

N° d'ordre : 1057

50376
1983
251

50376
1983
251

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(Spectrochimie)

par

Jamil BELKY

**REACTIONS DE QUELQUES OXOBASES AVEC LE
P TRICHLORO N DICHLOROPHOSPHORYLE
MONOPHOSPHAZENE P₂ NOCl₅**



Soutenu le 29 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

| | | | | |
|------|-----|-----------|--------------------------|------------|
| M.M. | J. | HEUBEL | Prof. | Président |
| | P. | VAST | Prof. | Examineurs |
| | D. | COUTURIER | Prof. | |
| | Ph. | POTIN | Ingénieur S.N.E.A.P. | |
| | R. | DE JAEGER | M.A. Docteur ès Sciences | |
| | P. | LEGRAND | M.A. Docteur ès Sciences | |

A Monsieur le Professeur J. HEUBEL

Hommage de ma profonde et respectueuse

reconnaissance

A mes parents, et tous ceux qui
me sont chers.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, sous la direction personnelle de Monsieur le Professeur J. HEUBEL.

Je prie mon Maître de trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance pour la sollicitude bienveillante qu'il n'a cessé de me témoigner et l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de cette étude. L'ampleur de ses connaissances, sa passion pour la chimie et ses grandes qualités morales resteront pour moi un exemple.

Je suis très heureux d'exprimer ma vive reconnaissance à l'INSTITUT MONDIAL DU PHOSPHATE pour m'avoir accordé une bourse d'étude pour que ce travail se passe dans les meilleures conditions.

Malgré ses nombreuses occupations, Monsieur DE JAEGER, Docteur es Sciences m'a permis grâce à son amitié et sa compétence de surmonter bien des difficultés.

Monsieur VAST Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille du Laboratoire de Chimie appliquée, a bien voulu faire partie du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer à Monsieur COUTURIER, Professeur à l'U.S.T.L. directeur du laboratoire de synthèse organique ma profonde gratitude pour avoir accepté de juger ce travail.

Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à Monsieur POTIN Ingénieur de la Société Nationale ELF AQUITAINE de l'honneur qu'il me fait de participer au jury.

Je suis très sensible à l'attention que m'a témoignée Monsieur LEGRAND, Docteur es Sciences. Je le remercie pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués notamment en spectrométrie de vibration. Je lui suis très reconnaissant d'avoir

accepter de juger ce travail.

Tous mes camarades du laboratoire, techniciens et chercheurs, ont su m'entourer d'une amitié généreuse et délicate. Qu'ils en soient remerciés; en particulier Taher ABOUCHAKRA, pour les enrichissantes discussions échangées.

Enfin Madame COQUEMAN a assuré avec l'efficacité et le sourire qu'on lui connaît la grande partie de mes analyses.

Je ne voudrais pas oublier Mademoiselle COMIN et Madame SAINLEGER ainsi que Madame DHELLEMMES, qu'elles soient remerciées d'avoir exécuté avec gentillesse la tâche ingrate que constitue la frappe et sa reproduction de ce mémoire.

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. BEUFILS 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. FURET 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. JOURNAL 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 atmosphériques |
| M. MAHIEU Jean Marie | Physique atomique et moléculaire. |
| 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

INTRODUCTION

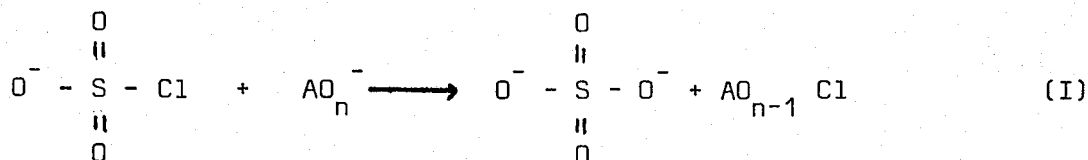
Si les polychlorophosphazènes linéaires sont connus implicitement de longue date et qu'on peut faire remonter leur origine aux travaux de Stokes il faut attendre 1966 et les travaux d'Allcock pour pouvoir les obtenir à l'état pur, en particulier exempts de chlorophosphazènes cycliques, connus depuis bien plus longtemps. Ces polychlorophosphazènes, en raison de leur facile hydrolyse n'ont guère pu trouver d'application pratique. Par contre on s'est aperçu rapidement que par substitution des chlores par des groupements alcoxy on obtenait des produits stables thermiquement et chimiquement et qui grâce à la liaison $P - N = P$ possédaient d'excellentes qualités mécaniques (élastomères) gardant leur flexibilité aux basses températures. La période qui va de 1970 environ à nos jours a connu un développement exponentiel du nombre de publications se rapportant aux polychlorophosphazènes substitués et qui montrent que leur domaine d'application réel ou potentiel est très varié : Retardateurs de flamme, huiles, élastomères thermostables, oléocompatibles, revêtements étanches à propriétés modulables, produits d'intérêt biologique ou médical (véhicules hydrosolubles de médicaments, produits anticancéreux).

Ce qui est remarquable c'est que l'une ou l'autre de ces applications peuvent être atteintes en variant le substituant. Si celui ci est un groupement alkoxy par exemple on aura plutôt des produits hydrofuges, ayant de bonnes propriétés mécaniques (Ex OR = OCH_2CF_3); les groupements aminés conduiront plutôt à des produits hydrosolubles et biocompatibles. Jusqu'à présent le développement de ces applications ne semble guère s'être éloigné de l'état de projets en raison du coût élevé du polychlorophosphazène précurseur des autres polyphosphazènes.

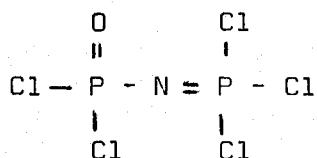
Récemment De Jaeger et coll^{*} ont mis au point un nouveau procédé,

nettement moins onéreux basé sur la réaction de polycondensation de P_2NOCl_5 et qui permettra peut être le développement des applications en aval. Ce premier terme de la série de polychlorophosphazènes : le P trichloro N dichlorophosphorylmonophosphazène a de ce fait suscité dans notre groupe une série de travaux pour mieux en comprendre la chimie. Notre recherche constitue une partie de ces travaux et le but en était de préparer si possible un dérivé à caractère salin susceptible éventuellement de conduire à un polyélectrolyte.

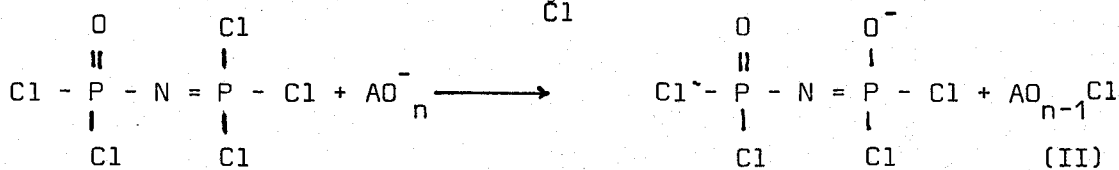
La réaction aisée des donneurs de O^{2-} avec l'acide chlorosulfurique (xx) et les chlorosulfates (xxx) suivant



nous a incités à transposer cette réaction à la chimie du phosphore en l'occurrence au P trichloro N dichlorophosphoryl phosphazène.



La réactivité particulière du groupement $\begin{array}{c} Cl \\ | \\ = P - Cl \\ | \\ Cl \end{array}$ nous permettait d'espérer



(A)

C'est ce type de réaction préparative faite avec $M^+ AO_n^-$ ($M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+, \frac{Pb^{2+}}{2}$ $AO_n^- = NO_2^-, NO_3^-, AcO^-$) avec ou sans solvant qui est décrite dans le chapitre I

Les composés obtenus n'ayant jamais été signalés à notre connaissance nous en avons entrepris la caractérisation nous intéressant plus particulièrement au sel de sodium.

Le Chapitre II est consacré à la caractérisation physique de $NaN(POCl_2)_2$

Celle ci est faite par RMN de ^{31}P et de ^{23}Na en variant le solvant. La spectrométrie IR complète les données de la RMN. Les mesures de conductivité faites sur des solutions dans le cyanure de benzyle permettent de déterminer la constante de dissociation du sel dans ce solvant.

Le chapitre III est consacré aux réactions chimiques de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$.

Y est étudiée la pyrolyse du sel pur ou en présence d'un excès de nitrite, puis l'hydrolyse et sa cinétique.

Ensuite sont envisagées successivement l'action de HCl , de CH_3I et $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, de PCl_5 , de CH_3OH et $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Dans tous les cas on aboutit à des composés connus par des réactions simples qui établissent des parentés chimiques indiscutables et complètent en les confirmant les résultats du Chapitre II.

Afin de faciliter la lecture du manuscrit il est précédé d'un rappel bibliographique et les données expérimentales sont reportées en fin de mémoire.

* Nouveaux polychlorophosphazènes et leur procédé de préparation. Institut Mondial du phosphate.

R. DE JAEGER, M. HELIOUI, E. PUSKARIC. Brevet déposé 27/9/1979
Fr 7924037 EUR 0026685 USA 4377558 Ext URSS en cours

** M. WARTEL, J. HEUBEL Bull. Soc. Chim. 11(1968) 4357-60

*** E. PUSKARIC J. HEUBEL C. R. Acad. Sc. 267C (1968) 965-67

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

N'ayant trouvé aucune référence concernant $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ il nous a semblé utile de résumer les principaux travaux concernant le réactif de départ soit P_2NOCl_5 .

Isolé pour la première fois par Kahler en 1960 (1). puis presque simultanément par Becke Goehring et coll (2), son spectre RMN ^{31}P a été décrit par Fluck (3).

Depuis, un certain nombre d'auteurs ont étudié diverses réactions conduisant au même composé (4)(5)(6)(7)(8)(9). Certaines de ces réactions peuvent être considérées comme des méthodes de préparation (10)(11)(12)(13).

D'autres travaux se sont intéressés à l'action d'agents nucléophiles (14)(15)(16)(17)(18)(19)(20)(21)(22) ou à des réactions plus particulières telles que celles de P_2S_5 (23) d'amines (19)(24) de fluorures (25) de l'hexaméthylsilazane (26) de PCl_5 (27) ou encore à la polycondensation (28) à des applications pratiques (29). Quelques auteurs enfin ont porté plus particulièrement leur intérêt sur des données spectroscopiques (30)(31)(32)(33)(34)(35)(36).

CHAPITRE I

OBTENTION ET PRÉPARATION DE $M(N(P(O)Cl_2)_2$

I) OBTENTION

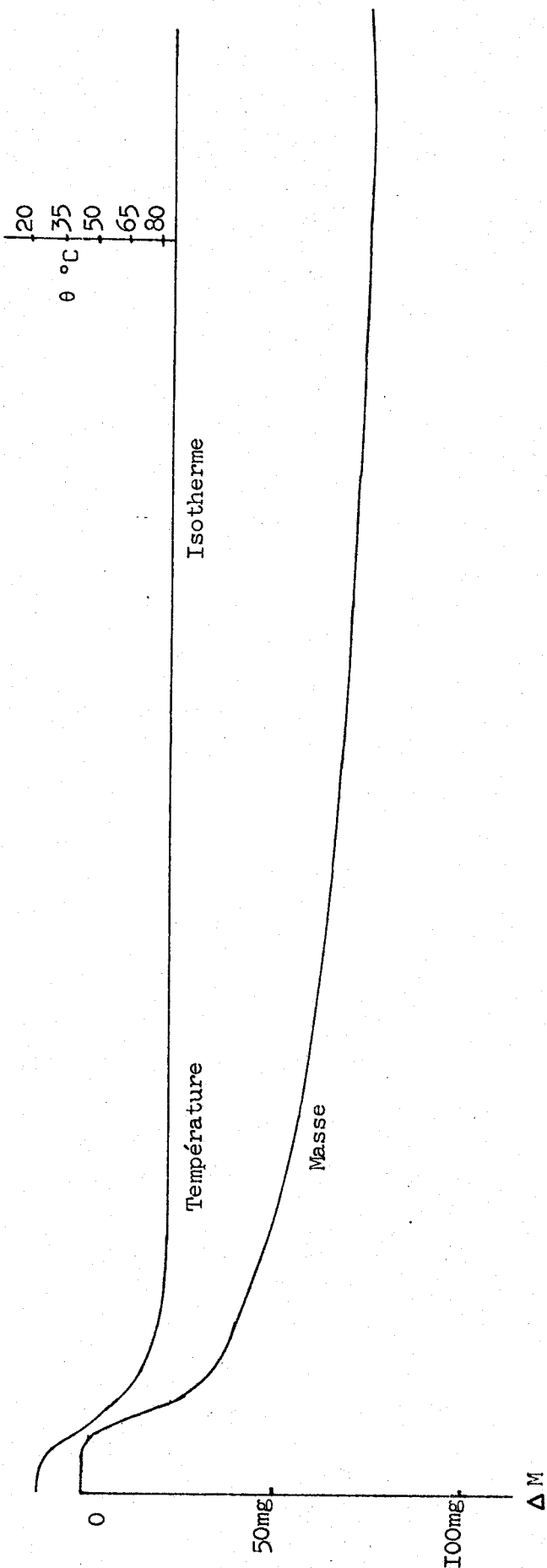
Les premières tentatives pour obtenir un sel de type $M(N(P(O)Cl_2)_2)$ ont été faites en faisant réagir à $80^\circ - 90^\circ C$ sous courant d'azote sec le P-trichloro-N dichloro phosphoryle phosphazène avec le nitrite de sodium à sec. Les rapports molaires $NaNO_2 / P_2NOCl_5$ étaient compris entre 5 et 1 -(A.T.G.).

Le mélange commence à perdre du poids dès $40 - 50^\circ C$. La perte est rapide au départ puis devient de plus en plus lente. On n'atteint le palier qu'après un temps assez long. Mais si l'on élève la température au-dessus de $100^\circ - 110^\circ$ on observe d'autres réactions dont il sera question plus loin.

Nous avons limité nos essais à quelques heures à $80 - 90^\circ C$. L'exemple de la (fig. 1) correspond à un rapport molaire = 4 la durée de l'essai était de 2,6 heures.

En admettant-ce que nous avons vérifié par la suite- que la phase gaz est $NOCl$, la perte est comprise entre 0,7 et 0,87 mole par mole de Cl_5NOP_2 quel que soit le rapport initial comme le montre le tableau 1.

Figure : I ATG de $\text{I P}_2\text{NOCl}_5 + 4 \text{NaNO}_2$



| P_2NOCl_5 moles $\times 10^3$ | $NaNO_2$ moles $\times 10^3$ | $\frac{NaNO_2 \text{ moles}}{P_2NOCl_5 \text{ moles}} = r$ | Perte g $\times 10^3$ | Perte en moles $NOCl$ pour 1 mole P_2NOCl_5 | θ |
|------------------------------------|---------------------------------|--|--------------------------|--|----------|
| 1,06 | 1,06 | 1 | 55 | 0,79 | 90° |
| 1,37 | 1,45 | 1,05 | 70,8 | 0,78 | 86° |
| 1,14 | 2,29 | 2 | 58,3 | 0,77 | 90° |
| 1,01 | 3,03 | 3 | 42 | 0,64 | 88° |
| 1,36 | 5,42 | 4 | 77,5 | 0,87 | 86° |
| 1,09 | 5,44 | 5 | 60 | 0,84 | 86° |

Tableau 1

Un essai fait avec $r = 1$ à $75^\circ C$ pendant 22 heures dans un réacteur sous courant d'azote conduit à un produit dont l'analyse exprimée en atomes par g de solide est reportée dans le tableau 2 ligne 8 et comparée aux valeurs théoriques pour une formule $NaN(POCl_2)_2$ tableau 2 ligne 9.

Bien que P_2NOCl_5 soit liquide au dessus de $35^\circ C$ l'homogénéisation des réactifs est malaisée sauf si P_2NOCl_5 est en large excès.

Afin d'améliorer le contact nous avons repris cette réaction en utilisant des solvants non aqueux de P_2NOCl_5 et en nous limitant presque exclusivement au rapport $NaNO_2 / P_2NOCl_5 = 1$

L'inconvénient de cette procédure c'est que le nitrite de sodium est peu soluble dans ces solvants.

Les essais ont d'abord été faits avec des solvants minéraux $SO_2, NOCl$ puis dans le tétrachloroéthane et CCl_4 à reflux, enfin dans $C_6H_5NO_2$ et CH_3NO_2 à température ambiante.

Dans SO_2 liquide à $-30^\circ C$ la transformation est quasi nulle. Dans $NOCl$

| N°essai | Solvant | $\times 10^3$ moles pour 1g sel | | | | Rapports molaires | | | |
|---------|--|---------------------------------|------|-------|------|-------------------|------|------|----------------|
| | | P | N | Cl | Na | N/P | Cl/P | Na/P | Bilan pondéral |
| 1 | $C_6H_5NO_2$ | 5,8 | 3,1 | 11,7 | 3,1 | 0,54 | 2,02 | 0,54 | 80,2 % |
| 2 | CH_3NO_2 | 7,1 | 3,6 | 13,7 | 3,5 | 0,50 | 1,96 | 0,49 | 95,2 % |
| 3 | " | 6,9 | 3,15 | 13,5 | 3,6 | 0,45 | 1,95 | 0,51 | 93,2 % |
| 4 | Cl_5NOP_2 ($NaNO_2$) | 7,25 | 4,0 | 14,18 | 3,78 | 0,55 | 1,96 | 0,52 | 98,7 % |
| 5 | Cl_5NOP_2 ($NaNO_2$) | 7,06 | 3,52 | 14,8 | 3,6 | 0,49 | 2,09 | 0,51 | 98,9 % |
| 6 | Cl_5NOP_2 (AcONa) | 7,2 | 3,8 | 15,0 | 3,8 | 0,53 | 2,09 | 0,53 | 101 % |
| 7 | Cl_5NOP_2 (AcONa) | 7,2 | 3,7 | 14,1 | 3,6 | 0,52 | 1,95 | 0,5 | 97,4 % |
| 8 | Cl_5NOP_2 ($NaNO_2$) 1/1 théorique | 7,1 | 3,5 | 14,8 | - | 0,49 | 2,09 | | 98,78 % |
| 9 | $NaN(POCl_2)_2$ | 7,31 | 3,66 | 14,62 | 3,66 | 0,50 | 2,0 | 0,5 | 100 % |

TABLEAU 2



elle est incomplète puisque dans le résidu solide on caractérise nettement le nitrite excédentaire par son spectre X.

Dans le tétrachlorure de carbone et dans le tétrachloroéthane on constate aussi que la réaction est incomplète puisque l'on recueille toujours dans le filtrat des quantités non négligeables de P_2NOCl_5 et il reste du nitrite dans la phase solide.

De plus dans le cas du tétrachloroéthane on observe (spectre IR) une polymérisation partielle du produit de réaction, polymérisation qui sera étudiée plus loin et qui débute vers $150^\circ C$ en régime dynamique.

II) PREPARATION

1) En présence d'un solvant $C_6H_5NO_2$ ou CH_3NO_2

A une solution d'environ 0,1 mole de P_2NOCl_5 dans 300 ml de solvant on ajoute une quantité égale ou très légèrement inférieure de $NaNO_2$ sec et broyé. La suspension est agitée une douzaine d'heures à $20^\circ C$ sous courant d'azote sec, l'installation étant protégée de l'humidité atmosphérique par des colonnes à P_2O_5 .

Le dégagement de $NOCl$ (et sa dissolution dans le solvant) est perceptible dès les premiers instants et assez rapidement on voit apparaître un précipité de grains peu denses, (d'aspect plutôt gélatineux dans le cas du nitrobenzène).

Ce précipité est filtré. Dans le cas du nitrobenzène on rajoute un peu de CCl_4 pour diminuer la viscosité et faciliter à la fois la filtration et le séchage. Le filtrat est dans les deux cas exempt de P_2NOCl_5 . Après lavage on fait passer à travers le solide un courant d'azote sec pendant une quinzaine d'heures. Ce séchage est suivi d'une extraction de solvant sous une pression de 0,1 mm de mercure sur le filtre même puis après transvasement dans un évaporateur rotatif. L'opération dure 5 à 6 heures.

Le résidu est un solide blanc pulvérulent, amorphe et hygroscopique.

Son dosage donne des rapports N / P et Na / P voisins de 0,5. Cl/P voisins de 2 ce qui peut s'accorder avec une formulation globale $\text{NaN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$.

Dans le tableau 2 les résultats sont comparés aux valeurs théoriques en moles pour 1 g de $\text{NaN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$.

L'essai 1 se rapporte à $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; 2 et 3 à CH_3NO_2 . Dans le premier cas le bilan pondéral ne couvre que 80 % de la masse hydrolysée (Eb $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 210,8^\circ \text{C}$) Mais il est voisin de 93 - 95 % dans le cas du nitro méthane (Eb 100°C).

Le précipité étant amorphe il peut s'agir d'une adsorption, mais l'hypothèse d'un solvate n'est pas à exclure. Le solvant résiduel s'élimine entre 80 et 130°C ; la spectrométrie IR de la phase volatile le confirme. Si l'on en tient compte les bilans analytiques sont exacts à 98 - 99 %.

La difficulté d'éliminer les dernières traces de solvant qui ne sont habituellement pas gênantes nous ont incités à essayer une préparation sans solvant, ou plutôt d'utiliser P_2NOCl_5 lui même comme solvant.

2) Préparation "sans solvant"

Les essais quantitatifs ont été faits avec NaNO_2 et NaCH_3CO_2 . Les proportions $\text{NaNO}_2 / \text{P}_2\text{NOCl}_5$ ou $\text{NaAcO} / \text{P}_2\text{NOCl}_5$ ont varié entre 0,28 et 0,22 mais dans la majorité des cas elles ont été fixées à 0,25.

En vue de caractériser sans ambiguïté la phase volatile, celle ci a été piégée à -196°C les essais ayant été réalisés en enceinte fermée, sous vide statique (fig. 2).

