

N° d'ordre : 585

50376
1983
97

50376

1983

97

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Taher ABOU CHAKRA

**ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE
de CHLOROPHOSPHAZENES et
CHLOROPHOSPHAZANES PRECURSEURS de
POLYMERES - POLYMERISATIONS**



Soutenue le 8 Juillet 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :MM	J.L.	BERNARD	Pr.	Président et rapporteur
	J.	HEUBEL	Pr.	Rapporteurs
	H.	SLIWA	Pr.	
	S.P.	NARULA	Pr.	
	M.	LUCQUIN	Pr.	Examineurs
	J.	VERDU	Pr.	
	R.	DE JAEGER	M.A. D. Sc.	

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

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

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

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

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements 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	Généétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

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

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A mon maître,

Monsieur le Professeur Joseph HEUBEL

Hommages respectueux .

A mon épouse,

A mes parents,

Votre amour m'a donné la
la force de surmonter les difficultés .

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale sous la direction de Monsieur le Professeur J. HEUBEL . Je lui suis reconnaissant de m'avoir accepté dans son laboratoire et je le remercie pour les conseils qu'il m'a souvent prodigués et l'intérêt qu'il n'a cessé de me manifester .

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur BERNARD (Université de Besançon), à Monsieur le Professeur SLIWA (Université de Lille I), et à Monsieur le Professeur NARULA (Université de Chandigarh . INDE), pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail .

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur VERDU (Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers . PARIS) et à Monsieur le Professeur LUCQUIN (Université de Lille I), pour avoir accepté de juger cette thèse .

Je suis très reconnaissant à Monsieur DE JAEGER, Docteur es Sciences, pour l'amabilité de son accueil, la constance de sa disponibilité et la qualité de ses suggestions scientifiques . Je lui dois l'essentiel de ma formation scientifique .

Je remercie pour leur aide précieuse

— Monsieur le Professeur RIETSCH et Monsieur CAVROT, au laboratoire de Physique des Polymères (LA 234), pour l'exécution des mesures de températures de transition vitreuse (T_g), de fusion (T_f) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) ainsi que des mesures dynamiques .

— Monsieur DELFOSSE et Mademoiselle BAILLET, au laboratoire de Cinétique et Chimie de la combustion, pour la mesure de la température d'autoinflammation et la réalisation du diagramme d'autoinflammation .

Que Messieurs DEPREZ, BELKY et OUASSINI trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler à leurs côtés .

Je sais gré à Mademoiselle COMIN et à Madame DHELLEMES de leur participation à la réalisation de ce manuscrit ainsi qu'à Madame SAINLEGER.

Je remercie tout le personnel du laboratoire pour la sympathie qu'il m'a témoigné .

Je n'aurai garde d'oublier Madame COQUEMAN qui a exécuté une grande partie de mes analyses avec beaucoup de soin, ainsi que Monsieur MOUCHEL qui m'a facilité l'accès aux appareils RMN .

Je tiens à remercier le Gouvernement Français et le Conseil National de la Recherche Scientifique Libanais pour la bourse d'étude qu'ils m'ont accordé.

TABLE DES MATIERES

	Pages
-Introduction.....	1
§Chapitre I§	
- Rappels bibliographiques.....	4
- Réactions d'hydrolyse de P_3NCl_{12} , P_2NOCl_5 et $HN(POCl_2)_2$	8
* Introduction.....	8
* Hydrolyse de P_2NOCl_5 en solution dans CH_3NO_2	9
* Préparation de $HN(P(O)(OH)_2)_2$	17
* Conclusion.....	19
- Préparation de P_2NCl_7	20
* Résultats et discussions.....	21
Bibliographie	
§Chapitre II§	
- Rappels bibliographiques.....	27
- Préparation d'un polymère minéral $Cl_2(S)P(NPCl_2)_2Cl$	29
* Introduction.....	29
* Préparation de P_2NSCl_5	29
* Réaction de polycondensation.....	31
* Conclusion.....	35
Bibliographie	
§Chapitre III§	
- Rappels bibliographiques.....	37
(A) - Réactions de P_2NOCl_5 , $HN(POCl_2)_2$ avec le THF	
* Introduction.....	40
* Réaction de $P_2NOCl_5 + THF$	41
* Réaction de $HN(POCl_2)_2 + THF$	45

* Mécanisme et discussion.....	52
- Réaction de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ avec le THP	
* Introduction.....	56
* Résultats et discussions.....	57
* Mécanisme et conclusion.....	61
(B) - Caractérisation physico-chimique d'un polymère phosphoré	
* Introduction.....	63
* Préparation de polyTHF phosphoré.....	63
* Caractérisation physiques comparées.....	66
* Résultats et discussion.....	68
* Conclusion.....	77
Bibliographie	
- Conclusion.....	81
- Annexe	
* Analyses.....	85
* Appareillages.....	85
* Conditions opératoires.....	85
* Spectre de masse.....	87-88
* Synthèses.....	89

Bibliographie

— INTRODUCTION —

La synthèse des polychlorophosphazènes linéaires à l'état pur par polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène $(NPCl_2)_3$ est une acquisition relativement récente puisqu'elle ne remonte qu'à 1966, date à laquelle Allcock en réalise l'étude détaillée. En raison de leur hydrolyse facile ces polychlorophosphazènes n'ont pas eu d'application malgré leurs propriétés assez remarquables. Par contre, par substitution des atomes de chlore, on aboutit à une gamme extrêmement variée de produits divers dont les propriétés dépendent énormément du substituant.

L'intérêt de ces polymères est apparu rapidement, témoin l'évolution du nombre de publications dans les derniers 10 ans, en particulier de brevets.

Si les plus nombreux portent sur les propriétés ignifuges, d'autres insistent sur leur inertie chimique, leur stabilité, leur excellent comportement aux basses températures, leur compatibilité avec les huiles, ou au contraire pour d'autres sur leur solubilité dans l'eau et les propositions d'applications sont très variées :

— Revêtements étanches à propriétés modulables (adhésion, résistance aux agents chimiques ou atmosphériques), élastomères thermostables oléocompatibles et flexibles à basse température.

— Retardateurs de flamme en additifs ou en copolymères, matériaux à usage chirurgical : pompes cardiaques, prothèses biodégradables après consolidation, à usage médical : véhicules hydrosolubles de médicaments, produits anti-cancéreux ...

Ces applications sont périodiquement rappelées et complétées par des articles généraux, en particulier de Allcock.

Récemment, De Jaeger et coll. ont montré que les polychlorophosphazènes pouvaient être atteints par une voie nettement plus pratique et moins onéreuse que le procédé classique. Cela permet d'espérer à terme un développement plus

important et plus rapide des applications effectives.

De ce fait, il nous a semblé intéressant de mieux connaître les premiers termes de la série des chlorophosphazènes, l'hexachlorophosphate d'imino bis(trichlorophosphazyle) P_3NCl_{12} , le P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène P_2NOCl_5 , ainsi que le di(dichlorophosphoryle)imide $HN(P(O)Cl_2)_2$ qui en dérive par action de l'acide formique et nous avons pris ces composés comme point central de notre travail. Accessoirement, notre curiosité s'est portée aussi sur P_2NSCl_5 et P_2NCl_7 .

Le premier point auquel nous nous sommes attachés est celui qui concerne l'hydrolyse de P_3NCl_{12} . D'une part nous avons pu établir comment P_2NOCl_5 résulte de l'hydrolyse de ce dernier, d'autre part il nous a été possible de montrer que l'action de l'eau sur P_2NOCl_5 conduisait à $HN(P(O)Cl_2)_2$, puis selon une cinétique assez lente par rapport à ce que l'on pouvait attendre, à $HN(P(O)(OH)_2)_2$. Dans ce passage nous avons pu caractériser des produits intermédiaires dissymétriques. Nous avons montré que l'hydrolyse de $HN(POCl_2)_2$ ou P_2NOCl_5 dans un grand excès d'eau, suivie de l'élimination de HCl constituait une méthode simple de préparation de l'acide imido diphosphorique qui ne semble avoir été isolé à ce jour que par des méthodes compliquées. (L'hydrolyse de $HN(P(O)(OH)_2)_2$ elle même, conduit à $NH_4 H_2 PO_4$ et H_3PO_4). Cette filiation qui a été suivie par RMN de ^{31}P et mesures de PH en cours de neutralisation, fait l'objet du chapitre I . Nous y avons montré aussi que P_3NCl_{12} réagissait dans certaines conditions avec $HN(POCl_2)_2$ pour former P_2NCl_7 .

Le chapitre II est une extension de l'étude de la polycondensation de P_2NOCl_5 faite antérieurement, à P_2NSCl_5 . L'intérêt est de montrer que la polycondensation de P_2NSCl_5 est plus aisée que celle de P_2NOCl_5 . Elle a l'avantage de pouvoir être suivie plus facilement, au moins dans ses débuts, par le fait que la liaison $P=N$ ne se situe pas comme $P=O$ dans le même domaine d'absorption que $P=N$ en IR .

Les manipulations de P_2NOCl_5 et $HN(P(O)Cl_2)_2$ utilisant le THF comme solvant (en particulier lorsque nous voulions déterminer des masses molaires) ont montré que le solvant augmentait de viscosité et se transformait en un poly THF.

Nous avons donc cherché à élucider le mécanisme de l'initiation et de la propagation de la polymérisation en présence de ces deux composés. Il est apparu que la polymérisation par P_2NOCl_5 passait par la formation de $HN(P(O)Cl_2)_2$ et que le proton de ce dernier formait une combinaison au moins partiellement ionique dont le cation était un ion oxonium de type $H-\overset{+}{O} \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array}$ et l'anion de la forme $[(Cl_2(O)P)_2 N]^-$. Par attaque nucléophile du THF en excès sur le carbone en α de l'oxygène de cet ion oxonium, il y a formation de poly THF. L'attaque nucléophile peut aussi provenir de l'anion, en particulier si la proportion de THF est faible et donner des N(ω hydroxypolytetraméthylénoxy) di(dichlorophosphoryl)imide $H-(O(CH_2)_4)_n-N(P(O)Cl_2)_2$. L'étude de la réaction de $HN(P(O)Cl_2)_2$ avec un autre ether cyclique le THP confirme ces conclusions. L'ensemble des résultats est présenté dans le chapitre III_A.

Enfin, le chapitre III_B décrit les résultats de la polymérisation du THF par le N-triméthylsilyle bis(P.chlorotriméthylsiloxyle) chlorophosphazène $Me_3Si-N=P(OSiMe_3)Cl + \frac{1}{2} Cl_2$, préalablement obtenu par action de l'hexaméthyl-disilazane sur $HN(P(O)Cl_2)_2$. Si dans ce cas nous n'avons pu saisir de façon précise le mécanisme, nous avons par contre pu démontrer avec certitude l'incorporation chimique du phosphore, probablement sous une forme phosphazane, dans ce poly THF et comparer les propriétés physico-chimiques correspondantes avec celles d'un poly THF obtenu à partir de l'initiateur $SbCl_5$.

Toutes les données concernant les techniques, l'appareillage, les méthodes d'analyse et de préparation sont données en annexe.

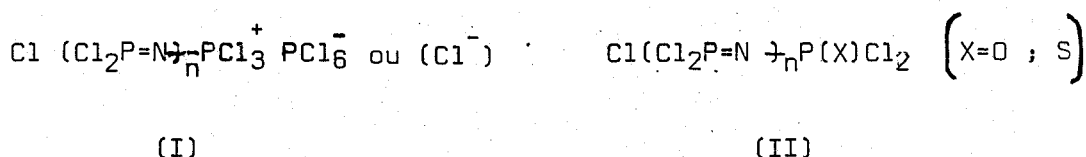
— CHAPITRE I —

- Rappels bibliographiques
- Réactions d'hydrolyse de P_3NCl_{12} , P_2NOCl_5 et $HN(POCl_2)_2$
- Préparation de P_2NCl_7

Rappels bibliographiques

L'ensemble de ce travail étant centré sur les termes les plus simples de la série des chlorophosphazènes et chlorophosphazanes, il nous a semblé utile de rassembler dans ce préambule quelques rappels bibliographiques sur leurs caractéristiques et leur réactivité .

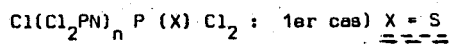
Si P_3NCl_{12} et P_2NXCl_5 sont les premiers termes de deux séries de phosphazènes linéaires de formules générales (I) et (II)



$HN(POCl_2)_2$ peut être considéré quant à lui comme celui de la famille des oligomères phosphazanes de type général $Cl_2(X)P + NHP(X)Cl \rightarrow_n Cl$ ($X=O ; S$)

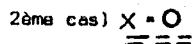
A) Chlorophosphazènes linéaires : Si l'on excepte le domaine des polychlorophosphazènes $(NPCl_2)_n$, la littérature concernant ces composés (en particulier celle des oligomères de type I et II) est bien moins abondante que celle relative aux chlorophosphazènes cycliques. Il a cependant été montré qu'il était possible de passer de la série I à la série II et le schéma (I) résume les travaux correspondants.

La suite de ce travail fait largement appel à la RMN du ^{31}P ; c'est pourquoi nous avons regroupé dans les tableaux (I) et (II) les données permettant la caractérisation des principaux termes appartenant aux deux séries .



n	Produits	t _f ^o C	t _{dist} ^o C	δ _{31p} ppm				Hz		
				Pa	Pb	Pc	Pd	Jab	Jbc	Jcd
1	Cl ₃ P _b = N P _a (S) Cl ₂	35	68 (0,01Torr)	-28	3,4	-	-	-	-	-
2	Cl ₃ P _c = N-P _b Cl ₂ = N-P _a (S) Cl ₂	23 ^X	50 (0,1 Torr)	-24	+26,5	+0,0	-	12,2	29,2	-
3	Cl ₃ P _d NP _c Cl ₂ NP _b Cl ₂ NP _a (S) Cl ₂	34 (0,01 Torr)	212 (0,01Torr)	-30,6	+21,2	+15,6	-7,4	-	37,0	32,6

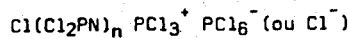
*Réf. (15), + réf(16), x Réf (4)



n	Produits	X	Pa	Pb	Pc	Pd	Jab	Jbc	
1	Cl ₃ P _b N P _a (o) Cl ₂	35,5	90° (0,01Torr)	14	+1	-	-	18	-
2	Cl ₃ P _c NP _d Cl ₂ NP _a O Cl ₂	34	118 (0,01Torr)	13,4	20,0	-7,1	-	27,5	31,0
3	Cl ₃ P _d NP _c Cl ₂ NP _b Cl ₂ NP _a O Cl ₂	-	-	11,5	20	15,0	-10		

* Réf (4)(17), X réf (17)(18) : Ces composés sont solubles dans la plupart des solvants organiques usuels .

TABLEAU (I)

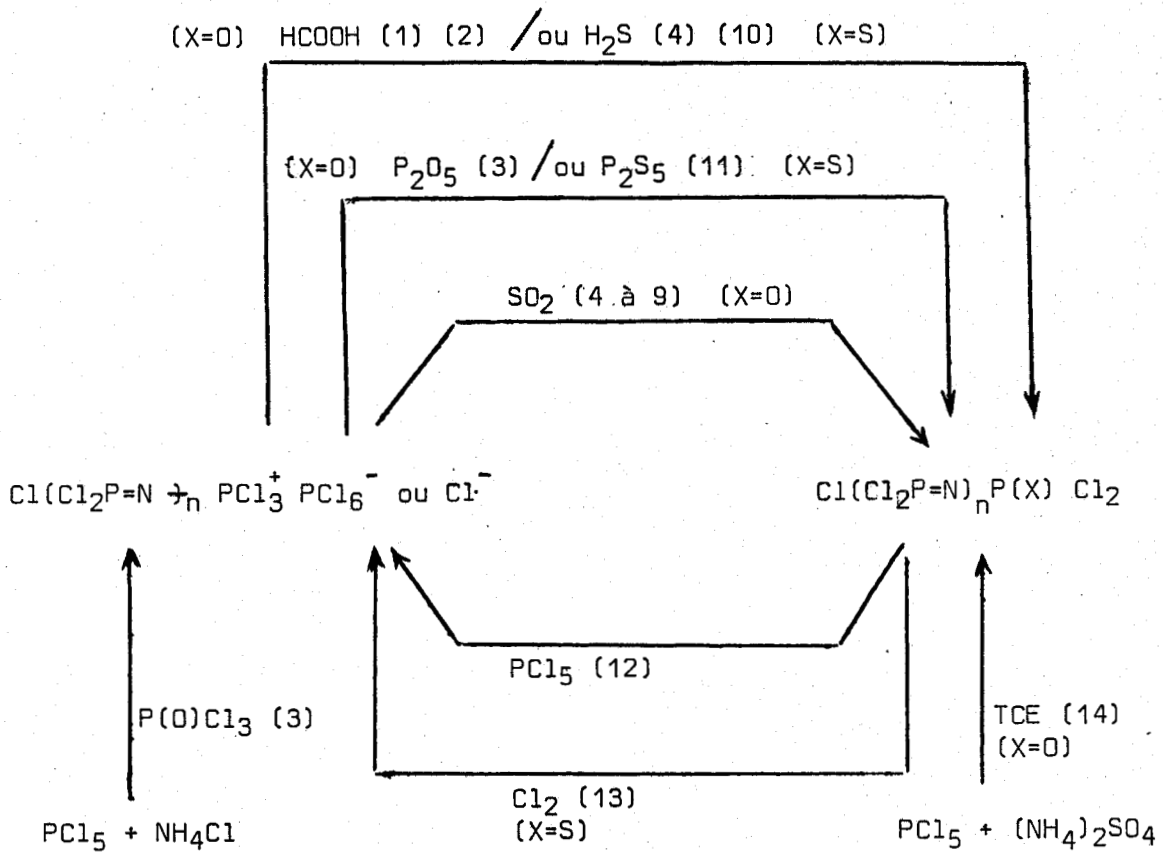


n	Produits	t _f ^o C	t _{sub} ^o C ^X	Pa	Pb	Pc ^X
1	Cl ₃ P _a N P _b Cl ₃ ⁺ Cl ⁻	-	90 - 100 (0,01Torr)	-	-	-
1	Cl ₃ P _a NP _a Cl ₃ ⁺ Cl ₆ ⁻	310°	150° (0,01Torr)	-21	300	
2	Cl ₃ P _a N(Cl ₂ P _b N)PCl ₃ ⁺ PCl ₆ ⁻	228		-12,7	13,8	305
3	Cl ₃ P _a N(Cl ₂ P _b N) ₂ PCl ₃ ⁺ Cl ₆ ⁻	95		12,3	13,5	305

* Réf (4), X Réf (18)(20) : Ces composés sont solubles dans le nitrométhane nitrobenzène et tétrachloroéthane/oxychlorure de phosphore .

TABLEAU (II)

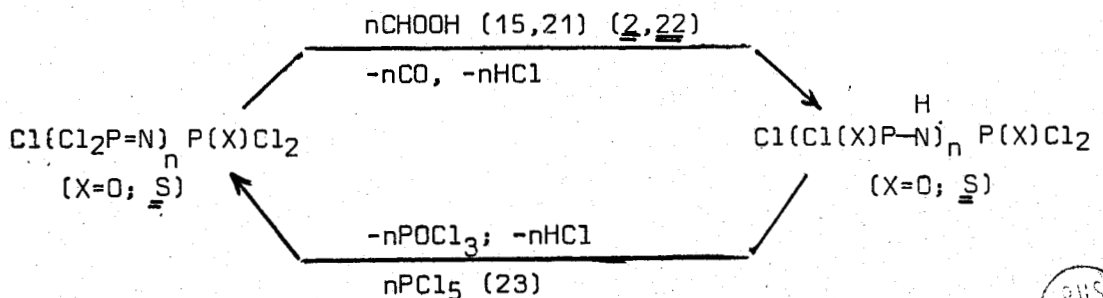




SCHEMA I

B) Chlorophosphazanes $Cl_2(X)P(NHP(X)Cl)_nCl$

Ces composés peuvent être obtenus par solvolysse des chlorophosphazènes de type II comme le montre le schéma (II) (le passage inverse étant lui-même possible par l'intermédiaire des pentachlorures de phosphore).



SCHEMA II



Réactions d'hydrolyse de P_3NCl_{12} , P_2NOCl_5 et $HN(POCl_2)_2$

I - INTRODUCTION

Ces trois composés peuvent être considérés comme les premiers termes de la série des phosphazènes ou des phosphazanes .

Leur découverte est relativement récente . La première synthèse de P_3NCl_{12} a été proposée en 1959 par G. Barth, Wehrenalp et coll. (12) (27), puis par Becke-Goehring et Lehr (1961)(5) qui ont proposé la formulation $|Cl_3P \rightleftharpoons N \rightleftharpoons PCl_3|^+ PCl_6^-$, structure confirmée par Fluck (18) .

P_2NOCl_5 a été préparé pour la première fois par E.J. Kahler en 1958 (28) et vers la même époque par Becke-Goehring et Wunsch (29) .

Enfin la première synthèse de $HN(POCl_2)_2$ pur est due à Riesel et coll. (1974) (21) .

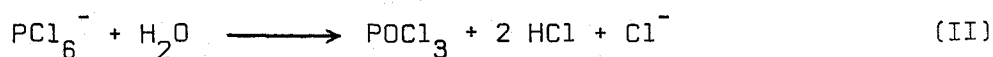
Leur chimie est donc relativement récente . Ces trois espèces ont un caractère commun, c'est d'être très hygroscopiques, en particulier le premier, et l'origine de notre étude est due au fait que si le solvant utilisé pour dissoudre P_3NCl_{12} n'était pas rigoureusement exempt d'eau, ou si la solution était au contact de l'humidité atmosphérique, il se formait aussitôt P_2NOCl_5 et $P(O)Cl_3$.

A l'époque où ce travail a été commencé (1979), nous n'avions pas connaissance d'une communication de Gilyarov et Kabachnik (30) parue dans sa traduction anglaise en 1980 et dans laquelle ces auteurs signalent la réaction(I):
$$|Cl_3P \rightleftharpoons N \rightleftharpoons PCl_3|^+ PCl_6^- + 2 H_2O \longrightarrow P_2NOCl_5 + P(O)Cl_3 + 4 HCl \quad (I)$$
qui apparaît comme une méthode préparative sans mesure physique .

Nous décrivons brièvement cette étape qui est développée dans un travail de Helioui (31) . Les préparations des produits de départ sont mentionnées en annexe . L'hydrolyse de P_3NCl_{12} dissout dans le nitrométhane a été faite à la fois par l'eau vapeur et l'eau liquide . Elle a été suivie par RMN ^{31}P .

Les résultats les plus complets ont été obtenus en utilisant l'eau liquide . Nous en rappelons les principales caractéristiques sur la Figure 1 qui montre l'évolution quantitative (% P) des espèces $P_2NCl_6^+$, PCl_6^- , $POCl_3$, P_2NOCl_5 et $HN(P(O)Cl_2)_2$: Les points marquants peuvent être résumés comme suit :

- 1°) Le pourcentage relatif du phosphore sous forme PCl_6^- décroît plus vite que celui de $P_2NCl_6^+$, ce qui implique une formation partielle de P_2NCl_7 .
- 2°) Le pourcentage de phosphore sous forme $P(O)Cl_3$ croît plus vite que celui de P_2NOCl_5 dont le maximum est atteint lorsque $P_2NCl_6^+$ a complètement disparu .
Nous en avons déduit :



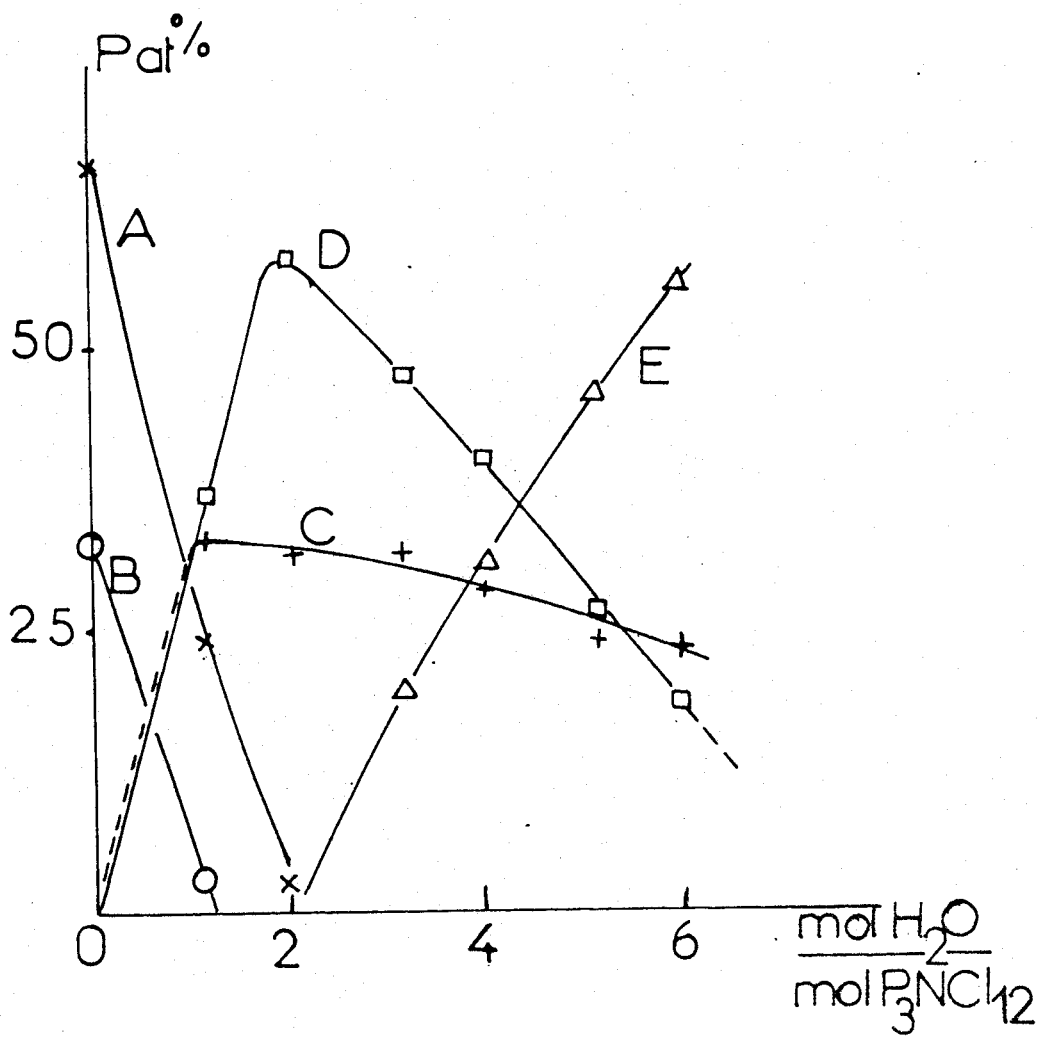
dont la somme constitue effectivement (I) .

- 3°) Lorsque P_2NOCl_5 est formé, celui-ci se transforme, avec un excès d'eau, quantitativement en $HN(P(O)Cl_2)_2$. L'étude développée ici, partiellement publiée (32), a consisté à affiner les résultats de cette 2ème partie en variant les paramètres puis en s'intéressant au devenir ultérieur de $HN(P(O)Cl_2)_2$ en présence d'un excès d'eau .

II - HYDROLYSE DE P_2NOCl_5 EN SOLUTION DANS CH_3NO_2

Les premiers essais ont consisté à partir d'une solution mère de P_2NOCl_5 dans CH_3NO_2 ($1,5 \text{ mole} \times l^{-1}$) et à y ajouter des quantités croissantes d'eau liquide . Les rapports $H_2O/P_2NOCl_5 = r$ ont varié entre 0,2 et 7 .

Nous avons suivi l'évolution de la réaction par la RMN ^{31}P , en enregistrant chaque fois le spectre 30 minutes après l'addition d'eau, puis la plupart du temps après 24 heures . Pour des essais dépassant 24 heures, les mélanges étaient conservés en tubes scellés .



A: P_2NCl_6^+ ; B: PCl_6^- ; C: POCl_3

D: P_2NOCl_5 ; E: $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$

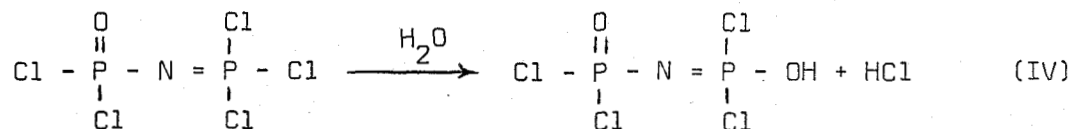
FIGURE : 1



II - a $0 < r \leq 1$

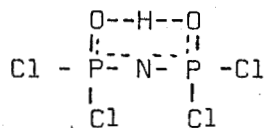
Tant que l'addition d'eau reste ≤ 1 mole par P_2NOCl_5 , on observe en même temps que la disparition progressive des doublets caractéristiques de P_2NOCl_5 , l'apparition d'un singulet dont le déplacement chimique varie de 2,9 à 4,1 ppm (Figure 2) .

L'intégration des signaux montre que si la réaction est rapide, il faut cependant plusieurs heures pour qu'elle soit totale . A ce moment, on observe que la disparition de P_2NOCl_5 correspond exactement à l'addition d'une mole d'eau . Ceci implique la coupure d'une liaison P - Cl avec substitution de Cl par OH . Il devrait en résulter une molécule comportant deux atomes de phosphore magnétiquement différents (Réaction IV)



la substitution ayant lieu préférentiellement sur l'extrémité PCl_3 (6) .

Mais, les travaux de Riesel et coll. (33) ont montré que, dans un tel composé, il devait y avoir un échange rapide du proton entre les atomes d'oxygène portés par les 2 atomes de phosphore, ce qui correspond en fait à une formulation commune avec celle de $HN(POCl_2)_2$



En fait, pour une solution de $HN(POCl_2)_2$ pur dans CH_3NO_2 , on observe un déplacement chimique de 2,3 ppm . Les spectres n'évoluent plus après 24 heures .

II - b $r > 1$

Lorsque l'on ajoute plus d'une mole d'eau de P_2NOCl_5 , les spectres

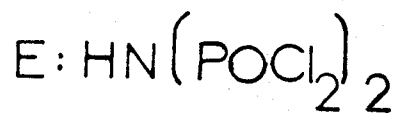
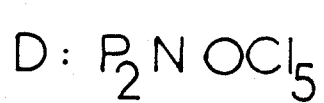
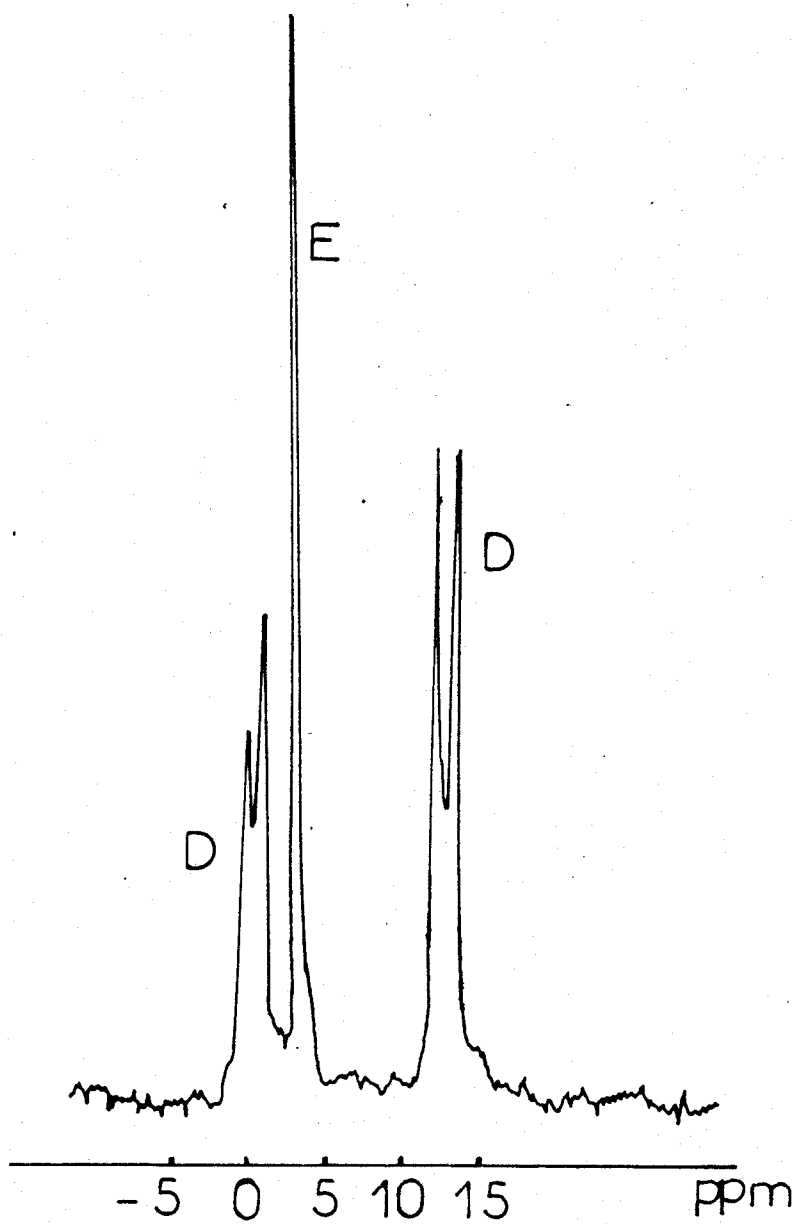


FIGURE : 2

obtenus 30 minutes après mélange présentent un singulet dont le déplacement chimique varie progressivement entre 6,7 pour 2 moles d'eau et 9,3 ppm pour 7 moles . Cela signifie que l'on a encore un seul type d'atomes de phosphore et nous pensons que le signal correspond encore au di(dichlorophosphoryl)imide . Le déplacement vers les champs forts est dû à notre avis à l'eau excédentaire qui joue un rôle attracteur sur le proton acide, provoquant un échange rapide entre le di(dichlorophosphoryl)imide et la molécule d'eau, dont l'effet moyen se traduit par un déplacement progressif du singulet . Une observation semblable apparaîtra plus loin pour la réaction $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2 + \text{THF}$ où $\delta^{31}\text{P}$ varie entre 0,1 et 7,2 ppm en fonction de l'addition de THF .

L'évolution s'arrête à ce stade dans la mesure où le temps de contact n'est pas prolongé , ce qui signifie que la coupure par hydrolyse des liaisons P - Cl après formation de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ est une réaction relativement lente, que l'on peut considérer comme une étape . Il reste donc un excès d'eau en présence de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$.

Si on prolonge le temps de contact, le spectre RMN évolue et si $r \leq 5$ on a encore une phase liquide unique où l'on peut suivre l'évolution des espèces formées jusqu'à des temps de l'ordre de 24 h . Au delà de ce temps, on observe la précipitation d'un solide .

Pour les cas où $r > 5$, la précipitation intervient avant 24 heures et le liquide est exempt de P . Les mesures ne sont donc plus comparables . Aussi avons nous choisi d'examiner plus particulièrement les cas où $5 \geq r > 1$ sur la solution dans CH_3NO_2 et l'évolution pour $r > 5$ en faisant réagir directement l'eau en excès sur $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ à basse température .

II - b 1 1 < r ≤ 5

La plupart des mesures se rapportent à un cas intermédiaire où nous avons examiné l'évolution des spectres en fonction du temps . C'est le cas où $r = 3,1$; les enregistrements ayant été faits après 0,5; 1,5; 3,5 et 24 h . Les résultats de la RMN ^{31}P sont consignés dans le tableau I .

De 0,5 à 3,5 heures, nous constatons que le signal qui correspond à $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ diminue assez lentement d'intensité . En même temps apparaissent deux doublets ($J = 5 \text{ Hz}$) et un singulet dont les intensités croissent avec le temps . Ultérieurement apparaissent deux nouveaux doublets ($J = 10 \text{ Hz}$) et un second singulet .

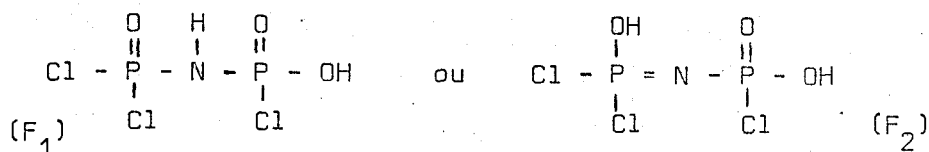
Temps heures	δ_1			δ_{F_1}			δ_{G_1}			δ_H		δ_I	
	ppm	I%		^2JHz	I%		^2JHz	I%		I%		I%	
0,5	8,6	100		-			-			-		-	
1,5	8,5	99,9	4,2 -7,6	5	*		-			-0,5	*	-	
3,5	8,0	90,9	4,3 -7,6	5	6,8		-			-0,5	2,3	-	
24	7,4	58	3,9 -7,9	5	16,8	2,1 -2,5	10	7,7		-0,7	7,7	0,7 4,2	

Tableau I

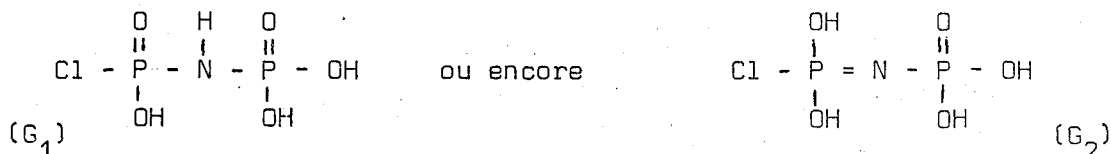
$\delta_{(1)}$ correspond à δ de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)$

* les intensités sont très faibles

Les 4 doublets correspondent deux à deux à deux phosphores ayant des environnements différents . Compte tenu de leur ordre d'apparition, il nous paraît logique d'admettre que les deux premiers ($J = 5 \text{ Hz}$) correspondent à une molécule de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ où 1 Cl a été remplacé par OH, donc à une formule



Les deux autres doublets ($J = 10 \text{ Hz}$) pourraient alors correspondre à la substitution de 3 Cl par 3 OH dans $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ donc à une espèce de formule



Les deux singulets peuvent alors être attribués aux espèces symétriques
 $(\text{H}) \delta = - 0,7 \text{ ppm}$ $\text{Cl} (\text{HO}) (\text{O})\text{P}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{Cl})$ (H) qui se forme avant l'autre
 espèce symétrique $(\text{HO})_2(\text{O})\text{P}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ (I) $\delta = 0,7 \text{ ppm}$

(I) n'est autre que l'acide imido diphosphorique .

On remarque que la constante de couplage pour les 2 paires de doublets (5 et 10 Hz respectivement) s'accorde avec une formulation de type phosphazane (34) (35) . Nous pensons donc pouvoir retenir les formes (F_1) et (G_1) .

Un calcul approché basé sur les intensités relatives, montre que sur les 3,1 moles d'eau initiales, il en reste approximativement une qui n'a pas réagi après 24 heures (Figure 3b) . Ceci est bien en accord avec une transformation ultérieure . Ces résultats sont confirmés par le spectre RMN ^{31}P de la phase liquide de après 15 heures pour un essai où le rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{NOCl}_5} = 3,98$. L'intégration des signaux montre que le % $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ est nettement inférieur (56% au lieu de 72%), celui des espèces (G_1) et (I) nettement supérieur (7 et 7,5% au lieu de 4 et 2%) aux valeurs interpolées pour la même durée pour un rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{NOCl}_5} = 3,1$. Les pourcentages de (F_1) et (H) sont sensiblement les mêmes . L'eau restante peut être évaluée à 1,7 moles .

L'évolution ultérieure conduit à la précipitation d'un solide . La phase solution restante, contient toujours du phosphore mais en quantité d'autant plus faible que r est voisin de 5 .

Tous ces essais nous ont révélé que, en fin de compte, l'hydrolyse de

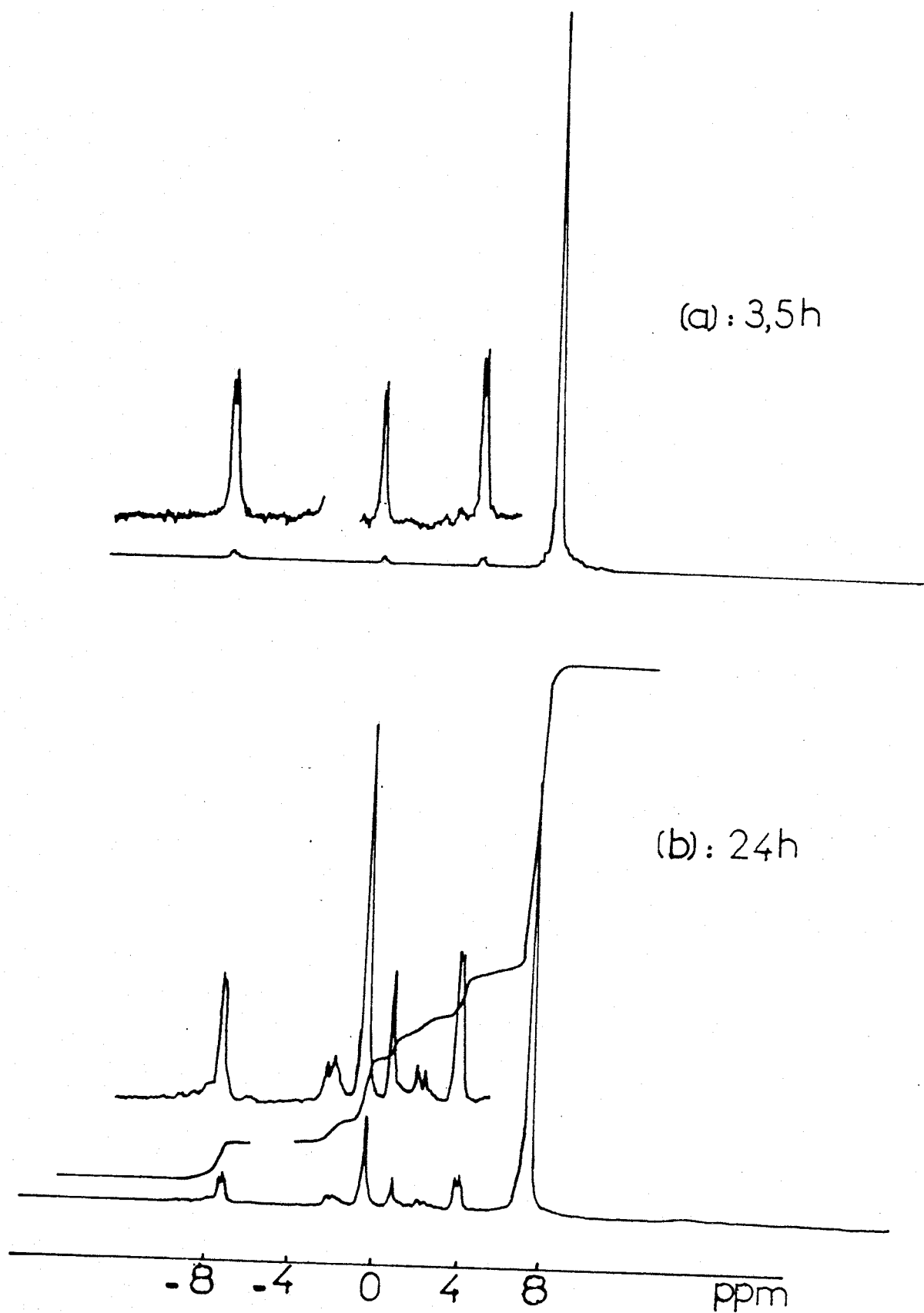


FIGURE : 3



P_2NOCl_5 ou de $HN(P(O)Cl_2)_2$ n'était pas aussi rapide que nous l'imaginions, et que le laissent à penser les données bibliographiques (26)(36) . D'autre part on voit nettement que l'évolution ne s'arrête jamais à l'espèce que permet de supposer le rapport $\frac{H_2O}{P_2NOCl_5}$, mais que l'on obtient un mélange de $HN(P(O)Cl_2)_2$ et d'espèces plus hydratées .

II-b 2 $r > 4$ (Rappel : $r = 1 \rightarrow HN(P(O)Cl_2)_2$)

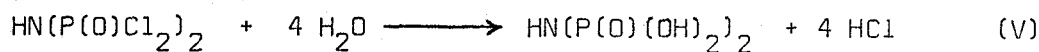
Afin d'avoir des essais faits dans les mêmes conditions et à pression ordinaire, nous avons choisi d'hydrolyser $HN(P(O)Cl_2)_2$ par de l'eau pure à $0^\circ C$ et de suivre son évolution, à la fois par RMN ^{31}P et par neutralisation . Nous avons alors eu la surprise de constater que l'acidité n'était libérée que progressivement .

Pour éviter au maximum tout échauffement, nous avons dû opérer en solution $r \sim 100$.

II-b 2 α RMN ^{31}P

Une solution aqueuse contenant $0,462 \text{ mole l}^{-1}$ de $HN(P(O)Cl_2)_2$ (E) a été faite en dissolvant progressivement le solide, préalablement refroidi à $0^\circ C$, dans de l'eau à la même température .

Nous avons alors enregistré le spectre RMN ^{31}P à $0^\circ C$, à intervalles réguliers . Le temps écoulé entre la préparation de la solution et l'obtention du premier spectre peut être évalué à 10 minutes . Le spectre de départ présente deux singulets, l'un intense à + 4,15 ppm, l'autre faible à + 0,2 ppm . L'intensité du premier diminue et celle du 2ème augmente en fonction du temps (Figure 4) ; ce qui suppose que l'on a la réaction (V)



La justification en sera donnée ultérieurement . Le tableau II donne les valeurs de la concentration de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ en fonction du temps, ainsi qu'elles sont représentées dans la figure 5a .

Temps (minutes)	9	17	20	24	28	31	34	37	41
C_E	0,37(2)	0,33(5)	0,24(9)	0,22(8)	0,18	0,17(8)	0,15(3)	0,14(5)	0,13(3)

45	54	62	90	118	145
0,10(3)	0,09(4)	0,05(6)	0,034	0,023	0,018

TABLEAU II

$$C_{E_0} = 0,46(2) \text{ mole l}^{-1}$$

La figure 5b représente $\text{Ln}C$ en fonction du temps; la variation est linéaire . L'ordre est donc égal à 1 et d'après la pente de la droite, la constante vaut $2,96 \text{ min}^{-1}$.

