

50376
1983
161

N° d'ordre : 1058

50376
1983
161

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

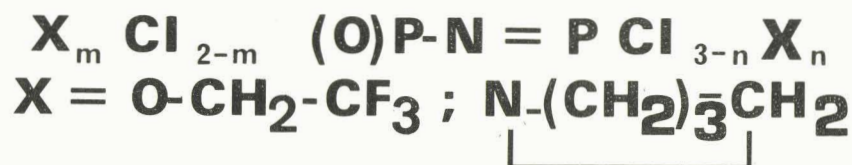
(Spectrochimie)

par

Abdelhamid OUASSINI



SYNTHESE ET CARACTERISATION DES ALCOXY ET AMINO MONOPHOSHAZENES



Soutenu le 29 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

M.M.	J.	HEUBEL	Président
	J.	LHOMME	
	S.P.	NARULA	Examineurs
	Ph.	POTIN	
	R.	DE JAEGER	



DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES 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, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

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
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. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
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	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
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 économiques
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 économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
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. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
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
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle 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 économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
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. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
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
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphé-
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire. riques
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle 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 Ladislas	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
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

A MA MERE.

A MES FRERES, MES SOEURS.

TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE
POUR LEURS DEVOUEMENTS

A MES AMIS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. HEUBEL

HOMMAGES RESPECTUEUX

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur J. HEUBEL, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la bienveillante attention et les nombreux encouragements qu'il m'a toujours prodigués.

Monsieur J. LHOMME, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques a bien voulu faire partie du jury. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'adresse mes remerciements à Monsieur S.P. NARULA Professeur à l'Université de Chandigarh (INDE) pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce mémoire.

Monsieur Ph. POTIN, Ingénieur (Département Chimie de Spécialités S.N.E.A(P) m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur R. DE JAEGER, Docteur es Sciences, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance. Sa haute compétence, sa rigueur scientifique ses encouragements et son extrême bienveillance m'ont été très précieuses.

Mes remerciements s'adressent également à :

Monsieur T. ABOU CHAKRA pour sa collaboration. Qu'il soit assuré que j'apprécie beaucoup son esprit d'équipe.

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

Messieurs B. MOUCHEL et P. WATKIN pour l'aide apportée dans l'exécution des spectres RMN.

Monsieur Y. RICART pour l'aide apportée dans l'exécution des spectres de masses

Mademoiselle M. 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 particulièrement Mesdames D. DHELLEMES et SAINLEGER, trouvent ici l'expression de mes remerciements sincères.

INTRODUCTION

Ce travail dont l'objet essentiel est l'étude de la réactivité du P trichloro N dichlorophosphoryl monophosphazène $\text{Cl}_2 \text{ (O) PNPCl}_3 \text{ (P}_2\text{NOCl}_5)$ doit être placé dans le contexte beaucoup plus général d'une étude des polychloro- et polyorganophosphazènes oligomères et polymères entrepris depuis quelques années au laboratoire (1)(2)(3).

La chimie des polyphosphazènes qui a connu depuis une quinzaine d'année un développement considérable, a déjà permis l'obtention de toute une gamme de matériaux aux propriétés assez exceptionnelles (4)(5). Cependant tous ont été jusqu'à présent synthétisés à partir de polychlorophosphazènes de haut poids moléculaire.

Actuellement disposant d'une méthode permettant l'obtention d'oligomères et polymères de masses moyennes (6), deux voies de synthèses intéressent particulièrement le laboratoire :

- d'une part celle d'huiles possédant une stabilité thermique élevée et offrant une bonne résistance aux solvants et agents chimiques. Ce domaine a conduit à étudier les polymères fluorés, en particulier les polytrifluoroéthoxyphosphazènes.
- d'autre part celle de produits susceptibles de jouer le rôle de transporteurs de médicaments, dans le cas des polymères ; ou de produits ayant par eux mêmes une activité pharmacologique, dans le cas des oligomères. L'étude des polyamino-phosphazènes rentre dans ce cadre.

P_2NOCl_5 constituant le monomère de base pour toutes ces synthèses, il nous est apparu indispensable de connaître sa réactivité vis à vis des alcools fluorés et de certaines amines, en particulier le trifluoroéthanol et la pyrrolidine.

Ce mémoire traitera donc dans un premier chapitre de l'action de trifluoroéthanol sur P_2NOCl_5 . On y montrera en variant les rapports $\text{P}_2\text{NOCl}_5/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ que la réaction peut être sélective.

Dans le deuxième chapitre nous étudierons la réaction de P_2NOCl_5 sur la pyrrolidine. Nous montrerons que dans ce cas encore il est possible de mettre en évidence différents degrés de substitution.

L'étude de cette réaction doit être considérée comme une première étape, pour une tentative de synthèses d'antimitotiques phosphorés (Notre but étant de fixer sur P_2NOCl_5 des groupements du type bischloroéthylamine ou éthylène imine). L'intérêt de ce type de synthèse nous paraît d'autant plus grand qu'il sera possible en variant les substituants de P_2NOCl_5 d'obtenir des composés hydrosolubles.

Dans la plupart des cas nous nous sommes efforcés de caractériser le plus complètement possible les différents produits de réaction. Cela nous a amené à faire une large place à la Résonance Magnétique Nucléaire que ce soit du ^{31}P du 1H , du ^{13}C ou du ^{19}F .

Nous avons enfin regroupé en annexe, quelques données expérimentales générales relatives à la synthèse de P_2NOCl_5 et aux appareillages utilisés.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - J.M. DEVYNCK Thèse de 3ème cycle - Lille 1977
- 2 - T. ABOU CHAKRA Thèse de 3ème cycle - Lille 1980
- 3 - M. HELIOUI Thèse de 3ème cycle - Lille 1981
- 4 - H.R. ALLCOCK Acc. Chem. Res. Vol. 12, n°10, 351 (1979)
- 5 - H.E. SINGLER, G.L. HAGNAEUR and N.S. SCHNEIDER
Polymer News, vol. 5, n°1, 9 (1978)
- 6 - R. DE JAEGER, M. HELIOUI, E. PUSKARIC
Nouveaux polychlorophosphazènes et leur procédé de préparation
Institut Mondial du phosphate
Brevet France, 1979 - 89 - 24037
Européen, 1980 - 0 026685
Etats Unis, 1981 4377558

Demande d'extension à l'U.R.S.S. en cours

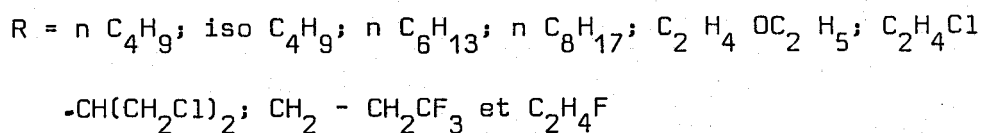
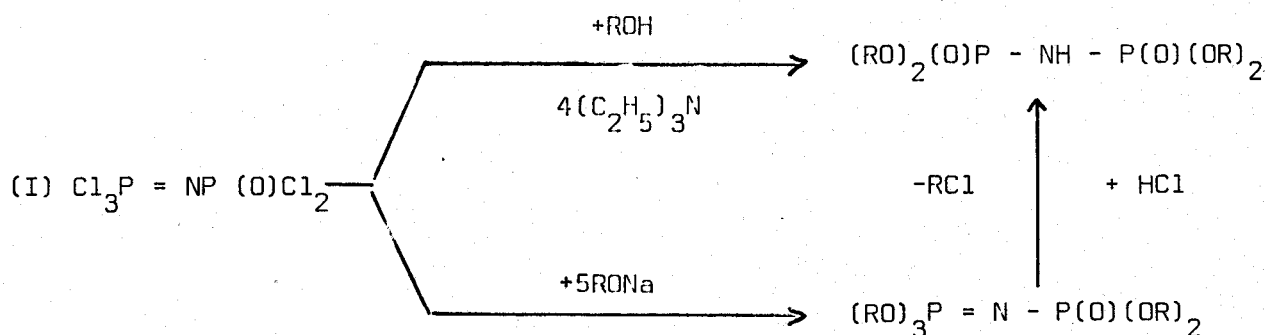
-CHAPITRE I-

REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC LE TRIFLUORO-ETHANOL

I RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

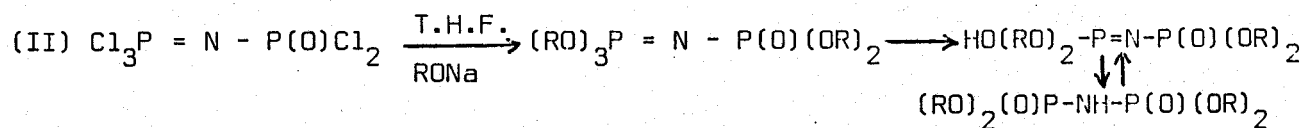
L'étude de la réactivité du P-trichloro N-dichloro-phosphoryl monophosphazène $Cl_3P = N - P(O)Cl_2$ vis à vis des alcools, ayant déjà fait l'objet d'assez nombreuses publications; nous avons estimé utile de résumer ci dessous, dans leur ordre chronologique, les principaux travaux correspondants.

- En 1970, Kireev et coll. ⁽¹⁾ synthétisent à partir de $Cl_3PNP(O)Cl_2$ une série d'esters de l'acide imidodiphosphorique en utilisant le schéma réactionnel suivant : (I)



Tous les esters obtenus sont caractérisés par spectroscopie infra-rouge et par résonance magnétique nucléaire du phosphore et du proton.

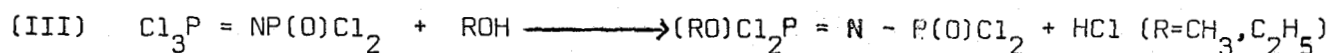
- En 1975, Volodin et coll. ⁽²⁾ obtiennent certains des esters précédents R = nC₄H₉; CF₃CH₂CH₂-; H(CF₂)₂-; H(CF₂)₄CH₂ en utilisant la réaction suivante (II) :



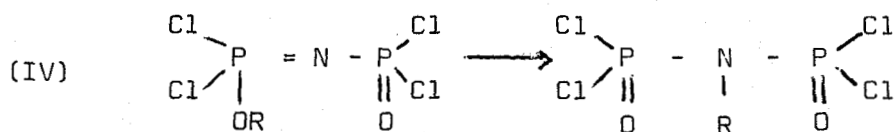
Les auteurs donnent également les spectres RMN ³¹P, ainsi que les rapports quantitatifs des formes phosphazènes et phosphazanes déterminés sur la base

des spectres infra-rouge.

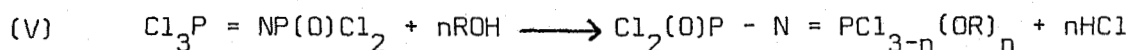
- Ce n'est toutefois qu'en 1977, que la réaction d'alcoolyse de $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ est étudiée en détail par L. Riesel et Coll. (3). Ces auteurs réalisent en effet la réaction de P_2NOCl_5 sur le méthanol et l'éthanol, en utilisant des proportions équimolaires. Ils réussissent ainsi à synthétiser le dérivé monosubstitué selon la réaction (III) :



Cependant les résultats obtenus en RMN du ^{31}P , leur permettent de prouver la formation simultanée de di(dichlorophosphoryl)imide $\text{HN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$ et de N alkyl - imido - di(dichlorophosphoryl) $\text{RN}[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2]_2$; la formation de ce dernier étant attribuée à la transposition (phosphazène \longrightarrow phosphazane) suivante (IV) :



- Enfin, en 1981, dans un article général sur la chimie des N-Phosphoryl-phosphazènes (4) ces mêmes auteurs complètent les travaux précédents en étudiant la réaction générale V



Ils montrent :

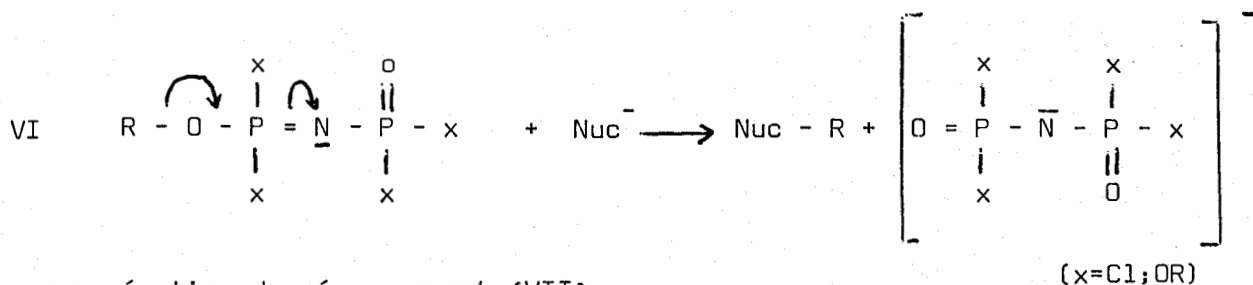
- que dans le cas où l'on utilise un excès d'alcool par rapport à P_2NOCl_5 , une substitution supplémentaire intervient sur le même atome de phosphore (celui du groupement trichlorophosphazène (PCl_3)). Cette dernière est toutefois plus difficile, puisque si $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O})\text{Cl}_2\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O})_2\text{ClP} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ se préparent avec des rendements respectifs de 97 % et 75 %, le dérivé trisubstitué $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{O})_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ne s'obtient qu'avec un rendement de 15 %.

- que si l'alcool est utilisé en gros excès, le produit final est exclusivement le tétraester de l'acide imido diphosphorique $(RO)_2(O)P - NH - P(O)(OR)_2$.

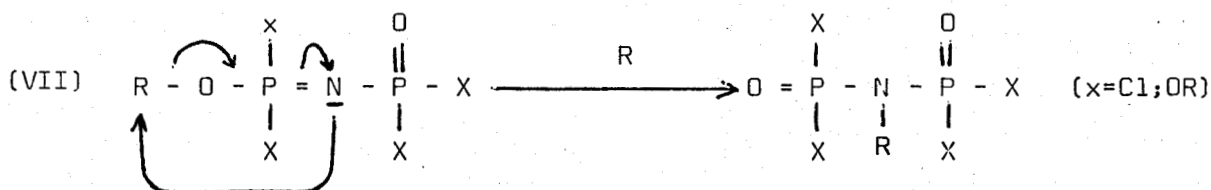
- enfin que le triester $(CH_3 - CH_2O)_3 P = N - P(O)Cl_2$ ne peut être obtenu avec de bons rendements qu'en utilisant l'alcoolate à la place de l'alcool.

- par ailleurs dans tous les cas, les auteurs signalent la présence de composés du type "phosphazane" dont la formation est généralisée à trois types de réactions :

- une réaction d'alkylation (VI)

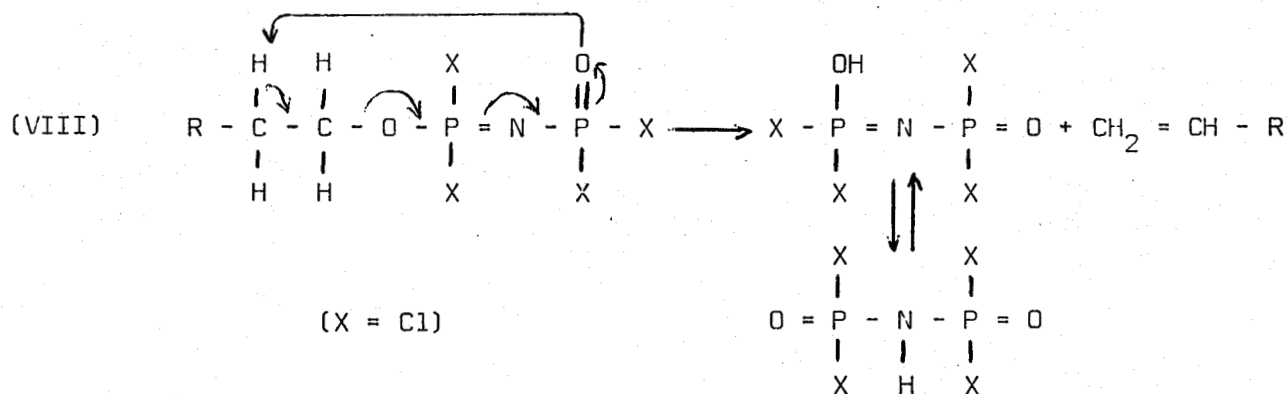


- une réaction de réarrangement (VII)



Cette transposition étant plus facile dans le cas du groupement méthoxy que dans le cas du groupement ethoxy.

- Enfin, une réaction d'élimination d'oléfine (VIII)



Toutefois cette réaction n'a lieu que dans le cas de phosphazènes mono-

substitués par des alcools aliphatiques à longues chaînes, et sous l'action de la chaleur.

La résonance magnétique nucléaire du Phosphore, apparait comme le moyen d'identification principal utilisé dans tous ces travaux. Il nous a donc semblé utile de rassembler dans le tableau ci dessous, toutes les données RMN du ^{31}P disponibles, relatives aux produits d'alcoolyse de P_2NOCl_5 , aux imido-dif(dichlorophosphoryl)substitués, et aux N - alkyl - imido- (dichlorophosphoryl) connus à ce jour. Tableau (I)

Le fait que certains pentaesters de P_2NOCl_5 (R = éthyl, butyl, octyl) ne présentent à température ambiante qu'un singulet, a conduit certains auteurs (5) à conclure à l'équivalence structurale des deux atomes de phosphore, donc à la formation d'un N alkyl - imido - diphosphoryl tetraester du type $\text{R} - \text{N} \left[\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2 \right]_2$. En fait L. Riesel et coll., ont montré⁽⁶⁾ qu'il ne s'agissait là que d'une coïncidence due à la variation en fonction de la température des glissements chimiques des atomes de phosphore dans $(\text{RO})_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{P}(\text{OR})_3$. Ce singulet se transforme en effet en deux doublets à des températures plus élevées ou plus basses que l'ambiante.

C'est ainsi que dans le cas où R = C_2H_5 on trouve que

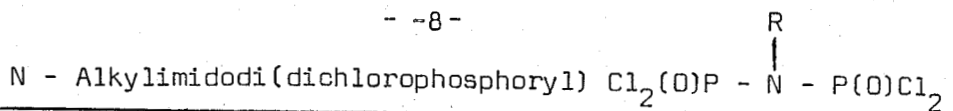
$\Delta\nu\text{P} / ^\circ \text{K} = -0,522 \text{ Hz}$	et	$\Delta\nu\text{P} / ^\circ \text{K} = -0,079 \text{ Hz}$
phosphazène		phosphoryl

TABLEAU I

PHOSPHAZENES R=C ₂ H ₅	δP_A en ppm	δP_B en ppm	$^2J_{P_A P_B}$ en Hz	multiplicité	référence
$Cl_3 P_A = NP_B(O)Cl_2$	+ 1	+ 13	16 - 23	-	(4)(3)
$(RO)Cl_2 P_A = NP_B(O)Cl_2$	- 1	+ 11	37 - 40	P_A : 2 triplets P_B : 1 doublet	(4)(7)
$(RO)_2 Cl P_A = NP_B(O)Cl_2$	+ 1	+ 9	45 - 50	P_A : 2 quintets P_B : 1 doublet	(4)(7)
$(RO)_3 P_A = NP_B(O)Cl_2$	+ 6	+ 12	51 - 54	P_A : 2 septets P_B : 1 doublet	(4)(7)
$(RO)_3 P_A = NP_B(O)Cl(OR)$	+3,7	+3,7	-	-	(4)
$(RO)_3 P_A = NP_B(O)(OR)_2$	+3,2	+3,2	69 - 70	-	(4)(6)

R = CH ₃	δP_A en ppm	δP_B en ppm	$^2J_{P_A P_B}$ en Hz	multiplicité	référence
$(RO)Cl_2 P_A = NP_B(O)Cl_2$	-4,2	+11,6	42	P_A : 2 triplets P_B : 1 doublet	(3)(7)
R = C ₆ H ₅					
$(RO)Cl_2 P_A = NP_B(O)Cl_2$	+2,3	+13,1	51,3	-	(8)
$(RO)_2 Cl P_A = NP_B(O)Cl_2$	+11,8	+12,8	45,5	-	(8)





R	^{31}P /ppm	$^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ /Hz	multiplicité	référence
CH_3	-8,9	13,9	quadruplet	(3)(9)(10)
C_2H_5	-8,5	18,7	triplet	(3)(9)
$n\text{C}_3\text{H}_7$	-8	-	-	(9)
$i\text{C}_3\text{H}_7$	-7,9	29	doublet	(9)
$n\text{C}_4\text{H}_9$	-7,9	18,6	triplet	(9)
$n\text{C}_5\text{H}_{11}$	-8	18,5	triplet	(9)
$n\text{C}_6\text{H}_{13}$	-7,7	18,6	triplet	(9)

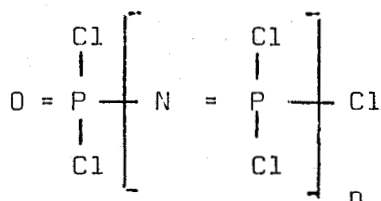
Imido-di(dichlorophosphoryl) substitués R = C_2H_5

	$\delta^{\text{P}}_{\text{A}}$ en ppm	$\delta^{\text{P}}_{\text{B}}$ en ppm	$^2\text{J}_{\text{P}_A\text{P}_B}$ en Hz	$^2\text{J}_{\text{P}_5}$ multiplicité	référence
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}_A - \text{NH} - \text{P}_B(\text{O})\text{Cl}_2$	0	0	-	-	(11)
$(\text{RO})\text{Cl} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P}_A - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P}_B \text{Cl}_2$	+4	+8	47 - 48	P_A : 2 triplets P_B : 1 doublet	(4)(7)
$(\text{RO})_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P}_A - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P}_B \text{Cl}_2$	+5	+11	42 - 45	P_A : 2 quintets P_B : 1 doublet	(4)(7)
$(\text{RO})_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P}_B - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P}_A \text{Cl}(\text{OR})$	+3	-4	18 - 21	P_A : 2 triplets P_B : 2 quintets	(4)(7)
$(\text{RO})_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P}(\text{OR})_2$	+1	+1	6,8	-	(4)(12)



II REACTION DE P₂NOCl₅ AVEC CF₃CH₂OH

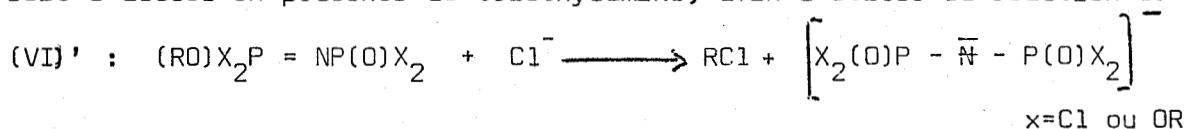
Le groupement trifluoroéthoxy -OCH₂CF₃ - étant abondamment utilisé au laboratoire, dans le cadre des réactions de substitutions des polychlorophosphazènes de type,



il nous est apparu indispensable de connaître la réactivité du trifluoroéthanol vis à vis du monomère correspondant qui n'est autre que P₂NOCl₅

Pour réaliser cette étude nous avons fait réagir :

- soit l'alcool en présence de triéthylamine, afin d'éviter la réaction de type



- soit l'alcoolate.

Et ceci en faisant varier les rapports molaires P₂NOCl₅/CF₃CH₂OH ou CF₃CH₂ONa de 2 à 1/5.

II.A Réaction P₂NOCl₅ + CF₃CH₂OH en présence de triéthylamine

II.A.1 Partie expérimentale

Quelque soit le rapport molaire P₂NOCl₅/CF₃CH₂OH, la réaction est conduite de la façon suivante :

P₂NOCl₅ est dissout dans le benzène, puis introduit dans un ballon surmonté d'une ampoule à brome, contenant le mélange benzène - trifluoroéthanol - triéthylamine.

Les opérations sont réalisées en boîte sèche.

L'ensemble est ensuite relié à deux colonnes remplies d'anhydride

phosphorique pour le protéger de l'humidité ambiante, puis placé sous courant d'azote sec.

La solution benzénique trifluoroéthanol - triéthylamine est alors ajoutée goutte à goutte à la solution benzénique de P_2NOCl_5 , maintenue à une température comprise entre 0 et 5° C, et soumise à une agitation magnétique.

L'opération dure environ deux heures, durée au terme de laquelle le mélange réactionnel est ramené à la température ambiante.

La réaction est ensuite poursuivie pendant 24 heures.

Le chlorhydrate de triéthylamine formé au cours de la réaction est ensuite filtré, et le solvant évaporé sous pression réduite (10^{-1} mm Hg). On obtient finalement un liquide plus ou moins coloré en jaune suivant les essais, qui est traité par l'éther de pétrole, solvant du monomère P_2NOCl_5 et de ses dérivés substitués du type $Cl_2(O)PNP(OR)Cl_2$ ($R = CH_3; C_2H_5$).

II.A.2. Réaction $2P_2NOCl_5 + 1 CF_3CH_2OH$

Nous avons utilisé dans ce cas 39 g de P_2NOCl_5 ($144,7 \cdot 10^{-3}$ mole); 7,23 g de trifluoroéthanol ($72,28 \cdot 10^{-3}$ mole) et 7,27 g de triéthylamine ($72 \cdot 10^{-3}$ mole).

a) Caractérisation de la phase soluble dans l'éther de pétrole

Après élimination du solvant par évaporation sous vide, on obtient une huile légèrement colorée en jaune, laquelle est miscible au benzène, au chloroforme, au tétrachloroéthane et à la plupart des solvants organiques usuels.

Cette phase, a été caractérisée par résonance magnétique du ^{31}P du 1H du ^{13}C , et du ^{19}F ainsi que par spectroscopie infra-rouge et spectrométrie de masse.

Nous passons en revue ci dessous, les résultats obtenus par chacune de ces techniques :

α) Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P

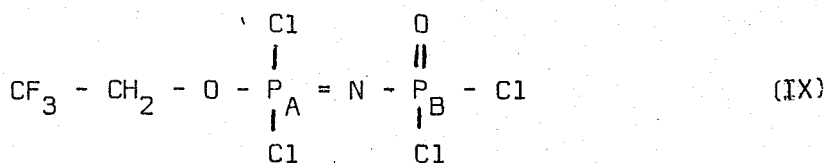
La figure (I-a) représente le spectre obtenu avec découplage hétéronucléaire Phosphore - Proton. Il présente essentiellement deux paires de doublets :

- les deux premiers centrés sur $\delta = -2,5$ et $\delta = +12,4$ ppm auxquels correspond une constante de couplage $J_1 = 40,3$ Hz
- les deux autres centrés sur $\delta = +0,8$ et $\delta = +13,8$ ppm, La constante de couplage étant dans ce cas $J_2 = 18,7$ Hz.

L'intégration de ce spectre permet de calculer le pourcentage relatif de chacun des types de phosphore; on trouve ainsi respectivement 50,6 % et 49,4 %. Le même spectre réalisé sans découplage Phosphore - Proton fig.(I-b) ne se distingue du précédent que par la transformation du doublet à -2,5 ppm en deux triplets caractérisés par une constante de couplage $J_3 = 12,3$ Hz.