Une masse de l'ordre de 15 g de P_2NOCl_5 est introduite dans le tube A que l'on refroidit ensuite vers 0°

On y ajoute la quantité de NaNO_2 ou NaAcO adéquate pour le rapport molaire souhaité. On fait le vide dans l'installation et ferme le robinet R. On augmente ensuite la température au moyen d'un four en verre en A, met l'agitation en route

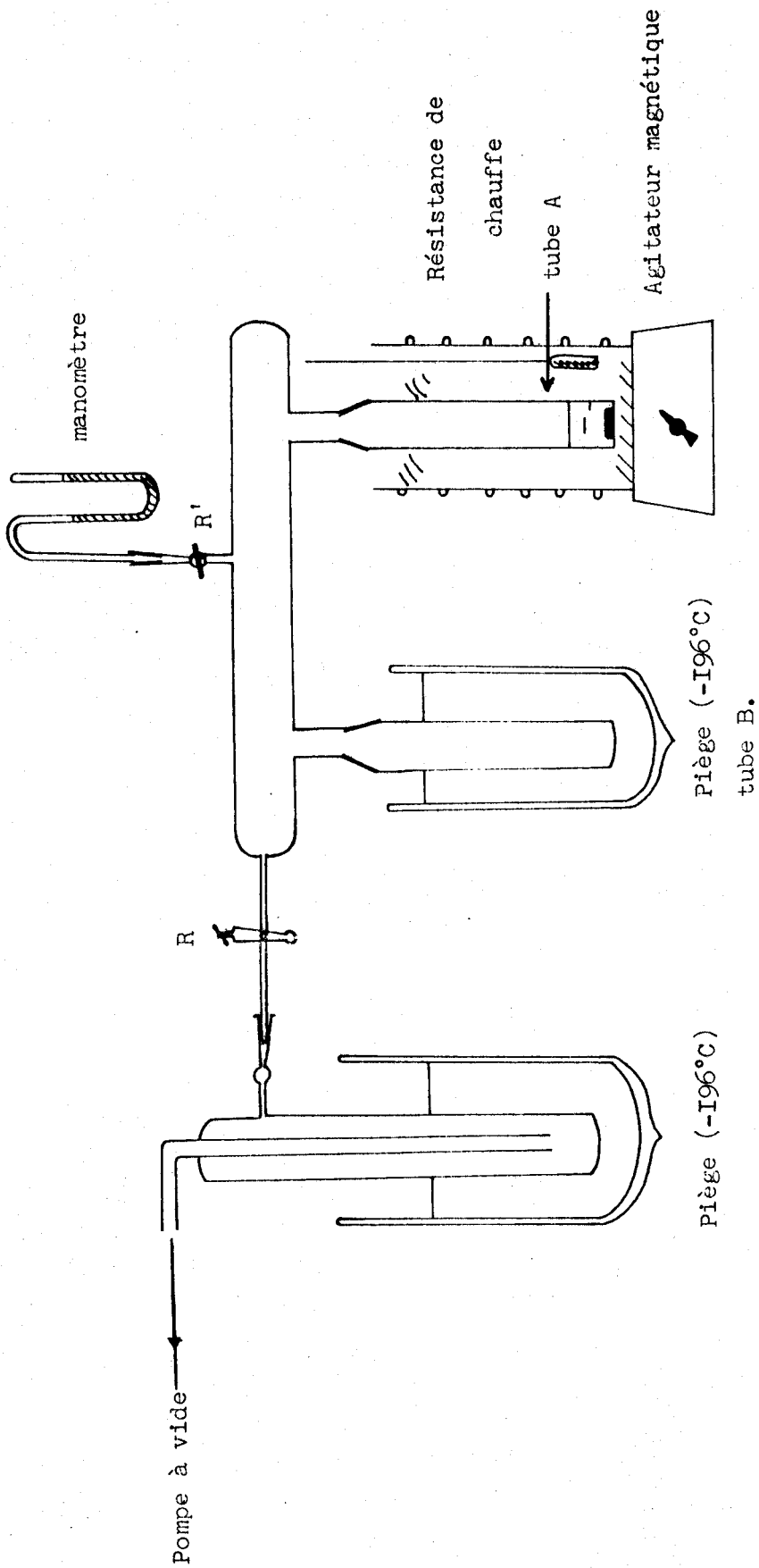


FIG : 2 MONTAGE DE LA PREPARATION "SANS SOLVANT"



et plonge B dans l'azote liquide - R' sert au contrôle de la pression.

La réaction, exothermique, commence dès la fusion de P_2NOCl_5 ($35^\circ C$) pour $NaNO_2$, en dessous de la température ambiante pour $NaAcO$.

Dans les deux cas, le réacteur est maintenu entre 50 et $60^\circ C$ pendant plusieurs heures (une vingtaine pour $NaNO_2$ une dizaine pour $AcONa$).

La thermogravimétrie sous pression atmosphérique montre aussi que la réaction est plus aisée avec $AcONa$. Nous avons en effet exécuté un essai avec $7,65 \times 10^{-4}$ moles P_2NOCl_5 et $6,95 \times 10^{-4}$ moles $NaAcO$ - entre 62 et $64^\circ C$ - On atteint la perte théorique après 10 heures et nous avons vérifié sur 3 heures consécutives qu'il s'agissait bien d'un palier.

Le spectre IR de la phase volatile indique qu'elle est constituée respectivement de $NOCl$ ou de $AcCl$ pratiquement purs (Fig. 3 et 4). Si l'on prolonge trop l'essai on y détecte aussi des traces de P_2NOCl_5 . La caractéristique de ces essais est que l'on passe par le stade d'une phase liquide unique qui laisse déposer un solide à température ambiante. Ce solide est filtré puis lavé plusieurs fois avec SO_2 liquide. Il reste un solide blanc pulvérulent amorphe. Les résultats du dosage sont consignés dans le tableau 1 lignes 4 et 5 ($NaNO_2$) 6 et 7 ($AcONa$).

Remarque : La réaction entre P_2NOCl_5 et le nitrite ou l'acétate a lieu à température ambiante mais elle est alors très lente. Ceci se remarque en particulier si l'on interrompt un essai $P_2NOCl_5 + NaNO_2$ en ramenant le mélange à température ambiante. Le lendemain le liquide, aussi bien que la phase gazeuse sont colorés.

Bien que le bilan pondéral soit meilleur ici et dans la mesure où des traces de nitrométhane ne sont pas gênantes la préparation dans ce solvant nous paraît la meilleure et la plus commode.

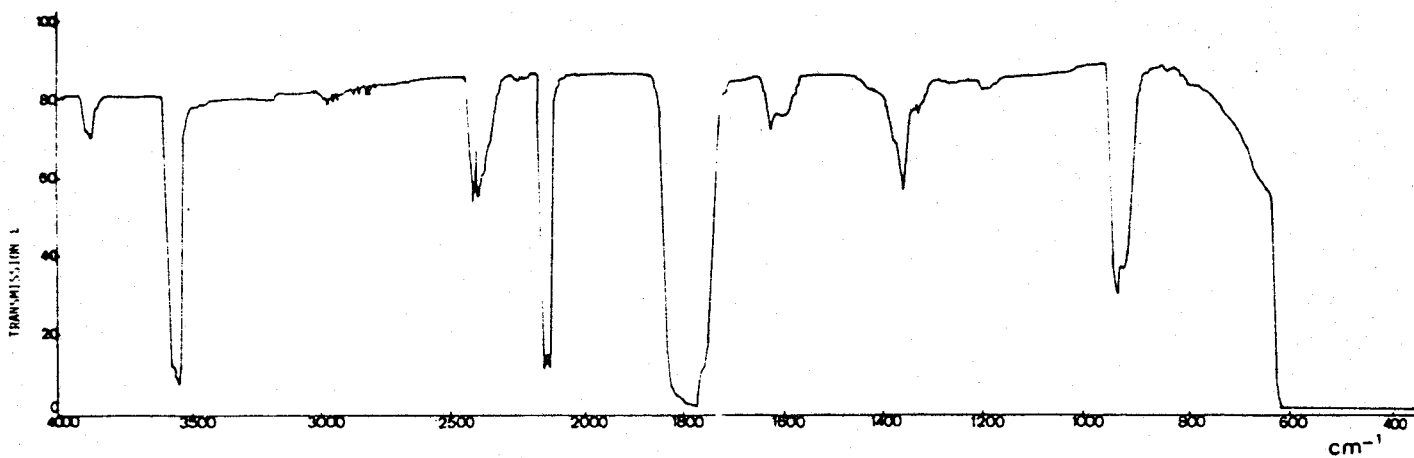


FIGURE 3 : SPECTRE I.R. DE LA PHASE VOLATILE (NOCl)

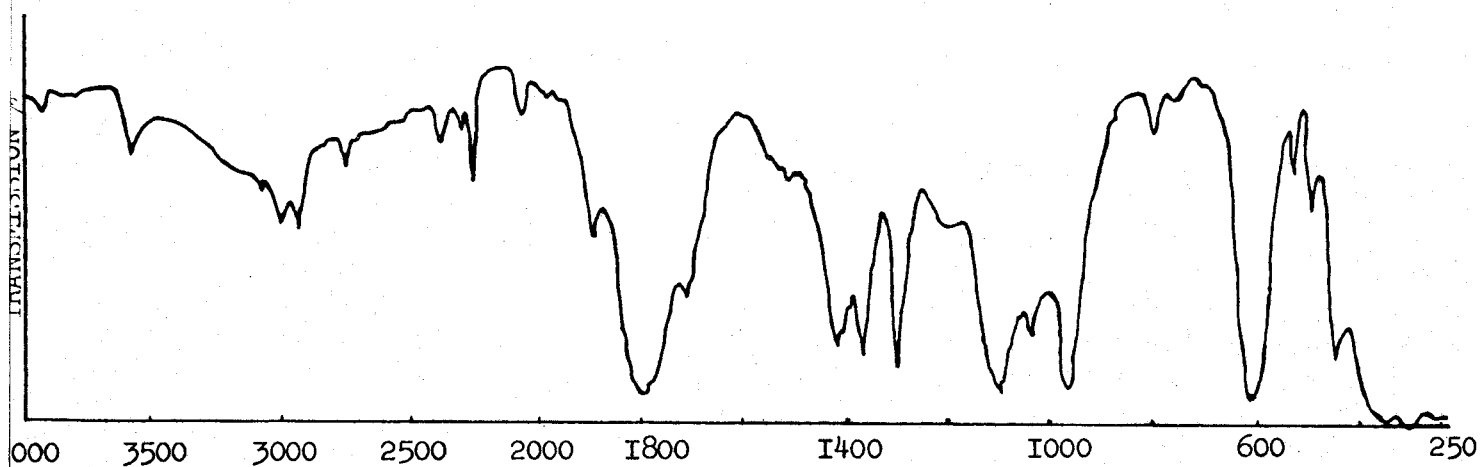
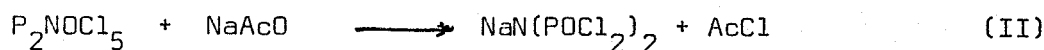
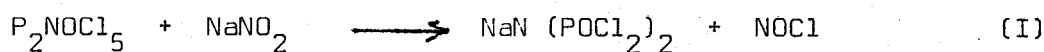


FIGURE 4 : SPECTRE I.R. DE LA PHASE VOLATILE (H₃CCOCl)

RUS
LILLE

Les résultats précédents sont en accord avec les réactions



III GENERALISATION

Nous avons tenté de montrer que les réactions I et II n'étaient que des cas particuliers et que tout donneur de O^{2-} pouvait conduire au même résultat. Des essais ont été faits en particulier avec K AcO avec $\text{K AcO}/\text{P}_2\text{NOCl}_5 = 0,25$ à 60°C sous vide statique pendant 7 heures.

La phase volatile est encore AcCl pur et la perte de masse proche de la perte théorique. Le résidu fixe est un liquide huileux coloré en brun très clair. Pour éviter l'emploi de SO_2 comme liquide de lavage nous avons tenté ici un traitement par le n hexane qui donne avec le produit de réaction deux phases l'une légère, l'autre dense. L'extraction est suivie par RMN ^{31}P de celle ci. On note la disparition progressive des deux doublets caractéristiques de P_2NOCl_5 au profit d'un singulet. L'analyse du résidu après 7 extractions donne, rapporté à 1 g $7,12 \times 10^{-3} \text{ P}$; $3,71 \times 10^{-3} \text{ N}$; $15,41 \times 10^{-3} \text{ Cl}$ (Théor. pour 1 gr $\text{KN}(\text{POCl}_2)_2$ $6,92 \times 10^{-3} \text{ P}$; $3,46 \times 10^{-3} \text{ N}$ $13,84 \times 10^{-3} \text{ Cl}$)

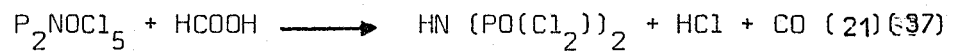
A partir de ces résultats on calcule, que $\text{KN}(\text{POCl}_2)_2$ représente en moles 67 % (avec un bilan pondéral de 100 %) , L'intégration des signaux donne un chiffre compris entre 65 et 68 %.

Des essais qualitatifs avec $\text{NH}_4 \text{AcO}$ et $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ ont montré que là aussi la réaction, facile, donnait lieu à un dégagement de AcCl (IR Fig. 4)

Enfin, en utilisant NaNO_3 on libère essentiellement NO_2Cl . L'analyse du solide obtenu montre que le rapport Cl/P est très voisin de 2, Na/P sensiblement égal à 0,5, mais N/P est nettement supérieur à 0,5 ce qui fait penser à une réaction de polycondensation due à une réaction secondaire de NO_2Cl que nous n'avons pas

cherché à approfondir.

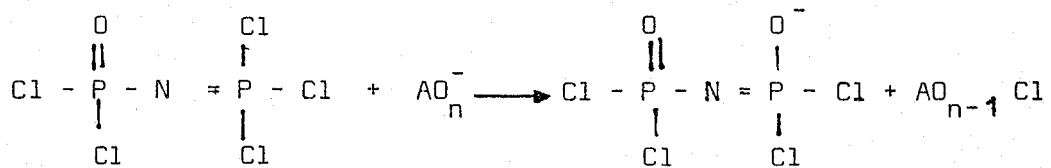
Si l'on ajoute à toutes ces réactions celles connues telles que



et



On peut avancer le schéma général :



CHAPITRE II

CARACTÉRISATIONS PHYSIQUES

I- DONNEES SPECTROSCOPIQUES

A) RMN ^{31}P et ^{23}Na

$\text{Na N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ est très peu soluble dans les solvants usuels si l'on excepte l'acétone, le méthanol, l'éthanol avec lesquels il réagit.

Nous avons cependant réussi à faire des solutions diluées dans C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ et SOCl_2 . Dans ce dernier cas la solubilité est approximativement de $0,02 \text{ mole l}^{-1}$.

Le spectre RMN ^{31}P de la solution saturée montre un singulet à $+1,5 \text{ ppm}$. Il est bien soluble dans P_2NOCl_5 fondu.

D'ailleurs, en présence de P_2NOCl_5 la solubilité de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ augmente notablement (y compris dans les solvants où il est apparamment insoluble).

Mais le déplacement chimique correspondant varie beaucoup plus que celui des doublets de P_2NOCl_5 .

Ainsi en partant d'une solution de $0,244 \text{ moles NaN}(\text{POCl}_2)_2$ et $0,663 \text{ moles P}_2\text{NOCl}_5$ par litre de SOCl_2 et en diluant cette solution mère 4/3, 2, 4, 8, 16 et 32 fois le déplacement chimique du singulet passe de $4,3$ à $1,3 \text{ ppm}$ (95 Hz) alors que pour le phosphore du groupement phosphoryle le déplacement chimique correspondant varie de $12,55$ à $13,15$ (19 Hz) avec $J = 21 \text{ Hz}$. (Fig 5) l'écart avec le doublet du au groupement $\text{N} = \text{PCl}_3$ restant sensiblement constant $\approx 9,8 \text{ ppm}$. La figure reprise en coordonnées planes en (fig 6) représente l'évolution des signaux correspondants en fonction de la concentration. On voit que la valeur obtenue pour la solution saturée seule s'intègre bien dans cet ensemble de mesures (point X).

Nous avons constaté les mêmes phénomènes dans d'autres solvants

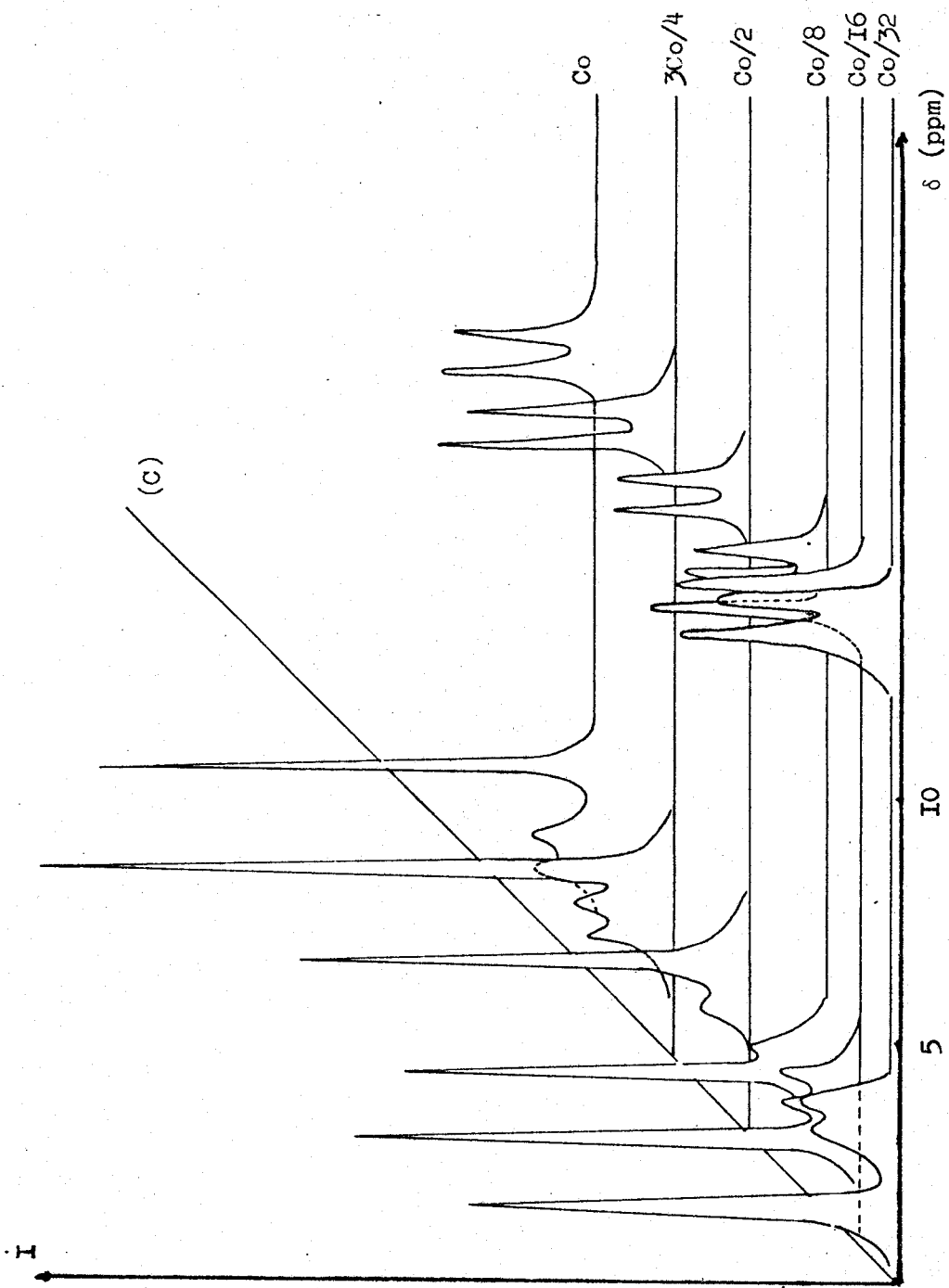


FIG. 5 : Spectres RMN ^{31}P DE $\text{Na}_3\text{Co}(\text{PO}_3)_2 + \text{P}_2\text{O}_5$