II-b 2 β Courbes de neutralisation

Nous avons fait dans les mêmes conditions que précédemment une solution contenant $0,018(5) \text{ mole l}^{-1}$ dont nous avons neutralisé 50 ml à 0°C par NaOH N/5 . Les résultats sont reportés sur la figure 6 ABC . Entre a_3 et b_0 , il s'est écoulé 33 minutes . En b_2 , la solution a été portée à l'ébullition pendant 20 minutes . C représente la fin de la neutralisation après refroidissement .

La courbe D (Figure 6) représente la neutralisation de 50 ml de la même solution, mais restée 2 heures à température ambiante .

Les points remarquables de ces essais sont les suivants :

β -1) Le premier point d'équivalence de la courbe D, soit d_1 , correspond à

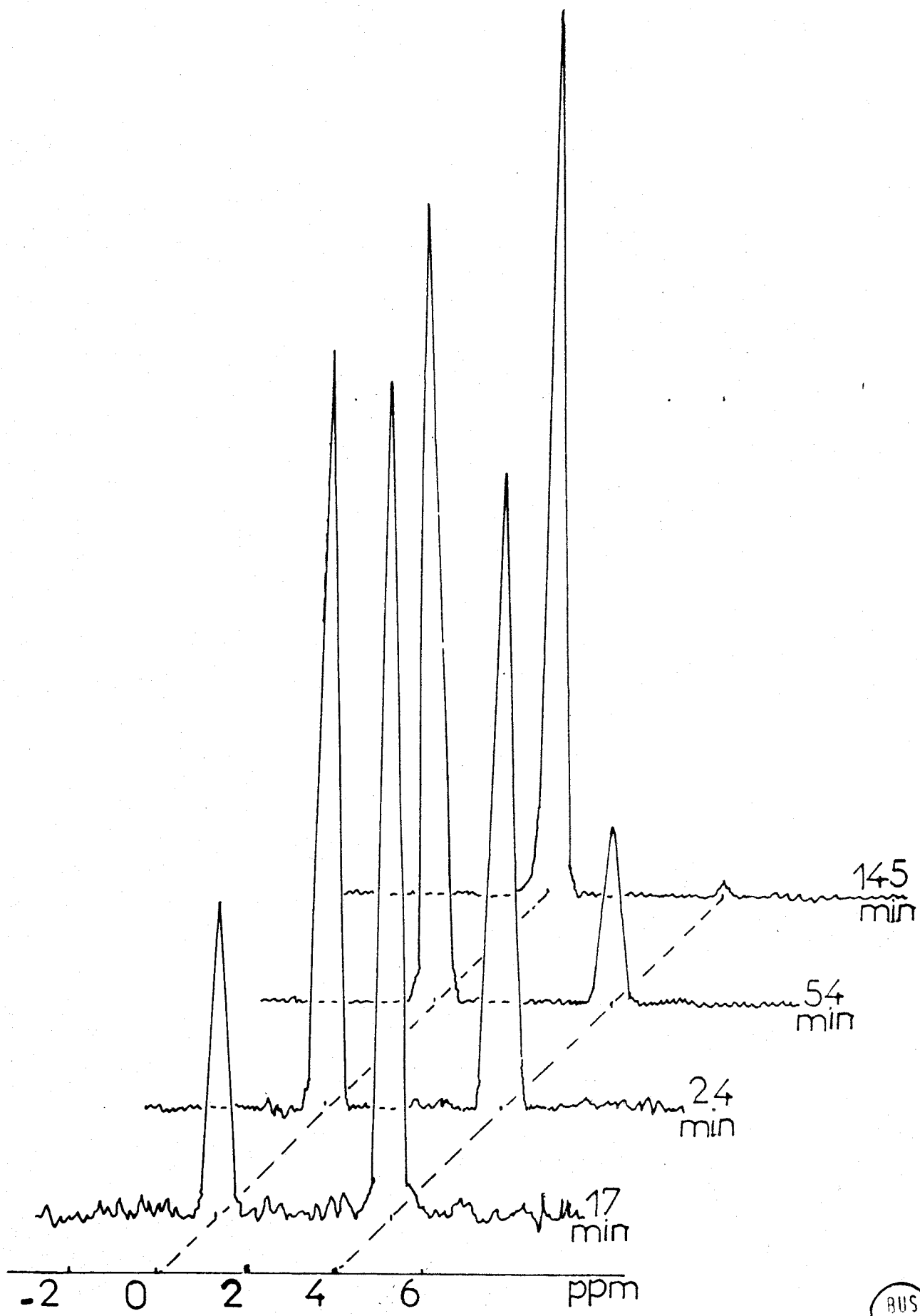
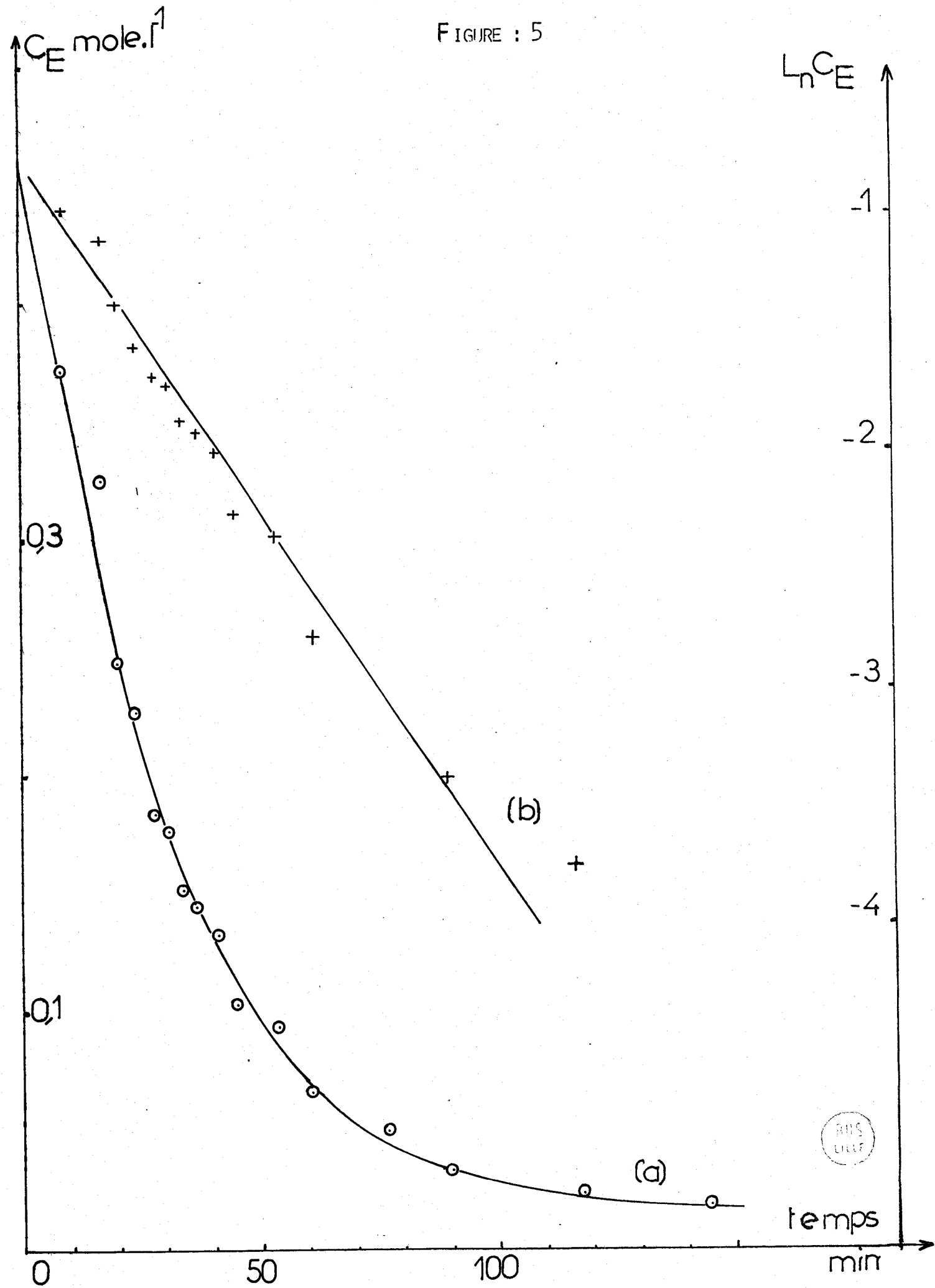


FIGURE : 4



FIGURE : 5



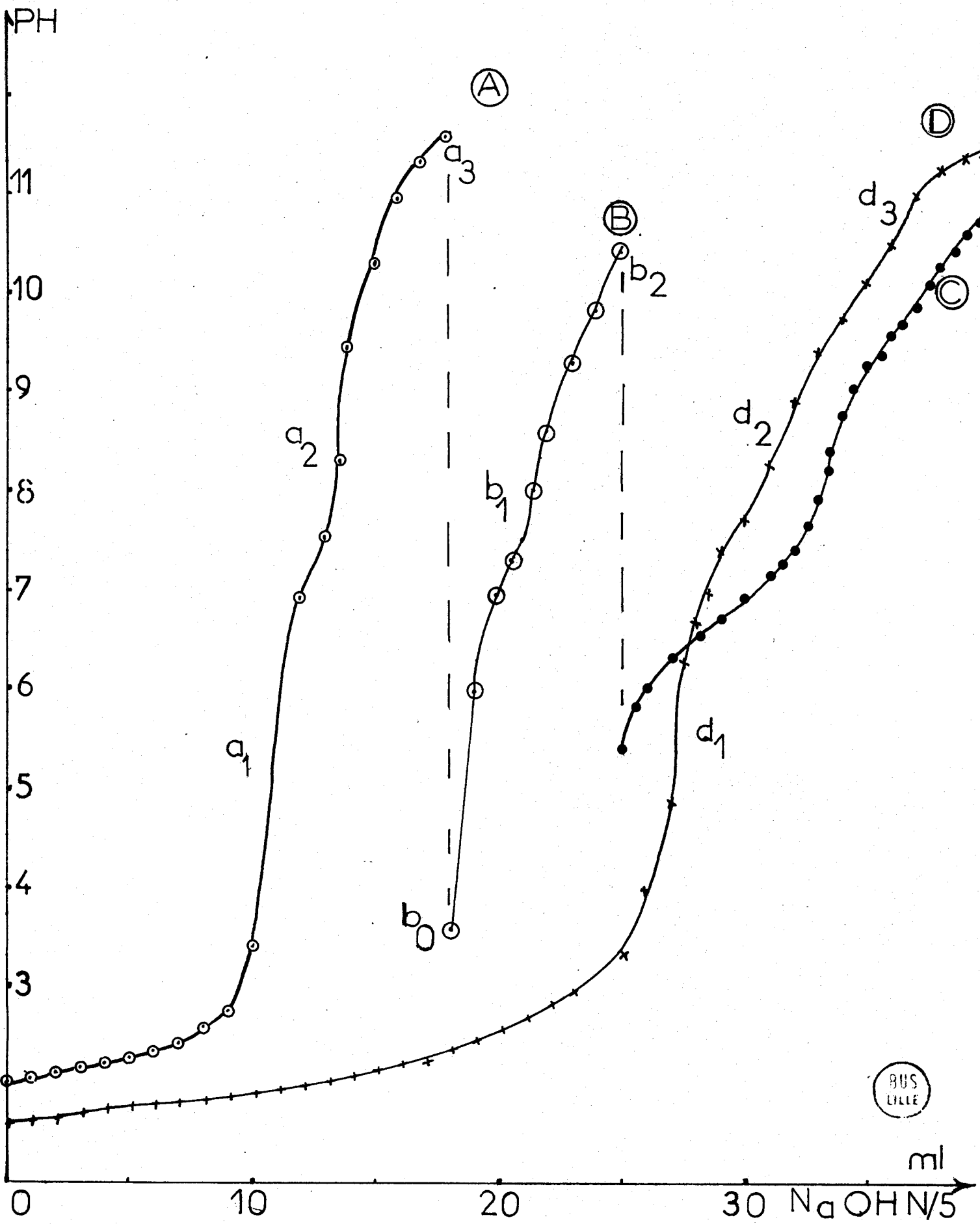


FIGURE : 6

$5,46 \times 10^{-3} \text{ H}^+$, soit $5,91 \text{ H}^+$ par mole .

La 2e et 3e inflexion (d_2, d_3) correspondent chacune à $0,9 \times 10^{-3} \text{ H}^+$ supplémentaires, soit 1 H^+ par mole chaque fois . La demi équivalence entre d_1 et d_2 correspond à $\text{PH } 7,6$, celle entre d_2 et d_3 à $\text{PH } 9,8$. Irani et Callis (37) ont indiqué pour $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$, les valeurs $7,05 < \text{pK}_{A3} < 7,62$ et $9,72 < \text{pK}_{A4} < 10,36$. D'après les mêmes auteurs, $2,66 < \text{pK}_{A1} \neq \text{pK}_{A2} < 3,05$. La première inflexion pourrait donc bien correspondre à la somme de ces deux acidités et de celle de 4 HCl , suivant la réaction (V), la 2e et la 3e inflexion correspondant à la neutralisation des 2 acidités faibles de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$. Lorsqu'on fait le spectre RMN ^{31}P de la solution amenée à $\text{PH} = 12$, on observe un singulet à $\delta = -1,9 \text{ ppm}$ qui ne peut correspondre ni à $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (dont le déplacement chimique est positif) ni à $\text{H}_2\text{NP}(\text{O})\text{O}_2^{2-}$ ($\delta = -8,9 \text{ ppm}$), ni à PO_4^{3-} ($\delta = -6 \text{ ppm}$) mais qui est en assez bon accord avec la valeur $\delta = -2,5 \text{ ppm}$ donnée par Nielsen et coll. (34)(35) pour $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)_2)_2 \cdot 4 \text{ Na}^+$. Le résultat est corroboré par le fait qu'on ne détecte pas d'azote par la méthode de Kjeldahl . Avec des ions Mg^{++} en milieu ammoniacal, il se forme bien un précipité; mais après calcination, la masse du résidu ne représente que 70% par rapport au phosphore total . On peut d'ailleurs penser que le précipité qui se forme est le sel de Mg de l'acide imidodiphosphorique .

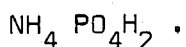
Par contre, après ébullition et neutralisation (courbe C) on dose :

$$\text{P} = 1,84 \times 10^{-3} \text{ (théor. : } 1,85 \times 10^{-3}\text{)}$$

$$\text{Cl} = 3,8 \times 10^{-3} \text{ (théor. : } 3,7 \times 10^{-3}\text{)}$$

$$\text{N} = 0,7 \times 10^{-3} \text{ (théor. : } 0,9 \times 10^{-3}\text{)}$$

Le défaut en azote est dû probablement au départ d'un peu de NH_3 lors de l'ébullition (point b_2) . Un calcul fait sur la courbe C, montre que l'acide imidodiphosphorique est alors presque entièrement transformé en H_3PO_4 et



β-2) La courbe A qui a été tracée environ 15 minutes après la mise en solution, présente une première inflexion a_1 qui correspond à $2,3 \times 10^{-3} \text{ H}^+$. Une 2e inflexion est nettement détectable et correspond sensiblement à $0,4 \times 10^{-3} \cdot \text{H}^+$ supplémentaires. Ces deux nombres sont dans un rapport voisin de 6 et l'acidité à la 1ère inflexion correspond à 42% de celle détectée après hydrolyse totale.

Il est donc tout à fait évident que $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ ne s'hydrolyse pas instantanément même en solution diluée, ce qui confirme les résultats obtenus dans le nitrométhane.

On voit bien d'ailleurs que l'acidité apparaît au fur et à mesure que le temps s'écoule. En arrêtant souvent les additions de base, on obtient d'ailleurs une courbe en dents de scie.

En se basant sur la 1ère inflexion a_1 , on peut déduire la fraction de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ hydrolysée. Cette fraction correspond sur la courbe cinétique à une durée de 18 minutes parfaitement compatible avec le temps écoulé depuis la mise en solution. Pour l'inflexion b_1 on calcule de même un temps de 38 minutes alors que le temps réel est voisin de 50 minutes. Il est vrai que dans ce cas une partie de l'hydrolyse se déroule en milieu basique.

En conclusion, l'hydrolyse de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ et aussi de P_2NOCl_5 par l'eau liquide à 0°C conduit à l'acide imidodiphosphorique. La transformation complète nécessite cependant plusieurs heures. Ceci nous a suggéré une méthode de préparation commode de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$.

III - PREPARATION DE $\text{HN}(\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)_2$

Pour préparer l'acide imidodiphosphorique, il suffit de dissoudre $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ dans l'eau à 0°C, ramener la solution à température ambiante et éliminer la phase volatile. Mais, comme nous préparons $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ par action de

de P_2NOCl_5 sur $HCOOH$ (21), nous avons préféré, $HN(P(O)Cl_2)_2$ étant une étape d'hydrolyse, partir de P_2NOCl_5 .

III - a Mode opératoire

Environ 3,5 g de P_2NOCl_5 sont broyés dans un mortier rempli d'azote liquide. Après évaporation de l'azote, le broyat est mis en contact dans un ballon avec environ 100 ml d'eau à 0°C. Après 15 à 20 minutes on branche le ballon sur un évaporateur rotatif et on fait progressivement le vide en piégeant la phase volatile. On évapore jusqu'à obtenir une masse visqueuse. A ce moment, le dosage de la phase piégée montre que l'on a éliminé 78% du Cl total. On voit d'ailleurs de petites bulles gazeuses éclater à la surface de la phase visqueuse. On ajoute alors environ 25 ml d'eau, on redissout la masse visqueuse puis on évapore jusqu'à consistance pâteuse. L'opération est répétée une 3ème fois. On récupère au total 95% du Cl théorique.

III - b Courbe de neutralisation

Après dissolution du résidu, on neutralise la solution par NaOH 1N. La courbe (Figure 7) présente 3 inflexions. Le rapport des volumes A/B et A/C = 2. Les pK des deux acidités faibles sont voisines respectivement de 7 et 9,3. La 1ère inflexion (point a) correspond à $25,5 \times 10^{-3} H^+$, soit 2 acidités fortes par mole de produit. La 2ème et la 3ème inflexions (points b et c) correspondent chacune à $12,7 \times 10^{-3} H^+$ soit 1 H^+ par mole de produit. La présence de ces acidités (2 H^+ en a, 1 H^+ en b et 1 H^+ en c) ne peuvent s'expliquer que par la formation de l'acide imidophosphorique $HN(P(O)(OH)_2)_2$.

Néanmoins, l'analyse révèle qu'il s'est formé une faible quantité d'ion ammonium et qu'il reste environ 2% du Cl total dans la solution. Ceci peut s'expliquer par la viscosité élevée de $HN(P(O)(OH)_2)_2$ qui semble d'ailleurs hydraté. Cette viscosité empêche une élimination rapide et complète de

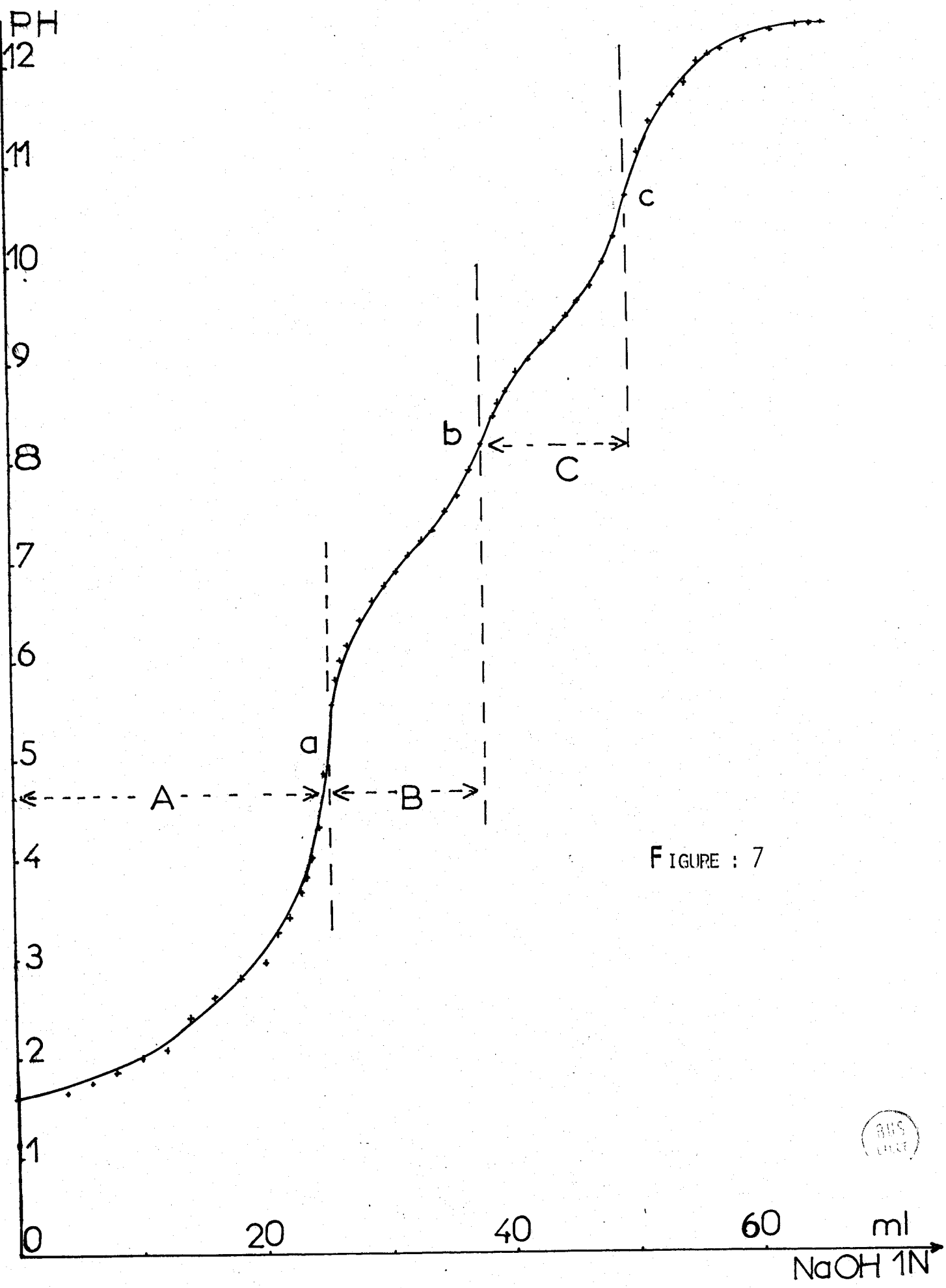


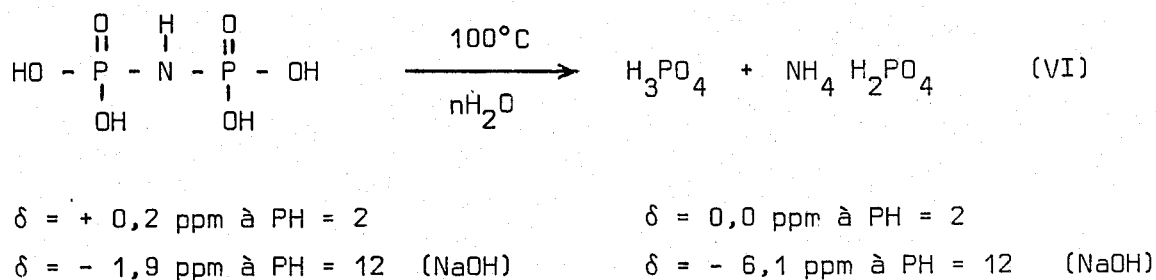
FIGURE : 7

BMS

HCl et crée un milieu fortement acide ce qui peut expliquer une coupure partielle de la molécule qui ne se fait pas en solution diluée . Une extraction par solvant pourrait améliorer le procédé qui a le mérite de la simplicité .

III - c RMN ³¹P

Compte tenu des résultats obtenus précédemment, concernant la RMN ³¹P du HN(P(O)(OH)₂)₂ (δ = + 0,2 ppm à PH = 2 et δ = - 1,9 ppm à PH = 12), nous avons examiné la solution précédente après l'avoir portée à l'ébullition dans un excès d'eau en milieu acide, pendant 24 heures (δ=0,0 ppm à PH = 2), puis après neutralisation par la soude N/5 (δ = - 6,1 ppm à PH = 12) . Ceci met en évidence la coupure totale de la liaison P - N - P pour former l'acide orthophosphorique suivant la réaction VI



IV - CONCLUSION

Par hydrolyse de P₃NCl₁₂ par l'eau liquide dans le nitrométhane, on obtient d'abord P₂NCl₅ puis HN(P(O)Cl₂)₂ . Ces réactions peuvent être menées quantitativement . En hydrolysant HN(P(O)Cl₂)₂ directement par l'eau liquide, on obtient HN(P(O)(OH)₂)₂ suivant une réaction d'ordre 1 . Nous avons tiré de ces constatations une méthode de préparation de l'acide imidodiphosphorique . Le passage de HN(P(O)Cl₂)₂ à HN(P(O)(OH)₂)₂ en présence de peu d'eau dans le nitrométhane, permet de détecter des espèces intermédiaires dissymétriques que nous n'avons pu isoler . Nous n'avons pas mis en évidence d'acide amidophosphorique lors de l'hydrolyse de l'acide imidodiphosphorique .

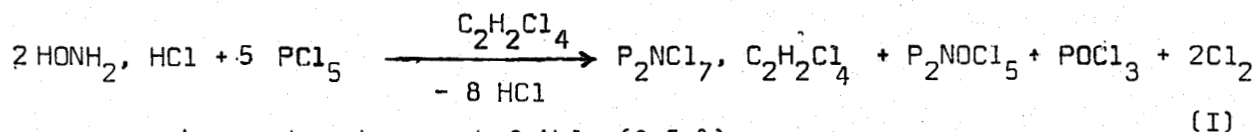
Préparation de P_2NCl_7

Au cours de l'hydrolyse est apparue l'espèce P_2NCl_7 qui si on en croit la bibliographie est difficile à préparer.

Les premières études relatives à la structure de P_2NCl_7 sont due à Groeneveld et coll(38) en 1958. Le composé était alors obtenu par action de PCl_3 sur S_4N_4 . Mais en 1962 Becke Goehring et coll(39) ont montré, par RMN du ^{31}P que la préparation précédente conduisait à un mélange $P_4N_2Cl_{14} + P_3NCl_{12}$.

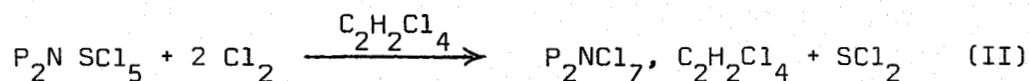
En fait les deux méthodes de préparation utilisées encore actuellement ont été mises au point par Becke_Goehring et coll (4)(40)

La première est basée sur la réaction du chlorhydrate d'hydroxylammonium sur PCl_5



Le rendement en est faible (8,5 %)

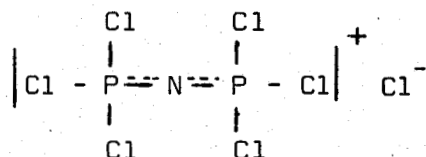
La deuxième se fait suivant :



Le rendement est ici meilleur, mais dans les 2 cas on obtient un solvate.

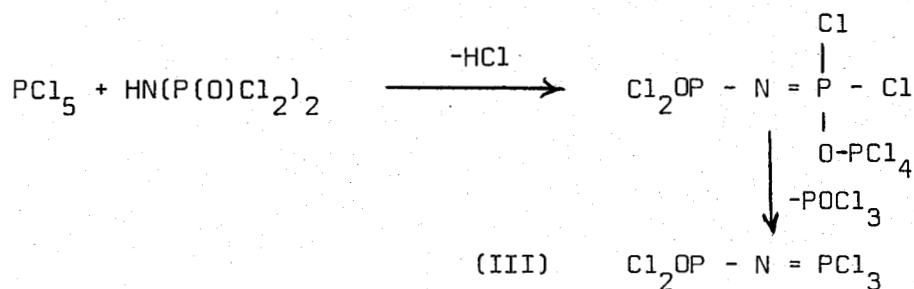
P_2NCl_7 pur peut être obtenu par sublimation du solvate sous 0,05 Torr à 100°C . Il représente alors sous forme de cristaux incolores.

On s'accorde pour le formuler (4) (41)

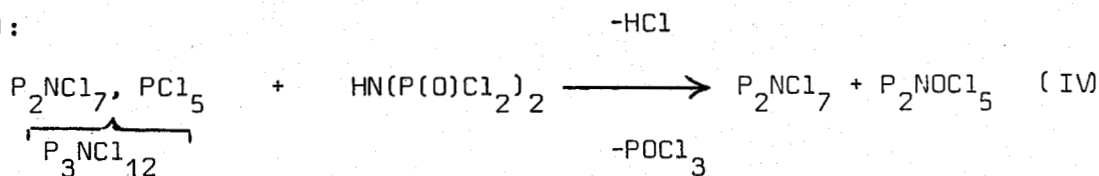


Compte tenu du fait que PCl_5 réagit facilement avec $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (23)

suisant (III):



Nous nous sommes demandés si $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ dans la mesure où l'on peut le formuler comme composé d'addition P_2NCl_7 , PCl_5 ne pourrait conduire à P_2NCl_7 , suisant (IV):



Nous avons donc essayé de faire réagir $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ sur $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ dans le nitrométhane d'une part - dans le tétrachloroéthane symétrique de l'autre- Chaque essai utilisait de l'ordre de $0,5 \times 10^{-2}$ mole de chaque réactif le rapport molaire étant = 1.

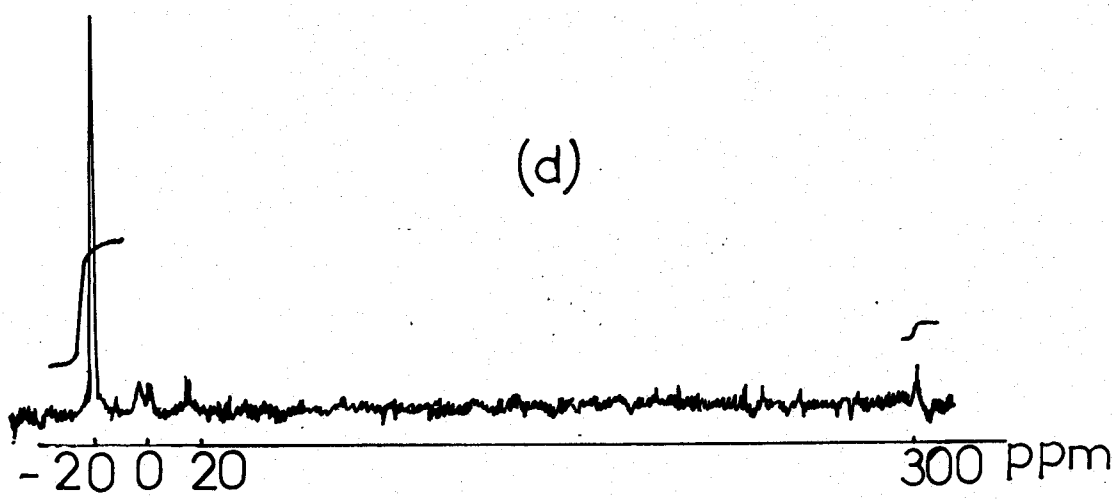
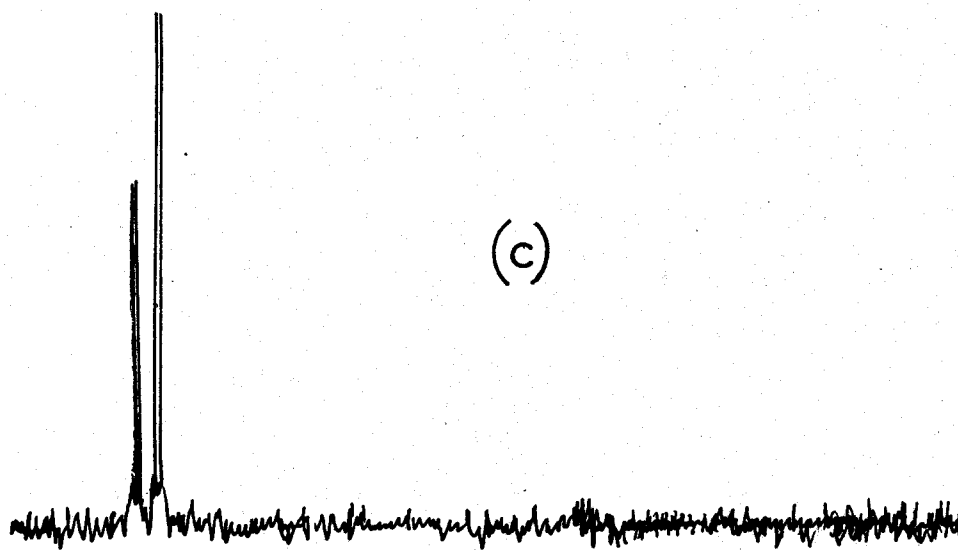
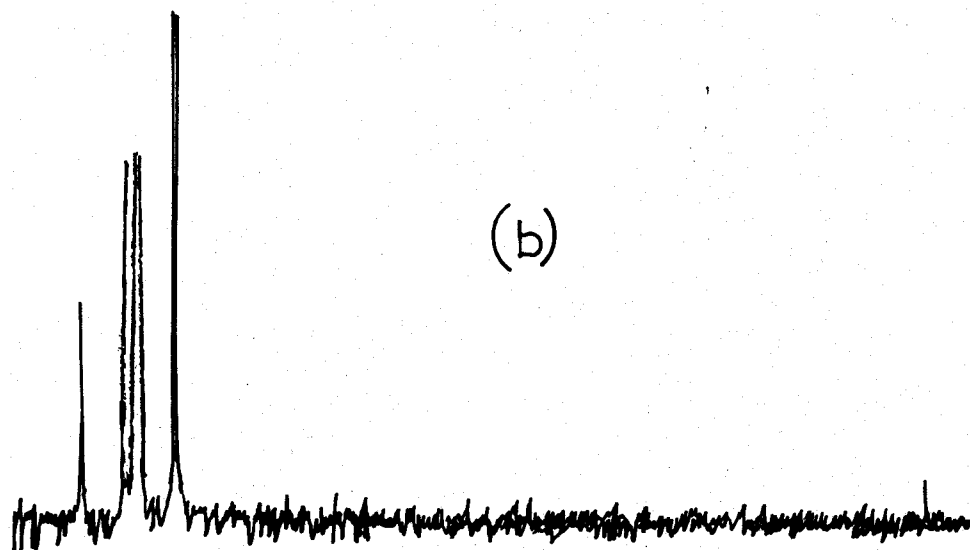
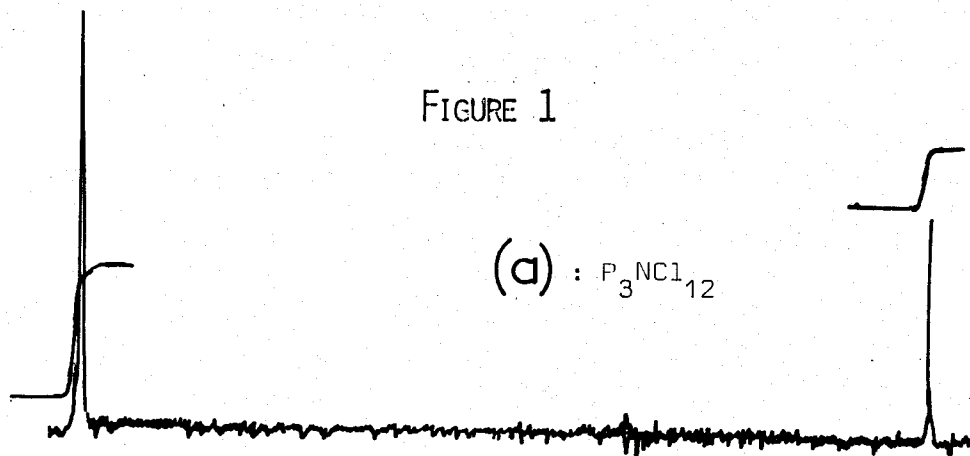
A- Résultats et discussions

A-1 Réaction dans le nitrométhane.

Dans ce cas, chaque réactif est dissout dans 10 ml de CH_3NO_2 et le mélange est effectué à température ambiante. La RMN ^{31}P du produit brut après 48 heures, révèle trois singulets l'un à $\delta = -21,6$ ppm, un autre à $\delta = -3,9$ ppm et le troisième à $\delta = +301,6$ ppm ainsi que deux doublets à $\delta = 0,4$ et $= +12,02$ ppm auxquels correspond une constante de couplage de 18,5 Hz (Fig. 1-b).

Après élimination de la phase volatile, sous pression réduite à l'ambiante, il reste un solide pateux qui traité par le benzène donne un solide et une solution que l'on sépare par filtration.

FIGURE 1



BUS
LILLE

La phase solide séchée sous pression réduite donne à l'analyse les résultats suivants :

P = 18,15 % ; N = 3,76 % ; Cl = 78,7 % avec un bilan pondéral de 100,6 %. Ce solide, qui ne contient donc que ces 3 éléments, donne en solution dans le nitrométhane un spectre RMN ^{31}P comprenant deux singulets l'un à $\delta = -21,5$ ppm et l'autre $\delta = 301,6$ ppm (Fig.1-d) qui correspondent respectivement à P_2NCl_6^+ et PCl_6^- (18) avec un rapport d'intensité égal à 7,08. Sa composition qui est comprise entre celle de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ (théor. P = 17,45 % ; N = 2,63 % Cl = 79,92 %) et celle de P_2NCl_7 (théor. P = 19,10 % ; N = 4,31 ; Cl = 76,58 %) correspond donc, d'après le calcul, à un mélange de ces deux espèces, présentées dans un rapport $\frac{\text{P}_2\text{NCl}_7}{\text{P}_3\text{NCl}_{12}} = 5,6$. En se basant respectivement sur l'intégration des signaux relatifs à P_2NCl_6^+ et PCl_6^- , on obtient pour ce même rapport la valeur 5,01.

Après élimination du benzène et de la phase soluble on obtient un solide qui fond à 35° C et dont l'analyse donne les résultats suivants :

P = 23,27 % ; N = 5,85 % ; Cl = 63,05 % (théorique pour P_2NOCl_5 :
 P = 23,0 % N = 5,19 % ; Cl = 65,8 %). Le spectre RMN ^{31}P de ce solide dissout dans le benzène présente deux doublets à $\delta = 0,24$ ppm et $\delta = +12,02$ ppm ($J = 18,5$ Hz), ce qui correspond à P_2NOCl_5 (36) (Figure 1c)
 La transformation se fait donc bien selon III même si elle est incomplète.
 Si au lieu de partir d'un rapport molaire = 1, on double la quantité de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ par rapport à $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$, on n'obtient qu'une seule phase solution dont le spectre RMN ^{31}P (Figure 2a) révèle la présence de POCl_3 ($\delta = -3,9$) et de P_2NOCl_5 . Après évaporation de la phase volatile il reste un solide.

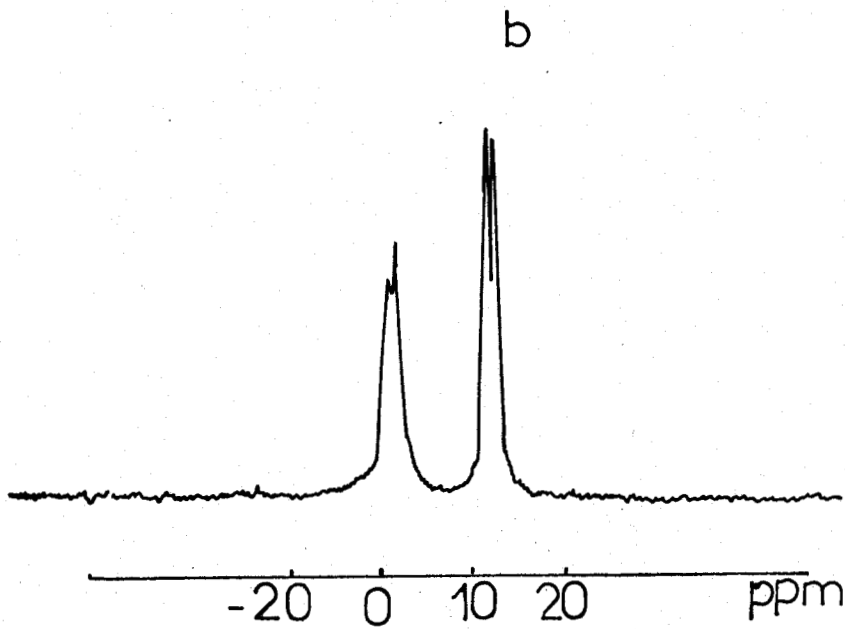
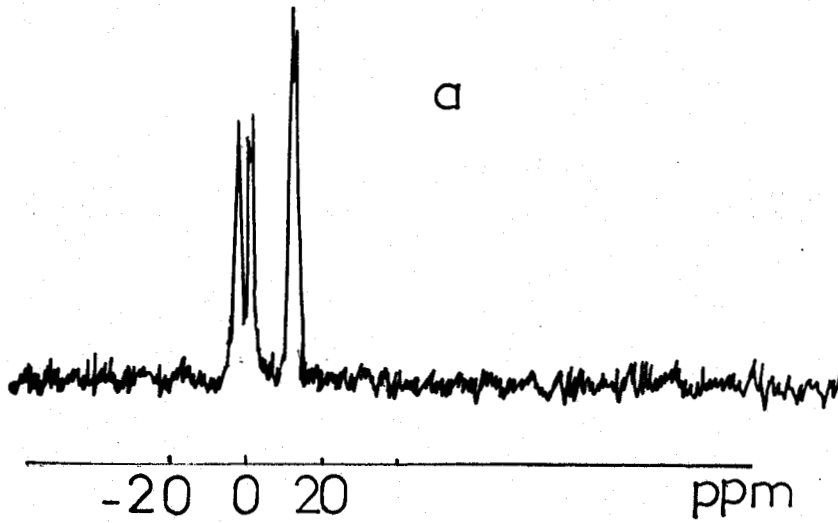
Le dosage de ce solide donne les valeurs :

P = 22 % ; N = 5,3 % ; Cl = 61,85 % proche des valeurs théoriques pour P_2NOCl_5 indiquées ci-dessus.

FIGURE 2 : RMN ^{31}P pour un rapport molaire $\frac{\text{HN}(\text{POCl}_2)_2}{\text{P}_3\text{NC}_2} = 2$

(a) avant évaporation sous pression réduite

(b) après évaporation sous pression réduite



Le spectre RMN ^{31}P ne révèle que les deux doublets qui correspondent sans ambiguïté à P_2NOCl_5 . Figure (2(b)).

La réaction $\text{P}_3\text{NCl}_{12} + 2 \text{HN}(\text{POCl}_2)_2 \rightarrow 3\text{P}_2\text{NOCl}_5 + \text{POCl}_3 + 2 \text{HCl}$ est donc quantitative.

A-2 Réaction dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

Dans ce cas, on ajoute à un mélange équimoléculaire de l'ordre de 5×10^{-3} moles de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ et 5×10^{-3} moles de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$, 15 ml de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et on amène la température à 50°C sous agitation. On laisse réagir à cette température pendant 24 heures. Si l'on fait un prélèvement avant la fin de la réaction, on identifie PCl_5 en petite quantité dans le spectre RMN ^{31}P ($\delta = 80\text{ppm}$) (Figure 3a). Les cristaux jaunes de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ sont remplacés progressivement par un solide blanc et fin.

Après refroidissement, on filtre et on examine séparément la phase solide puis la solution.

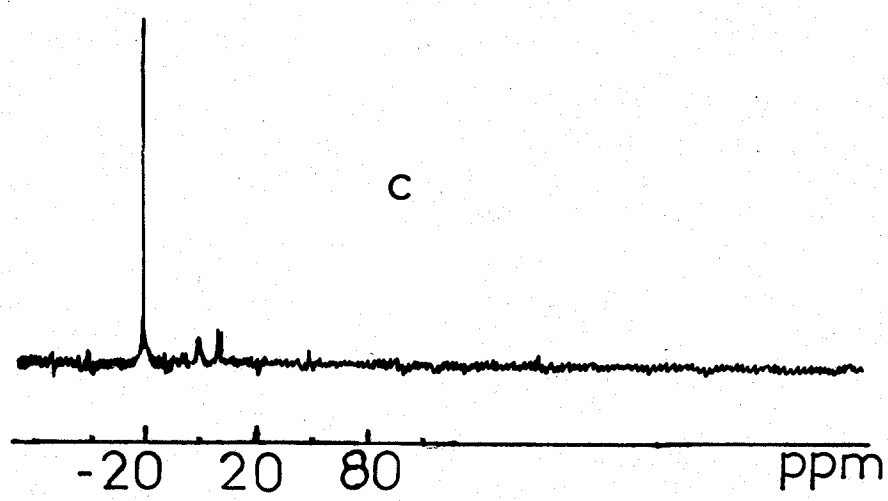
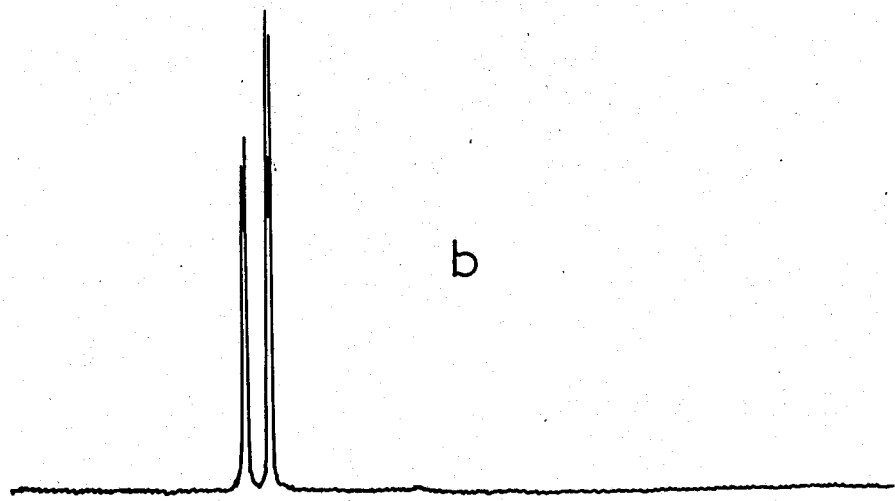
L'analyse du solide donne des résultats suivants :

$\text{P} = 21,16 \%$; $\text{N} = 3,68 \%$ et $\text{Cl} = 76,9 \%$ (théorique pour P_2NCl_7 :
 $\text{P} = 19,1 \%$ $\text{N} = 4,3 \%$ et $\text{Cl} = 76,58 \%$)

Le spectre RMN ^{31}P du solide en solution dans CH_3NO_2 présente un singulet à $\delta = -21 \text{ ppm}$ et deux doublets faibles qui sont dus à une hydrolyse partielle. Cette hydrolyse est difficile à éviter étant donné le caractère très hygroscopique du solide (Figure 3c) .