Il nous semble donc logique d'interpréter ces deux spectres comme suit:

- les deux doublets à +0,8 et +13,8 ppm peuvent être attribués sans ambiguïté à P_2NOCl_5 résiduel⁽¹³⁾
- aux doublets relevés à -2,5 et +12,4 ppm, nous faisons correspondre respectivement les deux atomes de phosphores P_A et P_B du dérivé monosubstitué (IX)



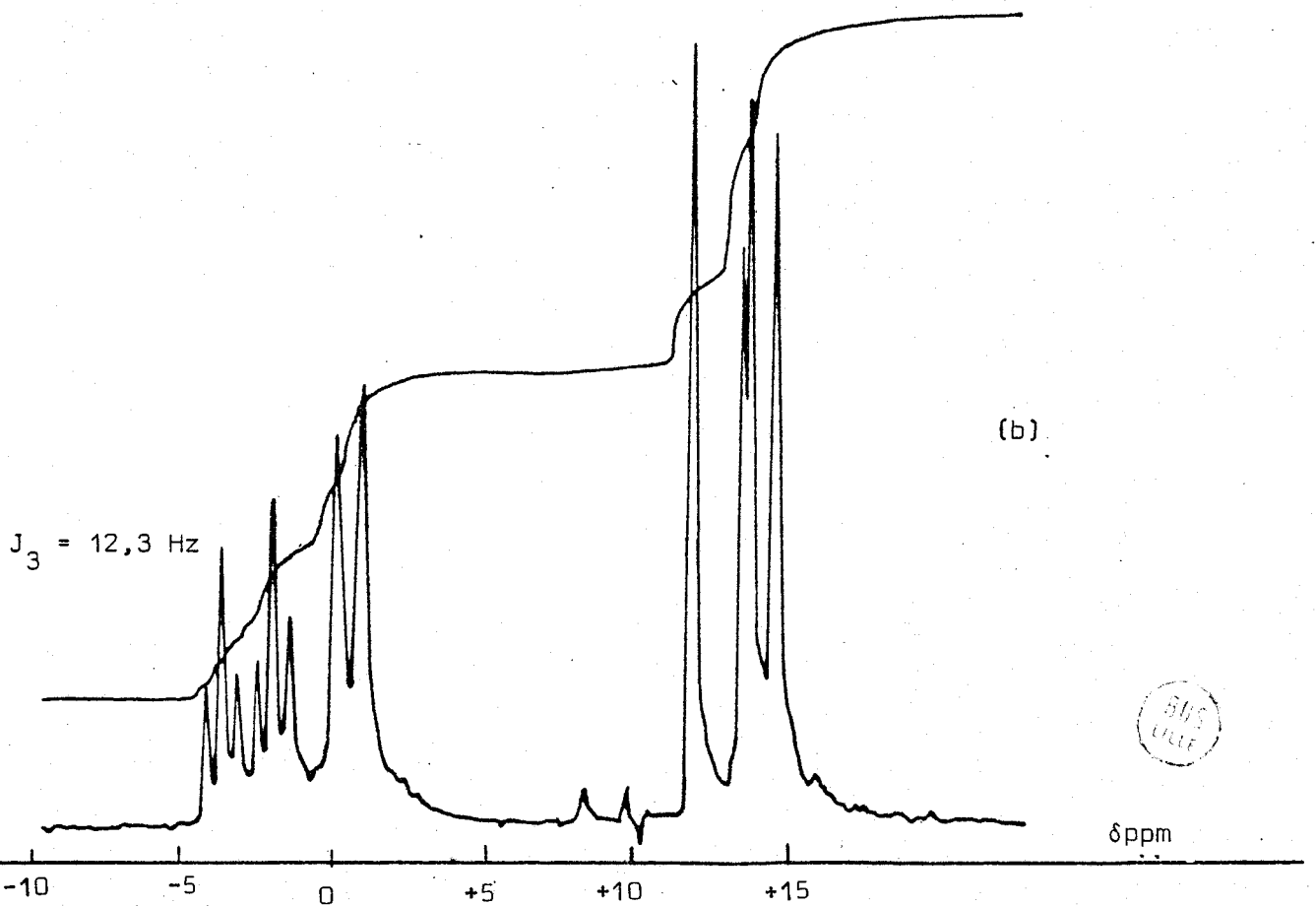
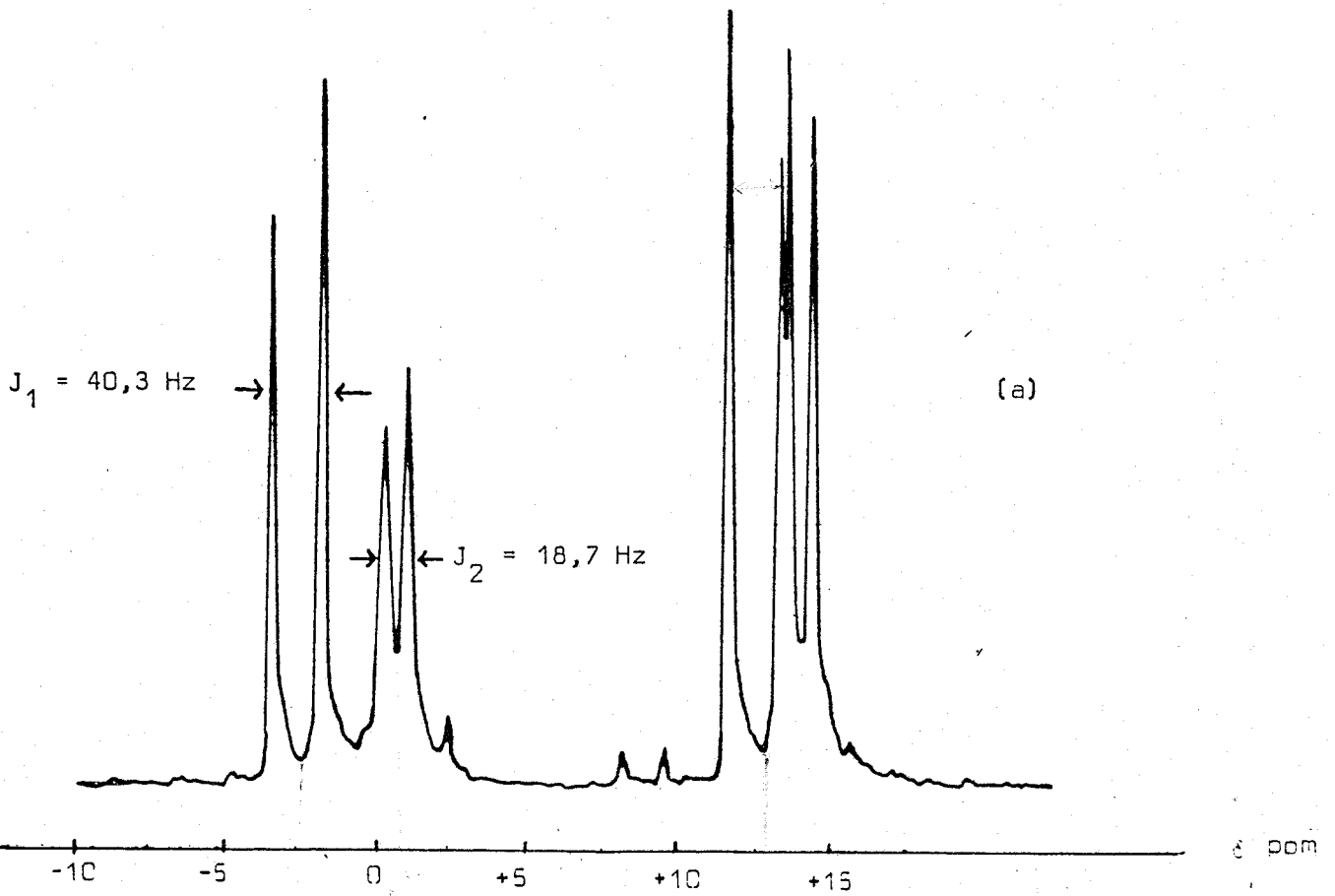
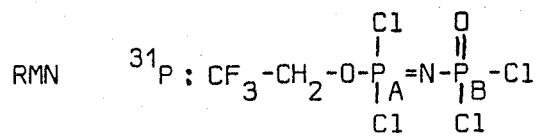


Figure I

Les constantes J_1 et J_3 étant donc représentatives des couplages :

$${}^2J_{\text{PNP}} \quad (40,3 \text{ Hz}) \text{ et } {}^3J_{\text{POCH}} \quad (12,3 \text{ Hz})$$

Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Riesel et coll. ⁽³⁾⁽⁷⁾ pour $(\text{RO})\text{Cl}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et CH_3), puisque dans ce cas les valeurs correspondantes sont :

$$\left. \begin{array}{l} \delta P_A = - 1 \text{ ppm} \\ \delta P_B = + 11 \text{ ppm} \end{array} \right\} {}^2J_{\text{PNP}} = 37 - 40 \text{ Hz pour R} = \text{C}_2\text{H}_5$$

$$\left. \begin{array}{l} \delta P_A = - 4,2 \text{ ppm} \\ \delta P_B = + 11,6 \text{ ppm} \end{array} \right\} {}^2J_{\text{PNP}} = 42 \text{ Hz et } {}^3J_{\text{POCH}} = 18,1 \text{ Hz pour R} = \text{CH}_3$$

β) Résonance Magnétique Nucléaire du proton

Nous avons sur la figure (II), superposé les spectres du trifluoroéthanol (a), et du produit de la réaction (b). Ils permettent de prouver l'absence dans ce dernier, de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ résiduel (par la disparition du signal à $\delta = 4,3$ ppm représentatif du groupement CH_2) et de protons sous une autre forme que $\begin{array}{c} | \\ \text{P} - \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ | \end{array}$ (donc l'absence de la forme imido-di(dichlorophosphoryl)).

En effet, le spectre (b) peut être considéré comme la superposition de quatre doublets auxquels correspond une constante de couplage de 12,5 Hz et d'intensité respectives voisines de 1 - 3 - 3 - 1.

Ces dernières valeurs, ainsi que celle de 12,5 Hz qui on l'a vu dans le spectre RMN du ${}^{31}\text{P}$ correspond à ${}^3J_{\text{POCH}}$; justifient que ces doublets sont issus d'un quadruplet dû au couplage des protons du groupement méthylène avec les fluors du groupement CF_3 . Dans la figure (IIC) nous avons superposé les spectres expérimental et théorique du produit de la réaction.

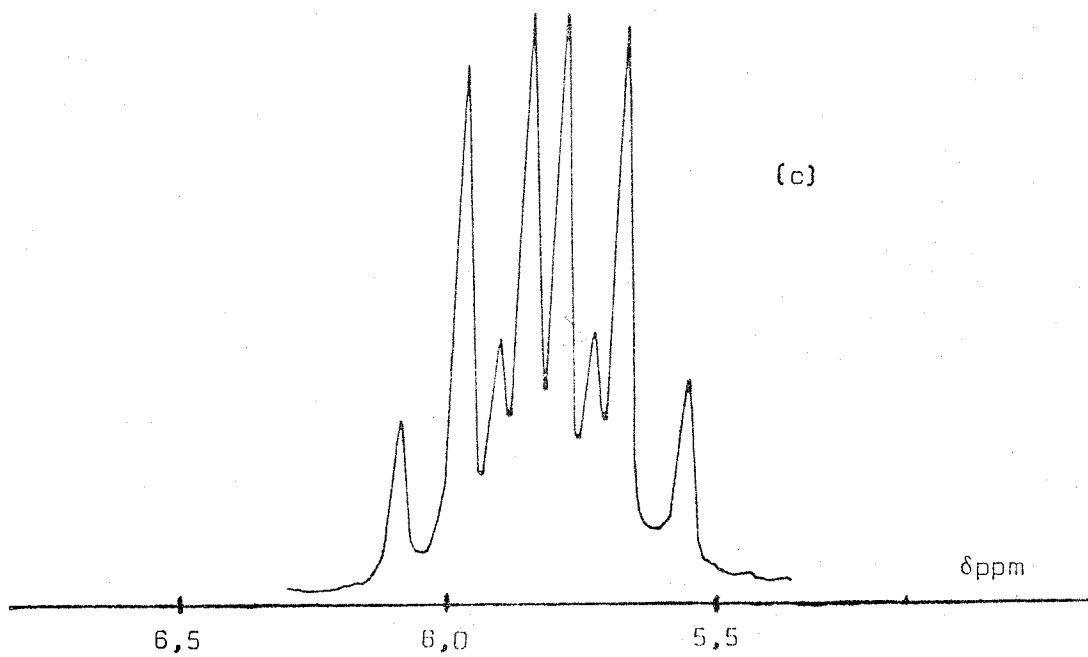
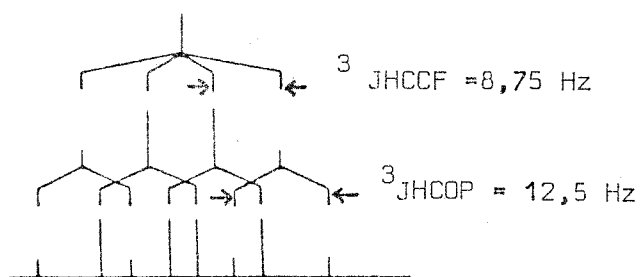
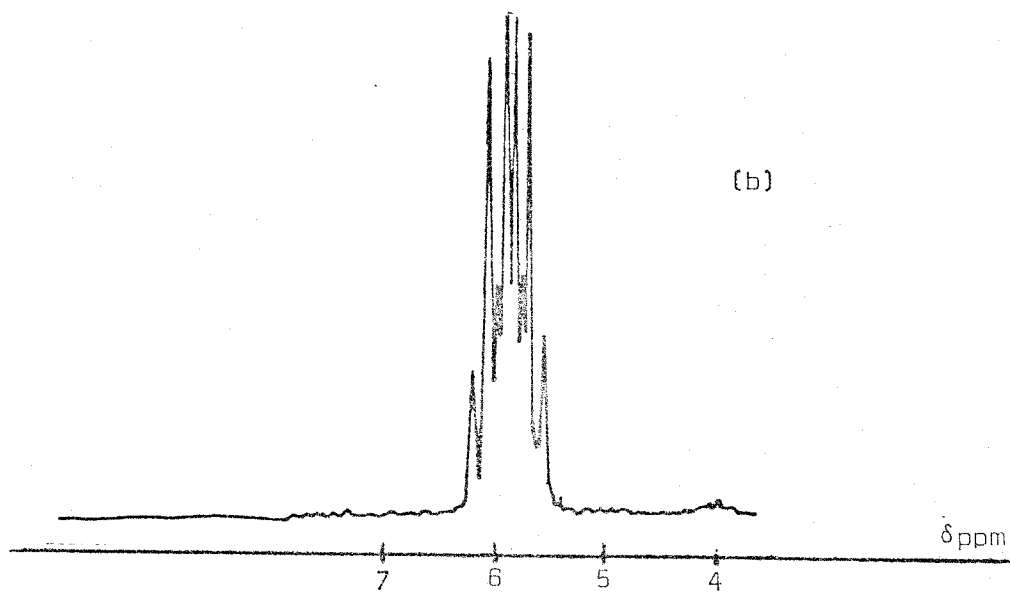
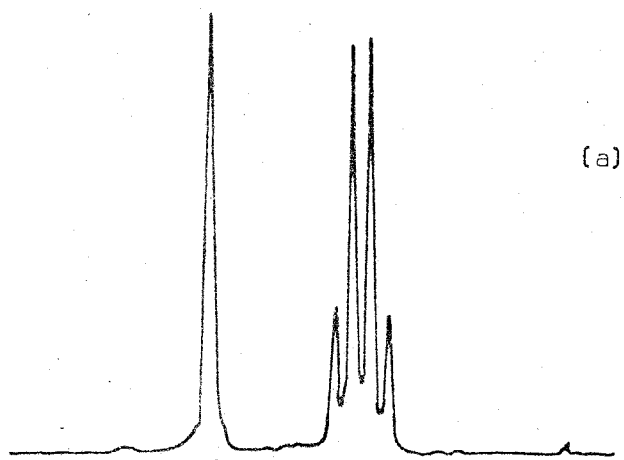


Figure II

Aux protons du dérivé monosubstitué correspond donc un glissement chimique $\delta = + 5,82$ ppm et une constante de couplage ${}^3J_{\text{HCCF}}$ ayant pour valeur 8,75 Hz (dans le trifluoroéthanol cette dernière est de 8,73 Hz).

γ) Résonance Magnétique Nucléaire du ${}^{13}\text{C}$

Nous avons représenté à titre de référence dans la figure (III) les spectres de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ obtenus avec (a) et sans (b) découplage Carbone - Proton.

Ils permettent de déterminer les glissements chimiques et les constantes de couplage suivantes :

$\begin{matrix} \beta & \alpha \\ \text{C} & \text{F}_3 & \text{CH}_2 & \text{OH} \end{matrix}$					
δC_{β} /ppm	δC_{α} /ppm	${}^1J_{\text{C}_{\beta}\text{F}}$ /Hz	${}^1J_{\text{C}_{\alpha}\text{H}}$ /Hz	${}^2J_{\text{C}_{\beta}\text{C}_{\alpha}\text{H}}$ /Hz	${}^2J_{\text{C}_{\alpha}\text{C}_{\beta}\text{F}}$ /Hz
124,7	60,6	277	147	3,7	35,8

La figure (IV) représente les spectres du produit de réaction. Celui fait avec découplage carbone-proton(a) se présente comme la juxtaposition de deux quartets de doublets. Les quartets étant dûs au couplage carbone-fluor, les doublets au couplage carbone-phosphore. Ce spectre permet la détermination des glissements chimiques et des constantes de couplages reportées ci-dessous.

Spectre RMN ^{13}C : $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

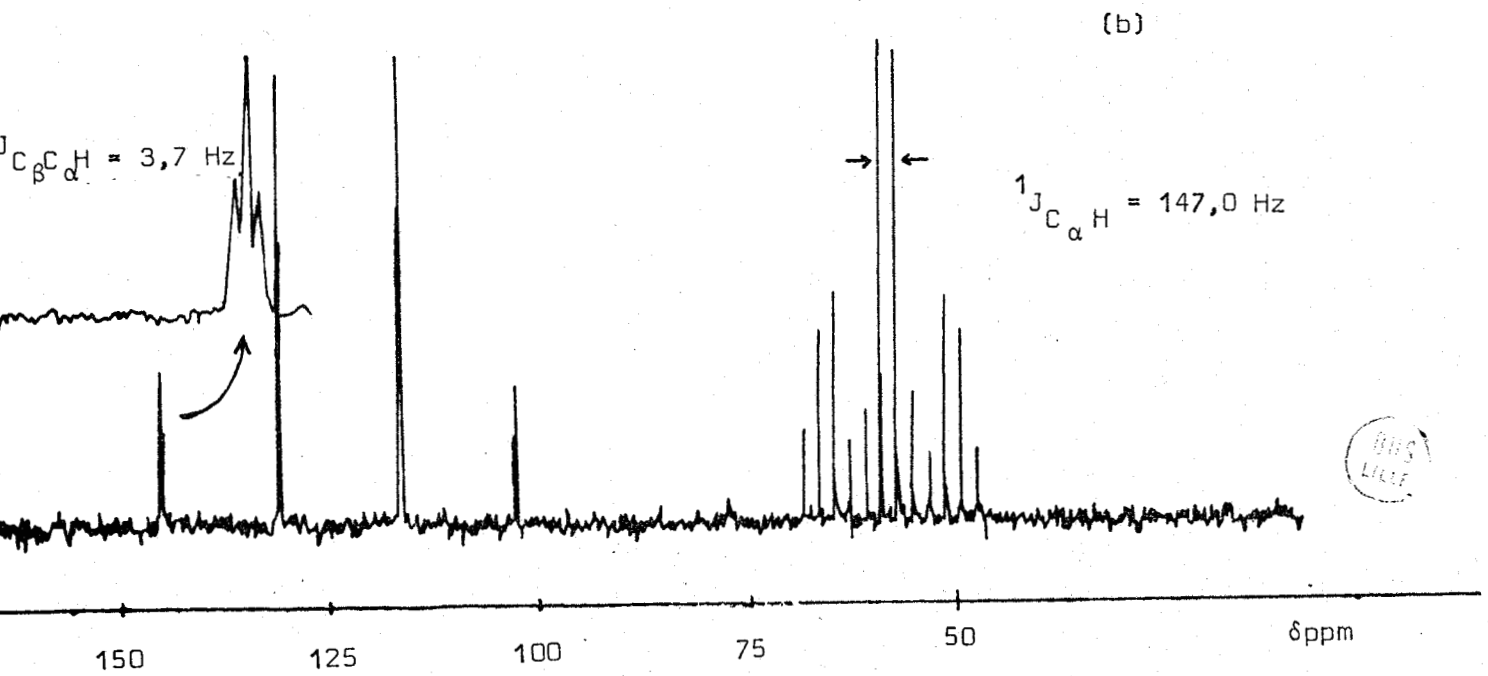
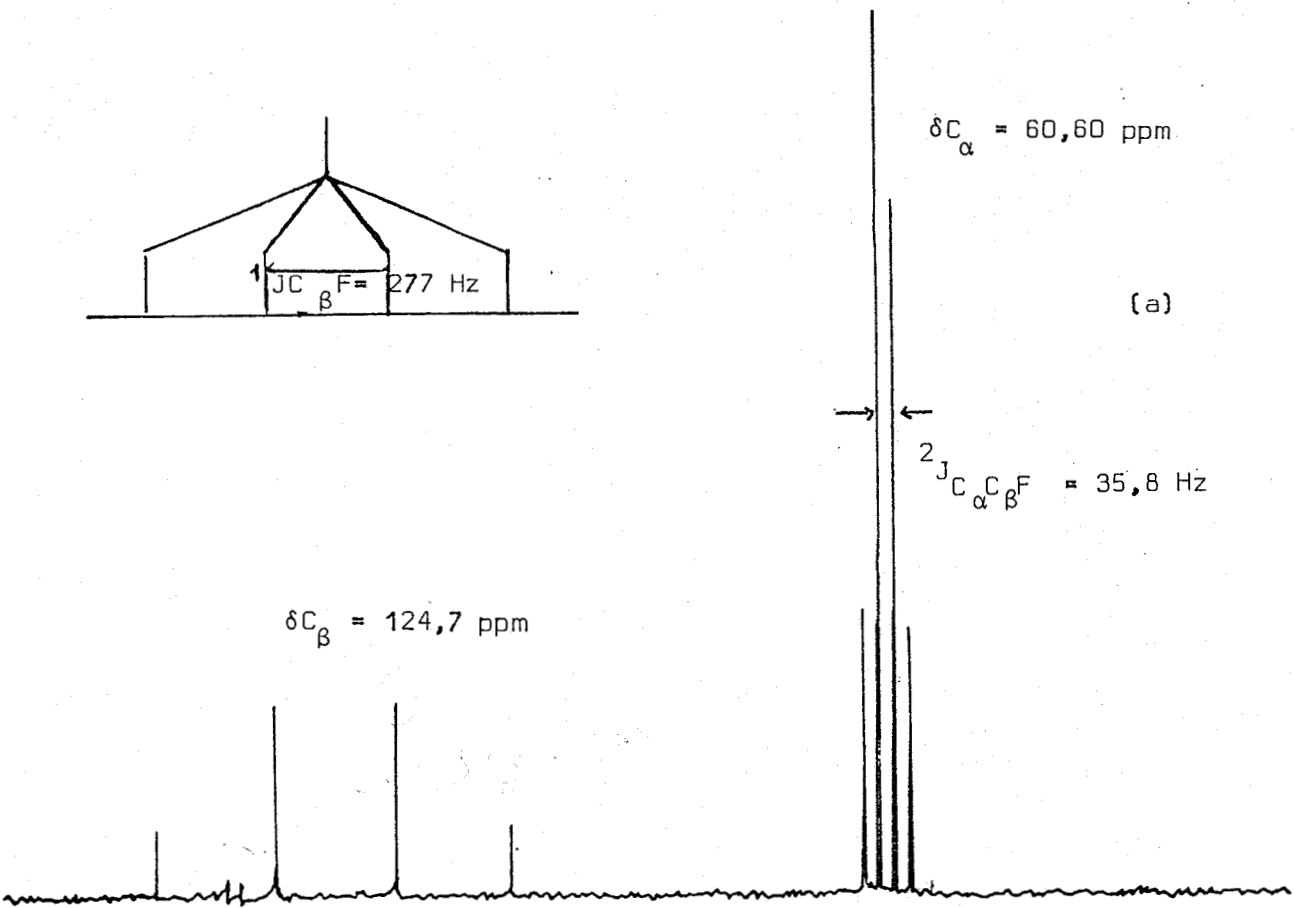
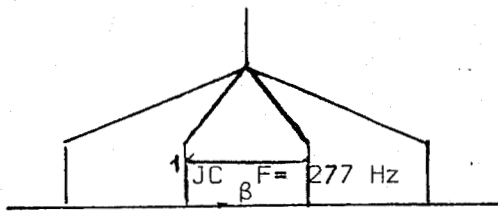


Figure III

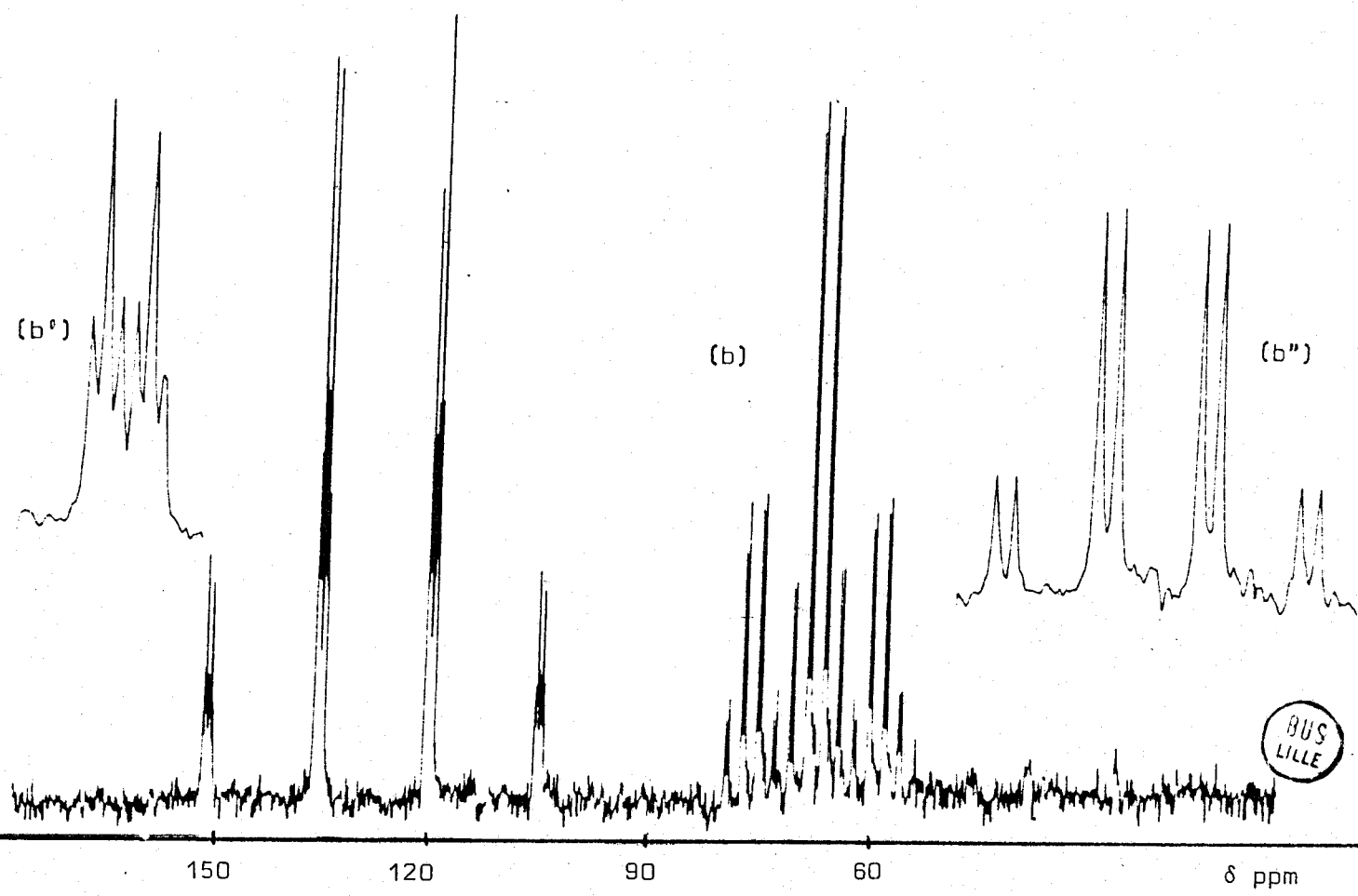
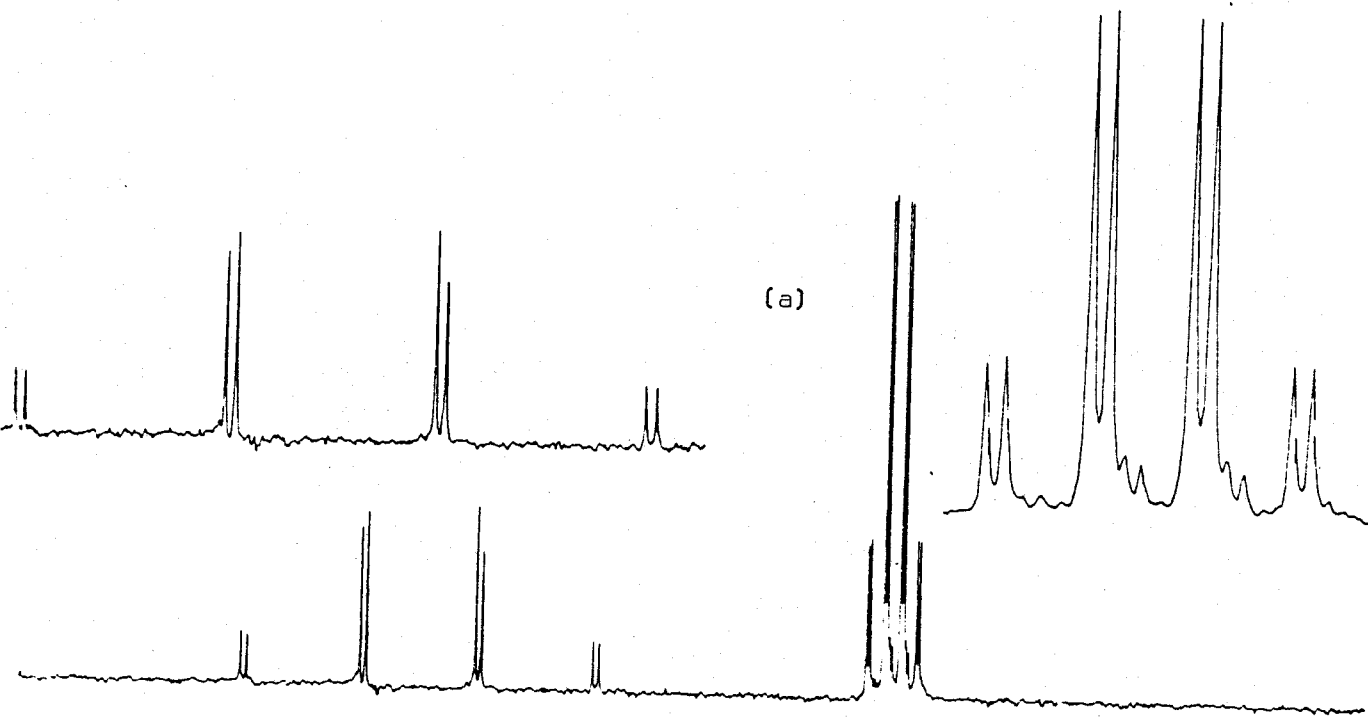
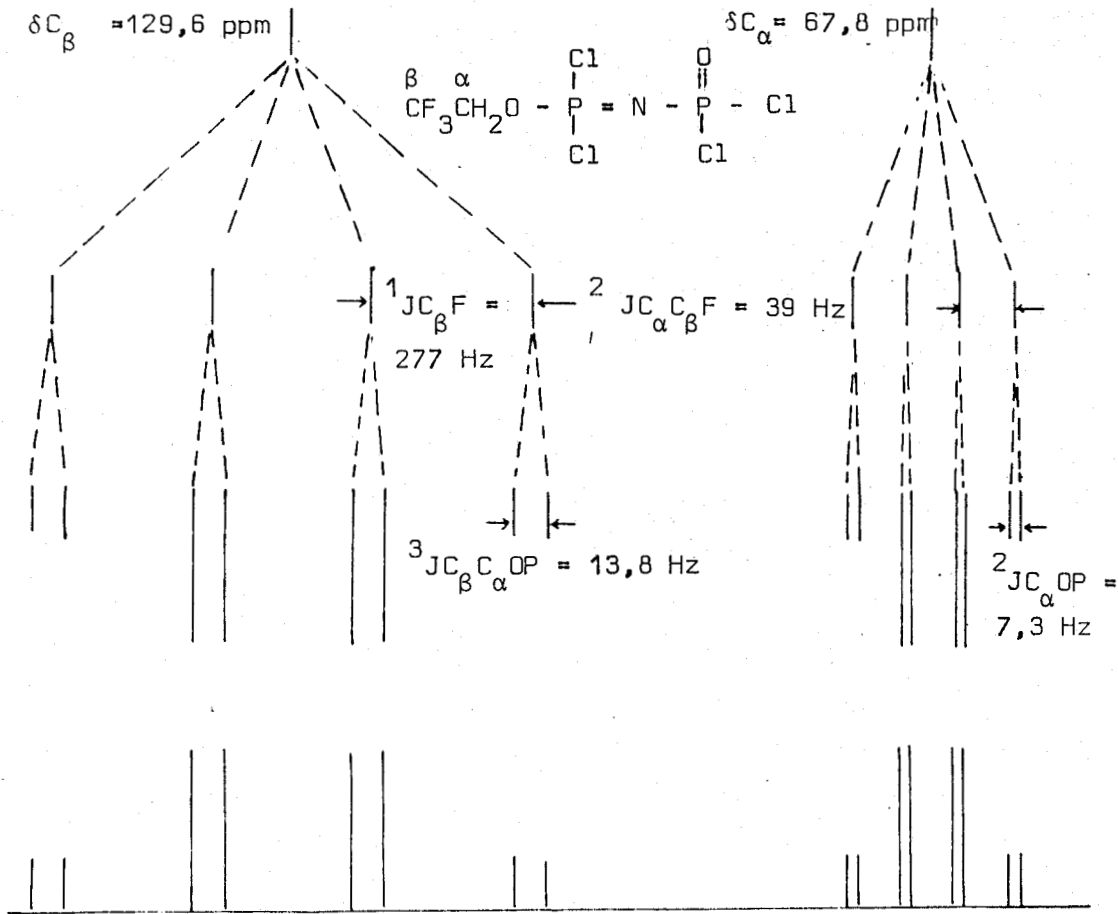