DANS SOCl_2



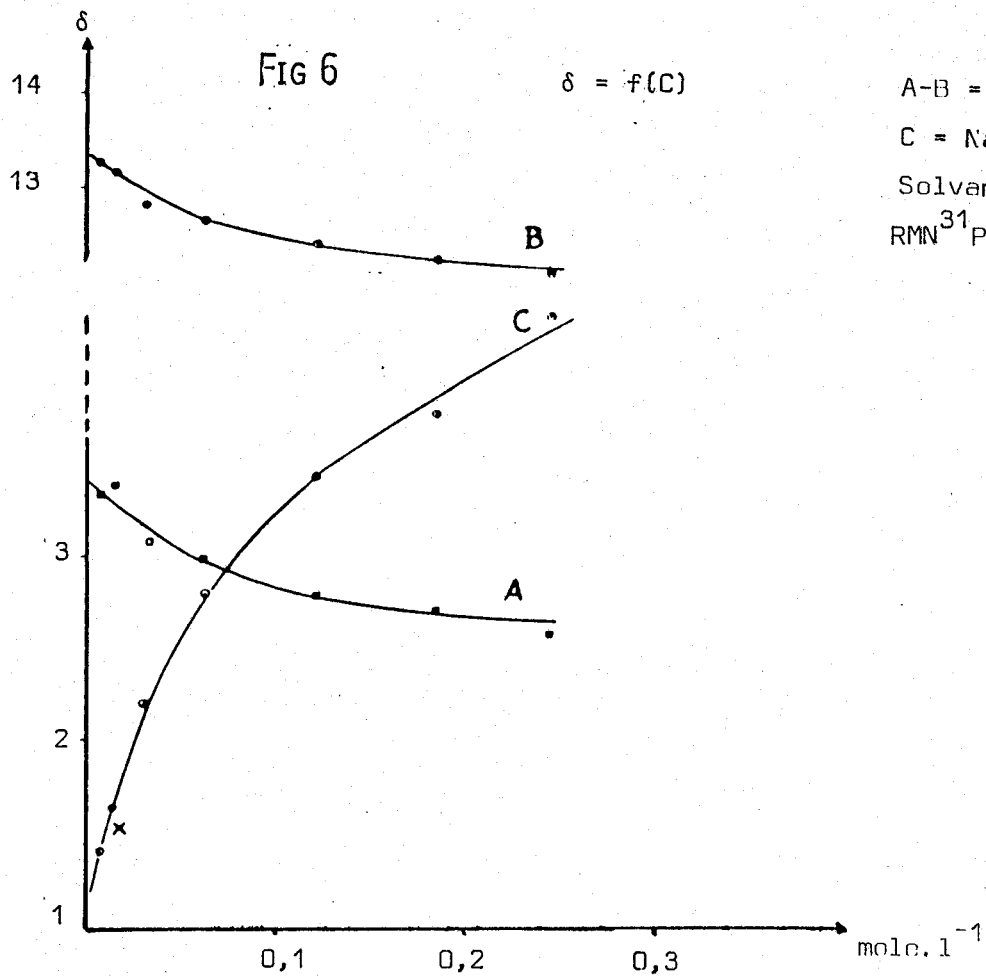


FIG 7 : $\delta = f(C)$

Soluté = $NaN(POCl_2)_2$
 Solvant = cyanure de benzyle

RMN ^{31}P

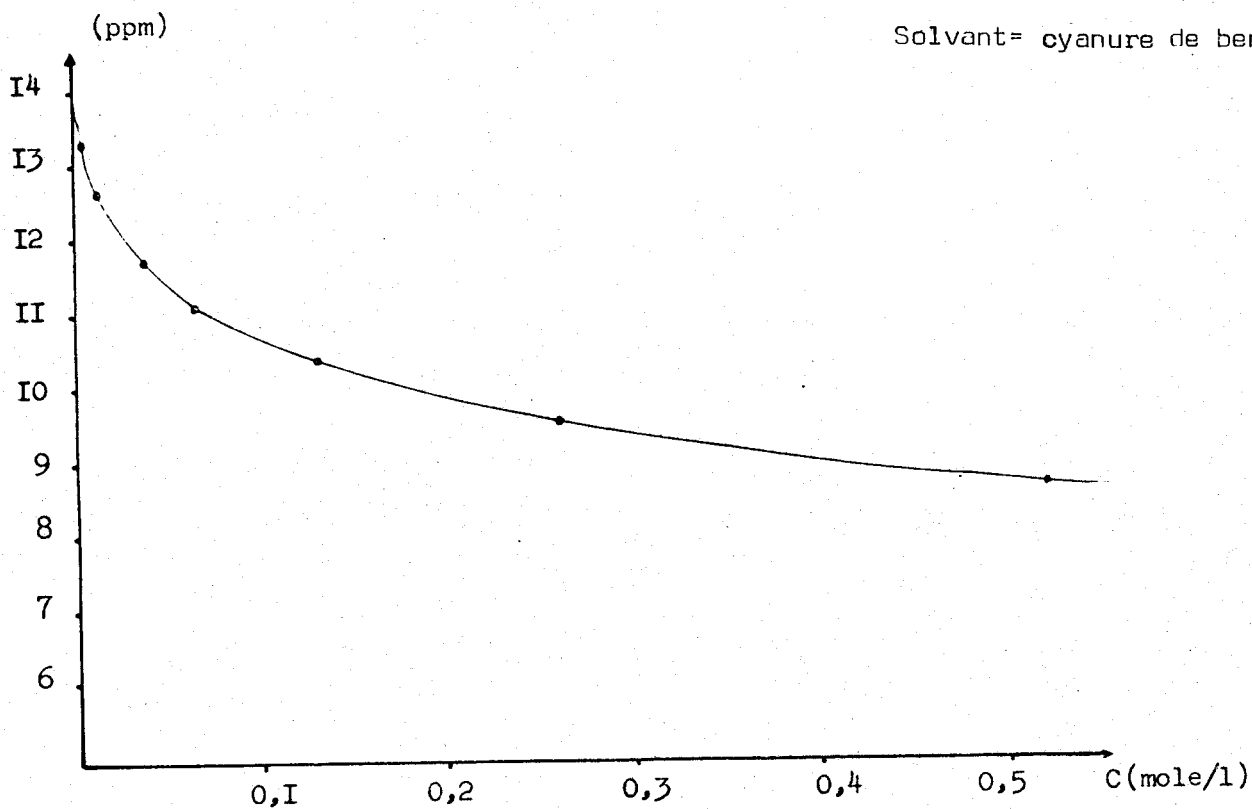
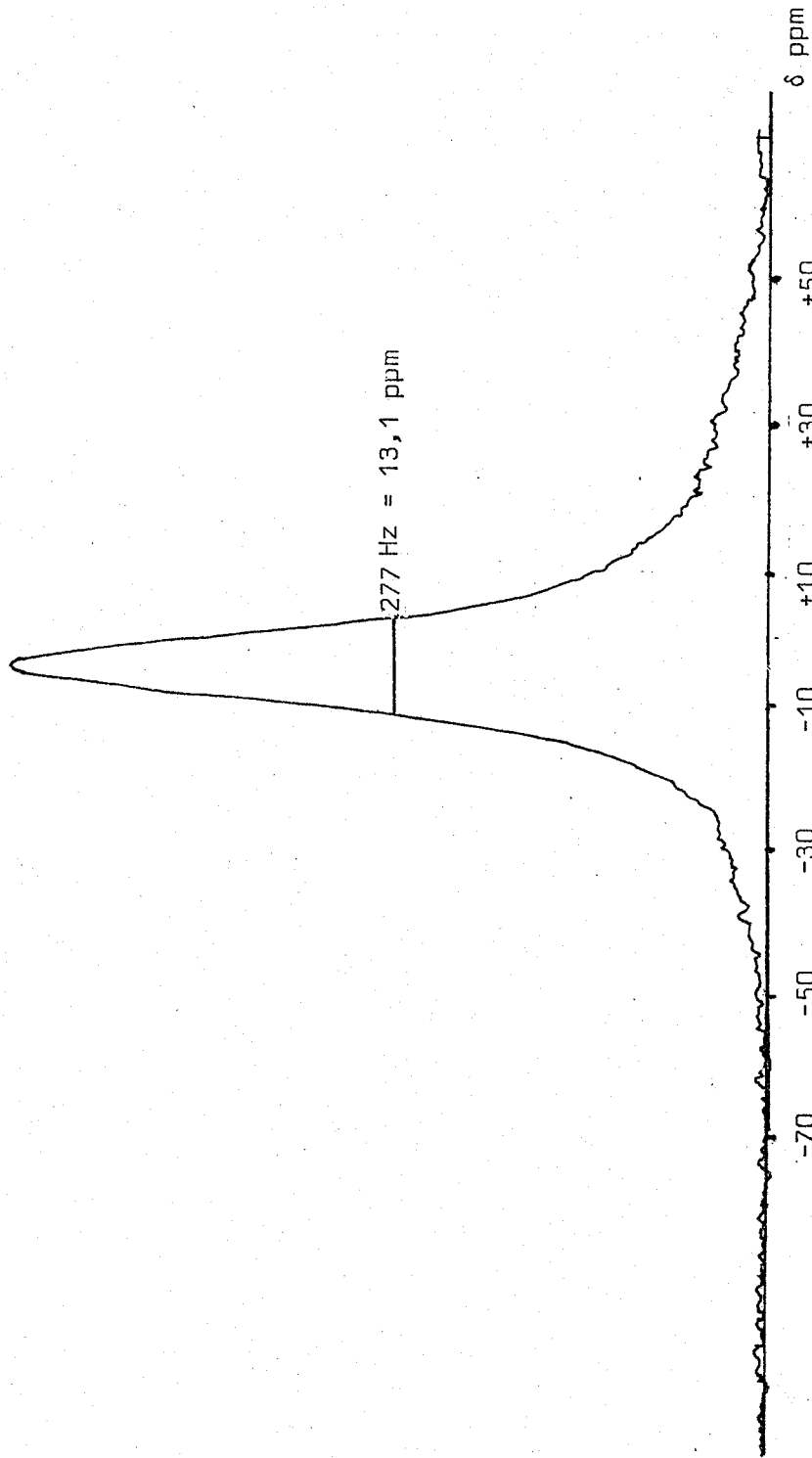


Fig. 8 SPECTRE RMN ^{23}Na du sel $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$
DANS POCl_3



$C_6H_5NO_2$, CH_3NO_2 , C_6H_6 , CCl_4 en présence de P_2NOCl_5 ou $POCl_3$. Au sel ne correspond qu'un signal dont le déplacement en fonction de la concentration est toujours nettement plus fort que celui des signaux de P_2NOCl_5 ou $POCl_3$.

Il est un solvant que nous avons découvert tardivement et qui dissout des quantités relativement importantes de sel. Il s'agit du cyanure de benzyle. La encore on observe un singulet dont le déplacement chimique varie entre 8,75 pour $c = 0,52 \text{ mole l}^{-1}$ et 13,35 pour $8 \times 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$ l'extrapolation à dilution infinie donnant une valeur proche de 14 (Fig 7).

Le fait que le déplacement chimique du singulet correspondant à $NaN(P(O)Cl_2)_2$ est très sensible à la nature du milieu est en accord avec une forme partiellement ionique du sel. Ceci est confirmé par la RMN ^{23}Na . Ainsi dans le nitrobenzène on observe un signal à -5,66 ppm (réf. $NaClO_4$ 3M) mais avec une largeur à mi hauteur de 310 Hz. Dans $POCl_3$ le signal est à -4,6 ppm, la largeur à mi hauteur est de 280 Hz (Fig 8)

Dans le cyanure de benzyle le déplacement est $\delta = 3,69$ ppm. La largeur du pic est 440 Hz à mi hauteur.

B) Spectrométrie IR

Le spectre IR du sel a été obtenu par pastillage avec KBr (fig 9) sur un spectromètre P.E 457. Il présente de fortes analogies avec celui de P_2NOCl_5 . Le tableau 3 compare les fréquences que nous avons trouvées à celles relevées par Clipsham et coll (30) pour P_2NOCl_5 avec leurs attributions.

Le domaine des basses fréquences entre 200 et 650 cm^{-1} a été exploré plus en détail à l'aide d'un spectromètre FT IR Bruker IFS 113 v. Ceci nous a permis de mieux pointer les premières raies. Les valeurs des fréquences ainsi déterminées sont placées entre parenthèses dans le tableau.

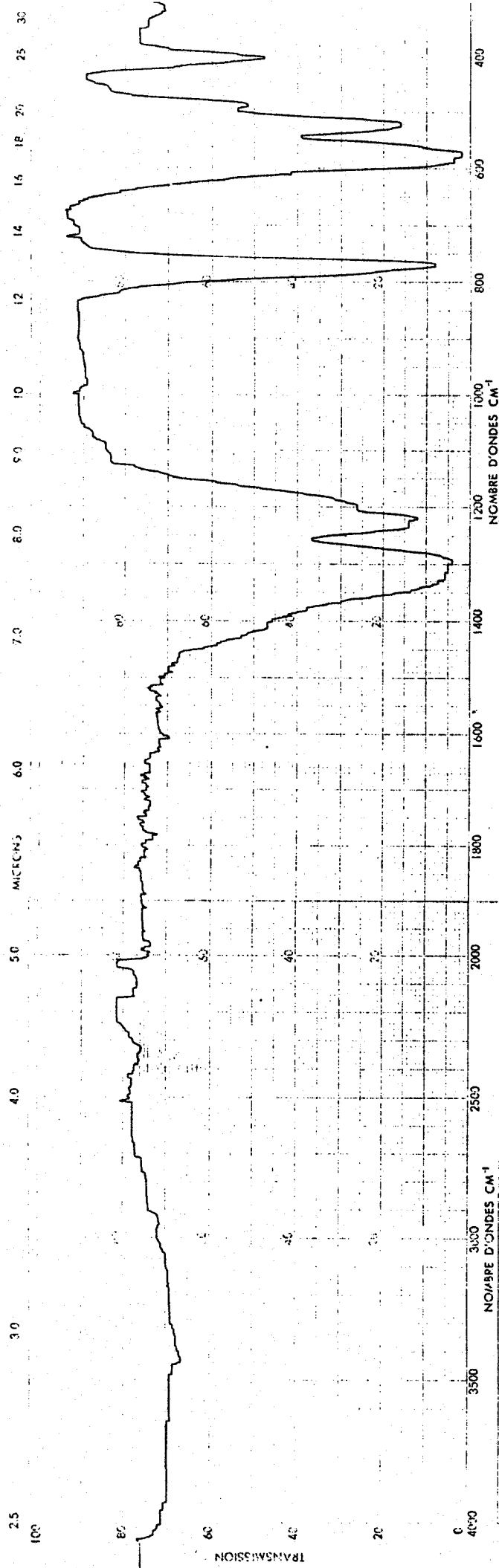


FIGURE 9 : SPECTRE I.R. DU SEL $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$



TABLEAU II

| Ce travail | Clipsham (30) | |
|---------------------------|---------------------------|--|
| $\text{Na N(P(O)Cl}_2)_2$ | P_2NOCl_5 | |
| IR cm^{-1} | IR cm^{-1} | Attribution |
| 400 m (386) | 477 mF | $\nu_s \text{PCl}_3$ |
| 495 m ep | 512 f ep | $\delta\text{P} - \text{N} - \text{P}$ |
| 525 F (514) | 530 m ep | $\nu_s \text{P(O)Cl}_2$ |
| 560 F | 570 m | $\nu_{as} \text{P(O)Cl}_2$ |
| 590 F (572) | 597 TF fine | $\nu_{as} \text{PCl}_3$ |
| 775 F | 615 m ep | $\text{P-N} \begin{matrix} \nu_s \\ \nu_{as} \end{matrix}$ |
| 790 m ep | 772 F large | |
| | 784 f ep | |
| | 974 f large | 1 harmon. PCl_3 |
| 1220 mF | | $\nu\text{P} = \text{O}$ |
| 1270 F large | 1272 m | $\nu\text{P} = \text{N}$ |
| 1380 F | 1360 TF large | |

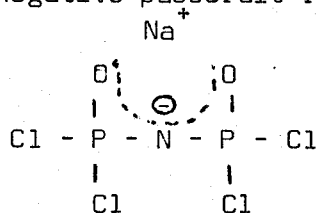
On remarquera la présence des élongations symétriques et antisymétriques de PCl du groupement POCl_2 à 525 cm^{-1} (514) et $560 - 590 \text{ cm}^{-1}$ (572) et par contre l'absence des fréquences 300 cm^{-1} et 974 cm^{-1} attribuées respectivement à δClPCl de PCl_3 (39) à la vibration de valence symétrique de PCl dans PCl_3 et à son 1er harmonique(30).

Les deux raies à 775 et 790 cm^{-1} que Clipsham et coll pointent à 772 et 784 cm^{-1} dans P_2NOCl_5 sont attribuées par ces auteurs à la ν_s et à la ν_{as} du pont P-N-P. J.M. Devynck (40) et P. Legrand (41) ayant étudié le spectre Raman de P_2NOCl_5 à l'état fondu n'observent qu'une raie simple à 788 cm^{-1} qu'ils attribuent à la ν_s du point P-N-P. Ils reportent la ν_{as} à 1318 cm^{-1} .

Cette interprétation doit valoir aussi pour $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$. La raie correspondante se trouve alors dans le massif large compris entre 1270 et 1380 cm^{-1} dans lequel est localisée aussi la $\nu_{\text{P}=\text{N}}$

On remarque cependant que ce massif est centré ici sur 1310 cm^{-1} cela pourrait être dû à un affaiblissement du caractère de double liaison. Le même affaiblissement de multiplicité pourrait expliquer que $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ que Clipsham pointe à 1272 cm^{-1} se trouverait ici à 1220 cm^{-1} .

Ces conclusions sont en accord avec une ionicité partielle. Dans l'anion la charge négative passerait rapidement d'un O sur l'autre



De même que dans des composés covalents analogues il a été démontré (20) (42) que le substituant s'échangeait rapidement entre les oxygènes des groupements phosphoryles. Une telle structure justifie parfaitement l'existence d'un seul signal RMN ^{31}P .

L'hybridation du phosphore (sp^3), de l'azote sp^2 imposent que les atomes O - P - N - P - O soient dans un plan d'où la structure suivante (fig 10)

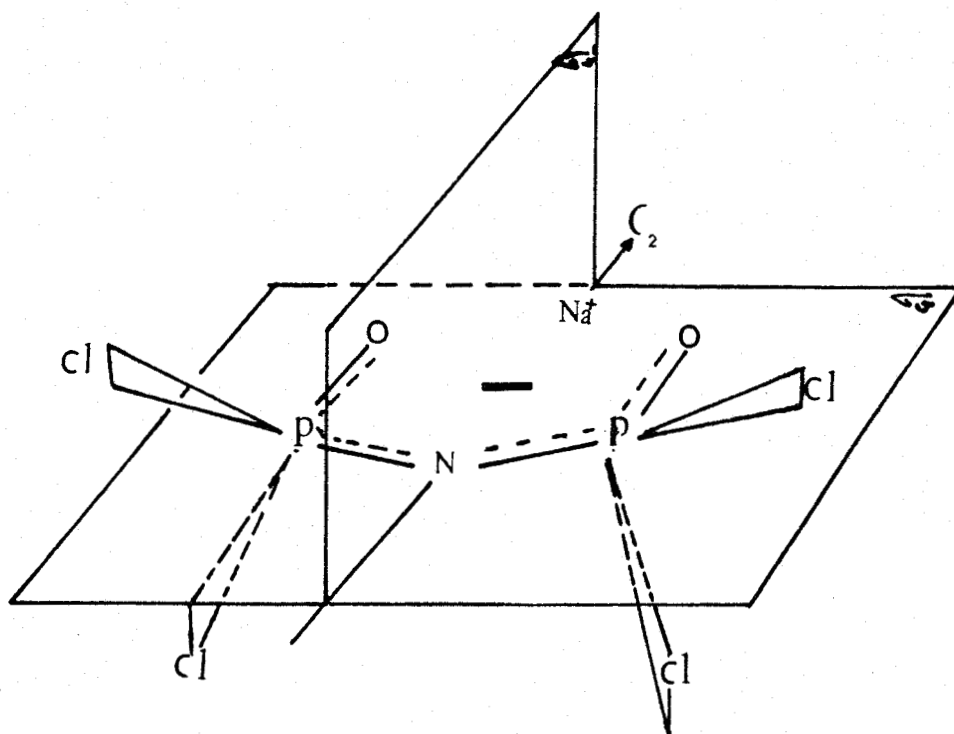


FIGURE IO

Dans ce cas on peut envisager au maximum une symétrie C_{2v} .

Le dénombrement des modes normaux de vibration dans cette hypothèse donne $3n-6=21$ modes répartis suivant :

$$\Gamma_v = 7A_1 (\text{IR,R}) \oplus 4A_2 (\text{R}) \oplus 6B_1 (\text{IR,R}) \oplus 4B_2 (\text{IR,R})$$

Dans ce cas les 4 modes d'espèce A_2 sont actifs uniquement en diffusion Raman.

Si la réalisation du spectre IR ne pose aucun problème particulier d'échantillonnage il n'en est pas de même en diffusion Raman où le composé à l'état pur présente une forte fluorescence qui rend impossible l'obtention d'un spectre satisfaisant. Des essais, sous différents rayonnement excitateurs se sont révélés infructueux.

Des tentatives pour obtenir la substance à l'état cristallin ont également été infructueuses.

II - DONNÉES CONDUCTIMÉTRIQUES

Les données spectroscopiques suggèrent une formulation partiellement ionique pour $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$.

Cette conclusion peut être étayée par des mesures de conductivité.

Mais compte tenu des remarques qui ont été faites à propos de la solubilité du "sel" le choix se trouvait limité. Nous avons dû nous contenter du cyanure de benzyle.

Les mesures ont été réalisées avec une cellule conductimétrique (étanche) munie d'un couvercle à 3 entrées rodées. L'une sert au passage des électrodes une autre à l'introduction de la solution par l'intermédiaire d'une microburette la 3ème au contrôle de température.

La cellule est immergée dans un bain thermostaté à 22° C (Fig. 11). Elle est reliée à un conductimètre Tacussel CD 75 couplé à un enregistreur EPL 1. L'étalonnage est fait suivant la méthode classique. Le solvant -cyanure de benzyle- est distillé deux fois avant utilisation. Le sel est débarrassé des restes de solvant (CH_3NO_2) sous pression réduite à 30° C. On part de 12 ml de solvant pur auquel on ajoute progressivement 3,6 ml d'une solution $\frac{1}{10}$ molaire, par fraction de 0,05 ml.

On obtient ainsi des concentrations comprises entre $4,4 \cdot 10^{-4}$ mole l^{-1} et $2,3 \cdot 10^{-2}$ mole l^{-1} .

La figure 12 représente $\Lambda = f(\sqrt{c})$. Bien que se rapprochant de la

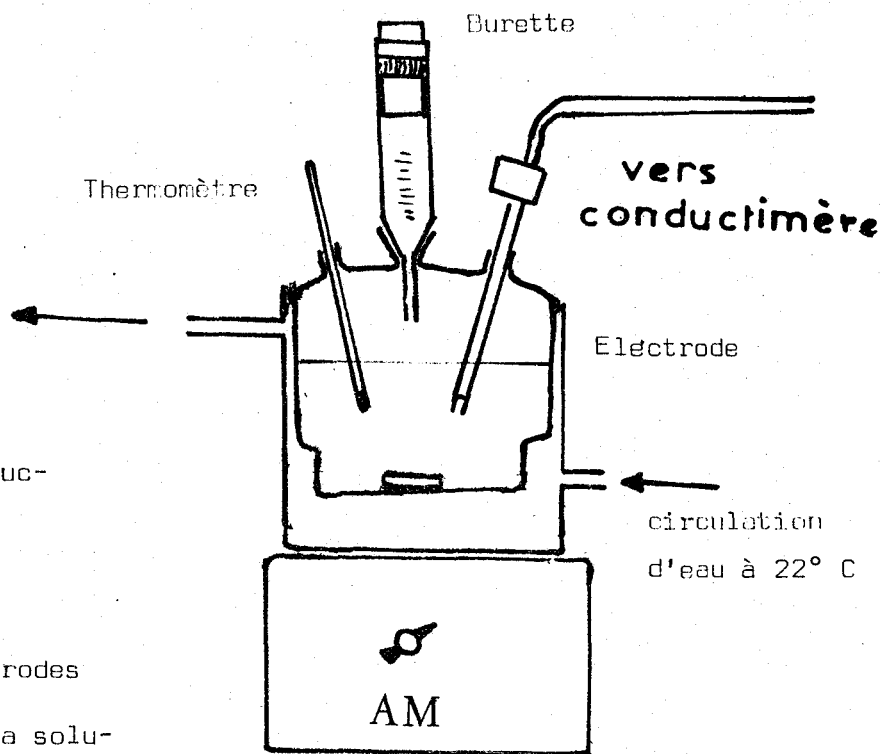


Fig. 11

linéarité la courbe montre que la relation de Kohlrausch ne s'applique pas rigoureusement. Nous avons alors utilisé la loi de dilution d'Ostwald :