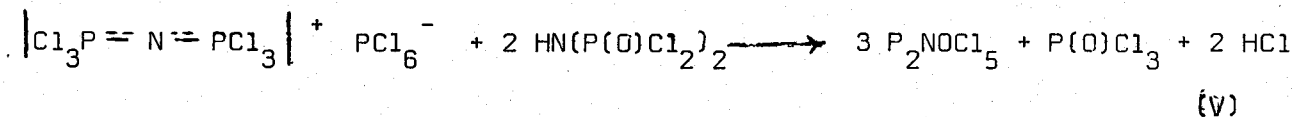
Après évaporation la solution laisse un solide ($t_f = 35^\circ \text{C}$) dont l'analyse donne les résultats suivants : $\text{P} = 23 \%$, $\text{N} = 5,4 \%$ et $\text{Cl} = 64,7 \%$ (théorique pour P_2NOCl_5 : $\text{P} = 23,0 \%$; $\text{N} = 5,19 \%$ et $\text{Cl} = 65,8 \%$). Le spectre RMN ^{31}P de la solution benzénique est celui de P_2NOCl_5 (figure 3b).

FIGURE 3



B- Discussion et mécanisme

Les essais faits avec un rapport molaire $\frac{\text{HN}(\text{POCl}_2)_2}{\text{P}_3\text{NCl}_{12}} = 2$ montrent que la réaction (V).



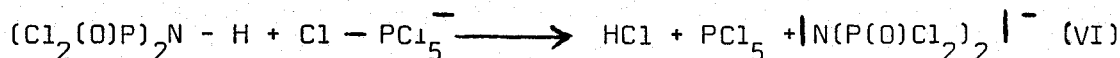
est quantitative.

D'autre part lorsque ce rapport molaire est 1 on forme avec certitude, en plus des produits de la réaction (V), P_2NCl_7 , suivant la réaction (IV) .

Il semble, dans la mesure où nous avons pu recueillir quantitativement les produits, que P_2NOCl_5 est en excès et P_2NCl_7 en défaut par rapport à (IV), ce qui signifie que (IV) est concurrencée par une réaction parasite.

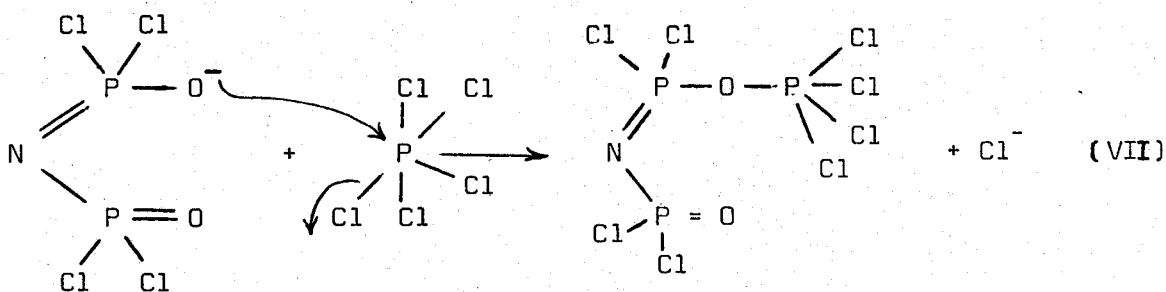
Nous proposons donc le mécanisme suivant :

La première étape est l'attaque de l'ion PCl_6^- par $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ dont le proton est acide (Réaction VI).



(PCl_5 apparait en effet en faible quantité comme produit intermédiaire dans la réaction effectuée dans T.C.E.).

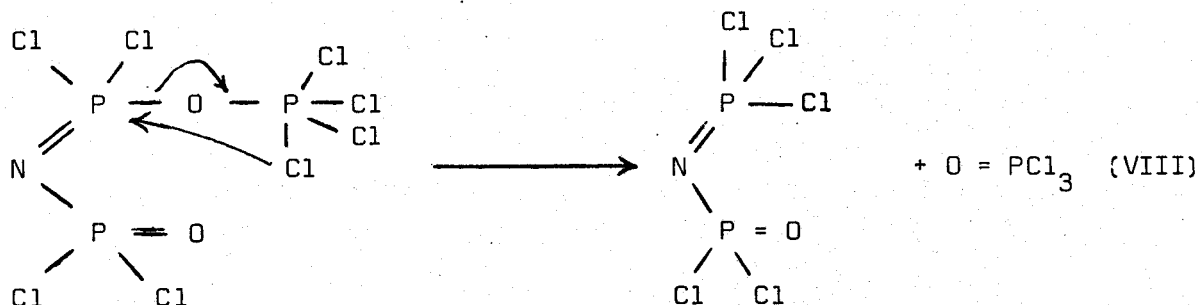
Suivie de celle de PCl_5 par l'ion $\left| (\text{Cl}_2(\text{O})\text{P})_2\text{N} \right|^-$ suivant (VII)



l'ion Cl^- stabilisant P_2NCl_6^+

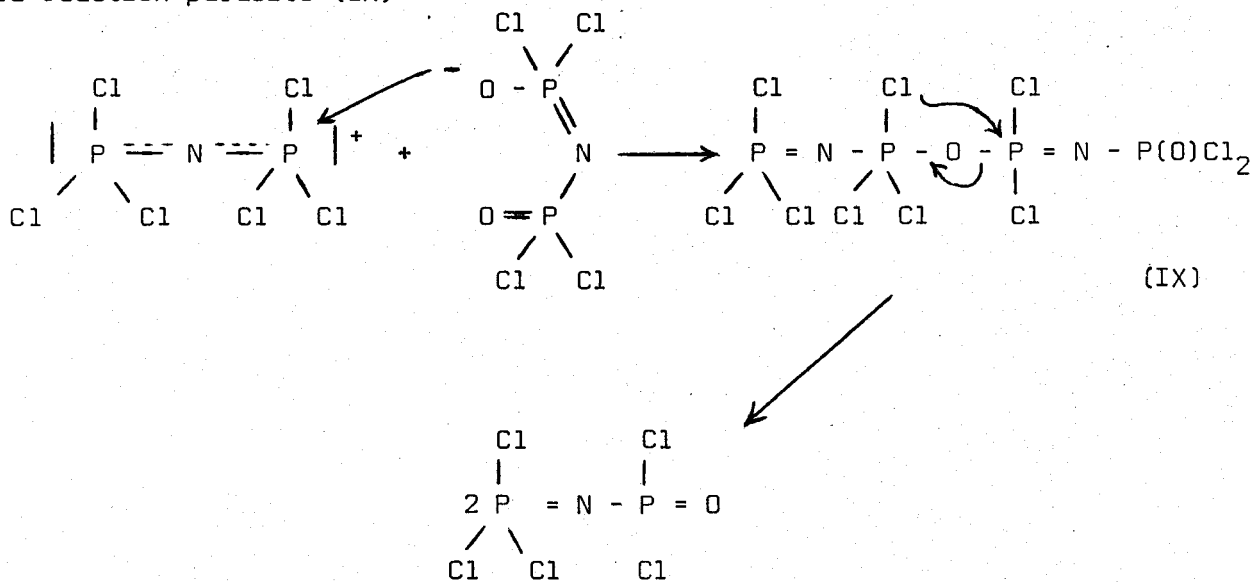
L'étape suivante (VIII) d'après les résultats de Riesel (23):

serait donc :

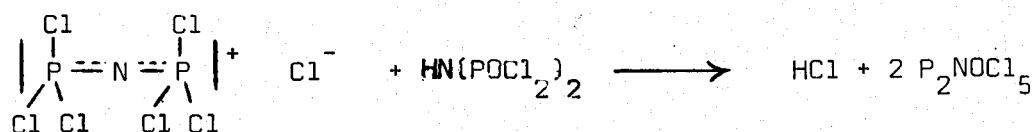


Le composé ionique $\text{Na}^+ \left[\text{N}(\text{POCl}_2)_2 \right]^-$ réagissant avec PCl_5 conduit d'ailleurs aussi à $\text{P}_2\text{NOCl}_5 + \text{POCl}_3$ (42)

Mais on ne peut justifier complètement les résultats sans invoquer la réaction parasite (IX)



qui explique non seulement pourquoi P_2NCl_7 se trouve en défaut par rapport à P_2NOCl_5 (Réaction IV), mais encore pourquoi avec un excès de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$, on forme quantitativement P_2NOCl_5 , en effet



On peut se poser aussi la question si cet ensemble de réaction ne peut justifier au moins partiellement la formation de P_2NC1_7 et P_2NOC1_5 lors de l'hydrolyse de P_3NC1_{12} .

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - W. HAUBOLD et M. BECKE-GOEHRING Z. Anorg. Allg. Chem. 352, 113 (1967)
- 2) - H.W. ROESKY et L.F. GRIMM Chem. Ber, 103, 3114 (1970)
- 3) - L. SEGLIN, M.R. LUTZ et H. STANGE U.S.P. Office
3,231, 327 Patented Jan 25 (1966)
- 4) - M.B. GOEHRING et W. LEHR Z. Anorg. Allg. Chem. 325, 287 (1963)
- 5) - M.B. GOEHRING et W. LEHR Chem. Ber. 94, 1591 (1961)
- 6) - M.B. GOEHRING Angew. Chem. 73, 246, (1961)
- 7) - M.B. GOEHRING et E. FLUCK Inorg. Syn. 8, 94 (1966)
- 8) - E.S. LEVCHENKO et I.E. SHEINKMANN Zh. Obsch. Khim. 34, 1145 (1964)
- 9) - I.N. ZHMUROVA et A.Z. MARTYNYDUK Zh. Obshch. Khim. 37, 896 (1967)
Chem. Abstr. 68, 29350 (1968)
- 10) - M. BIERMAN Adv. Inorg. Chem. Rad. Vol 14-1 (1972)
- 11) - A.A. KHODAK et V.A. GILYAROV Izv. Akad. Nauk SSSR (4) (1979)
924 Ser. Khim. (Chem. Abstr. 91, 32092 b (1979)
- 12) - G.B. WEHRENALP et A. KOWALSKI C.A. 20356 e (1961), U.S.P. 2975028 (1961)
- 13) - E. FLUCK, E. SCHMID et W. HAUBOLD Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 229 (1977)
- 14) - J. EMSLEY, J. MOORE et P.B. UDY J. Chem. Soc. (A), 2863, (1971)
- 15) - H.W. ROESKY Chem. Ber. 105, 1439 (1972)
- 16) - E. FLUCK Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 64, (1963)
- 17) - L. RIESEL et R. SOMIESKI Z. Anorg. Allg. Chem. 411, 148 (1975)
- 18) - E. FLUCK Z. Anorg. Allg. Chem. 315, 182 (1962)
- 19) - W. HAUBOLD et E. FLUCK Z. Naturforsch 27 b, 368 (1972)
- 20) - W. LEHR et M. SCHWARZ Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 43 (1968)
- 21) - L. RIESEL, H.H. PATZMANN et H.P. BARTICH
Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 219 (1974)
- 22) - SCHMIDPETER, GROEGER Chem. Ber 100, 3979 (1967)
- 23) - L. RIESEL, MAUCK et HERRMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 109 (1974)
- 24) - L. RIESEL et R. SOMIESKI Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 246 (1975)

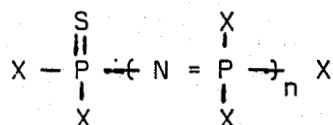
- 25) - R. KLEMENT et BIBERACHER Z. Anorg. Allg. Chem. 283, 246 (1956)
- 26) - M. BECKE-GOEHRING, T. MANN et H.D. EIJLER Chem. Ber 94, 193 (1961)
- 27) - G. BARTH-WEHRENALP, E. PARK, A. KOWALSKI P. 572, 951 24/3 (1959)
- 28) - E. J. KAHLER U.S. Patent 2, 925 320 (1960) C.A. 54, 15592 (1958)
- 29) - M. BECKE-GOEHRING et G. WUNSCH Chem. Ber 93, 326 (1960)
- 30) - V.A. GILYAROV et M.I. KABACHNIK Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim
n° 11, pp 2625-2626 (1979)(Russ) 1980 (anglais)
- 31) - M. HELIOUI, Thèse 3ème cycle Villeneuve d'Ascq (1981)
- 32) - M. HELIOUI, T. ABOUCHAKRA, R. DE JAEGER, et J. HEUBEL
Rev. Chim. Minérale 20 (1), 45-53 (1983)
- 33) - L. RIESEL, G. PICH et C. RUBY Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 227 (1977)
- 34) - M.L. NIELSEN, J.V. PUSTINGER et J. STROBEL J. Chem. Eng. Data 9,167, (1964)
et M.L. NIELSEN et J.V. PUSTINGER J. Phys. Chem. 68, 152 (1964)
- 35) - M.L. NIELSEN, R.R. FERGUSON et W.S. COAKLEY J. Am. Chem. Soc. 83,99(1961)
- 36) - M. BECKE-GOEHRING et E. FLUCK Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 1 n°6 p. 281 (1962)
- 37) - R.R. IRANI et C.F. CALLIS J. Phys. Chem. Vol. 65, 934, (1961)
- 38) - W.L. GROENEVELD, J.H. VISSER et A.M. J.H. SEUTER J. Inorg. Nucl. Chem.
8, 245 (1958)
- 39) - M. BECKE-GOEHRING, E. FLUCK et W. LEHR Z. Naturforsch, 17 b, 126 (1962)
- 40) - M. BECKE-GOEHRING, W. GEHRMANN et W. GOETZE
Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 127-138 (1963)
- 41) - K. NIEDENZU et G. MAGIN, Z. Naturforsch 20b, 604, (1965)
- 42) - R. DE JAEGER; J. BELKY, T. ABOU CHAKRA et J. HEUBEL
Rev. Chim. Minérale (sous presse)

- CHAPTITRE. II -

- Rappels bibliographiques
- Préparation d'un polymère minéral $Cl_2(S)P(NPCl)_n Cl$

Rappels bibliographiques

La littérature concernant les Thiophosphorylphosphazènes de type



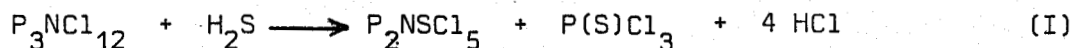
est beaucoup moins abondante que celle qui concerne les analogues oxygénés .

Pour ce qui est des composés chlorés, on connaît le monomère $\text{Cl}_2(\text{S})\text{PNPCl}_3$ ainsi que les oligomères $\text{Cl}_2(\text{S})\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}$, pour lesquels $n = 2$ et 3 . Nous en rappelons ci dessous les principales voies de synthèse .

$\text{Cl}_2(\text{S})\text{P}(\text{NPCl}_2)_1\text{Cl}$

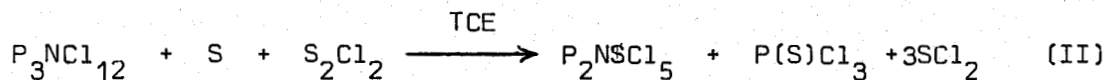
Ce monomère a été préparé en 1963 par Becke-Goehring et coll. (1) selon deux méthodes :

- D'une part, en utilisant la réaction (I)



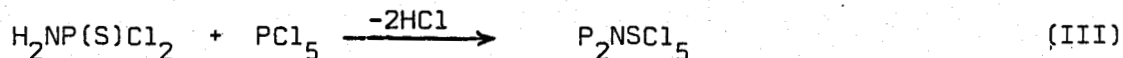
dont le rendement est de 86% .

- D'autre part, selon la réaction (II)



à laquelle correspond un rendement de 95% .

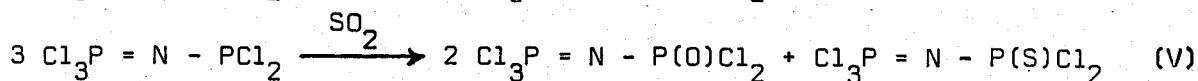
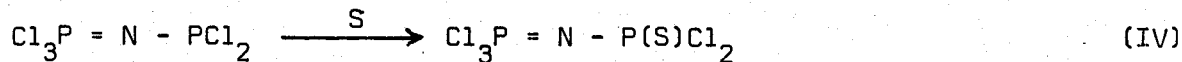
En 1970, Roesky et coll.(2) ont proposé une nouvelle synthèse utilisant la réaction de Kirsanov



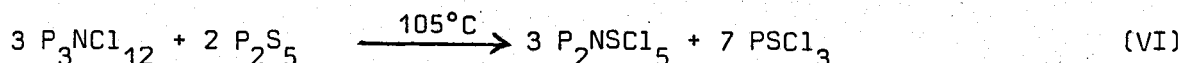
Cette dernière s'est toutefois avérée moins intéressante, étant donné son faible rendement .

On peut encore citer une publication récente (1981) de Fluck et coll(3)

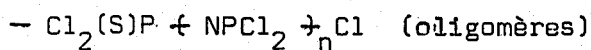
relative aux réactions (IV) et (V)



Il nous semble toutefois que le mode de préparation la plus commode, consiste à faire réagir $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ sur P_2S_5 selon (VI)

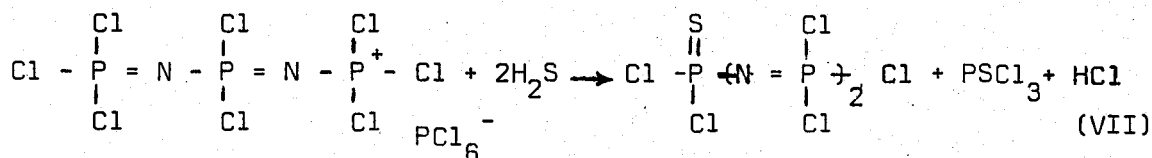


Ce procédé a été mis au point par Khodak et Gilyarov (4) en 1979 .

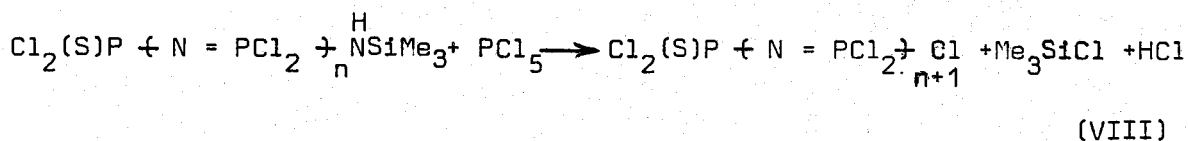


Il existe essentiellement trois méthodes de préparation :

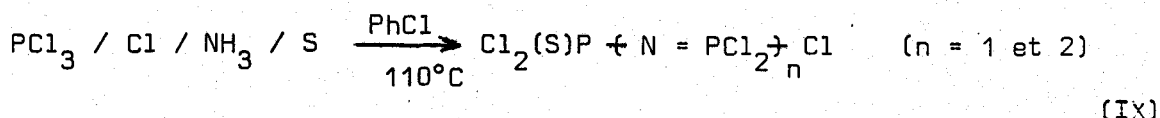
- La première découverte par Becke-Goehring et coll. (1) permet d'obtenir le dimère



- La seconde, mise au point par Roesky (5), permet la préparation du dimère ou du trimère . Elle repose sur la réaction (VIII)



- La dernière enfin, qui a fait l'objet d'un brevet (6), consiste à faire réagir un mélange de PCl_3 -Chlore-Ammoniac et Soufre, à 110°C , dans le chlorobenzène, selon (IX)

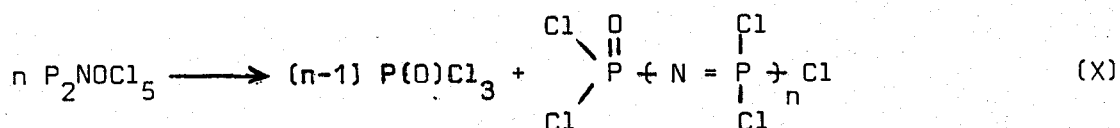


- Nous n'avons trouvé aucun travail sur d'éventuels polymères plus condensés .

Préparation d'un polymère minéral $\text{Cl}_2(\text{S})\text{P}(\text{NPCl})_n\text{Cl}$

I - INTRODUCTION

De Jaeger et coll.(7)(8) ont proposé récemment de synthétiser des polychlorophosphazènes à partir de P_2NOCl_5 suivant (X)



Cette nouvelle voie d'accès aux polychlorophosphazènes est à la fois beaucoup plus souple et plus commode que le procédé classique (9). Elle est aussi bien moins onéreuse, cette remarque prend toute son importance quand on sait que les polychlorophosphazènes sont les précurseurs de la plupart des polyorganophosphazènes et que ceux-ci ont d'innombrables applications (10 à 14).

Il s'avérait dès lors intéressant de voir si une telle polycondensation était possible pour P_2NSCl_5 . En effet, si cette réaction était transposable plusieurs avantages pouvaient en découler; en particulier, compte tenu de la réactivité plus élevée de l'extrémité $-PSCl_2$ (par rapport à $-POCl_2$) (15), on pouvait espérer atteindre plus facilement des polymères de masse élevée, qui devaient avoir les mêmes propriétés que $(NPCl_2)_n$.

Dans la mesure où la longueur des chaînes pouvaient être modulée, les oligomères substitués ou non devaient avoir des propriétés différentes de leurs homologues oxygénés.

Enfin, comme en spectrométrie IR, la liaison $P = S$, contrairement à $P = O$, absorbe dans un domaine de fréquences éloigné de celui de $P = N$, il devait être plus facile de suivre par cette technique les débuts de la condensation (16)(17)(18).

II - PREPARATION DE P_2NSCl_5

Dans les réactions de polycondensation, il est indispensable de partir

de produits les plus purs possibles . Nous avons donc mis un soin particulier à la préparation du monomère . Nous avons utilisé successivement deux procédés :

A- Préparation selon Becke-Goehring et coll.(1)

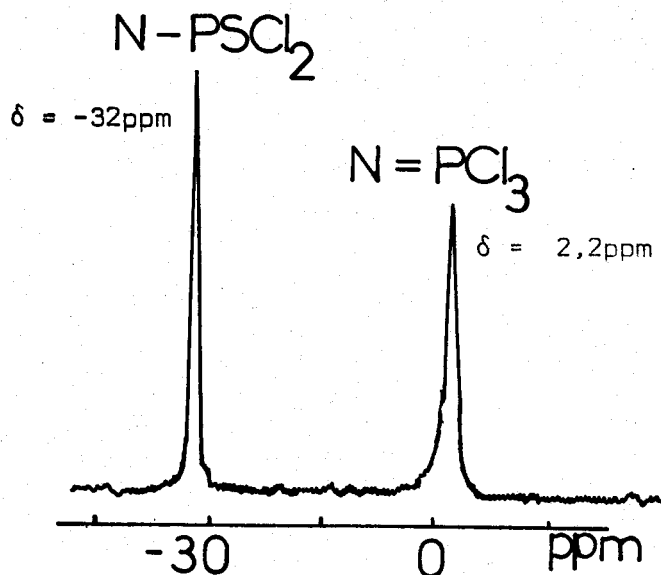
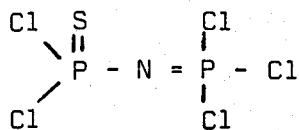
42,2 g (0,079 mole) de P_3NCl_{12} préparé selon le procédé Seglin (19) et 16 g (0,5 mole) de soufre sont ajoutés à un volume de 8 ml de S_2Cl_2 et 120 ml de TCE . Le mélange est porté à $140^\circ C$ pendant 24 heures . Ensuite on ramène à la température ambiante et on élimine le soufre excédentaire par filtration sous courant d'azote . Le filtrat limpide est soumis à une évaporation sous pression de 0,1 Torr, à température ambiante . On obtient une masse pâteuse qu'on dissout dans le benzène et filtre à nouveau . Puis on élimine le benzène, sous pression réduite . On obtient un solide que l'on distille sous 0,1 Torr ($75-80^\circ C$) . On obtient 11,2 g de P_2NSCl_5 (rendement 50%) .

B- Préparation selon Khodak et Gilyarov (4)

68 g ($12,8 \times 10^{-2}$ mole) de P_3NCl_{12} sont additionnés de 21,8 g ($4,9 \times 10^{-2}$ mole) de P_2S_5 dans 750 ml de TCE . Le mélange est soumis au reflux pendant 3 heures . Après 30 minutes, il y a disparition totale de P_2S_5 et la solution reste limpide . On ramène à température ambiante et on élimine le solvant et le $PSCl_3$ formé par évaporation, à température ambiante, sous 0,1 Torr . Il reste un solide que l'on purifie comme précédemment par distillation sous vide . On recueille 36 g de P_2NSCl_5 , ce qui correspond à 97,7% de rendement .

P_2NSCl_5 , comme P_2NOCl_5 , fond vers $95^\circ C$. Son spectre RMN (Figure 1) correspond aux données de la littérature (20) et montre qu'il est exempt d'impuretés . Le spectre IR est tout à fait conforme à celui publié par Roesky (21) .

Figure 1 : RMN ^{31}P de

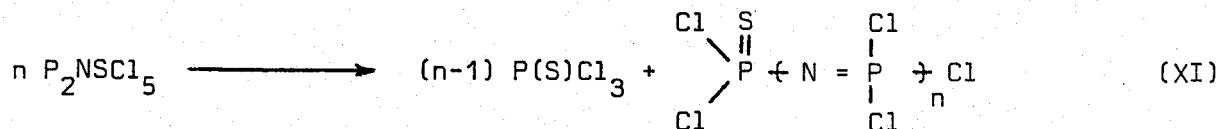


III - REACTION DE POLYCONDENSATION

A- Mode opératoire

Des quantités de l'ordre de 50 g de P_2NSCl_5 sont introduites dans un ballon de 100 ml, surmonté d'une colonne Vigreux de 15 cm de long et connectée à un tube gradué par l'intermédiaire d'un réfrigérant . L'ensemble de l'appareillage est protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne à P_2O_5 . Le ballon est ensuite chauffé progressivement, sous agitation magnétique, jusqu'à 240°C . La première goutte de PSCl_3 est obtenue lorsque la température atteint 200°C . Puis l'opération est poursuivie en augmentant lentement la température jusqu'à 250°C .

Au début, l'avancement de la réaction est suivi par mesure du volume de PSCl_3 éliminé suivant (XI)



Cette mesure ne sert que d'indicateur . Le degré moyen de condensation est

obtenu , en fait, par pesée du résidu, après refroidissement et élimination, sous pression réduite, du PSCl_3 vapeur resté dans le ballon .

Le résultat final décrit par la suite, correspond à une durée totale de polycondensation de 6 à 8 heures, pour la quantité indiquée ci-dessus . Le traitement du condensat par le n Heptane permet d'homogénéiser le polymère en éliminant les traces d'oligomères .

B- RMN ^{31}P du condensat

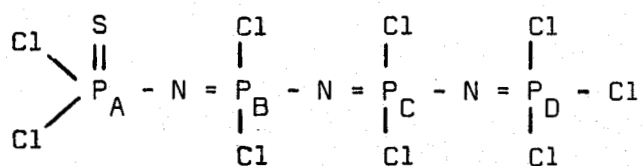
L'oligomère ou le polymère formés sont caractérisés par RMN ^{31}P . La (figure 2 (a) à (f)) montre l'évolution des spectres pour des degrés de condensation moyens de 1 (monomère); 1,5 ; 3 ; 5 ; 8,3 et 12 .

On observe :

- La disparition progressive des 2 singulets larges à $\delta = +2,2$ ppm et $\delta = -32$ ppm, caractéristiques de P_2NSCl_5 (20) .
- L'apparition, dès le début de la réaction, d'un ensemble complexe de pics centrés sur -10,55, +14,8, +19,3, +16,6 ppm (Figure 2c) . L'intensité de ce dernier signal croît de plus en plus, au détriment des autres et, pour n supérieur à 10, le spectre ne comprend plus que ce pic unique et fin (Figure 2f) . Les données de la littérature (8)(9) montrent qu'il s'agit d'un polychlorophosphazène linéaire .

L'attribution des autres pics est facilitée par les résultats de Roesky (5) qui, après Becke-Goehring et Lehr (1), Bewert et coll.(6), a obtenu des oligomères avec n = 2 ou 3 .

Dans la chaîne



on peut attribuer le signal à $\delta = -10,55$ ppm à P_D , $\delta = +14,8$ ppm à P_C .

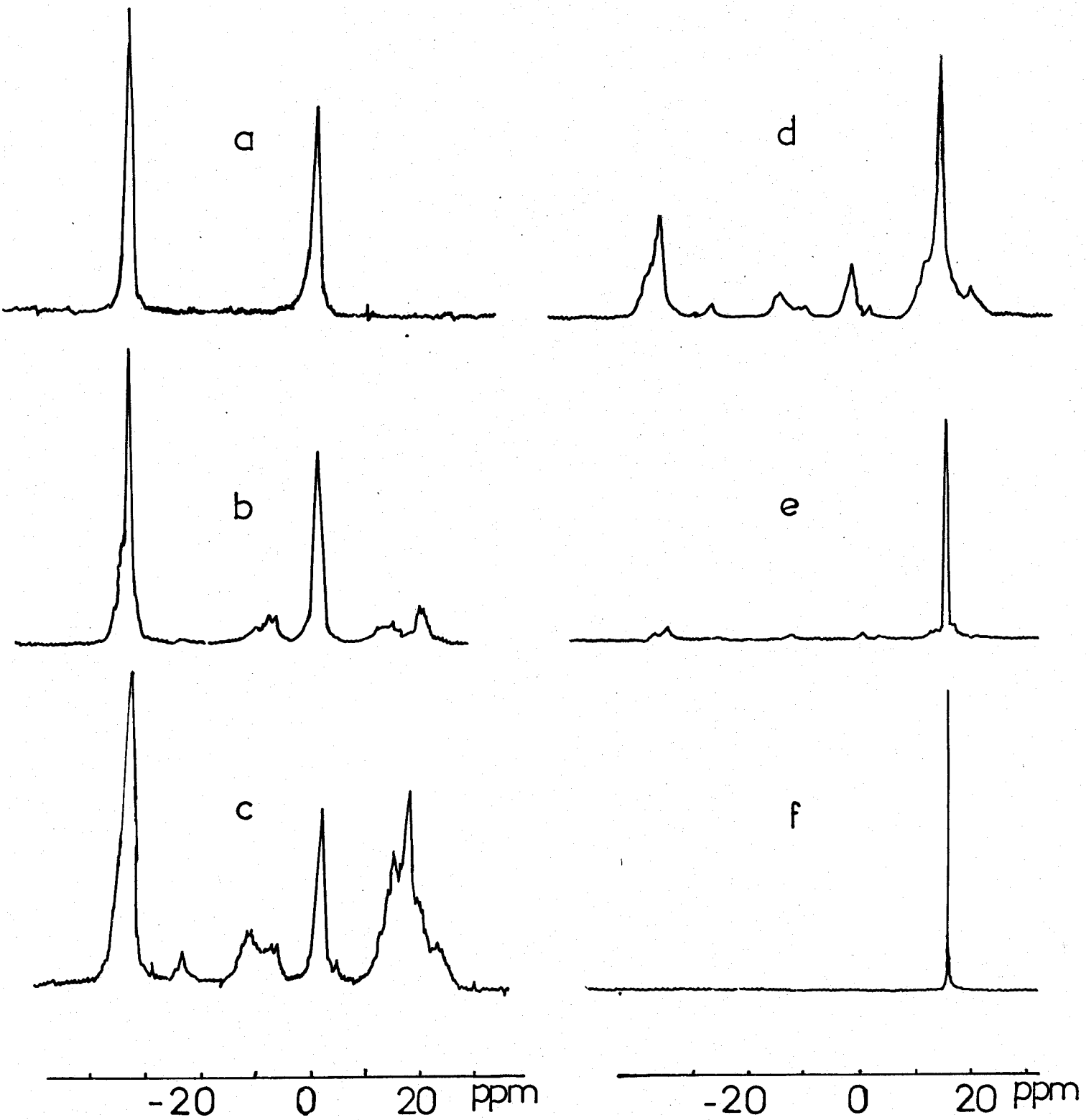


FIGURE : 2



$\delta = +19,3$ ppm à P_B et $\delta = -31$ ppm à P_A . Le pic à $\delta = -32,4$ ppm, visible sous la forme d'un épaulement sur la (figure d et c), peut être attribué à $P(S)Cl_3$ (20)(22)(23). Il s'explique par le reflux de faibles quantités de ce dernier à partir de la colonne Vigreux, ce qui rend nécessaire son élimination, sous pression réduite, avant pesée du résidu.

On remarquera l'absence de signal à $\delta = -20$ ppm et $\delta = +7,5$ ppm caractéristiques respectivement de $(NPCl_2)_3$ et $(NPCl_2)_4$ (9)(24).

C- Infra Rouge du condensat

Dans chacun des cas ci-dessus, nous avons enregistré un spectre IR (Figure 3) de sorte que les mêmes lettres correspondent, dans la série, aux mêmes degrés de condensation; cette série suggère les remarques suivantes :

- Au fur et à mesure que le degré de condensation augmente, la raie centrée sur 1300 cm^{-1} , caractéristique de $\nu_{P=N}$ (16)(23) devient plus large et plus intense.
- Par contre, la raie intense à 815 cm^{-1} , caractéristique de $\nu_{P=S}$ (4), subit l'évolution inverse et finit par disparaître dans le massif à 760 cm^{-1} lorsque n dépasse 10.
- De même, la raie intense à 690 cm^{-1} , attribuée à δ_{PNP} (4) dans le P_2NSCl_5 , diminue en cours de condensation et disparaît, alors que l'intensité de la raie à 760 cm^{-1} , attribuée à δ_{PNP} dans le polymère (8)(9), augmente.
- Enfin, le spectre (Figure 3f) est en accord avec les indications de Manley et Williams (18) concernant le polymère linéaire $(NPCl_2)_n$.

D- Oligomères

En ce qui concerne les termes courts, solubles dans l'heptane, le spectre IR est le même que celui de la (figure 3c), et la RMN ^{31}P montre la

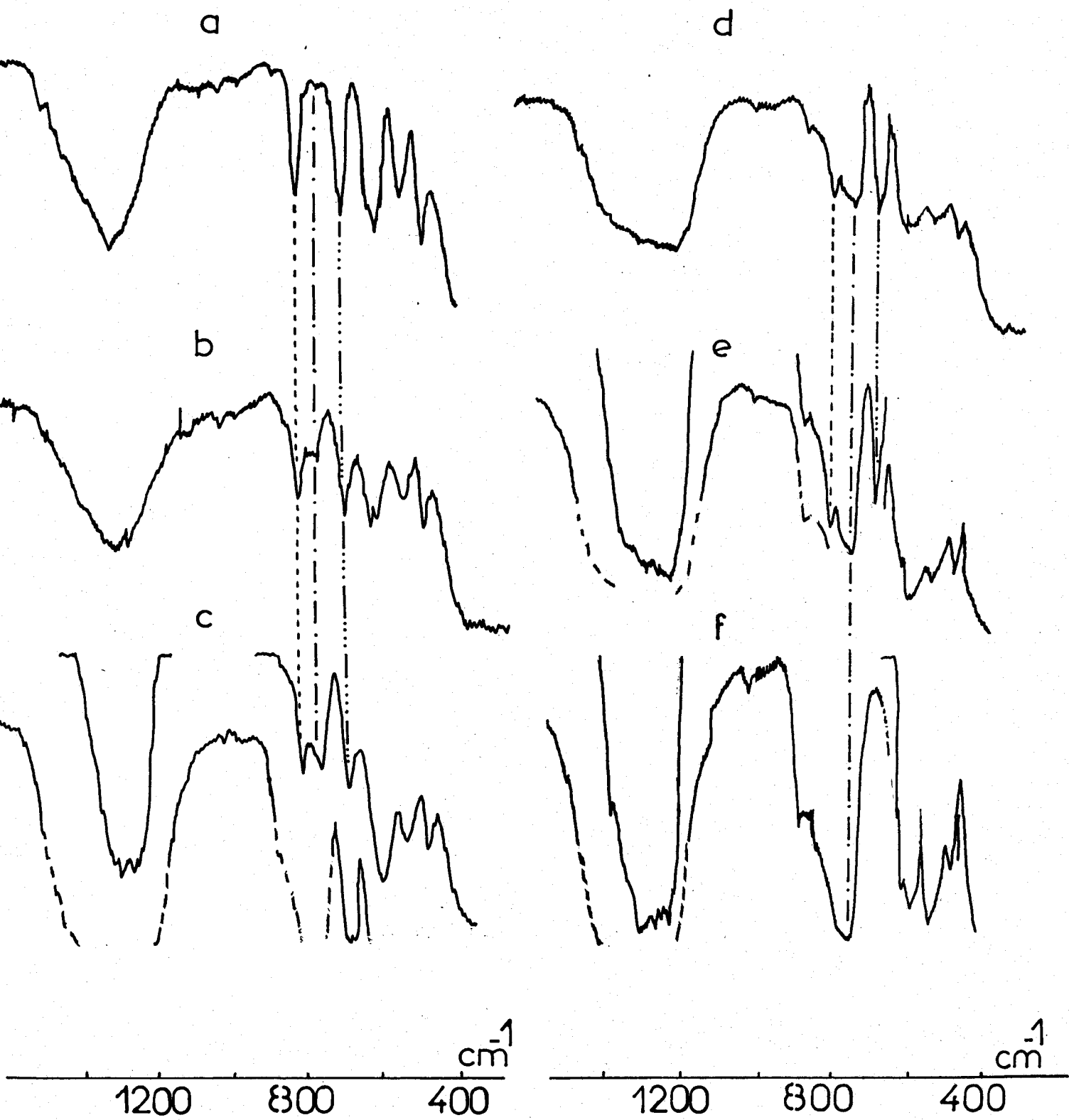


FIGURE : 3

présence de plusieurs pics qui peuvent être interprétés par la formation d'oligomères et d'un polymère court, partiellement soluble dans le n Heptane

($\delta = +16,6$ ppm) .

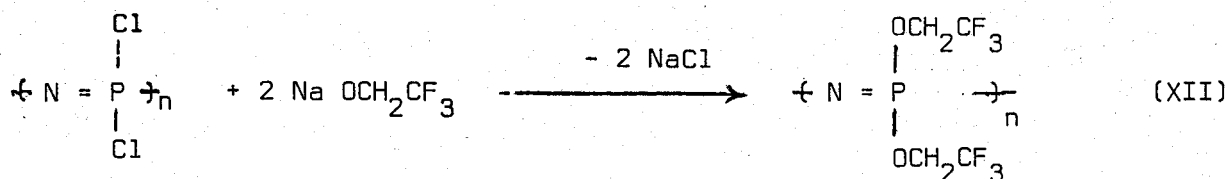
E- Phase volatile

Le spectre IR de la phase volatile montre toutes les raies caractéristiques de $PSCl_3$. Il est conforme aux données bibliographiques (25) . Par contre, la RMN ^{31}P montre outre un pic majoritaire à $-30,4$ ppm, dû à $PSCl_3$ (1), un singulet faible à $\delta = -223,5$ ppm correspondant à PCl_3 (1)(3); il est dû à la décomposition thermique partielle de $PSCl_3$, à température de polycondensation .

Tous les résultats confirment donc l'équation (XI) . Il nous a semblé intéressant de pousser la polycondensation le plus loin possible, sans provoquer la réticulation . Pour ce faire, profitant de l'expérience acquise au laboratoire avec P_2NOCl_5 , nous avons utilisé un moyen empirique pour arriver à ce résultat : Celui d'arrêter le chauffage lorsqu'un certain type d'agitation magnétique se bloque . Le résidu très visqueux, est alors additionné de benzène et on agite l'ensemble jusqu'à dissolution complète .

F- Masse moléculaire

Pour éviter l'hydrolyse et la réticulation du polymère, nous avons substitué les Cl avant de déterminer la masse molaire par des groupements trifluoro-2, 2, 2 éthoxy selon la réaction (XII)



Pour cela on prépare l'alcoolate en ajoutant de l'ordre de 7,8 g de Na (0,34 mole) à une solution de trifluoroéthanol (0,39 molè) dans le THF (40ml)

dans un réacteur muni d'un réfrigérant et balayé par un courant d'azote sec . On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution contenant 19,5 g de polymère dans 100 ml de benzène . La réaction est exothermique . La réaction achevée, on chauffe à 60°C pendant 20 heures . On ramène ensuite à la température ambiante et on acidifie par HCl concentré . Le produit de substitution est alors traité par une série d'opérations (dissolution dans l'acétone puis réprécipitation dans l'eau) pour éliminer le chlorure de sodium résiduel .

Le polytrifluoroéthoxyphosphazène obtenu a été caractérisé par spectroscopie IR et RMN ^{31}P (Figure 4) ainsi que par RMN ^{13}C , ^1H et ^{19}F (Figure 5) . La comparaison des spectres IR et RMN ^{31}P permet de montrer que nous formons bien le même polymère que celui qui est obtenu par polymérisation thermique et après substitution par le groupement trifluoro-2, 2, 2 éthoxy de l'Hexachlorocyclotriphosphazène (9)(26), ou par polycondensation de $\text{P}_2\text{NOC1}_5$ (7)(8) .

