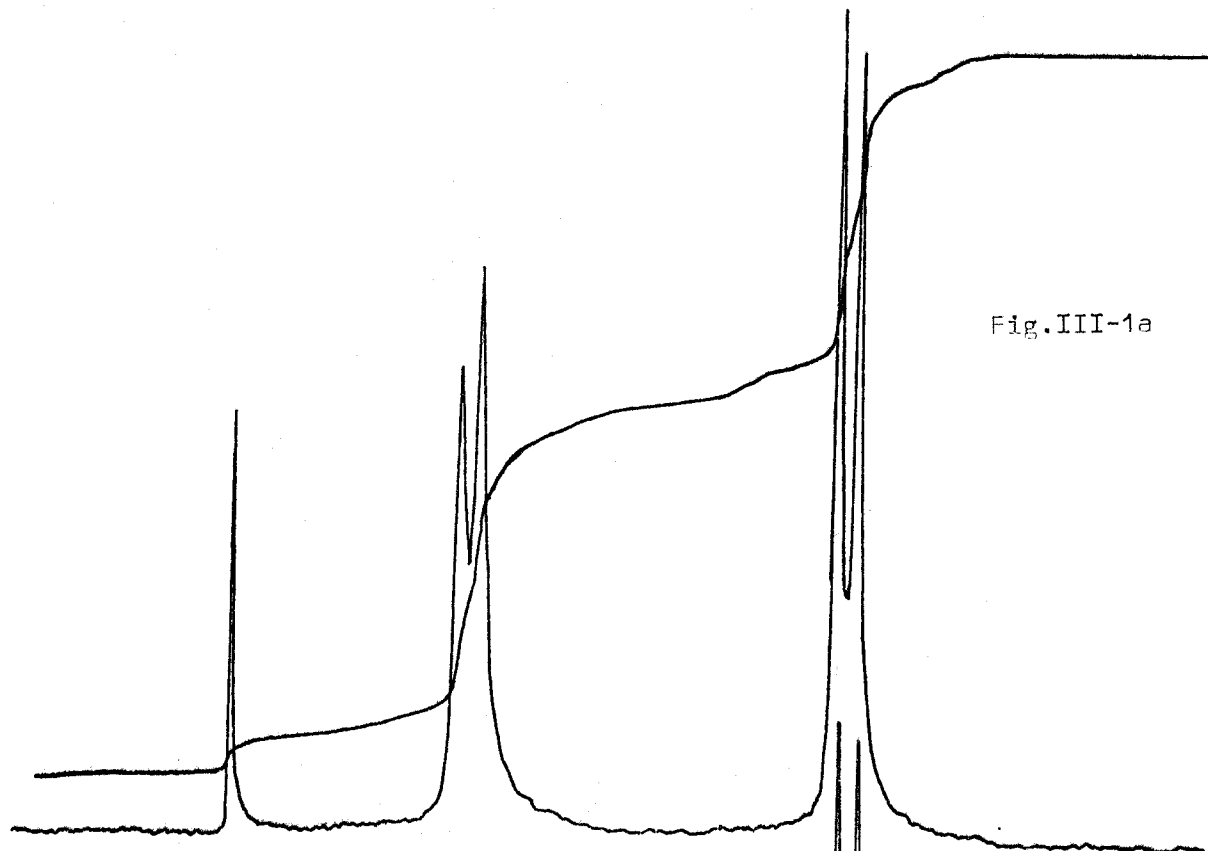


Fig. III-1a

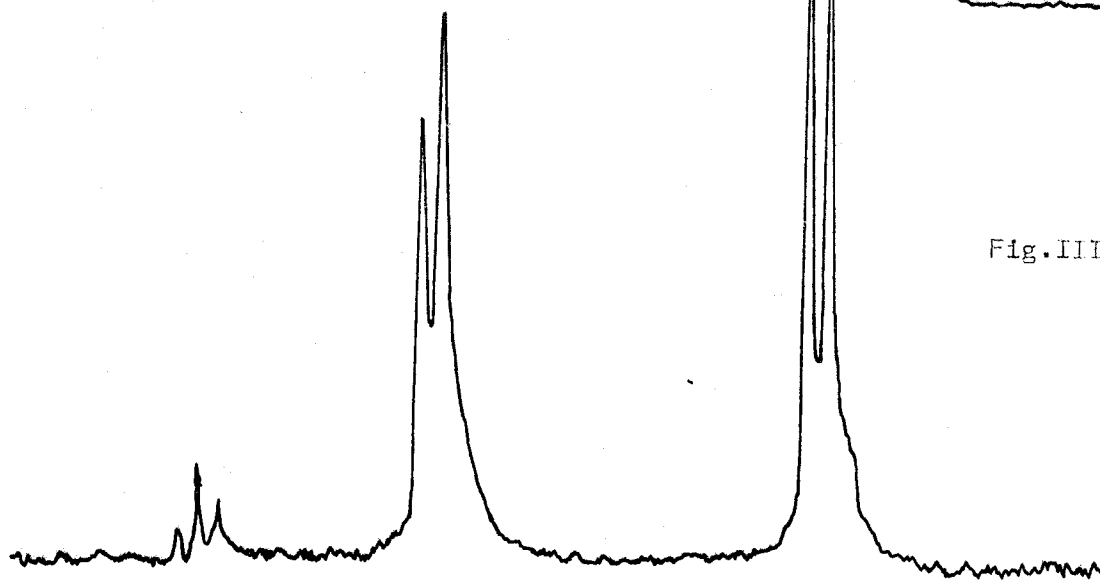


Fig. III-1b

-15 -10 -5 0 5 10 15 20

RMN³¹P

S en ppm / H₃PO₄ 85 %



b - RMN ¹H

Sur le spectre RMN ¹H réalisé dans CCl₄ (fig III 2a) on relève deux multiplets centrés sur +5,8 et +4,08 p.p.m et deux autres centrés sur +6,2 et +4,4 p.p.m.

Nous attribuons en nous basant sur les travaux de Kuntz (65) les deux premiers aux protons du T.H.F. polymérisé $\left[\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$ et les seconds aux protons du T.H.F. monomère.

Ces attributions ont d'ailleurs été vérifiées en procédant à des ajouts de tétrahydrofurane afin de faire varier le rapport : T. H. F. monomère / Poly T. H. F.