$$K' = \frac{\Lambda_c^2}{\Lambda_o(\Lambda_o - \Lambda)} \quad (I)$$

avec K' constante de dissociation apparente. Cette relation peut s'écrire aussi

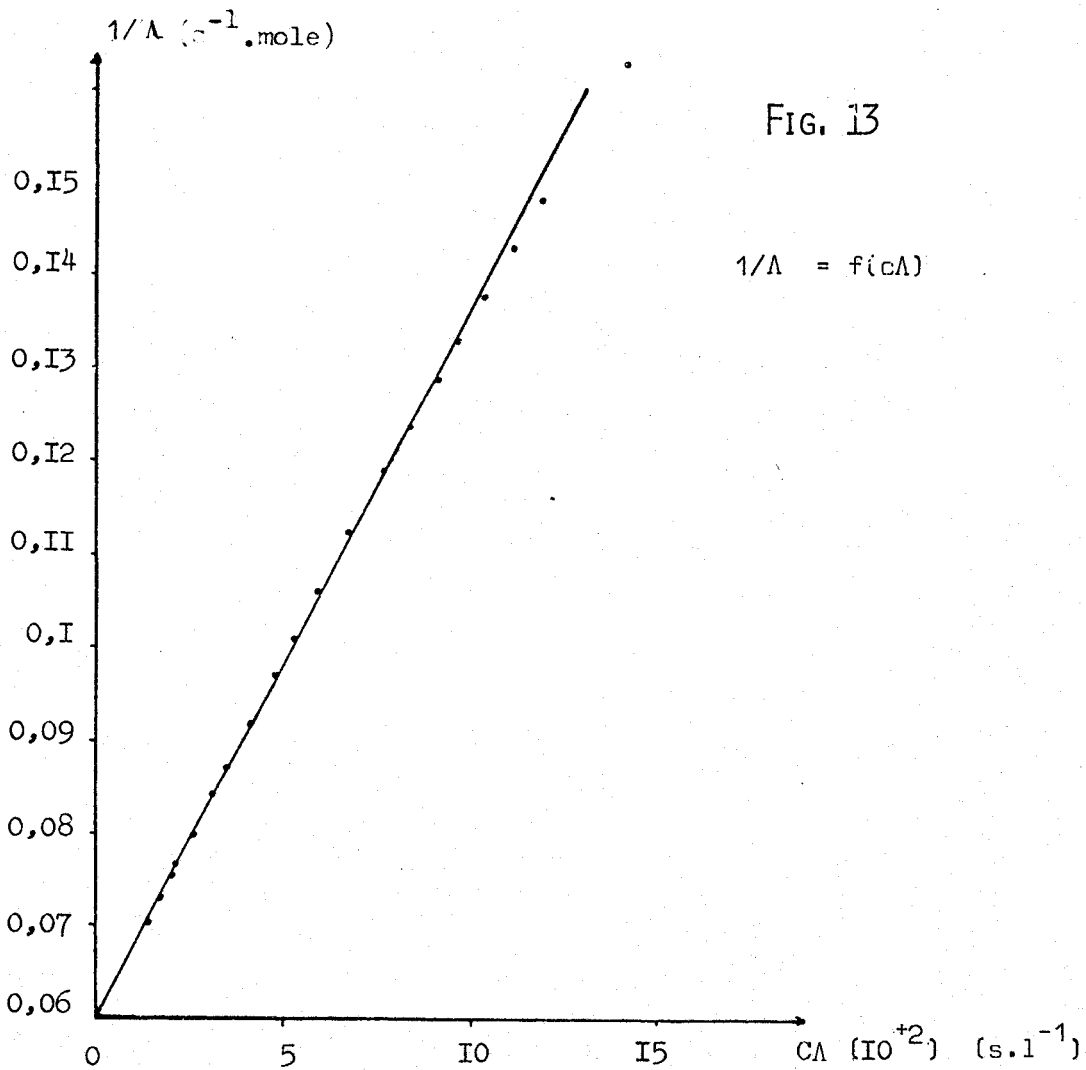
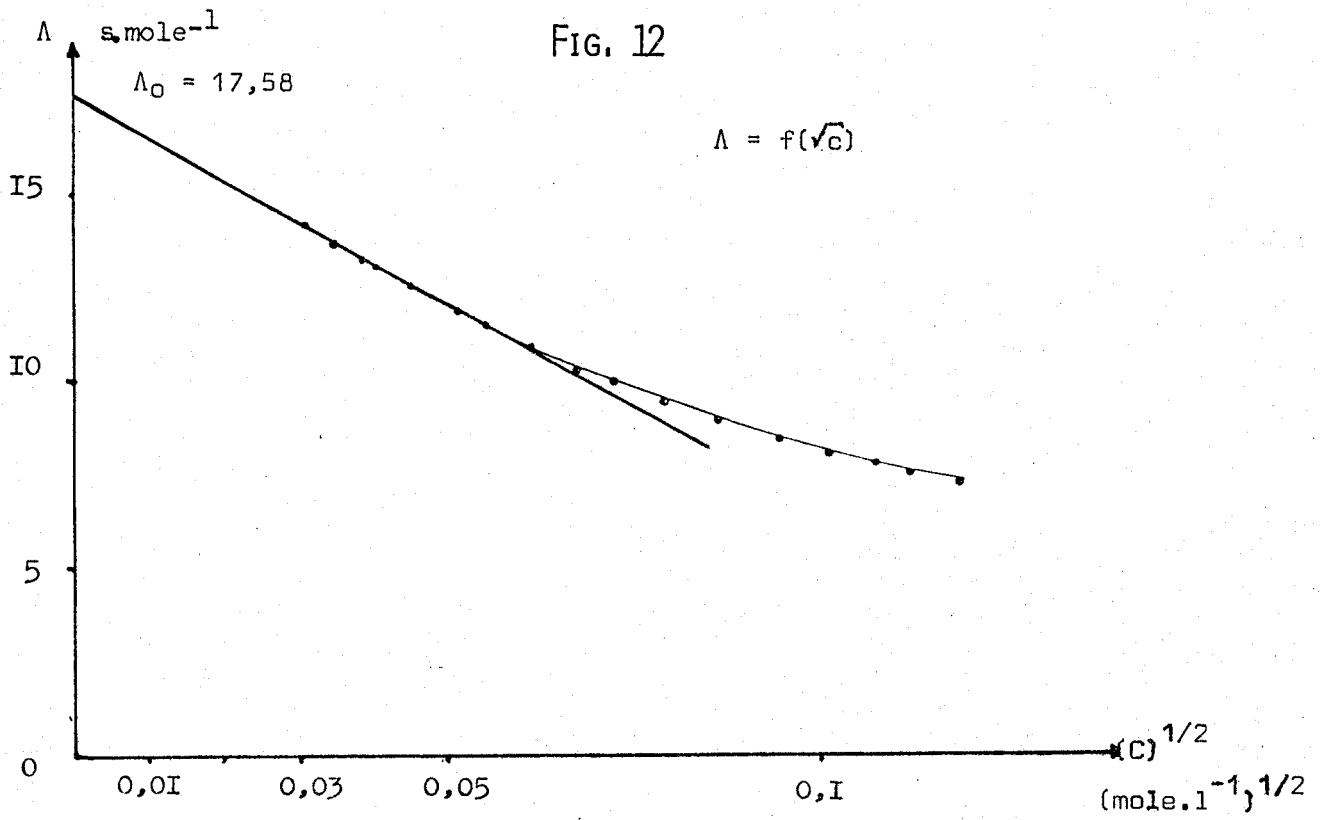
$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_o} + \frac{c\Lambda}{K\Lambda_o^2} \quad (II)$$

La figure 13 représente la relation $\frac{1}{\Lambda} = f(c\Lambda)$ Cette relation est linéaire avec une bonne approximation. Λ_o peut être obtenu par extrapolation de la droite. En utilisant la méthode plus précise des moindres carrés on obtient $\frac{1}{\Lambda_o} = 0,05969$ soit $\Lambda_o = 16,78$

La pente de la droite permet de calculer la valeur de $k' = 4.53.10^{-3}$. Il s'agit donc d'un électrolyte moyen à faible. Du moins apparaît il comme tel dans le cyanure de benzyle dont la constante diélectrique n'est que de $\epsilon = 19$ et la viscosité élevée $\eta = 2,32$ cp

Par comparaison on peut citer des valeurs de conductivité équivalente limite d'électrolytes forts dans des solvants ayant des caractéristiques voisines. Exemple $(C_2H_5)_4NCl$ dans l'acétophénone ($\epsilon = 17,65$ $\eta = 1,62$) $\Lambda_o = 35,2$.

Dans la cyclohexanone ($\epsilon = 15,70$ $\eta = 1,98$) $\Lambda_o = 28$ on peut signaler d'ailleurs que parmi les influences exercées par le solvant c'est la viscosité qui affecte le plus la conductivité.

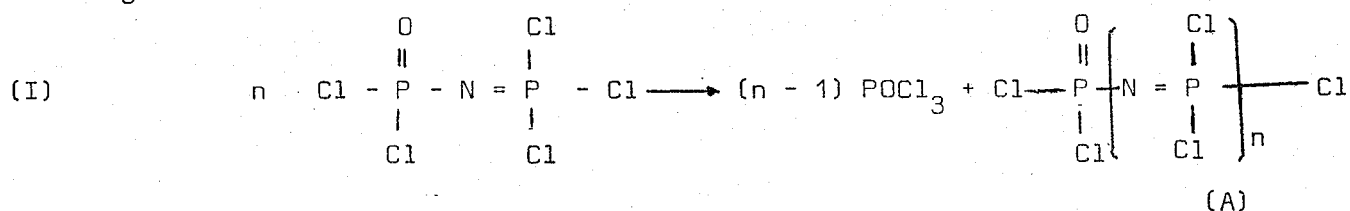


CHAPITRE III

COMPORTEMENT CHIMIQUE DE $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$

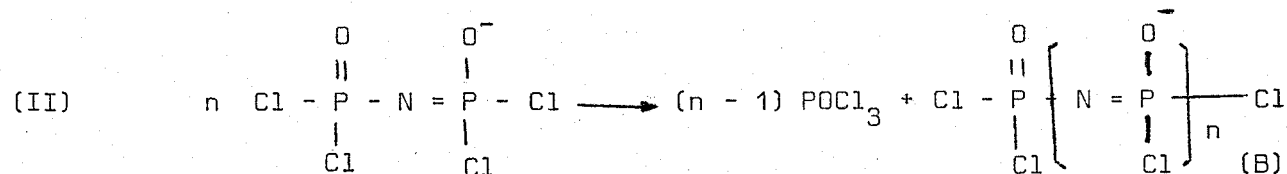
I- THERMOLYSE DE $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ A) THERMOLYSE DE $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$

Par élévation de température P_2NOCl_5 se polycondense avec élimination de POCl_3 suivant



Cette réaction a été envisagée pour la préparation des polychlorophosphazènes par De Jaeger et coll (28).

Il nous a semblé que l'on pouvait attendre une réaction analogue pour $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$



et obtenir des hauts polymères de type ionique.

En fait lorsque l'on chauffe un échantillon de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ on observe un départ de solvant résiduel puis aux alentours de 175° s'amorce une perte rapide qui se ralentit vers 200° pour reprendre vers 400° (Fig. 14)

Comme nous avons pu le montrer par la suite la phase volatile est POCl_3 .

On peut évaluer qu'à 200° la perte correspond approximativement à 0,6 mole POCl_3 par mole $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$. Le degré de condensation n de (B) est alors sensiblement égal à 2,5.

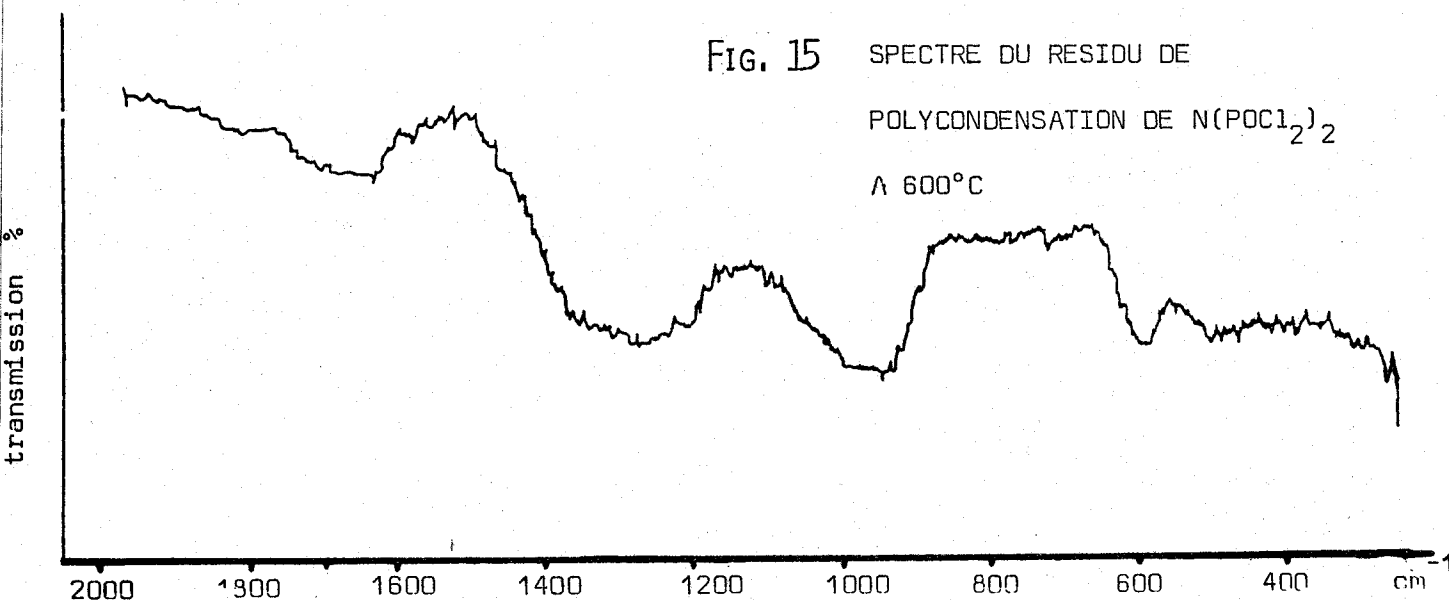
A 340° C on évalue qu'il passe à $n = 3$ puis à $n = 4$ à 400° C. On calcule de même qu'à 620° C en régime de chauffe dynamique (150°/h) il s'élève à $10 > n > 6$. La détermination est évidemment très approximative lorsque n croît.

Nous ne pensons pas que l'allure de la courbe ait une signification particulière. Elle est vraisemblablement liée à l'état physique de l'oligomère formé.

Afin d'identifier la nature de la phase volatile nous avons réalisé la pyrolyse dans un appareil fermé du même type que celui représenté par la figure 2 (Ch. I) sous vide statique en refroidissant le piège par l'azote liquide.

D'autre part un dosage est effectué généralement sur le solide initial et sur le résidu. Ceci permet d'évaluer la composition de la phase volatile par différence et de vérifier les estimations par le bilan pondéral. Les résultats des 3 essais figurent dans le tableau 4. Pour faciliter la comparaison des résultats ceux-ci sont toujours ramenés à 2×10^{-3} atomes P du solide initial donc en fait à 1 millimole de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$.

N.B Le spectre IR du solide obtenu à 600° comporte des raies fortement élargies
Fig. 15



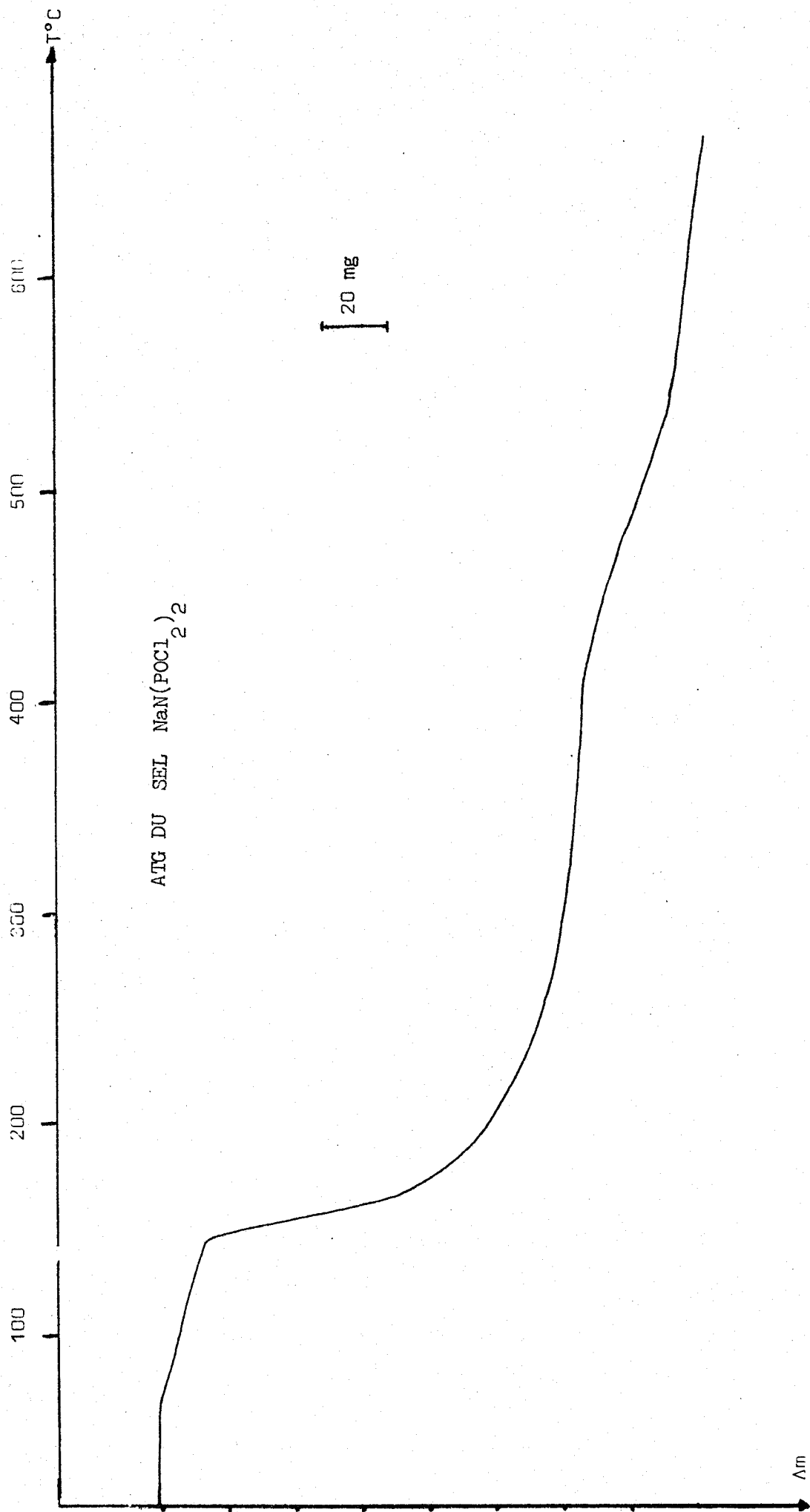


FIG: 14



Tableau 4

Thermolyse sous pression réduite de $\text{Na N}(\text{POCl}_2)_2$
 Résultats ramenés à 2×10^{-3} P initiaux
 Dosages exprimés en at } $\times 10^{-3}$
 ou mole }

| Condition | Masse départ mg | Perte mg | Résidu mg | Dosage départ mole $\times 10^3$ | Dosage résidu mole $\times 10^3$ | Différence | Perte calc. mg | Mole POCl_3 $\times 10^3$ | Degré Condens. | Espèces caractérisés par IR |
|-----------|--------------------|-------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|---------------------|---------------------------------------|----------------|--|
| 4h105° | 309 | 92 | 217 | P : 2 | 1,53 | 0,47 | | | | CH_3NO_2 |
| 4h140° | | | | N : 1,02 | 1,04 | - | 68,9 | | 1,78 | + |
| Vide | | | | Cl : 4,13 | 2,81 | 1,32 | | 0,45 | | POCl_3 |
| Statique | | | | Na : (1) | (1) | - | | | | |
| réf II 37 | | | | CH_3NO_2 0,507 | 0 | 0,507 | $\frac{30,9}{99,8}$ | | | |
| 8h205° | 304 | 109,6 | 194,4 | P : 2 | 1,44 | 0,56 | | | | CH_3NO_2 |
| 7h214° | | | | N : 0,96 | 0,96 | 0 | 81,9 | | 2,3 | + |
| Vide | | | | Cl : 3,97 | 2,40 | 1,57 | | 0,53 | | POCl_3 |
| Statique | | | | Na (1) | (1) | - | | | | |
| réf II 52 | | | | CH_3NO_2 0,541 | 0 | 0,541 | $\frac{33}{114,9}$ | | | |
| 2h 160 | 282 | 128 | 154 | P : 2 | | | | 0,83 | 6,1 | POCl_3 |
| vide | | | | N : 1,07 | non | | | | | (échantillon |
| dynam. | | | | Cl : 4,2 | dosé | | | | | préparé par |
| réf JH | | | | Na : 1,09 | | | | | | P_2NOCl_5 + AcONa sans solvant |

Compte tenu du nombre d'analyses et de l'erreur qu'elles entraînent on voit que Cl de la phase volatile est bien égal à 3 fois le nombre de P. Le départ de POCl_3 est confirmé par spectrométrie IR qui ne révèle que cette espèce en plus du solvant lorsque la préparation a été faite avec un solvant (fig 16)(nous y avons fait allusion au chap. I). Lorsque la pyrolyse est faite sur des quantités très faibles la polycondensation, à une même température semble plus rapide. Ainsi dans le 3ème essai l'expérience a porté sur 200 mg ordre de grandeur utilisé pour les thermogravimétries, alors que dans les essais 1 et 2 nous avons travaillé avec 3 g de produit.

B) THERMOLYSE DE $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ EN PRESENCE DE NITRITE

CARACTERISATION CHIMIQUE DU PONT P - N - P

Heubel et Canis (43) avaient remarqué que les nitrates déflagraient en présence d'amidosulfates lorsqu'on élevait la température en donnant des sulfates et les produits de décomposition de la nitramide.

Ces conclusions avaient été étendues par Heubel et Wartel (44) aux nitrites où une déflagration conduisait aux sulfates et aux produits de décomposition de la nitrosamide. Ils avaient même proposé une méthode de dosage des amidosulfates basée sur ces résultats.

Nous avons nous-même remarqué que lorsqu'on faisait réagir un excès de $\text{NaNO}_2 > 1,5$ mole/mole P_2NOCl_5 et qu'on élevait suffisamment la température on observait une déflagration dont l'importance croissait avec l'excès de NaNO_2 - jusqu'à un rapport $\text{NaNO}_2 / \text{P}_2\text{NOCl}_5 = 5$.

Il semblait donc intéressant de cercher le phénomène de plus près et de voir si la réaction qui avait lieu ne pourrait pas servir à doser chimiquement les ponts PNP.

Une première série d'essais a consisté à étudier à pression ordinaire l'évolution des mélanges nitrite-sel en fonction de la température (thermogravimétrie - vitesse de chauffe $150^\circ/\text{h}$). Nous avons utilisé pour cela des

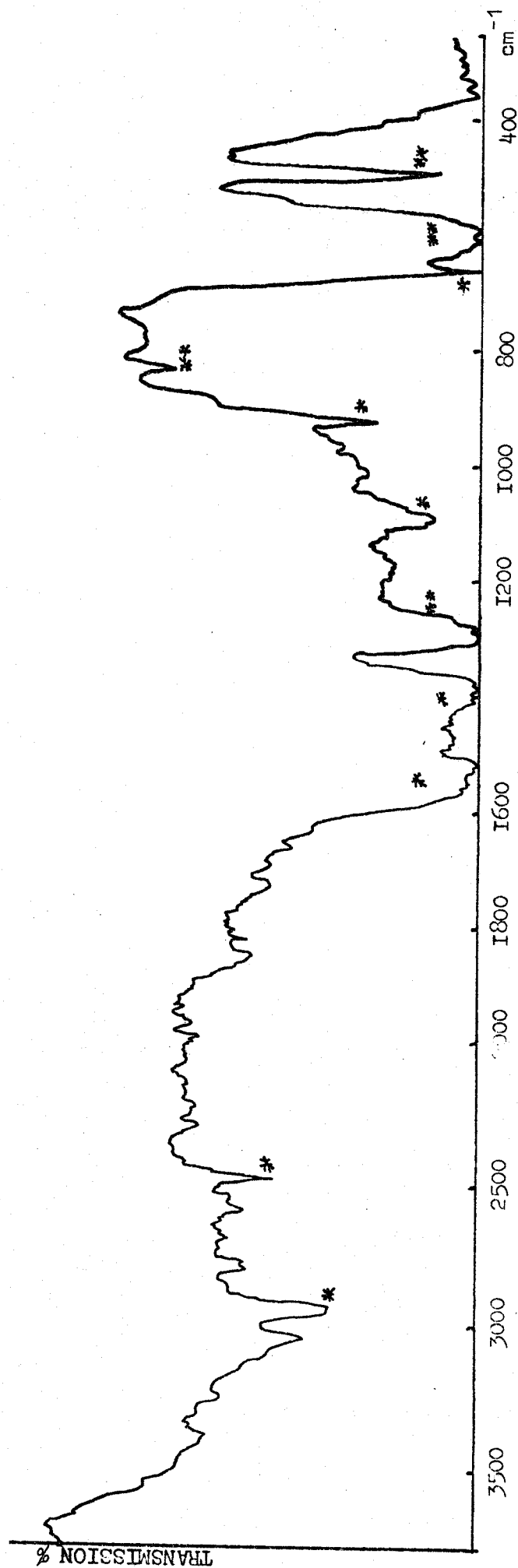


FIG : 16 : SPECTRE I.R. DE LA PHASE VOLATILE
 PIEGEE *H₃C NO₂

**POCl₃



rapports $2,2 < \frac{\text{NaNO}_2}{\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2} = r < 5,3$ Les courbes enregistrées ont même allure générale. On enregistre d'abord la perte du solvant entre 80 et 130° C - puis un pseudo palier jusqu'à 160-170° C suivi d'une perte d'abord rapide puis de plus en plus lente comme dans la réaction de polymérisation du sel seul. A 250°C on observe une déflagration suivie d'une nouvelle perte (Fig 17) $r = 2$.