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau I

Noyaux	^{31}P	^1H	^{13}C	^{19}F	$^3\text{J}_{\text{FCCH}_2\text{H}_2}$	$^1\text{J}_{\text{CFH}_2}$	$^2\text{J}_{\text{CCFH}_2}$
δ ppm	9	4,5	$c_\alpha = 123,3$ $c_\beta = 36,7$	-76,2	8,2	276,5	36,7 Hz

Tableau I : RMN de $\left[\text{N} = \text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_2)_n \right]$

La masse moléculaire a été déterminée par G.P.C. (Chromatographie par perméation de gel) . Nous avons trouvé pour cette préparation, une masse moyenne en nombre $\bar{M}_n = 265500$ et en poids $\bar{M}_w = 444\ 300$ ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1,67$)

IV - CONCLUSION

Bien que n'ayant pas étudié la cinétique de la polycondensation, il

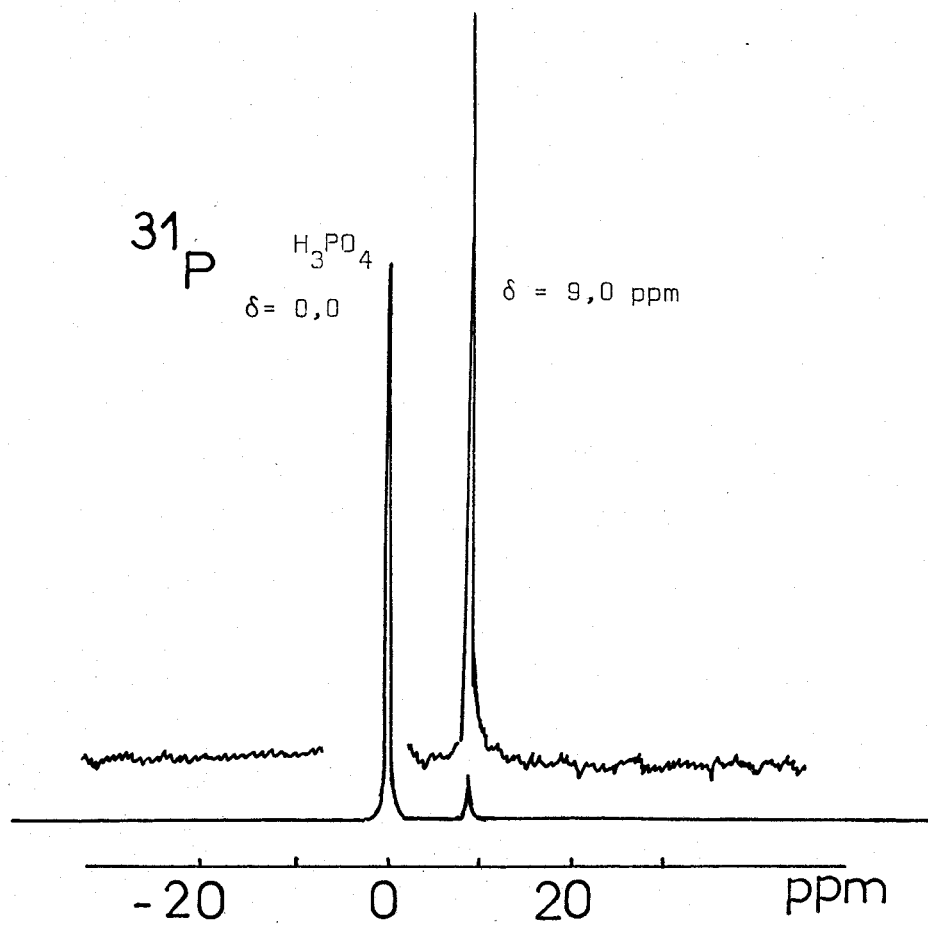
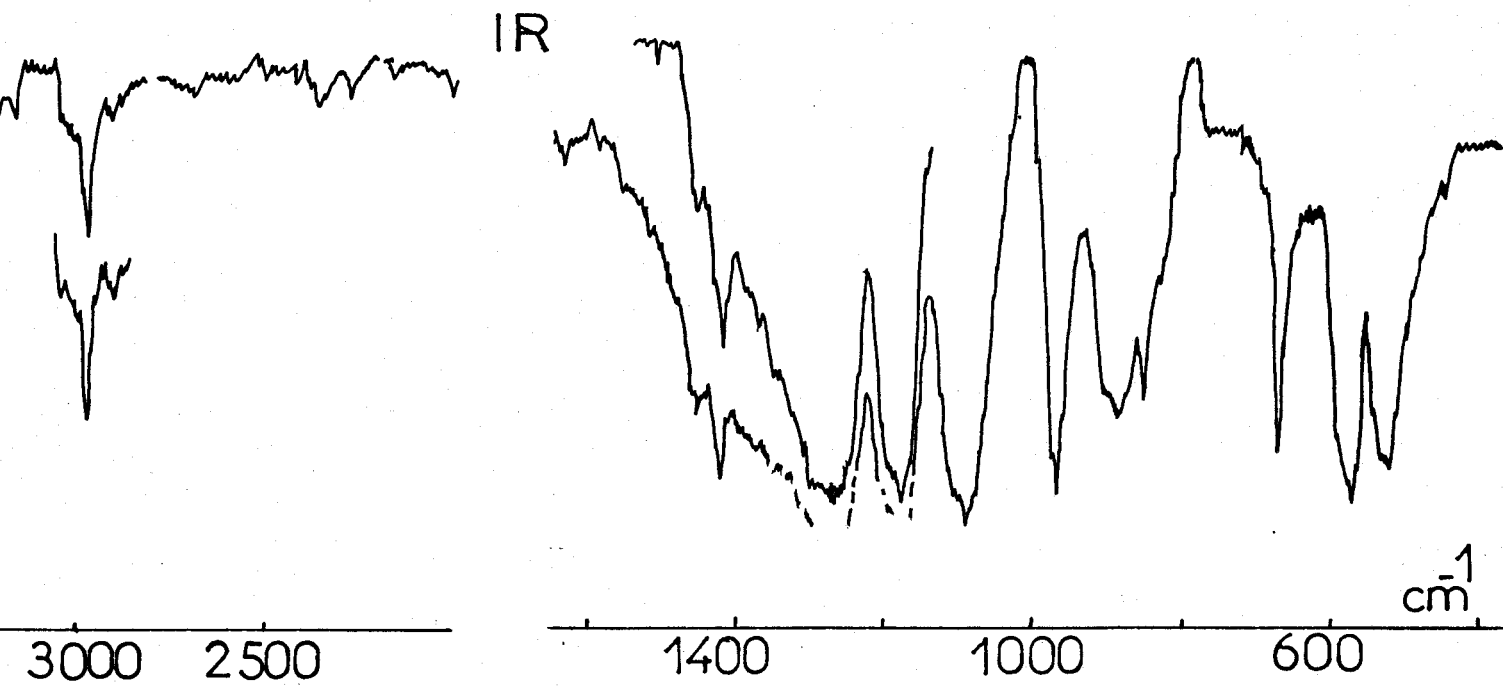
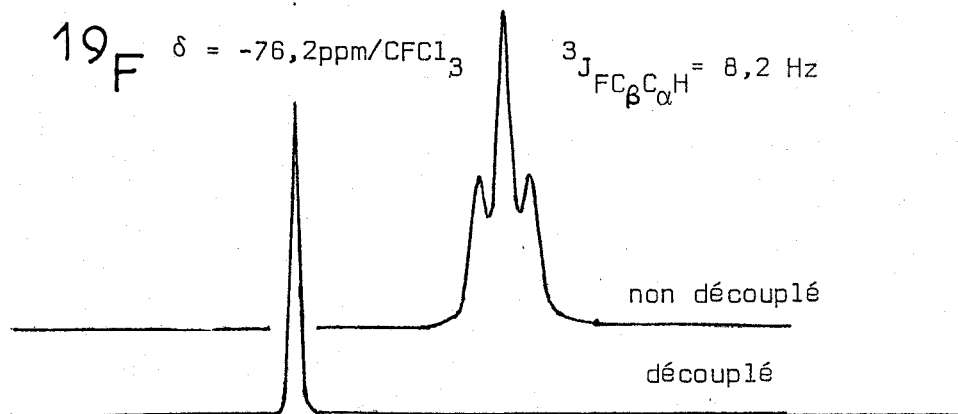
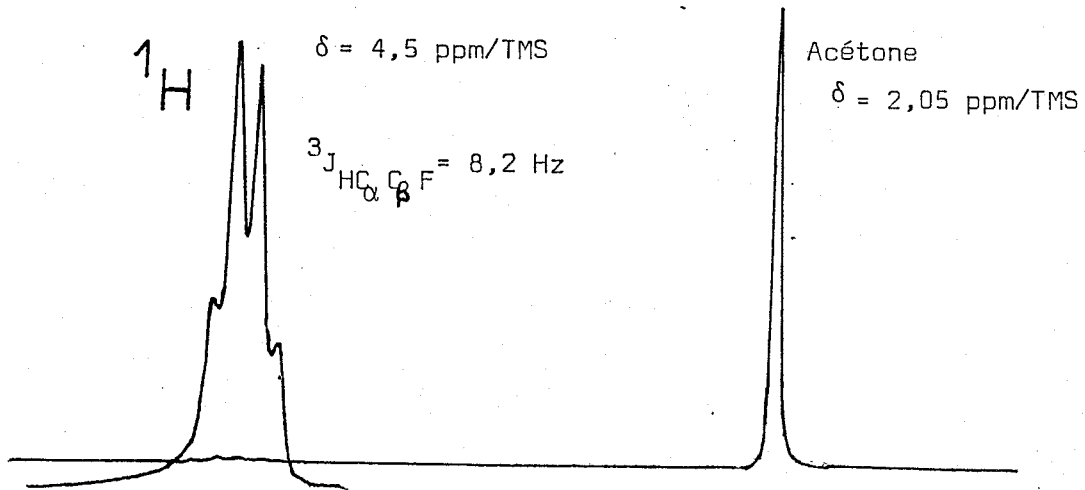
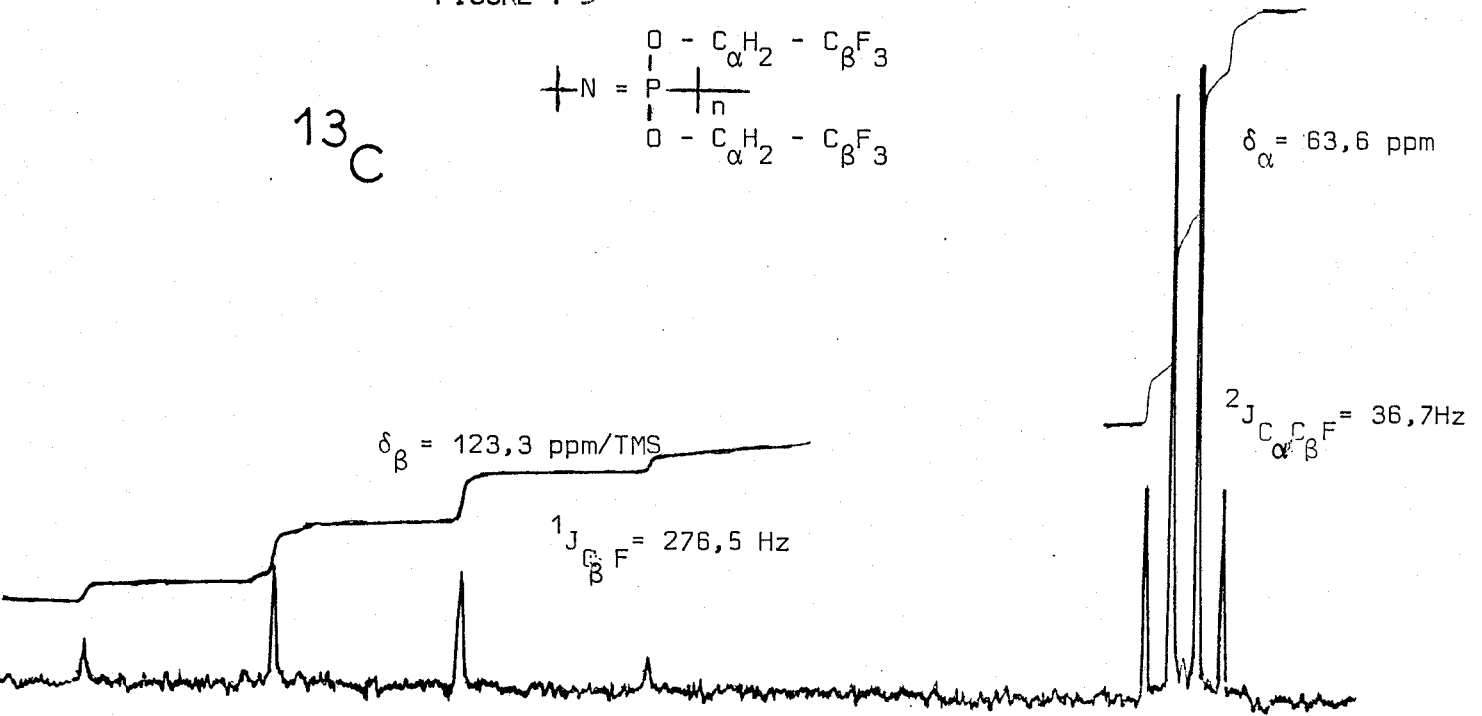
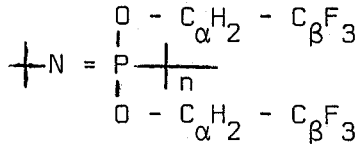


FIGURE : 4

FIGURE : 5

^{13}C



apparaît , par comparaison avec celle de P_2NOCl_5 , que les températures de début de réaction sont plus faibles, que la réaction elle-même est plus rapide et que les températures peuvent donc être maintenues plus basses . A titre d'illustration, le polymère $\left[N = P(OCH_2CF_3)_2 \right]_n$ est obtenu à des températures ne dépassant pas $250^\circ C$, en 7 heures, alors qu'une quantité moitié de polymère obtenue à partir de P_2NOCl_5 , demande un chauffage de 8 à 9 heures et une température finale allant jusqu'à $290^\circ C$.

Nous n'avons pas cherché particulièrement à traiter des fractions d'oligomères . Il est possible que, substitués, ils conduisent à des propriétés intéressantes .

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - M. BECKE-GOEHRING, W. LEHR
Chem. Ber. 325, 287 (1963)
- 2) - H.W. ROESKY
Chem. Ber. 103, 694 (1970)
- 3) - E. FLUCK, R. HÖSLE, A.K. ZIOCHKA
Z. Anorg. Allg. Chem. 474, 105 (1981)
- 4) - A.A. KHODAK, V.A. GILYAROV
Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. (4), 924 (1979)
Chem. Abstr. 91, 32092 b (1979)
- 5) - H.W. ROESKY
Chem. Ber. 105, 1439 (1972)
- 6) - V. BEWERT, V. KIENER, G. WUNSCH
P. Ger., DE P2 234 733 (13-07-1972)
Chem. Abstr. 81, (10), 51 776n
- 7) - R. DE JAEGER, M. HELIOUI, E. PUSKARIC
Brevet France 7924037 (1979)
Européen 0-026685 (1980)
Etats-Unis 4377558 (1981)
- 8) - M. HELIOUI, R. DE JAEGER, E. PUSKARIC, J. HEUBEL
Makromol. Chem. 183, 1137-1143 (1982)
- 9) - H.R. ALLCOCK, R.L. KUGEL, K.J. VALAN
Inorg. Chem. 5, 10, 1709 (1966)
- 10) - Brevet France 74.21241 (1974) Courtaulds Limited
- 11) - R.E. SINGLER, N.S. SCHENEIDER, G.L. HAGNAUER
Polymer Eng. and Ci Vol 15, N°5, 321 (1975)
- 12) - H.R. ALLCOCK
Acc. Chem. Res. Vol 12, N°10, 351 (1979)

- 13) - H.R. ALLCOCK
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 147-156 (1977)
- 14) - H.E. SINGLER, G.L. HAGNAUER, N.S. SCHNEIDER
Polymer News, Vol 5, N°1, 9 (1978)
- 15) - L. ALMASI
"Les composés thiophosphororganiques " Ed. Masson, pp.83-175 (1976)
- 16) - H. ROESKY
Chem. Ber. 101, 3679-3687 (1968)
- 17) - R.M. CLIPSHAM, I.D. PULFER, M. WHITEHEAD
Phosphorus, 3, 235 (1974)
- 18) - T.R. MANLEY, D.A. WILLIAMS
Polymer, 10, 307 (1969)
- 19) - L. SEGLIN, M. LUTZ
U.S.P. Office, 3, 231, 327 P (Jan. 25 1966)
- 20) - E. FLUCK
Z. Anorg. Allg. Chem. 320, 64 (1963)
- 21) - H.W. ROESKY
Chem. Ber. 101, 3679 (1968)
- 22) - N. MULLER, P.C. LAUTERBUR, J. GOLDENSON
Inorg. Chem. 5, 8, 3557 (1956)
- 23) - G. BULLOCH, R. KEAT
J.C.S. Dalton 2010 (1974)
- 24) - J. EMSLEY, P.B. UDY
J. Chem. Soc. A 768 (1971)
- 25) - L. THOMAS
" Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus
compounds " - HEYDEN (1974)
- 26) H.R. ALLCOCK Polymer 21, 673 (1980)

— CHAPITRE III —

- Rappels bibliographiques

- III_A :

1) Réaction de P_2NOCl_5 , $HN(POCl_2)_2$ avec le THF

2) Réaction de $HN(POCl_2)_2$ avec le THP

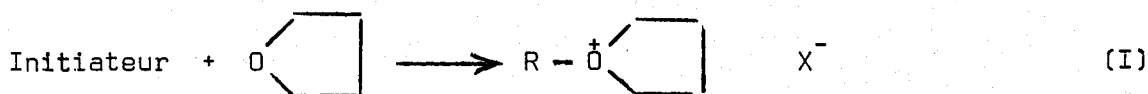
- III_B :

- Caractérisation physico-chimique d'un polymère phosphoré

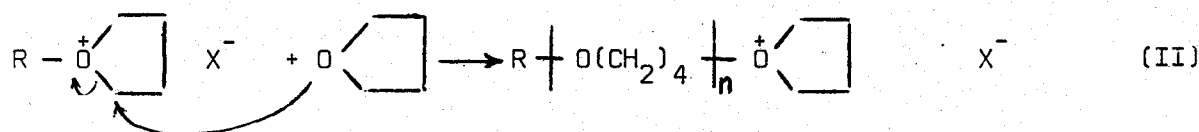
Rappels bibliographiques

C'est Meerwein qui le premier s'est intéressé à la polymérisation du THF et bien que ses premiers travaux remontent à la décennie 1930-1940, ses résultats n'ont été portés à la connaissance de la communauté scientifique que bien plus tard (1). Depuis de nombreuses publications ont été consacrées au sujet, qu'il s'agisse de l'étude des catalyseurs ou des mécanismes de polymérisation ou de copolymérisation (1 à 16).

La polymérisation du THF est une polymérisation de type cationique dans laquelle la réaction d'initiation requiert la formation d'un ion oxonium selon (I)



la réaction de propagation se faisant par attaque nucléophile de l'oxygène du THF sur le carbone en α de l'ion oxonium ainsi formé (II)

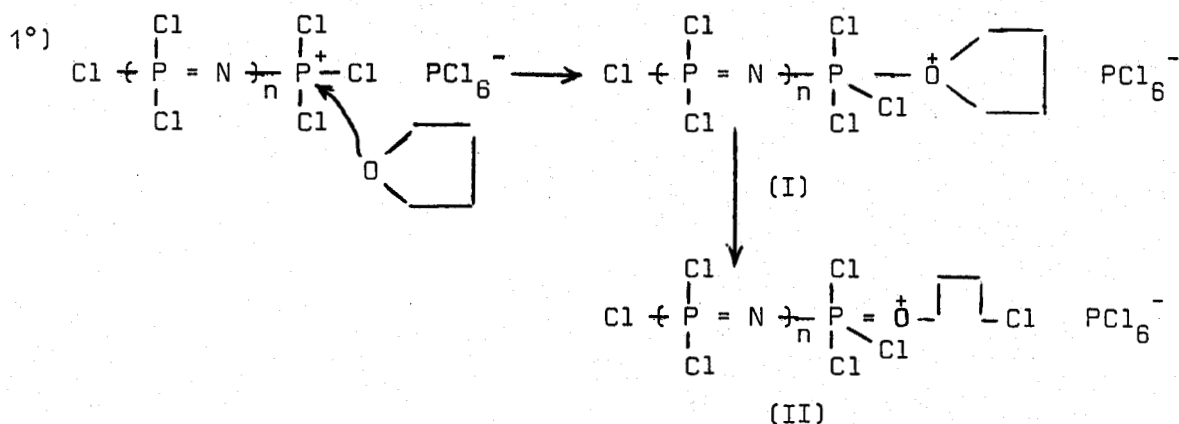


L'initiateur peut être : Un acide de Lewis (SbCl_5 , PF_5 , BF_4 , etc....), un acide inorganique (HClO_4 , HBF_4 , etc...), une combinaison d'halogénure métallique (FeCl_3 , AlCl_3 , etc) et d'un composé contenant un atome d'hydrogène actif (α , chloro-diméthyl éther, ...), ou encore un sel d'un ion oxonium tertiaire insaturé $(\text{R} \cdot \text{C}(\text{OR}')_2)^+ \text{X}^-$; ($\text{R} = \text{H}$, CH_3 , ... = R' ; $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$, SbCl_6^-).

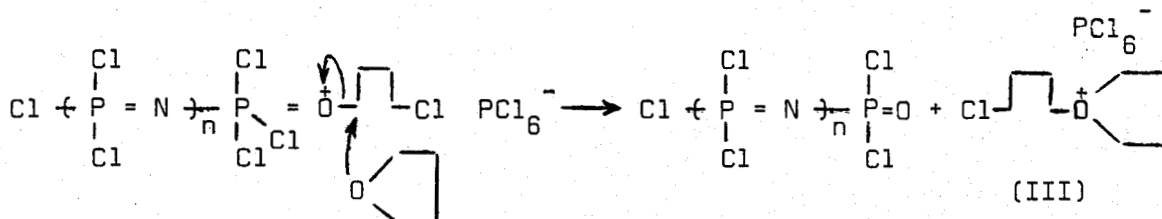
Ces initiateurs conduisent à des polymères de masses moléculaires différentes, pouvant varier de $(1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3)$ (ils se présentent alors sous forme d'un liquide visqueux) à $(5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6)$ (ils sont alors solides).

De nombreux composés phosphorés (PF_5 (11)(17)(18), POCl_3 (19), etc...) ont été utilisés comme initiateurs. Dans un article paru en 1980, Yamada et coll.(20) ont montré que si les chlorophosphazènes cycliques étaient sans

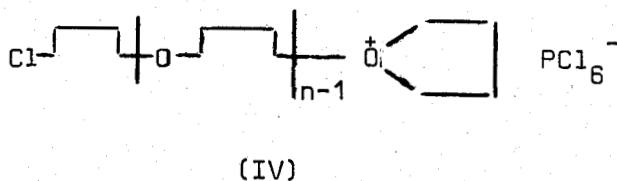
influence sur le THF, par contre, certains types de polychlorophosphazènes linéaires de type $(Cl(Cl_2P = N)_n PCl_3^+, PCl_6^-)$ pouvaient conduire à l'ouverture du cycle THF, après formation d'un ion oxonium suivant :



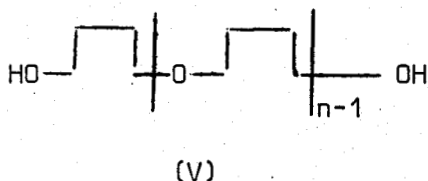
(II), en présence de THF, conduisant à (III)



La réaction qui se fait alors, conduit à (IV) par l'attaque nucléophile du THF en excès sur (III)

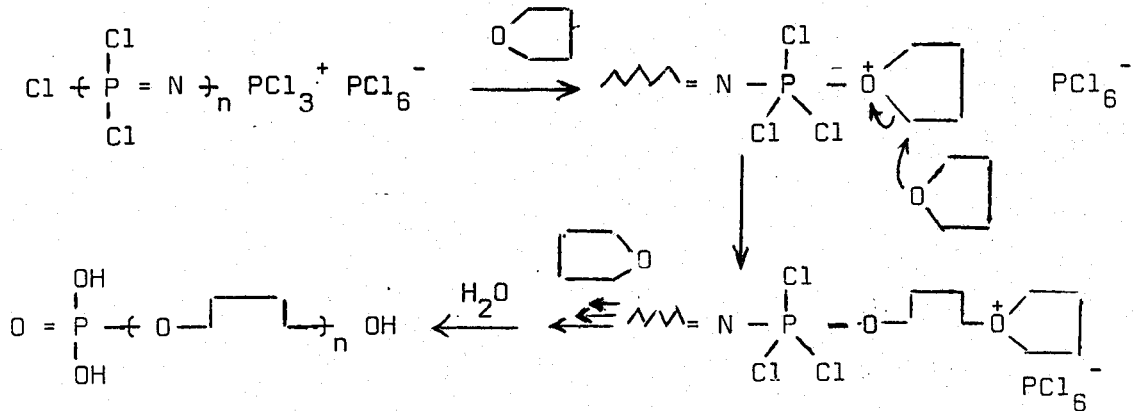


qui, par hydrolyse, donne (V)



2°) Toutefois, la détection de phosphore en petite quantité dans le polymère, suggère que la polymérisation peut s'effectuer partiellement de la façon

suiivante :



Cette dernière remarque est intéressante, compte tenu des propriétés ignifuges de l'élément phosphore .

D'autres auteurs se sont plus particulièrement intéressés à l'introduction de cet élément, sous diverses formes (21 à 23), dans les chaînes carbonées et à son influence sur les propriétés physico-chimiques des polymères .


Les polyphosphazènes étant par eux mêmes des agents ignifuges (24 à 27) , il nous a semblé particulièrement intéressant d'essayer d'introduire le phosphore dans les polymères organiques, simultanément avec l'azote, en partant des premiers termes de la série des phosphazènes ou des phosphazanes .

1) Réaction de P_2NOCl_5 et $HN(P(O)Cl_2)_2$ avec le THF

Chapitre III_A :

- 1) Réaction de P_2NOCl_5 , $HN(POCl_2)_2$ avec le THF
- 2) Réaction de $HN(POCl_2)_2$ avec le THP

I - INTRODUCTION

Le tétrahydrofurane est un réactif nucléophile par son atome d'oxygène . Il devait donc, en principe, réagir avec P_2NOCl_5 comme d'autres donneurs (28)(29) (30)(31) avec substitution d'un Cl^- par O  . Cette substitution devrait aussi avoir lieu avec $HN(P(O)Cl_2)_2$.

En fait, lorsqu'on dissout P_2NOCl_5 (I) ou $HN(P(O)Cl_2)_2$ (II) dans le THF, on observe une augmentation de viscosité de la solution , signe d'une polymérisation qui, curieusement, n'a pas été signalée par les auteurs qui ont étudié des réactions de I dans le THF (32) .

Nous avons fait un certain nombre d'essais où après mélange de THF et I ou II, dans les proportions molaires THF/I ou II = 100, et maintien de la solution pendant 24 heures à 22°C ou 30°C, nous avons obtenu un liquide visqueux .

Lorsqu'on verse ce liquide lentement dans l'eau distillée vigoureusement agitée, il précipite un solide blanc que l'on filtre, lave à l'eau et sèche sur P_2O_5 .

La spectrométrie IR(33)(34), la RMN de 1H (35)(36) et l'analyse enthalpique différentielle (17) montrent qu'il s'agit d'un poly THF . Les masses moléculaires de ces polymères qui ne sont pas très élevées, dépendent des conditions opératoires . Une étude détaillée développera cette question dans le chapitre III B .

Comme, à notre connaissance, il n'a jamais été signalé que P_2NOCl_5 ou $HN(P(O)Cl_2)_2$ pouvaient servir d'initiateurs, il nous a semblé intéressant d'essayer d'élucider le mécanisme de cette polymérisation et pour ce faire, nous avons travaillé avec des rapports molaires THF/I ou II beaucoup plus faibles : 3 et 1 pendant 24, 48 heures ou 1 semaine, essentiellement à 30°C et 60°C pour (I) et 30°C pour (II) .

(Les quantités utilisées de (I) et (II) sont comprises entre 1×10^{-2} et 5×10^{-2} moles) .

Les conditions des différents essais sont rappelées dans le tableau I .

N°	$\frac{\text{mole THF}}{\text{mole(I)}}$	t° C	durée	N°	$\frac{\text{mole THF}}{\text{mole (II)}}$	t° C	durée
1	1	30° et 60°	48 H	4	1/2	30°	24 H
2	3	30° et 60°	48 H	5	1	30°	24 H
				6	3	22° et 30°	24 H
3	100	30°	24 H	7	3	30°	1 S*
				8	100	30°	24 H

Tableau I - Données expérimentales de la réaction de (I) et (II) avec le THF .

* Seule expérience ayant duré une semaine et ayant donné lieu à deux phases, une liquide et une solide .

II - REACTION $\text{P}_2\text{NOCl}_5 + \text{THF}$

A- Rapport molaire $\frac{\text{THF}}{\text{(I)}} = 3$

A-1 Température 30°C, durée 48 h : Les essais ont été faits avec une vingtaine de grammes de P_2NOCl_5 . Après homogénéisation et thermostatisation à 30°C pendant 48 heures, le produit brut obtenu a été examiné par RMN de ^{31}P , ^1H et spectroscopie IR .

A-1-1 RMN ^{31}P : Le spectre du produit brut (Figure 1a) comporte deux doublets à $\delta = -1,6$ et $+12,6$ ppm (constante de couplage homonucléaire $J = 17,5$ Hz) que l'on peut attribuer d'une façon certaine à P_2NOCl_5 restant et un singulet à $\delta = -10,8$ ppm qui, par couplage hétéronucléaire phosphore-proton (Figure 1b),

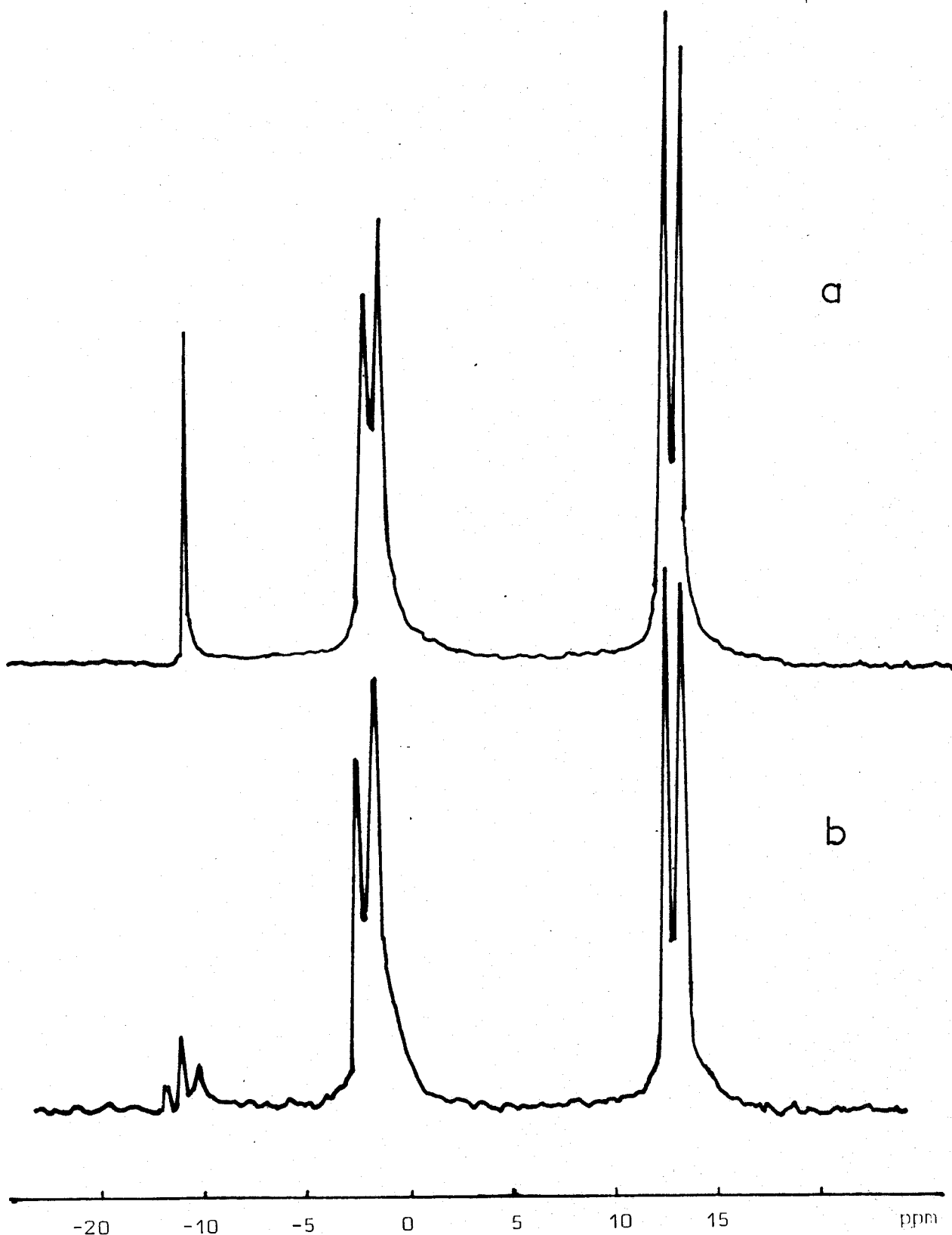
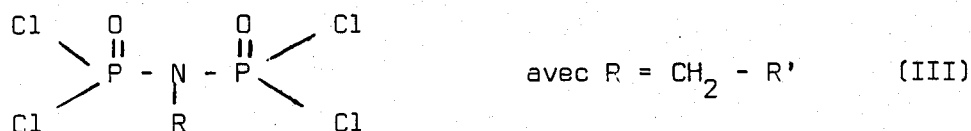


FIGURE : 1 - RMN ^{31}P Expérience n° 2 à 30° C

se transforme en un triplet ($J = 18,5 \text{ Hz}$) . L'intensité relative de ce triplet correspond à 7% seulement du phosphore total, P_2NOCl_5 représente les 93% restants .

Or par réaction de P_2NOCl_5 avec CH_3OH , Riesel(28) obtient le dérivé N méthyle $CH_3N(P(O)Cl_2)_2$ qui, par couplage hétéronucléaire phosphore - proton, donne un quadruplet à $\delta = -8,9 \text{ ppm}$ ($^3J_{PNCH} = 13,9 \text{ Hz}$) que Keat (37) situe à $\delta = -10,3 \text{ ppm}$. Compte tenu de ces travaux, nos résultats s'interprètent parfaitement si l'on admet que les 2 phosphores magnétiquement identiques sont couplés à un groupement méthylène (III)



A-1-2 RMN¹H : Le spectre effectué dans CCl_4 comporte 4 multiplets dont deux à $\delta = 3,4$ et $1,5 \text{ ppm}$ (Figure 2) dus aux protons du THF monomère, ce qui est contrôlé par la méthode des ajouts . Les deux autres à $\delta = +3,0$ et $1,18 \text{ ppm}$ correspondent respectivement aux protons d'une chaîne poly THF, en α et β de l'oxygène (35) $\leftarrow O - \overset{\alpha}{\text{CH}_2} - \overset{\beta}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \rightarrow_n$

A-1-3 IR : Le spectre IR (Figure 3a) confirme ces résultats . Les absorptions à 990 et 1120 cm^{-1} peuvent en effet être attribuées respectivement aux élongations ν_s et ν_{as} (C - O - C) dans le poly THF (33), celles à 920 et 1080 cm^{-1} respectivement aux élongations ν_s et ν_{as} (C - O - C) dans le cycle THF . Aux absorptions à 2800 , 2860 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} correspondent les vibrations CH_2 communes aux deux composés .

Enfin, les fréquences 480 cm^{-1} , 520 cm^{-1} , 570 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 785 cm^{-1} , 1265 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} sont identiques à celles trouvées par Clipsham (38) pour P_2NOCl_5 .

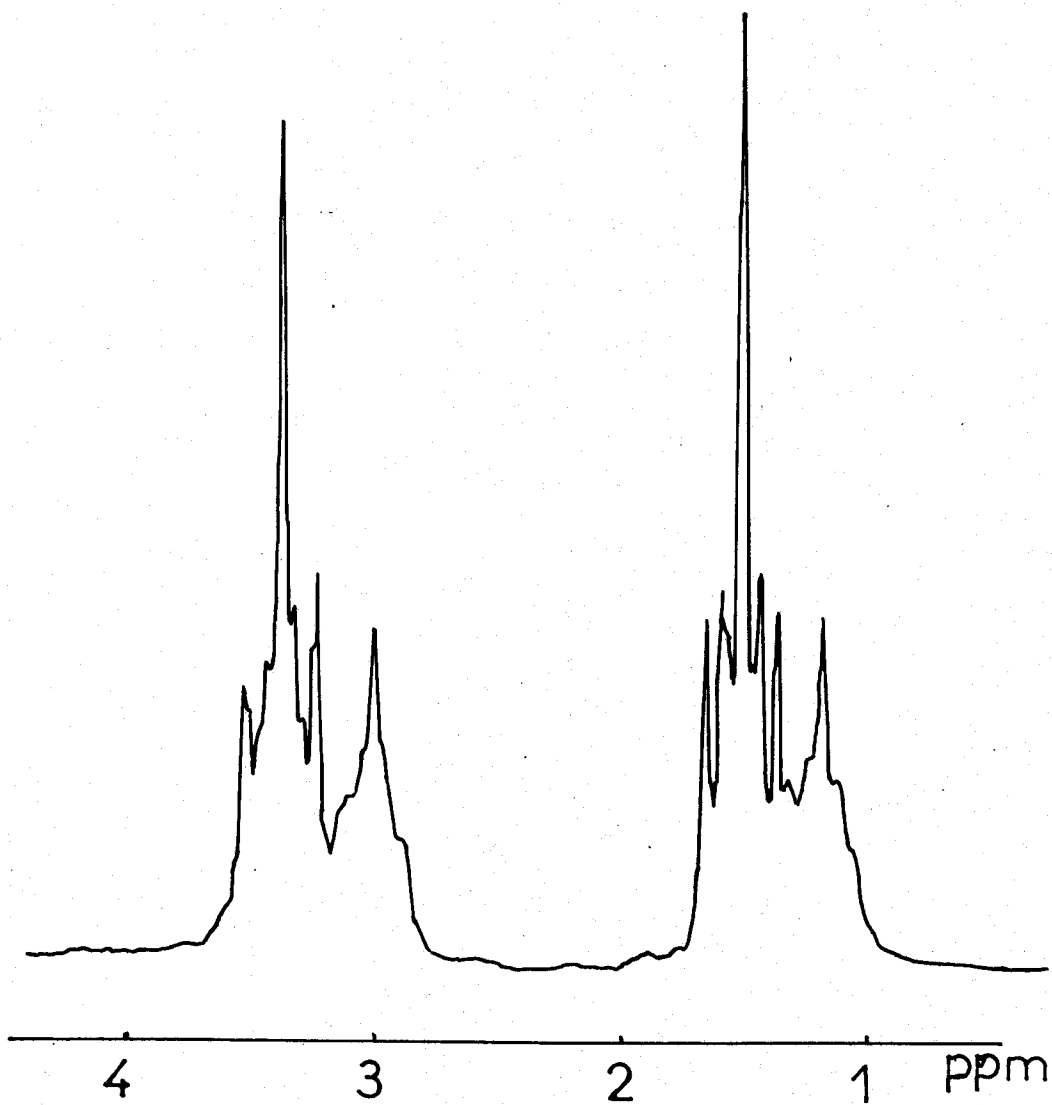


FIGURE : 2 $\text{RMN } ^1\text{H}$, expérience N°2 à 30°C



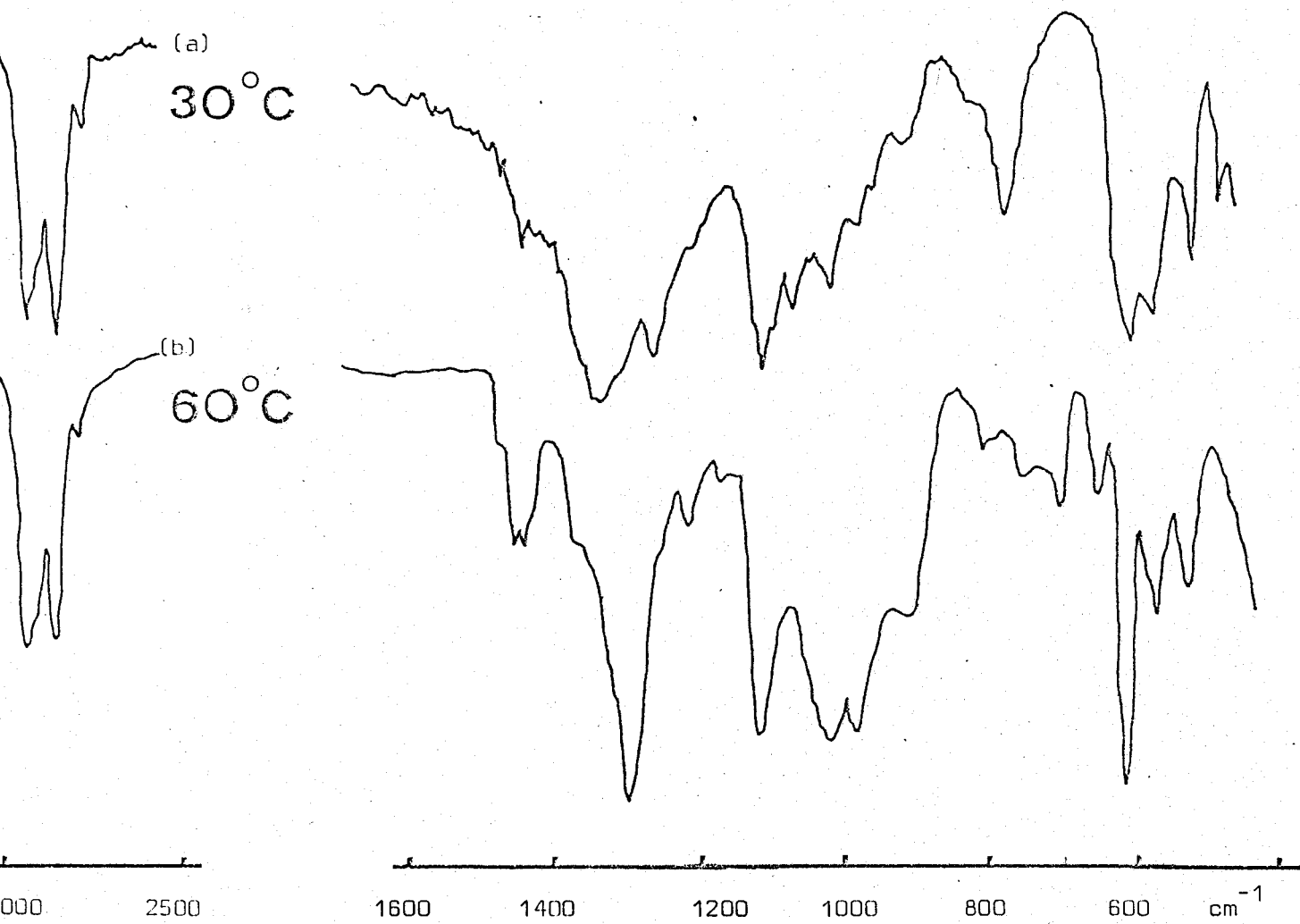


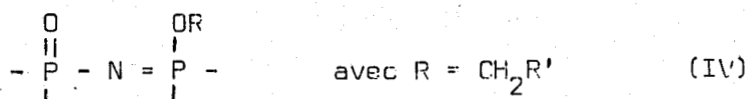
Figure - 3 - IR . Expérience n° 2



A-2 Température 60°C, durée 48 h : Cette température a été choisie pour diminuer le degré de transformation THF → PTHF (17), tout en tenant compte de la température d'ébullition du THF (66°C) .

A-2-1 RMN ³¹P : Dans le spectre découplé (Figure 4a), les deux doublets de P₂N₂Cl₅ ont disparu . Le singulet à -10,8 ppm a augmenté d'intensité (70% de phosphore total) . et, en plus, on voit apparaître deux doublets (11% de phosphore total) à δ = -4,3 ppm et +10,4 ppm auxquels correspond une constante de couplage homonucléaire de 36 Hz . Enfin, il apparaît un singulet faible à δ = +4,8 ppm .

Par couplage hétéronucléaire phosphore-proton (Figure 4b), le singulet à δ = -10,8 ppm se transforme en triplet (J = 18,5 Hz) . Par ailleurs, le doublet à δ = -4,3 ppm donne deux triplets avec J = 10 Hz . Là encore les travaux de Riesel (28)(39) et Keat(37)(40) montrent qu'aux phosphazènes Cl₂(O)P - N = P(OR)Cl₂ avec R = CH₃, C₂H₅ correspondent deux doublets δ_{P(O)Cl₂} = +11,6 ppm et δ_{P(OR)Cl₂} = -4,2 ppm avec une constante de couplage homonucléaire ²J_{PNP} = 42 Hz et hétéronucléaire ³J_{POCH} = 18,1 Hz (R = CH₃)
Il apparaît donc une espèce de type (IV)



Enfin, le singulet à +4,8 ppm a pu être identifié, par la méthode des ajouts, comme étant dû à HN(P(O)Cl₂)₂ (II) . Reste à expliquer sa formation .

Pour cela on peut faire remarquer que si l'on traite le produit de réaction brut, sous pression réduite (10⁻² Torr), à température ordinaire, on élimine du chlorobutène caractérisé par son spectre IR .

Cela signifie qu'il y a un seul groupement O(CH₂)₄ sur le phosphore du groupement - N = P - , et que la décomposition de (IV) se déroule selon

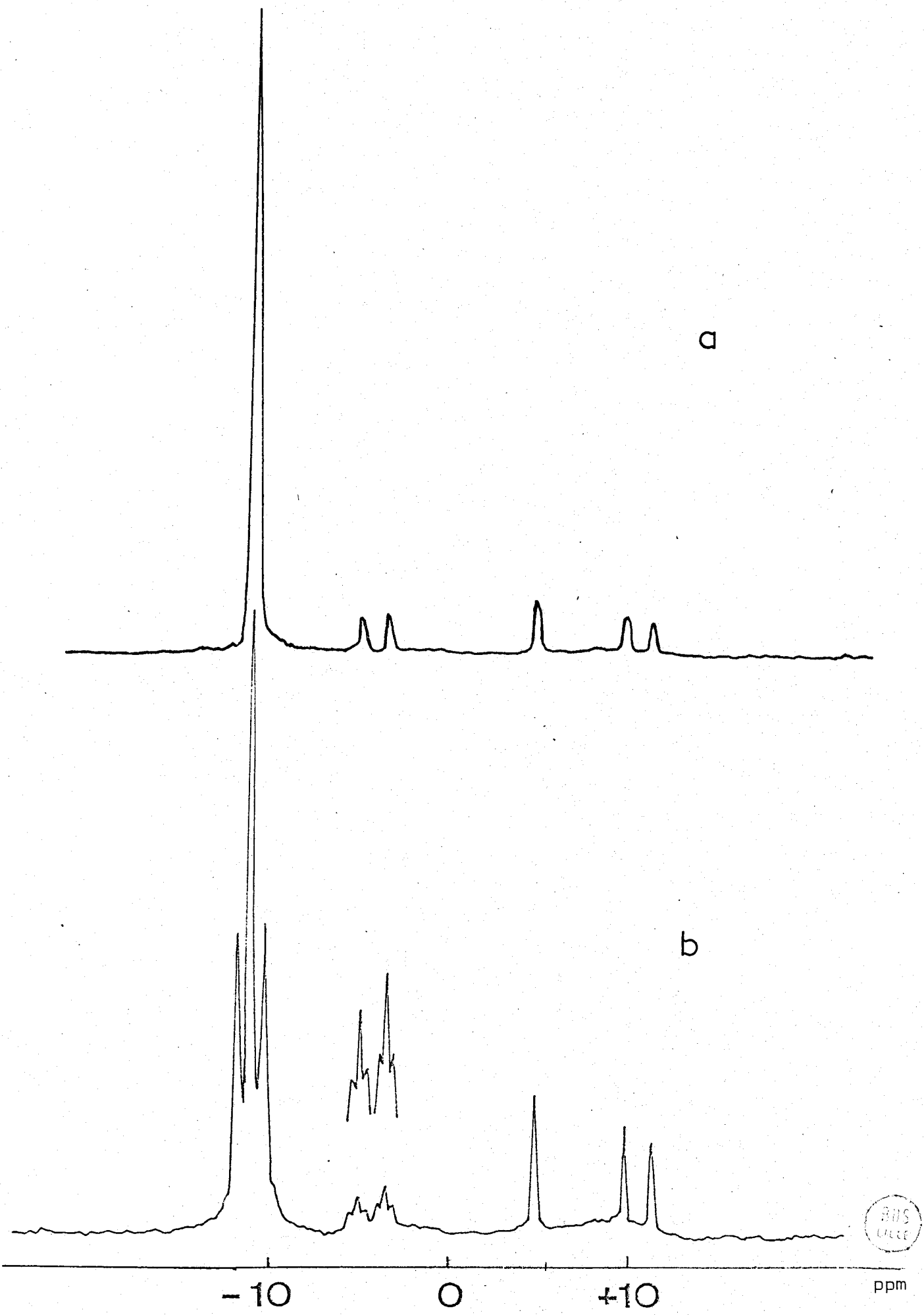
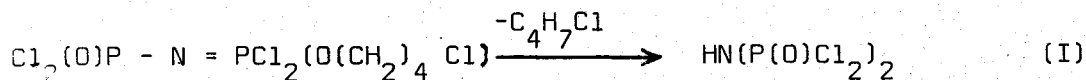


Figure - 4 - RMN^{31}P . Expérience n° 2 à 60° C

(Réaction I)



De telles réactions ont déjà été mises en évidence par Riesel et coll. dans le cas où $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, etc (39).