Figure IV

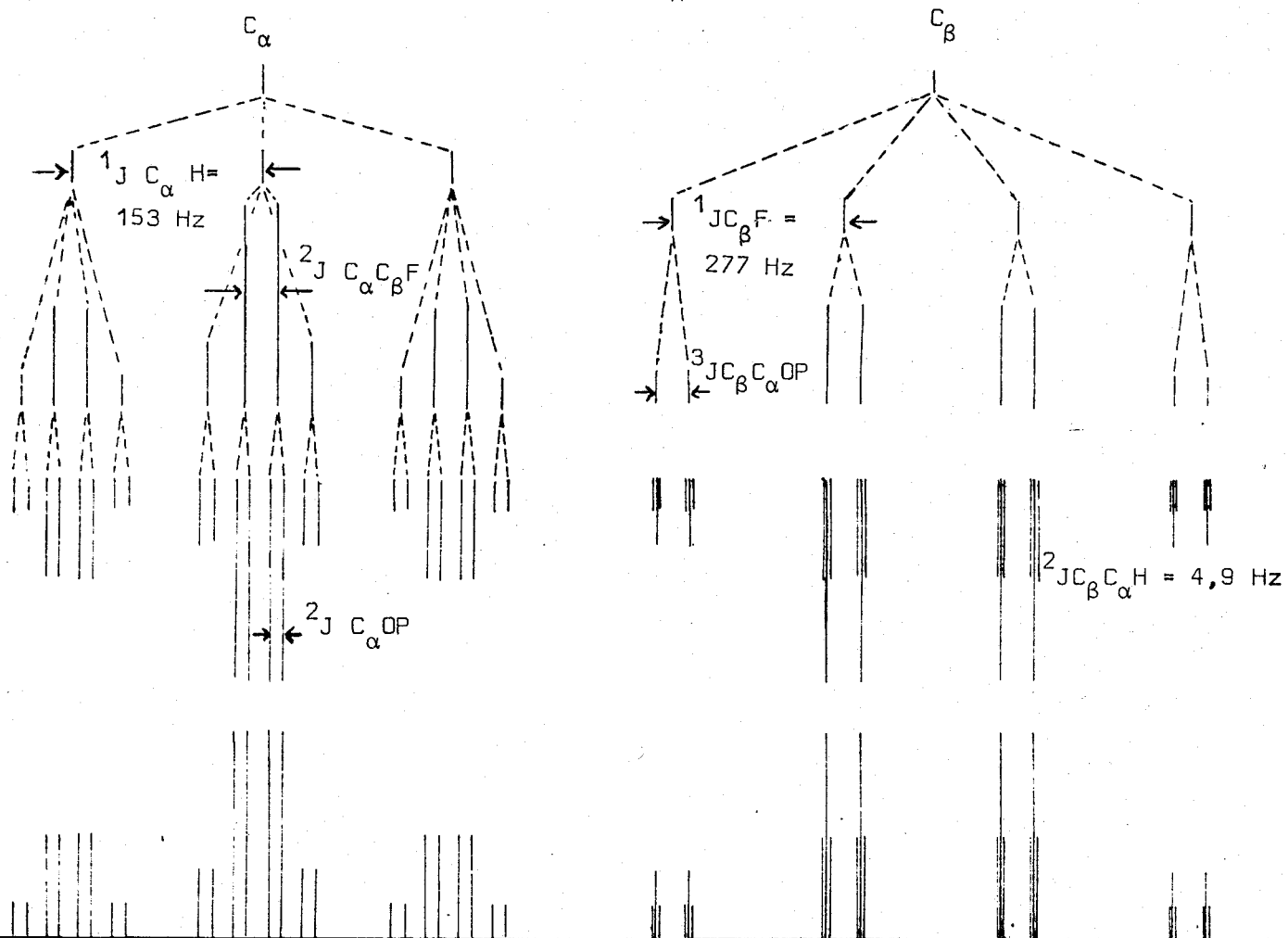


Le spectre réalisé sans découplage carbone proton (b) permet de montrer que chaque doublet du quartet relatif à C_β se transforme en un double triplet (b'), et que le quartet de doublets correspondant à C_α se transforme en un triplet de quartets, chaque composante des quartets étant elle même un doublet (b").

Le schéma ci dessous donne les spectres théoriques relatifs à C_α et C_β . On peut tirer de ces spectres les valeurs de constantes de couplage suivantes, lesquelles viennent compléter les précédentes.

$$^1J_{C_\alpha H} = 147,0 \text{ Hz}$$

$$^2J_{C_\beta C_\alpha H} = 4,9 \text{ Hz}$$



δ - Résonance Magnétique Nucléaire ^{19}F

La fig (V-a) représente, à titre de référence, le spectre du trifluoroéthanol réalisé avec couplage Fluor-Proton.

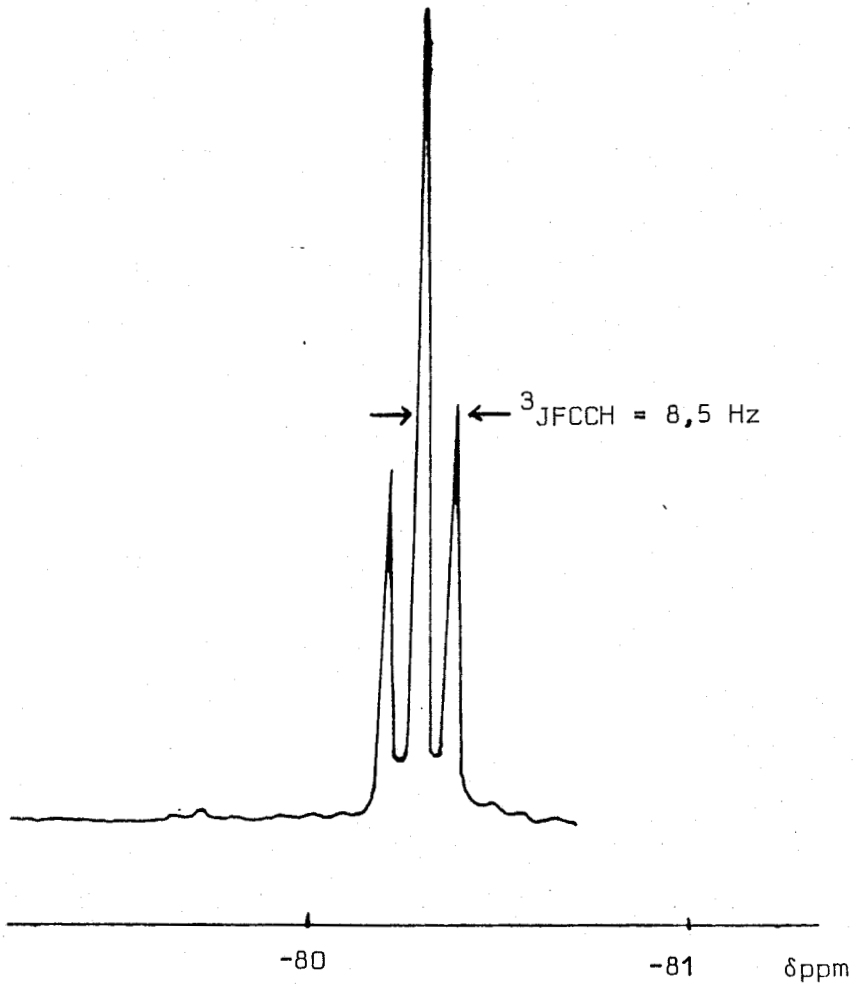
Au fluor de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ correspond un glissement chimique $\delta = -80,3$ ppm et une constante de couplage $^3\text{J F-C-C-H} = 8,5$ Hz.

Les spectres du produit de la réaction qui sont donnés dans la fig (V-b) montrent qu'au Fluor de (IX) correspond cette fois un glissement chimique $\delta = -74,5$ ppm et une constante de couplage $^3\text{J F-C-C-H} = 8$ Hz (Nous avons trouvé en RMN ^1H $^3\text{J H-C-C-F} = 8,75$ Hz).

ϵ - Spectroscopie Infra Rouge

Nous avons reporté dans le tableau (II) les fréquences des absorptions relevées dans les spectres de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (a), P_2NOCl (b) et du produit de réaction (c)

(a)



(b)

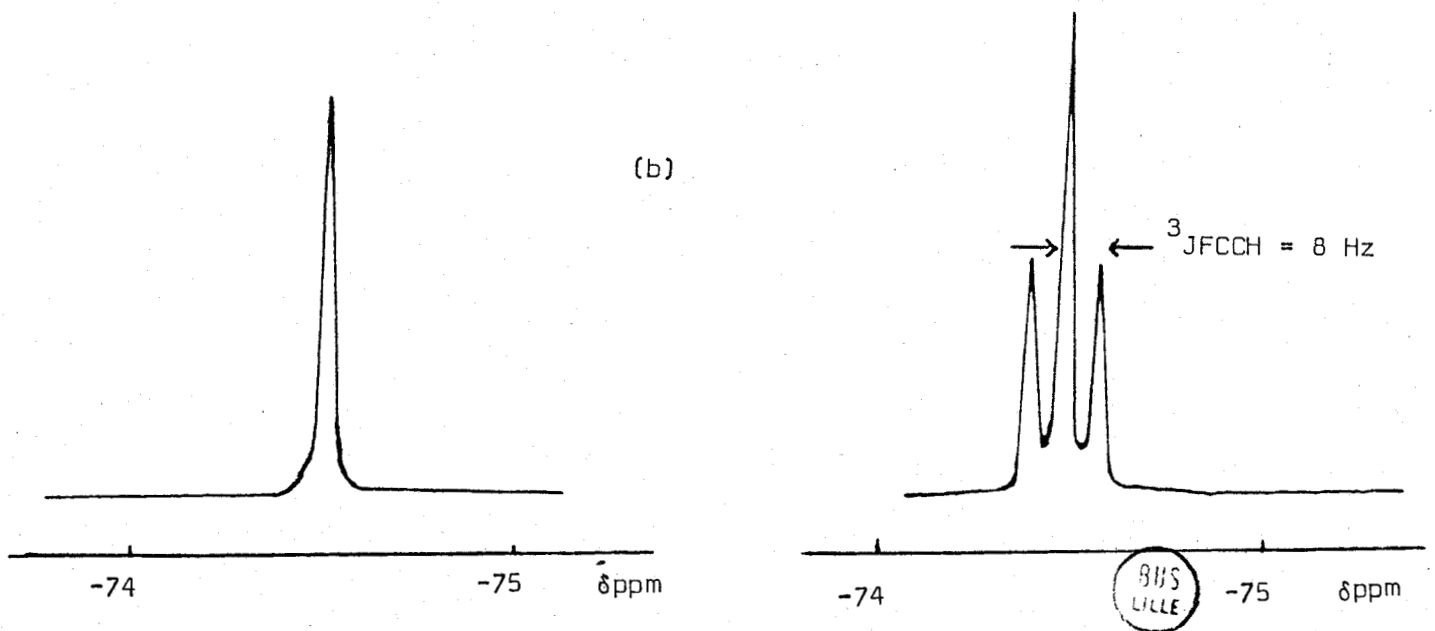


Figure V

Tableau II

R = -CH₂ - CF₃

(a) CF ₃ CH ₂ OH I.R(cm ⁻¹)	(b) P ₂ NOC1 ₅ I.R(cm ⁻¹)	(c) P ₂ NOC1 ₄ (OR) I.R(cm ⁻¹)	(d) P ₂ NOC1 ₄ (OR) P ₂ NOC1 ₃ (OR) ₂ I.R(cm ⁻¹)	(e) P ₂ NO(OR) ₅ I.R(cm ⁻¹)	Attribution
425 f					vs PCl ₃
	485 m	485 m	490 T.F	480 m	δP - N - P
	520 F	520 F	530 F	530 F	vsPOCl ₂
555 m	570 TF	550	580	575 TF	δPOC
	605		620		vasPOCl ₂
	630	630		650 m	vasPCl ₃
670 F		670 m	670 m	670 TF	CF ₃
				745	vsP - N
	790 F	790 F	785 F		
835 F		855 m	855 m	820 m	ρ(CH ₂)
		890 m	890 m	855 F	vP-O(C)
				890 F	
945 TF		970 F	970 F	975 TF	v(C-C)
			1070		v(C-O)
1090 TF		1090 TF	1100 TF	1100 TF	
1170 TF		1190 TF	1180 TF	1180 TF	CF ₃
1280 TF	1270 TF	1260		1290 TF	vs P = O
	1300		1300 TF		
	1360		1350 TF		vasP - N
1370				1380 TF	
1416 m		1430	1420 F	1430 TF	δs CH ₂
1455					
	2130 f	2140 f			
2890 f				2920 f	vs - CH ₂
2960		2990 m	2990 m	2990 m	vas-CH ₂
3350 F large		3030 m	3030 F		vO - H

MS
110

On constate que ce dernier comprend toutes les bandes caractéristiques soit de P_2NOCl_5 , soit du groupement trifluoroéthoxy, avec en plus une absorption d'intensité moyenne à 890 cm^{-1} que nous attribuons à l'élongation P-O(C).

Allcock trouve cette dernière dans le trifluoroéthoxyphosphazène $[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$ à 880 cm^{-1} (14)

ξ- Spectrométrie de masse

Le spectre du produit de réaction réalisé à la température ambiante permet de caractériser le P_2NOCl_5 résiduel ainsi que le dérivé monosubstitué par leurs pics moléculaires.

Nous avons regroupé dans le tableau III les pics les plus importants.

Tableau III

m/e	Attribution
331	$P_2NOCl_4(OCH_2CF_3)^+$
296	$P_2NOCl_3(OCH_2CF_3)^+$
267	$P_2NOCl_5^+$
232	$P_2NOCl_4^+$
197	$P_2NOCl_3^+$
162	$P_2NOCl_2^+$
99	$CF_3CH_2O^+$
83	$CF_3CH_2^+$
80	$CF_2CH_2O^+$
69	CF_3^+

b) Caractérisation de la phase insoluble dans l'éther de pétrole

Le spectre RMN du ^{31}P réalisé avec découplage hétéronucléaire phosphore-proton montre en plus des deux paires de doublets relevés dans la phase soluble, un singulet à + 15 ppm, lequel reste inchangé dans le spectre non découplé.

L'attribution de ce dernier sera faite ultérieurement

II A 3 Réaction $1 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1 \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Quantités utilisées : 12,1 g ($44,89 \cdot 10^{-3}$ mole) de P_2NOCl_5 ,
3,23 ml ($44,89 \cdot 10^{-3}$ mole) de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et 6,2 ml ($44,62 \cdot 10^{-3}$ mole)
de triéthylamine. Le produit obtenu est une huile jaunâtre légèrement visqueuse soluble dans le Benzène, le tétrachlorure de carbone, le nitrobenzène, le n Heptane et l'éther de Pétrole.

a) Caractérisation de la phase soluble dans l'éther de pétrole

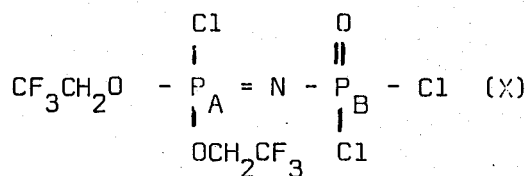
α - Résonance magnétique nucléaire ^{31}P

La fig (VI) représente les spectres obtenus avec (a) et sans (b) découplage phosphore Proton.

On y remarque tout d'abord fig (a) la présence de deux doublets centrés à $\delta = -2,43$ ppm et $\delta = +12,32$ ppm caractérisés par une constante de couplage de 41 Hz. Ils correspondent au dérivé monosubstitué que nous avons caractérisé précédemment $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{PCl}_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$.

Apparaissent en plus, deux doublets centrés sur $\delta = + 1,65$ ppm et $\delta = + 10,5$ ppm (une des composantes du second doublet étant confondue avec un pic du doublet à $\delta = +11,5$ ppm). La constante de couplage est ici de 49 Hz. Sur le spectre réalisé sans découplage on constate que le doublet à +1,65 ppm se transforme en un double multiplet assez mal résolu. Toutefois la comparaison des glissements chimiques et des constantes de couplages avec les valeurs données par

Riesel et coll. pour les dérivés substitués par les groupements ethoxy (tableau I) nous permet d'attribuer ces deux derniers doublets au dérivé disubstitué (X); à P_A correspondant $\delta P_A = +1,65$ ppm et à P_B $\delta P_B = +10,5$ ppm



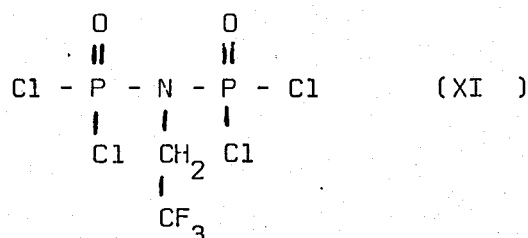
Le fait que la seconde substitution concerne le même atome de Phosphore (celui du groupement $\text{N} = \text{PCl}_3$), est confirmé par le spectre non découplé qui montre que le doublet relevé à $\delta = +10,49$ ppm reste inchangé.

On peut enfin noter la présence de deux doublets de faible intensité centré sur $\delta = +0,7$ ppm et $\delta = 13,6$ ppm que l'on peut attribuer à P_2NOCl_5 résiduel.

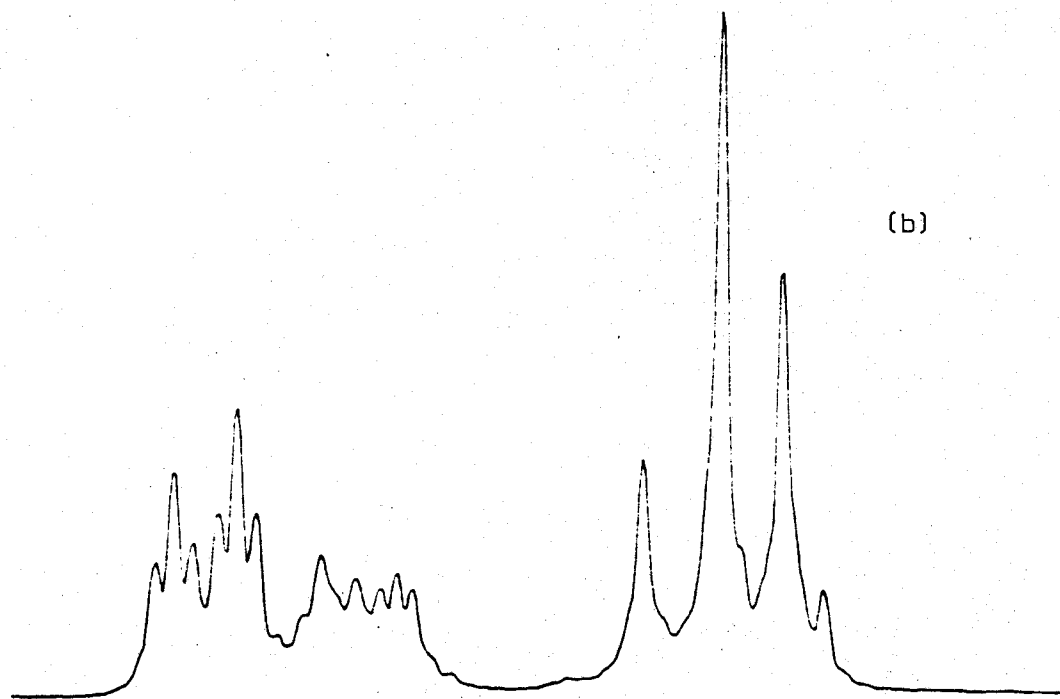
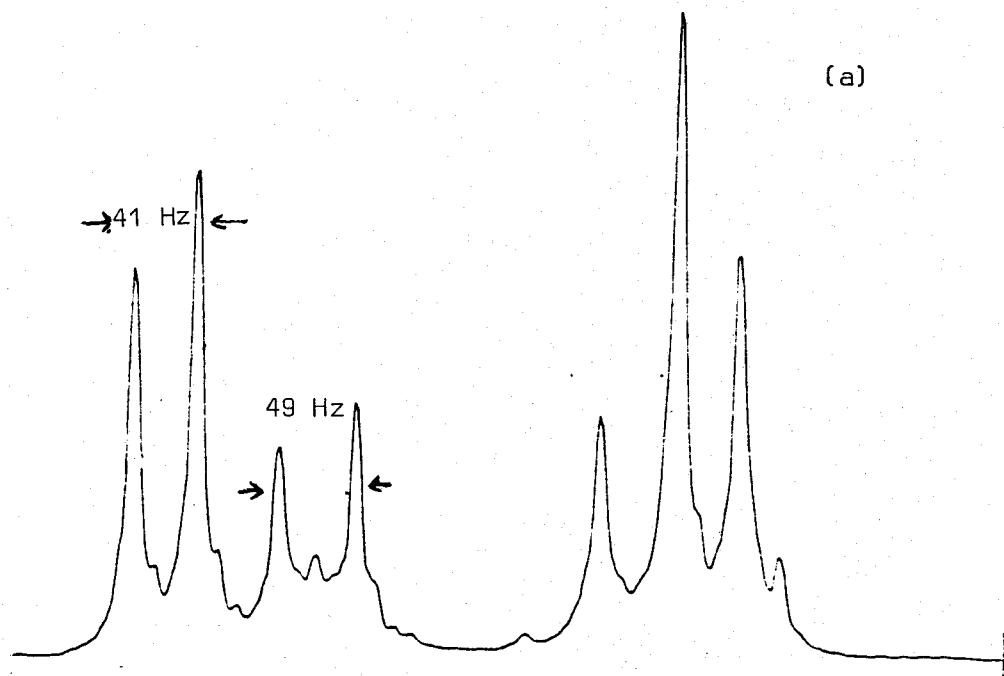
L'intégration du spectre permet de calculer le pourcentage relatif de chacun des composés. On trouve 47,0 % pour le dérivé monosubstitué, 33,4 % pour le dérivé disubstitué et 19,6 % pour le P_2NOCl_5 résiduel.

Si le produit de réaction (phase soluble dans l'éther de pétrole) est placé sous vide statique (10^{-1} mmHg) à une température de 70°C pendant une semaine on distille un liquide incolore dont le spectre RMN ^{31}P découplé présente un singulet à $\delta = -9,6$ ppm lequel s'élargit dans le spectre non découplé.

Ce signal est attribuable au N alky(imidô)di(dichlorophosphoryl) (XI)



Riesel trouve pour $\text{CH}_3\text{N} \left[\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2 \right]_2$ $\delta = -8,9$ ppm. Le spectre de la phase



-5 0 +5 +10 +15 δ ppm



Figure VI

résiduelle est identique à celui de la fig (VI). On peut cependant noter une augmentation de la proportion de dérivé disubstitué, prouvant que (XI) provient d'une réaction faisant intervenir (IX).

β - Spectroscopie Infra Rouge

Les fréquences des absorptions relevées sur le spectre ont été reportées dans le tableau (II)(d).

γ - Spectrométrie de masse

Le spectre de masse fig(VII) confirme les résultats obtenus en RMN ^{31}P puisque l'on peut y relever les pics moléculaires des dérivés mono et disubstitués

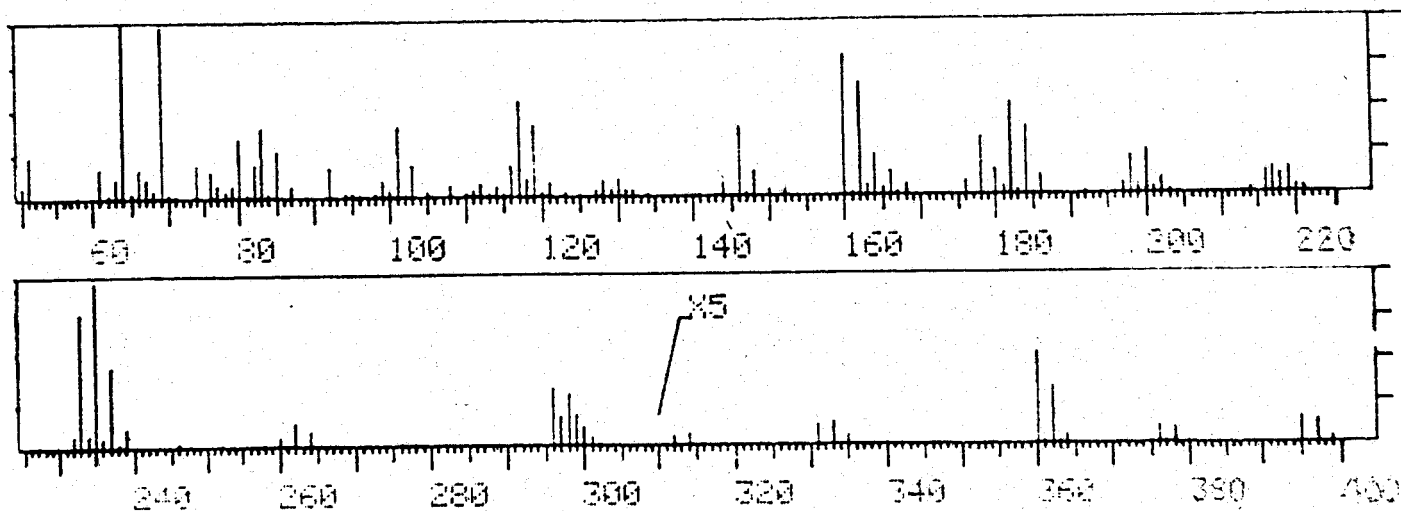
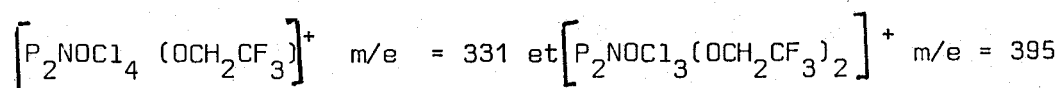


Fig. VII

b- Phase insoluble dans l'éther de pétrole

Cette fois encore, on remarque après traitement du produit de la réaction par l'éther de pétrole, la formation en très petite quantité d'une phase insoluble.