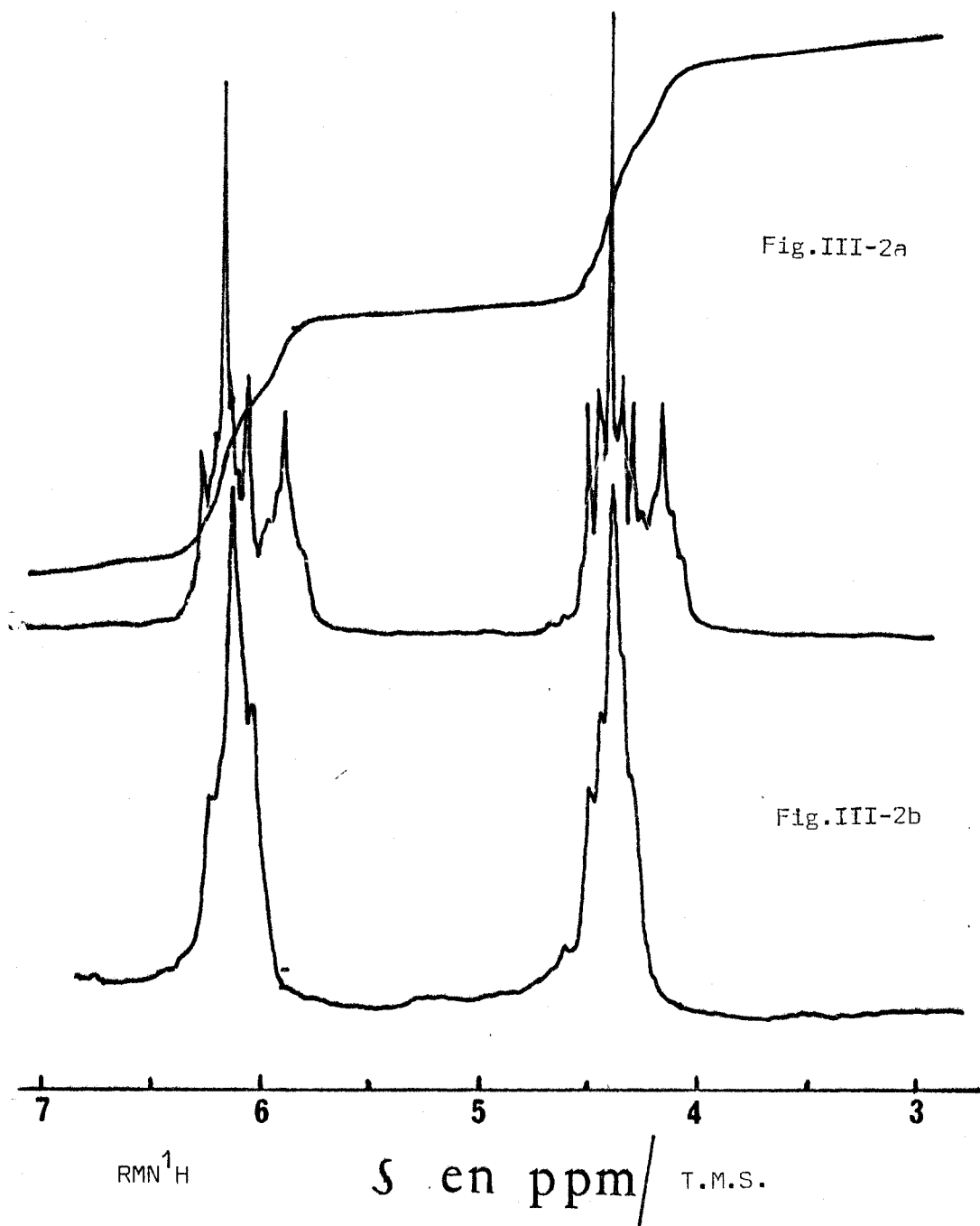
La figure III 2 b montre le spectre RMN ¹H du T. H. F. réalisé dans CCl₄ (10 % T. H. F.). Les deux multiplets observés admettent des déplacements chimiques de +6,13 et +4,31 p.p.m. Lorsque le spectre est réalisé dans le Benzène ou le T. H. F., les déplacements chimiques sont voisins de +1,5 et +3,4 p.p.m.

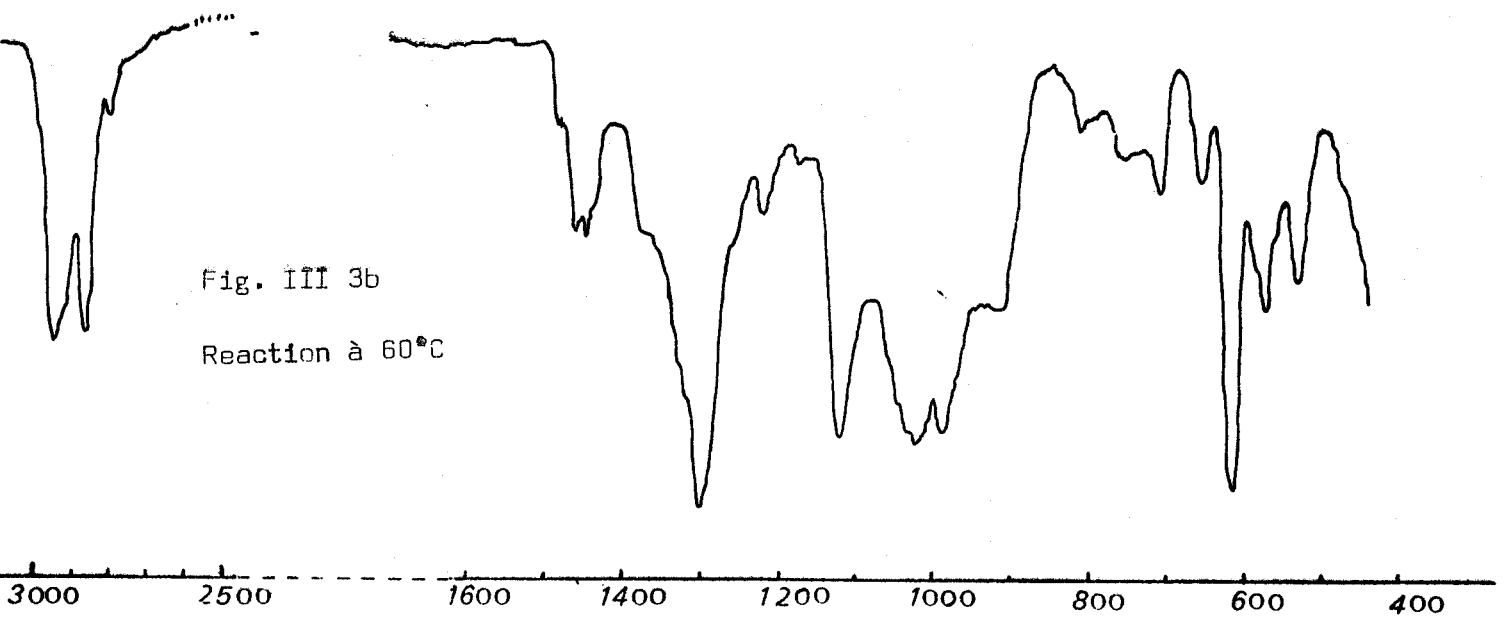
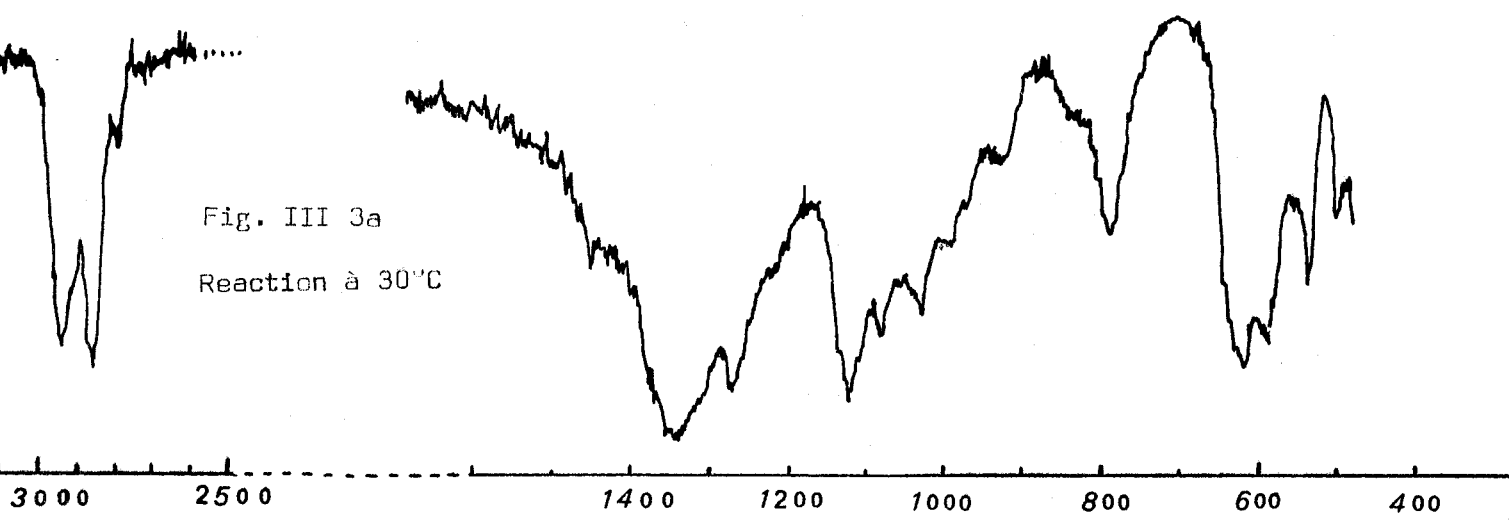
c - Spectroscopie Infra-Rouge :