L'étape de formation de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ semble fondamentale, puisque lorsque l'on mélange P_2NOCl_5 et le THF, le pic à +4,8 apparaît d'abord (dès une heure après le mélange), l'espèce $(\text{Cl}_2(\text{O})\text{P})_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{R}'$ (III) n'apparaissant qu'après une douzaine d'heures.

A-2-2 RMN¹H : Le spectre montre un élargissement de deux multiplets centrés respectivement sur $\delta = 1,4$ et $3,3$ ppm (Figure 5).

Ils peuvent être considérés comme la superposition des signaux relatifs au THF monomère, au poly THF, et à la forme imide qui dans ce cas représente l'espèce prépondérante.

A-2-3 IR : Dans le spectre IR (Figure 3b) les absorptions relevées à 530 cm^{-1} et 570 cm^{-1} sont dues à $\nu_s \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $\nu_{as} \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. L'absence de fréquences à 480 cm^{-1} ($\nu_s \text{PCl}$ dans le groupement PCl_3) et à 788 cm^{-1} (représentative de la ν_s du pont PNP(41)) atteste la disparition de P_2NOCl_5 . Nous pointons une raie intense à 1300 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence $\text{P}=\text{O}$. La raie à 1360 cm^{-1} caractéristique de la liaison $\text{P}=\text{N}$ (42) ne représente ici qu'un épaulement. Ce qui est en accord avec le fait que la forme phosphazène ne représente que 11% du phosphore total. Par ailleurs, on trouve les absorptions dues au THF et au PTHF.

$$\text{B- Rapport molaire } \frac{\text{THF}}{\text{(I)}} = 1$$

Les essais effectués comme précédemment en 48 heures, à 30°C et 60°C respectivement, montrent qu'à 30°C la réaction est incomplète et forme le dérivé substitué sur l'azote et du poly THF.

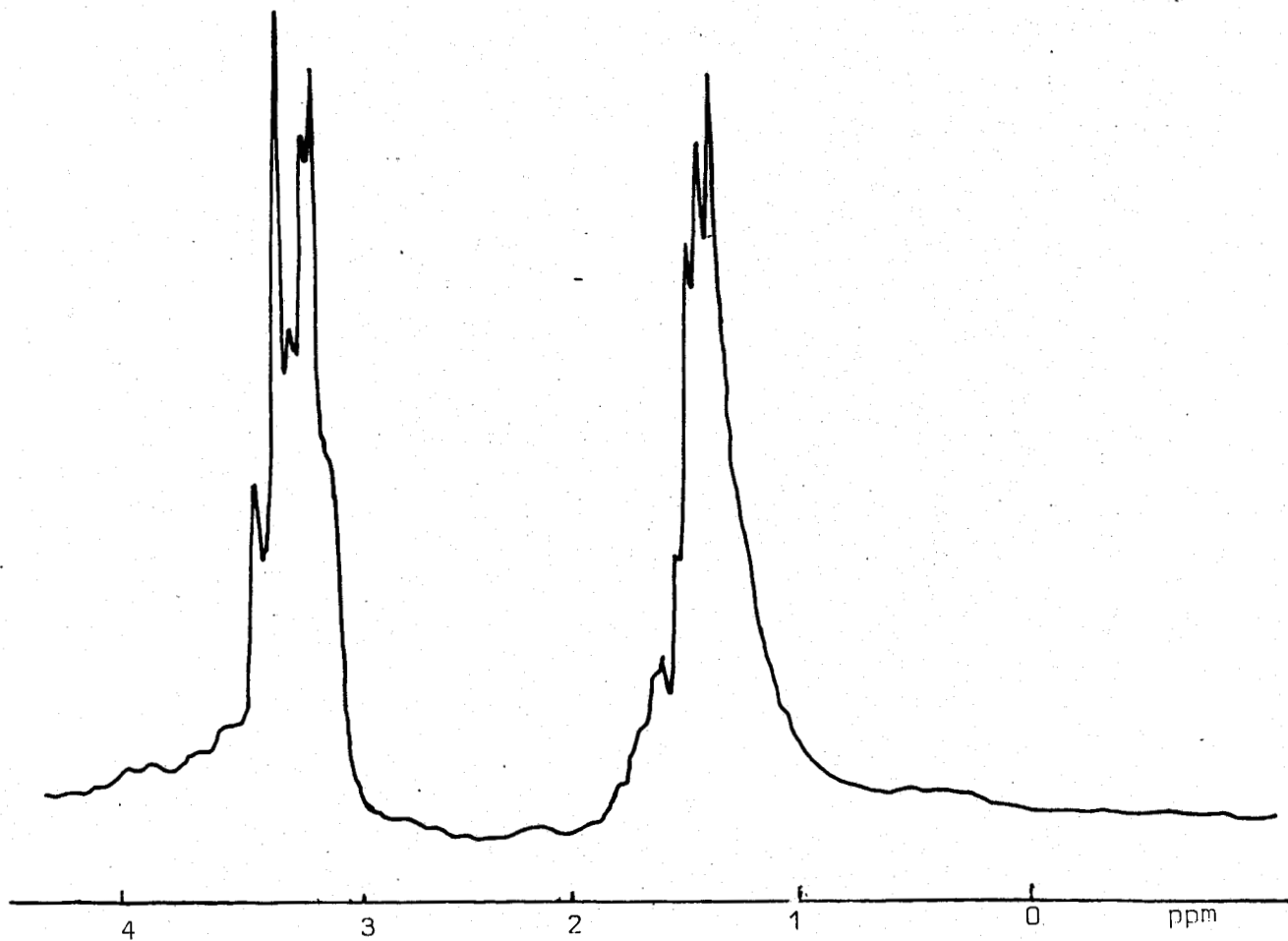


Figure - 5 - RMN ^1H .Expérience n° 2 à 60° C.

A 60°C les données RMN ^{31}P , ^1H et la spectrométrie IR permettent de conclure que, comme à 30°C, l'espèce III est le produit principal mais qu'il se forme aussi un phosphazène dans lequel le groupement $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ est lié au phosphore du groupement $-\text{N} = \overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}$, type (IV).

Dans ce cas on trouve un excès de P_2NOCl_5 ce qui est logique puisque l'on caractérise aussi le poly THF dans le résidu.

III - REACTION DE $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ AVEC THF

A- Rapport molaire $\frac{\text{THF}}{\text{(II)}} = 3$

A-1 Température 30°C, durée 24 h

A-1-1 RMN ^{31}P : Le spectre RMN du ^{31}P présente un singulet à $\delta = +7,2$ ppm et un autre à $\delta = -10,9$ ppm. Par couplage hétéronucléaire ce dernier se transforme en un triplet $^3J_{\text{PNCH}} = 18,5$ Hz. Il s'agit là encore d'un di(dichlorophosphoryl) imide substitué sur l'azote de type $(\text{Cl}_2(\text{O})\text{P})_2\text{N} - \text{R}$ (A^*) dans lequel $\text{R} = \text{H} \text{ et } \text{O}(\text{CH}_2)_4 \text{ et } \text{n} \text{ (n} \geq 1 \text{)}$.

L'attribution du singulet à $\delta = +7,2$ ppm sera proposée plus loin.

A-1-2 RMN ^1H : Dans le spectre RMN ^1H on a deux multiplets respectivement à $\delta = +1,56$ et $+3,26$ ppm et un singulet à $\delta = +13,59$ ppm. Les deux multiplets sont donc caractéristiques des protons du THF (35) (36) et des protons méthylène du composé (A^*). L'attribution du singulet sera également proposée plus loin.

B- Rapport molaire $\frac{\text{THF}}{\text{(II)}} = 1 \text{ ou } \frac{1}{2}$

B-1 Température 30°C, durée 24 h

B-1-1 RMN ^{31}P : On retrouve dans les 2 cas un singulet vers -10 ppm qui par couplage avec le proton donne un triplet avec $J = 18,6$ Hz, et un autre à $\delta = +3,6$

(rapport 1) et +3,4 ppm (rapport $\frac{1}{2}$) respectivement .

B-1-2 RMN ^1H : On a toujours deux multiplets vers $\delta = +1,5$ et $+3,2$ ppm et un singulet à $\delta = 13,69$ ppm pour le rapport 1, $\delta = +14,72$ ppm pour le rapport $\frac{1}{2}$.

Les résultats des paragraphes A et B, relatifs aux spectres RMN ^{31}P et ^1H , sont résumés dans le tableau II .

moles $\frac{\text{THF}}{\text{(II)}}$	$\delta_{^{31}\text{P}}$ Ppm	$^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ Hz	I %	$\delta_{^1\text{H}}$ Ppm	$\delta_{^1\text{H}}$ Ppm
1/2	-10,8	18,6	30	1,56	14,72
	+3,4	-	70	3,05	
1	-10,7	18,6	35	1,64	13,69
	+ 3,6	-	65	3,26	
3	-10,9	18,6	72	1,56	13,60
	+7,26	-	28	3,26	
3(22°C)	-10,8	18,6	60	1,56	13,60
	+ 7,2	-	40	3,26	

Tableau II

Les deux phénomènes marquants dans ce tableau sont d'une part, la variation du déplacement du singulet de ^{31}P entre +3,4 et +7,2 ppm et d'autre part, celle du singulet de ^1H entre 13,6 et 14,72 ppm .

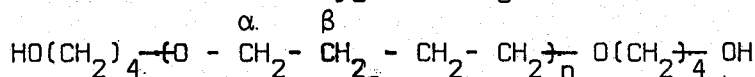
Pour mieux comprendre ces deux variations, nous avons multiplié les points sur la courbe $\delta_{^{31}\text{P}}$ et $\delta_{^1\text{H}}$ en fonction du rapport molaire $\frac{\text{THF}}{\text{(II)}}$ (Figure 6), en ajoutant en quantité croissante à un même volume d'une solution de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ dans CCl_4 ($2,81 \text{ mole l}^{-1}$) du THF . Dans ce cas, les enregistrements des spectres sont faits chaque fois 30 minutes après mélange (ce qui est

un temps court par rapport à celui de la polymérisation) . Il faut préciser en outre que le signal à -10,8 ppm qui est dû à la forme (A^{*}), n'apparaît qu'après addition de 1 mole de THF par HN(P(O)Cl₂)₂ . Par augmentation de la proportion de THF, δ ³¹P croît (graphe a) alors que δ ¹H décroît (graphe b) . Ces variations sont en accord avec une augmentation de la charge négative portée par le phosphore et une diminution du caractère acide du proton . Or ce dernier dans le di(dichlorophosphoryl)imide a un caractère acide accentué (39) et s'échange rapidement entre les deux oxygènes des groupes phosphoryle (30)(43) . L'addition de THF basique, favorise le passage de ce proton sur l'oxygène de l'hétérocycle . Il y a donc un échange rapide de H⁺ conduisant à une formulation qui, à la limite, serait $[(Cl_2(O)P)_2N]^- H-\overset{+}{O} \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array}$. Il est logique que la valeur du déplacement de ¹H reste intermédiaire entre celui de HN(P(O)Cl₂)₂ pur dans CCl₄ (15,9 ppm) et celui de H - $\overset{+}{O} \begin{array}{l} R \\ \diagup \\ R' \end{array}$ (16,7 à 9,0 ppm selon Olah et coll. (44)(45) pour des éthers aliphatiques) . Dans le sel de sodium NaN(P(O)Cl₂)₂ (46) et dans la mesure où l'on a pu solubiliser le sel, les déplacements chimiques du phosphore sont toujours plus élevés que pour HN(P(O)Cl₂)₂ .

C- Rapport molaire $\frac{\text{THF}}{\text{(II)}} = 3$ (à 30°C, durée 1 semaine)

Lorsque les essais durent une semaine, on obtient deux phases, l'une solide, l'autre liquide .

C-1 Phase solide : La phase solide a été caractérisée par spectroscopie IR et RMN de ¹H comme étant PTHF par comparaison avec des résultats bibliographiques déjà cités . En ce qui concerne la RMN ¹³C, le polymère PTHF, préparé selon Meerwien et coll. (1) ou Rozenberg et coll. (47), et la phase solide ont le même spectre . Il présente en mode découplé (carbone-protons) deux singulets à δ = +66,78 ppm et à δ = +23,14 ppm qui correspondent respectivement aux carbones en α et β (48)(49)(50) de l'oxygène (Figure 7a)



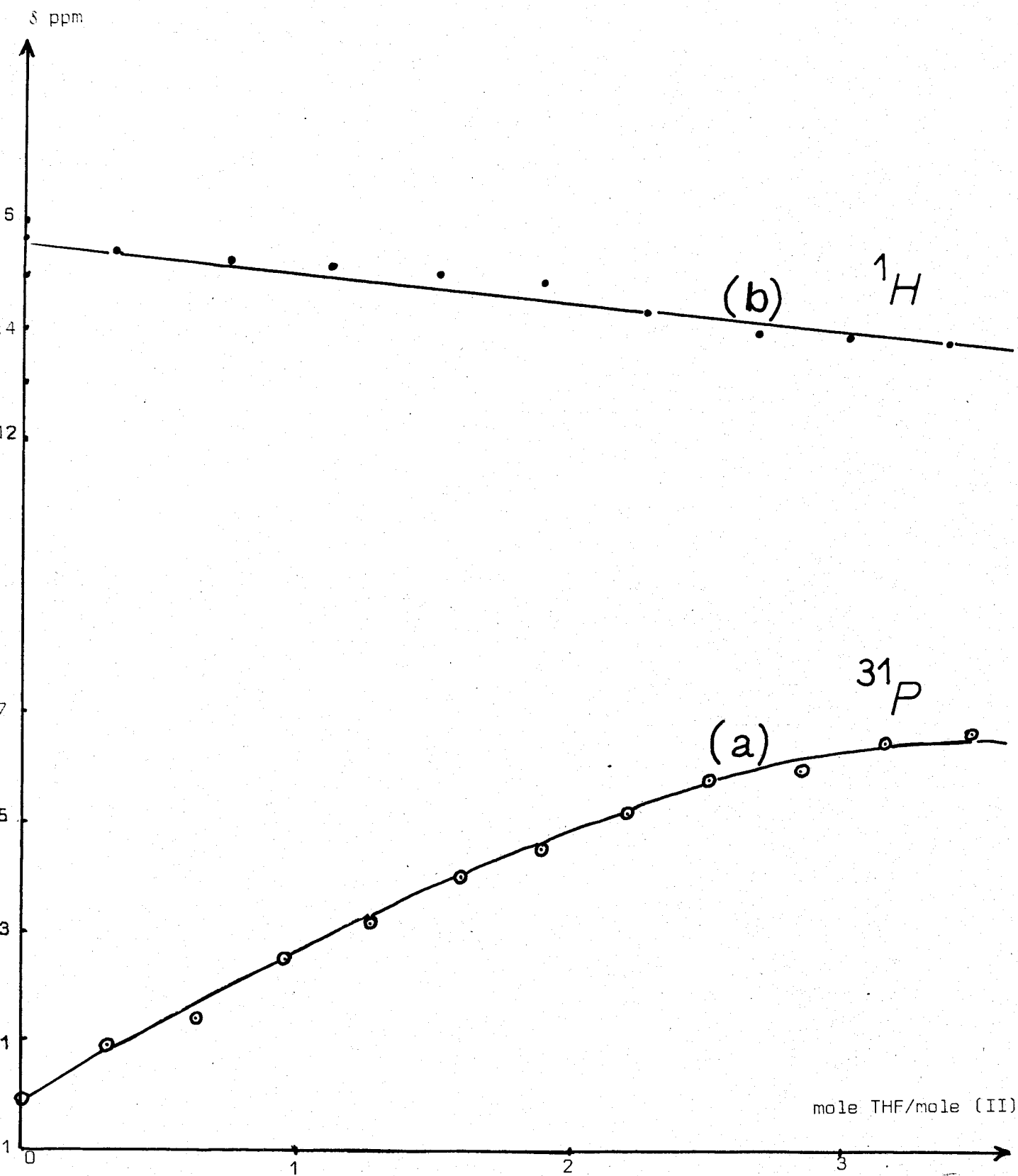
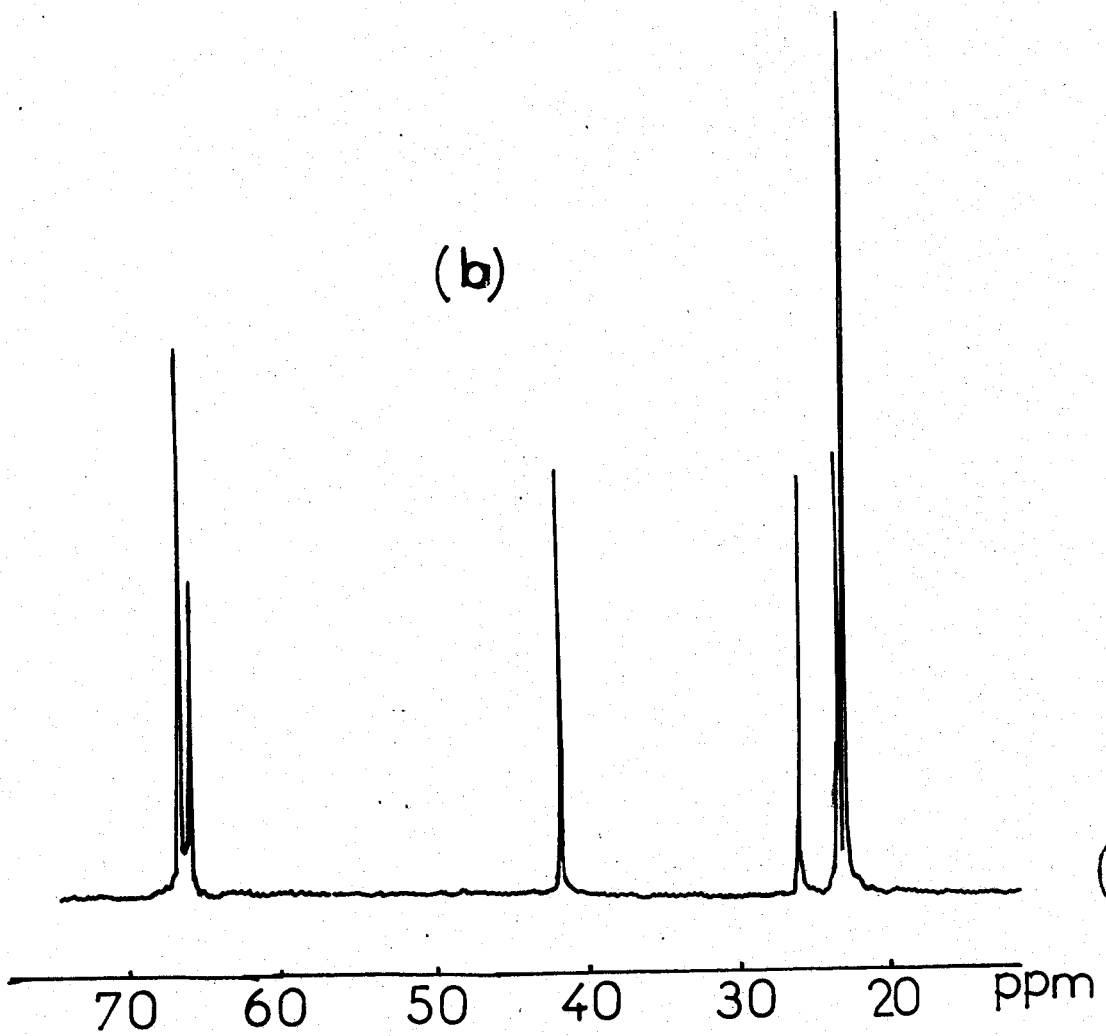
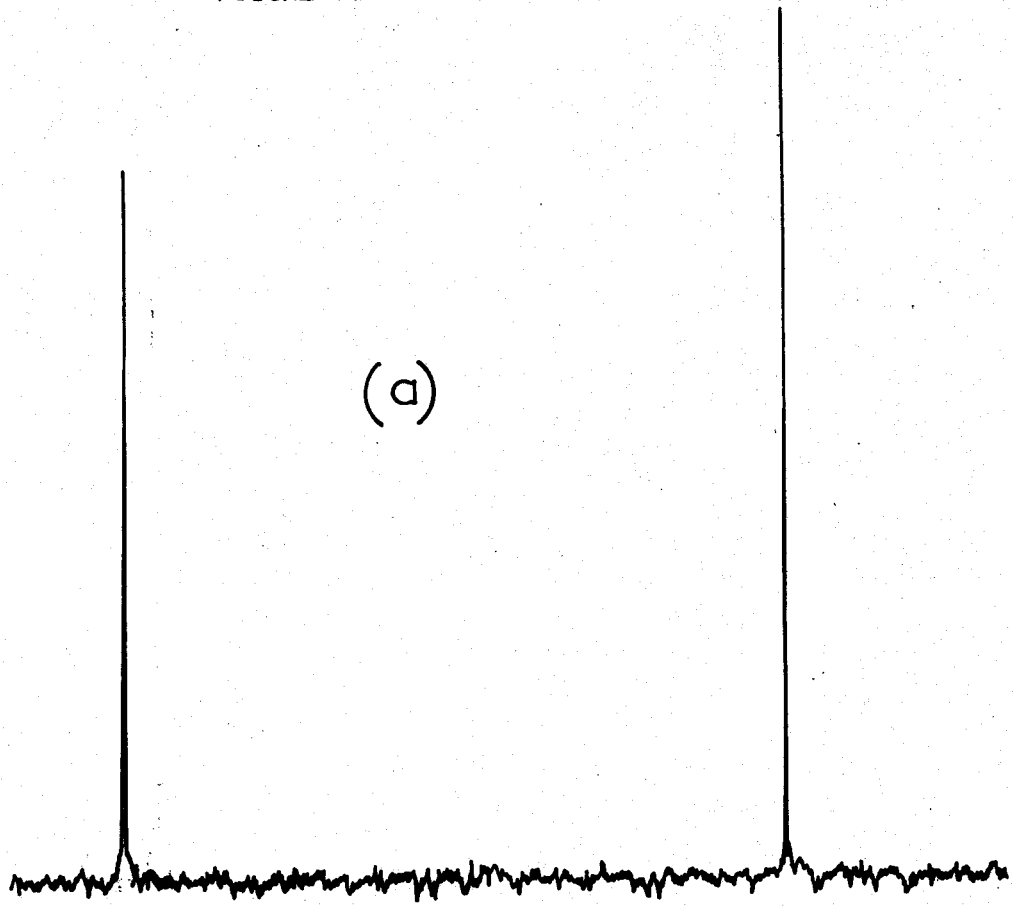


Figure - 6 -



FIGURE : 7



C-2 Phase liquide

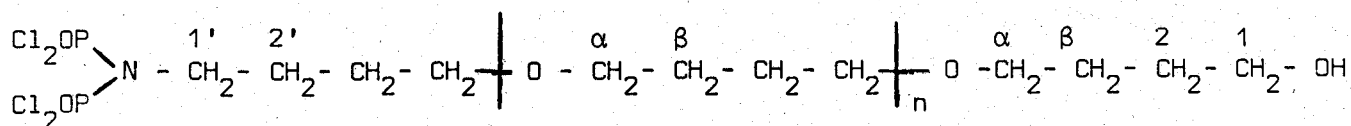
En ce qui concerne la phase liquide, le spectre RMN ^{31}P comporte les mêmes signaux que précédemment, mais le signal à +7,2 ppm ne correspond plus qu'à 6% des atomes de phosphore .

C-3 Traitement et caractérisation de la phase liquide

En traitant le liquide par l'éther de pétrole, on obtient deux phases, l'une solide, l'autre liquide . La phase solide est encore caractérisée comme étant du PTHF .

C-3-1 RMN ^{31}P : La phase liquide, légèrement colorée en jaune, ne révèle en RMN du phosphore qu'un singulet à $\delta = -10,8$ ppm qui donne un triplet $^3J_{\text{PNCH}} = 18,6$ Hz par un couplage (phosphore-proton) . On a donc 2 phosphores magnétiquement identiques couplés aux protons par l'intermédiaire de l'azote (Figure 8) .

C-3-2 RMN ^{13}C : Dans le spectre découplé RMN ^{13}C de cette même phase, on détecte six pics (Figure 7b) . Les singulets à $\delta = 66,75$ ppm et $\delta = 23,14$ ppm peuvent être, comme on l'a vu précédemment, attribués respectivement aux carbones en α et β dans la chaîne $\text{O} - \overset{\alpha}{\text{CH}_2} - \overset{\beta}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{---}_n$, le signal à $\delta = 65,98$ ppm au carbone terminal porteur de OH (C_1) (51), celui à $\delta = 41,74$ au carbone voisin de l'azote (C_1), et nous proposons d'attribuer les signaux à $\delta = 26,03$ ppm et $\delta = 23,43$ ppm respectivement aux carbones (C_2 et C_2), comme l'indique la formule suivante .



Les groupements méthylènes ont d'ailleurs été mis en évidence par un spectre non découplé . En effet, dans ce cas, chaque singulet observé dans le spectre découplé se transforme en triplet . A ces derniers correspondent les constantes de

couplage suivantes :

$${}^1J_{C_\alpha H} = {}^1J_{C_1 H} = 149 \text{ Hz} ; \quad {}^1J_{C_\beta H} = {}^1J_{C_2 H} = {}^1J_{C_2, H} = 133 \text{ Hz} ; \quad {}^1J_{C_1, H} = 150 \text{ Hz}$$

Ces valeurs sont en accord avec celles relevées pour des composés analogues (Ethers et amines aliphatiques (51)).

C-3-3 RMN 1H : Le spectre RMN 1H (réalisé sur un spectromètre VARIAN 220 MHz) présente quatre multiplets centrés sur +1,50 , +1,70 , +3,25 et +3,43 ppm (Figure 9), d'intensités telles que $I_1(\delta = +1,50\text{ppm}) = I_1(\delta = +3,25 \text{ ppm})$ et $I_2(\delta = +4,7\text{ppm}) = I_2(\delta = +3,43 \text{ ppm})$. De plus, étant donné que $I_1 > I_2$ ($\frac{I_1}{I_2} \approx 1,90$), il semble que l'on peut attribuer les signaux à +3,25 et +1,5 ppm respectivement aux protons portés par les carbone en α et β de l'oxygène, et ceux situés à +3,43 et +1,7 ppm aux protons portés par les carbonnes $C_1 - C_1$, et $C_2 - C_2$.

On observe également dans le spectre, un pic d'intensité très faible à $\delta = +7,45$ ppm qui n'est autre que le proton du groupement hydroxy (OH) de la terminaison de la chaîne .

C-3-4 IR : Les bandes d'absorption IR ont été regroupées dans le tableau III . Elles confirment l'existence de la forme imide (A^*), en particulier par l'existence de l'absorption caractéristique de $P = O$ intense et des 2 absorptions caractéristiques de la liaison PNC

C-3-5 G.P.C (Gel Perméation Chromatography) : Le chromatogramme de cette phase (solvant THF, 2 colonnes μ Styragel 100-500 A°) montre la présence de plusieurs pics dont les temps de rétention sont respectivement de 14,6; 15,05; 15,62; 16,4; 17,5 et 19,09 minutes .

Connaissant pour les colonnes utilisées la relation entre les temps de rétention des n alcanes et leur masses moléculaires, on peut estimer la



cm ⁻¹	Attributions	Références
.2950 F .2860 TE .2800 m	ν_{as} (CH ₂) ν_s (CH ₂), ν_{as} (CH ₂) ν_s (CH ₂)	(33)
.1430 m .1460 f .1370-1350 F	δ (CH ₂) δ (CH ₂) ω (CH ₂)	
.1300 F	ν (P=O)	(38) (52)
.1230-1210 m .1120 TF .1040 F	ω (CH ₂), (CH ₂) ν_{as} (COC) ν_{as} (COC)	(33)
.980 F	ν_{as} (PNC)	(38) (52)
.910-920 m	ν_{as} (PNP)	(38) (52)
710 mf	ν_s (PNC)	(38) (52)
650 m	ν_s (PNP)	(38) (52)
610 F 570 m	ν_{as} (PCl ₂) ν_s (PCl ₂)	(38) (52)

(f = faible, m = moyenne, F = Forte, TF = très forte)



Tableau III : Données IR de la phase liquide, pour un rapport $\frac{\text{THF}}{\text{(II)}} = 3$ à 30° C pendant 1 semaine

Figure - 8 - RMN ^{31}P
Expérience n°7 phase liquide
après traitement

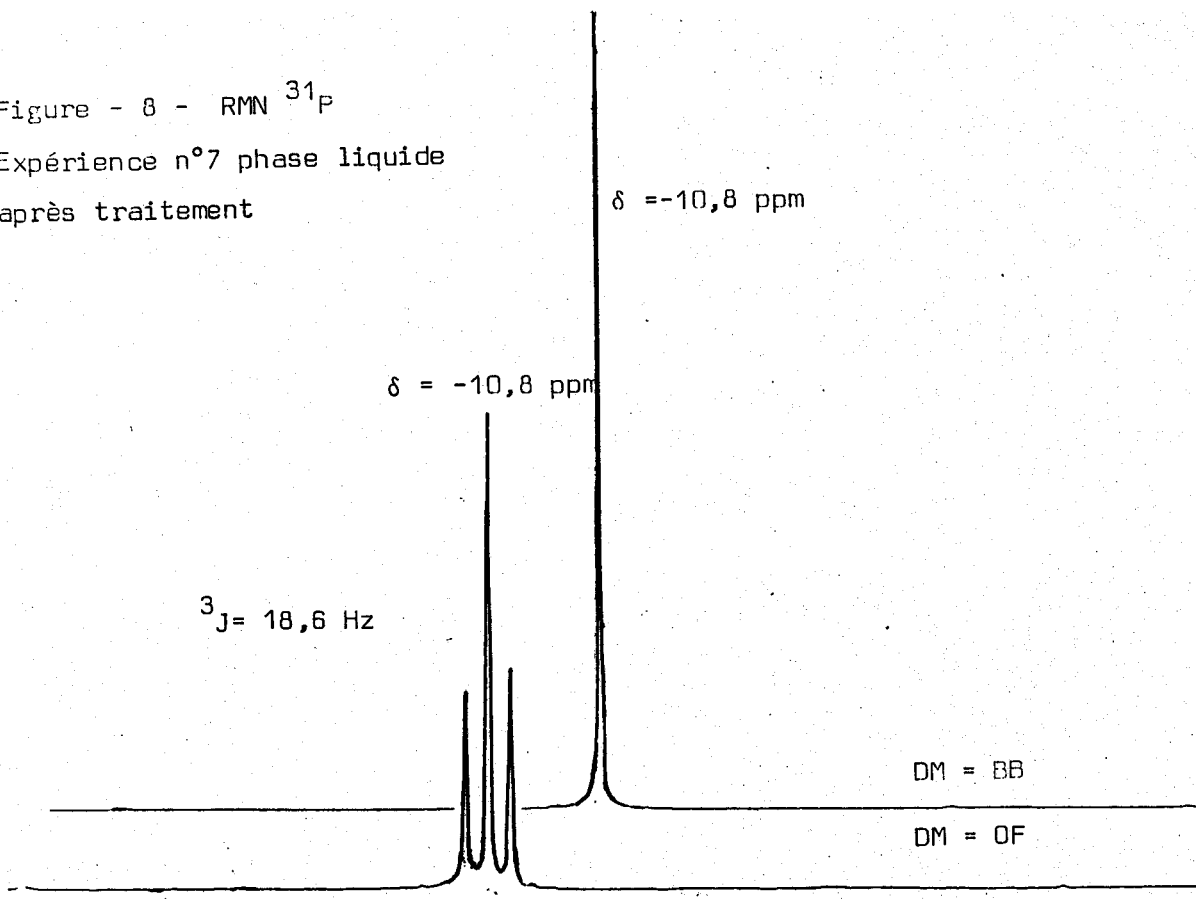
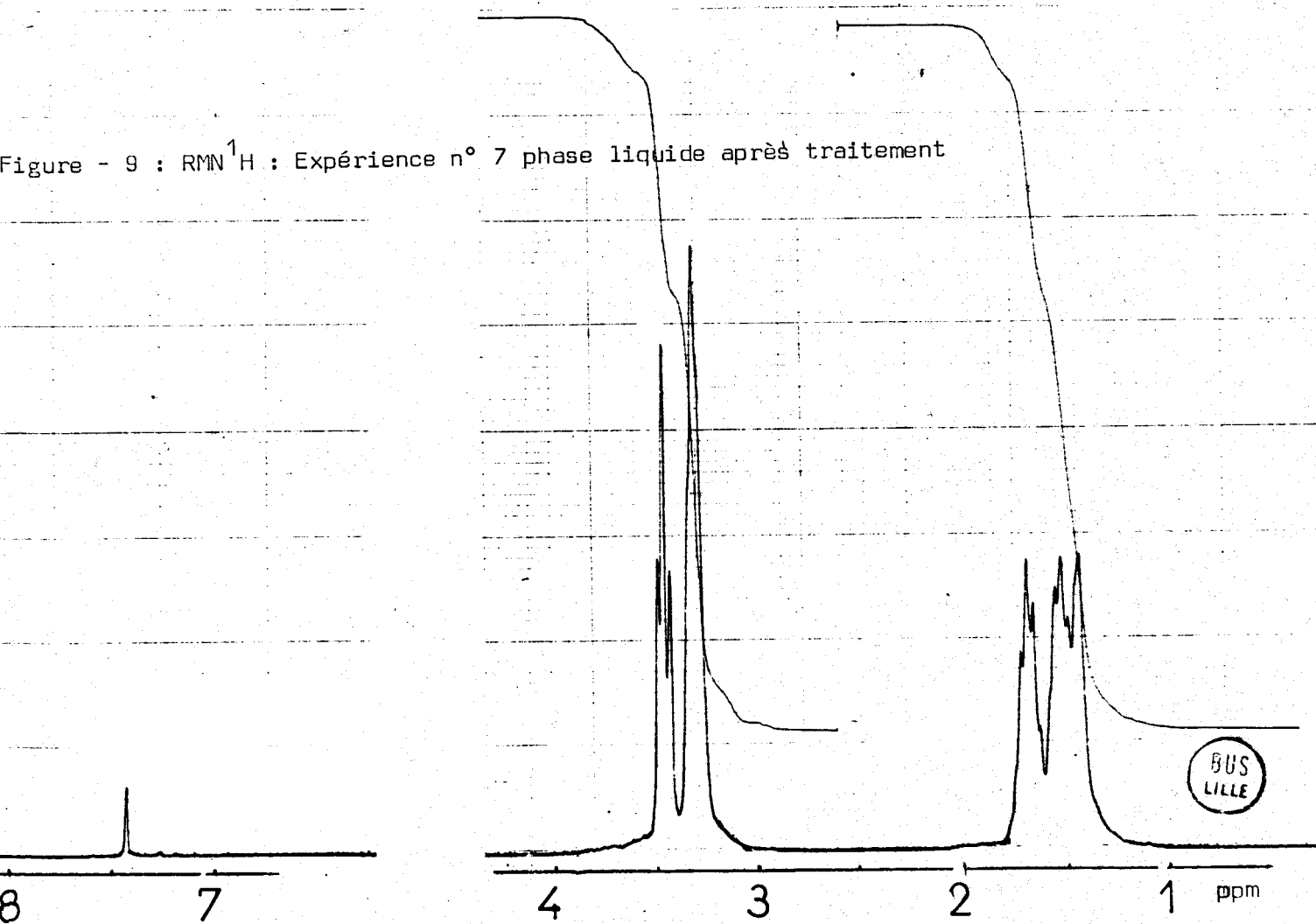


Figure - 9 : RMN ^1H : Expérience n° 7 phase liquide après traitement

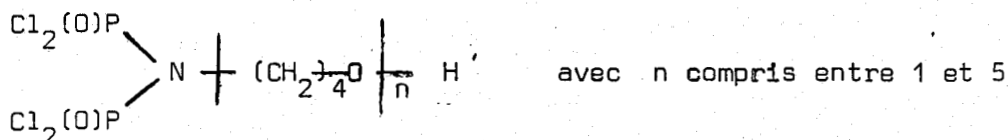


la différence de masse entre les composants du mélange . On a ainsi :

T minutes	15,05	15,62	16,4	17,5	19,09
M	308	254	194	135	76

On voit que la différence de masse entre 2 pics consécutifs est pratiquement constante et, compte tenu de la différence de nature entre des et des chaînes oxytétraméthylène liées à un groupement di(dichlorophosphoryl)imide, on peut estimer que les différentes molécules identifiées diffèrent d'un motif $-(CH_2)_4-$.

De ce fait, on voit que dans la partie du produit de réaction soluble dans l'éther de pétrole, on trouve les espèces



l'espèce n = 3 étant prépondérante . Ceci est probablement lié à la cinétique, celle de l'espèce où n = 3 étant la plus rapide .

Le résultat précédent est confirmé par le fait que si on injecte dans la pompe une solution fraîchement préparée de $HN(P(O)Cl_2)_2$ dans le THF, on observe deux pics, l'un à 16,35 minutes (n = 3), l'autre à 19,2 minutes (n = 0) . Par contre, si on injecte 25 minutes après la solution précédente, on observe en plus un 3ème pic dont le temps de rétention est 10,8 minutes qui peut correspondre à une masse plus importante (il s'agit du polymère) .

C-3-6 Spectrométrie de masse : L'examen en spectrométrie de masse de la phase liquide montre, à 115°C, la présence de l'ion $(M - 1) = 320$ u.m.a.,

à M correspondant la masse de $(Cl_2(O)P)_2 N(CH_2)_4 OH$.

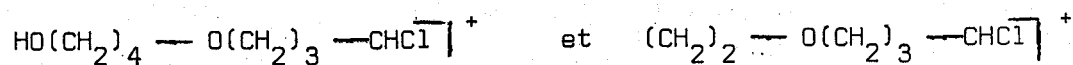
Le tableau (IV) regroupe les résultats les plus significatifs extraits du spectre entier (voir annexe p. 87)

Fragments	m/e	I %
$(Cl_2(O)P)_2 N C_4 H_8 O^+$	320	11,2
$(Cl_2(O)P)_2 N C_3 H_5 O^+$	305	8,5
$(Cl_2(O)P)_2 N C_4 H_8^+$	304	16,9
$(Cl_2(O)P)_2 N C_2 H_3 O^+$	291	1,5
$(Cl_2(O)P)_2 N-CHO^+$	277	5,6
$(Cl_2(O)P)_2 N-CH_2^+$	262	11,1
$(Cl_2(O)P)_2 NH-H^+$	250	79,6

Tableau IV

Le spectre de masse à partir de $\frac{m}{e} = 250$ u.m.a est comparable à celui du réactif de départ $HN(P(O)Cl_2)_2$ (voir annexe page 88).

A 30°C, le pic de base correspond à l'ion $C_4 H_8 Cl^+$ ($\frac{m}{e} = 91$). On observe également les pics $\frac{m}{e} = 179$ et 134 que nous attribuons respectivement à

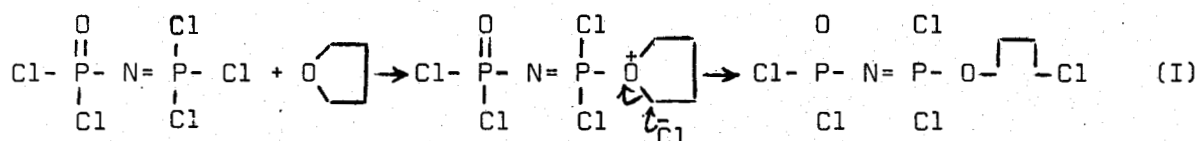


IV - MECANISME ET DISCUSSION

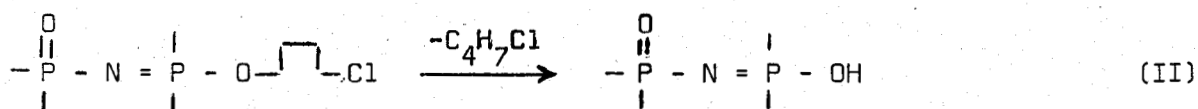
Deux cas sont à considérer, celui de $P_2 NOCl_5$ et celui de $HN(POCl_2)_2$, les deux étant liés.

A - Cas de P_2NOCl_5

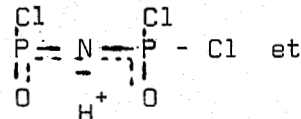
La première étape est une attaque nucléophile du phosphore du groupement PCl_3 par l'oxygène du THF, accompagnée d'une attaque par Cl^- du carbone en α de l'oxygène suivant (I)



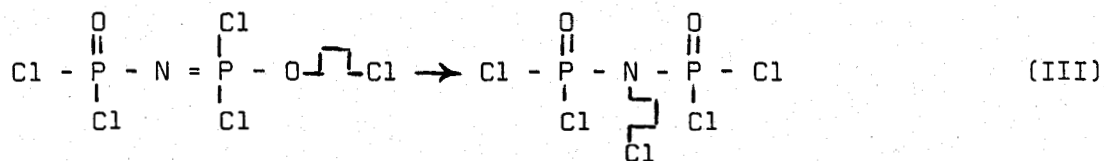
Cette forme O chlorobutyle est probablement assez peu stable et doit se décomposer, au moins en partie, suivant (II) (39).



D'après les travaux existants (39)(43)(53)(54), cette forme phosphazène n'est pas figée à température ambiante mais le proton s'échange rapidement entre les 2 oxygènes des groupements phosphoryle $Cl - \begin{array}{c} Cl \\ | \\ P= \\ | \\ O \end{array} - N = \begin{array}{c} Cl \\ | \\ P- \\ | \\ O \end{array} - Cl$ et



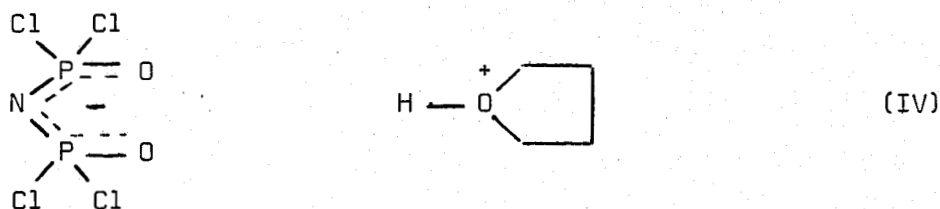
le composé formé (II) n'est autre que le di(dichlorophosphoryl)imide de Riesel (29). C'est ce dernier qui est le véritable initiateur de la polymérisation. Avant de passer au mécanisme de réaction $HN(P(O)Cl_2)_2$ (qui intervient donc aussi dans le cas de P_2NOCl_5), signalons toutefois que nous n'excluons pas la transposition suivant (III)



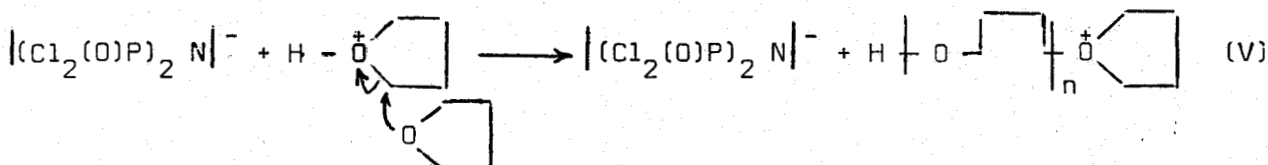
B - Cas $HN(P(O)Cl_2)_2$

En ce qui concerne $HN(P(O)Cl_2)_2$, la première étape de la réaction

consiste dans l'attraction du proton par le THF selon (IV)



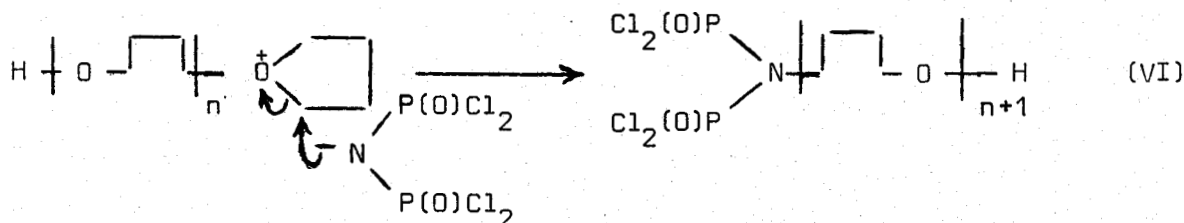
La réaction de propagation conduisant à la formation du poly THF, est due à l'attaque nucléophile du THF sur le carbone en α de l'ion oxonium ainsi formé soit (V)



Un tel allongement de chaîne aurait pu être imaginé à la suite de l'initiation par P_2NOCl_5 (réaction I), mais il est bien connu que l'ion Cl^- ne peut stabiliser le cation oxonium (17)(20).

Dans le cas présent, le cation est stabilisé par l'anion $[(Cl_2OP)_2 N]^-$ et la chaîne peut ainsi s'allonger. Si le THF est en gros excès, le mécanisme (V) est prépondérant, donnant naissance à des chaînes poly THF.

Cependant l'anion $[(Cl_2(O)P)_2 N]^-$ porte aussi une charge négative qui est susceptible de concurrencer l'attaque nucléophile du THF. Une telle réaction, qui selon les résultats obtenus en RMN ^{31}P se déroule selon (VI), sera donc favorisée dans les milieux pauvres en THF.



(VI) est en fait la réaction de terminaison de la chaîne qui intervient aussi dans les milieux riches en THF comme nous le montrerons dans le chapitre III_B.

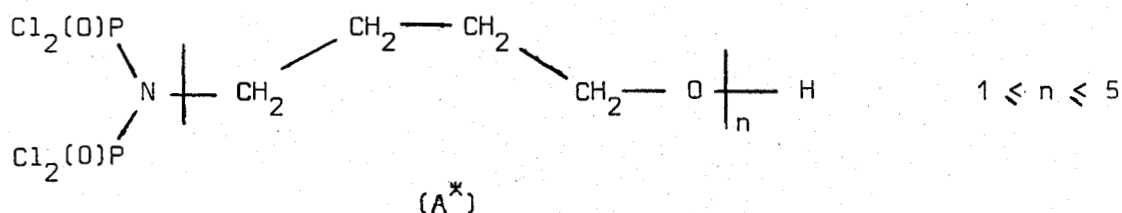
Il est à remarquer d'ailleurs, qu'en raison de (V), la concentration relative de l'anion augmente en cours de polymérisation ce qui augmente au cours du temps les chances de la réaction (VI).