Cette dernière présente à l'état pur en RMN ^{31}P comme précédemment (réaction $2 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1 \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) un singulet à + 15,7 ppm, qui reste inchangé

dans le même spectre découplé.

Nous attribuons ce signal à un polychlorophosphazène $(NPCl_2)_n$ ⁽¹⁴⁾, dont la formation (qui sera discutée plus loin), semble d'être à l'évaporation sous vide du produit brut. (Il n'est en effet pas visible dans le spectre de ce dernier).

II A 4 - Réaction $P_2NOCl_5 + CF_3CH_2OH$ en excès

Cet essai ayant pour but la formation du dérivé penta-substitué, nous avons dans ce cas utilisé un large excès de trifluoroéthanol.

Les quantités étaient les suivantes :

32,3 g de P_2NOCl_5 ($119,5 \cdot 10^{-3}$ moles); 91,1 g ($910 \cdot 10^{-3}$ moles) de CF_3CH_2OH et 84,33 g ($835 \cdot 10^{-3}$ moles) de triéthylamine

Le produit brut est un liquide légèrement coloré en jaune, fort miscible dans le benzène, le chloroforme, moins dans l'éther de pétrole et le n-hexane.

a) Caractérisation

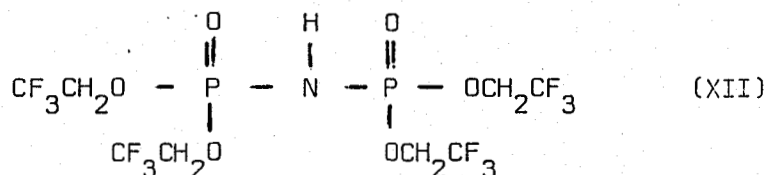
α - Résonance Magnétique Nucléaire ^{31}P

La figure(VIII) représente le spectre de RMN ^{31}P du produit brut obtenu, en solution dans le benzène (a). Il est réalisé avec découplage Phosphore-proton. Il comprend un singulet à $\delta = -0,2$ ppm auquel correspondent 16% des atomes de phosphore, deux singulets d'intensités égales à $\delta = +0,42$ et $+ 6,23$ ppm; également distants (82 Hz) de deux autres singulets également de même intensités à $\delta = +2,97$ et $+3,7$ ppm. A ces quatre derniers singulets, correspondent 84% des atomes de Phosphore.

Le même spectre réalisé sans découplage Phosphore-Proton fait apparaître des multiplets à la place des signaux précédents.

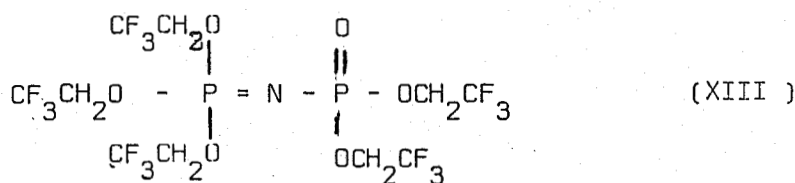
Ce spectre associé aux résultats obtenus par Riesel et coll. ⁽⁶⁾ dans le cas du dérivé $(RO)_3P = N - P(O)(OR)_2$ où $R = C_2H_5$ nous a conduit :

- d'une part à attribuer le signal à $\delta = -0,2$ ppm au dérivé tétrasubstitué du di(dichlorophosphoryl)imide (XII).



(pour R = C₂H₅, on trouve δ = +1,18 ppm)

- d'autre part à admettre que les quatre autres singulets sont représentatifs du penta.ester (XIII)



cela signifie donc que (XIII) présente un spectre RMN ³¹P de type AB pour lequel

$${}^2_{\text{JPNP}} = 82,5 \text{ Hz} \quad \frac{\Delta \nu}{J} = 0,8 \text{ fig} \quad (\text{VIII-b})$$

Aux deux atomes de Phosphore de (XIII) on peut donc faire correspondre les glissements chimiques (calculés en utilisant la formule:

$$(\nu_1 - \nu_3) = (\nu_2 - \nu_4) = \sqrt{(\Delta \nu)^2 + J^2} \quad \delta P_x = + 2,3 \text{ ppm} \text{ et } \delta P_y = + 4,3 \text{ ppm. fig (XI)}$$

Dans le cas ou R = C₂H₅ Riesel et coll.(4) trouvent une constante de couplage de 69 - 70 Hz).

Restait à attribuer ces glissements chimiques aux deux types de Phosphore (Phosphazène et Phosphoryl).

Auparavant, (XIII) étant nettement plus soluble que (XI) dans le n Hexane, nous avons traité le produit brut par ce solvant, ce qui nous a permis d'obtenir un mélange contenant moins de 6 % de (XII). C'est sur ce dernier que les caractérisations suivantes ont été faites.

Pour attribuer les glissements chimiques de (XIII) nous nous sommes appuyés sur les remarques faites par Riesel dans le cas du dérivé ethoxy.

Il montre en effet, que dans ce cas, ceux ci sont dépendants de la

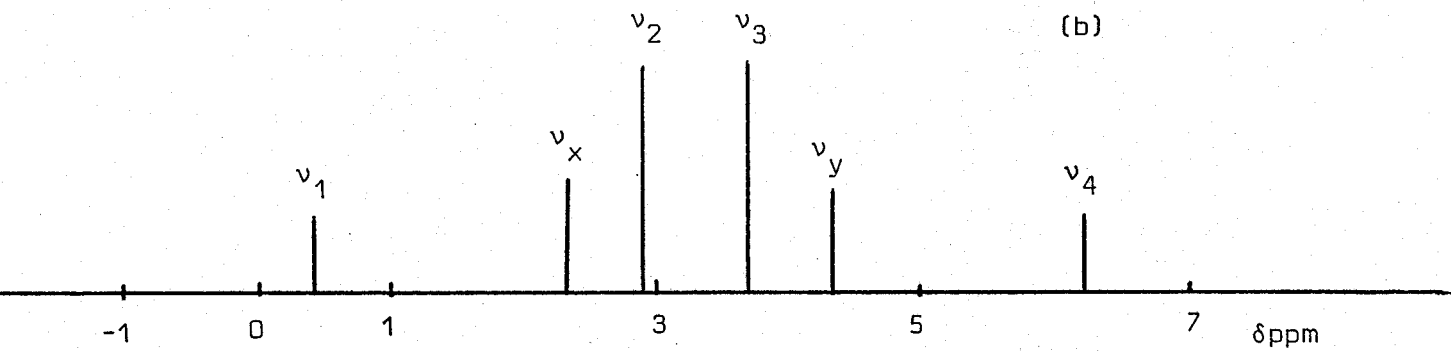
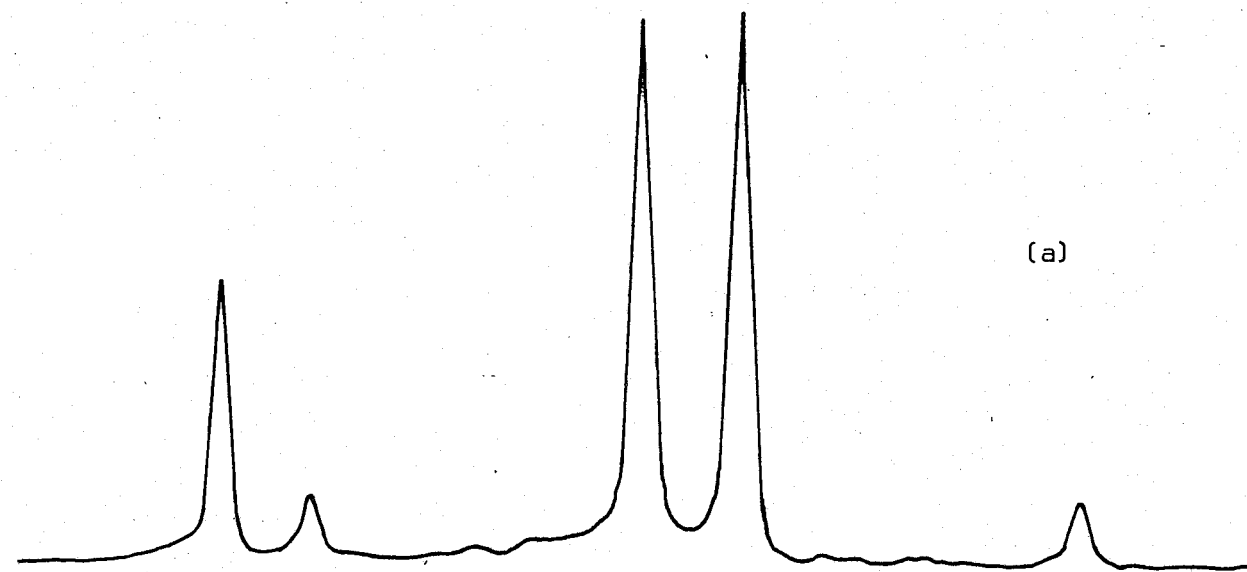


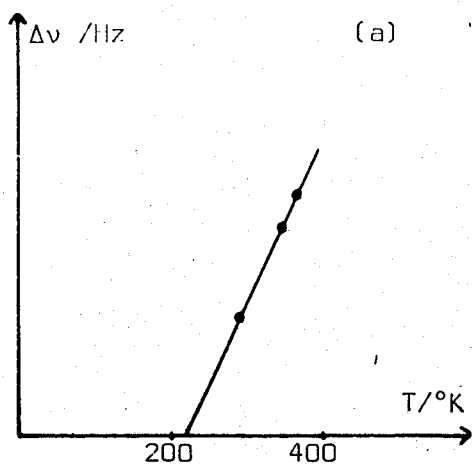
Figure VIII



la température; le phosphore du groupement phosphazène $-N=P(O)(OCH_2CF_3)_3$ étant nettement plus influencé que celui du groupement phosphoryl $-P(O)(OCH_2CH_3)_2$. Nous avons donc réalisé le spectre du produit traité au n Hexane, à l'état pur à trois températures 298, 350 et 370° K. Le tableau (IV) regroupe les valeurs des fréquences calculées pour chaque température. Les graphes de la fig (IX) montrent : d'une part la variation de Δv (a) d'autre part de v_x et v_y , en fonction de la température (b). On constate que ces variations sont linéaires (aux erreurs d'expériences près)

TABLEAU IV

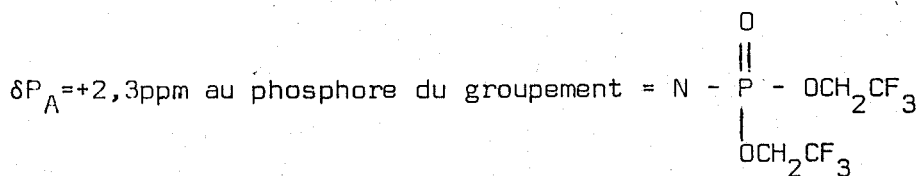
Température (°K)	Δv (Hz)	v_A (Hz)	v_B (Hz)
298	30,79	-14,70	-45,49
350	56,34	-15,90	-72,18
370	63,3	-17,68	-81,01



Les pentes sont respectivement pour v_x et $v_y = f(T)$

$$\Delta v_x = -0,0444 \text{ Hz/}^\circ\text{K} ; \Delta v_y = -0,4933 \text{ Hz/}^\circ\text{K}$$

Cela nous permet donc d'attribuer :



$\delta P_B = +4,3 \text{ ppm}$ au phosphore du groupement

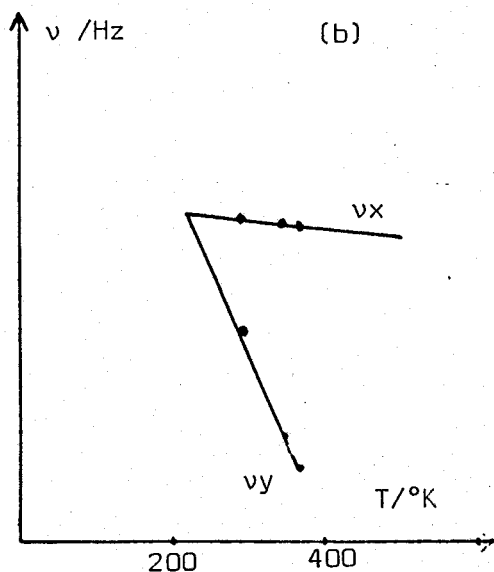
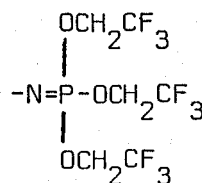
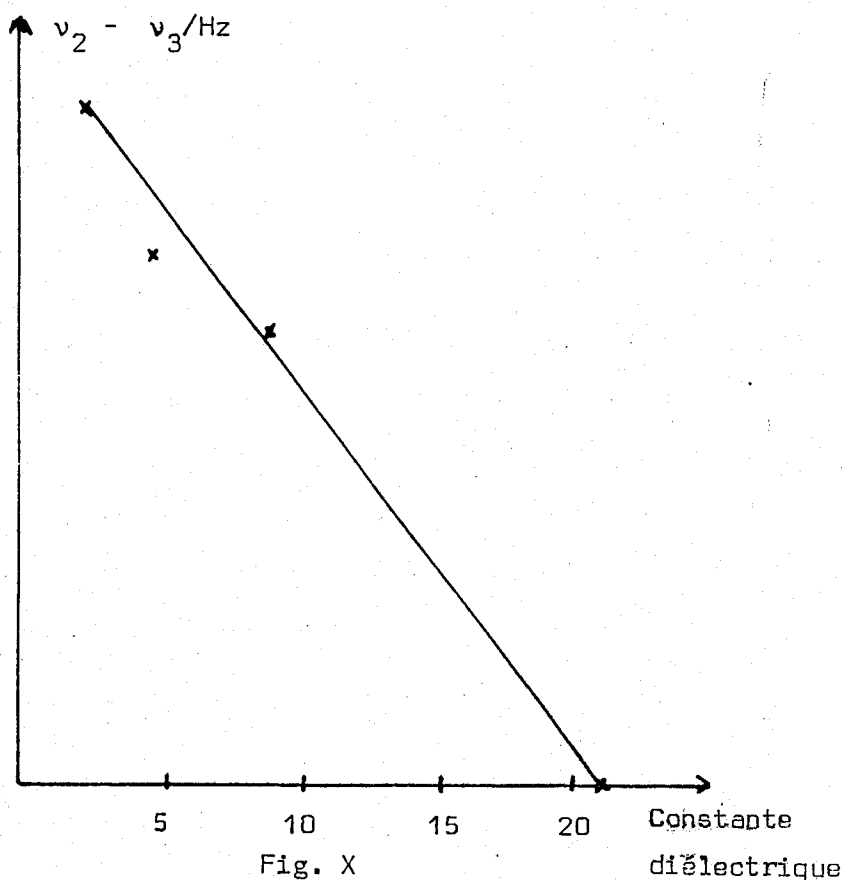


Fig IX

Ayant par ailleurs remarqué qu'un spectre RMN P^{31} du produit dissous dans l'acétone, ne présentait qu'un singulet il était logique de penser que les fréquences ν_A et ν_B devaient également varier avec le solvant utilisé.

Pour le vérifier, nous avons donc étudié une série de spectres réalisés dans des solvants dont la constante diélectrique variait de 2,28 (Benzène) à 21,07 (Acétone).



Dans ce cas, travaillant en solution (concentration = 0,1 mole/l) les intensités des pics 1 et 4 fig (VIII) sont faibles.

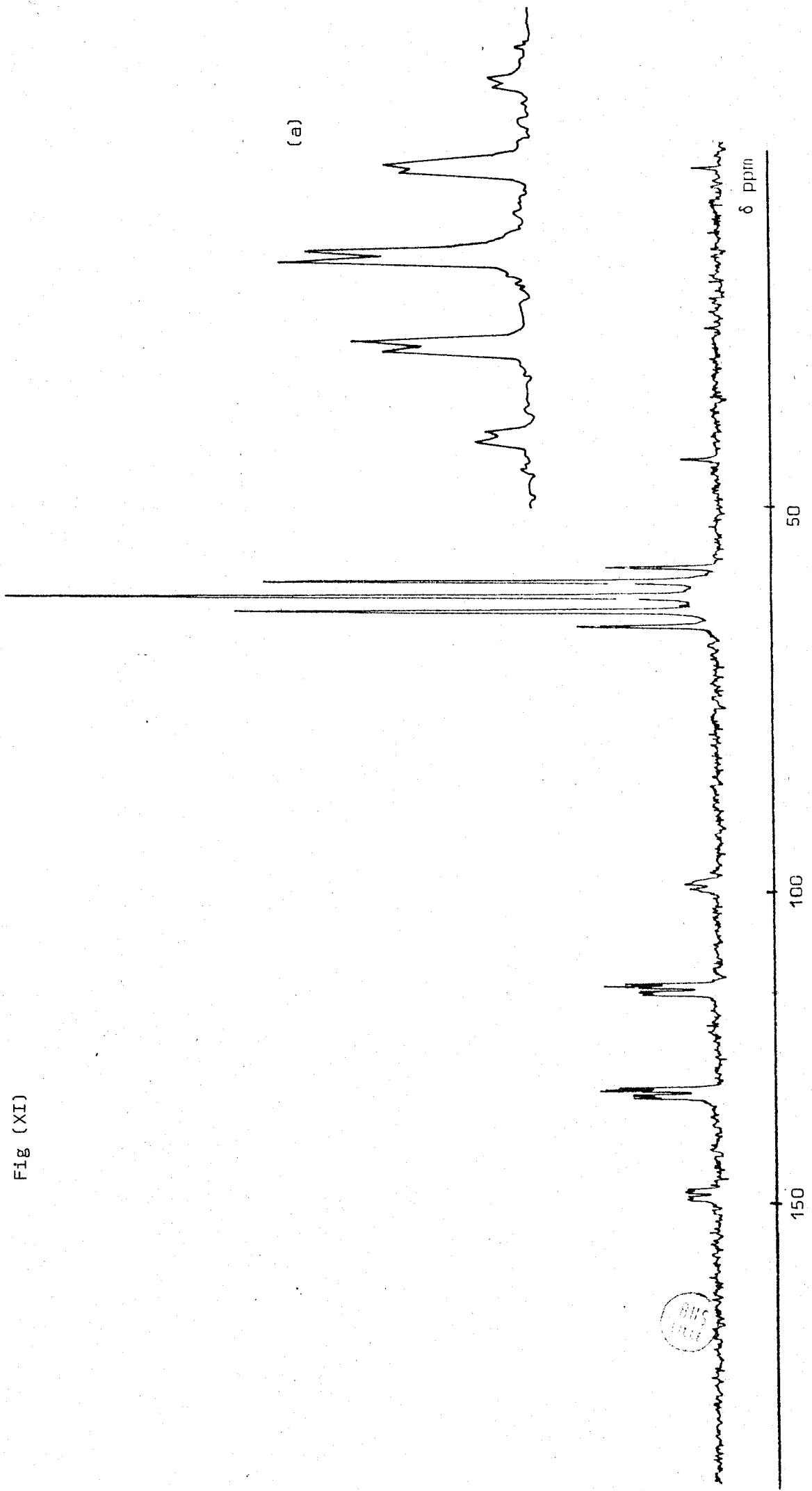
Nous avons donc évalué l'influence du solvant en mesurant la variation $\nu_2 - \nu_3$ en fonction de la constante diélectrique fig fig (X). Le graphe obtenu confirme la dépendance des glissements chimiques calculés P_A et P_B vis à vis du solvant, $\frac{\Delta\nu}{J}$ diminuant

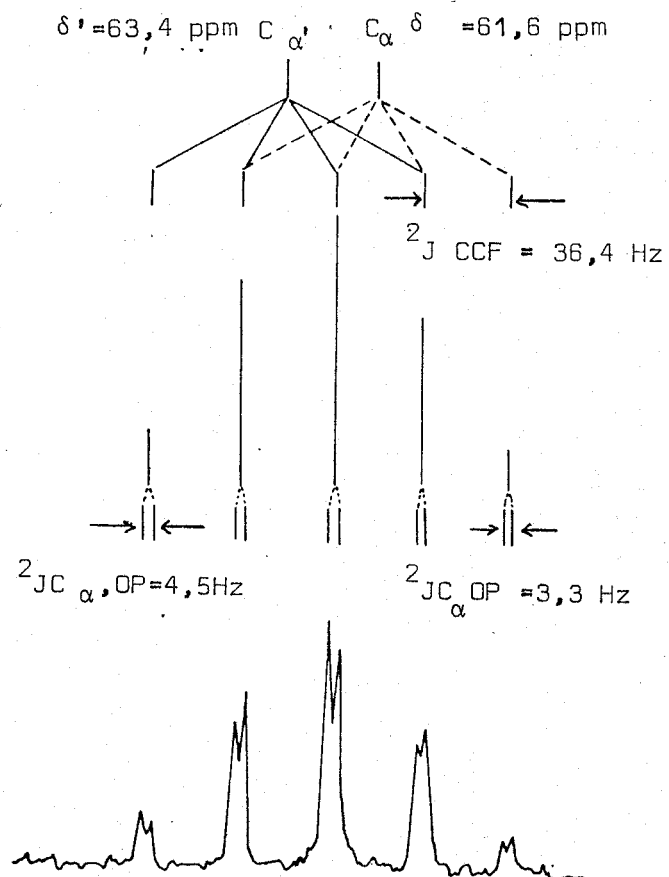
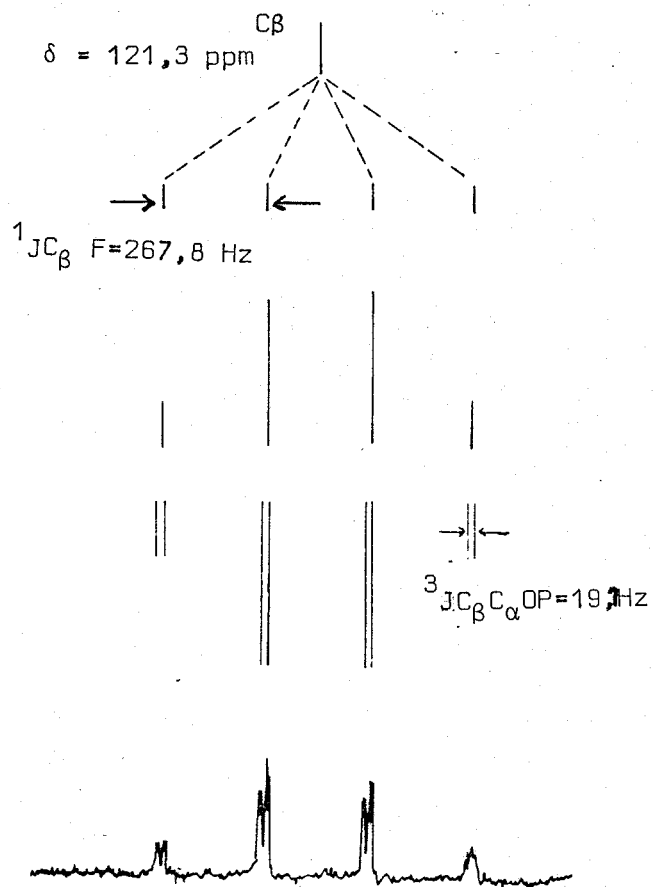
quand les constantes diélectriques augmentent.

- Résonance Magnétique Nucléaire ^{13}C

Le spectre RMN ^{13}C du produit pur réalisé avec découplage carbone-proton est représenté sur la fig (XI).

Fig (XI)





BUS
LILLE

Fig (XII)

γ - Résonance Magnétique Nucléaire ^{19}F

Le spectre obtenu avec découplage Fluor-Proton est représenté fig(XIII-a) Il comprend trois singulets à $\delta = -78,0, -78,1$ et $-78,2$ ppm. Le même spectre couplé montre que chaque singulet se transforme en triplet ($J = 8$ Hz) fig(XIII-b)

Le premier ($\delta = -78,0$ ppm le plus faible en intensité) peut être attribué au fluor du di(dichlorophosphoryl)imide tétrasubstitué(XII) présent dans le mélange.