Les conclusions précédentes sont confirmées par le spectre I.R. du produit brut. Fig. III 3a.

On peut en effet y relever d'une part, les absorptions à 1120 cm⁻¹ (intense) et à 990 cm⁻¹ (moyenne) caractéristiques respectivement des vibrations ν_a (C-O-C) et ν_s (C-O-C) dans le Poly T.H.F. (66), d'autre part, celles à 1075 cm⁻¹ et 920 cm⁻¹ attribuables au T.H.F. monomère, ainsi qu'à 2860 cm⁻¹ et 2950 cm⁻¹ dues aux vibrations des liaisons C - H, caractéristiques des deux composés.

Par ailleurs les absorptions à 1340 cm⁻¹ (P=N), 780 cm⁻¹ (P-N), 1270 cm⁻¹ (P = O) et celles à 600, 570, 530, et 480 cm⁻¹ relatives aux vibrations de la liaison P - Cl (15) attestent de la présence de P₂NOC1₅





Nombre d'ondes en cm^{-1}

Spectres réalisés entre faces KBr



2) Réaction à 60° C :

La température de 60° C a été choisie en tenant compte à la fois de la température d'ébullition du T. H. F. (66° C) et de l'effet de la température sur la conversion (T. H. F. monomère - Poly. T. H. F.)(61). La durée est restée identique à celle de la réaction précédente soit 48 h.

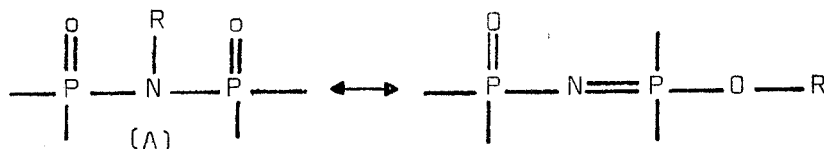
a - RMN ³¹P :

Cette fois le spectre avec découplage Phosphore - Proton (fig : III 4a) se caractérise en plus de la présence du singulet à -11 ppm par la disparition des deux doublets relatifs à P₂NOC1₅ et par l'apparition de deux autres de faible intensité (11 % du Phosphore total) à -4,3 ppm et +10,4 ppm auxquels correspond une constante de couplage de 36 Hz.

Le singulet à -11 ppm, attribué au composé (A), augmente d'intensité (environ 70 % du Phosphore total) et fait place comme précédemment, sur le spectre non découplé à un triplet de constante de couplage ³J_{PNCH} = 18,5 Hz. (fig. III 4b)

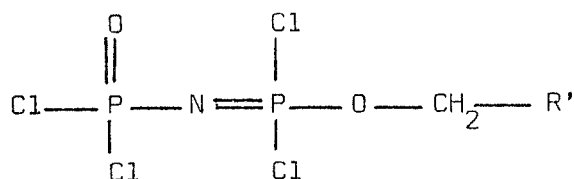
Sachant que la structure de (A) est susceptible de donner lieu à la transformation :

PHOSPHAZANE \longleftrightarrow PHOSPHAZENE
(simple liaison P-N) (Double liaison P = N)



On attribue les deux doublets à -4,3 et +10,4 ppm au composé (B)

de structure :



(B)