Le rôle joué par le proton du $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ dans la réaction avec le THF est primordial. En effet, le composé N-méthyle di(dichlorophosphoryl)imide de $\text{CH}_3\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$, préparé selon Keat (37), ne réagit absolument pas avec le THF.

2) Réaction de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ avec le THP

I - INTRODUCTION

Dans les réactions de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ avec THF, nous avons mis en évidence un composé de type (A^*)



(n) étant compris entre 1 et 5 lorsque la proportion de THF est faible dans le mélange, et des polymères beaucoup plus longs lorsque THF est en excès .

Il nous paraissait intéressant de faire la même réaction avec un éther oxyde cyclique dont la polymérisation est réputée être difficile voir impossible (en accord avec son enthalpie de polymérisation ΔH_p pratiquement nulle) (17)(55)(56)(57) . Il s'agit du tétrahydropyrane dont la basicité est proche de celle du THF, quoique un peu plus faible (44) .

Le mélange de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ et THP après homogénéisation, est maintenu à température constante . Des essais préliminaires ayant montré que le taux de transformation était faible à 30°C, nous avons travaillé à 40°C pendant 48 heures, avec des rapports molaires $\frac{\text{THP}}{\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2}$ respectivement égaux à 6; 4 et 3 . Il s'est avéré, dans cette fourchette, que le taux de transformation était sensiblement le même .

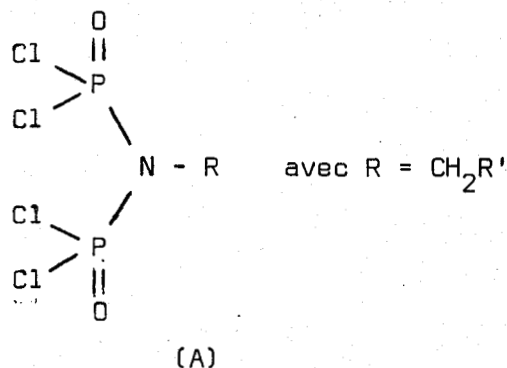
Le produit de réaction brut est dans tous les cas, un liquide clair jaune brun, légèrement visqueux . L'excès de THP en est éliminé sous pression réduite (10^{-2} Torr) . Le résidu, lorsqu'il est traité par l'éther de pétrole, donne lieu à la précipitation d'un solide , que l'on sépare par filtration .

Le filtrat est traité à part . Après élimination, sous pression réduite, de l'éther de pétrole en excès, il reste un liquide jaune clair . Ce liquide a été étudié par RMN ^{31}P , ^1H , ^{13}C , spectrométrie IR et spectrométrie de masse .

II - RESULTATS ET DISCUSSIONS

A- RMN ^{31}P

Le spectre RMN ^{31}P découplé (Figure 10a) présente deux singulets, l'un à $\delta = -9,7$ ppm (75% du phosphore total), l'autre à $\delta = +5,17$ ppm . Par couplage hétéronucléaire phosphore-proton (Figure 10b), le singulet à $-9,7$ ppm se transforme en un triplet avec une constante de couplage $J = 18,5$ Hz . D'après la discussion antérieure, il nous paraît évident que ce triplet est attribuable à deux phosphores magnétiquement identiques couplés à deux protons méthylènes par l'intermédiaire d'un azote, donc à une molécule de type A



Le pic à $+5,2$ ppm pourrait être attribué, comme précédemment, à une forme intermédiaire entre $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ et l'ion $[\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2]^-$, le proton étant partiellement transféré sur la base THP . Ceci nous paraît d'autant plus exact qu'en ajoutant du THP à une solution de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2 / \text{CCl}_4$, les courbes de variation des déplacements chimiques de ^{31}P et ^1H en fonction du rapport molaire $\text{THP}/\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ ont la même allure pour le THP que pour le THF, avec un

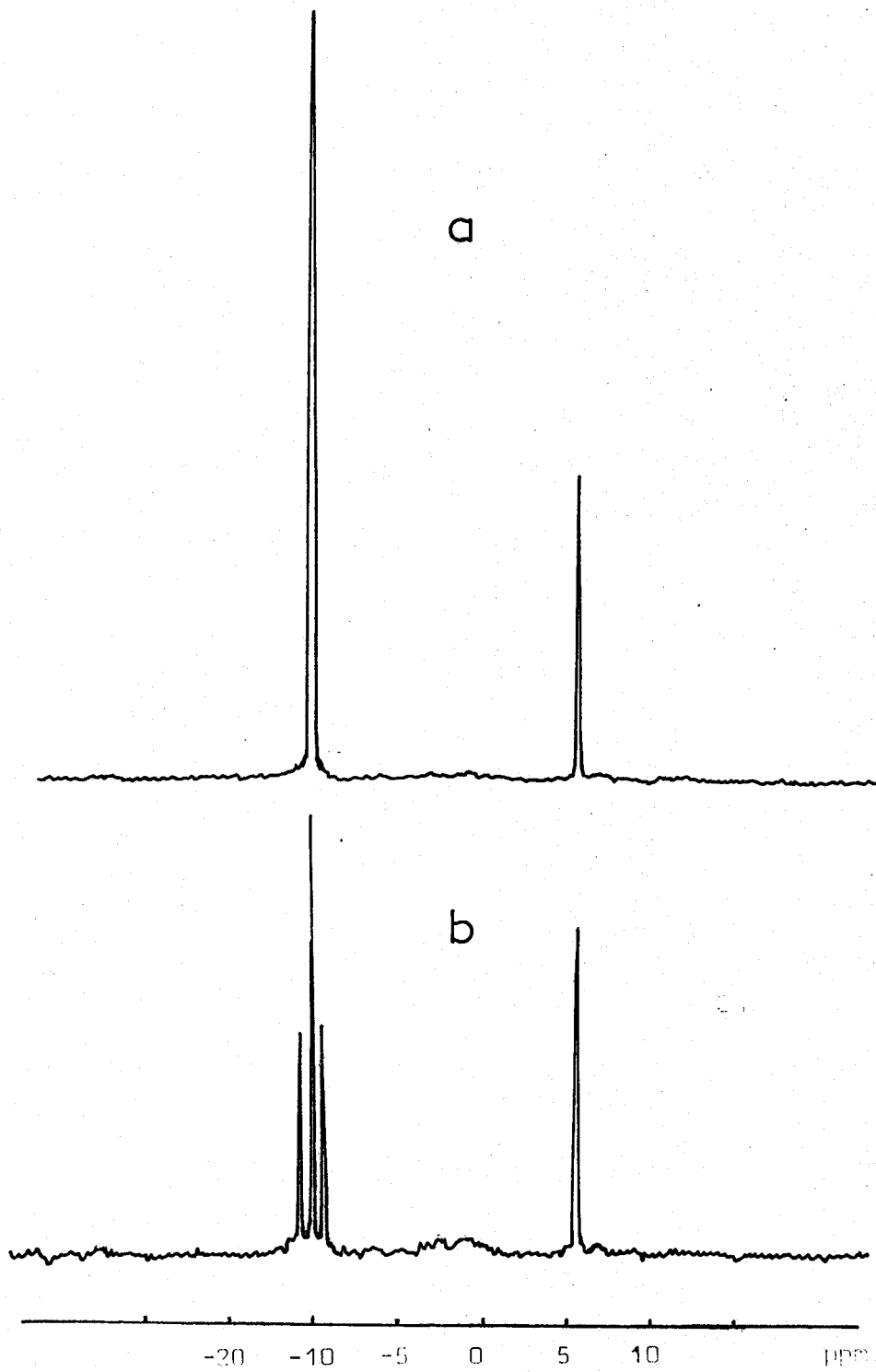


FIGURE 10 RMN ^{31}P la phase soluble dans l'éther de pétrole (B)

décalage faible, sensiblement constant, en accord avec la différence de basicité .

L'attribution précédente est aussi confirmée par la méthode des ajouts de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$, qui provoque un glissement du déplacement chimique vers les champs faibles .

B- RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H (Figure 11) apporte à ce sujet quelques compléments puisqu'on y décèle un singulet à +14,5 ppm, qui correspond au proton de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$.

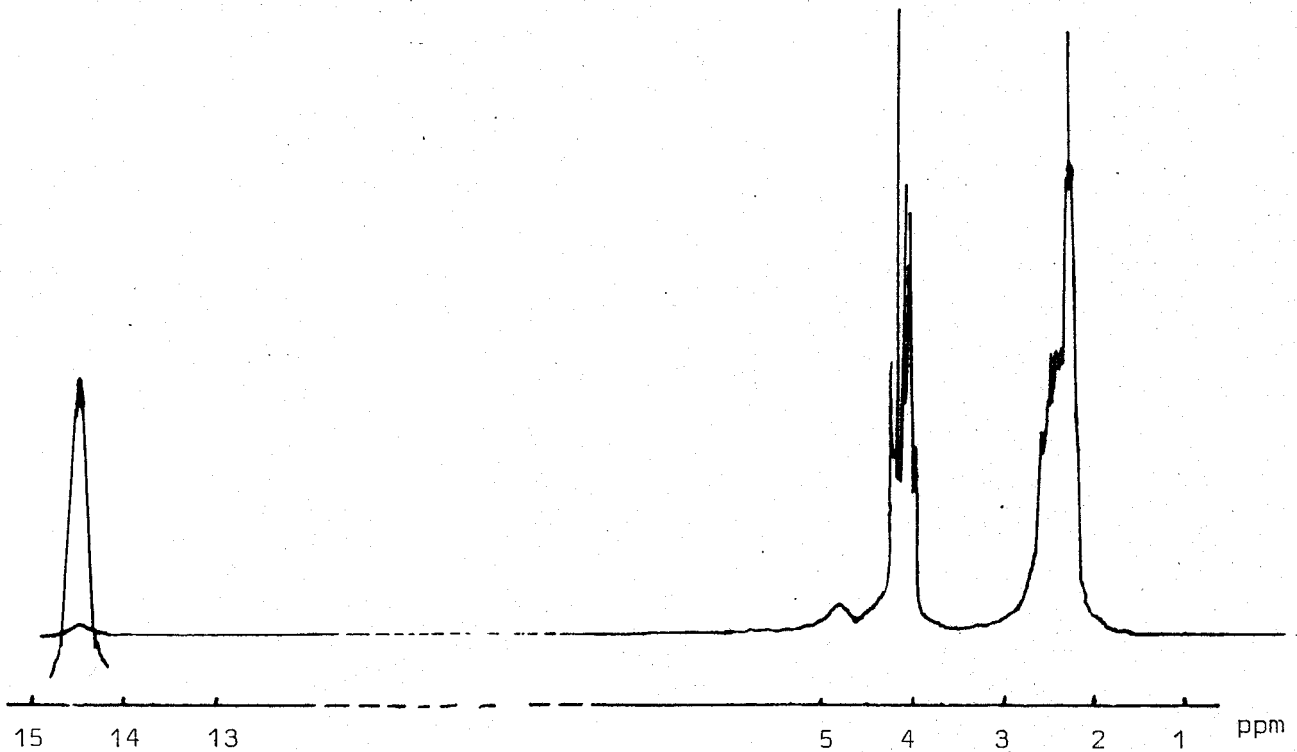


Figure 11 - RMN ^1H la phase soluble dans l'éther de pétrole (B)

A côté de ce signal, on relève deux multiplets à $\delta_1 = 4,15$ ppm et $\delta_2 = 2,26$ ppm dont le rapport des intensités $\frac{I_2}{I_1} = \frac{3}{2}$. Il nous semble que ces multiplets pourraient être attribués aux protons méthylènes portés

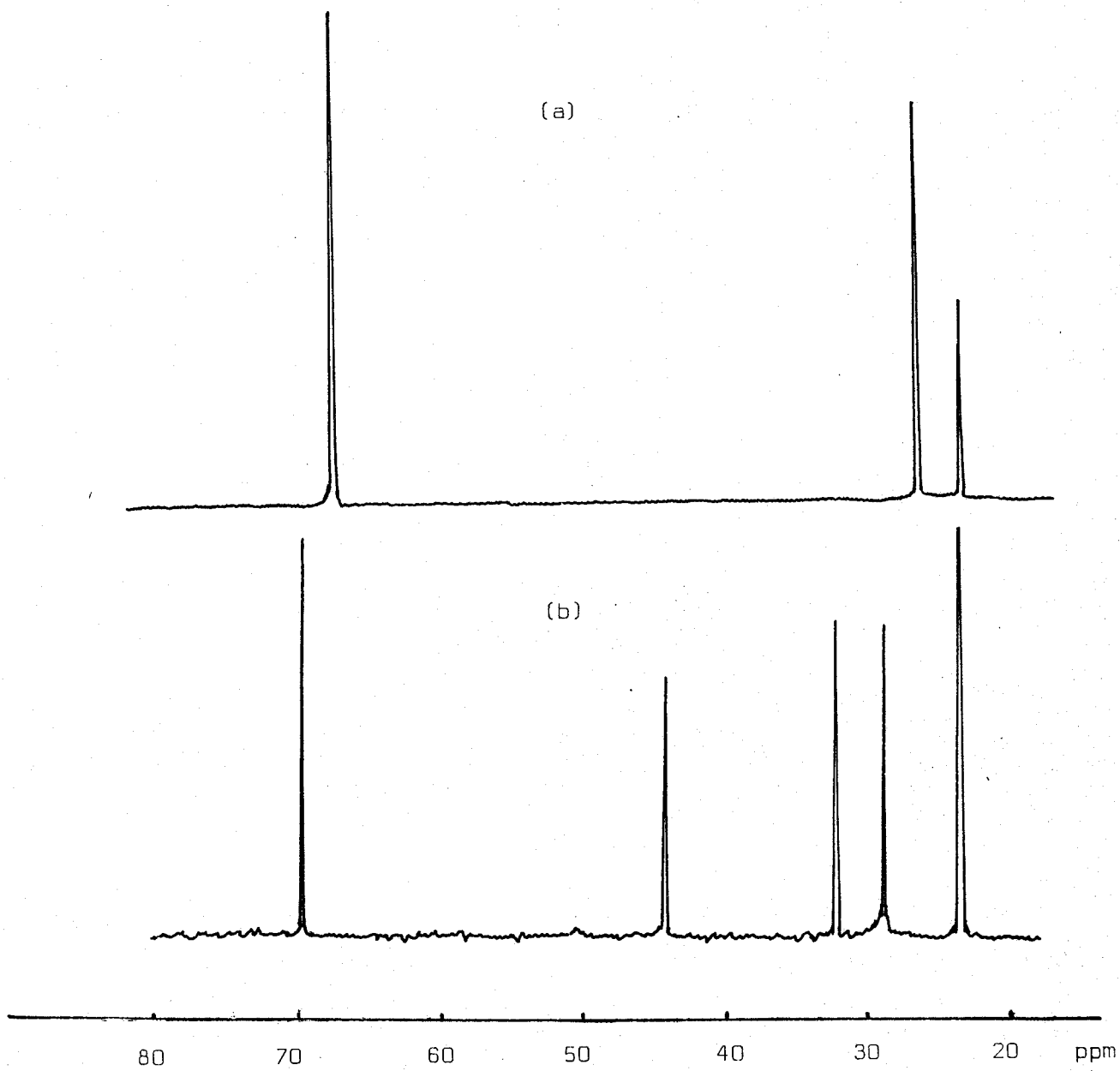


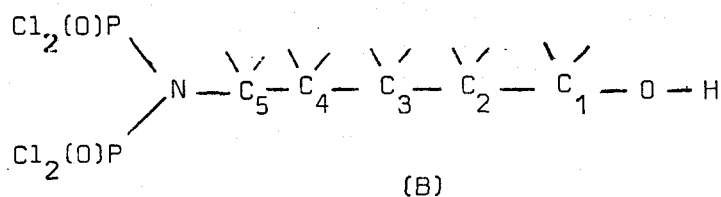
FIGURE 12 RMN ^{13}C (a) THP

(b) la phase soluble dans l'éther de pétrole (B)



respectivement par les carbones en 1, 5 et 2, 3, 4 de l'oxygène (Formule B ci-dessous) (Pour le THP $\delta_1 = 3,52$ ppm $\delta_2 = 1,51$ ppm)

Enfin, un signal peu intense situé à $\delta = +4,9$ ppm pourrait correspondre à l'hydrogène du groupement OH terminal .



C- RMN ¹³C

Nous avons comparé sur la (figure 12), le spectre découplé du THP (Figure 12a) et celui de la phase liquide résultant du traitement à l'éther de pétrole (Figure 12b) . On relève dans ce dernier, cinq pics à $\delta = 23,8; 29,1; 32,6; 44,8$ et $70,8$ ppm .

Compte tenu du fait que dans le THP on attribue le singulet à $\delta = 68,63$ aux carbones en α de l'oxygène, il semble que le signal à $\delta = 70,8$ puisse être attribué au carbone 1 . Sur la même base, on peut attribuer le signal à $23,8$ ppm à C_3 , celui à $32,6$ ppm à C_2 , celui à $29,1$ ppm à C_4 . Enfin, le signal à $44,8$ ppm peut être attribué à C_5 ; par analogie avec les résultats précédents et en accord avec les valeurs des déplacements chimiques donnés dans la littérature (49)(50) .

Tous ces résultats concordent donc bien avec une formule comportant une chaîne pentaméthylène hydroxy fixée à l'azote du groupement $-N(P(O)Cl_2)_2$

D- IR

Le spectre IR (Figure 13b) ressemble beaucoup à celui de (A*) (Figure 13a) . En particulier, on y retrouve bien les absorptions caractéristiques des

liaisons P = O et P - Cl dans le groupement - P(O)Cl₂ ainsi que celles attribuables à CH₂. On relève cependant les différences suivantes :

1°) Les raies d'absorption à 1220 cm⁻¹ (ω CH₂) et 1200 cm⁻¹ (τ CH₂) sont nettement plus importantes dans -b- que dans -a-, ce qui correspond à l'augmentation du nombre de vibrations .

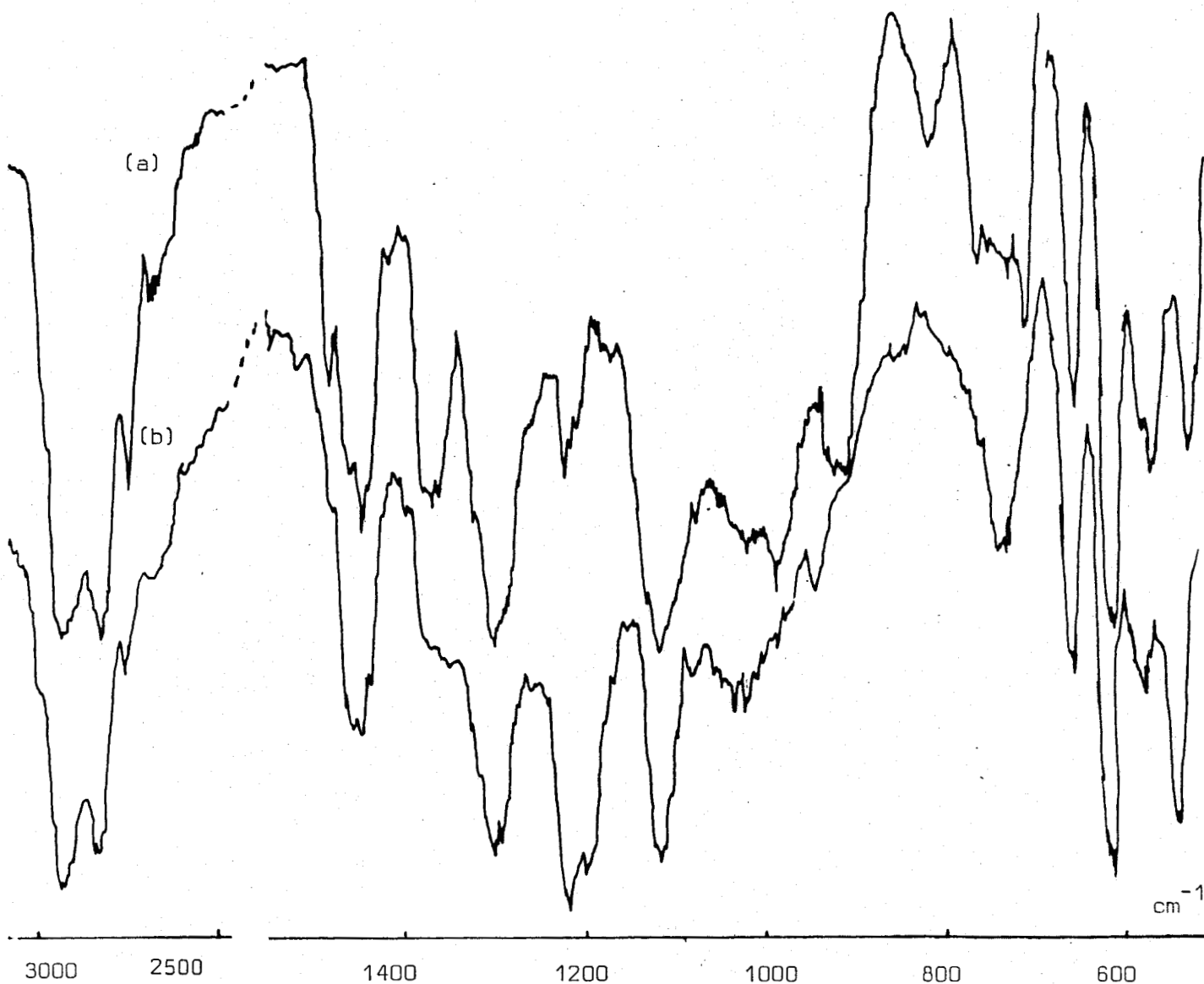


Figure 13 - IR : (a) composé (A^x)

(b) phase soluble dans l'éther de pétrole (B)



2°) Dans -a-, les raies d'absorptions 1120, 1020 et 990 cm⁻¹ correspondent

respectivement à ν_{as} et ν_s (COC) et à la déformation de squelette (33).
 Dans le spectre -b- cette dernière raie devient très faible, la 1120 cm^{-1}
 devient plus fine; celle ci peut dès lors être attribuée à $\nu(\text{C-O})$ dans C-OH .

E- La spectrométrie de masse

Comme dans le cas du composé (A*), obtenu avec le THF, le spectre de
 masse de (B), réalisé à 130°C , présente le pic $(M-1)^+ = 334\text{ u.m.a}$ à M correspon-
 dant $\text{C}_{14}\text{O}_2\text{P}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

Le tableau I résume les résultats les plus significatifs extraits du
 spectre entier (voir annexe page 87)

Fragments	$\frac{m}{e}$	I %
$\text{C}_{14}\text{O}_2\text{P}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{O}^+$	334	6.3
$\text{C}_{14}\text{O}_2\text{P}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}^+$	318	1.2
$\text{C}_{13}\text{O}_2\text{P}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{OH}^+$	300	1.4
$\text{C}_{14}\text{O}_2\text{P}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{OH}^+$	230	1.5
$\text{C}_{14}\text{O}_2\text{P}_2\text{NH}_2^+$	250	40.5

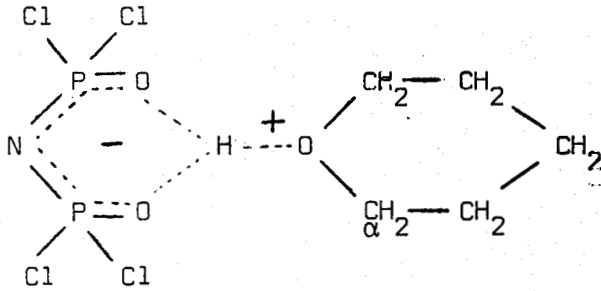
Tableau I

Il est important de signaler que dans le spectre de masse des com-
 posés du type $\text{RN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3 ; \text{C}_2\text{H}_5$), on ne détecte pas l'ion moléculaire
 mais on détecte l'ion $(M-1)^+$ correspondant .

III - MECANISME ET CONCLUSION

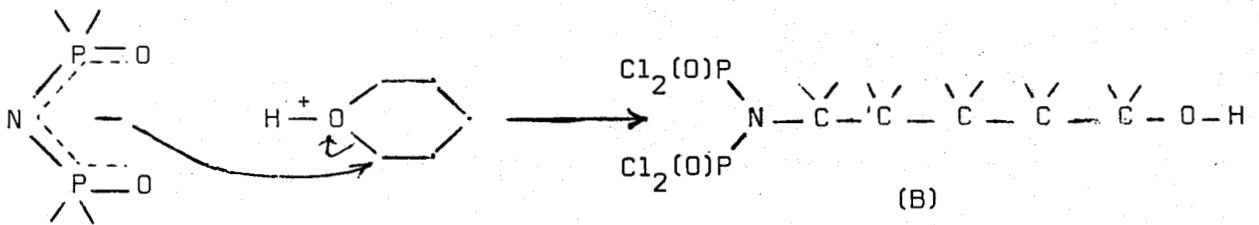
Comme dans le cas de THF, la première étape de la réaction de THP avec

$\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ est un transfert partiel du proton sur la base que nous représentons schématiquement par :



Mais dans le cas présent, le THP n'étant pas suffisamment basique pour attaquer le carbone en α de l'oxygène, l'attaque du carbone par l'ion $[\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2]^-$ n'est pas concurrencée par le mécanisme de polymérisation.

L'étape suivante est donc :



Il faut cependant signaler que son rendement est faible puisque le pourcentage en phosphore sous la forme (B) n'est que de 17% dans le produit de réaction brut obtenu avec un rapport molaire THP/ $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ compris entre 6 et 3.

Chapitre III_B :

- Caractérisation physico-chimique d'un polymère phosphoré

I - INTRODUCTION

Nous avons montré au chapitre III_A que $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ et, par son intermédiaire, P_2NOCl_5 pouvaient servir d'initiateurs de polymérisation du THF et nous avons explicité le mécanisme des réactions. Cependant, nous avons volontairement donné peu de détails sur les polymères eux mêmes, en particulier leurs caractéristiques physiques puisque nous souhaitions les comparer avec celles d'un polymère obtenu à partir d'un autre type d'initiateur que nous avons trouvé d'une manière fortuite, en faisant réagir $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ sur l'hexaméthyl disilazane et en essayant de déterminer la masse molaire du produit de réaction, dans le THF.

II - PREPARATION DE POLY THF PHOSPHORE

A- Synthèse de l'initiateur

3,35 g (20,78 mmol) d'hexaméthylidisilazane en solution dans le dichlorométhane (20ml) sont ajoutés, goutte à goutte, à 5,22 g (20,81 mmol) de dichlorophosphorylimide, solubilisés dans le même solvant (50ml) et maintenus à 0°C dans un ballon protégé de l'humidité ambiante par une colonne à anhydride phosphorique, parcouru par un courant d'azote sec. La solution obtenue est agitée pendant 3 h, puis laissée à température ambiante pendant 12 h, période au cours de laquelle un solide blanc précipite. Ce dernier est isolé par filtration. L'analyse correspond à un composé de formule globale $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{NOP}$ -1-

$\text{Cl}_2\text{H}_2\text{NOP}$ (134) calc. N 10,44 Cl 52,98 P 23,13

théor. N 10,33 Cl 52,25 P 22,78

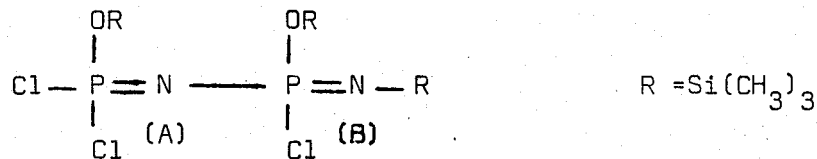
^{31}P NMR : $\delta = +7,5(\text{dans POCl}_3) +10,5(\text{dans le THF}) +16,5(\text{dans le DMF})$

Le solvant contenu dans le filtrat est ensuite éliminé par

évaporation, sous pression réduite (17 mm Hg), à 20°C . On obtient une solution visqueuse -2- . Le spectre ^{31}P NMR de -2- présente principalement un singulet à $\delta = +13,8$ ppm et deux doublets à $\delta_A = +12,9$ ppm et $\delta_B = +4,9$ ppm ($^2J_{AB} = 40$ Hz) .

Nous avons pu montrer, par la méthode des ajouts, que $\delta = +13,8$ ppm correspondait au composé -1- qui est soluble dans la phase liquide et que nous n'avons pu séparer, ni par solvant, ni par distillation . Par contre, nous avons pu vérifier que -1- mis en contact plusieurs jours, à 25°C, avec le THF ne réagissait absolument pas, le solvant aussi bien que -1- pouvant être récupérés intacts .

Les essais ont donc été faits avec -2- dont le 2ème constituant, majoritaire, est un composé de la forme



Cette formule a pu être proposée d'après les résultats suivants :

- La présence des 2 doublets à +12,9 et +4,9 ppm, indique l'existence la molécule de 2 phosphores magnétiquement non identiques . La constante de couplage $J_{AB} = 40$ Hz est du même ordre de grandeur que celle relevée pour de nombreux composés à enchainement $\begin{array}{c} | \\ \text{---P} = \text{N} \text{---} \\ | \\ \text{A} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} | \\ \text{P} = \\ | \\ \text{B} \end{array}$ (28)(53) (58) substitués sur le phosphore alors que pour des enchainements $\begin{array}{c} || \\ \text{---P} \end{array} \text{---} \text{N} \text{---} \begin{array}{c} || \\ \text{P} \end{array}$, la constante de couplage est faible ou très faible, en tous cas < 20 Hz . En se référant aux données de Keat (40), Glemser et coll. (59), il semble qu'on puisse attribuer le signal à +12,9 ppm à P_A alors que celui à +4,9 ppm serait dû à P_B .
- Dans le spectre RMN du proton, on décèle deux signaux, l'un à +0,32 ppm

l'autre à +0,24 ppm . En se référant à la bibliographie, on peut attribuer le premier à un proton du groupement O - Si(CH₃)₃ qui est mentionné dans la littérature à $\delta = +0,42$ ppm (59)(60), le second peut correspondre à un proton du groupement N - Si(CH₃)₃ qui est mentionné à $\delta = +0,1$ ppm (59)(60) .

- La RMN du ²⁹Si donne deux signaux à +28,7 et 5,8 ppm (61) . Le premier étant nettement plus important que le deuxième . Les données bibliographiques montrent que le déplacement chimique du silicium du type siloxy, est à champ plus faible que celui de type silazane .

A cela peuvent s'ajouter les arguments tirés du spectre IR (62) .

B- Synthèse du poly THF phosphoré

Une quantité mesurée de -2- utilisé comme initiateur, est ajoutée à un volume connu de THF, dans un tube qui est alors fermé et placé dans un bain thermostaté à 25°C . Après 24 h, on obtient une solution très visqueuse qui est introduite, goutte à goutte, dans l'eau, sous agitation, ce qui entraîne la précipitation d'un solide blanc . Après plusieurs lavages avec de l'eau, ce solide est redissout dans le benzène, reprécipité par l'eau puis séché sous vide statique, en présence d'anhydride phosphorique .

La préparation de poly THF, en prenant HN(POCl₂)₂ ou P₂NOC1₅ comme initiateur, est faite comme il a été indiqué au chapitre III . Dans la suite, nous désignons ce dernier polymère par la notation P THF P₂, alors que le premier est désigné par P THF P₁ .

L'échantillon de comparaison, obtenu avec SbCl₅ (63), est noté P THF .

III - CARACTERISTIQUES PHYSIQUES COMPAREES

A- Appareillage

a) IR : Les spectres IR sont réalisés à partir de films sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 457 .

b) RMN : Pour les spectres RMN de ^{31}P , ^1H et ^{13}C , les conditions opératoires sont celles indiquées en annexe (page 85) .

c) G.P.C. : La chromatographie par perméation de gel (GPC) permet de sélectionner par ordre décroissant, les séquences de différentes masses moléculaires . A partir des courbes de distribution en fonction du volume d'élution, il est possible de déterminer les masses moléculaires moyennes en poids \bar{M}_w , en nombre \bar{M}_n et leur indice de polydispersité $I = \bar{M}_w / \bar{M}_n$.

d) A.E.D. : La température de transition vitreuse T_g , la température de fusion T_F et l'enthalpie de fusion ΔH_F sont déterminées par analyse enthalpique différentielle (modèle DSC II de Perkin Elmer). Les paramètres sont caractérisés de manière conventionnelle comme l'indique la Figure 1 .

Toutes les mesures sont effectuées en atmosphère inerte, par circulation d'hélium sous une pression de 1,4 bar pour éviter toute oxydation parasite. Aux basses températures la cellule de mesure est coiffée d'une boîte à gants, hermétiquement fermée, dans laquelle l'eau résiduelle est absorbée par du P_2O_5 . Les paramètres expérimentaux retenus pour cette étude sont : vitesse de chauffe : $40^\circ \text{C}/\text{min}$; vitesse de refroidissement : $320^\circ \text{C}/\text{min}$; sensibilité : 10 mcal/s . Dans le but d'accroître la résolution, la mesure de T_g est effectuée après avoir préalablement porté l'échantillon à une température proche de sa fusion (30°C) et après l'avoir refroidi à grande vitesse ($320^\circ \text{C}/\text{min}$). La détermination de T_g et ΔH_F est liée au premier traitement thermique. Au deuxième passage, et après

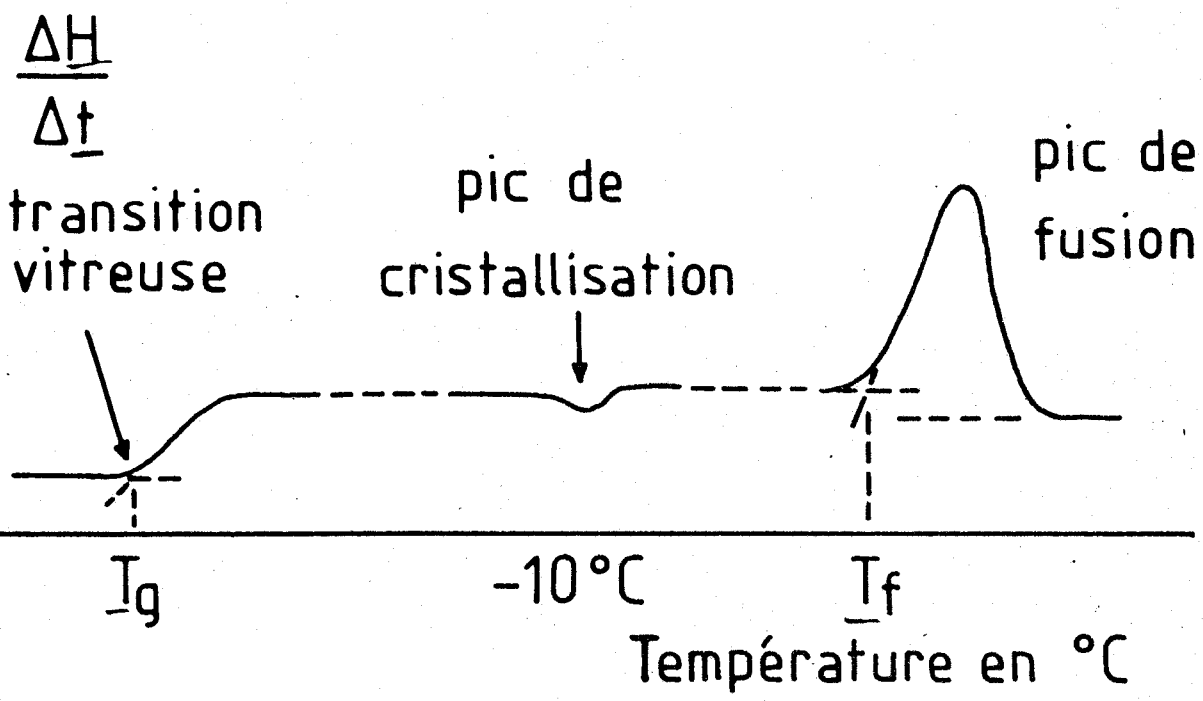


FIGURE : 1

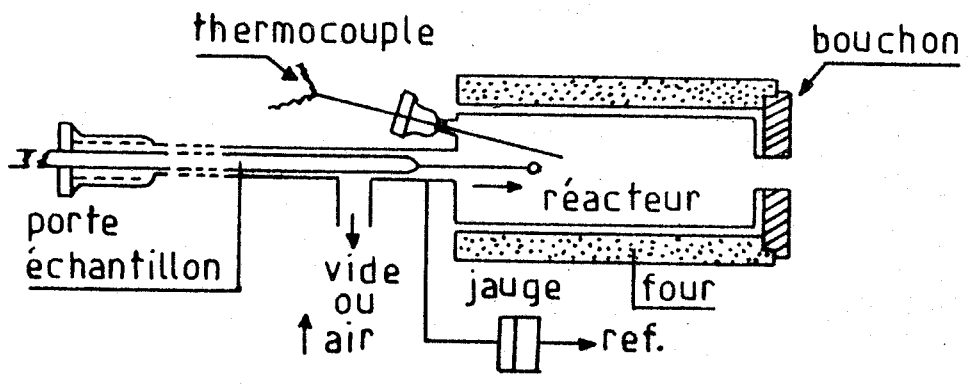


FIGURE : 2

refroidissement à 320° C/min, le thermogramme présente une aire de cristallisation froide importante indiquant qu'un tel traitement conduit à une structure amorphe ce qui est confirmé par une diminution de l'aire de fusion. La partie amorphe évolue ensuite rapidement, vers une structure cristalline, étant donné que la température de fusion de ce polymère est proche de la température ambiante.

e) Fluorescence X : Les spectres de fluorescence X sont réalisés à partir de disques de polymères de 20 mm de diamètre, à l'aide d'un spectromètre Philips PW 1540 (anticathode en chrome - cristal analyseur PET - raie analysée $P_{K\alpha}$).

f) A.T.G. : L'analyse thermogravimétrique est effectuée en programmation de température à 150° C/h, sous atmosphère d'azote, dans une thermobalance de type Adamel CTB.

g) Autoinflammation : Les diagrammes d'autoinflammation sont réalisés sur un appareil décrit par ailleurs [64][65] dont le schéma est porté sur la (Figure 2)

h) Rhéovibron : Enfin, les mesures dynamiques sont réalisées à partir d'un Rhéovibron, modèle DDV-IIB, qui permet d'imposer aux échantillons des sollicitations sinusoïdales de faible amplitude dans le domaine visco-élastique linéaire. Expérimentalement, nous nous sommes limités à une seule fréquence : 11 Hz, dans une plage de température comprise entre -140 et 25° C. Ces mesures dynamiques permettent de caractériser le module complexe E^* et le déphasage, $\text{tg } \delta$, entre la sollicitation et la déformation de l'échantillon. Ces deux valeurs conduisent aux modules de perte E'' et de conservation E' , à l'aide des relations :

$$E' = E^* \cos \delta \text{ et } E'' = E^* \sin \delta$$

IV - RESULTATS ET DISCUSSION

Tous les polymères synthétisés se présentent sous la forme de solides blancs (structure semi-cristalline) . D'autre part, l'analyse de l'eau de précipitation montre que le phosphore initialement introduit ne se retrouve que partiellement .

A- Etude spectroscopique des polymères .

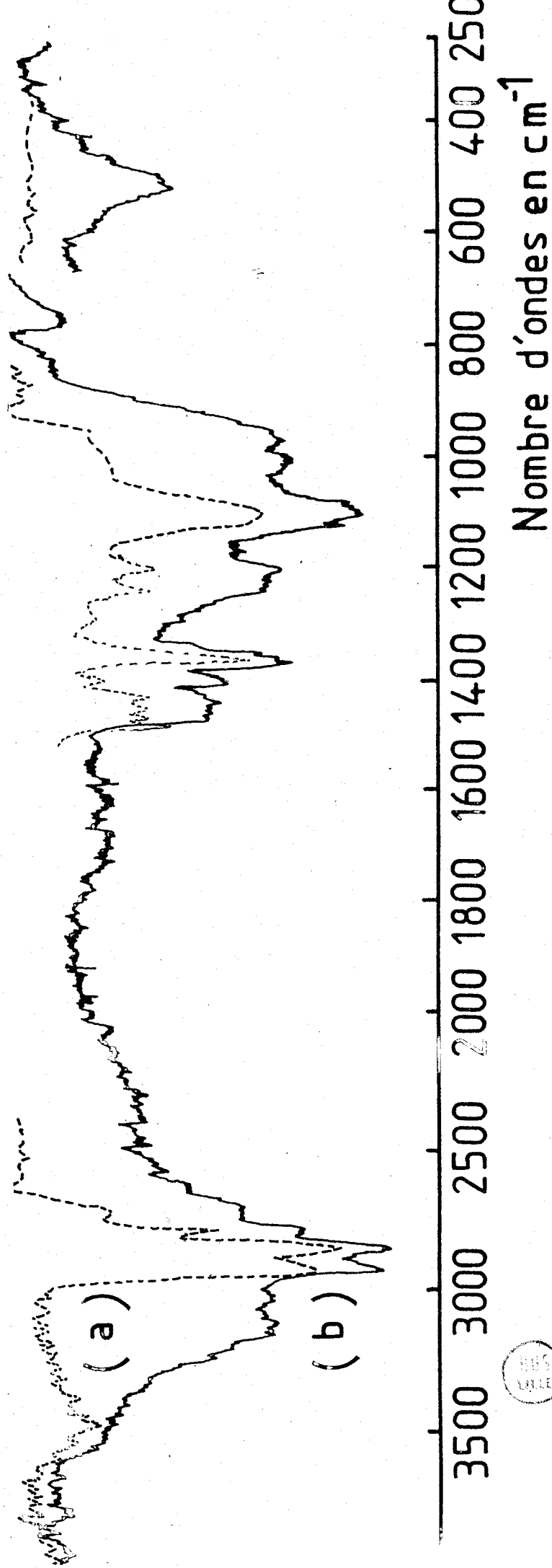
a) IR : La Figure 3 représente les spectres IR du polytétrahydrofurane (PTHF), formé à partir de SbCl_5 (a) et d'un polymère PTHF P_1 ou PTHF P_2 qui sont superposables (b) . Ces spectres sont réalisés à la température du faisceau . Les différences les plus notables résident dans l'existence dans (b) de raies d'absorption dans le domaine $3150 - 3050 \text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'à 1410 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} et 500 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux domaines caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation de la liaison N - H, ainsi qu'aux vibrations relatives aux groupements P - N - P, P - O - C ou P - O - H (42) . Par ailleurs la comparaison des spectres réalisés d'une part à la température du faisceau (Figure 4 traits pleins) de l'autre avec un refroidissement par air dans les mêmes conditions pour PTHF et PTHF P_1 (Figure 4 traits pointillés), montre que l'absorption à 980 cm^{-1} , représentative selon (34) du caractère cristallin du PTHF (Figure 4a), est moins intense dans le cas du PTHF P_1 (Figure 4 b), alors que PTHF P_2 se comporte comme PTHF. Cette remarque est en accord avec les conclusions que nous tirerons, par la suite, des mesures d'analyse thermique.

b) RMN :

^1H : Les spectres RMN de ^1H du PTHF P_1 et P_2 , dissout dans le benzène, sont identiques à celui du PTHF . Ils sont caractérisés par deux multiplets à $\delta = 1,77$ et $3,4$ ppm (35)

^{13}C : Le spectre RMN de ^{13}C du PTHF P_1 qui présente deux singulets à $\delta = 23,14$ et $66,78$ ppm, est identique au spectre de PTHF .

FIGURE : 3 PTHF (a); PTHF P₁ (b)



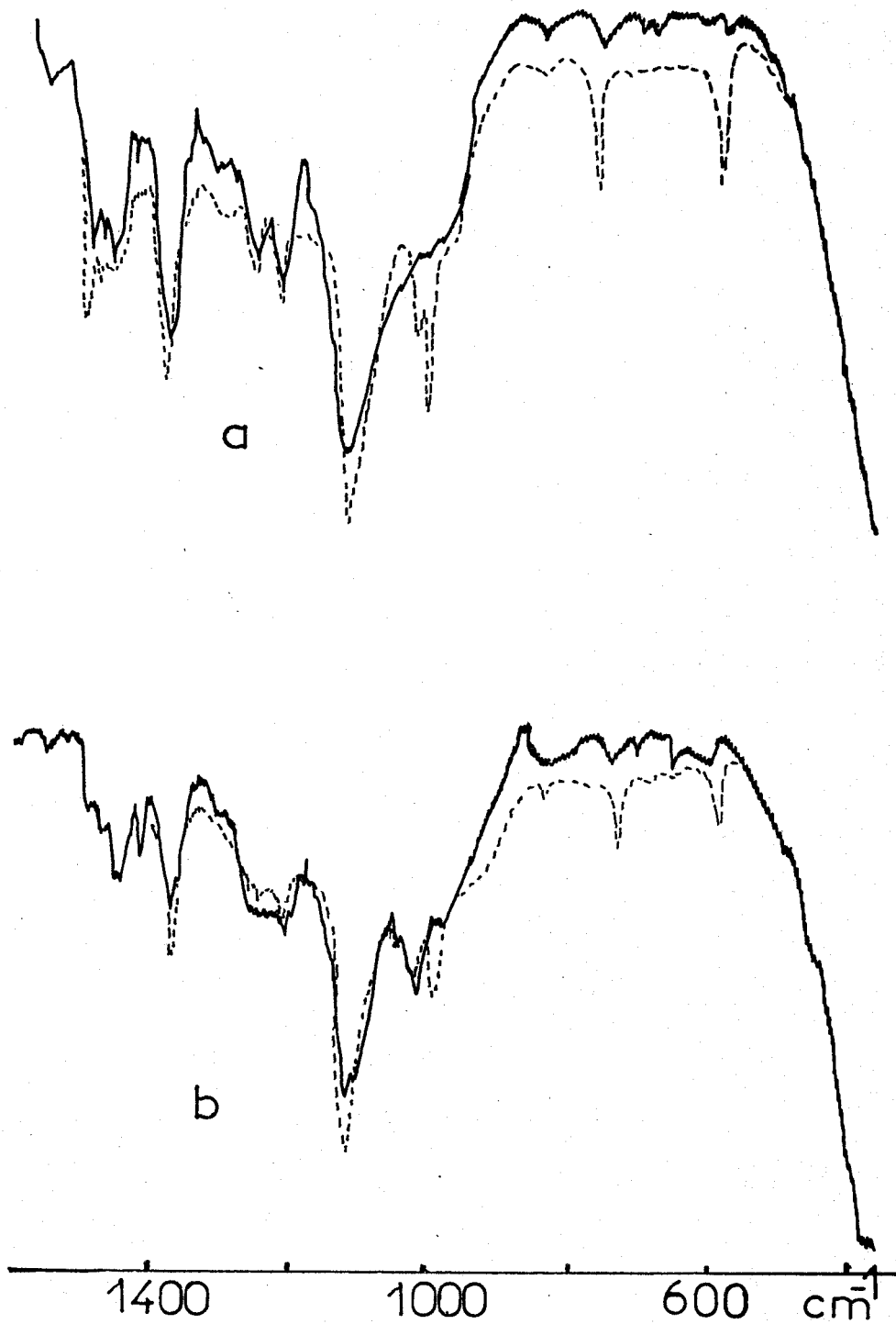


FIGURE : 4

PTHF (a), PTHF P₁ (b) (cristallin : trait pointillé,
amorphe : trait plein)



^{31}P : Le spectre RMN de ^{31}P du PTHF P_1 présente un fin multiplet (I = 28%), centré sur $\delta = -5,1$ ppm et un pic large (I = 72%), centré sur $\delta = -2,6$ ppm (Figure 5a) tandis que le spectre RMN de ^{31}P du PTHF P_2 présente deux singulets à $\delta = -2,5$ ppm (I = 70%) et à $\delta = +9,23$ ppm (I = 30%) (Figure 5b)

c) Fluorescence X : Tous les polymères synthétisés ont été comparés à l'aide de la spectrométrie de fluorescence X. Les résultats représentant respectivement l'évolution de l'intensité de la raie $\text{P}_{\text{K}\alpha}$ pour 4 échantillons PTHF P_1 et 3 échantillons PTHF P_2 , sont reportés dans le tableau I. On constate qu'elle augmente avec la concentration de l'initiateur.