Les deux autres singulets correspondent donc au pentaester(XIII); et leurs intensités (rapport $\neq 3/2$) permettent d'attribuer le signal à $\delta = -78,1$ ppm au Fluor présent dans le groupement $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P} = \text{N}$ - et celui à $\delta = -78,2$ ppm au Fluor du groupement $= \text{N} - \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$

δ - Résonance Magnétique Nucléaire ^1H

La fig(XIV) représente le spectre du produit soluble dans le

n Hexane réalisé à l'état pur. Il présente deux multiplets centrés sur $\delta = +4,82$ ppm et $+5,12$ ppm, lesquels correspondent aux protons présents dans les groupements $\text{N} = \text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$ et $\text{N} = \text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$. Leur proximité rend toutefois leur attribution difficile. Le spectre de la phase insoluble dans le n Hexane présente en plus d'un large multiplet à $\delta = +4,7$ ppm, un signal à $\delta = +8,4$ ppm que nous pouvons attribuer au proton du groupement NH dans l'imide $\text{HN}[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)]_2$, déjà mis en évidence dans le spectre RMN ^{31}P . Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Riesel et

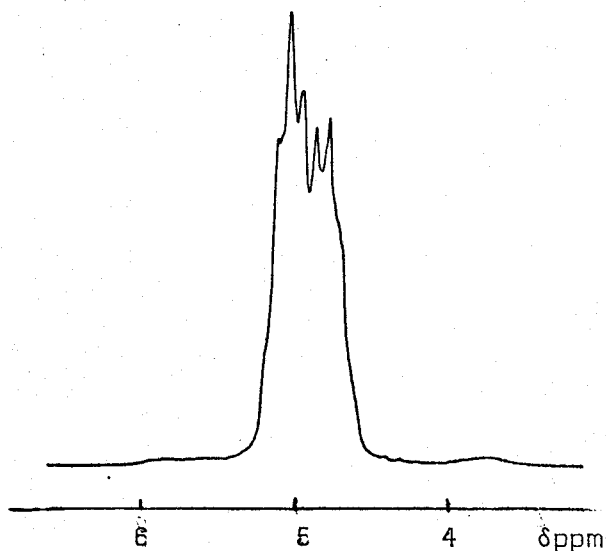


Fig. XIV

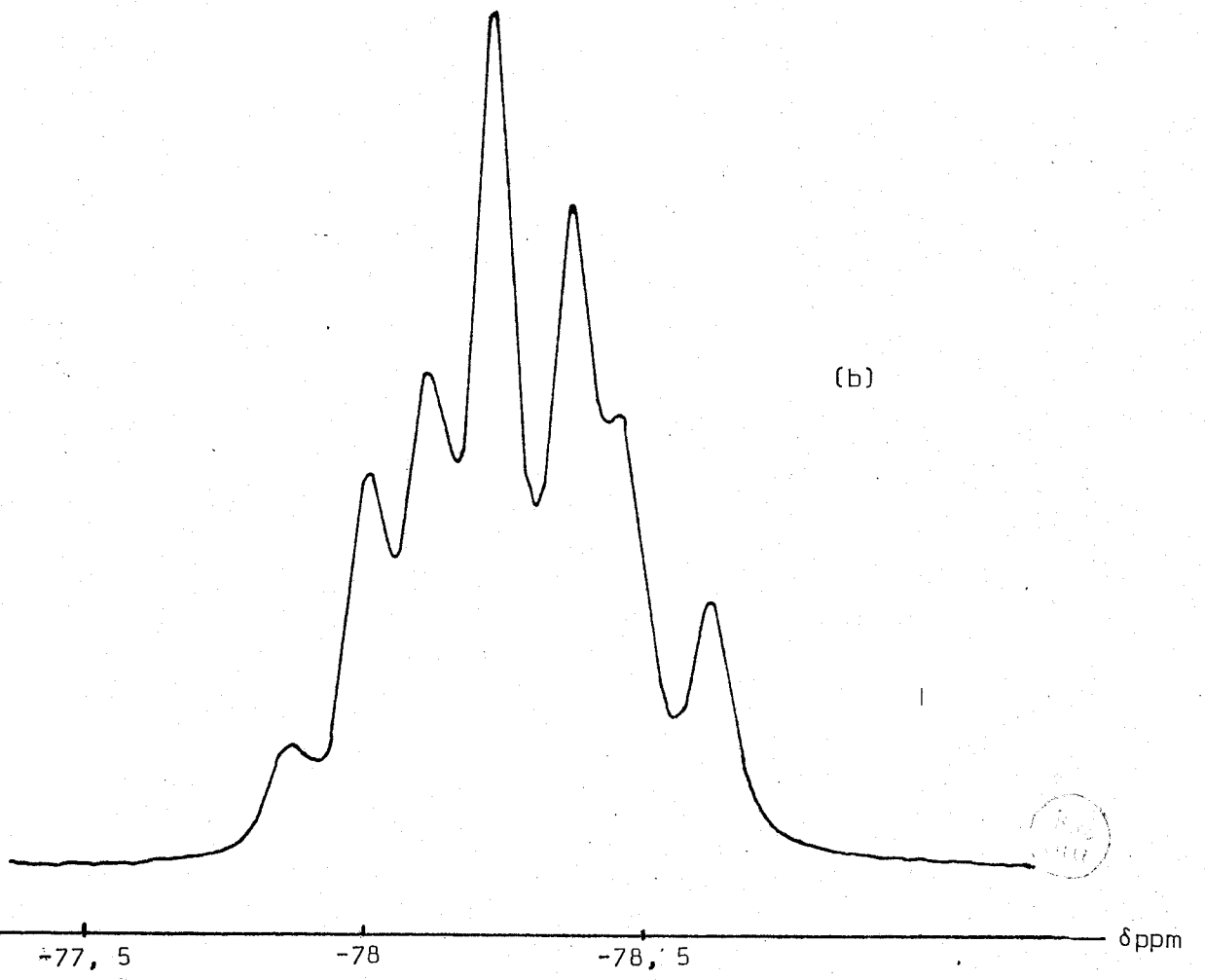
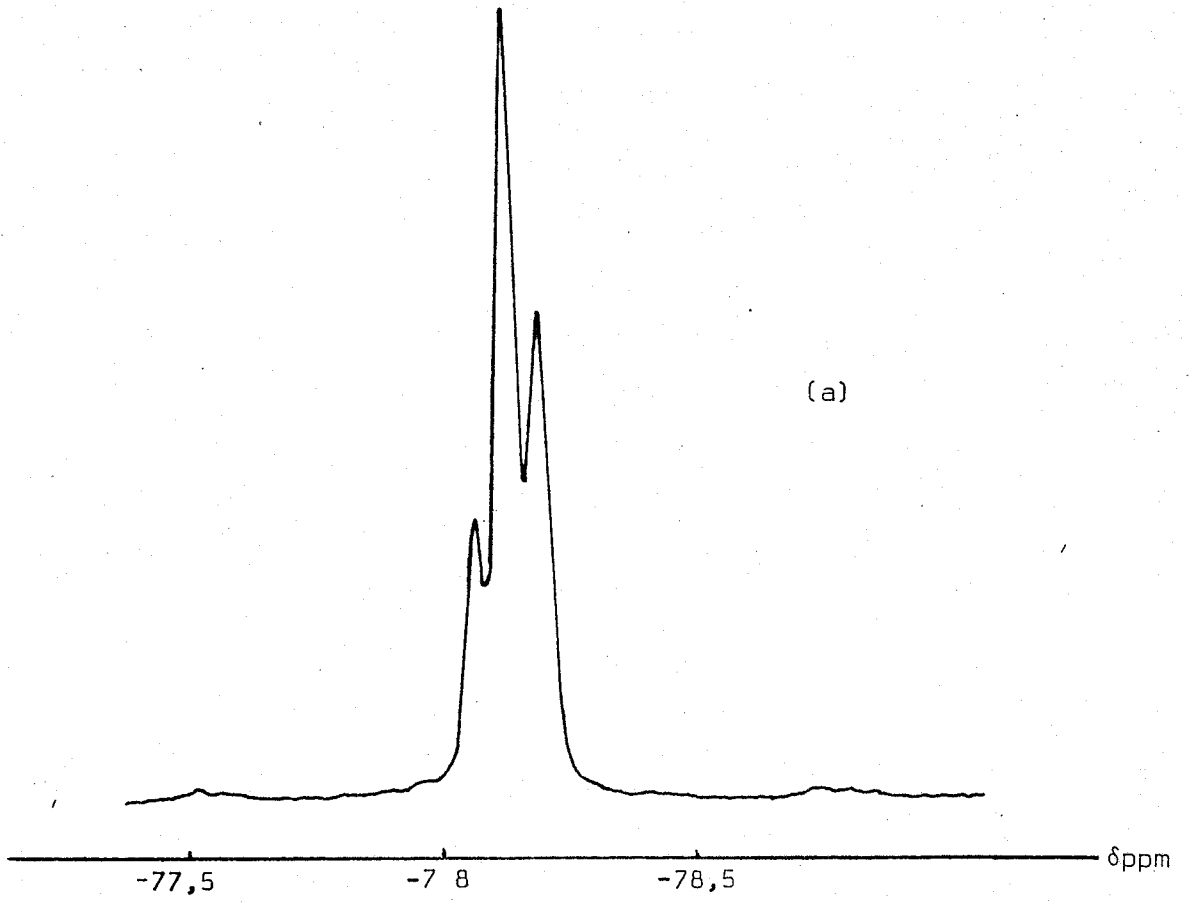


Fig (XIII)

coll. ⁽¹²⁾ dans le cas de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ ($\delta = +8,53$ ppm). Le glissement chimique du multiplet à $\delta = +4,7$ ppm permet de supposer que dans le cas du pentaester les valeurs $\delta = +4,82$ ppm et $\delta = +5,12$ ppm sont représentatives respectivement des protons méthylène dans les groupements Phosphoryle et Phosphazène.

ϵ -Spectroscopie Infra-rouge :

Les fréquences des absorptions relevées sur le spectre IR de la phase soluble dans le n Hexane, sont reportées dans le tableau général(e) de la page(16). Elles sont comme le montrent les attributions proposées en accord avec la formation du pentaester.

ξ - Spectrométrie de Masse

Le spectre de masse confirme la formation du pentaester puisqu'on y retrouve outre le pic moléculaire M^+ ($\text{P}_2\text{NO}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_5$)⁺ ($m/e = 587$), les pics $(\text{M}-\text{F})^+$ ($m/e = 568$) et $(\text{M} - \text{OCH}_2\text{CF}_3)^+$ ($m/e = 488$)

II A₅ Réaction de P_2NOCl_5 avec l'alcoolate $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$

Nous avons vu précédemment, que lors de la préparation du pentaester (XII), l'utilisation de triéthylamine ne permettait pas d'éviter totalement la formation de $\text{HN}[\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2$. C'est la raison qui nous a poussé à remplacer le trifluoroéthanol par l'alcoolate de sodium correspondant.

Dans ce cas, nous avons procédé de la façon suivante :

4,3 g (0,186 at gr.) de sodium sont ajoutés à 25 ml (0,341 moles) de trifluoroéthanol sous courant d'azote sec. L'alcoolate ainsi préparé (après avoir été débarrassé de l'alcool en excès), est dissout dans le dioxanne. A la solution obtenue on ajoute goutte à goutte une solution benzénique de P_2NOCl_5 (P_2NOCl_5 9,2 g(0,034 mole Benzène 200 ml). Ce mélange est ensuite laissé 24 heures à la température ambiante sous agitation vigoureuse. Après réaction, le solvant (Benzène-Dioxanne) est évaporé sous pression réduite (10^{-1} mm Hg). Le produit obtenu est enfin traité

par l'eau pour éliminer le NaCl formé, puis lavé de nombreuses fois à l'éther de pétrole. La phase soluble dans ce dernier solvant, est une huile légèrement colorée en jaune.

Cette phase a été caractérisée par RMN ^{31}P et ^1H .

Les spectres correspondants sont identiques à ceux obtenus dans le cas de l'utilisation du mélange Alcool-triéthylamine. La seule différence réside dans le fait qu'il est cette fois possible d'obtenir un pentaester ne titrant pas plus de 4 % de $\text{HN}[\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_2$ (pourcentage déterminé à partir du spectre RMN ^{31}P).

II A.6) Essai d'obtention de composés tri et tétrasubstitués.

N'ayant pu jusqu'à présent mettre en évidence et caractériser que les dérivés de P_2NOCl_5 mono, di et penta substitués, nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible de former les composés tri ou tétrasubstitués en procédant de la façon suivante :

A une solution 4,17g ($41,7 \cdot 10^{-3}$ moles) de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et 4,26 g ($42,2 \cdot 10^{-3}$ moles) de triéthylamine on ajoute goutte à goutte à 0°C 11,4 g ($42,3 \cdot 10^{-3}$ moles) de P_2NOCl_5 dissout dans 100ml de Benzène. L'ensemble est alors ramené à la température ambiante puis laissé 24 heures sous agitation magnétique.

Dans ces conditions on se trouve donc tout au long de la manipulation en excès de trifluoroéthanol par rapport à P_2NOCl_5 . Après élimination du chlorhydrate formé; le solvant est éliminé sous pression réduite (10^{-1} mm Hg). On obtient alors une solution jaunâtre qui a été caractérisé par RMN ^{31}P .

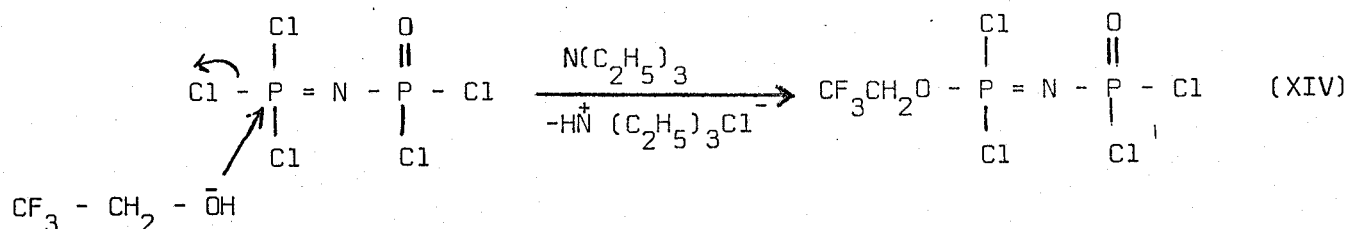
Le spectre obtenu fig(XV) peut s'interpréter en admettant la présence simultanée :

- de P_2NOCl_5 résiduel (2 doublets à $\delta=+0,80$ et $\delta=+14,0$ ppm $J = 20$ Hz . (1)
- de $P_2NOCl_4(OCH_2CF_3)$ (2 doublets à $\delta=-2,3$ et $\delta=+12,60$ ppm, $J = 40$ Hz (2)
- de $P_2NOCl_3(OCH_2CF_3)_2$ (2 doublets à $\delta=+1,6$ et $\delta=+10,5$ ppm, $J = 51$ Hz (3)
- enfin de Pentaester $P_2NO(OCH_2CF_3)_5$. Nous nous basons pour cette attribution sur la présence de deux singulets à $\delta = +3,9$ ppm et $\delta = +4,4$ ppm(4) d'intensité égale, ainsi que sur celle d'un singulet de très faible intensité à $\delta = -0,6$ ppm distant de 80 Hz du singulet à +3,9 ppm. Ces signaux sont en effet caractéristiques du spectre du pentaester (cf p.21). Il est à noter qu'il n'est pas possible de mettre en évidence les dérivés tri et tétrasubstitués.

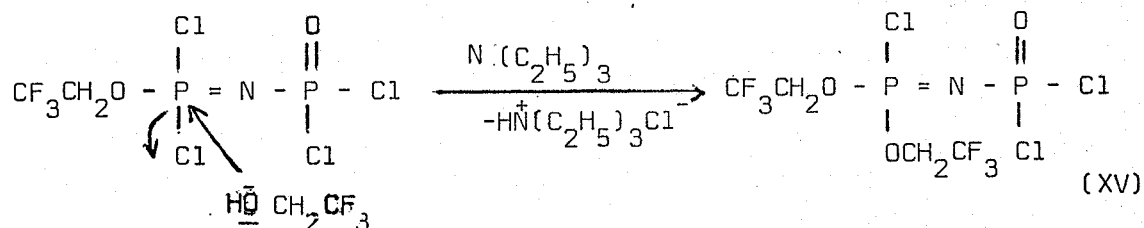
II A.7 Mécanismes réactionnels

Les résultats obtenus confirment pour $Cl_2OPN=P-Cl_3$ la réactivité beaucoup plus grande des atomes de chlore du groupement phosphazène - $N = PCl_3$

- Les réactions correspondent en effet toutes à un échange chlore-oxygène se faisant pour la première étape selon (XIV)



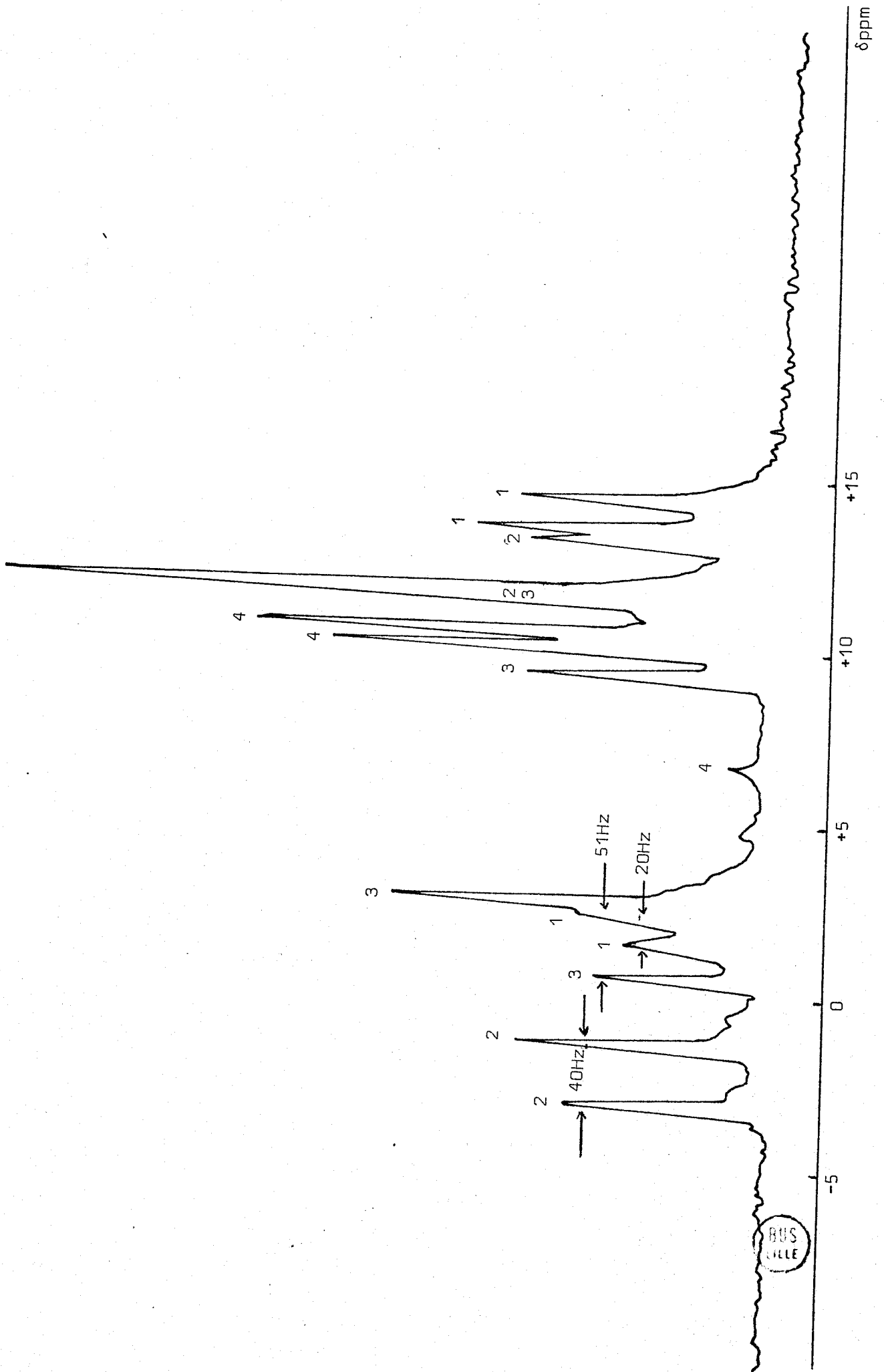
- La seconde qui est encore sélective se déroulant selon (XV)



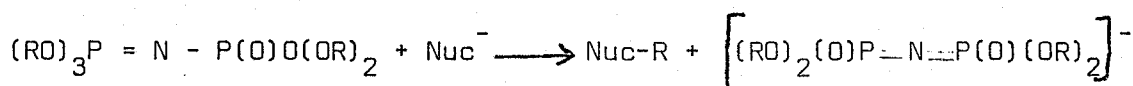
A partir de ce moment il n'est plus possible de différencier les chlores résiduels, puisque si l'on augmente le rapport molaire CF_3CH_2OH/P_2NOCl_5 , il se forme en plus des composés précédents, le dérivé pentasubstitué.

- La présence de $HN[P(O)(OCH_2CF_3)_2]_2$ dans le cas où l'on utilise un

Figure XV



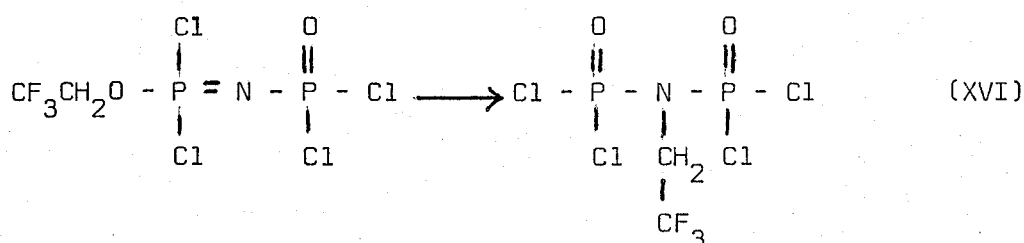
excès de trifluoroéthanol peut s'expliquer par une réaction d'alkylation de type



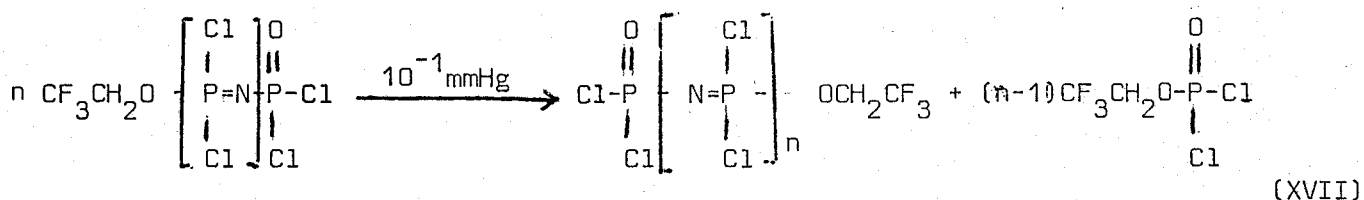
avec $Nuc^- = CF_3CH_2O^-$, Cl^- , ou OH^- (VI)

- Nous attribuons la formation du dérivé N Alkyl $CF_3CH_2N[P(O)Cl_2]_2$ lors de l'évaporation sous vide statique à 70° C, du produit de la réaction

$1P_2NOCl_5 + 1CF_3CH_2OH$ à la réaction de réarrangement Phosphazène-Phosphazane (XVI)



Il nous paraît logique d'expliquer la formation de Phosphazène linéaire $(NPCl_2)_n$ lors de l'évaporation sous vide des produits de réaction correspondants aux rapports molaires $P_2NOCl_5/CF_3CH_2OH = 2$ et 1 , à une réaction de polycondensation de type (XVII)



Dans le tableau (V) ci dessous nous avons enfin regroupé tous les résultats obtenus en RMN ^{31}P , 1H , ^{13}C , ^{19}F permettant de caractériser les produits de la réaction de P_2NOCl_5 sur CF_3CH_2OH ou CF_3CH_2ONa .

TABLEAU V

Composé	RMN ³¹ P δppm/H ₃ PO ₄ 95 %	RMT ¹ H δppm/TMS	RMT ¹³ C δppm/TMS	RMN ¹⁹ F δppm/CFC1 ₃	J _{HP} (Hz)	3 J _{POCH} (Hz)	3 J _{HCCF} (Hz)	1 J _{CBF} (Hz)	2 J _{CBCH} (Hz)	1 J _{COH} (Hz)	2 J _{COCHF} (Hz)	3 J _{CBCCF} (Hz)	2 J _{COCF} (Hz)	2 J _{COCF} (Hz)
$\begin{matrix} \beta \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$		$\delta\text{H}(\text{CH}_2) = 4,3$ $\delta\text{H}(\text{OH}) = 5,56$	$\delta\text{C}_\alpha = +60,6$ $\delta\text{C}_\beta = +124,7$	$\delta\text{F} = -80,3$			8,73	277	3,7	147	35,8			
$\begin{matrix} \text{Cl} & \text{O} \\ & \\ \text{Cl}-\text{P} & -\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ & \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{matrix}$	$\delta\text{P}_A = +0,8$ $\delta\text{P}_B = +13,8$				18,7									
$\begin{matrix} \beta & \alpha \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{P} & =\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ & \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{matrix}$	$\delta\text{P}_A = -2,5$ $\delta\text{P}_B = +12,4$	$\delta\text{H} = +5,82$	$\delta\text{C}_\alpha = +67,8$ $\delta\text{C}_\beta = +129,6$	$\delta\text{F} = -74,5$	40,3	12,3	8,75	277	4,9	153,0	39	13,8	7,3	
$\begin{matrix} \text{Cl} & \text{O} \\ & \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{P} & =\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ & \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} & \text{Cl} \end{matrix}$	$\text{P}_A = +1,65$ $\text{P}_B = +10,5$				49									
$\begin{matrix} \beta' & \alpha' & \alpha & \beta \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} & \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ & \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{P} & =\text{N}-\text{P} \\ & \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} & \text{OCH}_2\text{CF}_3 \end{matrix}$	Spectre type AB $(\Delta\nu/J) = 0,8$ à 25°C $\delta\text{P}_A = +4,3$ $\delta\text{P}_B = +2,3$	$\delta\text{CH}_2(\text{P}=\text{O}) = +4,82$ $\delta\text{CH}_2(\text{P}=\text{N}) = +5,12$	$\delta\text{C}_\beta = +121,3$ $\delta\text{C}_\alpha = +61,6$ $\delta\text{C}_\alpha' = +63,4$	$\delta\text{F}(\text{P}=\text{O}) = -78,2$ $\delta\text{F}(\text{P}=\text{N}) = -78,1$	82,5		267,8			36,4	19,1	3,3	4,5	
$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{Cl}-\text{P} & -\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ & \\ \text{Cl} & \text{Cl} \end{matrix}$	$\delta\text{P} = -9,6$													
$\begin{matrix} \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} & \text{OCH}_2\text{CF}_3 \\ & \\ \text{O}-\text{P} & -\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ & \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{O} & \text{H} & \text{OCH}_2\text{CF}_3 \end{matrix}$	$\delta\text{P} = -0,2$	$\delta\text{H}(\text{NH}) = +8,4$ $\delta\text{H}(\text{CH}_2) = +4,7$		$\delta = -78,0$										



BIBLIOGRAPHIE

- 1- V.V. KIREEV, G.S. KOLESNIKOV and S.S. TITOV
Zh. Obshch. Khimi. Vol. 40, n°9 pp : 2019 (1970)
- 2- A.A. VOLODIN, S.N. ZELENETSKII, V.V. KIREEV and V.V. KORSHAK
Doklady Akademii, Nauk. SSSR, Vol. 227 n°2 pp : 355-358 (1975)
- 3- L. RIESEL, M. WILLFAMRT, W. GROSSE, P. KINDSCHEROWSKY
A.A. CHODAK, V.A. GILJAROV und M.I. KABATCHNIK
Z. Anorg. Allg. Chem. 435, pp : 61-68 (1977)
- 4- L. RIESEL, E. HERRMANN, A. PLÜTZNER, J. STEINBACH and B. THOMAS
Journal A.C.S. Symp. Series 171 "Phosphorus Chemistry" (1981)
- 5- V.A. ŠOKOL, N.K. MICHAJLJUCENKO u G.I. DERKAI
Zh. Obshch. Khim., Khim. Org. Soedin Fosfor (1967) 78.
- 6- L. RIESEL, J. STEINBACH und B. THOMAS
Z. Anorg. Allg. Chem. 451, pp : 5-11 (1979)
- 7- L. RIESEL, P. PFÜTZNER
Z. Anorg. Allg. Chem. 20 Jg Heft 3 (1980)
- 8- A.A. KHODAK, V.A. GILYAROV and M.I. KABACHNIK
Invest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Seriya Khimi n°10, pp: 2379-86 (1980)
- 9- L. RIESEL, A.E. ARBUSOV
Kiev, 12-16 Dez(1977)
"Rearrangement of Alkyl Groups and Reversible Exchange of Silyl Groups in
N-phosphorylated Phosphazenes"
- 10- R. KEAT
J. Chem. Soc. A, 1970, 2732
- 11- L. RIESEL und R. SOMIESKI
Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 246-250 (1975)
- 12- L. RIESEL
Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 227-233 (1977)
- 13- C. GLIDWELL
Inorganica Chimica Acta, 37 (1979) L : 523-524
- 14- H.R. ALLCOCK
Phosphorus Nitrogen Compounds, Academic Press New York, 1972

-CHAPITRE II-

REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC LA PYRROLIDINE

I- Rappels Bibliographiques

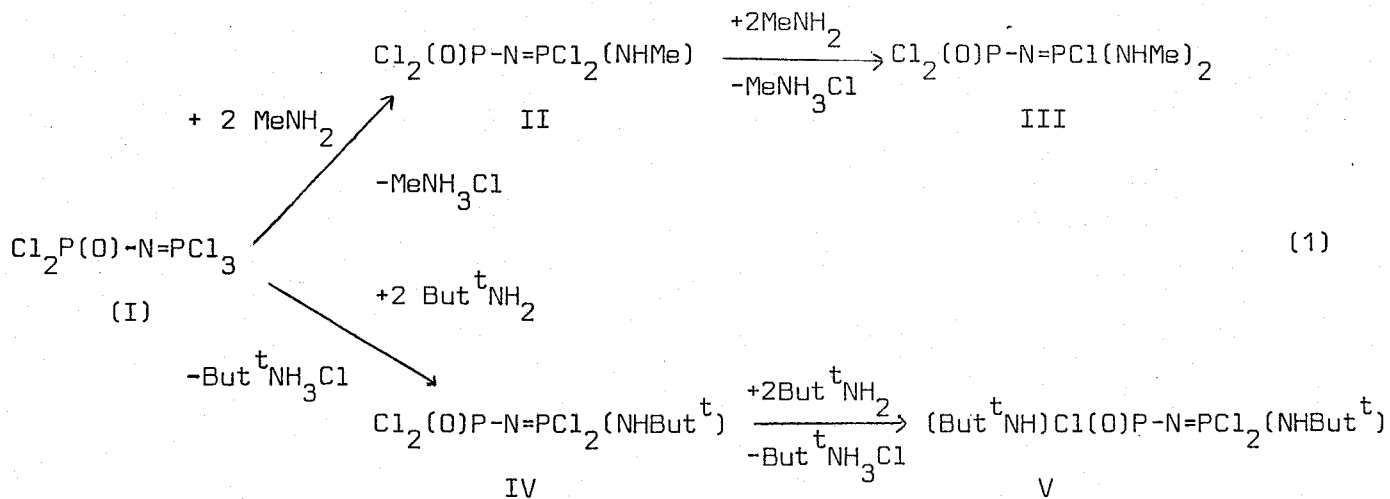
La bibliographie relative aux réactions du P trichloro N dichlorophosphoryl monophosphazène $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (I) avec les amines est beaucoup moins abondante que celle concernant sa réactivité vis à vis des alcools.

Les travaux les plus importants sont résumés ci dessous. Ils correspondent essentiellement à deux publications; l'une relative aux réactions avec les amines primaires, la seconde aux réactions avec les amines secondaire.

- Réaction avec les amines primaires

En 1978, Bulloch et Keat (1) ont étudiés les réactions de (I) avec la méthylamine, et la t butylamine.

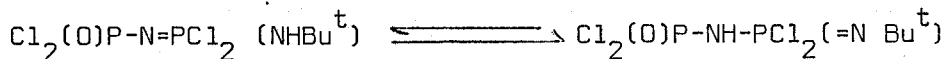
Le schéma réactionnel et les composés mis en évidence sont les suivants :



Les composés II à V ont été isolés, et leurs structures mises en évidence par Résonance Magnétique Nucléaire du Phosphore et du proton.