Les résultats quantitatifs de quatre essais sont regroupés dans le tableau 5. Ils sont toujours ramenés à 2×10^{-3} P initiaux.

TABLEAU 5

Thermolyse des mélanges $\text{NaNO}_2 + \text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$
 Résultats rapportés à 1 millimole $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$

| $\frac{\text{NaNO}_2 \text{ moles}}{\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2 \text{ moles}}$ | 1ère perte (solvant) mg | 2ème perte mg | 3ème perte Déflagr. mg | 4ème perte 280-450° mg |
|---|-------------------------|---------------|------------------------|------------------------|
| 2,2 | 21,2 | 68,4 | 76,9 | 10,2 |
| 3,3 | 20,4 | 84,8 | 69,8 | 38,1 |
| 4,4 | 23,5 | 77,7 | 89,4 | 57 |
| 5,3 | 20,6 | 72,6 | 91,4 | 78 |

La 1ère perte correspond au départ de solvant. La 2ème perte peut être attribuée soit à la substitution nucléophile de 1 ou 2 Cl supplémentaires (perte en NOCl) soit à la polycondensation (perte de POCl_3) soit aux deux phénomènes simultanément.

Les variations de cette 2ème perte ne sont pas importantes et ne vont

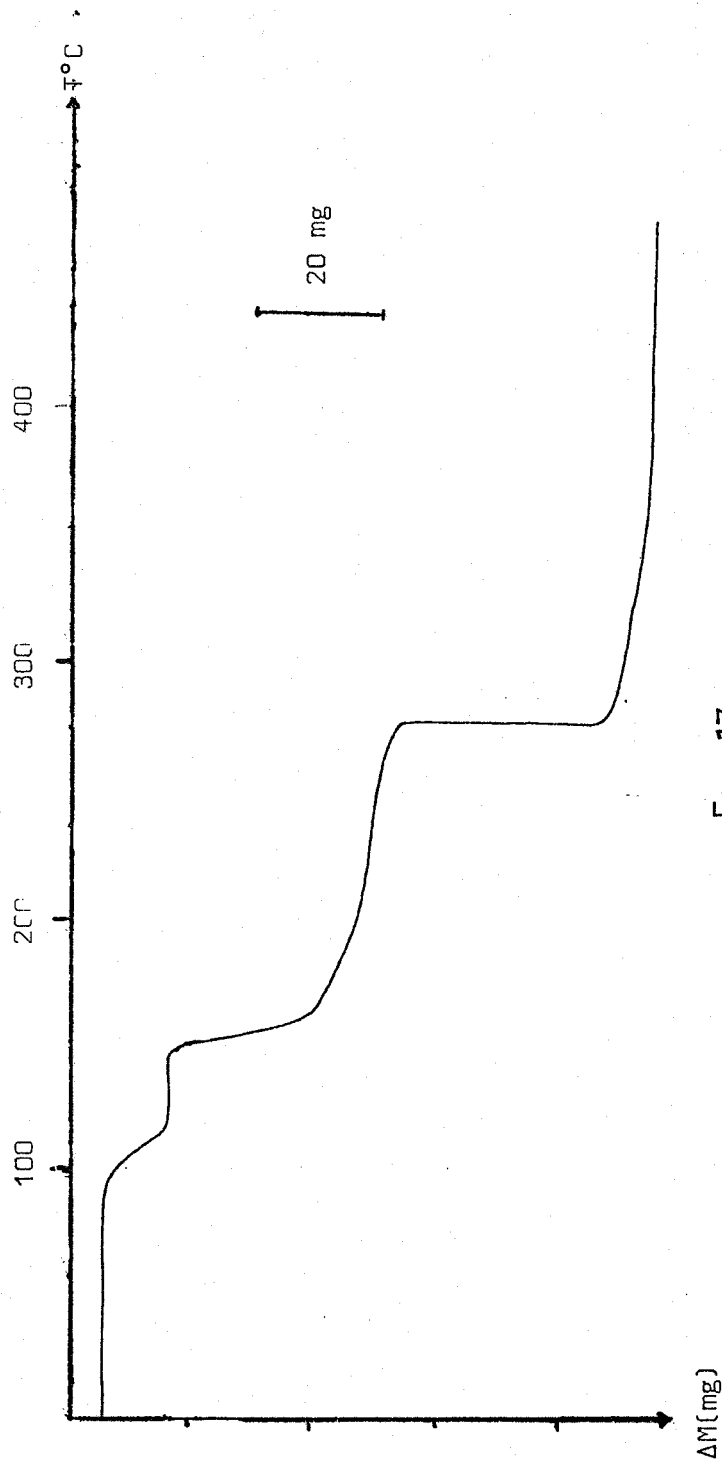


FIG. 17

ATG de : sel $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ + NaNO_2 : 0,1509 g sel = 0,5227 mmole
 0,0759 g de NaNO_2 = 1,1 mmole

pas dans le même sens.

La perte due à la déflagration augmente légèrement avec le rapport $\text{NaNO}_2/\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ et semble tendre vers une limite. La 4ème perte enfin varie linéairement avec la proportion de NaNO_2 . Il nous a semblé qu'elle pouvait correspondre à la substitution nucléophile de Cl restants.

D'autre part le fait que la 3ème perte tend vers une limite et l'analogie avec les travaux cités en tête de paragraphe nous ont suggéré que la déflagration pouvait être due à la rupture du pont $\text{P} - \text{N} = \text{P}$ avec formation d'une espèce transitoire instable $\text{N}(\text{NO})_3$ dont la masse correspond à 104.

En évaluant le nitrite consommé par les 2 réactions (formation de NOCl et de $\text{N}(\text{NO})_3$) on retrouve sensiblement le nitrite ajouté au moins pour des rapports faibles.

Il est difficile, avec des essais thermogravimétriques sur des réactions hétérogènes, faits avec des masses variables d'obtenir un bilan plus correct. Un résultat paraît toutefois certain c'est que la 1ère perte est due à la polycondensation.

Nous avons tenté de vérifier cette conclusion en comparant les résultats ci dessus à ceux d'essais similaires mais faits en deux fois.

Pour cela, on commence par pyrolyser le sel seul, à température croissante jusqu'à environ 200° puis en régime isotherme pendant 2 h.

Après refroidissement on mélange le résidu avec NaNO_2 et on soumet le mélange à une élévation linéaire de la température.

Le tableau 6 ci-dessous résume les résultats obtenus. Ils sont toujours rapportés à 1 millimole $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$.

TABLEAU 6

1ere Partie

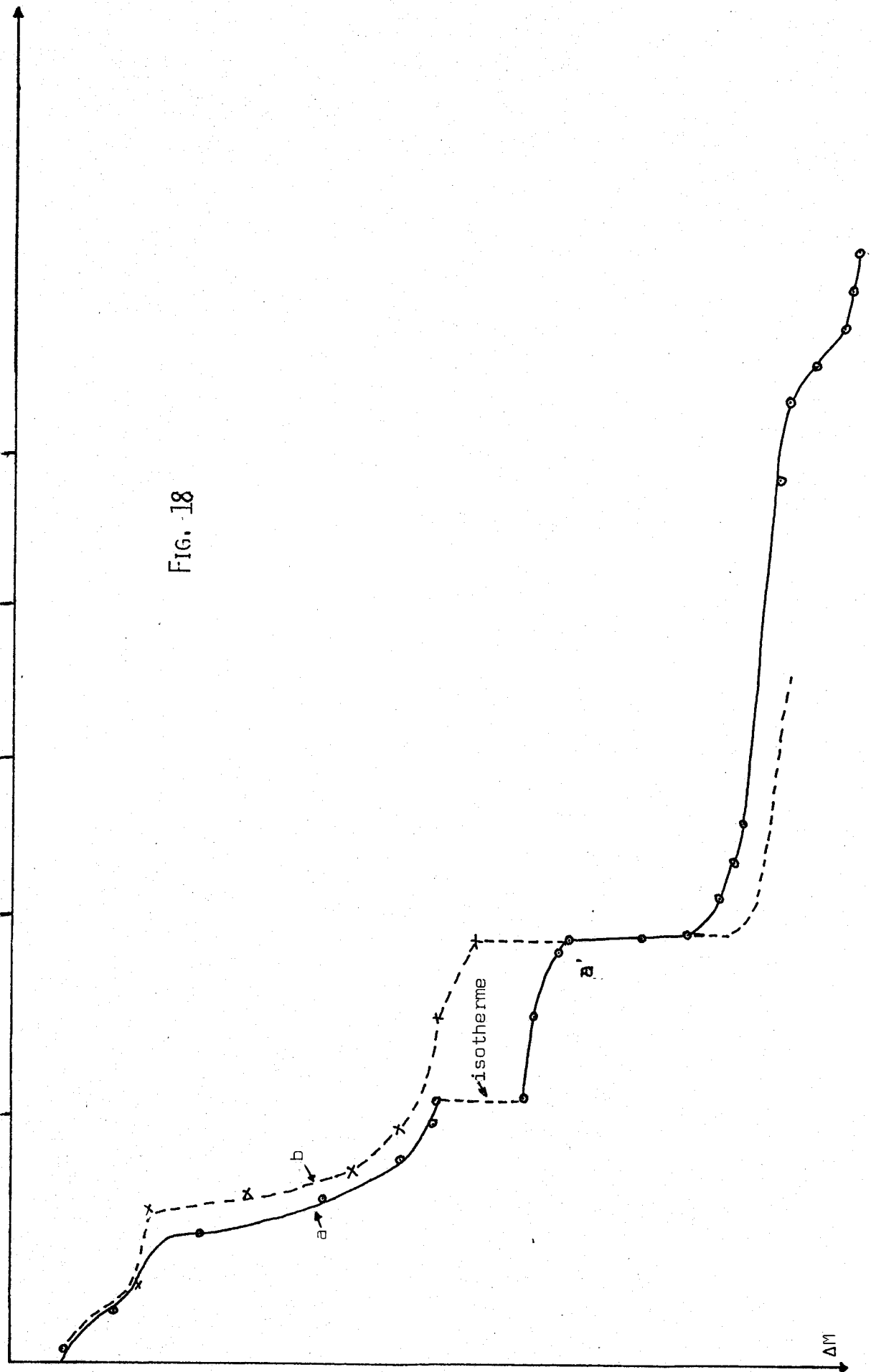
2e partie

| Réf. | Masse Dept mg | Dosage mole. 10 ³ | Masse | Perte mg | Perte éléments mole X 10 ³ | Résidu | Masse mg | Nitrite ⁺ mole 10 ³ | 1e parte mg | Deflagt mg | 3e perte mg |
|------------|------------------|---|---------------|---------------------------------|---|--------|-------------|--|----------------|---------------|----------------|
| I 190° | 293,7 | P = 2 N = 0,984 Cl = 4,02 Na = 1,1 CH ₃ NO ₂ 0,293 | 94 (PO) | 88,2 | 0,46 | 1,54 | 72,6 (PO) | 5,37 | 40 (B) | 87 | 15 |
| | | | 13,8 | 18, | | 0,984 | | | | | |
| | | | 142,7 | 70,2 (A) = POCl ₃ | 2,64 | 94, | | | | | |
| | | | 25,3 | (Résidu pesé 205,5) | 1,1 | 25,3 | | | | | |
| | | | 17,9 293,7 | | | 205,7 | | | | | |
| II 220° | 293,7 | id | id | 100,5 | 0,54 | 1,46 | 68,6 | 1,07 | 7,65 (B') | 37,3 | 28,6 |
| | | | | - 14, | | 0,984 | | | | | |
| | | | | 02,5 (A) = POCl ₃ | 1,62 | 13,8 | | | | | |
| | | | | Résidu pesé | 2,4 | 85,2 | | | | | |
| | | | | | 1,1 | 25,3 | | | | | |
| | | 193,2 II | | 192,9 | | II 2 | | | | | |

BUS LILLE

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

FIG. 18



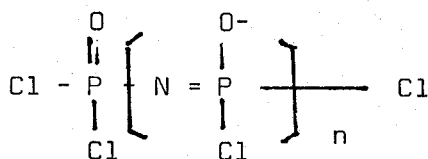
La 1ère partie correspond à la thermolyse de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ seul, le palier de température étant noté dans la 1ère colonne. La perte obtenue par pesée est évaluée, compte tenu de la teneur initiale en solvant, en POCl_3 (colonne 5 - A et A').

La 2ème partie se rapporte à la pyrolyse résidu + nitrite. Le nitrite ajouté - toujours pour 1 m mole de départ figure dans la 9ème colonne.

On peut relever dans ce tableau les points suivants.

Dans le cas II la déflagration consomme, avec les hypothèses avancées $\frac{37,3}{104} \times 3 = 1,07$ mole de nitrite c'est à dire la quantité introduite. Ceci nous conduit à admettre que la 1ère perte est encore POCl_3 (B').

La somme A' + B' permet de calculer le degré de condensation approximatif au moment de la déflagration (n)



En effet à partir de n x moles de sel on forme (n-1)x moles POCl_3 et x moles de polymère de degré n.

Dans le cas II on calcule que n = 2,42.

La dernière perte correspond alors à la polymérisation de la fraction de polymère dont les liaisons n'ont pas été coupées.

Les courbes a et a' de la figure (18) correspondent à cet essai (II₁ et II₂). La courbe b est le rappel à la même échelle de la fig (17).

L'analogie des enregistrements est frappante et confirme que dans la 1ère phase de la pyrolyse on ne perd que POCl_3 et le solvant.

Nous avons voulu affiner ces résultats en recueillant les phases volatiles dans chacune des deux étapes pour les caractériser par spectrométrie IR.

Pour cela nous avons opéré dans le réacteur représenté par la figure 2 chap I. Pour ces essais le mélange est fait dès le début.

Le rapport molaire utilisé est de 6,3 Na NO₂ pour 1 Na N(POCl₂)₂. L'opération est faite sous vide statique. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique et chauffé 25 minutes à 160°C puis 50 minutes à 175° C, le mélange devient pâteux. On condense dans l'azote liquide un solide blanc. L'essai est poursuivi à 200 - 205°. Ce n'est qu'après 6 heures 15 qu'on observe un dépôt bleu dans le piège. L'expérience est arrêtée 1 h 15 plus tard. Elle a donc duré au total 7h30. On réchauffe le piège et recueille la phase gaz dans une cellule IR. Cette phase est constituée essentiellement de N₂O₄, N₂O, POCl₃ et CH₃NO₂ fig 19. Après évaporation de N₂O₄ il reste une phase liquide à température ordinaire qui contient POCl₃ et CH₃NO₂ fig 20. La RMN ³¹P de ce liquide, dissout dans le nitrobenzène donne un singulet large vers -3,6 ppm tout à fait caractéristique de POCl₃ et confirmé par la méthode des ajouts.

Il apparaît donc que dans cette étape on observe essentiellement une perte de solvant et de POCl₃ ce qui confirme la polycondensation. Cependant il apparaît déjà des oxydes d'azote au dessus de 200°.

Après broyage du solide restant et changement du piège on chauffe à nouveau sous vide statique. A 265° C on observe brusquement un dégagement important de vapeurs rousses qui se condensent en donnant un solide bleu intense. On laisse la température monter jusqu'à 302° et l'y maintient pendant 1 heure puis on arrête l'essai.

L'analyse par IR de la fraction volatile montre qu'il s'agit d'un mélange de NO₂ et N₂O fig 21 avec semble-t-il de traces de POCl₃. Bien que la couleur

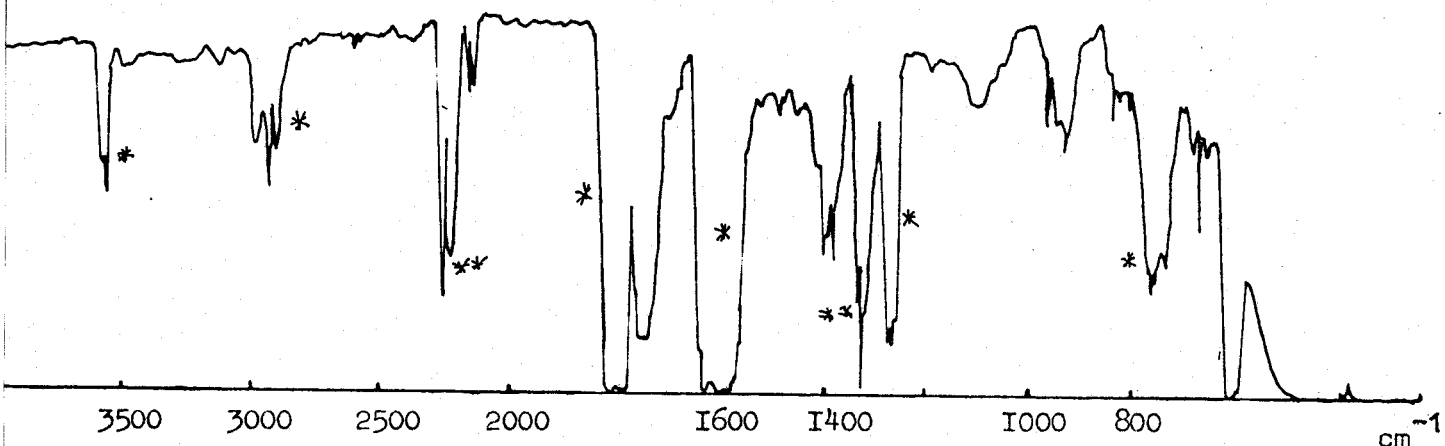


FIGURE 19 : SPECTRE I.R. DE LA PHASE VOLATILE
PIEGEE (GAZ : $N_2O_4 + N_2O$)

x N_2O_4
xx N_2O

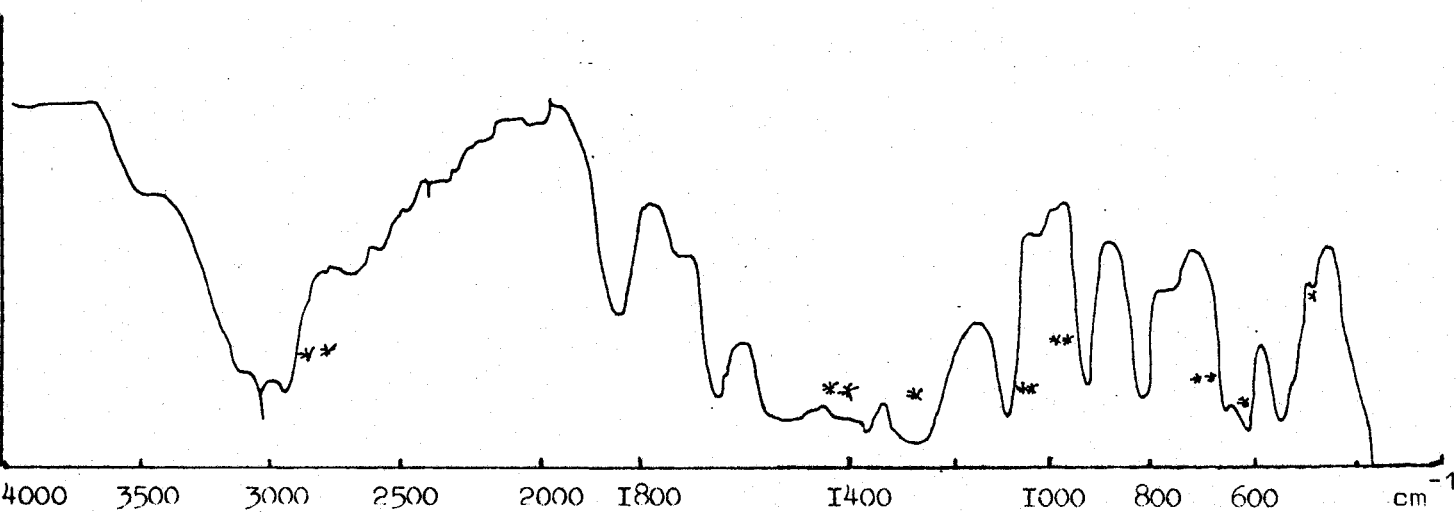


FIGURE 20 : SPECTRE I.R. DE LA PHASE VOLATILE
PIEGEE (LIQUIDE : $POCl_3 + H_3CNO_2$)

x $POCl_3$
xx H_3CNO_2



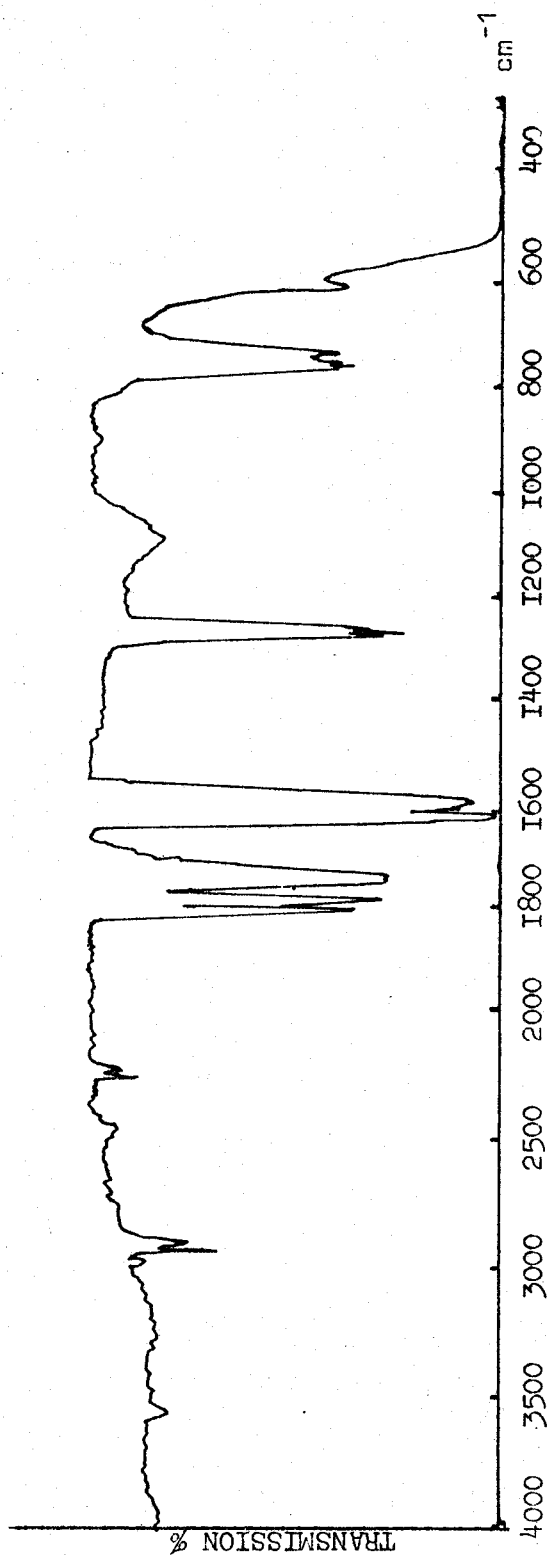


FIGURE 21 : SPECTRE I.R. DE LA PHASE VOLATILE
CONSEQUENCE DE LA DEFLAGRATION.