La spectroscopie IR, l'étude RMN ^{31}P ainsi que la spectrométrie de fluorescence X étant en accord avec la présence de Phosphore dans les polymères préparés, nous proposons dans la conclusion, un schéma réactionnel susceptible de la justifier.

d) Stabilité thermique du PTHF et PTHFP : Le tableau II regroupe l'ensemble des résultats obtenus par analyse thermogravimétrique.

A titre d'exemple, la (Figure 6) représente différents thermogrammes obtenus avec quatre échantillons de PTHF P_1 , ainsi qu'avec le PTHF de référence. L'introduction de phosphore dans les composés organiques se traduit généralement par une augmentation de leur stabilité thermique (22)(23). Conformément à la littérature, on observe une basse température de décomposition commençante du PTHF (70°C) alors que les PTHF P_1 et P_2 se décomposent à partir de températures nettement supérieures (190 à 235°C). Si l'influence du phosphore sur la stabilité thermique du PTHF est évidente, l'interprétation de l'influence de sa concentration dans le polymère demeure délicate. On constate d'ailleurs, que la température de début de décomposition ne croît pas indéfiniment avec le taux de phosphore mais finit par rediminuer au-delà de 4,1%. Cependant, la vitesse de décomposition demeure lente. C'est ce que confirme la (Figure 7) sur

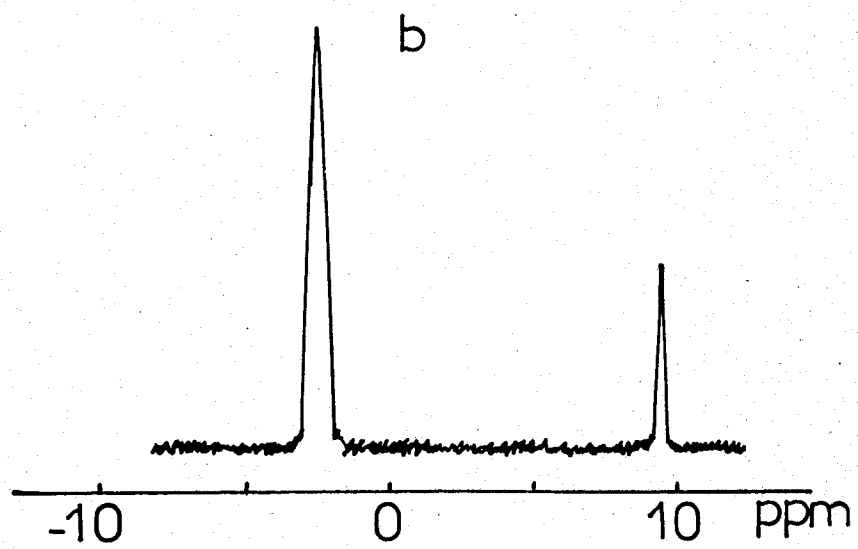
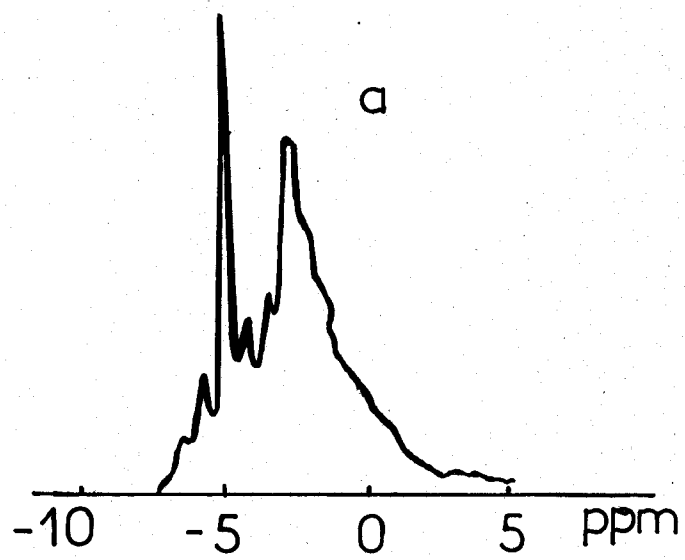


FIGURE : 5

Echantillons N°	Quantité en initiateur en g par 1 l de THF	IP ^{a)} K α	% P	\bar{M}_n	\bar{M}_w	I = \bar{M}_w / \bar{M}_n
1	221,8	5680	4,8	35 000	72 000	2,06
2	88,0	5070	4,1	52 600	186 600	3,55
3	44,4	3400	3,2	37 000	121 100	3,27
4	17,7	2420	2,3	15 000	51 100	3,41
PTHF	-			26 600	56 300	2,11
5	8,8	1218	1,05	11 000	32 300	2,93
6	30,7	2320	2,0	16 400	56 300	3,43
7	30,8	2865	2,47	10 200	29 200	2,86

Tableau I : Caractéristiques moléculaires des différents échantillons de polymères PTHF P₁ (1, 2, 3, 4); PTHF P₂ (5, 6, 7) et PTHF .

a) Intensité de la raie P_{K α} (ordre 1) du phosphore, exprimée en coups par seconde



Echantillons N°	$T_d / ^\circ\text{C}$	$t_{1/10}$ min.	% P
4	188	38	2,3
3	230	32	3,2
2	232	34	4,1
1	200	44	4,76
PTHF	70	19	0
5	218,5	36,5	1,05
6	232,5	29,5	2,0
7	235	24,0	2,47

Tableau II: ATG des polymères PTHF P_1 (1, 2, 3, 4); PTHF P_2 (5, 6, 7) et de PTHF .

FIGURE : 7

(.) PTHF P_1
 (+) PTHF P_2

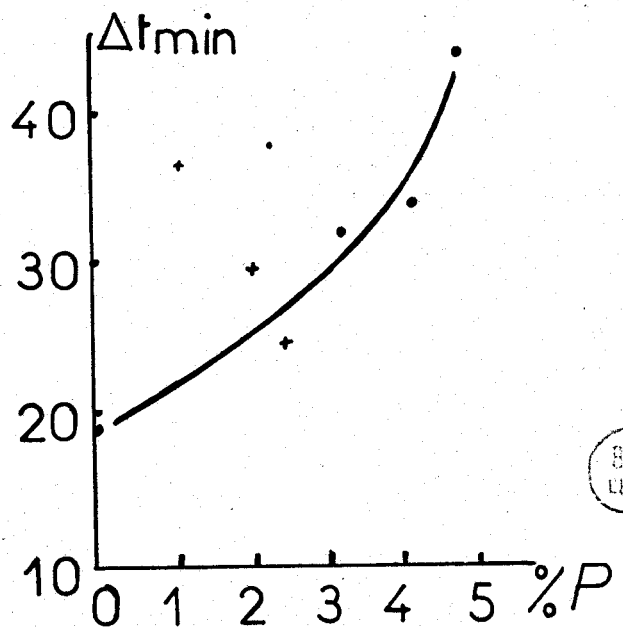
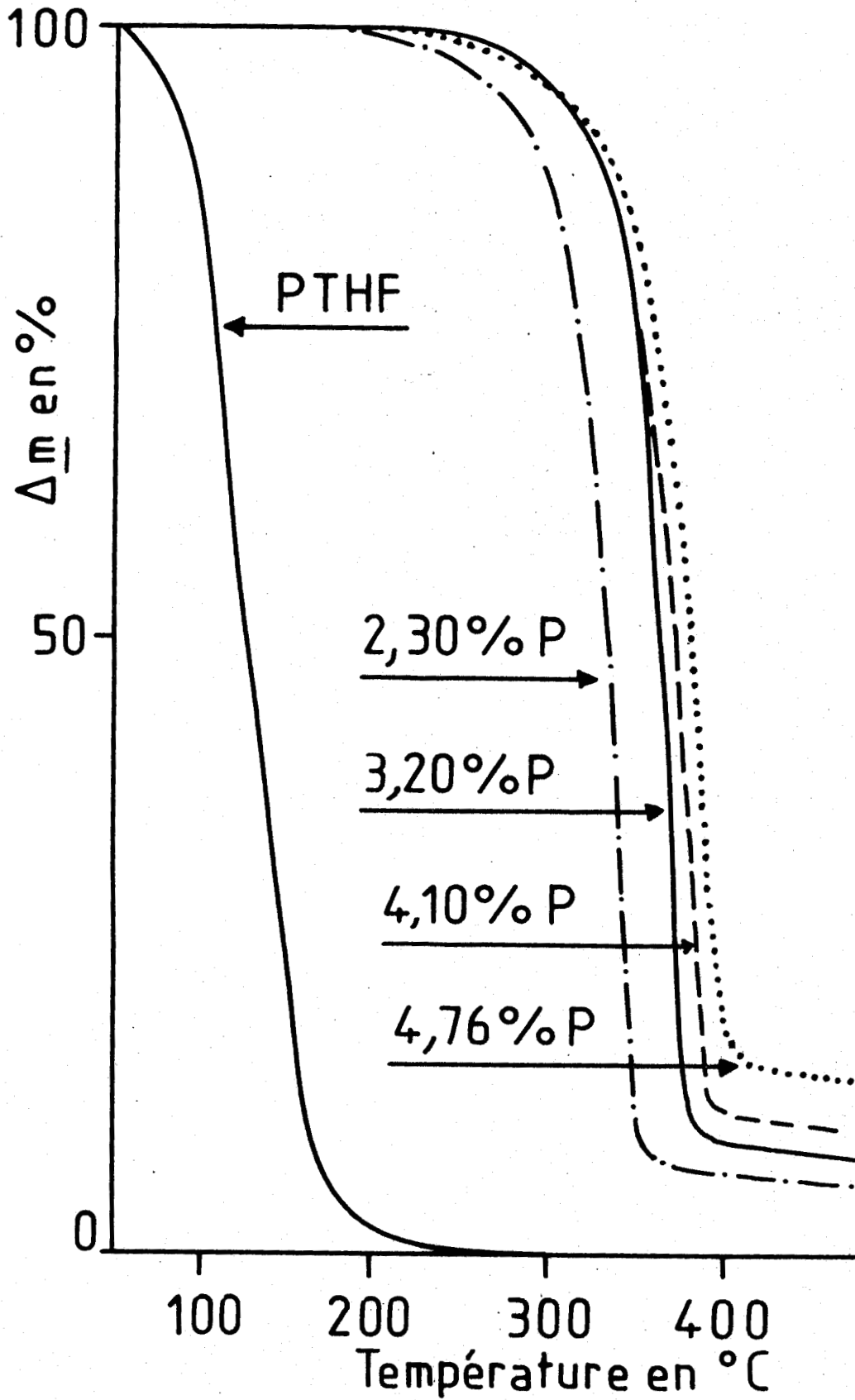
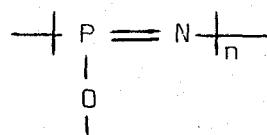


FIGURE : 6



laquelle est reportée la courbe des temps de réactions pour un avancement de 10% de la dégradation .

Aucune des courbes thermogravimétriques ne retourne à la ligne de base. Le résidu présente le spectre IR du poly(phosphazène) oxyde



avec 3 bandes larges, la première centrée à 500 cm^{-1} , la seconde allant de 900 à 1100 cm^{-1} et centrée sur 1000 cm^{-1} , enfin la troisième allant de 1150 à 1300 cm^{-1} centrée sur 1250 cm^{-1} (66) . Il est d'ailleurs possible à partir du poids de résidu considéré comme $(\text{PNO})_n$ pur de retrouver le phosphore de départ. Ceci constitue un bon argument en faveur du fait que le phosphore agit dans la phase solide, lors de la combustion et non dans la phase gazeuse.

Nous avons regroupé dans le tableau I, les caractéristiques moléculaires correspondant aux différents échantillons synthétisés.

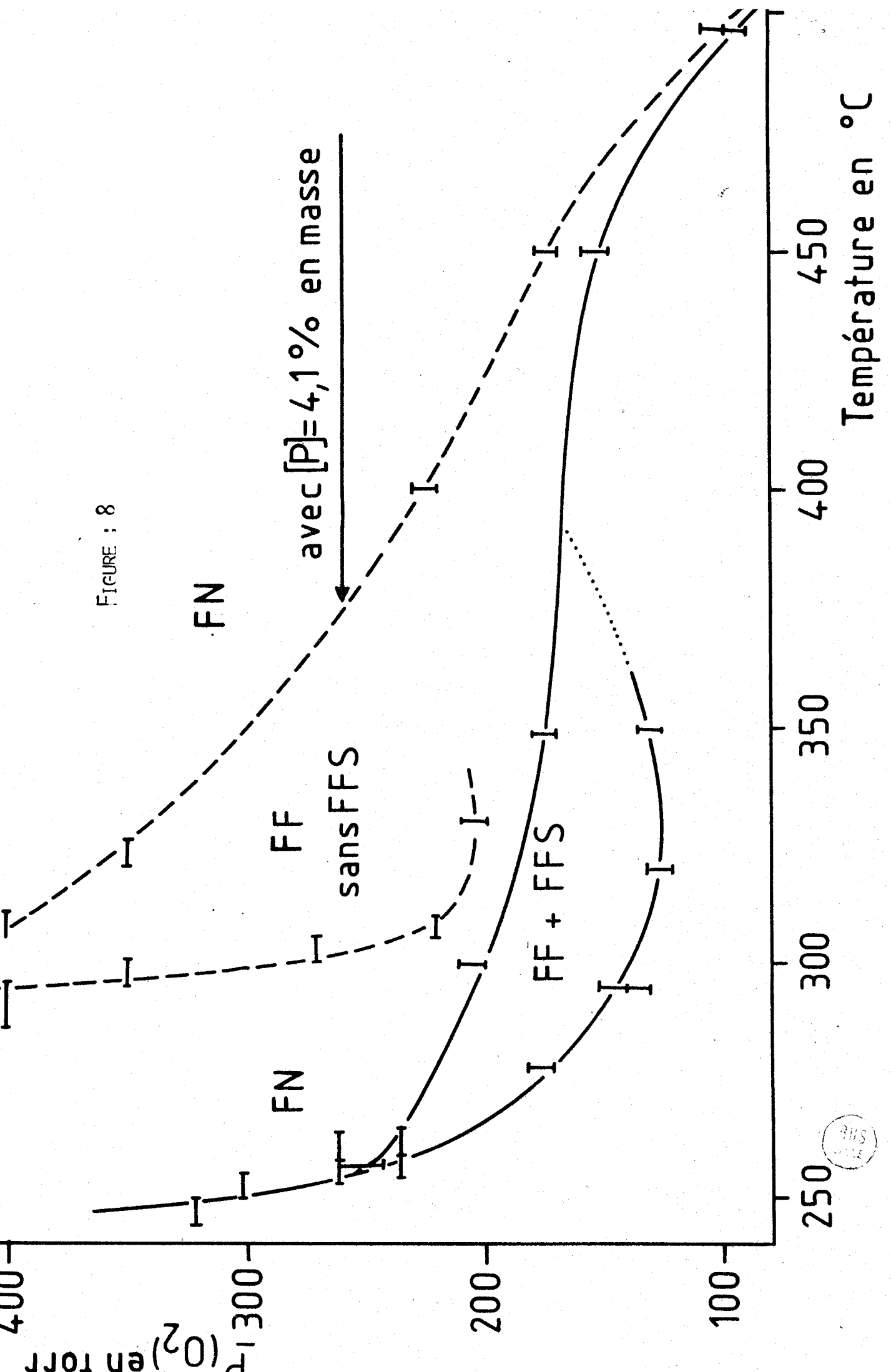
e) Diagramme d'autoinflammation du PTHF P₁

La (Figure 8) représente, superposés, les diagrammes d'autoinflammation du PTHF et du PTHFP₁ contenant 4,1 % de phosphore. Le diagramme du PTHF laisse apparaître, comme on peut le prévoir de par sa structure, une zone de flamme froide, dans laquelle il nous a même été possible de caractériser des flammes froides secondaires (67)(FFS), sans qu'il nous ait été possible de les stabiliser.

Il s'agit donc d'un diagramme d'autoinflammation très proche de celui du polypropylène bien que le PTHF s'avère globalement beaucoup plus inflammable (moins bonne stabilité thermique).

Quand du phosphore est présent dans la chaîne, au taux de 4,1 % en masse, on remarque immédiatement un relèvement très appréciable des limites sans que l'importance du domaine des flammes froides ait été diminuée. Par contre

FIGURE : 8



plus aucune flamme froide secondaire n'est observable. La disparition des flammes froides secondaires jointe au fait que la largeur du domaine de flamme froide n'est pas affectée, suggère une action hétérogène du phosphore. En effet, le phénomène de FFS dépend étroitement de l'état de surface du polymère. Ainsi on ne peut l'observer dans le cas du polyéthylène, lequel charbonne excessivement vite au cours de sa combustion froide à 300°C (68). De plus, le phénomène de combustion froide, dont le mécanisme chimique est voisin, étant peu affecté dans son étendue mais voyant uniquement ses limites relevées, on peut penser qu'il en est de même des FFS. Leur disparition n'est alors imputable qu'à un état de surface particulier, dû au phosphore. Dans cette optique la formation d'une croûte de $(\text{PNO})_n$ est tout à fait plausible, si l'on s'en réfère aux analyses thermogravimétriques.

f) Températures d'autoinflammation des PTHF P

La température d'autoinflammation $\theta_{a,i}$ d'un polymère dans l'air à pression atmosphérique est celle à laquelle il est susceptible de s'enflammer spontanément sans autre apport énergétique extérieur que la chaleur fournie par le milieu ambiant. Il s'agit en quelque sorte d'un point particulier de la limite d'autoinflammation (si l'on néglige l'influence de l'azote atmosphérique). Le tableau III résume les résultats que nous avons obtenus. On remarque qu'un relèvement de $\theta_{a,i}$, d'abord progressif, devient important dès que la teneur en phosphore dépasse 4 % en masse. Ce relèvement confirme l'étude plus générale faite au paragraphe précédent. Quant à la période d'induction (τ) du phénomène, c'est à dire, le temps qui sépare l'introduction de l'échantillon dans le réacteur et son inflammation, elle est légèrement augmentée, mais ne semble pas dépendre de la teneur en phosphore. Ceci semble indiquer que les mécanismes chimiques initiaux conduisant à l'inflammation ne sont pratiquement pas modifiés.

g) Analyse enthalpique différentielle

g-1) PTHF P₁

Les résultats portés dans le tableau IV, montrent que la présence de

Echantillons N°	$\theta_{a,i}/^{\circ}\text{C}$	τ/s à 445°C	% P
1	450	61,6	4,76
2	415	61,6	4,1
3	410	61,6	3,2
4	405	62,5	2,3
PTHF	400	55,8	0
5	395	68,86	1,05
6	400	61,2	2,0
7	395	61,2	2,47

Tableau III : Température d'autoinflammation $\theta_{a,i}$ et période d'induction τ des polymères PTHF P₁ (1, 2, 3, 4), PTHF P₂ (5, 6, 7) et de PTHF .



Echantillons N°	T _g /°C	T _F /°C	ΔH _F / (cal.g. ⁻¹)
1	-86,5	26,8	1,9
2	-86	28,4	6,1
3	-85	26,8	9,6
4	-85	20	9,9
PTHF	-90	25,5	12,5
5	-90	25,5	14,67
6	-90	25,4	14,4
7	-90	25,7	12,74

Tableau IV : Analyse enthalpique différentielle des échantillons de polymères PTHF P₁(1, 2, 3, 4); PTHF P₂(5, 6, 7) et de PTHF .



phosphore dans la chaîne de PTHF P_1 ne modifie pas de façon très sensible la valeur de T_g . On peut cependant noter que tous les échantillons phosphorés ont une valeur de T_g plus élevée que celle du PTHF. Ceci peut être imputable aux interactions intermoléculaires entre motifs phosphorés qui agissent comme des noeuds de réticulation, en réduisant localement la mobilité des chaînes (diminution du volume libre). Par ailleurs il ne semble pas qu'il existe de corrélation précise entre la masse moléculaire \bar{M}_n des échantillons et leur température de transition vitreuse. De même l'influence du taux de phosphore ne semble guère apparent si ce n'est qu'elle produit une légère augmentation de la valeur de T_g .

Nous pouvons formuler les mêmes remarques en examinant les valeurs de T_F . La faible valeur de T_F , de l'échantillon n° 4 peut être attribuée à une large distribution de masse moléculaire ($I = 3,41$), autour d'une faible valeur de \bar{M}_n . Par contre, les enthalpies de fusion ΔH_F montrent bien que la cristallinité du PTHF diminue lorsque le taux de phosphore augmente. La forte interaction entre motifs phosphorés a pour conséquence de détruire localement l'ordre cristallin, tel que cela se produit, par exemple, pour le polyéthylène haute densité réticulé par rayonnement γ .

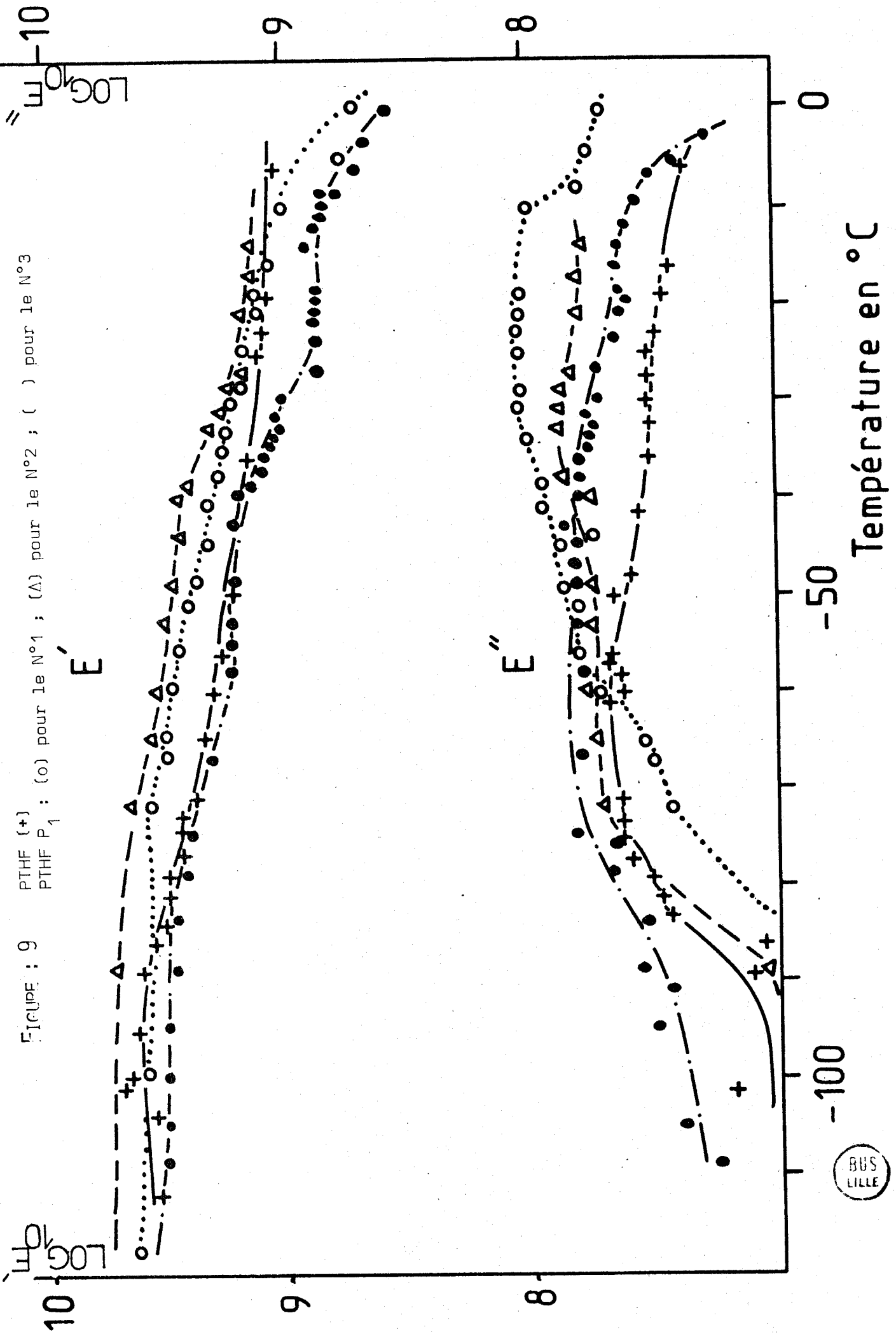
g-2) PTHF P_2

La présence de phosphore dans ce polymère n'influe pas sur la température de fusion, ni sur la température de transition vitreuse. Par contre sa cristallinité augmente légèrement, ceci pourrait être dû, d'une part à la faible masse moléculaire \bar{M}_n des échantillons, de l'autre à une disposition différente des groupes P - N dans ce polymère.

h) Comportement viscoélastique

Les résultats portés sur la (Figure 9) correspondent uniquement au PTHF P_1 , ils représentent les variations du module de conservation E' et du module de perte E'' , en fonction de la température. Ces courbes font apparaître

FIGURE : 9 PTHF (+) pour le N°1 ; (Δ) pour le N°2 ; () pour le N°3
 PTHF P₁ : (o) pour le N°1 ; (Δ) pour le N°2 ; () pour le N°3



les zones caractéristiques des matériaux polymériques semi-cristallins : un plateau vitreux de module $E' \approx 5,5 \cdot 10^{10} \text{ dyn.cm}^{-2}$ ($5,5 \cdot 10^9 \text{ N m}^{-2}$), une zone très étalée de transition vitreuse (70° C en moyenne) et un plateau caoutchoutique de module $E' \approx 10^9 \text{ dyn.cm}^{-2}$ (10^8 N m^{-2}). Des difficultés, d'ordre expérimental, n'ont pas permis de caractériser l'écoulement visqueux. Quoique les valeurs de E'' correspondent bien à celles d'un matériau vitreux, et que les valeurs des températures de transition vitreuse sont compatibles avec celles déterminées par analyse enthalpique différentielle, il n'existe guère de corrélations précises entre les différents échantillons examinés. La faible amplitude de la transition vitreuse (E'') reflète une cristallinité importante, qui réduit notablement la mobilité moléculaire des zones amorphes, et donc ne permet pas de différencier les mouvements de la chaîne principale de ceux des nodules de phosphore. Une étude plus détaillée, notamment dans une zone de température, proche de l'écoulement visqueux, permettrait de mieux différencier les différents échantillons et rendre plus apparente l'influence du phosphore inclus dans la chaîne principale.

V - CONCLUSION

Les mesures faites sur les deux types de polymères PTHFP₁ et PTHF P₂ font ressortir les points suivants par comparaison avec PTHF

- 1°) Il ne fait aucun doute que l'introduction de motifs phosphorés dans l'un et dans l'autre polymère élève sensiblement la température de début de décomposition ($\Delta\theta \approx 110 - 165^\circ$) Il en est de même des temps de réaction $t_{d/10}$ ($t_{d/10} \approx 5-25 \text{ min}$) La stabilité thermique est donc considérablement renforcée et la décomposition ralentie.
- 2°) Les températures d'autoinflammation ne sont pratiquement pas changées pour PTHF P₂ (par rapport à PTHF) . Par contre, sa période d'induction à 445°C est plus importante et voisine de celle de PTHF P₁ . La période d'induction ne

semble pas, en règle générale, dépendre du taux de Phosphore, ni de son mode de fixation (elle pourrait être liée à la formation transitoire d'une couche où, par dégradation superficielle, la teneur en Phosphore serait très élevée).

Les températures d'autoinflammation de PTHF P₁ sont d'autant plus supérieures à celle de PTHF que la teneur en Phosphore est plus élevée. La disparition des flammes froides secondaires dans le cas où P% = 4,1, renforce l'idée de la formation d'un état de surface particulier.

3°) Les valeurs de T_g, T_F pour PTHF P₂ sont identiques à celles de PTHF alors que les valeurs de ΔH indiquent une cristallinité légèrement supérieure.

Par contre dans PTHF P₁ on voit que le taux de cristallinité décroît fortement, les valeurs de ΔH_F étant inversement proportionnelles aux teneurs en Phosphore. Les températures de fusion sont peu affectées et les T_g sont légèrement augmentées.

D'une façon générale les performances thermomécaniques des PTHF P₁ sont meilleures que celles des PTHF P₂. Ce dernier, compte tenu des études de mécanismes de réaction du Chapitre III, ne peut être (à notre avis) qu'un polymère où le phosphore se trouve à l'extrémité des chaînes poly THF.

Par opposition et compte tenu de la nature de l'initiateur de PTHF P₁ il semble bien que la polymérisation s'accompagne ici d'un pontage latéral avec réticulation.

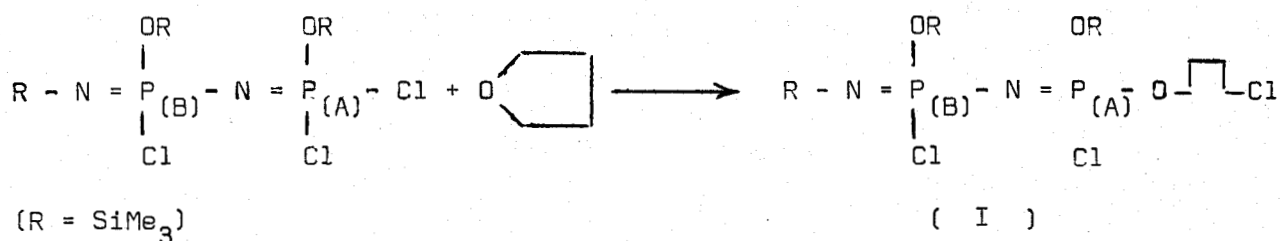
L'étude du mécanisme n'a pas été faite dans le détail. Mais quelques essais ont été réalisés en utilisant des rapports THF/initiateur très faibles (THF moles/ moles P initiateur^{*} = 2) contrairement aux préparations des polymères. Dans ce cas, on observe dans le spectre RMN ³¹P découplé, deux doublets

* Le nombre d'atomes-gramme de Phosphore est déterminé à partir de l'analyse élémentaire du liquide visqueux -2-, utilisé comme initiateur.

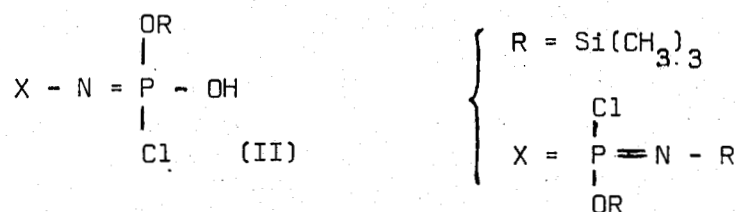
l'un à +5,70 ppm, l'autre à +14,0 ppm (J = 40 Hz) . Ce résultat peut être en accord avec un squelette phosphazène P - N = P (58)(69)(70) (Figure 10a) .

Par couplage hétéronucléaire, le signal à 14 ppm se transforme en 2 triplets avec J = 12 Hz , l'autre doublet restant inchangé (Figure 10b) .

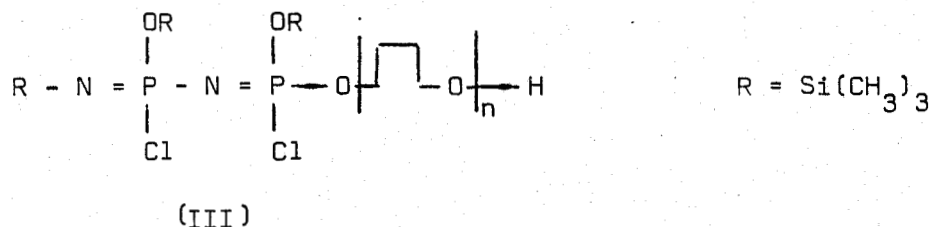
Nous attribuons ceci à une interaction de P_A avec un proton du groupement méthylène, par l'intermédiaire d'un oxygène . La première étape semble donc être du type (I) .



Par analogie avec la polymérisation en présence de P₂NOC1₅ où la première étape est du même type, et avec celle faite en présence de HN(POCl₂)₂, nous pouvons supposer la formation transitoire d'une espèce de type (II)



(avec libération de C₄H₇Cl) (39) qui peut expliquer l'initiation de la polymérisation par la formation d'un ion oxonium avec le THF et la suite de la polymérisation qui doit conduire à (III) .

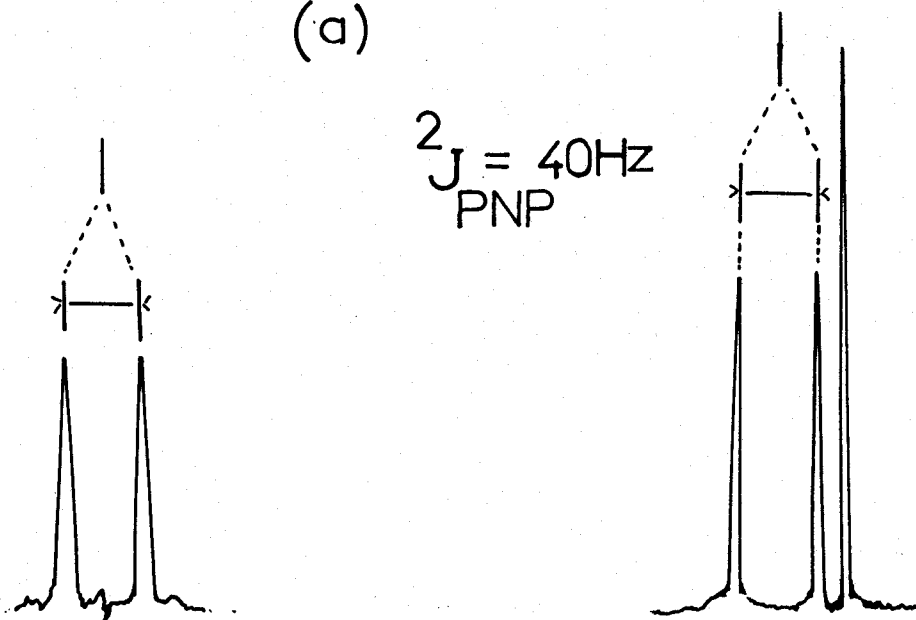


Il paraît évident qu'une telle molécule porteuse de groupements

FIGURE : 10

(a)

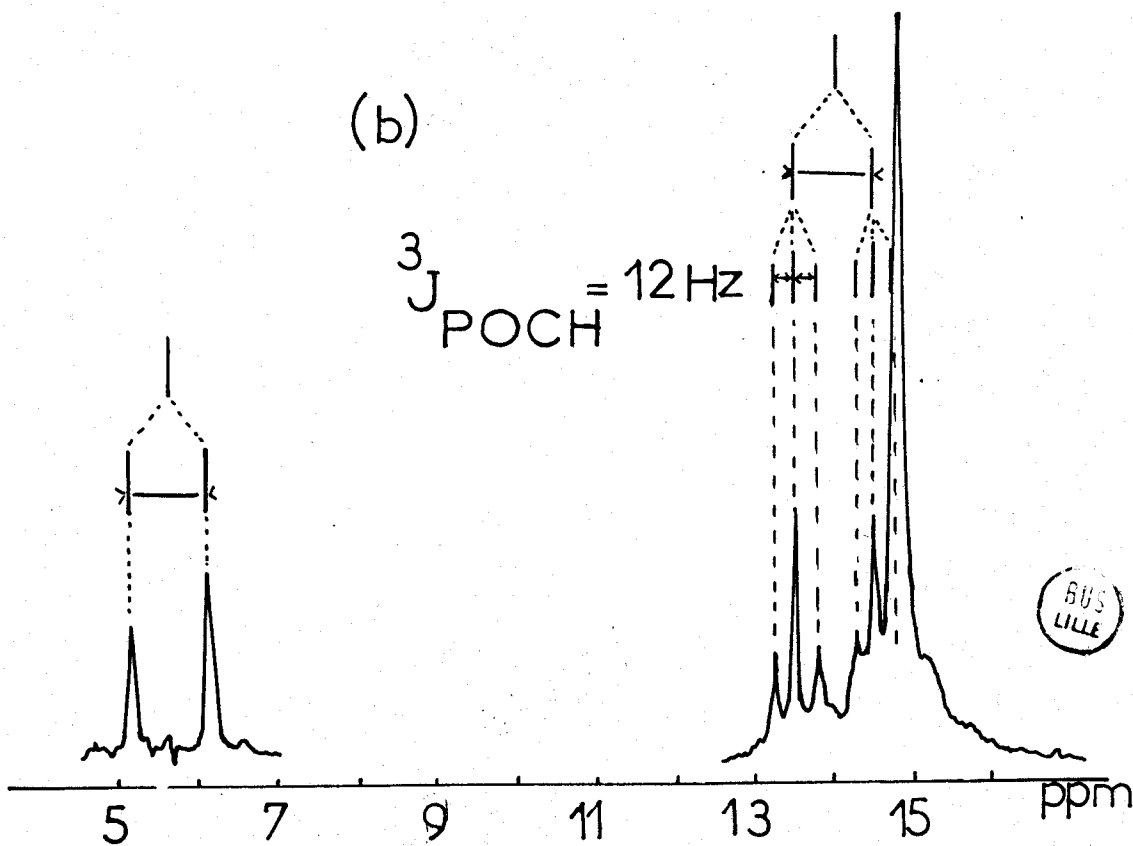
${}^2J_{\text{PNP}} = 40\text{Hz}$



ppm

(b)

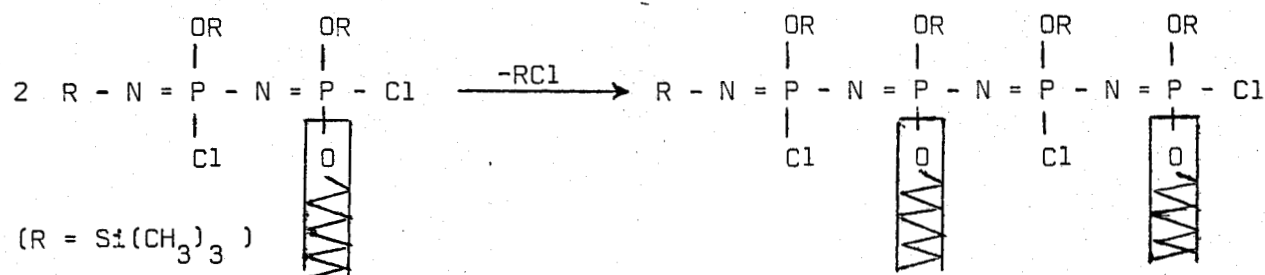
${}^3J_{\text{POCH}} = 12\text{Hz}$



BUS LILLE

O - Si(CH₃)₃ et N Si(CH₃)₃ en même temps que des chlore, peut donner lieu facilement à des condensations avec élimination de (CH₃)₃ SiCl . Cette réaction se produit d'ailleurs avec l'initiateur seul, sous pression réduite ou même sous pression atmosphérique lorsqu'on laisse vieillir l'échantillon . C'est d'ailleurs ce qui rend difficile la caractérisation d'un composé répondant exactement à une formule définie comme celle que nous avons utilisée .

Cette élimination peut alors conduire à des pontages entre phosphore de chaîne voisine suivant :



donc finalement à des polymères qui ont une forte teneur en phosphore par chaîne, qui après hydrolyse (PTHF P₁), possèdent des caractéristiques nettement meilleures que les PTHF P₂ .