Dans les deux cas l'étape initiale concerne la substitution d'un chlore du groupement phosphazène $-\text{N}=\text{PCl}_3$, la suivante se faisant de manière identique dans le cas de la méthylamine, et sur le groupement Phosphoryl dans celui de la t butylamine.

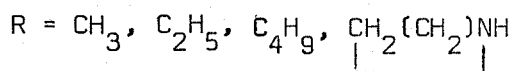
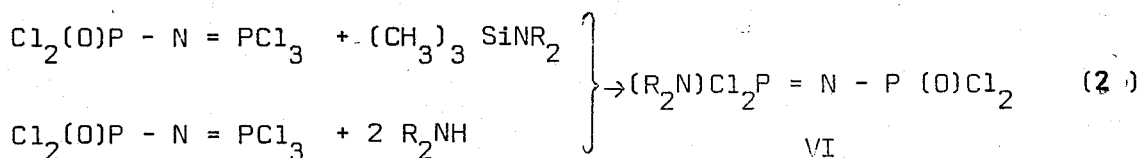
Par ailleurs, la RMN ³¹P montrant que chaque atome de Phosphore dans IV est couplé au proton (J P-H = 14,5 et 4,9 Hz) les auteurs supposent la tautomérie suivante :



- Réaction avec les amines secondaires

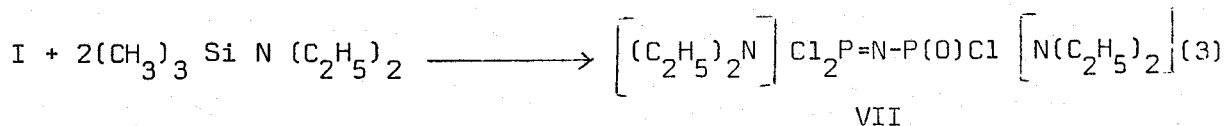
Cette réaction a été étudiée par Khodak-Gilyarov et Kabachnik en 1980 (2)

Elle se déroule selon (2)



Les composés obtenus ont été caractérisés par RMN ³¹P et spectroscopie IR.

Dans le cas où R = C₂H₅ le dérivé monosubstitué peut être isolé en utilisant un rapport molaire $\frac{\text{(I)}}{\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2} = \frac{1}{2}$. Dans le cas où le rapport $\frac{\text{(I)}}{(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2} = \frac{1}{2}$ la réaction conduit à une seconde substitution sur le Phosphore du groupement Phosphoryl, pour donner VII selon (3)



(VII) pouvant d'ailleurs aussi être obtenu avec un bon rendement quand on utilise un rapport I /HN(C₂H₅)₂ = 1/4.

Comme dans le cas des réactions d'alcoolyse, la Résonance Magnétique Nucléaire apparait comme la technique indispensable à l'interprétation des résultats. C'est la raison pour laquelle nous avons regroupé dans le tableau (I) ci dessous, les données RMN ³¹P et ¹H correspondant aux composés déjà synthétisés.

TABLEAU I

Composés	δ_P (ppm)	$\delta_{P'}$ (ppm)	$^2J(PNP')$ (Hz)	δ_{NH} (ppm)	$^2J(PNH)$ (Hz)	δ_{NCH} (ppm)	$^3J(PNCH)$ (Hz)	δ_{NCOH} (ppm)	$^4J(PNCOH)$ (Hz)	Référence
$Cl_2P'(O)N = PCI_3$	+0,4	+13,9	17,0	-	-	-	-	-	-	(3)
$Cl_2P'(O)N = PCI_2 (NH Me)$	-7,0	+9,0	29,9	6,5	18,6	2,78	21,0	-	-	(1)
$Cl_2P'(O)N = PCI (NH Me)_2$	-16,9	+9,8	35,6	5,2	-	2,70	17,0	-	-	(1)
$Cl_2P'(O)N = PCI_2 (NHBU^t)$	+1,8	+10,8	25,4	6,0	14,5	-	-	1,43	1,5	(1)
$(Bu^tNH)ClP'(O)N = PCI_2 (NHBU^t)$	+3,9	+6,4	33,2	4,2 6,1	7,2 11	-	-	1,35 1,45	0,6(P') 0,8 (P)	(1)
$Cl_2P'(O)N = PCI_2 [N(CH_3)_2]$	-7,8	+11,5	29,3	-	-	-	-	-	-	(1)
$Cl_2P'(O)N = PCI_2 [N(C_2H_5)_2]$	-4	+12,0	26,8	-	-	-	-	-	-	(2)
$Cl_2P'(O)N = PCI_2 [N(CH_2)_4CH_2]$	-3,1	+12,1	-	-	-	-	-	-	-	(2)
$Cl [(C_2H_5)_2N] P'(O)N = PCI_2 [N(C_2H_5)_2]$	-4	-1,7	35,4	-	-	-	-	-	-	(2)
$[C_2H_5)_2N]_2P'(O)N = P [N(C_2H_5)_2]_3$	+19,0	+7,2	46,4	-	-	-	-	-	-	(4)

BUS
LILLE

II - Réaction P_2NOCl_5 avec $HN(CH_2)_3CH_2$ en présence de triéthylamine

II.A.1 Partie expérimentale

Quel que soit le solvant utilisé la réaction est réalisée de la façon suivante. La solution (P_2NOCl_5 -solvant) est introduite dans un ballon à trois entrées, protégé de l'humidité ambiante par des colonnes d'anhydride phosphorique, et surmonté d'une ampoule à brome contenant la solution (pyrrolidine-triéthylamine-solvant). L'ensemble est parcouru par un courant d'azote sec.

La pyrrolidine est ajoutée goutte à goutte à la solution de P_2NOCl_5 sous agitation magnétique. La réaction est légèrement exothermique. Le mélange est ensuite laissé 12 heures à la température ambiante. Après élimination du chlorhydrate formé par filtration, le solvant est évaporé sous pression réduite (10^{-1} mm Hg). Le produit final est un liquide plus ou moins coloré en brun, selon les essais, lequel est traité par l'éther de pétrole

II.A.2 Réaction $2 P_2NOCl_5 + 1 HN(CH_2)_4$

Quantités utilisées : 11 gr ($40,8 \cdot 10^{-3}$ moles) de P_2NOCl_5
1,7 ml ($20,6 \cdot 10^{-3}$ moles) de $HN(CH_2)_4$
2,8 ml ($20,2 \cdot 10^{-3}$ moles) de triéthylamine
solvant : Benzène

a) Caractérisation de la phase soluble dans l'éther de pétrole

Après élimination de l'éther de pétrole, on obtient un liquide incolore légèrement visqueux, soluble dans le benzène, le tétrachlorure de carbone et la plupart des solvants organiques usuels. Ce dernier a été caractérisée par RMN ^{31}P , 1H et ^{13}C ainsi que par spectroscopie infra rouge et spectrométrie de masse.

α - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P

La figure (I.a) représente le spectre obtenu avec découplage hétéronucléaire Phosphore-Proton.

Il présente deux paires de doublets.

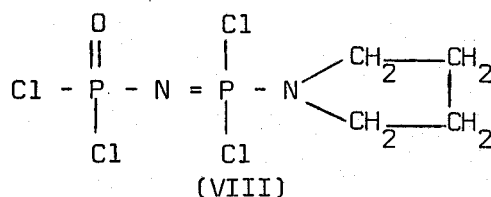
- les premiers à $\delta = -1,5$ ppm et $\delta = +12,0$ ppm caractérisés par une constante de couplage $J_1 = 27,1$ Hz.

- les seconds à $\delta = +0,26$ ppm et $\delta = +14,1$ ppm caractérisés par la constante $J_2 = 15,2$ Hz

L'intégration permet de montrer qu'aux deux premiers doublets correspondent 58,7 % des atomes de Phosphore.

Par couplage Phosphore proton fig (I.b), on constate que le doublet à $\delta = -1,5$ ppm se transforme en un doublet quintuplet caractérisé par la constante de couplage de $J_3 = 7,2$ Hz; les autres restant inchangés.

Ces résultats permettent d'attribuer les doublets à +0,26 et +14,1 ppm au $\text{P}_2\text{NOC1}_5$ résiduel, et ceux à -1,52 et +12,0 ppm au composé monosubstitué (VIII)



$J_2 = 27,1$ Hz caractérise la constante de couplage $^2\text{J PNP}$, et $J_3 = 7,2$ Hz la constante $^3\text{J PNCH}$.

Ces valeurs sont en accord avec celles relevées par Khodak et coll (2) pour les composés $\text{Cl}_2\text{O PNP Cl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et $\text{Cl}_2\text{OPNPCl}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}$ (tableau (I)).

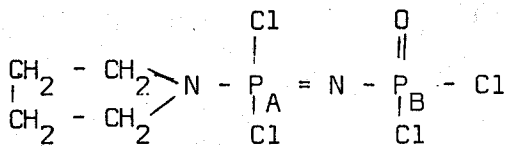
β - Résonance Magnétique Nucléaire du ^1H :

Nous avons superposé dans la fig (II) les spectres de la pyrrolidine(a) et du produit de réaction (b).

$\delta P_A = -1,5$ ppm

RMN ^{31}P

Figure I



$J_1 = 27,1$ Hz

$\delta P_B = +12,0$ ppm

$J_2 = 15,2$ Hz

(a)

$J_3 = 7,2$ Hz

(b)



0

+ 5

+10

+15

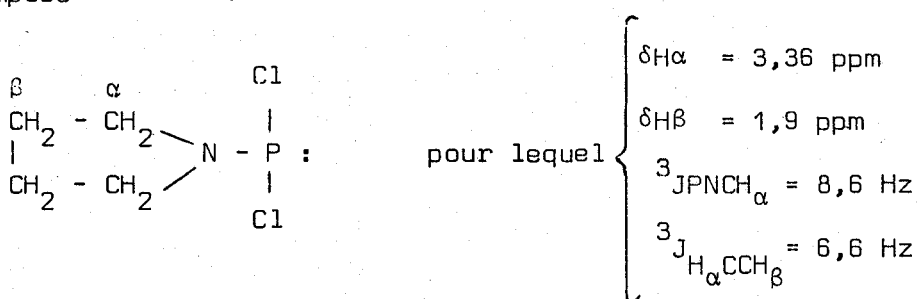
δ ppm

On note d'abord la disparition du singulet à 2,6 ppm représentatif du groupement N - H.

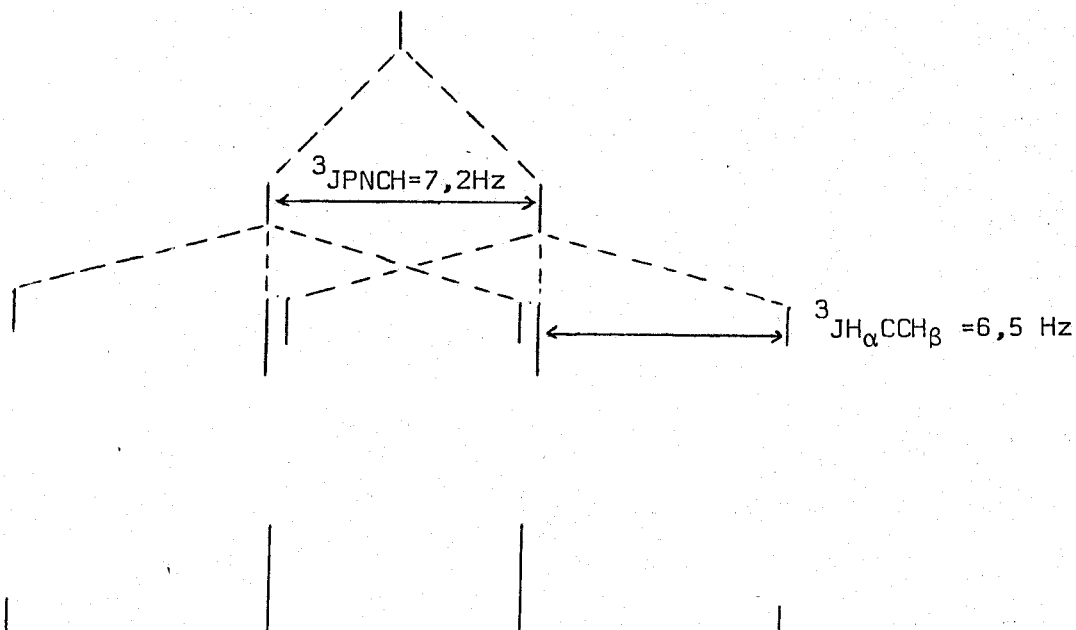
Le composé(VIII) se caractérise par la présence de deux multiplets à $\delta = 2,9$ ppm et $\delta = 4,3$ ppm

Par analogie avec la pyrrolidine, nous pouvons attribuer le signal à $\delta = 4,3$ ppm aux protons portés par les carbones en α du Phosphore, celui à $\delta = 2,9$ ppm aux protons situés sur les carbones en β .

Ces valeurs sont en accord avec celles données par Barlow et coll (5) pour le composé suivant :



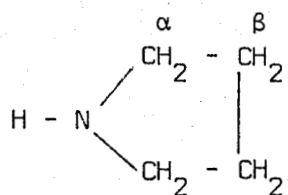
Le multiplet à 4,3 ppm quoique assez mal résolu, se présente sous la forme d'un quadruplet . Ayant montré avec le spectre RMN ^{31}P que la constante de couplage ${}^3 \text{J}_{\text{PNCH}} = 7,2 \text{ Hz}$. le schéma ci dessous explique la formation de ce quadruplet. D'après ce dernier ${}^3 \text{J}_{\text{H}\alpha \text{CCH}\beta} = 6,5 \text{ Hz}$.



SPECTRE THEORIQUE

Figure (II)

RMN ^1H



$\delta\text{H}\beta = 2,1 \text{ ppm}$

$\delta\text{H}\alpha = 3,3 \text{ ppm}$

$\delta\text{NH} = 2,6 \text{ ppm}$

(a)

3,5

2,5

1,5

δppm

$\delta\text{H}\beta = 2,9\text{ppm}$

$\delta\text{H}\alpha = 4,3 \text{ ppm}$

$^3\text{JPNCH} = 7,2\text{Hz}$

(b)

T.M.S.

4,5

3,5

2,5

δppm

BUS
LILLE

γ - Résonance Magnétique ^{13}C :

La figure (III) représente à titre de référence, les spectres de la pyrrolidine réalisés avec (a) et sans (b) découplage carbone, proton.

Le tableau ci dessous regroupe les valeurs des glissements chimiques et des constantes de couplages obtenus.

$\begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{H} - \text{N} \end{array}$				
δC_α (ppm)	δC_β (ppm)	$^1\text{J}_{\text{C}_\alpha\text{H}}$ (Hz)	$^2\text{J}_{\text{C}_\alpha\text{NH}}$ (Hz)	$^1\text{J}_{\text{C}_\beta\text{H}}$ (Hz)
47,7	26,3	134,3	6,4	130

La fig (IV-a) concerne le spectre du produit de réaction obtenu avec découplage carbone-proton. Il comprend quatre singulets respectivement à : 48,34 - 48,14 - 25,16 et 24,57 ppm, que l'on peut sur la base du spectre de la pyrrolidine logiquement attribuer à C_α (48,34 et 48,14 ppm) et à C_β (25,16 et 24,57 ppm). On peut alors déduire de ces valeurs $^2\text{J}_{\text{P-N-C}_\alpha} = 3,9$ Hz et $^3\text{J}_{\text{PNC}_\alpha\text{C}_\beta} = 11,6$ Hz. Si l'on réalise le spectre non découplé, on constate que chacun des doublets précédents se transforme en un triplet de multiplets mal résolus fig (IV-b) Ces triplets sont imputables aux couplages $^1\text{J}_{\text{C}_\alpha\text{H}}$ et $^1\text{J}_{\text{C}_\beta\text{H}}$ pour lesquels on trouve les valeurs $^1\text{J}_{\text{C}_\alpha\text{H}} = 146,0$ Hz $^1\text{J}_{\text{C}_\beta\text{H}} = 124,7$ Hz.

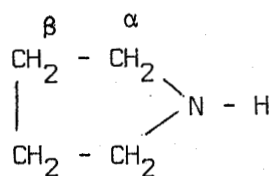
δ - Spectroscopie Infra Rouge

Le tableau (II) regroupe les fréquences des absorptions relatives

FIGURE (III)

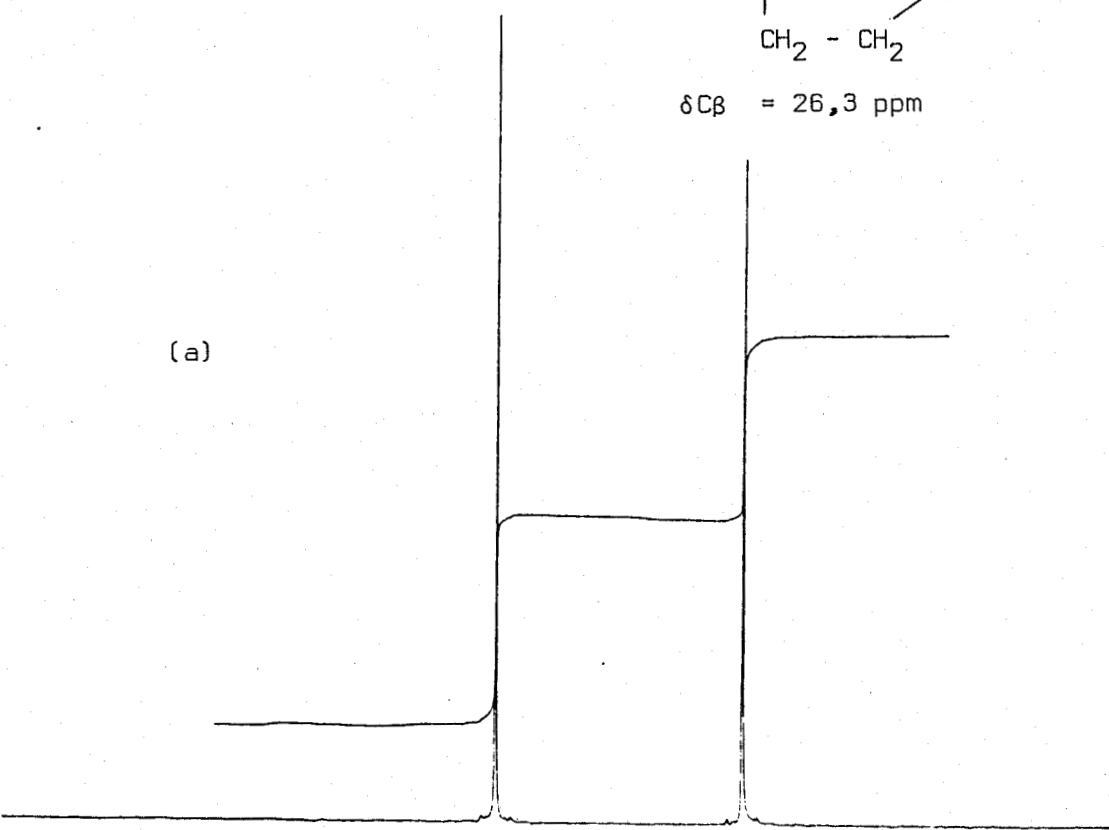
RMN ¹³C

$\delta C_{\alpha} = 47,7 \text{ ppm}$

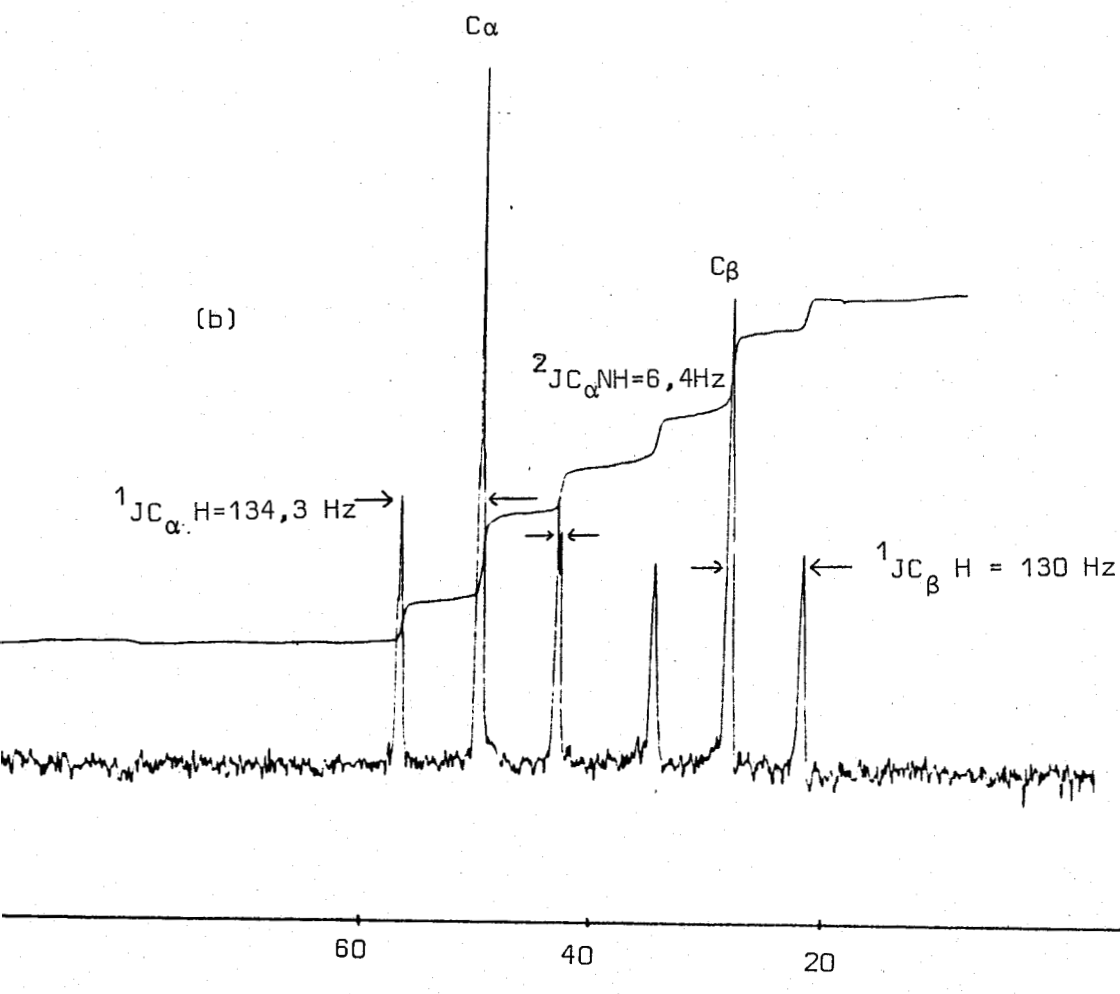


$\delta C_{\beta} = 26,3 \text{ ppm}$

(a)



(b)



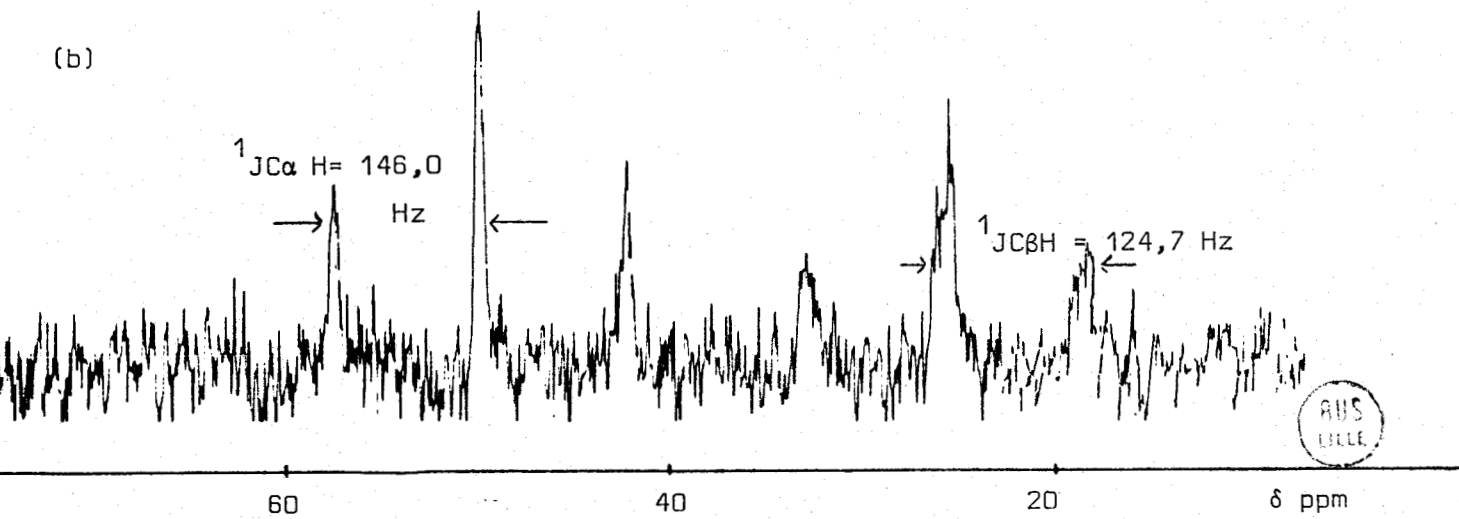
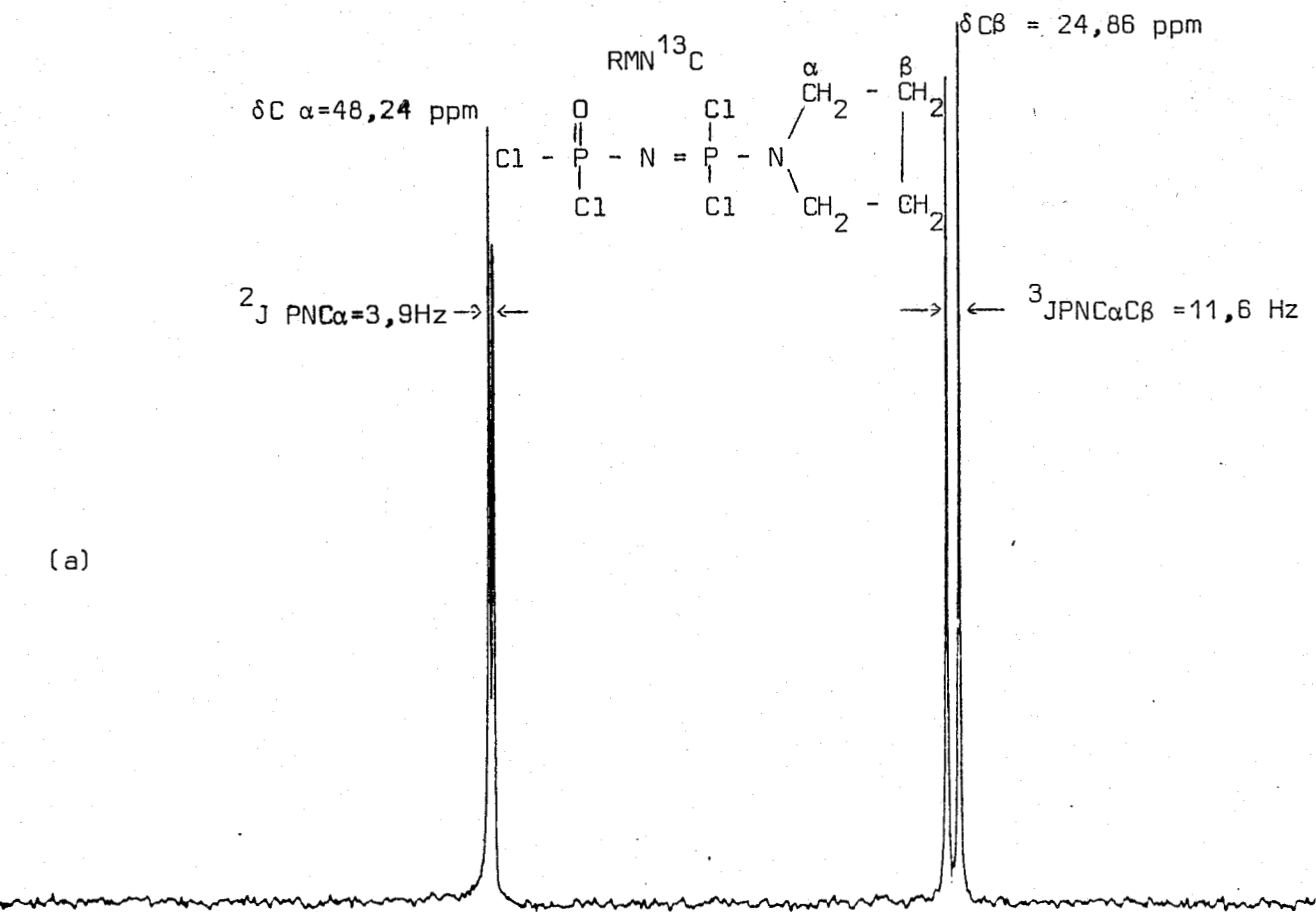


FIGURE (IV)

TABLEAU (II)

(a)	(b)	(c)	(d)	Attribution
$\text{H} - \overbrace{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2}$	P_2NOCl_5	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N} - \text{P} = \text{N} - \text{P} - \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \quad \text{VIII}$	$\text{VIII} + \text{IX} + \text{X}$	
	485 m	475 m 495 m	470 F 490 F	vs PCl_3
	520 F	525 F	520 TF(ep)	$\delta\text{P-N-P}$ vs POCl_2 vs POCl_2
	570 TF	575	550	TF
	605 TF	TF		vs PCl_3
650 f	630	640	640	ρCH_2
	790 F	770 m(ep) 800 F	760 m(ep) 800 F	vs P-N dans le groupement $\text{P-N}(\text{CH}_2)_4$ vs P-N dans P_2NOCl_5
910 TF		880 f 930 f	865 m 880 m 920 F	$\rho(\text{CH}_2)$ dans le groupe- ment P - $\text{N}(\text{CH}_2)_4$
			970 m 990 m	C - C dans le groupe- ment $\text{P-N}(\text{CH}_2)_4$
1070 TF			1030 F	
1120 m		1100 F 1120 F 1150 F	1080 F 1120 F 1140 F	vs(C-N) dans le groupement $\text{P-N}(\text{CH}_2)_4$ (P)N-C vs str.
		1225 F	1220 F(ep)	groupe. $\text{PN}(\text{CH}_2)_4$ vs P=O
1290 m	1270 TF	1270 TF	1270 TF	
	1300	1310	1310	vs P-N
1350 f	TF	TF	TF	τCH_2
	1360	1390	1370	
1410 F				$\delta s(\text{CH}_2)$
1460		1460 f(ep)	1460 f(ep)	
	2130 f	2130 f	2120 f	
2880 TF		2900 m 2990 m	2900 F 2990 F	vs fCH_2 vs fCH_2
2950 TF				
3240 F				NH

RUS
LILLE

aux spectres de $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ (a), P_2NOCl_5 (b) et du produit de réaction (c). Elles sont en accord dans le cas de (c) avec un mélange P_2NOCl_5 -dérivé monosubstitué VIII et la comparaison des spectres nous permet d'attribuer l'absorption forte à 1150 cm^{-1} dans (c) à l'élongation assymétrique = P - N $\begin{matrix} \diagup \text{C} - \\ \diagdown \text{C} - \end{matrix}$

ε - Spectrométrie de Masse

La formation du dérivé monosubstitué $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ est confirmée par le spectre de masse réalisé en ionisation chimique (CH_4), lequel met en évidence l'ion $(\text{M} + 1)^+$. Le tableau (III) regroupe les principaux fragments relevés dans ce spectre.

m/e	Attribution
70	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagup \text{N} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right]^+$
92	$\text{P}_2\text{NO} \left] ^+$
162	$\text{P}_2\text{NOCl}_2 \left] ^+$
197	$\text{P}_2\text{NOCl}_3 \left] ^+$
232	$\text{P}_2\text{NOCl}_4 \left] ^+$
267	$\text{P}_2\text{NOCl}_3 \text{N}(\text{CH}_2)_4 \left] ^+$
303	$\text{P}_2\text{NOCl}_4 \text{NH}(\text{CH}_2)_4 \left] ^+$

TABLEAU (III)

ξ Analyse

La présence de P_2NOCl_5 et de (VIII) étant prouvée, l'analyse des éléments P - N et Cl permet de vérifier leur pourcentage respectif.