Fig. III 4a

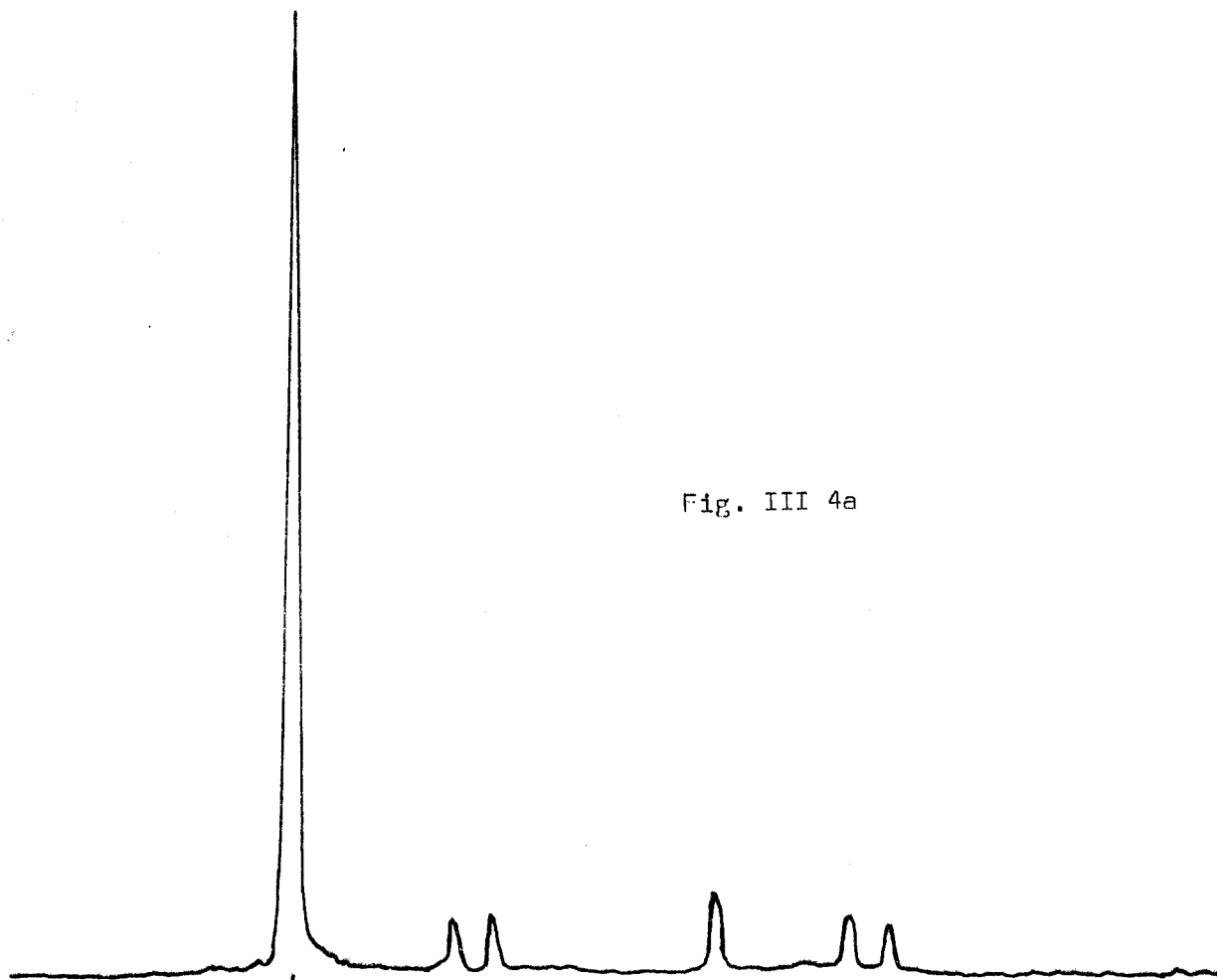
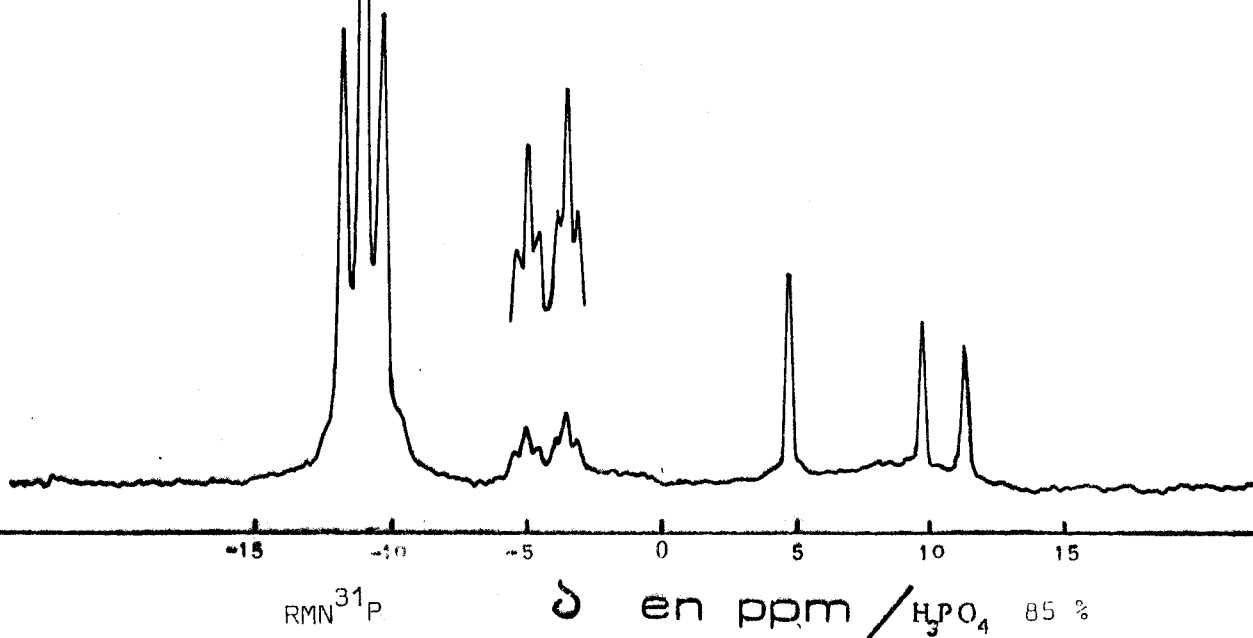
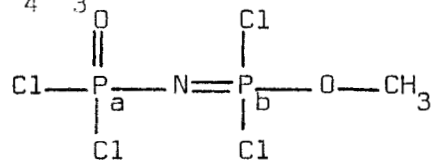


Fig. III 4b



Le doublet à +10,4 ppm correspond au groupement $P(O)Cl_2$ et celui à -4,3 ppm au groupement PCl_2OR . Ces glissements chimiques sont à rapprocher de ceux donnés par RIESEL (61) pour la forme Phosphazène du composé $P_2NO_2Cl_4CH_3$ soit :



$$\delta_{P_a} = +11,6 \text{ ppm}$$

$$\delta_{P_b} = -4,2 \text{ ppm}$$

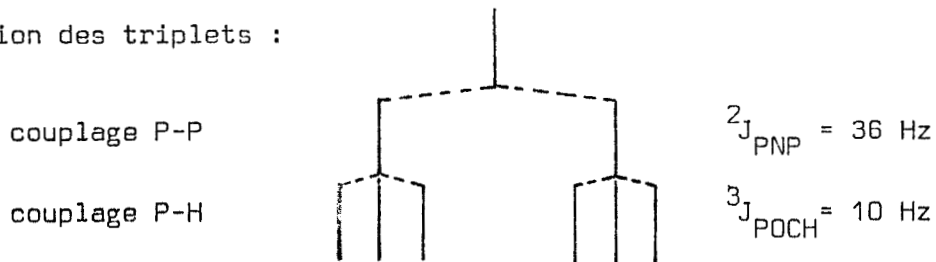
$${}^2J_{P-N-P} = 42 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{POCH} = 18,1 \text{ Hz}$$

La structure du composé (B) est confirmée par le spectre réalisé sans découplage Phosphore - Proton (Fig.III 4b)

En effet le doublet à +10,4 ppm correspondant au groupement $P(O)Cl_2$ reste inchangé, alors que celui à -4,3 ppm se transforme en deux triplets confirmant la présence du groupement $(P - O - CH_2 -)$.

Plusieurs auteurs(49)(67)ont étudiés les spectres de composés semblables, le schéma de couplage théorique suivant explique clairement la formation des triplets :



Il faut également signaler la présence dans les deux cas (réaction à 30 et 60° C) d'un singulet d'intensité faible à +4,8 ppm attribué au di(dichlorophosphoryl)imide $\text{H-N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ (C). Cette attribution est confirmée par l'étude du spectre obtenu après ajout de ce dernier. La formation de (C) sera démontrée dans le paragraphe n° 4.

b - RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H (fig. III 5) se présente sous la forme d'une superposition des signaux relatifs aux T. H. F. monomère (+6,2 et +4,3 ppm) et de deux multiplets centrés sur +6,05 et +4,4 ppm. La forme Imide (A) représentant dans ce cas l'espèce prépondérante, on admet que ces derniers sont relatifs aux protons correspondants. Dans ce cas, il n'est plus possible de distinguer les deux multiplets du Poly T. H. F..

