50376
1987
211

50376
1987
211

N° d'ordre : 147

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

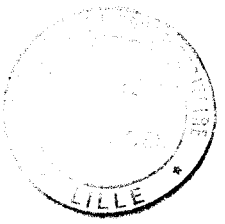
pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie

par

Ahmed MAZZAH



SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES DU P TRICHLORO-N-DICHLOROPHOSPHORYLE MONOPHOSPHAZENE P_2NOCl_5 PRECURSEURS DE POLYMERES MIXTES

Soutenue le 2 Juillet 1987 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	J.	HEUBEL	Président
		R.	WOLF	Rapporteur
		H.	SLIWA	Rapporteur
		M.	BRIDOUX	Examinateur
		Ph.	POTIN	Examinateur
		R.	DE JAEGER	Examinateur

A Messieurs les Professeurs : Joseph HEUBEL

Michel DELHAYE

Jacques CORSET

Hommages respectueux

A mes parents

En témoignage de reconnaissance

A Amal, mon épouse

En témoignage de son soutien et

de mon affection

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés de 1983 à 1984 au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Lille Flandres Artois sous la Direction de Monsieur le Professeur J. HEUBEL.

L'équipe dont je faisais partie ayant été intégrée au Laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman (L.P. 2641.CNRS) en 1984, ces travaux ont été poursuivis sous la direction de Messieurs le Professeur M. DELHAYE et J. CORSET.

Je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et pour la bienveillante attention ainsi que les nombreux encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués.

Monsieur J. HEUBEL Professeur émérite, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique a dirigé ce travail. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma profonde reconnaissance. Sa haute compétence ; sa rigueur scientifique, ses encouragements et son extrême bienveillance m'ont été très précieux.

En acceptant de juger ce travail, Monsieur R. WOLF, Directeur de Recherche au C.N.R.S. (Toulouse) m'a apporté la caution de sa très haute autorité scientifique, je l'en remercie et lui exprime mon profond respect.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur H. SLIWA Professeur à l'Université de Lille Flandres Artois pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail, et pour les conseils et la sympathie qu'il m'a

manifesté en d'autres circonstances.

Je prie Monsieur Ph. POTIN Chef de Service à la Société ELF AQUITAINE (Production) de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu participer au jury et m'avoir permis d'effectuer un stage au sein de son laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur M. BRIDOUX, Responsable de la formation doctorale de Spectrochimie d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et participer au jury.

Monsieur R. DEJAEGER, Professeur à l'Université Lille Flandres Artois a dirigé ces travaux. Je le remercie de m'avoir fait partager sa passion pour la recherche et de sa grande disponibilité.

Les résultats présentés dans ce mémoire sont à degrés divers le fruit de la collaboration, tant sur le plan expérimental, qu'au niveau de la discussion, avec tous mes camarades du groupe, plus particulièrement A. OUASSINI, et Messieurs B. HASIAK et D. BARBRY du laboratoire de Chimie organique. Qu'ils trouvent tous ici mes remerciements les plus cordiaux.

Je suis très reconnaissant à Madame A.M. DEJAEGER d'avoir bien voulu participer à l'élaboration matérielle de ce mémoire.

Une attention toute particulière va à Monsieur B. MOUCHEL du Centre Commun de Mesures (Service R.M.N.) pour l'aide qu'il m'a fournie et à Monsieur P. WATKINS qui m'a facilité l'accés aux appareils R.M.N.

Je remercie pour leur aide précieuse :

- Monsieur Y. RICART qui s'est chargé de l'exécution des spectres de masse.
- Madame N. COQUEMAN qui a exécuté une grande partie des analyses.
- Madame D. DHELLEMMES qui a réalisé une grande partie des schémas,

ainsi que Madame SAINLEGER qui s'est chargé de l'impression de cette thèse.

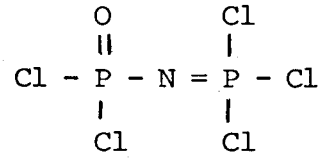
Je ne saurais oublier le Concours du Personnel Technique du LASIR plus particulièrement Madame C. DESCAMPS et Madame G. PETIT pour l'aide qu'elles n'ont cessé de me fournir.

Je tiens à remercier également le Ministère de l'Enseignement Marocain, Monsieur le Professeur F. WALLART et le Ministère de la Recherche et de la Technologie pour leur aide financière.