Trouvé pour 1 g de produit : P 25,8 %; N 8,7 %; Cl 65,5 %

Ces résultats correspondent à un mélange contenant 56 % de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ et 43 % de P_2NOCl_5 . Ils sont en accord avec le résultat de l'intégration du spectre ^{31}P .

b) Caractérisation de la phase insoluble dans l'éther de pétrole

Le spectre RMN ^{31}P de cette phase, se caractérise par la présence, en plus des deux paires de doublets précédentes, de deux singulets à +16 ppm et -12 ppm auxquels correspondent 6,5% des atomes de Phosphore.

Dans le spectre non découplé on constate un élargissement du singulet à -12 ppm, celui à +16 ppm restant inchangé.

Nous reviendrons sur ces derniers, dans la suite de ce travail.

II.A.3 Réaction $1\text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1\text{HN}(\text{CH}_2)_4$

Dans ce cas nous avons fait réagir 32,4 g ($120,2 \cdot 10^{-3}$ moles) de P_2NOCl_5 avec 10 ml ($121,2 \cdot 10^{-3}$ moles) de $\text{HN}(\text{CH}_2)_4$ en présence de 16,7 ml ($120,10^{-3}$ moles) de triéthylamine. Solvant : Benzène.

a- Caractérisation du produit de réaction

Le produit obtenu se présente sous la forme d'un liquide plus ou moins visqueux, coloré en brun, soluble dans le benzène et le chloroforme. Il a été caractérisé à la fois à l'état pur et après traitement à l'éther de pétrole par RMN ^{31}P , ^1H , ainsi que par spectroscopie I.R

α - RMN ^{31}P

Le spectre de la phase insoluble dans l'éther de pétrole réalisé avec découplage Phosphore Proton est représenté fig (V-a)

On y distingue d'abord trois paires de doublets

- la première (1) centrée sur $\delta = -4,2$ ppm et $\delta = +9,7$ ppm est caractérisée par une constante de couplage $J_1 = 27$ Hz.
- la seconde (2) centrée sur $\delta = -14,4$ ppm et $\delta = +10,6$ ppm est caractérisée par $J_2 = 31,1$ Hz (une des composantes du doublet à $+10,6$ ppm est confondue avec une composante de celui situé à $+9,7$ ppm).
- enfin, la troisième (3) centrée sur $\delta = -7$ ppm et $\delta = -17,7$ ppm à laquelle correspond $J_3 = 38,4$ Hz

En plus de ces doublets, on note la présence de deux singulets : l'un à $\delta = -14,5$ ppm et l'autre à $\delta = +15,5$ ppm.

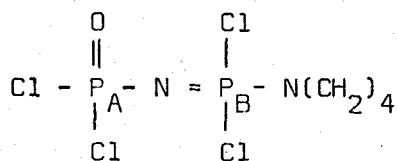
Si l'on réalise un spectre non découplé, fig (V-b) on constate que les doublets à $\delta = -4,2$ ppm, $\delta = -7$ ppm, et $\delta = -17,7$ ppm se transforment en doublets de multiplets assez mal résolus, alors que le singulet à $\delta = -14,5$ ppm s'élargit. Les autres signaux restent inchangés.

- Interprétation

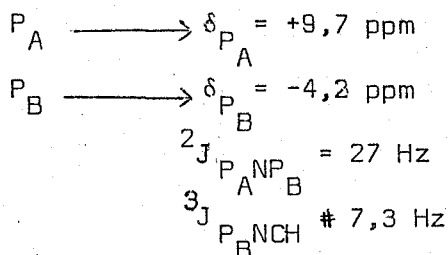
Si l'on compare ces spectres à celui de la réaction $2 P_2NOCl_5 + HN(CH_2)_4$ et si l'on se reporte aux résultats obtenus par Keat (1) et Khodak (2) (tableau (I)), on peut faire les attributions suivantes.

$\delta = -4,2$ ppm et $\delta = +9,7$ ppm

à ces doublets correspond le dérivé monosubstitué (VIII)

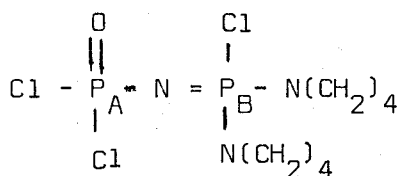


(VIII)



- $\delta = -14,4$ ppm et $\delta = +10,6$ ppm

Le phosphore auquel correspond le doublet à +10,6 ppm, n'étant pas couplé, on fait correspondre à ces signaux le dérivé disubstitué sur le phosphore du groupement phosphazène soit (IX)



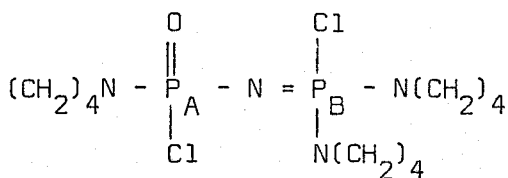
$$\begin{array}{l} \text{P}_A \longrightarrow \delta_{\text{P}_A} = +10,6 \text{ ppm} \\ \text{P}_B \longrightarrow \delta_{\text{P}_B} = -14,4 \text{ ppm} \\ {}^2J_{\text{P}_A \text{N} \text{P}_B} = 31,1 \text{ Hz} \end{array}$$

(IX)

la valeur $\delta_{\text{P}_B} = -14,4$ ppm est en accord avec celle relevée pour le composé $\text{Cl}_2\text{OPNPCl} \left[\text{NHCH}_3 \right]_2$ Tableau (I)

- $\delta = -7$ ppm et $\delta = -17,7$ ppm

Les atomes de Phosphore correspondants étant couplés au proton, nous attribuons ces doublets au dérivé trisubstitué (X)



$$\begin{array}{l} \text{P}_A \longrightarrow \delta_{\text{P}_A} = -7 \text{ ppm} \\ \text{P}_B \longrightarrow \delta_{\text{P}_B} = -17,7 \text{ ppm} \\ {}^2J_{\text{P}_A \text{N} \text{P}_B} = 38,4 \text{ Hz} \end{array}$$

(X)

Nous attribuons le doublet à $\delta = -17,7$ ppm au phosphore P_B du groupement phosphazène par analogie à (IX), la valeur $\delta = -7$ ppm correspondant à P_A . Dans le cas de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCl(O)P} - \text{N} = \text{PCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (2) on attribue au phosphore du groupement phosphoryl la valeur $\delta = +1,7$ ppm. Une troisième substitution sur P_B nous semble exclue, car dans ce cas le glissement chimique devrait être positif et de l'ordre de 20 ppm (+ 19 ppm pour $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P} = \text{N} - \text{P} -$ (4))

De même une deuxième substitution sur P_A entrainerait pour ce dernier un glissement chimique positif plus grand ($\delta = +7,2$ ppm pour $[(Et_2N)_2(O)P - N = \overset{|}{P}-]$)

- Singulets à $\delta = -14,5$ ppm et $\delta = +15,5$ ppm

Ces deux singulets sont dans tous les essais réalisés indissociables. L'insolubilité dans l'éther de pétrole des produits correspondants nous a conduit à admettre la formation de phosphazènes de type $(NPClN(CH_2)_4)_n$ (XI) auxquels correspond le signal à $\delta = +15,5$ ppm, et un composé de type $Cl_2(O)PN(C_2H_4)_2$ (XII) ($\delta = -14,5$ ppm).

En guise de confirmation, nous avons réalisé la réaction de $POCl_3$ avec la pyrrolidine, qui nous a permis de caractériser $Cl_2OP[N(CH_2)_4]$ et $Cl(O)P[N(CH_2)_4]_2$. Les glissements chimiques correspondant sont

$$\delta = -13,2 \text{ ppm pour } Cl_2OP[N(CH_2)_4]$$

$$\delta = -23,5 \text{ ppm pour } Cl(O)P[N(CH_2)_4]_2$$

L'intégration du spectre permet de montrer que :

33,2 % des atomes de Phosphore correspondent à (VIII), 8,8 % à (IX), et 12 % à (X).

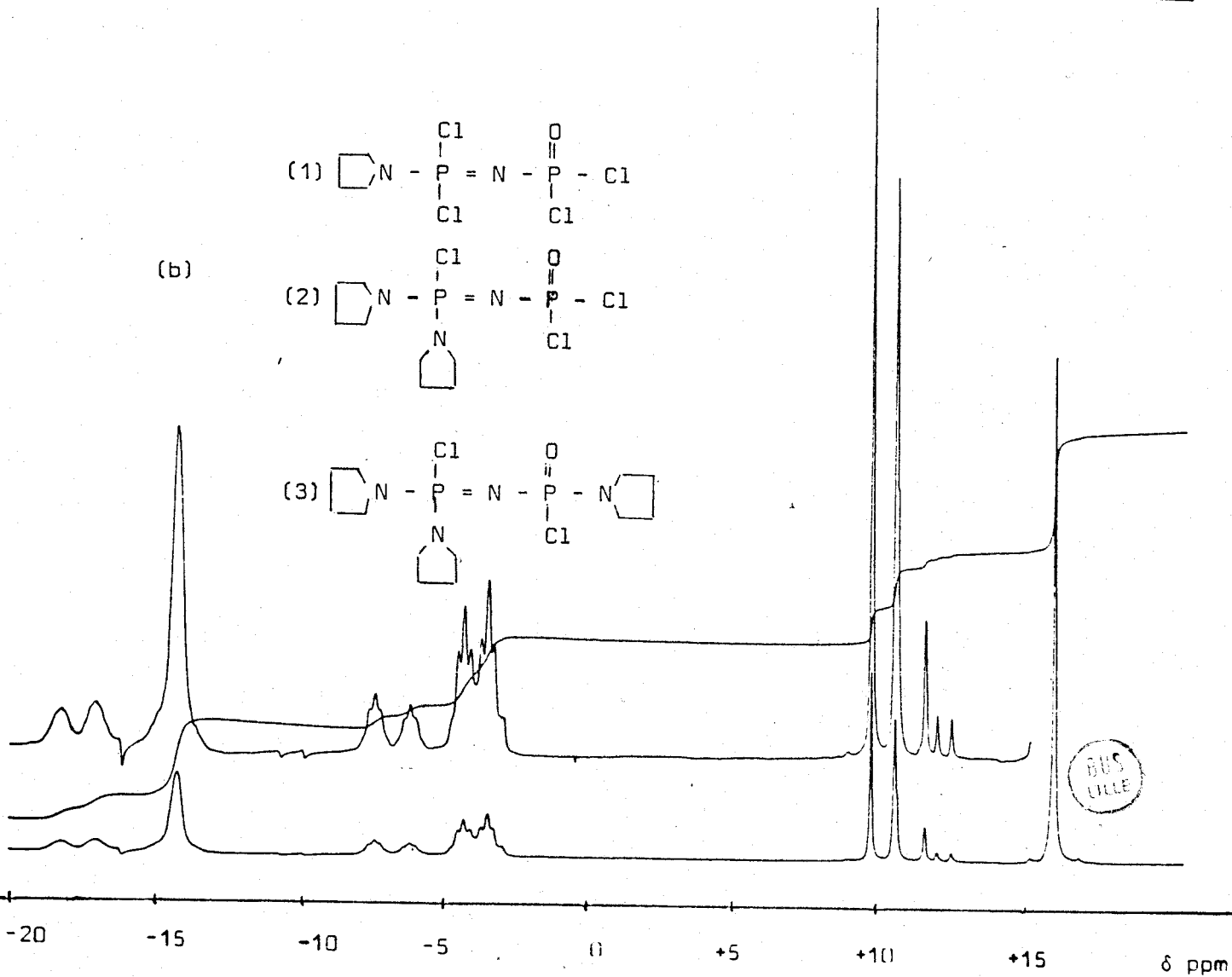
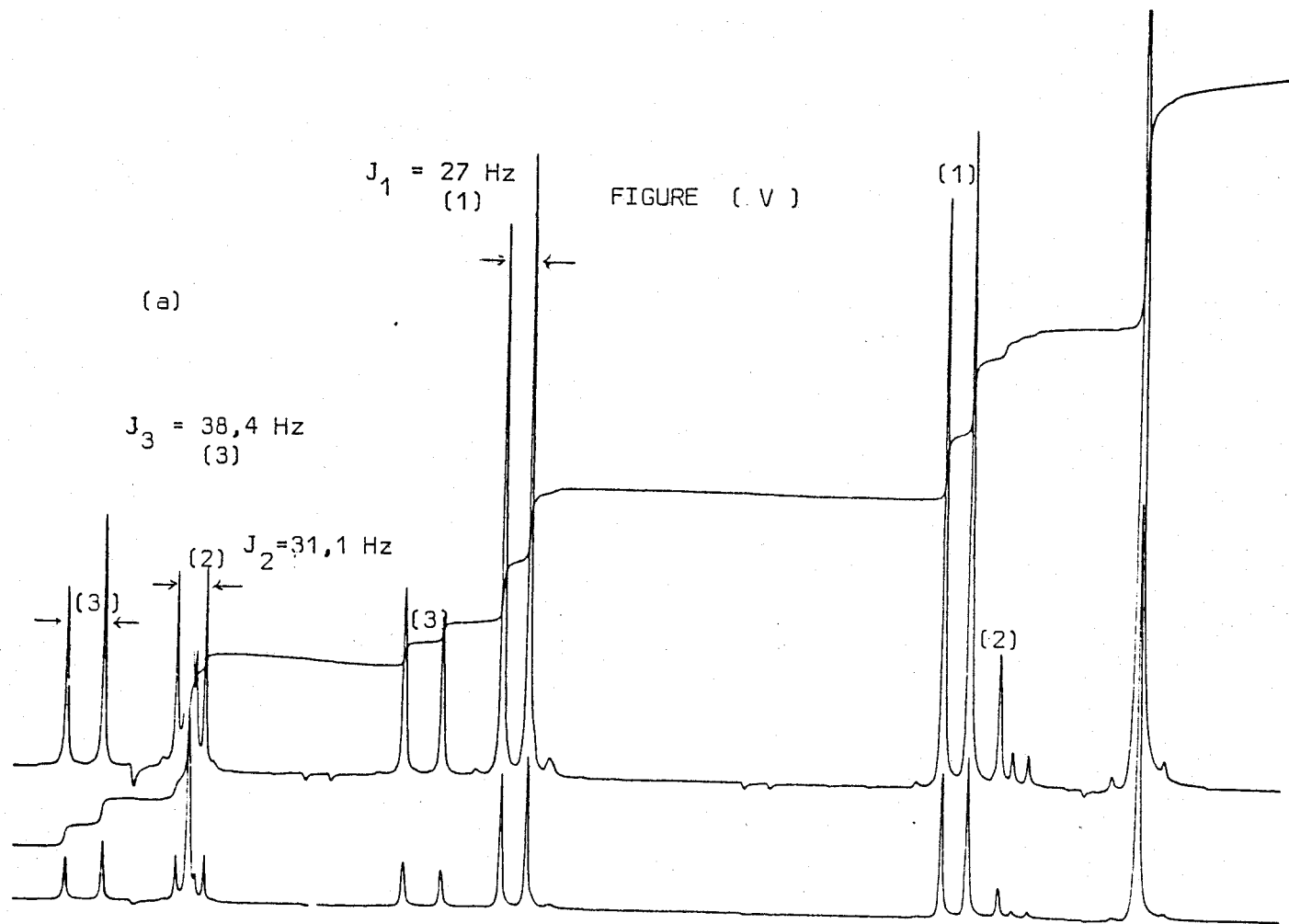
Le spectre RMN ^{31}P de la phase soluble dans l'éther de pétrole ne présente que les signaux correspondant à P_2NOCl_5 (I), et au dérivé monosubstitué VIII, respectivement 49,4 % et 50,6 % des atomes de phosphore.

La distillation de cette dernière sous pression réduite (10^{-1} mm Hg) permet de recueillir le P_2NOCl_5 résiduel qui a été caractérisé par son spectre RMN ^{31}P et analyse

$(P_2NOCl_5$ (269,5)) théorie	P 23,01N 5,19 Cl 65,86
trouvé	P 23,27 N 5,5 Cl 65,94

Dans ce cas le spectre RMN ^{31}P du résidu de la distillation ne présente que les doublets relatifs à VIII qu'il est donc possible d'isoler.

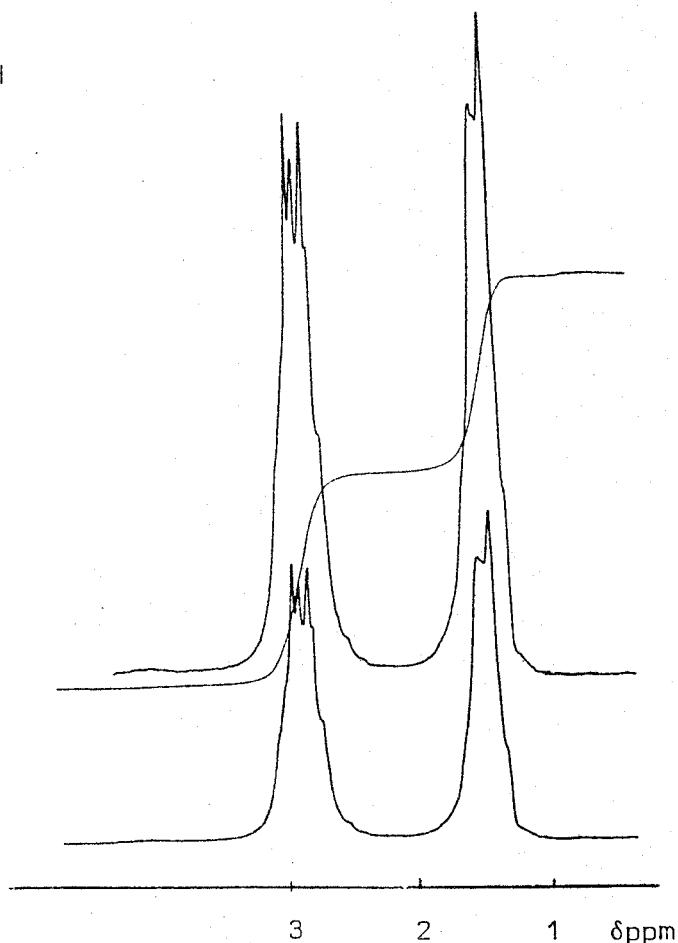
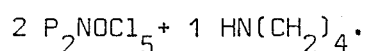
FIGURE (V)



δ ppm

β - Résonance Magnétique Nucléaire ^1H

La figure (VI) représente le spectre RMN ^1H du produit brut de la réaction. Il présente deux multiplets à $\delta = 3,10$ ppm et $\delta = 1,63$ ppm caractéristiques des protons du cycle pyrrolidine déplacés cependant vers les champs forts par rapport aux valeurs trouvées lors de la réaction



γ Spectroscopie IR

Les fréquences des absorptions relevées sur le spectre de la phase insoluble dans l'éther de pétrole, sont reportées dans le tableau (II).

Elles sont identiques à celles du spectre du produit de la réaction $2 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1 \text{HN}(\text{CH}_2)_4$. La seule différence réside dans l'augmentation d'intensité des raies à 2900 cm^{-1} et 2990 cm^{-1} caractéristiques des ν_s et $\nu_{AS} \text{CH}_2$ ainsi que de celles qui ont été attribuées au groupement $\text{PN}(\text{CH}_2)_4$ (6.).

II.A.4 Réaction $1 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1,5 \text{HN}(\text{CH}_2)_4$

La réaction précédente, nous ayant permis de mettre en évidence principalement le dérivé monosubstitué VIII et les composés supposés de type XII ou XIII nous nous sommes demandés s'il était possible d'augmenter la proportion de VIII et éventuellement d'éviter la formation de XII ou XIII. Pour ce faire nous avons réalisé la réaction $1 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1,5 \text{HN}(\text{CH}_2)_4$ à basse température (-70°C).

Quantités utilisées : 37,3g ($138,4 \cdot 10^{-3}$ moles) de P_2NOCl_5 , 29ml ($208,7 \cdot 10^{-3}$) moles triéthylamine, 17,2 ml ($208,3 \cdot 10^{-3}$) moles de pyrrolidine; solvant: diéther.

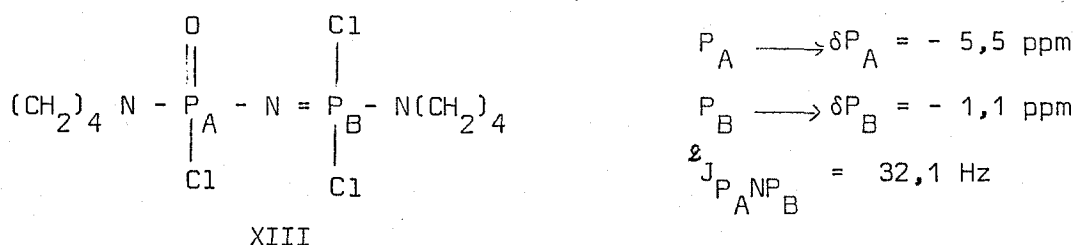
Le produit obtenu après évaporation du solvant et traitement par l'éther

de pétrole a été caractérisé par RMN ^{31}P .

Le spectre de la phase insoluble est représenté fig (VII).

Il se différencie du précédent par l'absence des singulets à $\delta = - 14,5$ ppm et $\delta = + 15,5$ ppm et par l'apparition de deux nouveaux doublets centrés sur $\delta = - 5,5$ ppm et $\delta = - 1,1$ ppm auxquels correspond la constante de couplage $J = 32,1$ Hz. Ces derniers se transforment en doubles multiplets ($J_{\text{PH}}=7,3\text{Hz}$) dans un spectre réalisé sans découplage phosphore-proton.

La comparaison de ces valeurs, avec celles du tableau (I) nous permet d'attribuer ces doublets au dérivé disubstitué XIII



L'intégration du spectre, associée aux attributions faites précédemment, permettant de montrer :

que 60,6 % des atomes de Phosphore correspondent à (VIII)

23,0 % des atomes de Phosphore correspondent à (IX)

10,3 % des atomes de Phosphore correspondent à (XIII)

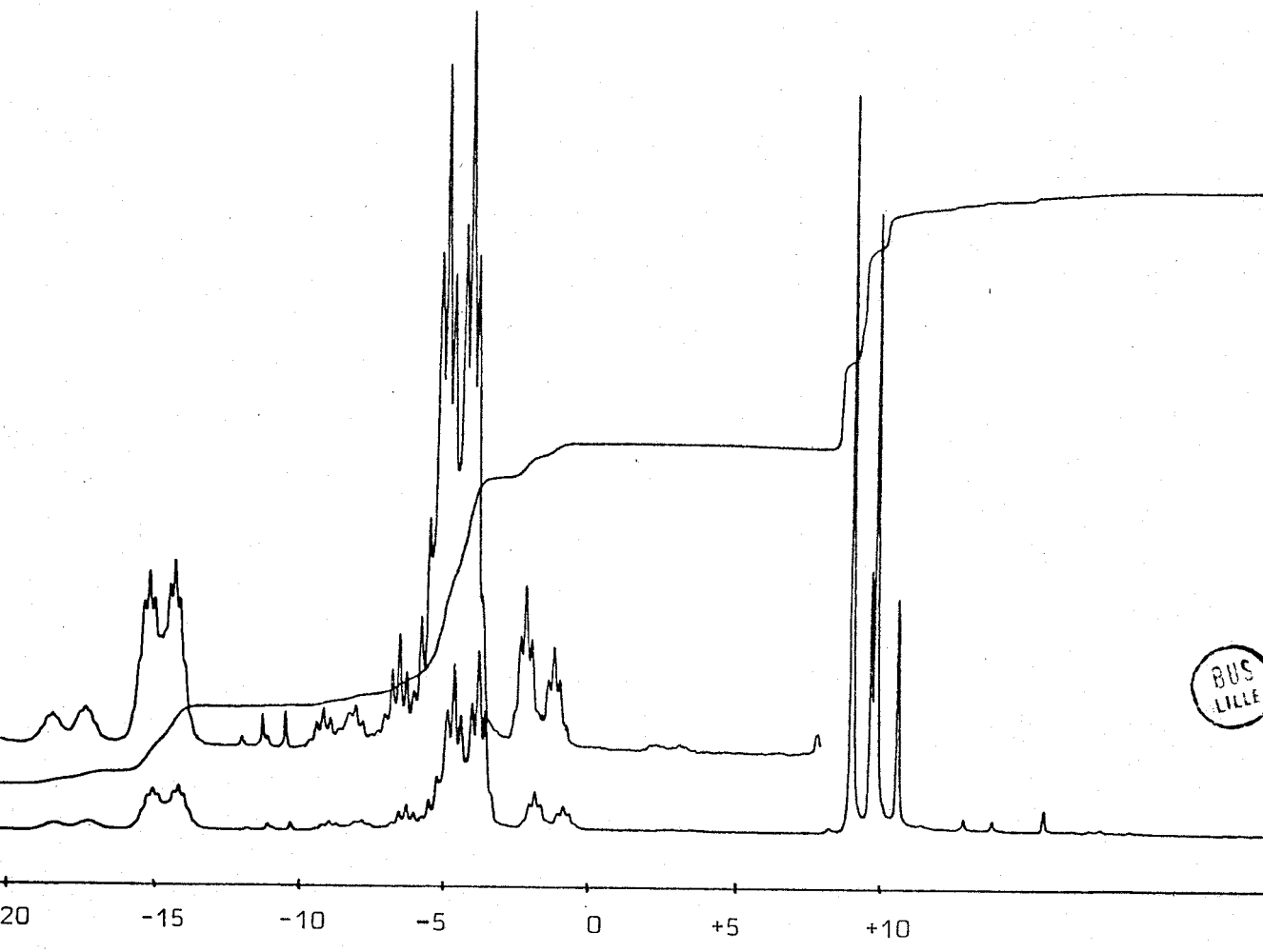
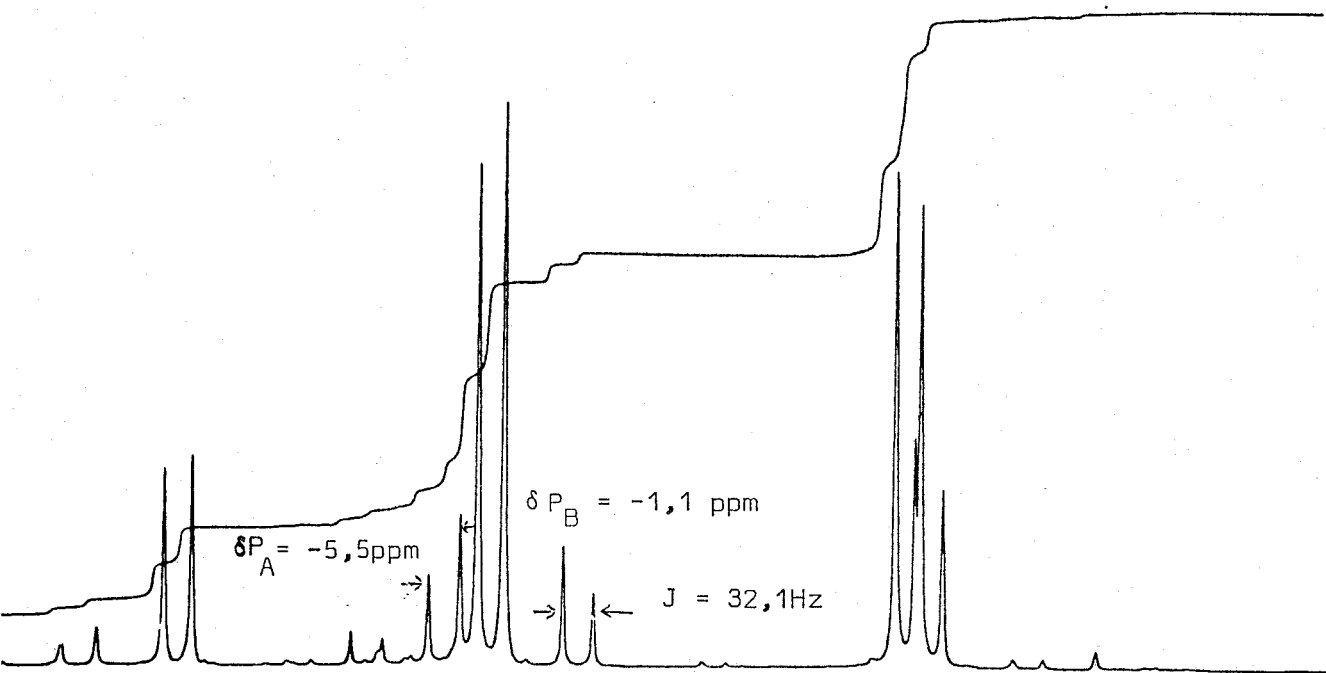
4,8 % des atomes de Phosphore correspondent à (X)

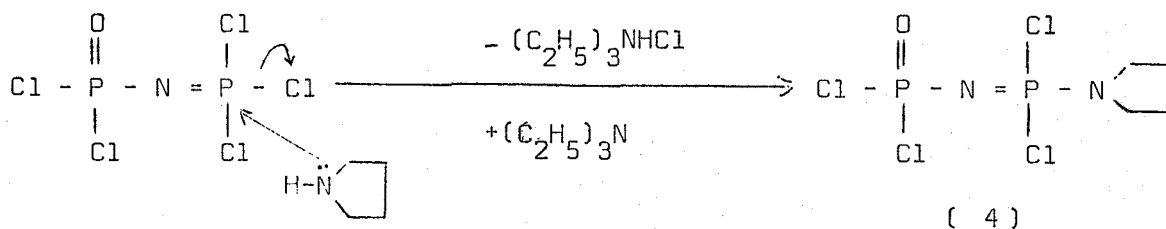
II-A-5 Mécanisme réactionnel

Ici encore, les résultats confirment la réactivité plus grande de l'extrémité trichlorophosphazène dans P_2NOCl_5 .