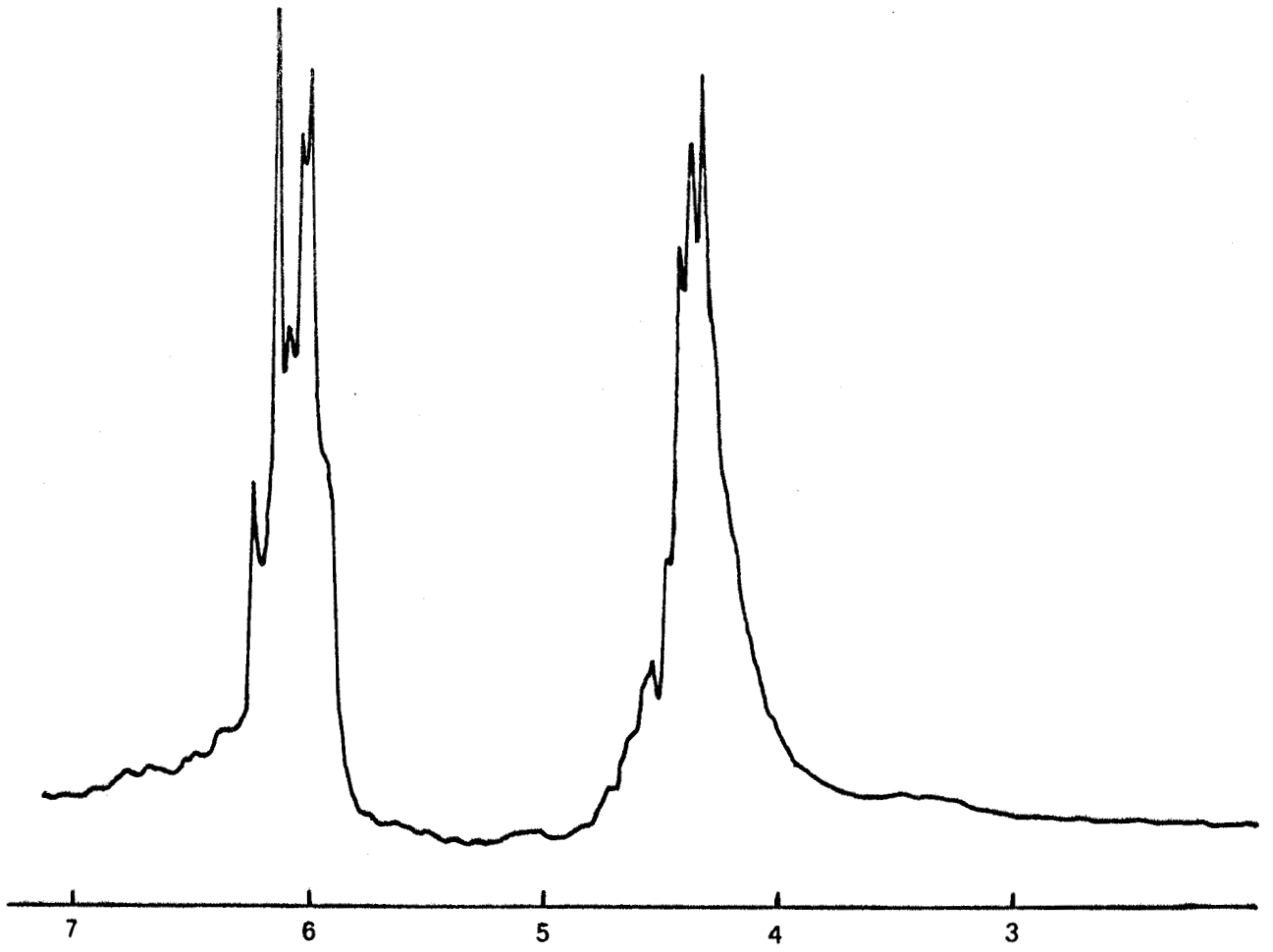
c - Spectroscopie Infra-Rouge :

Le spectre I. R. se caractérise par une simplification par rapport au précédent. Les absorptions à 1340 cm^{-1} (P = N) et 780 cm^{-1} (P-N) attribuables à P_2NOCl_5 sont absentes. Fig. (III 3b)

On peut par ailleurs y relever une absorption très intense à 1300 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence de P = O, ainsi que deux autres à 1130 cm^{-1} et 985 cm^{-1} que l'on peut attribuer aux vibrations du pont C - O - C présent dans le Poly T. H. F.

Cette étude, montre donc qu'en faisant réagir une mole de P_2NOCl_5 avec trois moles de T. H. F. à 60° C, l'un des produits de réaction est encore le Poly T. H. F.. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler avec des proportions équimoléculaires.

Fig.III-5



RMN¹H

δ en ppm / T.M.S.



C - REACTION P_2NOCl_5 + T. H. F.:

Proportions équimoléculaires. (7,8g soit 0,03 moles de P_2NOCl_5 pour 2,16 g de THF.) Durée 48 heures

Cette dernière réaction a encore été étudiée à 30 et 60° C.

L'étude des produits obtenus (en RMN ^{31}P et spectroscopie I. R.) nous conduit aux mêmes conclusions que précédemment, c'est à dire :

- Formation des deux composés (A) et (B)
- Formation de C : $H - N \{P(O)Cl_2\}_2$
- Formation du Poly T. H. F.

Il faut cependant signaler que dans ce cas, il existe toujours du P_2NOCl_5 résiduel ce qui est en accord avec la formation du Poly T. H. F.

D - MECANISME ET DISCUSSION

La formation du Poly tétrahydrofuranne , et des composés (A) et (B) au cours de la réaction, nous amène à considérer P_2NOCl_5 comme initiateur de la polymérisation du T. H. F. d'une part et comme réactif d'autre part. La nature des produits et leur quantité dépend de la compétition des deux mécanismes suivants :

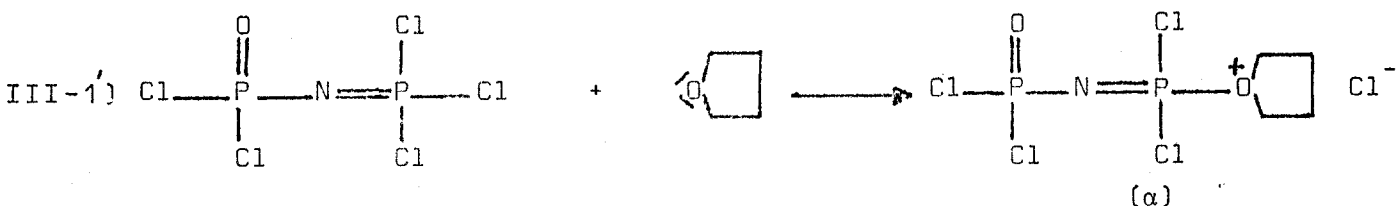
a - P_2NOCl_5 initiateur de la polymérisation du T. H. F. :

Le mécanisme de la polymérisation cationique du T.H.F. (61)(62) repose sur la formation d'un "ion oxonium" résultant d'une attaque nucléophile du doublet libre de l'oxygène sur un halogénure selon (III-1) :