INTRODUCTION

Ce travail s'intègre dans un programme de recherches abordé depuis plusieurs années et qui s'intéresse à la réactivité du P.trichloro N.dichlorophosphoryle monophosphazène.*

Soit :



(I)

que nous désignons généralement par sa formule globale P_2NOCl_5.

On sait, depuis les travaux de DE JAEGER et Coll. [1,2] que ce composé constitue un moyen d'accès très intéressant au domaine des polyphosphazènes par une simple réaction de condensation. Or les polyphosphazènes ont des domaines d'application aussi vastes que diversifiés : agents ignifuges, huiles, adhésifs, élastomères thermostables oléocompatibles, conservant leurs propriétés aux basses températures, revêtements étanches à propriétés modulables, médicaments ou produits d'intêret biologique ou médical etc...

Les propriétés sont fonction du substituant, celui-ci étant souvent introduit par réaction avec une chaine de polychlorophosphazène déjà constituée. Il peut l'être aussi sur la molécule mère où, en principe, les phénomènes doivent être plus simples ou du moins plus faciles à étudier que dans un polymère.

Il est bien connu que dans P_2NOCl_5 l'un des chlores est plus réactif que les autres. A partir de cette constatation, nous avons orienté ce travail dans deux directions :

* Nomenclature préconisée par R.A.SHAW et coll. Chem.Rev.62(1962)247

Dans un premier temps nous avons cherché à introduire dans la molécule à la place de ce chlore un groupement encore plus réactif et permettant des substitutions inaccessibles autrement.

Nous avons ainsi obtenu, par action de N_2O_3 à basse température une molécule nouvelle $ON\ N(POCl_2)_2$ qui a la propriété de se polycondenser spontanément même en dessous de 0°C et étudié ses réactions avec des composés à halogène mobile : $AlCl_3$, $CH_2 = CH - CH_2 - X$ avec X = Cl, Br, I.

Ceci nous a conduit à des résultats originaux. En particulier nous avons réussi, au moins partiellement, la synthèse d'une molécule à squelette phosphazane avec un substituant organique insaturé. Une telle molécule devrait permettre suivant les conditions de polymériser la partie organique et de polycondenser la partie phosphazanique (ou phosphazènique) indépendemment, donc de dominer la fabrication de polymères mixtes aux propriétés modulables.

Les résultats des recherches ci-dessus font l'objet de la première partie de ce travail dont le premier chapitre évoque la synthèse et les propriétés de $ON\ N(POCl_2)_2$ (II) et le deuxième, les réactions avec les composés à halogène mobile. Mais un corollaire de la grande réactivité de $ON\ N(POCl_2)_2$ est sa faible stabilité. D'autre part sa préparation et sa manipulation sont délicates et des réactions parasites limitent les rendements.

Aussi avons nous cherché à introduire le groupement insaturé sur le squelette phosphazène par la voie plus classique de la substitution du chlore dans (I) Nous avons choisi comme exemple le groupement allylique et l'avons introduit par l'intermédiaire de différents porteurs : alcoolate allylique, allyl phénol,

allylamine et allyloxytriméthylsilane. Les substitutions peuvent conduire soit à des formes phosphazènes, soit à des formes phosphazanes. Une réaction parasite fréquente produit le di.dichlorophosphorylèimide HN $(POCl_2)_2$ (III) Nous avons aussi examiné la fixation d'un substituant saturé à des fins de comparaison. Les résultats correspondants sont rassemblés dans le chapitre 3 figurant dans la 2ème partie du manuscrit.

Les données expérimentales générales, les appareillages et les spectres RMN des produits de références sont succinctement décrits en annexe.

Avant de terminer cette introduction il convient de faire remarquer que si les spectres RMN ^{13}C et ^{1}H sont bien reproductibles on observe des variations assez importantes sur les valeurs de déplacements chimiques de ^{31}P en fonction de la composition des mélanges étudiés, ce qui est connu, mais aussi sur les valeurs des constantes de couplage (quelques Hz parfois). Comme RIESEL et Coll. (*) qui ont fait la même remarque, nous indiquons des valeurs moyennes pour les déplacements quand nous disposons de plusieurs valeurs et éventuellement des domaines pour les constantes de couplage.