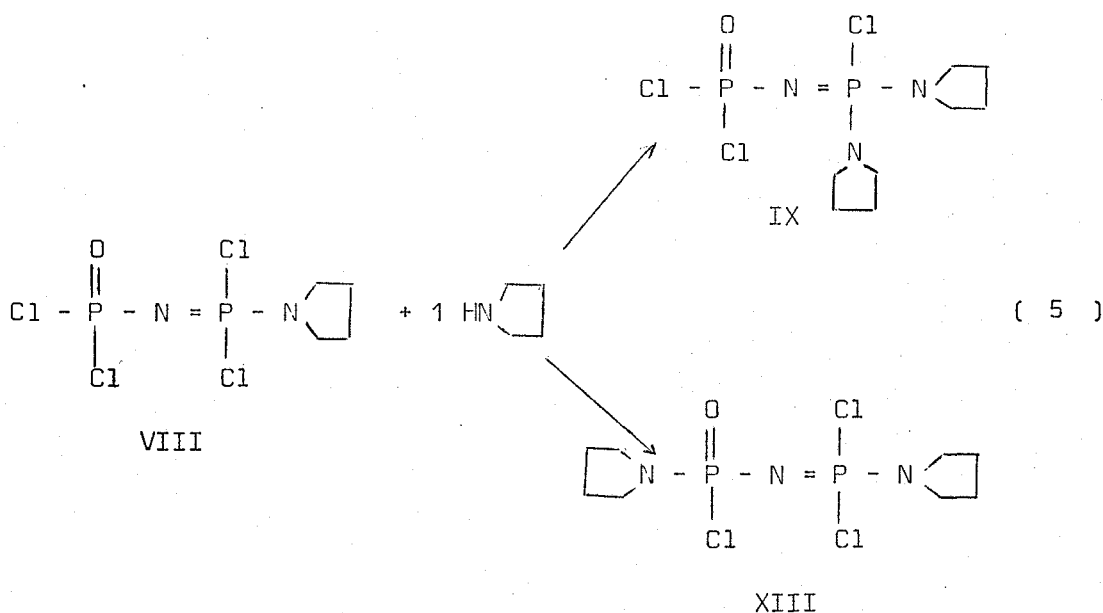
Si la première étape de la réaction consiste dans une attaque nucléophile du Phosphore du groupement $-\text{N} = \text{PCl}_3$ selon (4)

FIGURE (VII)

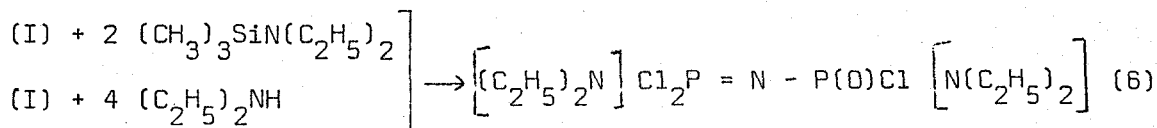




Dans la seconde étape cette attaque semble se faire indifféremment sur les deux types de phosphore puisque l'on forme à la fois IX et XIII selon (5)

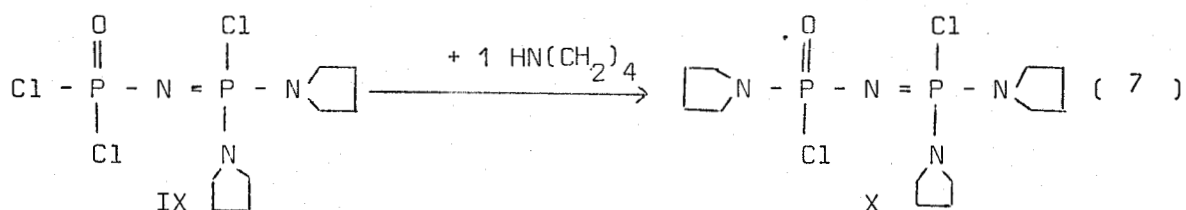


Le fait que la seconde substitution intervienne en partie sur le Phosphore du groupement phosphoryle n'est pas surprenante puisque Khodak et coll (2) ont montré que P_2NOCl_5 réagissait avec deux moles de diéthylaminotriméthylsilane ou 4 moles d'Éthylamine selon (6).



Cela peut s'expliquer par une augmentation de la densité électronique du P substitué par $\text{N}(\text{CH}_2)_4$ dans VIII ce qui a pour effet d'amener les deux Phosphores (Phosphoryl-Phosphazène) au même degré de réactivité, donc de permettre les deux types de substitution.

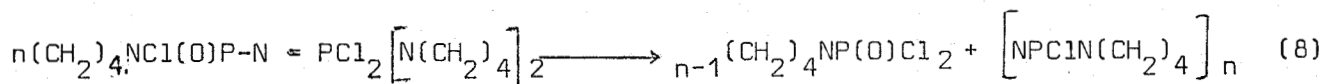
Cependant le pourcentage de IX dans le mélange obtenu à basse température étant plus important que ceux cumulés de XIII et X, on peut logiquement penser que la substitution conduisant à IX est plus facile que celle qui conduit à XIII, et de plus admettre que X se forme principalement à partir de IX selon (7).



En ce qui concerne la formation des composés auxquels nous avons attribué des structures de type XI ou XII, nous pensons qu'elle a pour origine une réaction faisant intervenir le dérivé disubstitué $(\text{CH}_2)_4\text{NCl(O)P} - \text{N} = \text{PCl}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$ puisque ce dernier ne se retrouve dans le mélange que lorsque les singulets à $\delta = -14,5 \text{ ppm}$ et $\delta = + 15,5 \text{ ppm}$ sont absents du spectre RMN ^{31}P .

Les travaux de Fluck et coll (7) relatifs au composé $\text{H}_5\text{C}_6\text{Cl(O)P} - \text{N} = \text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$ confirment cette hypothèse, puisque les auteurs montrent que ce dernier peut donner lieu par décomposition intermoléculaire à la formation de composés auxquels ils attribuent la formule globale $[\text{NPCl}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$

La réaction correspondante doit donc se dérouler selon (8)



Enfin, dans le tableau (IV) nous avons regroupé les résultats obtenus en RMN ^{31}P , ^1H et ^{13}C , permettant de caractériser les produits de la réaction de P_2NOCl_5 sur la pyrrolidine.

TABLEAU IV

COMPOSES	RMN ³¹ P ppm/H ₃ PO ₄ 65%	RMN ¹ H δ ppm/T.M.S	RMN ¹³ C δ ppm T.M.S.	² J _{PA} (Hz)	² J _{PB} (Hz)	³ J _{HαCCHB} (Hz)	¹ J _{CaH} (Hz)	² J _{CaIH} (Hz)	¹ J _{CaH} (Hz)	² J _{PtCa} (Hz)	³ J _{PtCaCB} (Hz)
	-	$\delta_{H\alpha} = 3,3$ $\delta_{HB} = 2,1$ $\delta_{NH} = 2,6$	$\delta_{C\alpha} = 47,7$ $\delta_{CP} = 26,3$	-	-	-	134,3	5,4	130	-	-
	$\delta_{PA} = + 12,0$ $\delta_{PB} = - 1,5$	$\delta_{H\alpha} = 4,3$ $\delta_{HB} = 2,9$	$\delta_{C\alpha} = 48,24$ $\delta_{CP} = 24,86$	27,1	7,2	6,5	146	-	124,7	3,9	11,6
	$\delta_{PA} = + 10,6$ $\delta_{PB} = - 14,4$	-	-	31,1	-	-	-	-	-	-	-
	$\delta_{PA} = - 5,5$ $\delta_{PB} = - 1,1$	-	-	32,1	-	-	-	-	-	-	-
	$\delta_{PA} = - 7$ $\delta_{PB} = - 17,7$	-	-	38,4	-	-	-	-	-	-	-



B I B L I O G R A P H I E

- 1 - G. BULLOCH and R. KEAT
Inorg. Chimica Acta 33(1979) 245-248
- 2 - A.A. KHODAK, V.A. GILYAROV and N.I. KABACHNIK
Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Seriya. Khimi n°10 pp : 2379-86 (1980)
- 3 - J. EMSLEY J. MOORE and P.B. UDY
J. Chem. Soc. A, 2863 (1971)
- 4 - N.N. ZASLAVSKAYA, V.A. GILYAROV and M.I. KABACHNIK
Izvest. Akad. Nauk SSSR Seriya Khimi n°4 pp : 931-34 (1976)
- 5 - C.G. BARLOW and J.F. NIXON
J. Chem. Soc. (A) (1966) 228-231
- 6 - CHITTENDEN, R.A. and L. THOMAS
Spectrochim. Acta. 22, 1449 (1966)
- 7 - E. FLUCK and R.M. REINISCH
Z. Für Anorganische und Allgemeine Chemie 328,172,(1964)

-RESUME ET CONCLUSION-

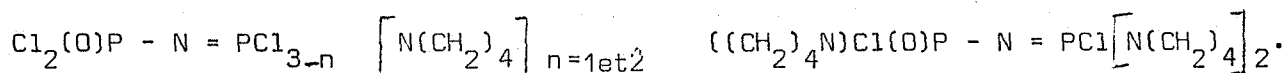
L'idée directrice de ce travail, était l'étude de la réactivité du monophosphazène $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{PCl}_3$ (I) vis à vis des réactifs nucléophiles, que sont les alcools et les amines. Il s'agissait en particulier de vérifier que la réactivité du groupement phosphazène ($- \text{N} = \text{PCl}_3$) est beaucoup plus grande que celle du groupement Phosphoryle ($= \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$).

Dans un premier temps, nous avons étudié l'action du trifluoréthanol, en présence de triéthylamine, en faisant varier les rapports molaires $\text{I}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Cela nous a permis de montrer que les deux premières substitutions concernent les atomes de chlore du groupement $- \text{N} = \text{PCl}_3$, d'où la formation des composés mono et disubstitués de types $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{PCl}_{3-n}(\text{OR})_n$ ($n = 1$ et 2). Ensuite la réaction n'est plus sélective, et l'on forme en plus des composés précédents le pentaester $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$, qu'il est aussi possible de préparer par action de l'alcoolate correspondant.

Cette étude nous a par ailleurs permis de confirmer des réactions déjà mises en évidence par Riesel et coll pour d'autres alcools; en particulier la formation de l'imide $\text{H}(\text{NP}(\text{O})(\text{OR})_2)_2$ et celle du dérivé N alkyl $\text{RN P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

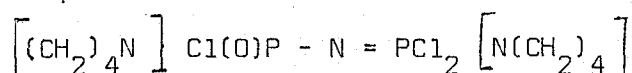
Dans une deuxième partie nous avons étudié dans les mêmes conditions que précédemment l'action de la pyrrolidine. Dans ce cas encore les résultats obtenus permettent de montrer :

- d'une part, que tous les atomes de chlore ne possèdent pas la même réactivité, puisque l'on peut différencier les dérivés mono - di et trisubstitués



- d'autre part, qu'il est possible d'isoler $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{PCl}_2 \left[\text{N}(\text{CH}_2)_4 \right]$

De plus on peut cette fois en travaillant à base température mettre en évidence la formation du composé substitué à la fois sur les extrémités phosphazène et phosphoryle



Que ce soit pour les réactions du trifluoréthanol ou de la pyrrolidine, on montre qu'il n'est pas possible d'éviter la formation parfois en assez grande proportion, d'un composé caractérisé comme étant un polyphosphazène.

Dans tous les cas, les produits de réaction ont été mis en évidence et caractérisés par Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P , et lorsque cela s'est avéré possible du ^{13}C - ^{19}F et ^1H . Cela nous a d'ailleurs permis de mettre en évidence l'influence de la température et du solvant sur le spectre RMN ^{31}P du penta ester $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{OP} - \text{N} = \text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_3$. Il a été montré que les variations de température influençaient d'avantage le groupement phosphazène que le groupement phosphoryle. Les spectres Infra-Rouge ont également été étudiés.

Enfin et bien que cette idée ne soit que sous jacente dans le texte, nous pensons que le dérivé du trifluoroéthanol, qui se présente sous forme d'huile pourrait être étudié du point de vue mécanique et thermique alors que le dérivé de la pyrrolidine pourrait être testé au point de vue pharmacologique.

-ANNEXE-

Données expérimentales générales :

Appareillages

- les spectres Infra-Rouge ont été réalisés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 451.
- en ce qui concerne les spectres RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C et ^{19}F nous avons utilisé un spectromètre BRUKER WP 60 et 80.

Les références sont respectivement H_3PO_4 85 % pour ^{31}P , T.M.S. pour ^{13}C et ^1H et CFCl_3 pour ^{19}F . Les conventions utilisées sont champ fort - déplacement positif pour ^{31}P , champ faible - déplacement positif pour ^1H , ^{13}C , ^{19}F .

Réactifs

- le tétrachloroéthane symétrique, le benzène, le diéthyl éther et le chloroforme utilisés comme solvants sont des produits commerciaux Merck pour analyses.
- la triéthylamine est le produit commercial Merck pour synthèses, distillé puis mis en contact de tamis moléculaire.
- enfin, le trifluoroéthanol, la pyrrolidine et le bis(éthyl-chloro)amine (ce dernier sous forme de chlorhydrate) sont les produits commerciaux Merck pour synthèse (les deux premiers étant conservés sur tamis moléculaires).

Analyses

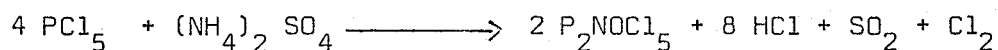
Les analyses des éléments P, N et Cl sont réalisés après hydrolyse aqueuse acide à reflux pendant une dizaine d'heure.

Le phosphore est déterminé 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.

Préparation de P₂NOC1₅

Parmi les nombreuses synthèses de P₂NOC1₅ comme en témoigne le schéma ci-dessous, extrait de l'ouvrage d'Allcock (1), la meilleure préparation nous semble être celle préconisée par Emsley, Moore et Udy (2) qui l'obtiennent avec un rendement presque quantitatif en utilisant la réaction :



(le pentachlorure de phosphore est utilisé en léger excès).

Dans une préparation classique 93,5 g PCl₅ (0,45 mole) et 13,2 g de (NH₄)₂SO₄ (0,10 mole) sont dissous dans 200 ml de tétrachloroéthane symétrique, puis introduits dans un ballon à 2 entrées surmonté d'un réfrigérant.

Les opérations sont effectuées en boîte sèche.

L'ensemble de l'appareillage est protégé de l'humidité atmosphérique par deux colonnes à chlorure de calcium, puis placé sous courant d'azote sec. Le mélange soumis à une agitation magnétique et porté à reflux de C₂H₂Cl₄. Le dégagement de SO₂, Cl₂ et HCl d'abord lent, s'accélère après une heure environ.

La réaction est poursuivie pendant quatre heures environ.

Après refroidissement, on filtre, puis on évapore le solvant sous pression réduite (10⁻¹ mm Hg).

Le produit obtenu est distillé sous pression réduite (10⁻¹ mm de Hg) (température de distillation 75° C - 90° C).

On obtient finalement un solide blanc cristallisé pur, qui est très soluble dans l'éther de pétrole, le benzène, le chloroforme, le diéther et la plupart des solvants organiques usuels.

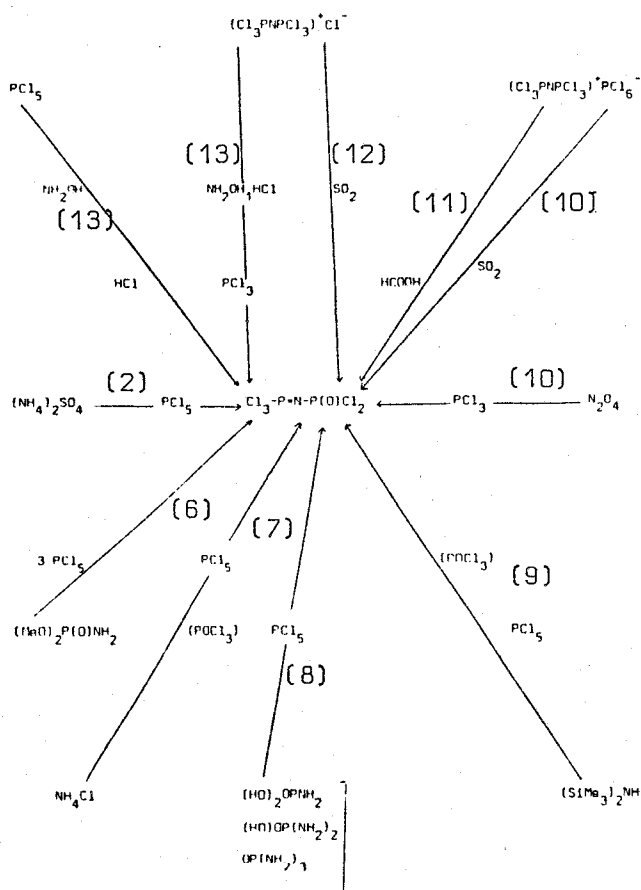
Sa caractérisation, à partir du spectre Infra-Rouge est conforme aux

données bibliographiques.(3).

Il en est de même du spectre RMN du ^{31}P qui présente deux doublets, l'un au voisinage de 0 ppm, l'autre centré sur + 14 ppm avec une constante de couplage $J_{\text{PNP}} = 18 \text{ Hz}$ (4)(5).

En ce qui concerne le dosage des éléments P, N et Cl on trouve :

g.p. 100	Théorique	Expérimental
P %	23,00	23,27
N %	5,19	5,6
Cl %	65,86	65,93



B I B L I O G R A P H I E

- 1 - H.R. ALLCOCK
Acc. Chem. Res. Vol 12, n°10, 351 (1979)
- 2 - J. EMSLEY, J. MOORE, P.B. UDY
J. Chem. Soc. (A), 2863, 1971
- 3 - R.M. CLIPSHAM, I.D. PULFER and M.A. WHITEHEAD
Phosphorus, 3, 235 (1974)
- 4 - M.B. GOEHRING and E. FLUCK
Angew. Chem. Int. Ed, 1, 281 (1962)
- 5 - E. FLUCK
Chem. Ber., 94, 1388 (1961)
- 6 - L.P. ZHURALEVA, M.A. GRINYUK and A.V. KIRSANOV
Zh. Obshch. Khim. 35, 998 (1965)
C.A 63, 9799 (1965)
- 7 - U.S. Patent 3231.327 (1966) F.M.C. Corp.
Inv. : L. SEGLIN, M.R. LUTZ and H. STANGE
C.A. 64, 10810 (1966)
- 8 - E.J. KAHLER, U.S. PATENT 2.925 320 (1960)
C.A. 54, 15592 (1958)
- 9 - M.B. GOEHRING, V. BIERMAN and S.P. VON HALASZ
- 10 - M.B. GOEHRING
Angew Chem. 73, 246 (1961)
- 11 - W. HAUBOLD and M.B. GOEHRING
Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 113 (1967)
- 12 - M.B. GOEHRING and W. LEHR
Z. Anorg. Allg. Chem. 325, 287 (1963)
- 13 - M.B. GOEHRING, W. GEHZMANN and W. GOETZE
Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 128 (1963)

-SOMMAIRE-

INTRODUCTION

CHAPITRE I :

I - Rappels bibliographiques.....	3
II - Réaction de P_2NOCl_5 avec CF_3CH_2OH	9
II.A Réaction $P_2NOCl_5 + CF_3CH_2OH$ en présence de triéthyl-amine	9
II.A.1 Partie expérimentale.....	9
II.A.2 Réaction $2 P_2NOCl_5 + 1CF_3CH_2OH$	10
a) Caractérisation de la phase soluble dans l'éther de pétrole.....	10
α - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P	11
β - Résonance Magnétique Nucléaire du 1H	12
γ - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C	13
δ - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{19}F	15
ϵ - Spectroscopie Infra Rouge.....	15
ξ - Spectrométrie de masse.....	17
b) Caractérisation de la phase insoluble dans l'éther de pétrole.....	18
II.A.3 Réaction de $1 P_2NOCl_5 + 1 CF_3CH_2OH$	18
a) Caractérisation de la phase soluble dans l'éther de pétrole.....	18
α - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P	18
β - Spectroscopie Infra Rouge.....	20
γ - Spectrométrie de masse.....	20
b) Phase insoluble dans l'éther de pétrole.....	20
II.A.4 Réaction de $1 P_2NOCl_5 + CF_3CH_2OH$ en excès.....	21
a) Caractérisation.....	21
α - Résonance Magnétique Nucléaire ^{31}P	21
β - Résonance Magnétique Nucléaire ^{13}C	24

	γ - Résonance Magnétique Nucléaire ^{19}F	26
	δ - Résonance Magnétique Nucléaire ^1H	26
	ϵ - Spectroscopie Infra Rouge.....	27
	ξ - Spectrométrie de masse.....	27
II.A.5	Réaction de P_2NOCl_5 avec l'alcoolate $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{ONa}$	27
II.A.6	Essai d'obtention de composés tri et tétrasubstitués.....	28
II.A.7	Mécanismes réactionnels.....	29
CHAPITRE II :		
I	- Rappels bibliographiques.....	32
II	- Réaction P_2NOCl_5 avec $\overline{\text{CH}_2\text{HN}(\text{CH}_2)_3}$ en présence de triéthylamine.....	35
II.A.1	Partie expérimentale.....	35
II.A.2	Réaction $2 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1 \text{HN}(\text{CH}_2)_4$	35
a)	Caractérisation de la phase soluble dans l'éther de pétrole.....	35
	α - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P	36
	β - Résonance Magnétique Nucléaire du ^1H	36
	γ - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{13}C	38
	δ - Spectroscopie Infra Rouge.....	38
	ϵ - Spectrométrie de masse.....	40
	ξ - Analyse.....	40
b)	Caractérisation de la phase insoluble dans l'éther de pétrole.....	41
II.A.3	Réaction $1 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1 \text{HN}(\text{CH}_2)_4$	41
a)	Caractérisation du produit de réaction.....	41
	α - Résonance Magnétique Nucléaire du ^{31}P	41
	β - Résonance Magnétique Nucléaire du ^1H	45
	γ - Spectroscopie Infra Rouge.....	45
II.A.4	Réaction $1 \text{P}_2\text{NOCl}_5 + 1,5 \text{HN}(\text{CH}_2)_4$	45
II.A.5	Mécanisme réactionnel.....	46

PAGES

RESUME ET CONCLUSION.....

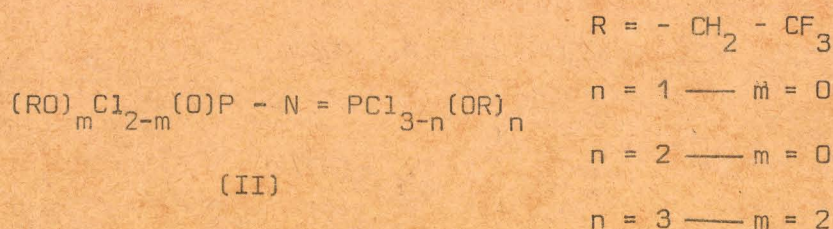
50

ANNEXE.....



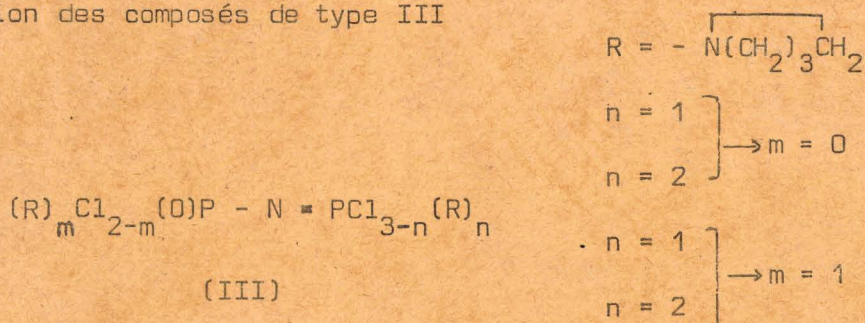
Ce travail concerne l'étude de la réactivité du P trichloro-N dichlorophosphoryle Monophosphazène P_2NOCl_5 (I) vis à vis des réactifs nucléophiles que sont les Alcools et les Amines.

Le premier chapitre est relatif à l'action du trifluoroéthanol CF_3CH_2OH . Des réactions réalisées avec des rapports molaires I/CF_3CH_2OH variables permettent de confirmer que la réactivité du groupement phosphazène - N = PCl_3 est plus grande que celle du groupement phosphoryle, et de caractériser les dérivés substitués de type (II)



Une étude détaillée du spectre RMN ^{31}P du Pentaester (influence de la température et du solvant) est réalisée.

La deuxième partie est consacrée à l'action de la pyrrolidine. Elle permet de tirer les mêmes conclusions, et de mettre en évidence la formation des composés de type III



Dans tous les cas, les produits de réactions ont été mis en évidence puis caractérisés par RMN ^{31}P , lorsque cela s'est avéré possible du ^{13}C - ^{19}F et 1H ; ainsi que par spectroscopie IR et spectrométrie de masse

MOTS CLEFS - MONOMERE PHOSPHAZENE
 - ALCOOLYSE
 - AMINOLYSE
 - CHARACTERISATION