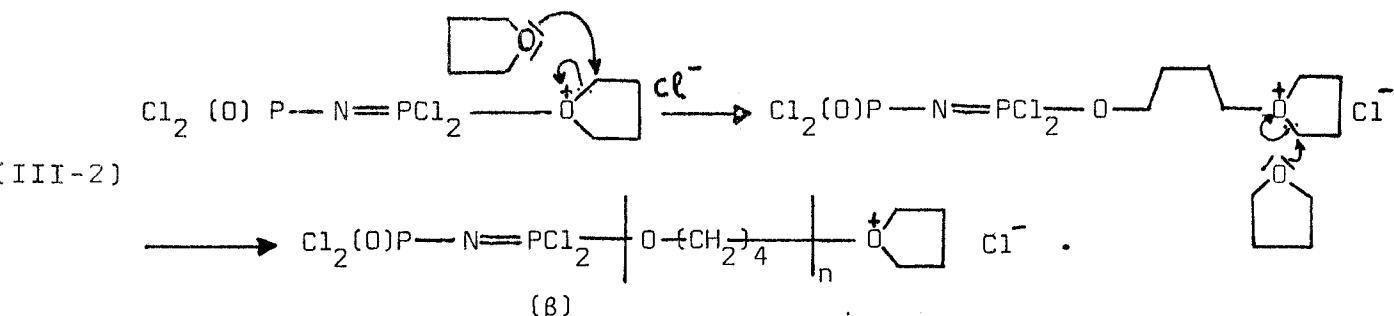


Dans la molécule de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{PCl}_3$, le site le plus réactif vis à vis des substitutions nucléophiles étant le groupement ($=\text{PCl}_3$)

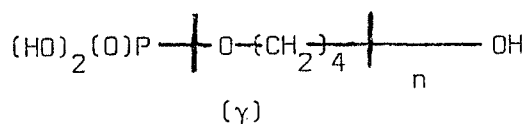
(63), la formation de l'ion oxonium se fait donc selon (III-1') :



L'ion oxonium (X) étant ainsi formé, la polymérisation se fait alors par réaction d'une molécule de Tétrahydrofuranne sur ce dernier selon (III-2):



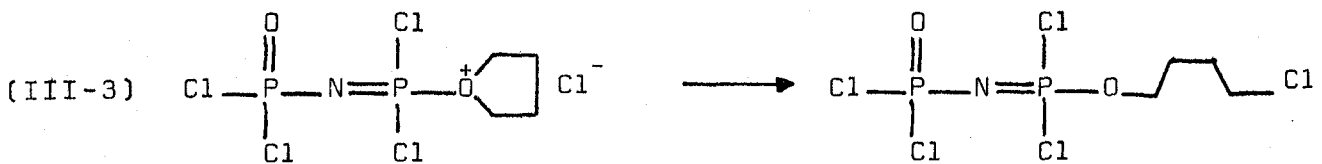
La présence du Phosphore dans le polymère obtenu après traitement de β par H_2O (masse plastique), a été confirmée par Fluorescence X et RMN de ^{31}P . La valeur du glissement chimique observé à +5 ppm est en accord avec une structure de type (γ) :



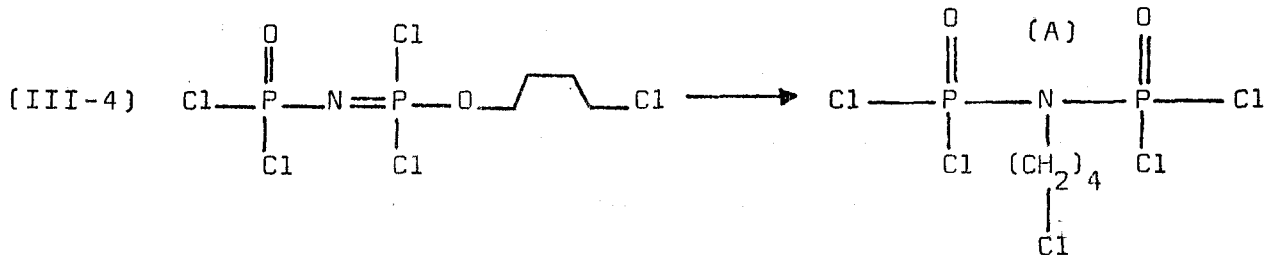
Nielson et Coll. (68) donnent la valeur de +4,8 ppm pour le composé $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

b - P_2NOCl_5 réactif :

Pour expliquer la présence de (A), il semble logique d'admettre après la formation de l'ion oxonium, l'étape (III-3) :

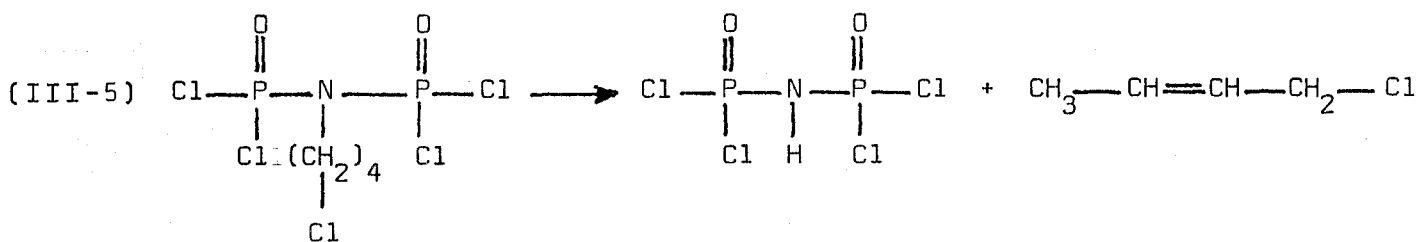


puis la transformation PHOSPHAZENE - PHOSPHAZANE selon (III-4) :



cette dernière ayant déjà été mise en évidence pour de nombreux composés de type $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2(\text{OR})$, (63) (69).

L'évaporation sous vide statique du produit brut de la réaction - 1 P_2NOCl_5 + 3 T.H.F. - faite à 60°C , dans laquelle composé A est majoritaire, permet d'isoler un liquide dont le spectre I.R. présente toutes les raies caractéristiques du chloro 1. butène 2 : $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (70). Ce dernier ne peut provenir que d'une réaction de type III₅ laquelle explique la présence de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ dans le produit réactionnel :



BUS
LILLE

Des réactions semblables ont été mises en évidence par Riesel (69) pour des composés de type $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{OR})\text{Cl}_2$ où $\text{R} = n\text{Bu}$, n Pentyl ...

On pouvait se demander si les signaux relevés en RMN de ^{31}P , attribués à un composé de type B, correspondaient à l'isomère de A c'est à dire au N dichlorophosphoryl P chlorobutoxydichlorophosphazène ou au polymère β . Sachant que la transformation Phosphazane - Phosphazène dépend de la température (51), nous avons réalisé des spectres RMN ^{31}P en

faisant varier celle-ci entre -60° C et $+60^{\circ}$ C. N'ayant trouvé aucune variation dans les spectres, nous pensons qu'il ne faut retenir que la seconde hypothèse.

En conclusion ; les produits formés au cours de la réaction de P_2NOCl_5 sur le T. H. F. sont, selon les proportions moléculaires utilisées, essentiellement le Poly-tétrahydrofurane de faible masse moléculaire de type β et le N di(dichlorophosphoryl)chlorobutylimide.

Le di(dichlorophosphoryl)imide et le chloro 1 butène 2 mis en évidence sont toujours présents à l'état de traces.