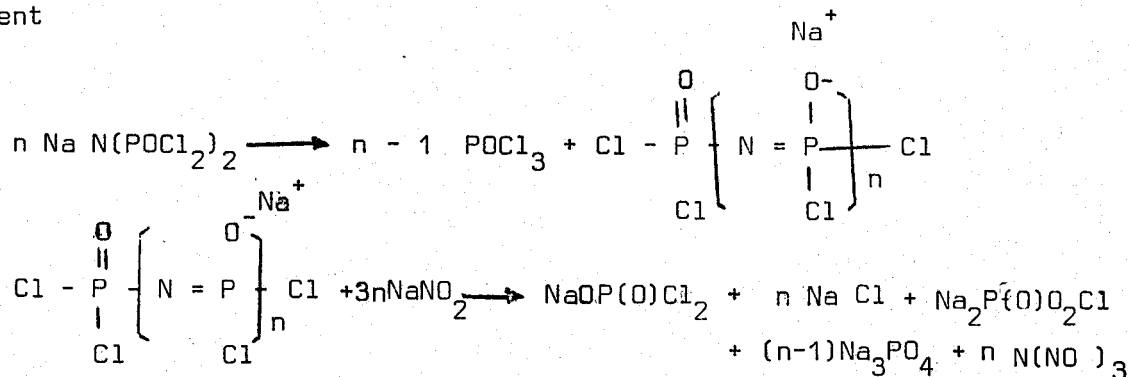
bleue du piège révèle, à froid la présence de N_2O_3 nous n'avons pas pu détecter les absorptions fortes de NO soit 1930 cm^{-1} et 1870 cm^{-1} (46)

Il convient de signaler qu'une fraction du solide se dépose sous forme de poudre très fine dans l'installation (déflagration).

Dans cette étape on ne forme donc pratiquement que des oxydes d'azote. Bien entendu il faut se rappeler que nous n'avons chauffé ici qu'à 300°C .

L'hypothèse d'une molécule instable semble confirmée. Elle se décomposerait en N_2O , NO et NO_2 (N_2O_3) ce qui laisse supposer également la formation d'azote. On peut donc admettre que le remplacement de plus de 1 Cl dans P_2NOCl_5 par O^{2-} est une réaction qui ne se fait pas ou très peu.

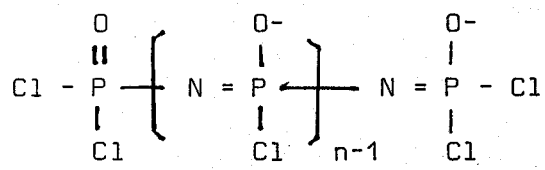
Schématiquement



La déflagration est un signe qualitatif de l'existence d'un pont PNP - les erreurs dues au défaut d'homogénéisation et aux projections sont trop importantes pour pouvoir l'utiliser quantitativement.

En ce qui concerne l'essai 1 on calcule avec la somme A + B que $n = 3,6$. Par ailleurs la perte à la déflagration indique que l'on consomme $2,52 \text{ NaNO}_2$.

La formation de 1 N(NO)_3 par pont implique la fixation de 3 NaO. Cela implique que pour une chaîne



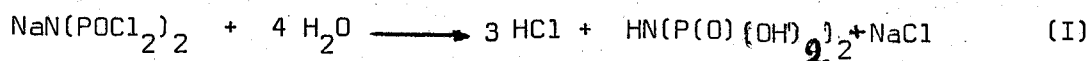
les termes médians donnent $n - 1 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + n - 1 \text{ NaCl}$ l'extrémité $\text{Cl} - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array}$ se transformant en $\text{Cl} - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array} - \text{ONa}$ signalé dans la littérature (45) l'extrémité $\text{P} \begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ \text{Cl} \end{array} - \text{Cl}$ en $\text{Cl} - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{ONa} \end{array} - \text{ONa} + 1 \text{ NaCl}$

Avec un degré de condensation $n = 3,6$, $x = 0,28$. Il suffit d'admettre que $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2 \text{ ONa}$ se transforme en $\text{P}(\text{O})\text{Cl} (\text{ONa})_2$ au dessus de 300° pour justifier la 3ème perte qui vaut 15 mg (calculée $0,28 \times 65,5 = 18,32$). La présence de NaCl , ainsi que de Na_3PO_4 dans le résidu est prouvée par le cliché X.

II- HYDROLYSE DE $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$

L'étude de la réaction de l'eau liquide avec une solution de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ dans le nitromethane a montré que l'hydrolyse était lente et que même si on dissolvait directement $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ dans l'eau, celui ci se transformait avec une vitesse relativement faible en acide imidodiphosphorique (47)

Il nous a semblé, a priori, que $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ devait avoir un comportement semblable et conduire à l'acide imidodiphosphorique suivant :



Nous avons suivi cette réaction par RMN ^{31}P en nous inspirant des mesures faites pour $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ et par potentiométrie de la neutralisation par la soude.

A) RMN ^{31}P

On dissout 0,1813 g de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ dans 2 ml H_2O à 0°C .
Ce qui correspond sensiblement à une concentration de 0,33 mole l^{-1} .

La solution est maintenue à 0°C pendant toute la durée de la mesure le spectre RMN étant enregistré à des intervalles de temps de quelques minutes. Dès la 1ere mesure, faite environ 10 minutes après la mise en solution on observe deux singulets l'un à +3,8 ppm l'autre à +0,2 ppm

Au cours du temps le premier diminue d'intensité au profit du second. La position de ces deux singulets est très proche de celle de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (+4,4) pour le premier et de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$ pour le second (+0,3).

Nous avons donc considéré que $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ était caractérisé par le pic à 3,8 ppm en nous basant aussi sur le fait, -démontré par potentiométrie- que la coupure des liaisons P-Cl était beaucoup moins rapide qu'on ne l'imaginait a priori.

En faisant l'hypothèse qui sera justifiée par la suite, que le produit d'hydrolyse est probablement l'acide imidodiphosphorique c'est à dire comporte 2 P dans la molécule nous avons par intégration des signaux déterminé le pourcentage de chacune des espèces soit A % pour $\text{N}(\text{POCl}_2)_2$ et B % pour $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{OH}))_2$ et calculé la concentration du premier en fonction du temps. Les résultats sont représentés par la courbe de la figure (22)

La transformée logarithmique fig(23) est une droite de pente $-1,4 \times 10^{-2}$. En présence d'un excès d'eau l'hydrolyse de $\text{Na N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ est donc une réaction d'ordre 1 dont la constante de vitesse est $k' = 1,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Cette valeur est sensiblement la moitié de celle trouvée pour $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ ($2,96 \times 10^{-2}$).

B) POTENTIOMETRIE

On fait à 0°C une solution contenant à l'origine 0,0216 moles $\text{NaN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ par litre. On en prélève 50 ml ($1,08 \times 10^{-3}$ mole) que l'on neutralise à 0°C par $\text{NaOH} \frac{\text{N}}{5}$ et 50 ml ($1,08 \times 10^{-3}$ mole) que l'on neutralise à température ambiante après l'avoir maintenue à 20°C pendant 2,25 h.

La courbe correspondant à la neutralisation à 0° (fig 24) est une courbe en dents de scie le pH s'abaissant dès qu'on cesse d'ajouter de la soude. On y détecte cependant une équivalence (partie a) pour environ 6,2 ml $\text{NaOH} \frac{\text{N}}{5}$ soit pour $1,24 \times 10^{-3} \text{ H}^+$. En attendant 12 minutes le pH revient à la valeur 3,4 et la fluctuation des points dans la partie b est due au fait qu'à certains points nous avons attendu plus longtemps pour faire la mesure qu'en d'autres. Entre b_1 et b_2 il s'est écoulé environ 30 minutes - b_2 b_3 correspond à un arrêt de 10 minutes - en b_4 on arrête l'addition et on fait bouillir la solution pendant 20 minutes. Si l'on compare la quantité de H^+ consommée à la première inflexion (6,2 ml = $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ H}^+$) à celle que l'on observe lorsque l'hydrolyse est totale (26,7 ml = $5,34 \cdot 10^{-3} \text{ H}^+$) (Fig 25) on en déduit que la fraction de $\text{NaN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ restant est 77 %.

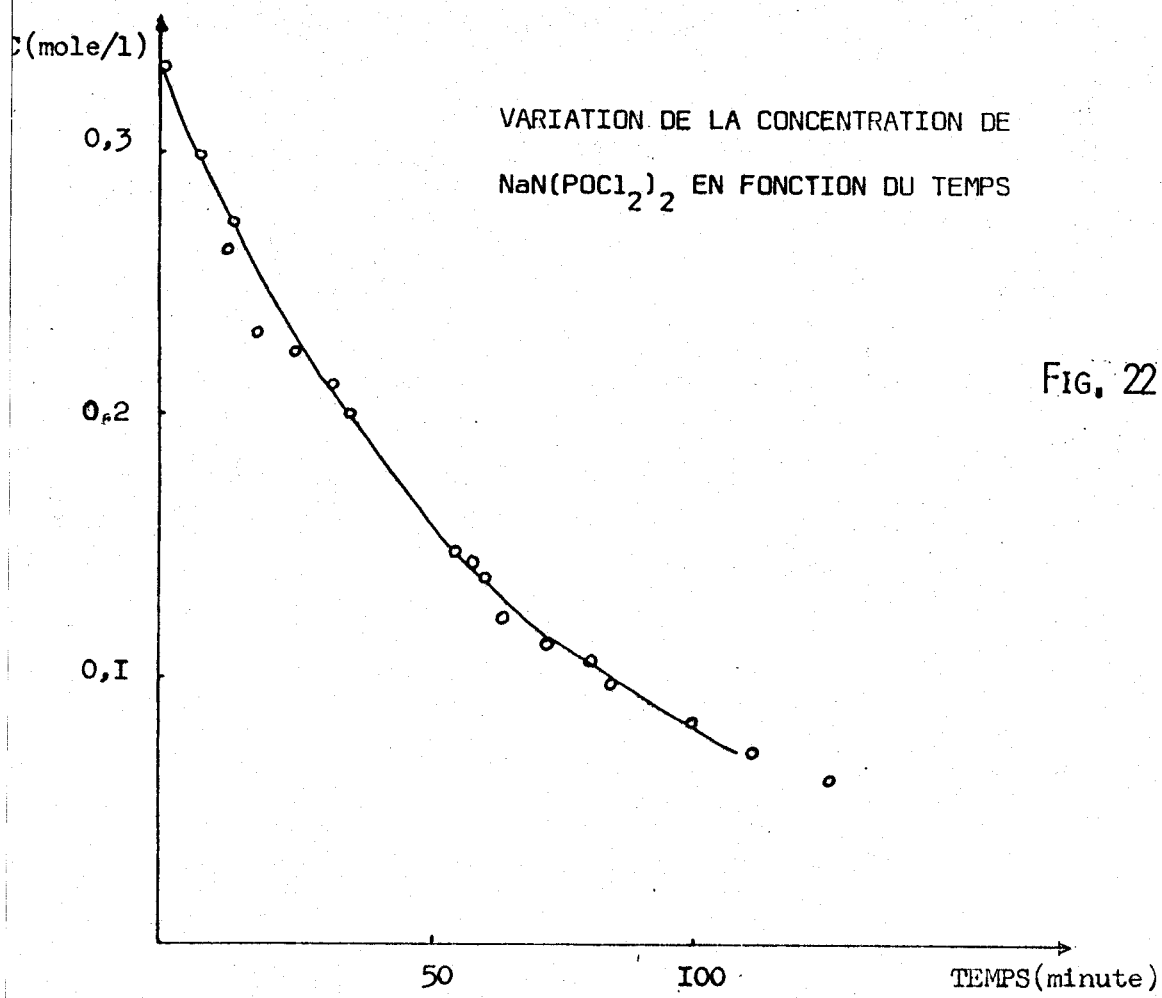


FIG. 22

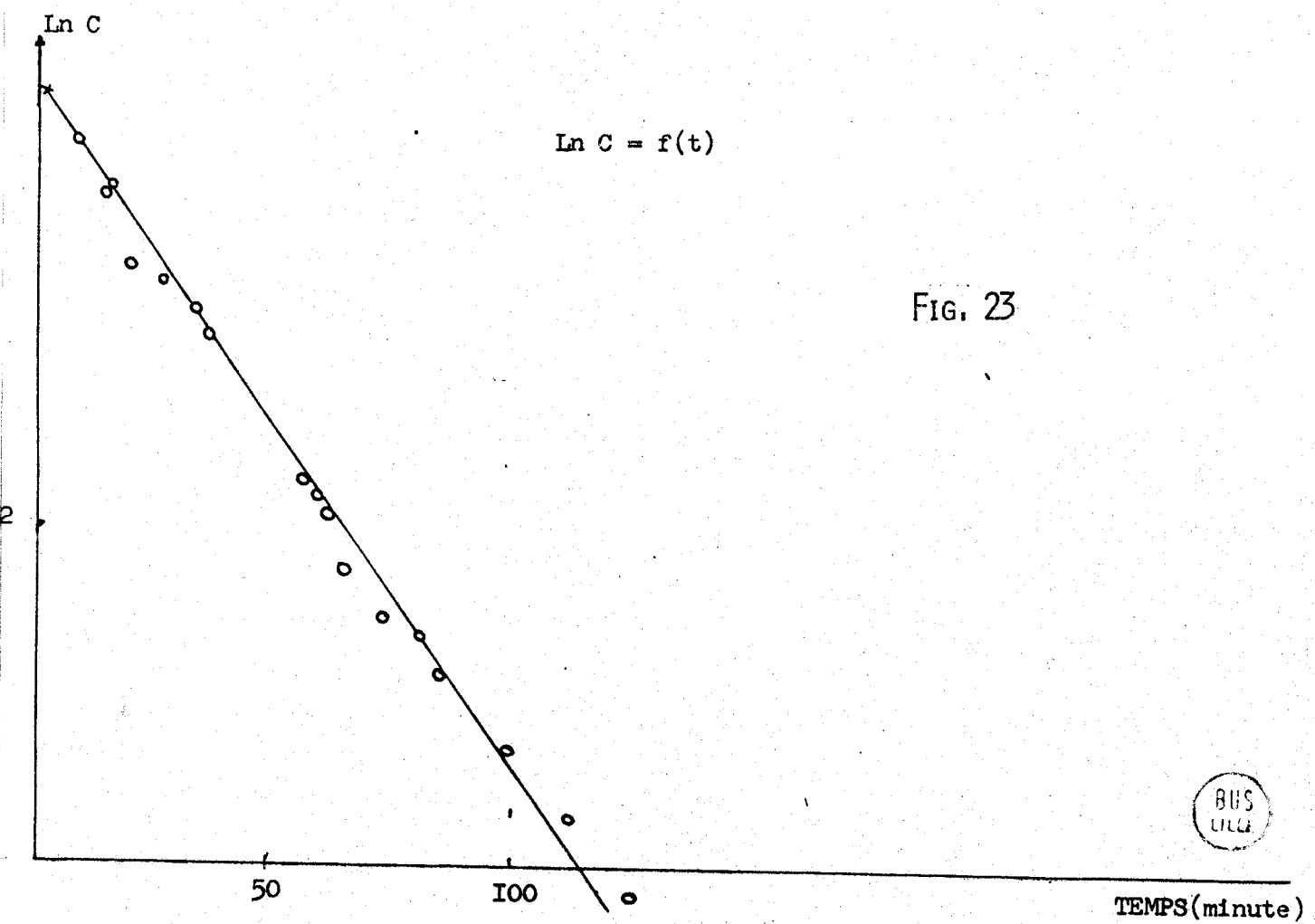


FIG. 23



D'après la figure(22) ceci correspond à un temps d'hydrolyse de 19 minutes parfaitement compatible avec le temps réel écoulé entre la mise en solution et le moment où l'on atteint cette inflexion.

On calcule de même qu'à l'inflexion qui suit b_1 38 minutes se sont écoulées depuis la mise en solution. Nos estimations placent ce point à environ 30 minutes de l'origine.

Ces mesures potentiométriques confirment donc, dans les grandes lignes, la cinétique établie par RMN ^{31}P et montrent que l'acidité forte, liée à la coupure des liaisons PCl n'apparaît que progressivement.

Ceci confirme que le signal à $\delta = +3,8$ ppm doit bien être attribué à $\text{NaN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$.

Après ébullition de la solution en b_4 (Figure 24) la partie C_1 C_2 C_3 représente la fin de la neutralisation lorsque la solution est revenue à température ambiante. Le fait que $\frac{C_1 C_2}{C_2 C_3}$ soit nettement supérieur à 1 montre que l'ébullition, comme on pouvait s'y attendre provoque au moins partiellement la coupure du pont P N P.

La neutralisation de la solution restée à 20°C pendant 2,25 heures (Figure 25) comparée aux valeurs théoriques:

| | 1er saut | 2e saut | 3e saut |
|--------------------------------------|----------|---------|---------|
| Théorie en ml NaOH N/5 pour la prise | 27 | 5,4 | 5,4 |
| Réel en ml NaOH N/5 pour la prise | 26,7 | 5,4 | 5,4 |

montre au contraire que même en milieu acide la coupure de la liaison P - N - P n'a pas lieu et confirme la réaction (I). Les pK des 2 acidités faibles sont

COURBEE DE NEUTRALISATION A 0°C PAR AJOUT DE SOUDE N/5

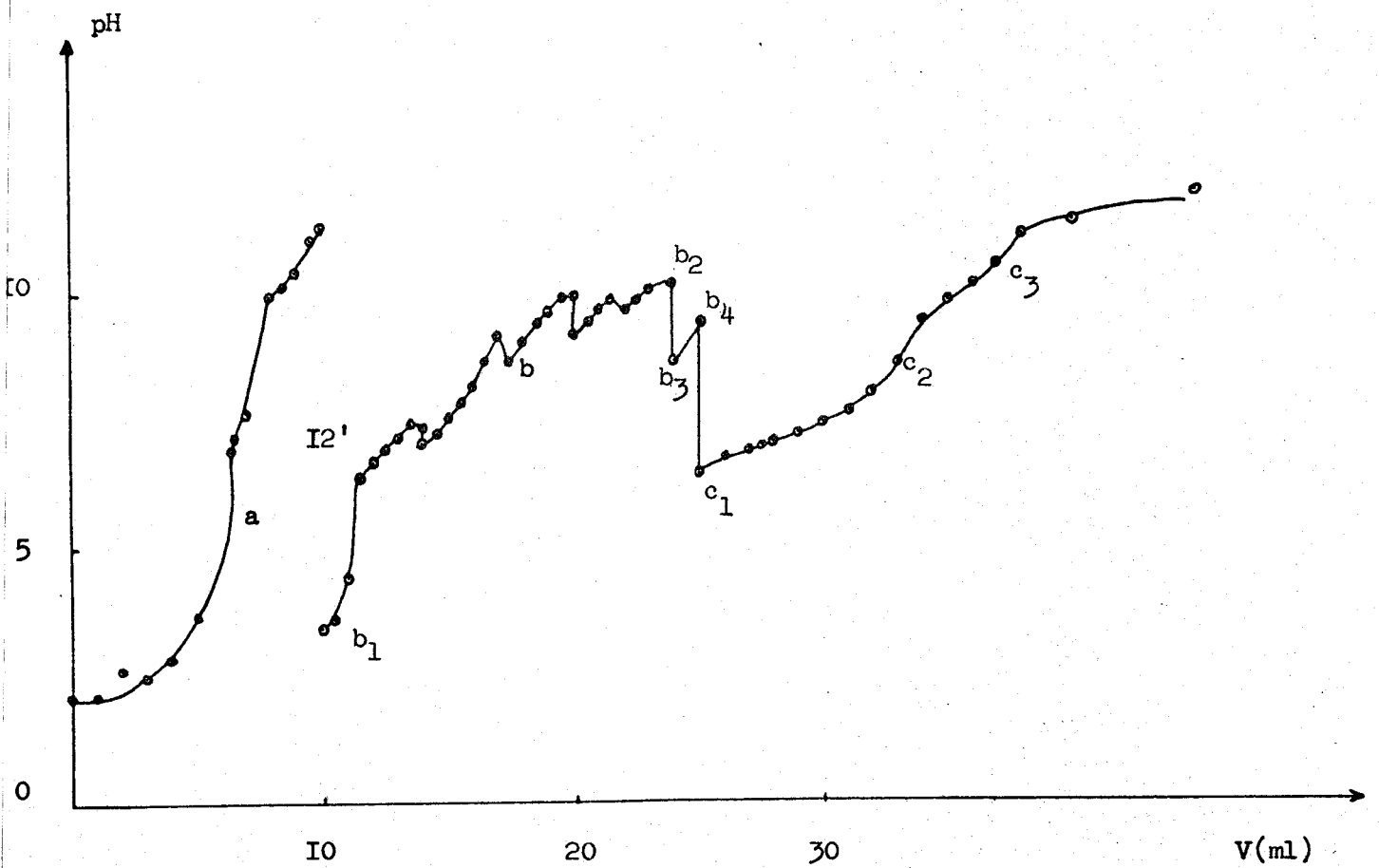


FIG. 24



NEUTRALISATION DE $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$

50 ml solution (0,0216 M)

par $\text{NaOH} \frac{N}{5}$

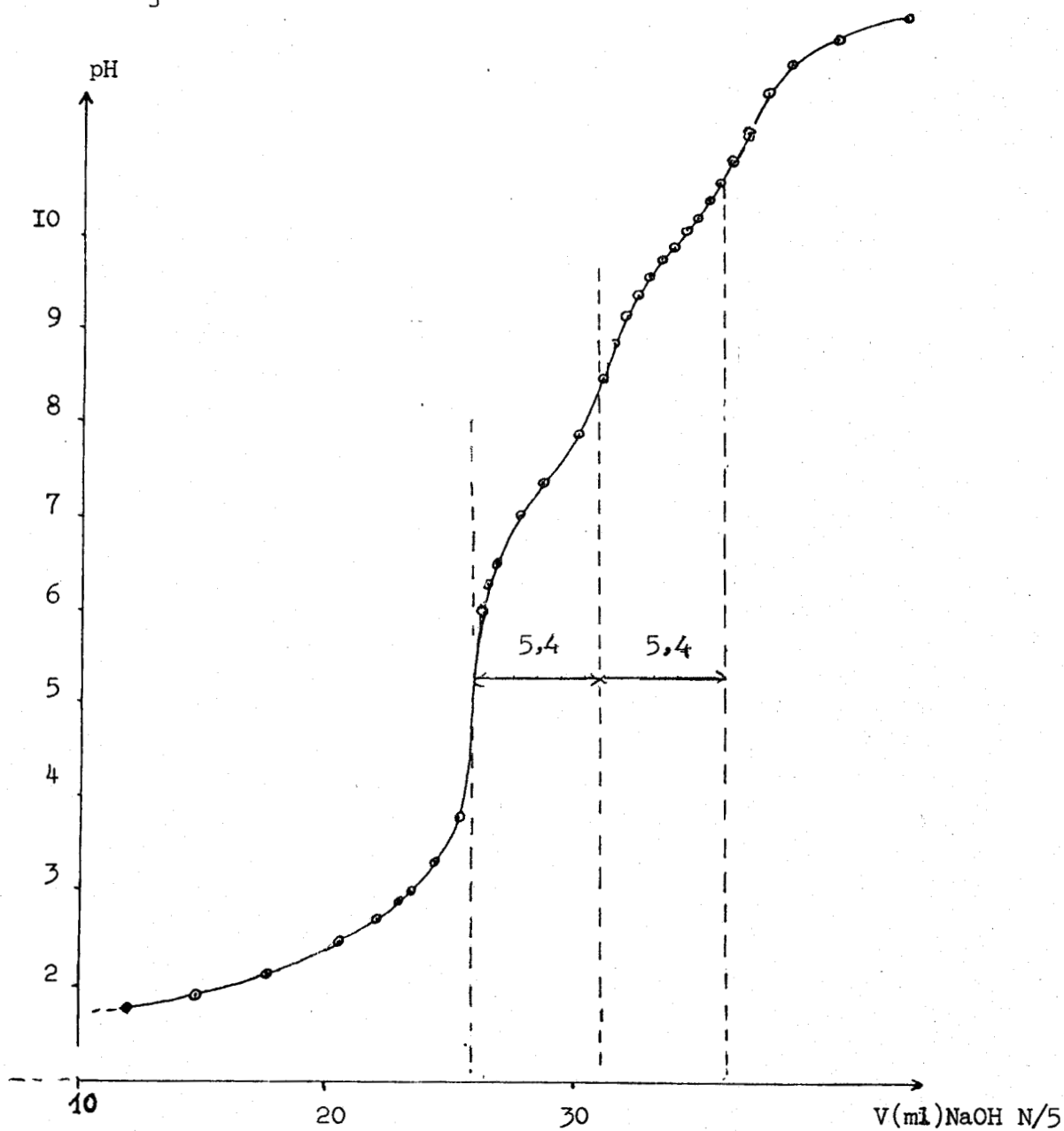


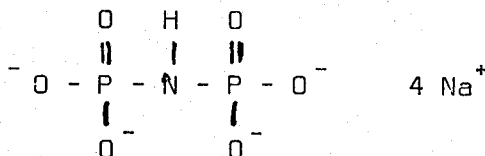
FIG. 2^e



voisins respectivement de 7,2 et 9,8. Nous avons alors refait une deuxième série de mesures avec une solution plus concentrée 0,274 moles $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ par litre. Un contrôle rapide de la cinétique par RMN ^{31}P a confirmé les résultats obtenus précédemment. Mais l'essentiel des essais a consisté à suivre l'évolution des solutions sur des temps allant jusqu'à 1 mois. Ainsi le premier prélèvement de 5 ml de la solution maintenue à 0° C pendant 5 heures a été dilué à 20° C et nous en avons fait le dosage par de la soude N.