BIBLIOGRAPHIE

- 1) - H. MEERWEIN, D. DEIFS, H. MORSHEL *Angew. Chem.* 72, 927 (1960)
- 2) - D.B. MILLER *A.C.S. Polymer Preprints* 6 (2), 613 (1965)
- 3) - J.H. BINKS et M.B. HUGLIN *Makromol. Chem.* 93, 268 (1966)
- 4) - Y. TAKEGAMI, T. UENO et R. HIRAI *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 1222 (1965)
J. Polymer. Sci.(A-1) 4, 973 (1966)
- 5) - E.L. MUETTERTIES *U.S. Patent* 2, 856, 370 (Oct.14, 1958)
- 6) - E. MUETTERTIES, T.A. BUTTER, M.W. FARLOW et D.D. COFFMAN
J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 52 (1959)
- 7) - C.E. BAWN, R.M. BELL et A. LEDWITH
Chemical Society Anniversary Meeting . Cardiff. (1963)
- 8) - C.E. BAWN, R.M. BELL et A. LEDWITH *Polymer* 6, 95 (1965)
- 9) - C.E. BAWN, C. FITZSIMMONS et A. LEDWITH *Proc. Chem. Soc.* 391 (1964)
- 10) - C.E. BAWN, R.M. BELL, C. FITZSIMMONS et A. LEDWITH *Polymer* 6, 661 (1965)
- 11) - M.P. DREYFUSS et P. DREYFUSS *Polymer* 6, 93 (1965)
- 12) - M.P. DREYFUSS et P. DREYFUSS *J. Polymer Sci.(A-1)* 4, 2179 (1966)
- 13) - Y. YAMASHITA, T. TSUDA, M. OKADA et S. IWATSUKI
J. Polymer Sci. (A-1) 4, 2121 (1966)
- 14) - S. IWATSUKI, N. TAKIGAWA, M. OKADA, Y. YAMASHITA et Y. ISHII
J. Polymer Sci. (B) 2, 549 (1964)
- 15) - H.E. WIRTH et P.L. SLICK *J. Phys. Chem.* 66, 2277 (1962)
- 16) - T. TSUDA, T. NOMURA et Y. YAMASHITA *Makromol. Chem.* 86, 301 (1965)
- 17) - P. DREYFUSS et M.P. DREYFUSS *Advan. Polym. Sci.* 4, 528 (1967)
- 18) - C. SIMS *Makromol. Chem.* 98, 235 (1966)
- 19) - T. SAEGUSA et S. MATSUMOTO *Yuki Gosei Kagaku Kyukai Shi* 24, 713 (1966)
- 20) - F. YAMADA, I. HORII, T. YASUI et I. SHINDHARA
J. Macromol. Sci. Chem. (A-1) 4, (5), 645 (1980)
- 21) - J.W. LYONS " The chemistry and uses of fire retardants"
Wilky-Interscience (J. Wilky and sons Inc.) New York, p.21 (1970)

- 22) - A. DAVIS, J.H. GOLDEN Die Makromol. Chem. 81, 38 (1965)
- 23) - J.R. Mc CALLUM, J. TANNER J. Macrom. Sci. (A-4) 2, 481 (1970)
- 24) - S.Y. LEDDADA et J.M. MAGILL J. Fire & Flammability Vol.11, 63 (1980)
- 25) - E.J. QUINN et R.L. DIECK J. Fire & Flammability Vol.7, 350 (1976)
- 26) - P.J. LIEU et J.H. MAGILL J. Fire & Flammability Vol.11, 167 (1980)
- 27) - P.J. LIEU, J.H. MAGILL et Y.C. ALARIE
J. Combustion toxicology Vol.9, 65 (1982)
- 28) - L. RIESEL, M. WILLFAHRT, W. GROSSE, P. KINDICHEROWSKY, A.A. CHODAK,
V.A. GILYAROV, M.I. KABATSCHNIK .
Z. Anorg. Allg. Chem. 435, 61 (1977)
- 29) - L. RIESEL, H.H. PATZMANN, H.P. BARTICH
Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 219 (1974)
- 30) - L. RIESEL, G. PICH, C. RUBY
Z. Anorg. Allg. Chem. 430, 227 (1977)
- 31) - V.V. KIREEV, V.S. KOLEENIKOV, S.S. TITOV
Z. Obšč. Chim. 40, 219 (1974)
- 32) - A.A. VOLODIN, S.N. ZELENETSKI, V.V. KIREEV, V.V. KHORSHAK
Doklady Akad Nauk, SSSR, Vol 227, N°2, pp. 355 (1976)
- 33) - K. IMADA, T. MIYAKAWA, Y. CHATANI, H. TADAKORO, S. MURAHASHI
Makromol. Chem. 83, 113 (1965)
- 34) - T. SAEGUSA, H. IMAI, J. FURUKAWA
Makromol. Chem. 56, 55 (1962)
- 35) - I. KUNTZ
J. Polymer. Sci. A1, 5, 193 (1967)
- 36) - P. REMPP, P. MASSON, J.S. VARGAS, E. FRANTA
Plaste et Kautschauk 28, Vol 7 (1981)

37) - R. KEAT

J.C.S. Dalton (A), 2732 (1970)

38) - R.M. CLIPSHAM, J.D. PULFER, M.A. WHITEHEAD

Phosphorus 3, 235 (1974)

39) - L. RIESEL

Z. Chem. 19, 5, p. 161 (1979)

40) - I. IRVINE, R. KEAT

J. Chem. Soc. Dalton Trans. 17 (1972)

41) - J.M. DEVYNK

Thèse 3ème cycle, Lille (1977)

42) - L.C. THOMAS

"Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus
compounds" - HEYDEN (1974)

43) - L. RIESEL, M. MAUCK, E. HERRMANN

Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 109 (1974)

44) - G.A. OLAH, A.M. WHITE, D.H. O'BRIEN

Chem. Rev. 70, 561 (1970)

45) - G.A. OLAH, D.H. O'BRIEN

J. Am. Chem. Soc. 89, 7 (March 29, 1967)

- G.A. OLAH, J. SOMMER, E. NAMANWORTH

J. Am. Chem. Soc. 89, 14 (July 5, 1967)

- G.A. OLAH, D.H. O'BRIEN, M. CALIN

J. Am. Chem. Soc. 89, 14 (July 5, 1967)

46) - J. BELKY, R. DE JAEGER, T. ABOU CHAKRA, J. HEUBEL

Rev. Chim. Minérale (soumis pour publication)

- 47) - E.B. LYUDVIG, B.A. ROZENBERG, T.M. ZVEREVA, A.R. CANTMAKHER, S.S. MEDVEDEV
Vysolomolekul. Soedin 7 (2), 269 (1965) ou
Polymer. Sci. USSR 7 (2), 269 (1965)
- 48) - E. ELIEL
O.M.R. 12 (8), 461 (1979)
- 49) - M. CHRIESTL, H.J. REICH, J.D. ROBERTS
J. Amer. Chem. Soc. 93, 3463 (1971)
- 50) - G.M. KELLIE, F.G. RIDDEL
J. Chem. Soc.(B), 1030 (1971)
- 51) - E. BRIET-MAIER, W. VOELTER
¹³C NMR Spectroscopy, Vol 5, Monographs in Modern Chemistry (1974)
- 52) - D.E.C. CORBRIDGE
Topics in Phosphorus Chemistry, 6, 235 (1969)
- 53) - L. RIESEL, A. CLAUSNITZER, C. RUBY
Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 200 (1977)
- 54) - M.I. KABATSHNIK, W.A. GILYAROV et POPOV
Isvest. Akad. Nauk SSSR
Otd. Chim. Nauk (Nachr. Akad. Wiss UDSSR, Abt. Chem. Wiss) 1022
(1961)
- 55) - P.H. PLESCH, P.H. WESTERMANN
Polymer, 10, 105 (1969)
- 56) - J. BRANDRUP; E.H. IMMERGUT (eds)
"Polymer handbook" pp II -363- Interscience
Publishers, J. Wiley & Sons (1966)
- 57) - G. ODIAN
"Principles of polymerisation" Mc Graw Hill Book Company
New York, pp. 478 (1970)

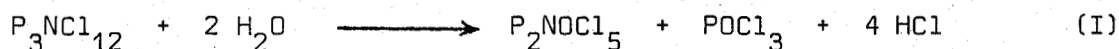
- 58) - L. RIESEL, M. WILLFAHRT, W. GROSSE, P. KINDSCHEROWSKY
Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 275 (1977)
- 59) - G. CZIESLIK, G. FLASKERUD, R. HOFER, O. GLEMSER
Chem. Ber. 106, 399 (1973)
- 60) - R. APPEL, J. HALSTENBERG
Chem. Ber. 110, 2374 (1977)
- 61) - E.A. WILLIAMS, J.D. CARGIOLI, "Silicon 29 NMR Spectroscopy"
Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol 9; p. 307 et 310 (1979)
- 62) - T. ABOU CHAKRA
Thèse de 3ème cycle, p. 54 et 55, Lille (1980)
- 63) - W.R. SORENSON, T.W. CAMPBELL
"Preparative methods of Polymer Chemistry", Interscience Publishers
New York, p. 380 (1968)
- 64) - C. BAILLET, L. DELFOSSE, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. Fr. 1-2, 50 (1974)
- 65) - C. BAILLET, L. DELFOSSE,
Preprints du Symposium, "Ignifugation des matières plastiques, du
bois et des textiles ." Bratislava, Dom Techniky Ed, p. 288 (1974)
- 66) - P.R. BLOOMFIELD
"Symposium on high temperature resistance and thermal degradation
of Polymers ." London (1960)
Sci. Monograph London, 13, 89 (1961)
- 67) - C. BAILLET, L. DELFOSSE, M. LUCQUIN
J. Chim. Phys. Phys.-Chim. 2, 565 (1977)
- 68) - C. BAILLET, L. DELFOSSE, M. LUCQUIN
Eur. Polym. J. 17, 791 (1981)
- 69) - L. RIESEL, A. PFÜTZNER Z. Chem. 20, 3, 98 (1980)
- 70) - L. RIESEL "Conférence à l'occasion du 100ème anniversaire de A.E. ARBUSOV"
Kiev, 12- 16 Dec. (1977)

— CONCLUSION —

La mise au point d'un procédé nouveau de synthèse des polychlorophosphazènes basé sur la polycondensation de P_2NOCl_5 , a focalisé tout naturellement notre attention sur ce premier terme qui, bien que connu depuis une vingtaine d'années, a suscité assez peu de travaux.

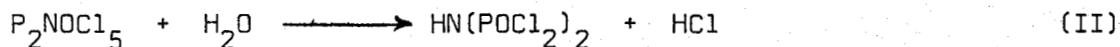
Les relations de parenté chimique nous ont, tout aussi naturellement, amené à faire entrer dans notre étude, P_3NCl_{12} , P_2NCl_7 et $HN(POCl_2)_2$.

Dans le premier chapitre, nous avons établi clairement la filiation de ces trois termes. P_3NCl_{12} réagissant avec deux moles d'eau, conduit à P_2NOCl_5

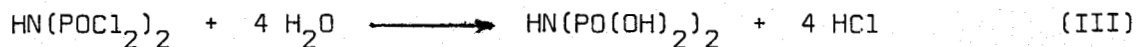


Transitoirement on met en évidence P_2NCl_7 .

Avec une mole d'eau supplémentaire, on aboutit à $HN(POCl_2)_2$ suivant (II)



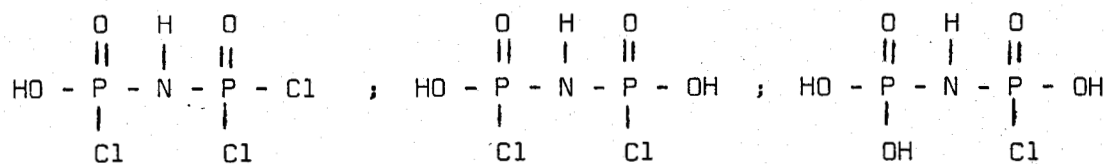
L'hydrolyse ultérieure a été conduite de deux manières différentes. L'étape suivante est la formation d'acide imido diphosphorique selon (III)



Cette réaction, faite dans l'eau, ne laisse apparaître aucun intermédiaire. Elle est d'ordre 1 et elle est finalement plus lente que prévue.

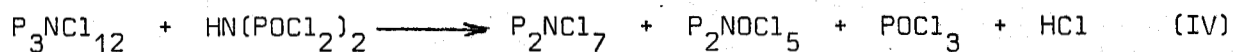
Si par contre, on réalise l'hydrolyse en utilisant un solvant organique comme milieu réactionnel, on peut mettre en évidence, lorsque

$\frac{H_2O}{HN(POCl_2)_2} < 4$, des termes intermédiaires non isolables, symétriques ou dissymétriques, qui sont détectables par la RMN ^{31}P .



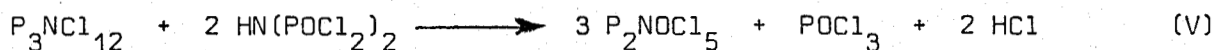
L'acide imidodiphosphorique peut être isolé à partir de la réaction (III), en éliminant HCl. En solution diluée, il est relativement stable et la transformation en $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et H_3PO_4 n'est pas complète même après 1 mois. Nous n'avons pas pu mettre en évidence dans cette dernière réaction d'acide amidophosphorique.

$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ étant un intermédiaire de l'hydrolyse assez facile à préparer, nous l'avons fait réagir sur le terme de départ $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ et montré que l'on observait P_2NCl_7 suivant (IV)



Cette réaction pourrait aussi justifier le fait que P_2NCl_7 apparaît comme un intermédiaire dans l'hydrolyse. En tout état de cause, elle permet d'obtenir assez facilement par dissolution sélective et sublimation, P_2NCl_7 pur cristallisé.

Avec 2 moles de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$, la réaction se fait quantitativement selon (V)



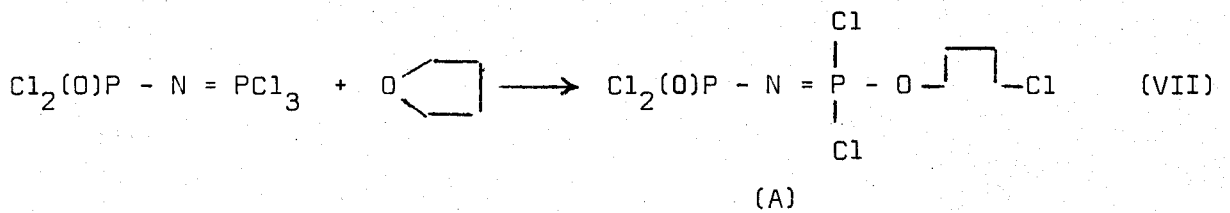
Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié la polycondensation d'un terme très voisin de P_2NOCl_5 , soit P_2NSCl_5 par analogie avec le travail qui a initié notre étude.

Dans l'ensemble, on peut dire que la réaction de polycondensation suivant (VI)

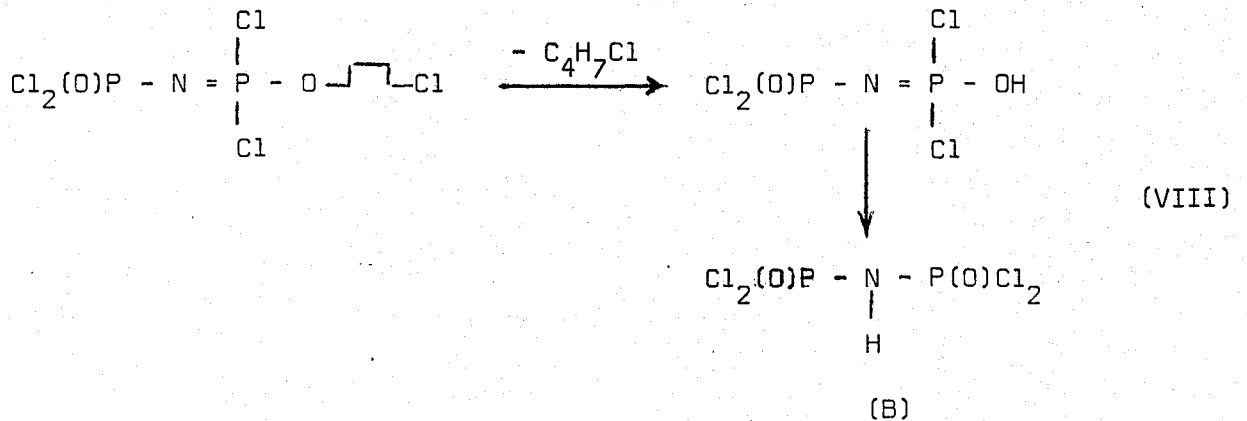


qui a été suivie par RMN ^{31}P et par spectroscopie IR, semble se faire plus facilement et à température plus basse que pour P_2NOCl_5 . Elle conduit bien à un polymère qui, si on substitue les chlores par $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, a une masse voisine de 450 000, sans que cela constitue une limite supérieure.

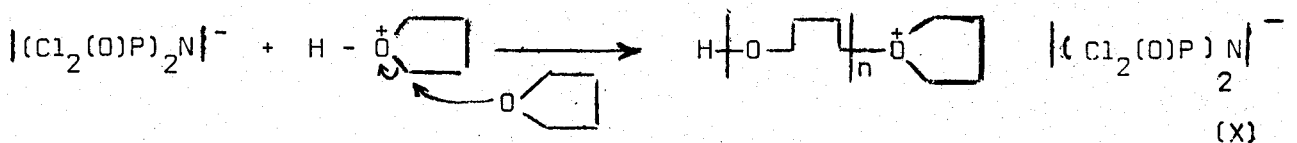
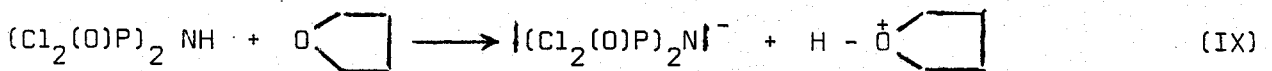
Le 3ème chapitre est divisé en deux parties. La première (A) est consacrée à l'étude du comportement de P_2NOCl_5 et $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ vis à vis des éthers cycliques (en particulier le THF). Nous avons montré que P_2NOCl_5 réagit par ouverture du cycle THF, selon (VII)



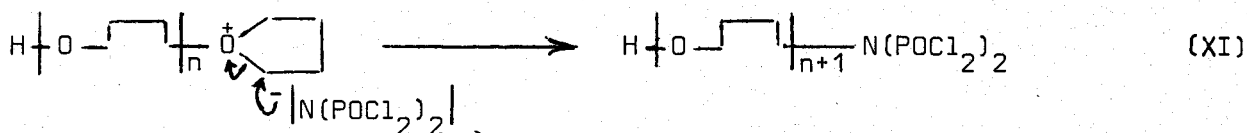
(A) libérant $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ pour former (B), suivant (VIII)



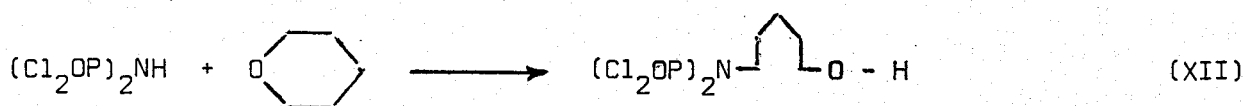
On montre que (B) est en fait l'initiateur de la polymérisation du THF; cette dernière se déroulant selon les réactions (IX) (X)



Les expériences faites avec des rapports THF / P_2NOCl_5 ou $HN(POCl_2)_2$ faibles, nous ont permis de montrer que la réaction de terminaison se fait suivant (XI)



(XI) étant confirmée par l'étude de la réaction du THF sur $HN(POCl_2)_2$ qui se déroule selon (XII)



La deuxième partie (B) est consacrée à l'étude comparative des PTHF phosphorés obtenus à partir des initiateurs $HN(POCl_2)_2$ et $Cl-Cl(RO)P=N)_2R$ ($R = SiMe_3$) avec un PTHF préparé de manière classique (initiateur $SbCl_5$).

L'étude des propriétés physico-chimiques de ces polymères nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Dans tous les cas, l'introduction de l'élément Phosphore dans le PTHF élève fortement la température de début de décomposition, et diminue sa vitesse de dégradation .

- Dans le cas de l'initiateur $Cl-Cl(Me_3SiO)P=N)_2SiMe_3$, la température d'autoinflammation est augmentée et ceci d'autant plus que le taux de Phosphore est élevé . Par ailleurs, le taux de cristallinité est réduit et il est inversement proportionnel à la teneur en Phosphore; les températures de fusion et de transition vitreuse restant inchangées .

- Dans le cas de l'initiateur $HN(POCl_2)_2$, ces dernières propriétés sont peu différentes de celles d'un PTHF .

— ANNEXE —

Données expérimentales générales :

1)- Analyses : Les analyses des éléments P, N, Cl sont faites après hydrolyse à chaud pendant une dizaine d'heures en milieu acide.

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

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

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

2)- Appareillages

IR : spectrophotomètre PERKIN-ELMER 457

RMN : spectromètre BRUCKER WP 60 et WP 80 VARIAN 220

SM : Riber R10 - 10, introduction directe

A.E.D : PERKIN-ELMER DSC II

A.T.G. : thermobalance de type Adame1 CTB couplée avec un suiveur de spot

Fluorescence X : spectromètre Philips PW 1540 (anticathode en chrome-cristal analyseur PET-Raie analysée PK_α)

Mesures dynamiques : Rhéovibron, modèle DDV-IIB

3)- Conditions opératoires

IR : Les spectres ont été enregistrés à partir de films entre faces en AgCl.

RMN : Les références utilisées sont le H_3PO_4 85 % pour le ^{31}P ; TMS pour le ^{13}C le 1H et le ^{29}Si ; et le $CFCl_3$ pour le ^{19}F . La convention utilisée est : champ fort δ est positif pour le ^{31}P , et l'inverse pour le 1H , ^{13}C , ^{29}Si et ^{19}F .

Les spectres découplés en ^{31}P et ^{13}C ont été obtenus par découplage en large bande (Broad-band) ainsi que celui de ^{19}F .

Pour le signal de Lock, nous avons utilisé un capillaire concentrique (8 mm pour le ^{31}P , ^{13}C et ^{29}Si ; et 3 mm pour le ^1H et le ^{19}F contenant D_2O

La liste des paramètres pour l'exécution des spectres est donnée dans le tableau I :

	^1H (SF=80,131MHz)	^{31}P (SF=32.442MHz)	^{13}C (SF=20,15MHz)	
SW (Hz)	1602	5000*	5000	fenêtre spectrale
AQT(sec)	2,55	0,819	0,819	temps d'acquisition
PW(sec) (90°)	3.(Ns=1)	7(NS=1)	7(NS=1)	fenêtre Pulse
OFFSET 1 (Hz)	3000 (QF)	7680(QN)	20900 (QN)	fréquence de champ à balayage
OFFSET 1 (Hz)	0	1600 (BB)	1600 (BB)	fréquence de champs a dé-couplér
RD(sec)	0	1	1	temps d'attente
SR(Hz)	1112,5 (TMS)	7755 (H_3PO_4)	19015,7 (TMS)	

* Pour détecter le phosphore hexacoordiné (PCl_6^-) qui est à champ très fort, on augmente SW (12000 Hz) On impose dans ce cas RD = 1,5 sec

Tableau - I - : Liste des paramètres pour l'appareil Brücker WP 80



FIGURE 1

Spectre de masse de $\text{H}^+\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{POCl}_2)_2$ $T^\circ = 115^\circ \text{C}$

R .DA SP. MOYEN: [163-165] SF: 151X100% RT=0:0 100%=7995392 TIC=

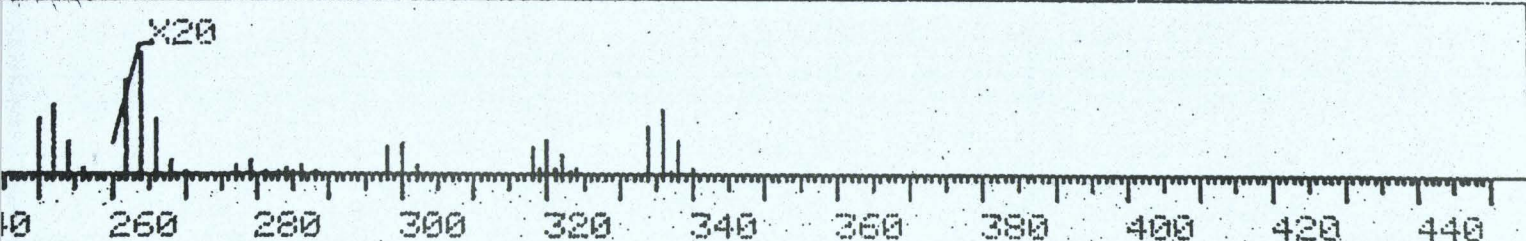
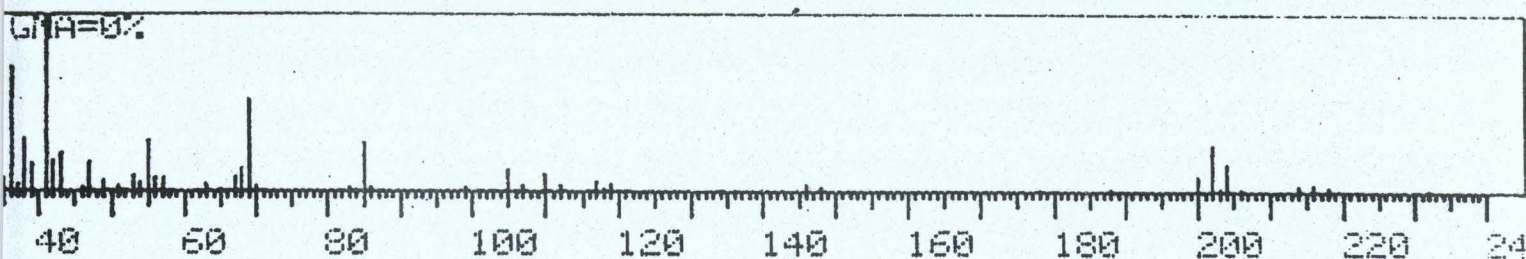


FIGURE 2

Spectre de masse de $\text{H}^+\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$: $T^\circ 115^\circ \text{C}$

R .DA SP. MOYEN: [41-45] SF: 26X100% RT=0:0 100%=1507328 TIC=17

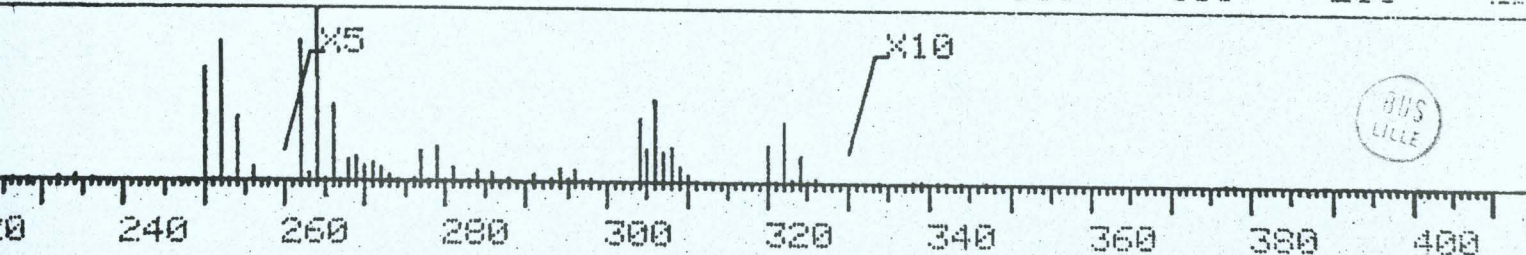
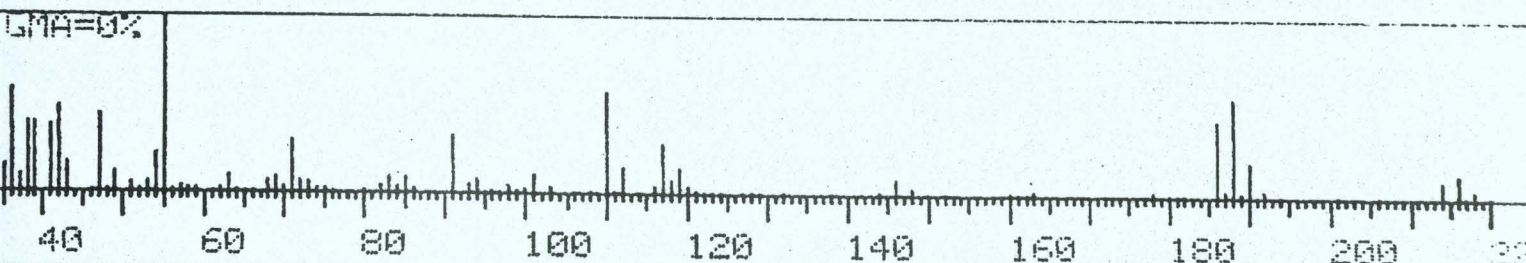
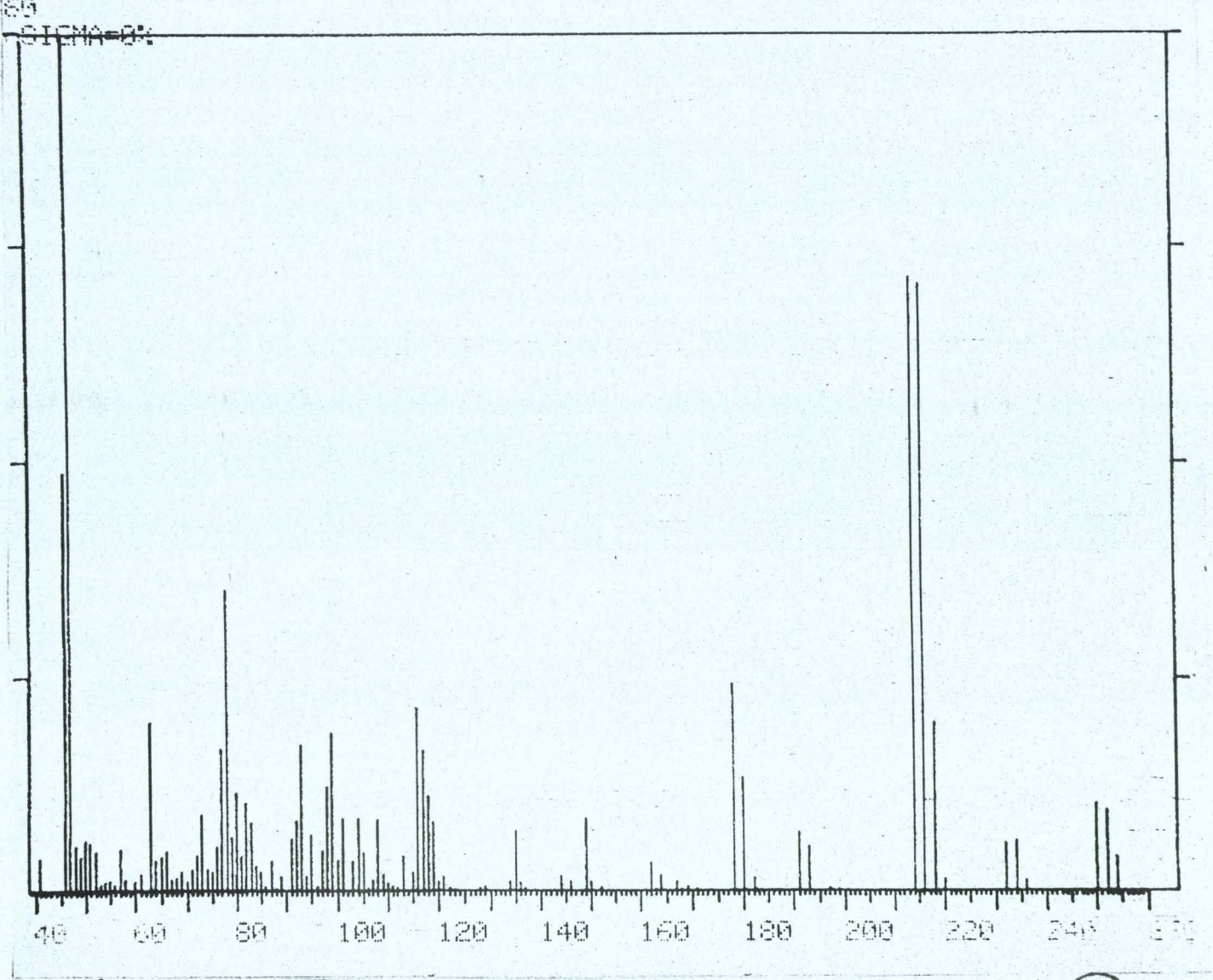


FIGURE 3

Spectre de masse de $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$: $T^\circ = 115^\circ \text{C}$

0000 * CPUCLE0211H M:249#35# LTD:IE SOL C6H6 220CT82
USER .DA SP. MOYEN C179-1850 SF:138X100% RT=0:0 100%=354304 TIC=271



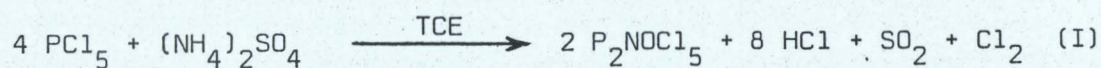
4) SYNTHESES

A) Préparations de P_2NOCl_5

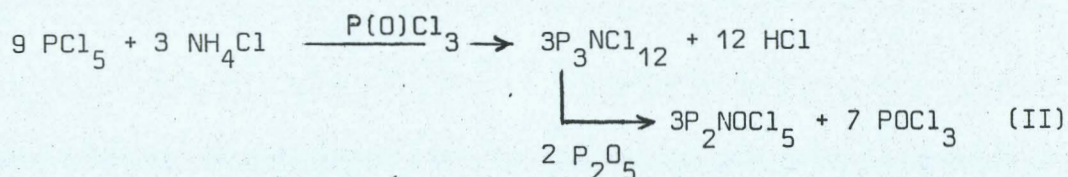
Deux méthodes de préparation ont été réalisées, la première est celle d'EMSLEY et coll (1), la seconde celle de SEGLIN et coll (2).

A₁ - Réactions :

- réaction selon Emsley (I)



- réaction selon Seglin (II)



A₂ - Modes opératoires

- Procédé Emsley : 39,6 (0,3 mole) de sulfate d'ammonium

$(NH_4)_2SO_4$ et 280,5 g (1,345 moles) de pentachlorure de phosphore PCl_5 sont introduits dans 600 ml de tétrachloroéthane symétrique. Le mélange est porté à reflux pendant 1 heure puis ramené à l'ambiante. On élimine l'excès de PCl_5 , par filtration, et le solvant T.C.E. sous pression réduite de 0,1 Torr

à température ambiante P_2NOCl_5 est enfin obtenu par distillation à $75^\circ \sim 80^\circ C$ sous pression réduite de 0,1 Torr. Masse obtenue 343,5 g (rendement : 95 %)

- Procédé Seglin

417,0 g (2 moles) de PCl_5 sont additionnés à 42,8 g (0,8 mole) de chlorure d'ammonium dans 260 ml de l'oxychlorure de phosphore $P(O)Cl_3$. Le mélange est porté lentement à $75^\circ C$ sous agitation.

Après 6 heures, HCl cesse de se dégager et on ramène le mélange à la température ambiante. On observe la formation des cristaux jaunes sous forme d'aiguilles. Il s'agit de P_3NC1_{12} (2). On ajoute alors 63,9 g (0,45 mole) de P_2O_5 et on porte le mélange de nouveau à $70^\circ \sim 75^\circ C$ sous agitation. Après une heure, on constate la disparition totale du solide jaune formé précédemment. L'excès de NH_4Cl est éliminé par filtration et $P(O)Cl_3$ sous pression réduite de 0,1 Torr à la température ambiante. On récupère P_2NOCl_5 pur cristallisé, par distillation du produit brut sous vide de 0,1 Torr à $85^\circ C$. Masse obtenue 154,9 g (rendement 84 %).

A₃ - Caractérisation du P_2NOCl_5

- Analyse théor. (269,5) : P = 23,0%, N = 5,19 %; Cl = 65,86 %

- Analyse trouvée : P = 23,89 %; N = 5,19 %; Cl = 66,52 %

- RMN ^{31}P : (l'échantillon est dis-

sout dans le benzène) trouvé :

2 doublets à $\delta = -1,4$ et $+12$ ppm

avec $^2J_{PNP} = 17$ Hz (Figure 4)

littérature(3): 2 doublets à

$\delta = +1$ et 13 ± 2 ppm avec $^2J_{PNP} = 16,5$

à 19 Hz

- température de distillation $85^\circ C$

sous pression réduite de 0,1 Torr

(2)

- P_2NOCl_5 est un solide cristallin

qui fond à $35^\circ C$, il est soluble

dans la plupart des solvants

organiques usuels.

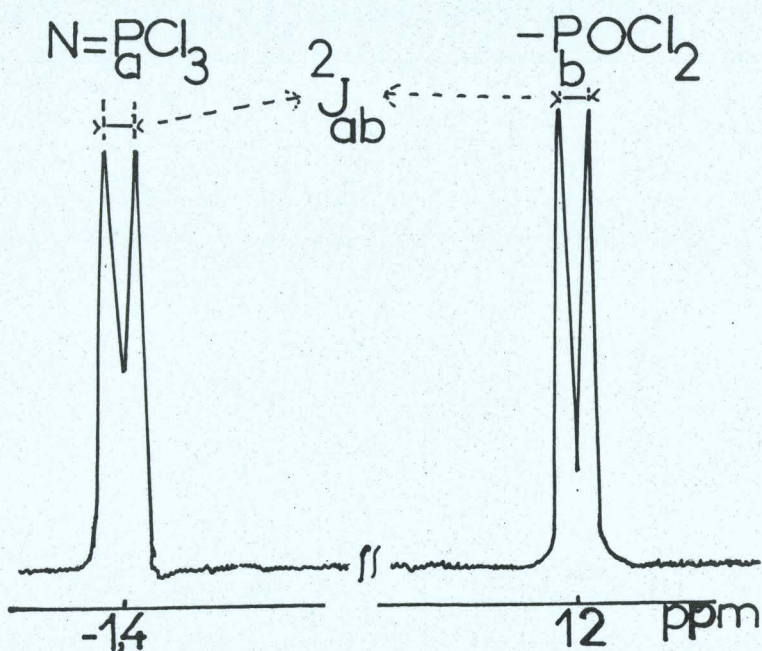
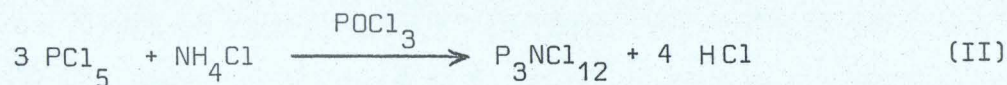


FIGURE 4 RMN ^{31}P de P_2NOCl_5

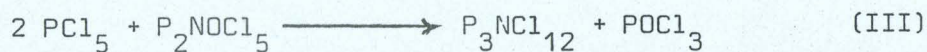
B - Préparation de P_3NCl_{12}

B₁ Réactions

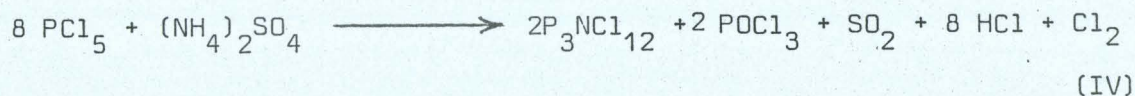
Deux méthodes de préparations de P_3NCl_{12} ont été utilisées. La première correspond à l'étape 1 du procédé Seglin de synthèse de P_2NOCl_5 (REACTION II)



La seconde a été mise au point au laboratoire. Elle combine la réaction d'Emsley pour la préparation de P_2NOCl_5 (I) et la réaction (III) mise en évidence par Barth-Wehremalp et coll (4) pour la synthèse de P_3NCl_{12}



Elle correspond donc à la réaction (IV)



B₂ Modes opératoires

- Procédé Seglin

229,03 g (1,098 moles) de PCl_5 sont ajoutés à 21,55 g (0,402 mole) de chlorure d'ammonium dans 145,6 ml de $P(O)Cl_3$. Le mélange est alors maintenu à 85° C sous agitation magnétique pendant 6 heures, ramené à la température ambiante, puis filtré. Le solide obtenu est séché sous courant d'azote sec. On récupère : 140,2 g de P_3NCl_{12} (Rendement 71,87 %).

- En ce qui concerne le second procédé le mode opératoire est le suivant :

151,58 g (0,727 mole) de PCl_5 sont additionnés à 11,99 g (0,09 mole) de sulfate d'ammonium dans 400 ml de T.C.E.. La réaction est conduite à reflux pendant 12 heures, durée au bout de laquelle elle est ramenée à la température ambiante. On filtre alors le précipité qui est en un mélange de P_3NCl_{12} et

de PCl_5 . Ce dernier est éliminé par lavage au CCl_4 . On obtient alors $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ pur. Masse obtenue : 42,21 g (Rendement 45 %)

B₃ - Caractérisation de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$

- Analyse (533) théor. : P = 17,45 %; N = 2,626 %; Cl = 79,92 %
trouvée: P = 17,3 %; N = 3,0 %; Cl = 81,1 %

- RMN ^{31}P : L'échantillon est dissout dans le nitrométhane.

trouvé : deux singulets :

$\delta = -21$ ppm $\delta = +304$ ppm

(Figure 5)

Littérature : deux singulets

$\delta = -21,4$ ppm $\delta = +305$ ppm (5)

- $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ est un solide qui cristallise sous la forme de paillettes jaunes. $t_f = 310-314$ °C

Il peut être purifié par sublimation à 150°C sous 0,01 Torr (6)

- Il est soluble dans le nitrométhane, le nitrobenzène et partiellement dans le T.C.E. Il est

insoluble dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le benzène.

$\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ est un composé très hygroscopique

C) Préparation de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$:

Nous avons utilisé la réaction (VI) préconisée par Riesel et coll (7)

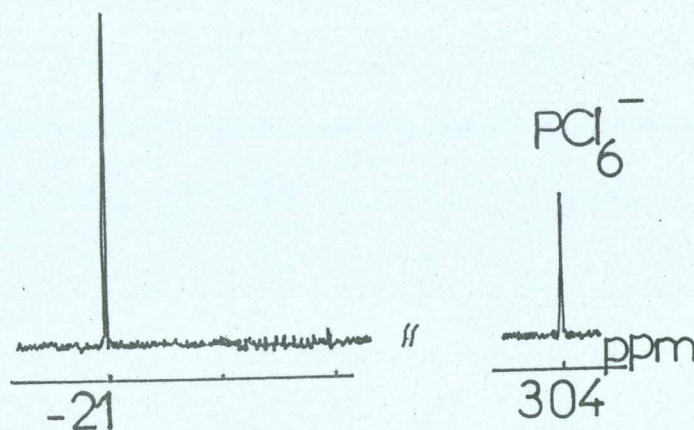
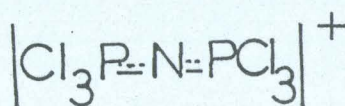
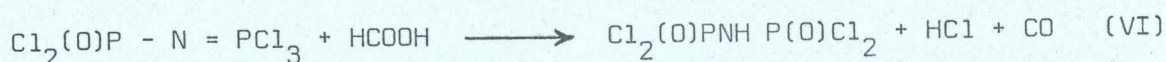


Figure 5 : RMN ^{31}P de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$

C₁ Modes opératoires

53,6 g (0,1989 mole) de P₂NOC₂Cl₅ sont ajoutés à une quantité stoechiométrique de HCOOH anhydre (7,5 ml) dans un ballon, préalablement placé sous courant d'azote sec. Le mélange est porté à 50° ~ 55°C et maintenu à cette température pendant 4 heures. La température est ensuite portée à 70° C pendant 1 heure. On termine la préparation sous pression réduite (1 ~ 2 Torr) pendant 2 heures à 60° C. Le produit obtenu est un solide qui fond à 40° C. Masse obtenue 43,5 g (rendement 87,1 %)

C₂ Caractérisation du HN(POCl₂)₂

- Analyse (251) : théor. : P = 24,7 % ; N = 5,58 % ; Cl = 56,57 %
trouvée : P = 24,84 % ; N = 5,87 % ; Cl = 55,22 %

- Les spectres RMN ³¹P et ¹H présentent chacun un singulet respectivement à

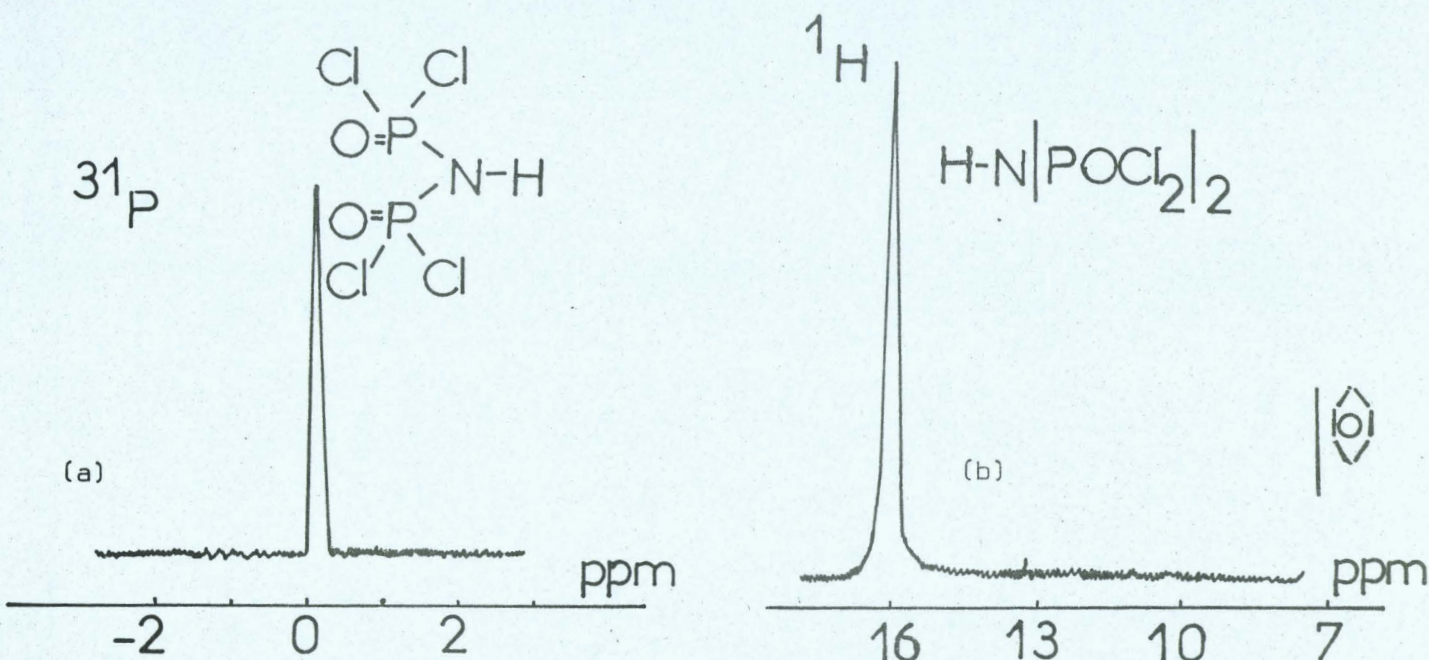


Figure 6

δ = + 0,17 ppm et à δ = + 16 ppm (figure a, b), valeurs en accord avec celles données par la littérature (7).

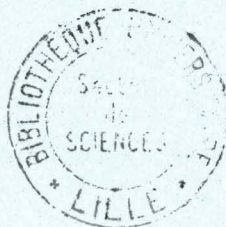
- $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels (benzène, CCl_4 , n Hexane...).

D - Préparation du Polytétrahydrofurane (PTHF)

La méthode adoptée est celle préconisée dans (8) . Elle consiste à ajouter 3 g de SbCl_5 à 75 g de THF fraîchement distillé et refroidi à -10°C . Le mélange est ramené à 25°C puis laissé sous courant d'azote sec. Le mélange se solidifie après 24 heures ; le polymère est isolé par traitement avec H_2O , sous agitation magnétique . Il est ensuite dissout dans le benzène puis réprécipité dans l'eau (on effectue cette opération 2 fois) Le polymère est ensuite séché sous vide en présence de P_2O_5 .

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J. EMSLEY, J. MOORE and P.B. UDY, J. Chem. Soc. (A) 2863-2864 (1971)
- 2) L. SEGLIN, M. LUTZ and H. STANGE U.S. Patent office
3, 231, 327 25 (1966)
- 3) BECKE-GOEHRING M., A. DEBO, E. FLUCK and W. GOETZE Chem. Ber., 94, 1383 (1961)
- 4) BARTH-WEHREMPALP et A. KOWALSKI C.A.203 58 e (1961)
U.S.P. 2975028 (1961)
- 5) E. FLUCK Z. Anorg. Allg. Chem., 315, 181 (1962)
- 6) M. BECKE-GOEHRING and E. FLUCK, Angew. Chem. 74, 382 (1962)
- 7) L. RIESEL, H.H. PATZMANN, H.P. BARTICH, Z. Anorg. Allg. Chem. 404, 219-224 (1974)
- 8) W.R. SORENSON et T.W. Campbell, "Preparative methods of polymer Chemistry"
Interscience Publishers, New York, P 380 (1968)



TITRE ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE de CHLORO PHOSPHAZENES et CHLORO PHOSPHAZANES PRECURSEURS DE POLYMERES - POLYMERISATIONS

RESUME

P_3NCl_{12} (I), P_2NOCl_5 (II), P_2NSCl_5 et $HN(POCl_2)_2$ (III) peuvent être considérés comme les premiers termes de la série des phosphazènes et des phosphazanes. Nous avons montré que l'hydrolyse de (I) conduit successivement à (II) puis à (III). L'étape suivante (à laquelle correspond une cinétique d'ordre 1) est la formation d'acide imidodiphosphorique dont nous proposons une nouvelle préparation. Des intermédiaires ont pu être identifiés en faisant l'hydrolyse dans le nitrométhane. Enfin nous avons proposé une méthode simple de synthèse de P_2NCl_7 .

P_2NOCl_5 peut être considéré comme une voie d'accès au polychlorophosphazène précurseurs de la quasi totalité des polyorgano-phosphazènes aux applications variées. P_2NSCl_5 permet d'arriver au même résultat, de manière plus aisée.

P_2NOCl_5 peut aussi être un initiateur de polymérisation pour le THF. En fait le véritable initiateur est $HN(POCl_2)_2$ grâce à son proton acide, Il se forme en cours de réaction. Le mécanisme de cette polymérisation est détaillé.

Ce polymère mixte de type $(Cl_2(O)P)_2N-(CH_2)_4O-\frac{1}{n}-H$ est comparé à un autre polymère initié par l'espèce $Cl-\frac{1}{n}-Cl(RO)P=N-\frac{1}{n}-R$ ($R = SiMe_3$) et à un poly THF classique. Les propriétés physico chimiques (cristallinité, transition vitreuse) thermiques (stabilité autoinflammation, vitesse de dégradation) sont passés en revue.

Mots Clés : PHOSPHAZENE POLYMERE
PHOSPHAZENE DERIVE POLYMERE
RMN