RESUME ET CONCLUSION

Ce travail, dont l'idée directrice était la recherche d'une nouvelle voie d'accès aux polychlorophosphazènes et la synthèse de polymères minéralo-organiques porte sur quelques réactions de :

$\left| \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3 \right|^+ \text{PCl}_6^-$ (I) et $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3$ (II) que l'on peut considérer comme "monomères" des polychlorophosphazènes.

Dans un premier temps, après avoir décrit une amélioration de la préparation de (I) nous en avons étudié l'hydrolyse, successivement par H_2O vapeur et H_2O liquide.

Il apparaît que dans les deux cas l'on forme dans un premier temps (II) et POCl_3 , suivant la réaction globale :



La formation de POCl_3 est plus rapide que celle de P_2NOCl_5 ce qui indique une attaque préférentielle initiale de l'anion PCl_6^- .

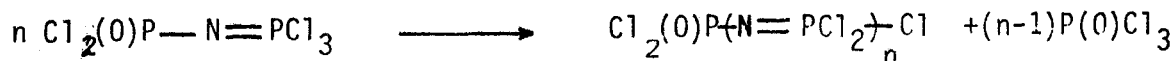
Ce n'est que lorsque P_2NOCl_5 est entièrement formé suivant l'équation ci-dessus que l'hydrolyse se poursuit. La première étape de l'hydrolyse de P_2NOCl_5 est la formation $\text{NH}(\text{POCl}_2)_2$ et le terme en est l'acide orthophosphorique.

L'hexaméthylidisilazane réagit avec I en donnant un mélange comportant essentiellement des chlorophosphazènes cycliques solubles dans le n heptane et, soit des polychlorophosphazènes linéaires si l'hexaméthylidisilazane est en excès, soit des termes linéaires plus courts qui sont alors sous forme ionique : $\left| (\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2=\text{N})_x\text{PCl}_3 \right|^+ \text{PCl}_6^-$.

Les termes linéaires sont insolubles dans le n heptane.

Cette réaction ne conduisant pas à des polychlorophosphazènes linéaires purs nous avons, à partir d'une observation fortuite, tenté d'y parvenir par une réaction de condensation à partir du "monomère" P_2NOCl_5 (II).

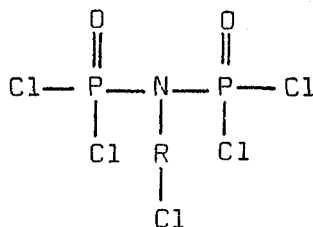
Si l'on prend soin de maintenir la température entre 240° C et 290° C on peut, en faisant varier le temps de traitement, obtenir des polymères linéaires purs de degré de condensation moyen variable pratiquement à volonté.



Or actuellement la plupart des matériaux décrits sont obtenus par des réactions de substitution des polychlorophosphazènes avec des substituants variés.

La méthode proposée, simple, souple et bien moins onéreuse que le procédé classique pourrait donc faciliter le développement des nombreuses applications proposées au cours de ces dernières années.

Enfin P_2NOCl_5 réagit facilement sur le tétrahydrofurane en excès provoquant sa polymérisation. Il apparaît certain qu'il joue le rôle d'initiateur. Mais lorsqu'on diminue la proportion moléculaire THF/ P_2NOCl_5 , en passant de 100 à 3 puis à 1, on montre que, si la séquence $\text{-(O(CH}_2)_4\text{)-}$ se greffe bien sur le phosphore du groupement (PCl_3) , il y a transposition en forme imide :



sans cependant que l'on puisse supprimer complètement la formation du poly T. H. F.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

AVANT PROPOS

I Rappels Bibliographiques

A - Les chlorophosphazènes linéaires P_3NCl_{12} , P_2NCl_7 et P_2NOCl_5	3
B - Les polyphosphazènes linéaires.....	7
Préparation classique de $(NPCl_2)_n$ linéaire.....	8
Polyorgano phosphazènes - propriétés	

II Données expérimentales générales.....	9
--	---

CHAPITRE I : Polychlorophosphazènes à partir de P_3NCl_{12}

I Introduction	11
II Préparation de P_3NCl_{12}	13
III Hydrolyse de P_3NCl_{12}	15
A - Hydrolyse par H_2O vapeur.....	15
B - Hydrolyse par H_2O liquide.....	17
IV Réaction de P_3NCl_{12} avec H - N $(SiMe_3)_2$	20
A - Rapport molaire 1 : 2	21
a - chromatographie.....	21
b - RMN ³¹ P	22
c - Spectroscopie I.R.	23
B - Rapport Molaire 1 : 1	24
a - Phase soluble : $(NPCl_2)_n$ linéaires.....	25
b - Phase insoluble $/Cl_3PN(PCl_2N)_n PCl_3 / ^+ PCl_6^-$	25
Interprétation.....	29

CHAPITRE II : Polychlorophosphazènes à partir de P_2NOCl_5 :.....

Nouvelle synthèse de Polychlorophosphazènes linéaires $Cl_2(O)P(NPCl_2)_n Cl$

I Introduction.....	32
II Partie Expérimentale.....	32
III Résultats et discussion.....	34
1. RMN ³¹ P.....	35
2. Chromatographie sur couche mince	36
3. I.R.	37
4. Transition vitreuse	38
5. Masses moléculaires	38
Remarque = Polymère réticulé.....	39

CHAPITRE III : Réaction de P_2NOCl_5 sur le Tetrahydrofuranne	40
Introduction	
Réaction P_2NOCl_5 + T. H. F.....	40
A - Rapport Molaire 1 : 100 =	40
B - Rapport Molaire 1 : 3 =	41
1/ Réaction à 30°C	41
a) RMN ³¹ P	42
b) RMN ¹ H	43
c) I.R.	43
2/ Réaction à 60°C	44
a) RMN ³¹ P	44
b) RMN ¹ H	46
c) I.R.	46
C - Rapport Molaire 1 : 1	47
D - Mécanisme et discussion	47
RESUME ET CONCLUSION	51
BIBLIOGRAPHIE	

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) H. R. Allcock,
Phosphorus Nitrogen Compounds, Academic Press New-York, 1972
- (2) R. A. Shaw,
Pure and Appl. Chem., Vol 52, 1063 (1980)
- (3) M. B. Goehring and W. Lehr
Chem. Ber., 94, 1591 (1961)
- (4) M. B. Goehring
Angew.Chem., 73, 246 (1961)
- (5) M. B. Goehring and E. Fluck
Inorg. Syn. 8, 94 (1966)
- (6) W. Lehr and M. Schwarz
Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 43, (1968)
- (7) M. B. Goehring and E. Fluck
Angew. Chem., 74, 382 (1962)
- (8) M. B. Goehring and W. Lehr
Z. Anorg. Allg. Chem. 325, 287 (1963)
- (9) G. B. Wehrenalp and A. Kowalski
C. A. 20356 e (1961), U. S. P. : 2975028 (1961)
- (10) E. W. Abel, G. Willey
Proc. Chem. Soc., 308 (1962)
- (11) V. R. Baumgartner, W. Sawodny and J. Goubeau
Z. Anorg. Allg. Chem. 340, (1965)
- (12) M. B. Goehring, W. Gehzmann and W. Goetze
Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 128 (1963)
- (13) E. Fluck, E. Schmid and W. Haubold
Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 229 (1977)