Les résultats sont consignés dans le tableau et comparés aux valeurs théoriques, et représentés (fig 26) (Tableau 7 ligne 2)

Après cette opération nous avons fait le spectre RMN ^{31}P de la solution à pH = 12. Celui ci ne comporte qu'un singulet à $\delta = -2,5$ qui correspond à la valeur signalée dans la bibliographie (48) pour l'espèce



Un autre dosage est effectué après 24 h de séjour de la solution à température ambiante sur une prise de 5 ml. Le résultat figure dans le tableau 7 ligne 3.

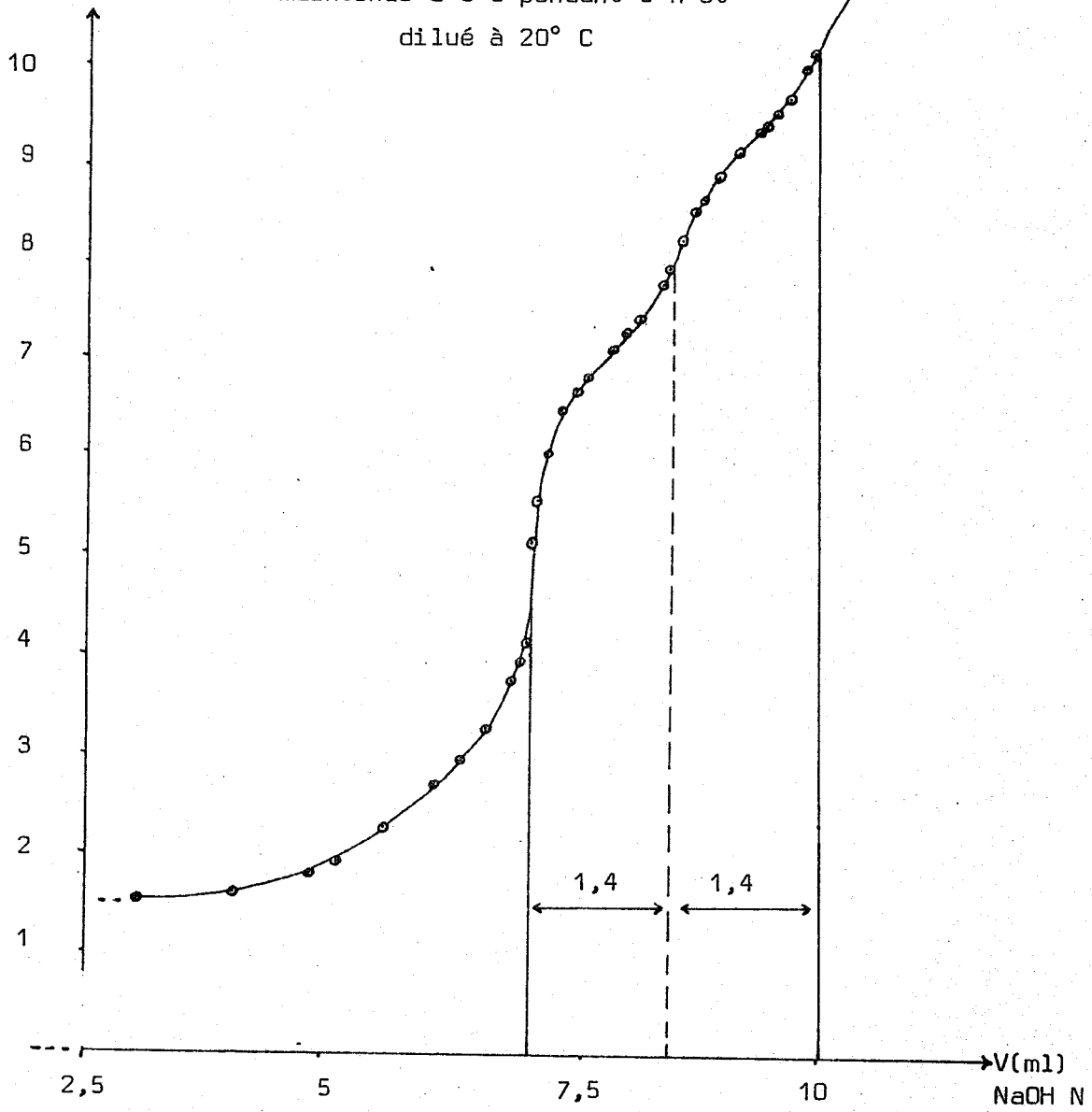
La différence n'est pas significative. D'autre part un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl après cette neutralisation ne révèle pas d'azote ce qui exclut à ce stade la formation de sel d'ammonium et indique que le pont P N P n'est pas coupé après 24 h.

Une autre prise de 5 ml est traitée sous pression réduite (pour éliminer HCl) jusqu'à consistance sirupeuse dans un évaporateur rotatif. Pour éliminer HCl au maximum (on vérifie qu'il se dégage difficilement des bulles de gaz de la masse sirupeuse) on redissout cette masse dans de l'eau et on élimine à nouveau HCl sous vide.

La 1ère inflexion se situe alors à 2,35 ml NaOH N contre 2,74 suivant (I)

FIG. 26

Courbe de neutralisation
avec NaOH N du 1er prélèvement
maintenue à 0°C pendant 5 h et
dilué à 20° C



Les neutralisations suivantes consomment respectivement 1,4 ml de NaOH en accord avec la théorie.

Il semble donc que si l'on forme en majeure partie $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2 + \text{NaCl}$ une fraction que l'on peut évaluer à 15 % donne le sel monosodique.

Le dosage de la même solution initiale (5 ml) est repris après 12 jours, puis après 28 jours tableau lignes 4 et 5 fig. 27a et 27b.

Si l'acide imidodiphosphorique se coupait en milieu acide en $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$ et H_3PO_4 le sel monosodique correspondant devrait donner compte tenu de HCl 3 inflexions Tableau 7 ligne 6. On voit donc que même après 28 jours à température ambiante la coupure n'est pas totale.

Après hydrolyse à l'ébullition en milieu sulfurique on ne peut évidemment doser l'acidité forte. Par contre le dosage des acidités faibles fig. 27c courbe pointillée donne les valeurs théoriques. Après neutralisation le spectre RMN ^{31}P présente un signal à -5,4 ppm ce qui correspond au phosphate trisodique (49)

| | 1ere infl. | 2ème infl. | 3ème infl. |
|---|------------|------------|------------|
| ml. NaOH N théor (r I) | 6,85 | 8,22 | 9,6 |
| 0c-5 h ml. NaOH expé. | 6,95 | 8,35 | 9,75 |
| 24h ml NaOH expé | 6,65 | 8,1 | 9,5 |
| 12 j. ml. NaOH exp | 6,3 | 8 | 9,5 |
| 28 j. ml. NaOH exp | 6,15 | 8,25 | 9,5 |
| ml. NaOH N Théor. pour une coupure totale | 5,48 | 8,22 | 9,59 |

Tableau 7

DOSAGE DE LA SOLUTION INITIALE (5 ml)
REPRISE 12 JOURS APRES (COURBE a). ET
28 JOURS APRES (COURBE b)

LA COURBE c CORRESPOND AU DOSAGE
APRES HYDROLYSE A L'EBULLITION
EN MILIEU SULFURIQUE

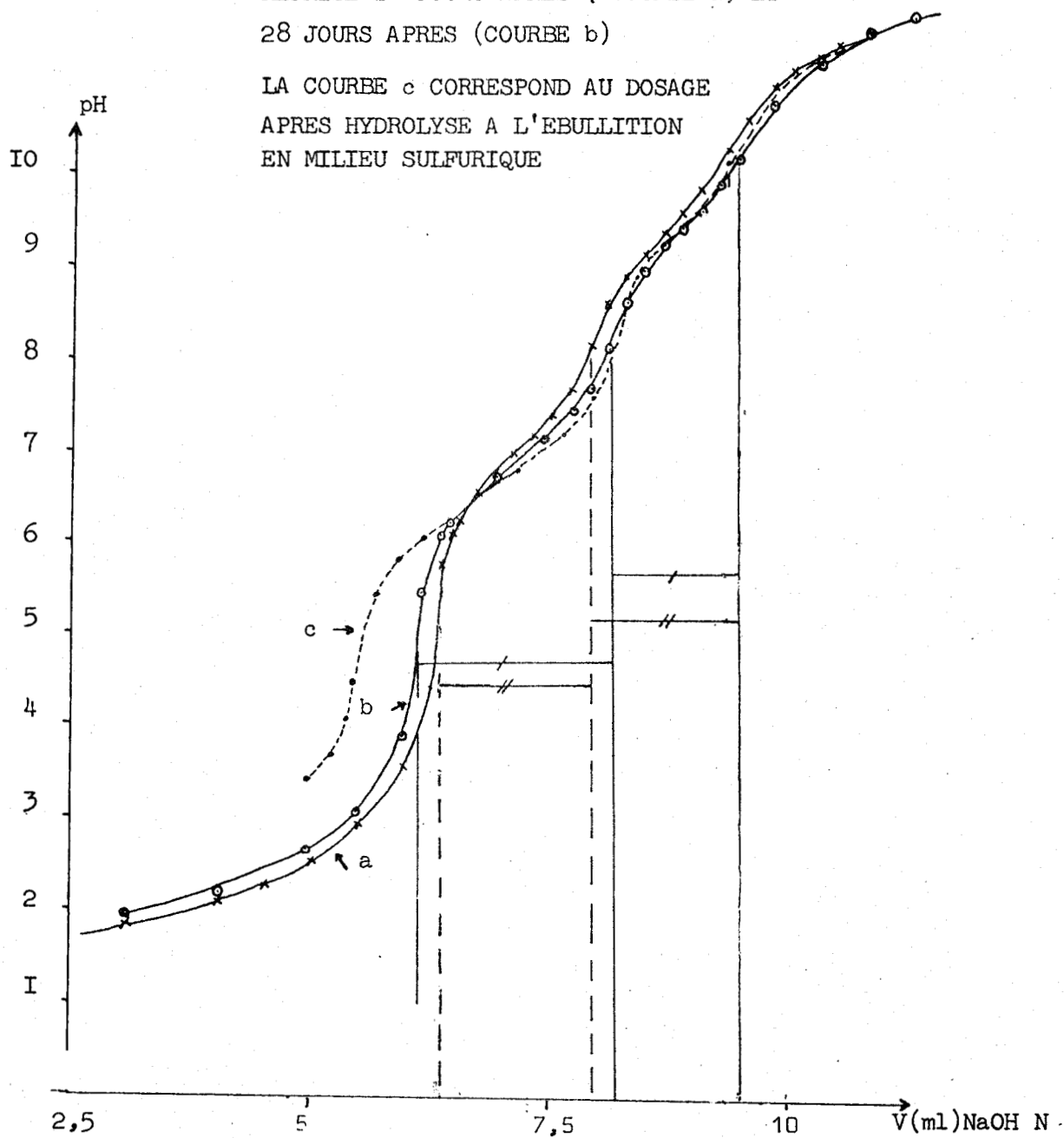
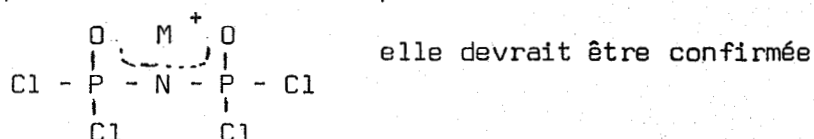


FIG. 27

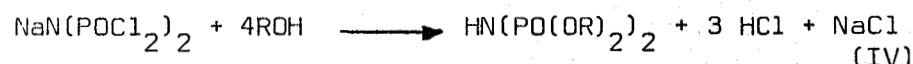
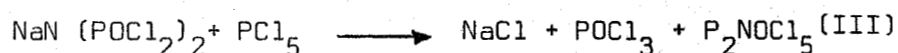
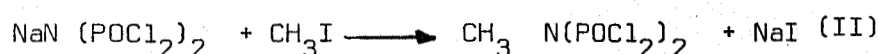


III - REACTION AVEC HCL, CH₃I, PCL₅ ET ROH

Si les composés que nous avons isolés en particulier le sel de sodium ont bien une structure



par les réactions suivantes :



qui constituent autant de passages simples à des composés parfaitement connus.

I) Action de HCl - Les essais réalisés en faisant passer à température ordinaire HCl gaz à travers un lit de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ ont conduit à des réactions incomplètes le produit devenant pâteux, même si nous avons pu caractériser $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ par dissolution dans CCl_4 . Les essais ont alors été repris en faisant passer HCl gaz dilué par de l'azote à travers une suspension de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ dans CCl_4 à -10°C pendant 3 heures puis en laissant revenir à température ambiante sous courant d'azote sec.

Après filtration, et évaporation partielle du solvant, on caractérise dans le filtrat par RMN du ^{31}P $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ par un singulet $\delta = +0,45$ ppm alors que dans le spectre ^1H on voit un seul signal à $+16,2$. Ces données sont en bon accord avec celles de Riesel et Coll(21) et concernant $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ ($\delta = +0,5$ pour ^{31}P $\delta = 15,69$ pour ^1H). Après évaporation totale du solvant il reste un solide. Le dosage s'accorde avec la formation de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ P = 24,61 % (Th 24,6) N = 5,89 % (Th = 5,55) Cl 55,24 % (Th 56,34).

Le spectre de masse confirme ces résultats ($M^+ = 3 \%$, $M^+ + 1 = 50,6 \%$ le 100 % correspond au fragment $M^+ - Cl$). Le rendement de transformation est de 86 %. Par ailleurs le solide retenu sur le filtre ne contient plus de phosphore mais est constitué surtout de NaCl caractérisé par son spectre X. En traitant $Pb^{++} \left\{ \left[N(P(O)Cl_2)_2 \right]^- \right\}_2$ par HCl à température ordinaire on caractérise aussi $HN(POCl_2)_2$.

II) Action de CH_3I ou $CH_3CF_3SO_3$:

Nous avons fait réagir soit CH_3I en présence de nitrate d'argent soit $CH_3CF_3SO_3$ sur une suspension de 0,005 à 0,01 moles de $NaN(POCl_2)_2$ soit dans le nitrométhane soit dans le n hexane (100 - 150 ml) à reflux sous agitation pendant 24 à 48 heures.

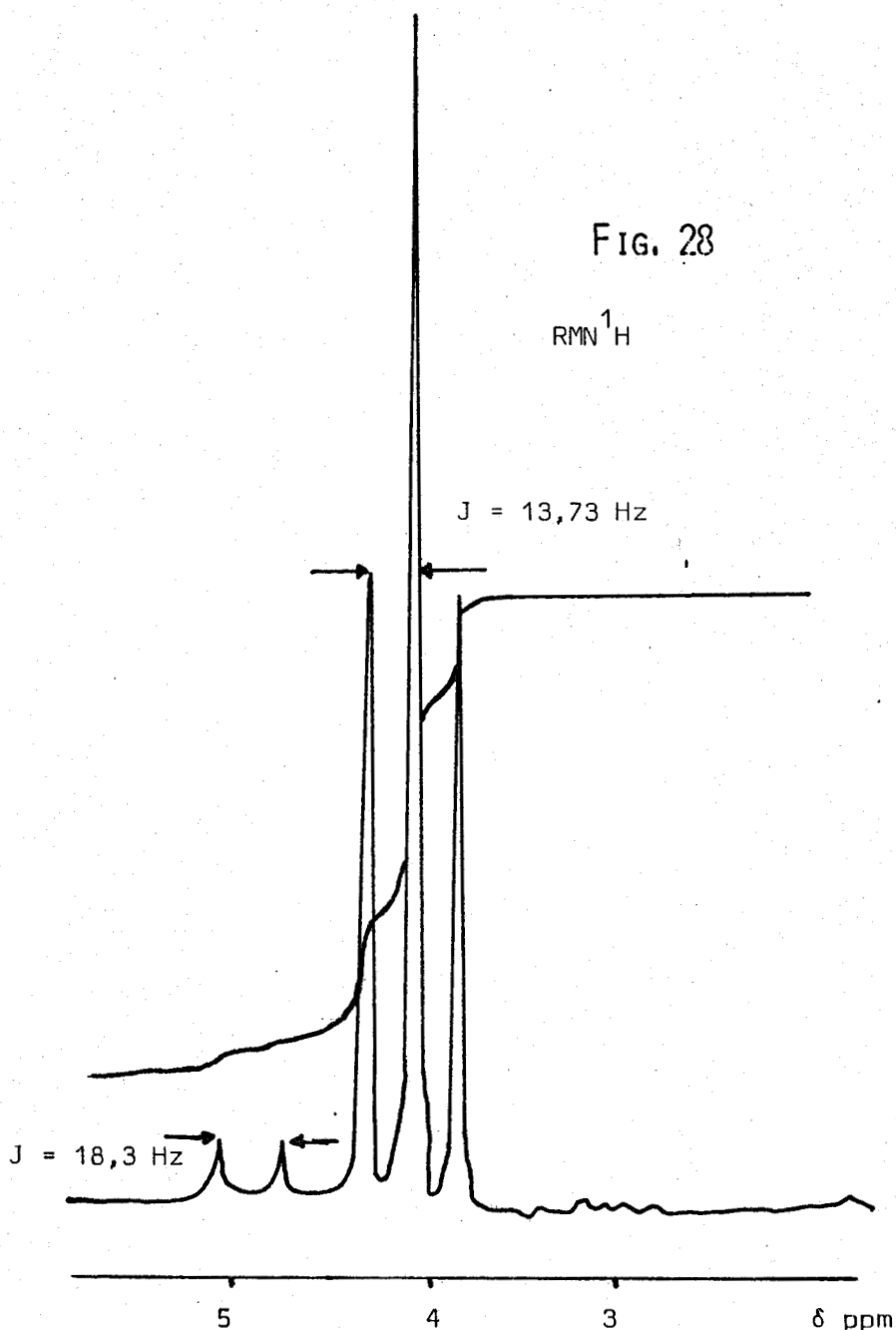
Après refroidissement on filtre et évapore le solvant du filtrat soit partiellement (CH_3NO_2) soit totalement (C_6H_{14}) avec redissolution du résidu dans CH_3NO_2 .

En solution dans CH_3NO_2 le spectre découplé du ^{31}P comporte six signaux dont deux doublets l'un à + 8,4 l'autre à - 4,7 dont la constante de couplage est 43 Hz et deux singulets l'un à -10,5, l'autre à + 3,9. Par couplage hétéronucléaire le singulet à -10,5 donne un quadruplet avec $J=13,8$ Hz et le doublet à -4,7 se transforme en un multiplet $J = 18,6$ Hz. Les autres signaux restent inchangés.

En s'appuyant sur les données de Keat (14) et celles de Riesel et Coll (16) il apparaît que la réaction de $NaN(P(O)Cl_2)_2$ avec CH_3I dans CH_3NO_2 conduit à la fois au dérivé O méthylé et N méthylé soit $Cl_2(O)P - N = P(OCH_3)Cl_2$ et $Cl_2(O)P - N(CH_3) - P(O)Cl_2$.

Nous avons attribué le signal à + 3,9 à $NaN(P(O)Cl_2)_2$ n'ayant pas réagi.

Le spectre 1H du produit confirme ce résultat fig (28). Il se compose d'un triplet à 4,18 ppm $J_{P(NC)H} = 13,8$ Hz et d'un doublet à 4,99 ppm avec $J_{P(OC)H} = 18,3$ Hz.