- (14) M. B. Goehring and H. J. Muller
Z. Anorg. Allg. Chem. 362 (1968)
- (15) R. M. Clipsham, I. D. Pulfer and M. A. Whitehead
Phosphorus, 3, 235 (1974)
- (16) E. Fluck
Z. Anorg. Allg. Chem. 315, 181 (1962)
- (17) J. Emsley, J. Moore and P. B. Udy
J. Chem. Soc., A., 2863 (1971)
- (18) E. J. Kahler, U. S. Patent 2. 925 320 (1960)
C. A. 54, 15592, (1958)
- (19) W. Haubold and M. B. Goehring
Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 113 (1967)
- (20) M. B. Goehring, A. Debo, E. Fluck and W. Goetze
Chem. Ber. 94, 1383 (1961)
- (21) M. B. Goehring and G. Wunsch
Chem. Ber. 93, 326 (1960)
- (22) O. Glemser, V. Biermann and S. P. Von Halasz
Inorg. Nucl. Chem. 352, 113 (1967)
- (23) M. B. Goehring, T. Mann and H. D. Euler
Chem. Ber, 94, 193 (1961)
- (24) U. S. Patent 3 231 327 (1966). F. M. C. Corp.
inv. : L. Seglin, M. R. Lutz and H. Stange
C. A. 64, 10810 (1966)
- (25) L. P. Zhuravleva, M. A. Grinyuk and A. V. Kirsanov
Zh. Obshch. Khim. 35, 998 (1965)
C. A. 63, 9799 (1965)

- [26] E. S. Levchenko, I. E. Sheinkmann
Zh. Obsch. Khim. 34, 1145 (1964)
- [27] Devynk, J. M. Thèse de 3e Cycle - LILLE - 1977
- [28] M. B. Goehring and E. Fluck
Angew. Chem. Int. Ed, 1, 281 (1962)
- [29] E. Fluck
Chem. Ber., 94, 1388 (1961)
- [30] H. R. Allcock, R. L. Kugel and K. J. Valan
Inorg. Chem., Vol. 5, N° 10, (Oct. 1966) 1709 - 1715
- [31] U. S. S. R. 697529 (1979)
inv : V. V. Kireev, G. I. Mitropoi' skaya Chem. Abst. 92, 59679 f (1980)
- [32] Neth. Appl. 78 05383 (1979),
Firestone Tire and Rubber Co ; Chem. Abst. 92, 130362 e (1980)
- [33] H. R. Allcock and R. L. Kugel
Inorg. Chem., Vol. 5, N° 10, (1966), 1716 - 1718
- [34] France 74. 21241 (1974) Courtaulds Limited
- [35] R. E. Singler, N. S. Schneider and G. L. Hagnauer
Polymer Eng. and Ci. 1975, vol 15, N° 5, 321
- [36] H. R. Allcock
Acc. Chem. Res. Vol 12, N° 10, 351 (1979)
- [37] H. R. Allcock, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 147 - 156 (1977)
- [38] H. E. Singler, G. L. Hagnauer and N. S. Schneider
Polymer News, Vol. 5, N° 1, 9, (1978)
- [39] V. V. Novobilky, V. Kolsky and W. Wanek
Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 273 - 279 (1976)
Z. Anorg. Allg. Chem. 416, 187 - 192 (1975)

- [40] Jpn. Kokai. Tokkyo. Koho. 8023040 (1980),
inv. : I. Kinoshita, Y. Ogata, M. Suzue, T. Hasegawa ; Chem. Abstr. 92 ;
1999046 x (1980)
- [41] Jpn. Kokai. Tokkyo. Koho. 79145394 (1979),
inv. : I. Kinoshita, Y. Ogata, M. Suzue ; Chem. Abstr. S2, 79008 q (1980)
- [42] A. Ya. Yakubovich, N. I. Shvetsov, I. V. Lebedeva, V. S. Yakubovich,
Z. h. Neorg. Khim. 8, 953 (1963)
- [43] A. Ya. Yakubovich, N. I. Shvetsov, I. V. Lebedeva, V. S. Yakubovich,
Russ. J. Inorg. Chem. 8, 953 (1963)
- [44] U. S. S. R. 176412 (1965),
inv. : V. S. Yakubovich, I. V. Lebedeva, A. Ya Yakubovich, N. I. Shvetsov ;
Chem. Abstr. 64, 11397 c (1966)
- [45] U. S. S. R. 176416 (1965),
inv. : V. S. Yakubovich, I. V. Lebedeva, A. Ya. Yakubovich, N. I. Shvetsov ;
C.A , 64 , 11397d (1963)
- [46] E. Fluck, R. M. Reinisch,
Z. Anorg. Chem., 328, 172 (1964)
- [47] L. Riesel, R. Somieski,
Z. Anorg. Allg. Chem., 411, 148 (1975)
- [48] J. C. Fischer Thèse Lille 1976
- [49] J. R. Van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry, vol 5,
Wiley interscience, New York, 1967
- [50] L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor and H. T. Searle
J. Chem. Soc., London, p. 2542 (1960)
- [51] A. C. Chapman, N. L. Paddock
J. Chem. Soc. 635 (1962)
- [52] E. Fluck
Z. Anorg. Chem. 315, 193 (1962)

- (53) E. F. Moran
J. Inorg. Nucl. Chem. V. 30, 1405 (1968)
- (54) Sanderson R. T. Chemical Periodicity
Reinhold publishing Corp. ; New York
Chapmann and Hall, L. t. d. London
- (55) J. Emley, D. Hall
The chemistry of phosphorus
Harper and Row Publishen p. 406 (1976)
- (56) B. Goehring, G. WUNSCH
Chem. Ber 93, 326 (1960)
- (57) V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, J. Van Wazer,
Topics in phosphorus Chemistry, 5, 227 (1967)
- (58) C. D. Schmulbach,
Prog. Inorg. Chem., 4, 275 (1962)
- (59) J. Emsley, P. B. Udy,
J. Chem. Soc. A., 768 (1971)
- (60) T. R. Manley, D. A. Williams,
Polymer, 10, 307 (1969)
- (61) P. Dreyfuss, M. P. Dreyfuss
Adv. Polymer. Sci. Vol 4 pp 528 - 590 (1967)
- (62) F. Yamada, I. Horji, T. Yasui, I. Shinohara
J. Macromol. Sci. A 14 (5) pp 635 - 644 (1980)
- (63) L. Riesel, M. Willfahrt, W. Grosse, P. Kindscherowsky, A. A. Chodak,
V. A. Giljarov, M. I. Kabatschmik
Z. Anorg. Allg. Chem 435 61-68 (1977)
- (64) I. Irvime, R. Keat
J,C.S Dalton 17 (1972)

- (65) I. Kuntz
J. Polymer Sci., A1, 5, 193 (1967)
- (66) K. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatami, H. Tadokoro, S. Murahashi
Makromol. Chem. 83, 113 (1965)
- (67) K. B. Wiberg and B. J. Nist
Interpretation of N. M. R. Spectra, Benjamin, New York, 1962
- (68) M. L. Nielsen, J. V. Pustinger, J. Strobel
J. Chem. and Eng. Data, 9, n°2 (1964)
- (69) L. Riesel
Z. Chem. 19. 5. pp 161 (1979)
- (70) The Aldrich Library of infrared spectra (second Edition)
Charles J. Pouchert