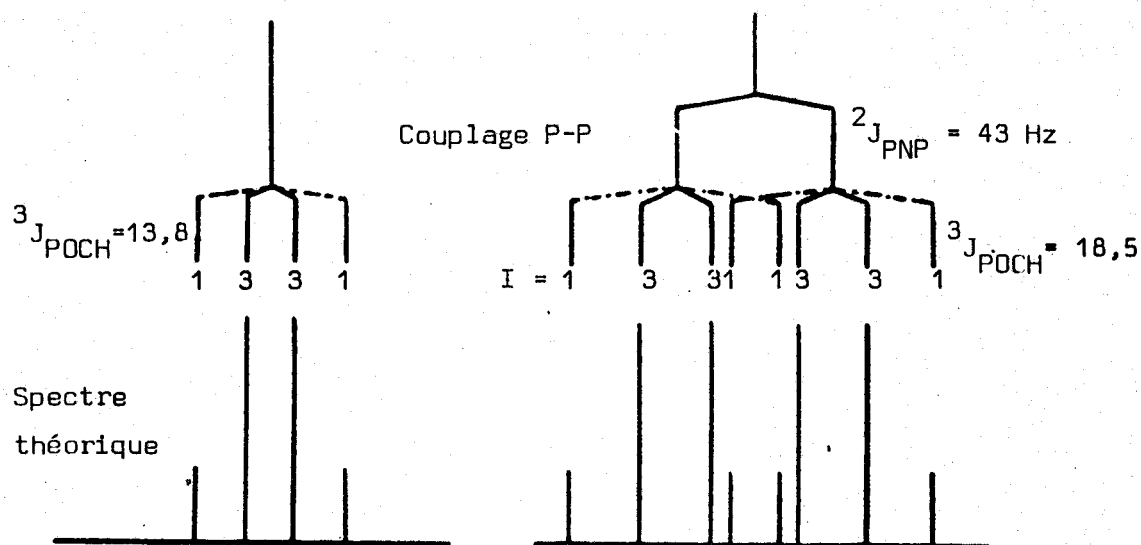


La forme N méthyle correspond à environ 90 % du total. Les essais faits dans l'hexane normal avec CH_3I et $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$. (Ex $8,6 \cdot 10^{-3}$ moles $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$, $8,6 \cdot 10^{-3}$ $\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ 80 ml C_6H_{14}) ne révèlent que des très faibles quantités de la forme O méthyle. Les doublets correspondants sont visibles mais trop faibles pour observer correctement l'effet du couplage. Par contre la forme N méthyle caractérisée comme précédemment représente 70 % du P total, 25 % étant dus au sel restant.

Dans ces essais on caractérise encore INa ou NaF_3CSO dans le solide restant par leur cliché X.

Pour le couplage en ^{31}P , plusieurs auteurs (50) ont étudiée les spectres

de composés semblables, le schéma de couplage théorique suivant explique clairement la formation des deux formes quadruplet (N-méthyl) et sextuplet (P-Omethyl)



Le spectre de masse donne l'ion moléculaire à 0,3 % mais les différents fragments confirment la structure (voir tableau ci-dessous).

| m/e^+ | R^+ | % |
|---------|---|--------|
| 262 | $H_2CN(POCl_2)_2^+$ | 0,2 |
| 228 | $CH_3NP_2O_2Cl^+$ | 31,3 |
| 230 | | 32,7 |
| 232 | | 11,1 |
| 234 | | 0,2 |
| 146 | $\begin{array}{c} O \\ \\ Cl - P - NCH_3 \end{array}^+$ | 53,6 % |
| 148 | $Cl - P - NCH_3$ | 37 |
| 150 | Cl | 4,3 |
| 110 | $\begin{array}{c} O \\ \\ Cl - P = N - CH_2 \end{array}^+$ | 47 |
| 112 | | 12,6 |

III) Action de PCl_5

La réaction a été réalisée avec des quantités de sel de l'ordre de 1 à $1,5 \times 10^{-2}$ moles et un rapport $\text{PCl}_5/\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2 = 1,3$ dans 250 ml de tétrachloroéthane symétrique à reflux pendant une quinzaine d'heures.

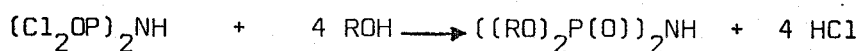
Après refroidissement on filtre et évapore le solvant sous pression réduite (0,1 Torr).

Le spectre RMN ^{31}P de la phase solide obtenue et redissoute dans TCE montre 2 doublets l'un à +1,8 l'autre à +12,8 $J = 19,7$ Hz. Ce spectre est superposable à celui réalisé avec celui de Cl_5NOP_2 dans le même solvant.

Dans la phase volatile on caractérise POCl_3 et la phase solide, lavée avec CCl_4 pour éliminer l'excès de PCl_5 est du chlorure de sodium.

IV) Réaction de $\text{NaN}(\text{POCl}_2)_2$ avec les alcools

Selon Riesel le di(dichlorophosphoryl)imide réagit avec les alcools suivant :

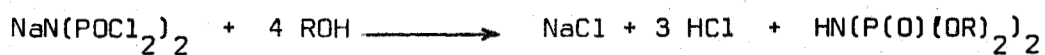


Les réactions parasites que l'on observe pour $\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}$ peuvent être minimisées à basse température avec un excès de méthanol. Nous avons tenté de faire la même réaction avec $\text{NaN}(\text{NPOCl}_2)_2$. Les essais ont été réalisés avec une suspension de sel dans un mélange C_6H_6 , CCl_4 en utilisant un excès d'alcool (CH_3OH , $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) Les essais durent entre 48 et 72 heures. On observe au début un dégagement de HCl . Le solide est essentiellement NaCl . On obtient une suspension que l'on filtre. Le filtrat est évaporé sous pression réduite. Il reste un liquide visqueux. Le spectre RMN de ^{31}P présente un singulet à -1,84 ppm si $\text{R} = \text{CH}_3$, + 0,72 ppm si $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$. Ce sont des valeurs proches de celles proposées par Riesel (pour $((\text{CH}_3\text{O})_2(\text{O})\text{P})_2\text{NH}$ (-3 ppm et pour $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2(\text{O})\text{P})_2\text{NH}$ (+1,1 ppm). Par couplage hétéronucléaire ce singulet donne un multiplet large.

Le ^1H (pour $\text{R} = \text{CH}_3$) est en parfaite conformité avec celui décrit par Riesel. Pour $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ nos résultats recouvrent ceux de Kireev (22).

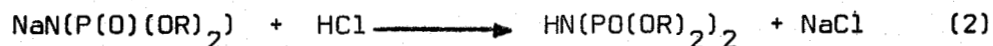
Ces résultats confirment la formation de di(dialkoxyphosphoryle) imide dans les deux cas.

Nous proposons d'écrire la réaction:



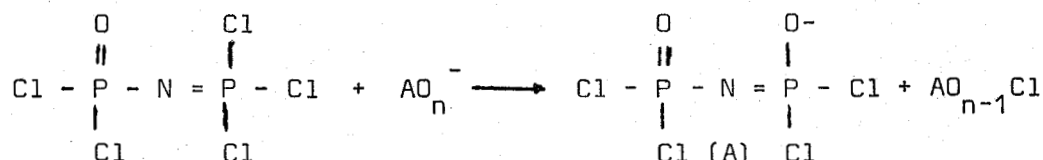
La spectrométrie de masse montre que l'ion moléculaire pour $\text{R} = \text{CH}_3$ soit $\text{M}^+ = 233$ représente 21 % et pour $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ $\text{M}^+ = 401$ 13 %

Il est probable qu'elle se déroule en deux étapes



RESUME ET CONCLUSIONS

Dans ce travail nous avons étudié la réaction du P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène P_2NOCl_5 sur un certain nombre de donneurs de O^{2-} en l'occurrence des nitrites, nitrates acétates de sodium potassium, ammonium et Plomb l'essentiel du travail ayant été réalisé avec le nitrite et l'acétate de sodium. Les essais conduisent à admettre que la réaction



est générale.

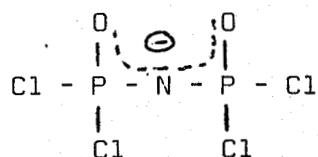
La préparation de (A) peut être réalisée dans un solvant, ou avec un excès de P_2NOCl_5 .

Malgré quelques inconvénients -en particulier l'élimination difficile des dernières traces de solvant la préparation la plus commode est celle faite dans le nitrométhane à température ambiante avec $AO_n^- = NO_2^-$.

Nous n'avons trouvé aucune référence sur ce type de composé en particulier sur le sel de sodium.

Celui ci est un solide blanc pulvérulent, amorphe, peu soluble dans les solvants usuels excepté en présence de $POCl_3$ ou P_2NOCl_5 . Le seul solvant où il est notablement soluble est le cyanure de benzyle.

Les résultats de la RMN ^{31}P et ^{23}Na combinés à ceux de la spectrométrie IR conduisent à admettre que le solide a une structure au moins partiellement ionique, l'anion étant de la forme



avec échange rapide de la charge négative entre les 2 oxygènes des groupements

phosphoryle.

L'étude conductimétrique faite sur une solution de sel dans le cyanure de benzyle montre qu'il s'agit d'un électrolyte faible dans ce solvant. Nous avons ensuite entrepris une étude à caractère plus chimique -en commençant par la stabilité thermique.

Le sel est stable jusque vers 150° où s'amorce une réaction de polycondensation avec élimination de POCl_3 . En présence de nitrite il ne semble pas que la polycondensation soit concurrencée par une réaction de substitution.

Par contre une déflagration a lieu vers 260° C que nous avons attribuée à la rupture des ponts PNP avec formation d'une espèce transitoire instable $\text{N}(\text{NO})_3$.

La coupure des liaisons PCl par hydrolyse est une réaction plus lente que nous ne l'avions imaginée. La RMN de ^{31}P nous a permis de montrer qu'elle était d'ordre 1 par rapport à $\text{N}(\text{POCl}_2)_2^-$.

La pH métrie de la neutralisation et la RMN ^{31}P de la solution à pH = 12 nous ont permis de montrer que l'on obtenait l'acide imidodiphosphorique suivant



Mais il semble que l'on forme aussi le sel monosodique en faible quantité.

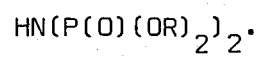
Même en milieu acide la coupure de la liaison P-N-P est une réaction lente.

Les autres réactions envisagées étaient destinées à établir des parentés chimiques entre ce nouveau sel et des composés connus.

C'est ainsi que par action de HCl on passe au di dichlorophosphoryl imide $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (+NaCl). L'iodure et le trifluoro méthyl sulfate de méthyle conduisent à $\text{H}_3\text{C N}(\text{POCl}_2)_2$ (+ Na I ou $\text{NaCf}_3 \text{SO}_3$) alors qu'avec le pentachlorure

de phosphore on obtient P_2NOCl_5 (+ $POCl_3$ + $NaCl$).

L'action des alcools conduit à des di(dialkoxyphosphoryl)imides



ANNEXE EXPERIMENTALE

I) APPAREILLAGE et MESURES

Les spectres RMN ^{31}P , ^1H , ^{23}Na , ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Brucker soit WP 60 soit WP 80.

Pour le phosphore la référence est H_3PO_4 85 % δ positif vers les champs forts.

Pour ^1H la référence est le TMS, pour ^{23}Na une solution de NaClO_4 et pour ^{13}C le TMS.

Les spectres IR ont été obtenus sur un appareil Perkin Elmer 457 et pour les basses fréquences avec un spectromètre FT IR Brucker série IFS 113 v

Pour les mesures pH métriques nous avons utilisé un pH mètre Tacussel ISIS 4000.

La conductimétrie a été réalisée sous courant d'azote avec une cellule étanche l'appareil de mesure étant un conductimètre à affichage numérique CD 75 Tacussel.

Les spectres de masse ont été obtenus avec un appareil Riber R 10-10 à introduction directe.

Pour la thermogravimétrie nous nous sommes servis d'une balance Adamel couplée par un jeu de miroirs à un enregistreur SEFRAM double piste.

II) DOSAGES

Le phosphore est dosé après ébullition à reflux en milieu acide (sauf indication contraire) par précipitation du phosphate ammoniaco magnésien

et gravimétrie.

L'azote est déterminé par la méthode de Kjeldahl

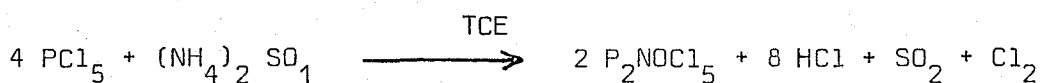
Le nitrite lorsqu'il est présent est obtenu par différence en utilisant la méthode de Dewarda.

Le chlore est dosé par le nitrate mercurique en présence de diphenyl carbazone et le sodium par absorption atomique.

III) PRODUITS et SOLVANTS

A) les sels M^+AO^- sont des sels commerciaux de qualité pour analyses

B) P_2NOCl_5 est préparé selon la méthode d'Emsley et coll (12)



0,3 mole de sulfate d'ammonium et 1,35 mole de pentachlorure de phosphore sont introduits dans 600 ml de tétrachloroéthane symétrique. Le mélange est porté à reflux pendant 1 heure puis ramené à température ambiante. L'excès de PCl_5 est éliminé à température ordinaire par filtration et le solvant est évaporé du filtrat sous 0,1 Torr à température ambiante puis le résidu, P_2NOCl_5 est distillé à 75-80° C sous 0,1 Torr. Le rendement est proche de 95 % par rapport à $(NH_4)_2SO_4$.

| | | | |
|-----------|----------|----------|------------|
| Analyse : | P 23,1 % | N 5,38 % | Cl 64,7 % |
| Théor. : | P 23 % | N 5,19 % | Cl 65,86 % |

Une autre variante utilisée aussi est la méthode décrite par Seglin (11)

C) Les solvants sont les produits commerciaux de qualité pour analyses ou pour spectroscopie. Préalablement desséchés ils sont distillés avant usage.

SOMMAI RE

| | Pages |
|--|-------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE..... | 4 |
| CHAPITRE I : OBTENTION ET PREPARATION DE $M(N(POCl_2)_2)_2$ | |
| I - OBTENTION..... | 5 |
| II - PREPARATION..... | 8 |
| 1) En présence d'un solvant $C_6H_5NO_2$ ou CH_3NO_2 ... | 8 |
| 2) Préparation "sans solvant"..... | 9 |
| III - GENERALISATION..... | 11 |
| CHAPITRE II : CARACTERISATIONS PHYSIQUES | |
| I - DONNEES SPECTROSCOPIQUES..... | 13 |
| A) RMN ^{31}P et ^{23}Na | 13 |
| B) Spectrométrie I.R..... | 14 |
| II - DONNEES CONDUCTIMETRIQUES..... | 18 |
| CHAPITRE III : COMPORTEMENT CHIMIQUE DE $NaN(POCl_2)_2$ | |
| I - THERMOLYSE DE $NaN(POCl_2)_2$ | |
| A) Thermolyse de $NaN(POCl_2)_2$ | 20 |
| B) Thermolyse de $NaN(POCl_2)_2$ en présence de nitrite..... | 23 |
| II - HYDROLYSE DE $NaN(POCl_2)_2$ | |
| A) RMN | 31 |
| B) Potentiométrie | 32 |
| III - REACTION AVEC HCl , CH_3I , PCl_5 et ROH | |
| A) Action de HCl | 36 |
| B) Action de CH_3I ou $CH_3CF_3SO_3$ | 37 |
| C) Action de PCl_5 | 40 |
| D) Réaction avec les alcools..... | 40 |

RESUME ET CONCLUSIONS.....

42

ANNEXE EXPERIMENTALE.....

BIBLIOGRAPHIE.....

BIBLIOGRAPHIE

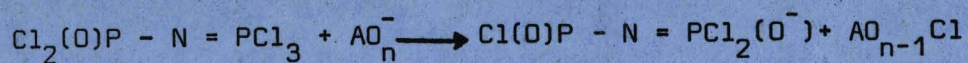
- 1 - E.J. KAHLER U.S.P. 2925320 Feb 16 - 1960
- 2 - BECKE GOEHRING, Th. Mann, H.D. ENLER Chem. Ber 94 (1961) 193-8
- 3 - E. FLUCK Chem. Ber 94 (1961) 1388 - 91
- 4 - M. BECKE GOEHRING, W. LEHR Z. Anorg. Allg. Chem. 325 (5-6)(1963) 287-301
- 5 - M. BECKE GOEHRING, W. GEHRMANN, W. GOETZE Z. Anorg. Allg. Chem. 326 (3-4)(1963) 127-38
- 6 - L. RIESEL, M. MANCK, E. HERRMANN Z. Anorg. Allg. Chem. 405(1) (1974) 109-12
- 7-- T. ABOUCHAKRA, M. HELIOUI, E. PUSKARIC, R. DE JAEGER, J. HEUBEL
J. Chem. Rev. (5) 230, 1981 (M) 2733
- 8 - M. BECKE GOEHRING, E. FLUCK Angew. Chem. 1(6) 1962 281-285
- 9 - H.W. ROESKY, E. NIECKE Z. Naturforsch B. 24 (9) 1969-1101 - 3
- 10 - L.P. ZHURAVLEVA, M.A. GRINYUK, A. KIRSHANOV Z. Obshchei khim 35 (6)(1965) 998 - 1001
- 11 - L. SEGLIN, M.R. LUTZ, H. STAN USP 3231 327 Jan 24-1966
- 12 - J. EMSLEY, J. MOORE, P.B. UDY J. Chem. Soc. A (18) (1971) 2863-4
- 13 - V.A. GILYAROV, M.I. KABACHNIK Izvest Akad Nauk SSSR Ser Khim II (1979) 2625-6 CA 92 6885 14)
- 14 - W. HAUBOLD, M. BECKE GOEHRING Z. Anorg. Allg. Chem. 352 (3-4) 1967 113-21
- 15 - A.A. VOLODIN, S.N. SELENETSKU, S.N. KIREEV, V.V. KORSHAK, Dokl, Akad Nauk SSSR 227(2) 1976 355-8
- 16 - L. RIESEL, M. WILLFAHRT, W. GROSSE, P. KINDSCHEROWSKY, A.A. KHODAK, V.A. GILYAROV, M.I. KABACHNIK, Z. Anorg. Allg. Chem. 435 (1977) 61-8
- 17 - A.A. KHODAK, V.A. GILYAROV, T.M. SHCHERBINA, M.I. KABACHNIK Izvest Akad Nauk SSSR Ser Khim (8)1979 188 4-6
- 18 - L. RIESEL, A. PFUTZNER, Z. Chem. 20(3) 1980 98 - 9
- 19 - A.A. KHODAK, V.A. GILYAROV, M. I. KABACHNIK, Izvest Akad Nauk SSSR Ser Khim 1980 (10) 2379-86
- 20 - L. RIESEL, C. PICH, C. RUBY Z. Anorg. Allg. Chem. 430 (1977) 227 - 233
- 21 - L. RIESEL, H.H. PATZMANN, H.P. BARTICH Z. Anorg. Allg. Chem. 404 (1974) 219-24
- 22 - V.V. KIREEV, G.S. KOLESNIKOV, S.S. TITOV Zhur. Obshchei Khim 409(1970) 2015-19

- 23 - A. A. KHODAK, V.A GILYAROV IZVEST Akad Nauk SSSR Ser Khim (4) (1979) 424.
- 24 - G. BULLOCH, R. KEAT Inorg. Chim. Acta 33 (2) (1979) 245-8
- 25 - H. BINDER, E. FLUK Z anorg Allg. Chem 381 (1) (1971) 21-30
- 26 - L. RIESEL, R. SOMIESKI Z anorg Allg. Chem. 411 (2) (1975) 148-52
- 27 - G.B. WEHRENALP and A. KOWALSKI C.A. 20356 e (1961), U.S.P. : 2975028 (1961)
- 28 - R. DE JAEGER, M. HELIOUY, E. PUSKARIC. Brevet déposé 27/09/1979
Fr 7924037 EUR 0026685 USA 4377558 Ext URSS en cours.
- 29 - G. WINISCH, W. BAUWERT, V. KIENER, H. ADOLPHI Ger offen 2134019 25 Jan (1973)
- 30 - R.M. CLIPSHAM, J.D. PULFER, MAWITHEHEAD Phosphorus 3 (5-6) (1974) 235-46
- 31 - G.G. DYADUSHA, ES. KOZLOV, D.P. KHOMENKO teor Eksp Khim 9 (4) (1973) 535-40
- 32 - C GLIDEWELL Inorg Chim Acta 37 (2) (1979) (523-524)
- 33 - C. GLIDEWELL J. Mol. Struct. 69 (1480)(265-72)
- 34 - C. GLIDEWELL R. KEAT D.S. RYCROFF Inorg. Chim. Acta 53(6)1981 L 231
- 35 - G. SCHILLING C. RABENER W. LEHR Z. Naturforsch B
37 B(1) 1982 38-42
- 36 - J. MASON W. VAN BRONSWYK J. VINSER
J. Chem. Soc. Dalton Trans 23 (1977) 2337-9
- 37 - A.W. KIRSANOV I.N. ZHMUROV Z. Obshchei Khim 28 (1958) 2478
- 38 - M. HELIOUI, T. ABDOU CHACRA, R. DE JAEGER, J. HEUBEL Rev. Chim. Miné. 20(1)1983
45 - 53
- 39 - R. BAWNGARTNER W.S. SAWODNY J. GOUBEAU
Z. Anorg. Allg. Chem. 340 (1965) 246 - 52
- 40 - J.M. DEVYNCK Thèse 3ème cycle Lille 1977
- 41 - P. LEGRAND Communication personnelle
- 42 - L. RIESEL A. CLAUSNITZER C. RUBY
Z. Anorg. Allg. Chem. 433 (1977) 200 - 6
- 43 - J. HEUBEL C. CANIS CR. Acad. Sci. 255 (1962) 708-10
- 44 - J. HEUBEL M. WARTEL CR. Acad. Sci. 257 (1963) 684-6

- 45 - Z. ARNOLD, A. HOLY Collection Czech Chem. Commun 27 (1962) 2886
- 46 - IR Spectra for qualitative Analysis of gases R.H. PIERSON Anal.Chem. 28(8)
1956 p. 1218
- 47 - T. ABOUCHAKRA Thèse Lille 1983
- 48 - M.L. NILSEN J.V. PUSTINGER J. STROBEL
J. Chem. Eng. Data vol 9, n° 2 (1964)
- 49 - M.M. CRUTCHFIELD, I.F. CALLIN Inorg. Chem. 1(1962), 813
- 50 - K.B. WIBERG and B.J. NIST
Interpretation of N.M.R. Spectra, Benjamin, New York, 1962



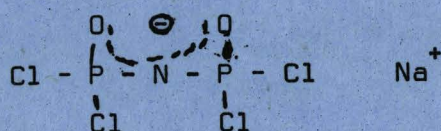
Le P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P} - \text{N} = \text{PCl}_3$ réagit avec les donneurs de O^{2-} (oxobases) par substitution d'un Cl du groupement $= \text{PCl}_3$ suivant:



Les essais faits avec des sels de Na^+ , K^+ , HN_4^+ , Pb^{++} dont les anions étaient NO_2^- , AcO^- , NO_3^- montrent que cette réaction est générale.

Nous avons plus particulièrement étudié le cas où $\text{AO}_n^- = \text{NO}_2^-$ et $\text{M}^+ = \text{Na}^+$

La RMN de ^{31}P , de ^{23}Na ainsi que le spectre IR et les mesures de conductivité militent en faveur d'une structure au moins partiellement ionique. Dans l'anion la charge négative s'échangerait rapidement entre les oxygènes des groupements $\text{P} - \text{O}$



Nous en avons étudié le comportement thermique à l'état pur et en présence de nitrite, puis l'hydrolyse qui conduit suivant une cinétique d'ordre 1 à l'acide imidodiphosphorique.

Enfin plusieurs réactions ont été sélectionnées pour établir des parentés chimiques de ce sel - dont nous n'avons trouvé aucune trace dans la bibliographie - avec des composés connus et assoir les résultats de l'étude physicochimique.

MOTS_CLEFS :

- MONOMERE
- PHOSPHAZENE
- PHOSPHORYLE COMPOSE
- SEL
- HYDROLYSE
- THERMOLYSE