* L. RIESEL - A. PFUTZNER - E. HERRMANN
Z. Anorg. Allg. Chem. 511 (1984) p. 34-35

1ère PARTIE

CHAPITRE 1

SYNTHESE ET CARACTERISATION DU

BIS (DICHLOROPHOSPHORYLE) IMIDATE DE NITROSYLE

ON $N(POCL_2)_2$

I- REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC LES OXYDES D'AZOTE N_2O_4 ET N_2O_3

La réactivité de P_2NOCl_5 fait l'objet d'une bibliographie relativement importante et si l'on y trouve décrites des réactions telle que celles de P_2S_5 [3], d'amines [4,5], de fluorures [6], de l'héxaméthyldisilazane [7] ou de PCl_5 [8] une bonne partie des travaux est consacrée à l'action d'agents nucléophiles, surtout organiques [9 à 18].

Plus récemment on s'est intéressé à des agents nucléophiles minéraux. Ainsi l'action de l'eau sur P_2NOCl_5 (qui apparait comme un intermédiaire de l'hydrolyse de $|Cl_3P - N - PCl_3|^+ PCl_6^-$ [19]) conduit en fin de compte à l'acide imidodiphosphorique [21] qu'il est possible de préparer de cette manière.

D'autre part par action d'oxobases, en particulier de nitrates et de nitrites alcalins sur (I) on obtient des sels de formules : $M(N(POCl_2)_2)$ [20]. Ces réactions sont probablement généralisables à d'autres cations métalliques.

La suite logique de ce travail consistait à s'intéresser au comportement des oxydes d'azote ; en particulier N_2O_4 et N_2O_3 qui réagissent souvent comme nitrate et nitrite de nitrosyle respectivement.

Il ne semble pas qu'une telle étude ait été réalisée, bien qu'ayant été effleurée, puisque BECKE GOEHRING et Al. [22], discutant d'ailleurs de résultats antérieurs [23] affirment avoir précisemment obtenu (I) par action de N_2O_4 sur PCl_3.

Après divers essais, nous avons choisi de faire réagir N_2O_4 liquide, puis pour des raisons qui seront explicitées plus loin, N_2O_3 liquide sur (I)

A - *Données expérimentales*

A - 1 - Synthèses

P_2NOCl_5 (I) est obtenu suivant la méthode de SEGLIN [24]. Après distillation sous pression réduite, la pureté en est controlée par RMN ^{31}P et analyse.

N_2O_4 préparé par oxydation de NO, lui même obtenu par la méthode de CHRETIEN et LONGI [25], est desseché sur deux colonnes à P_2O_5 puis condensé, stocké en ampoules scellées et enfin pesé.

N_2O_3 : pour obtenir N_2O_3 on fait réagir NO en excés sur une quantité déterminée de N_2O_4. Les gaz effluents sont condensés à - 80°C.

Les autres produits utilisés : CH_3I , PCl_5 , NaI ... sont ceux du commerce, qualité pour analyses, eventuellement après dessication.

A - 2 - Déroulement de la réaction

N_2O_4 pesé est versé rapidement à l'état liquide dans le réacteur préalablement purgé à l'azote sec, refroidi et contenant une quantité calculée de (I).

N_2O_3 au contraire est transféré en passant par la phase gaz, sous

courant de NO et condensé sur (I) à - 80°C.

On amène ensuite le réacteur (R) (fig 1), protégé par des colonnes à P_2O_5 à la température choisie, que l'on maintient pendant toute la durée de l'essai par une circulation de fluide provenant d'un cryostat. Les pertes de gaz étant faibles on connait avec une bonne précision le rapport molaire oxyde d'azote/P_2NOCl_5. Il est généralement compris entre 1,6 et 2,6 et le plus souvent égal à 2. Les expériences sont faites sous un très léger courant d'azote sec (de l'ordre d'une dizaine de bulles par minute). Les gaz effluents sont piégés en P. Dans certains cas, un reflux (rx) est monté sur le réacteur. (I) est aisément soluble dans N_2O_4 et N_2O_3 liquides et la dissolution est favorisée par une agitation magnétique (M).

On fait à divers intervalles de temps des prélévements de la solution. Ils sont dilués avec du nitrométhane puis analysés par RMN ^{31}P. Cette procédure a été adoptée de préférence à une réaction dans le tube RMN lui-même en raison des dangers de corrosion de l'appareil par les gaz libérés. Piégés à la sortie du réacteur, ceux-ci sont vaporisés dans une cellule à gaz et identifiés par spectrométrie infra-rouge par comparaison avec des spectres étalons de produits purs.

Après le dernier prélévement de solution, le réacteur est transféré sur une rampe à vide et maintenu entre - 30 et - 20°C pendant plusieurs heures, la phase volatile restante étant piégée à - 196°C. La phase fixe est ensuite utilisée aux fins d'analyse et de réactions ou de mesures ultérieures.

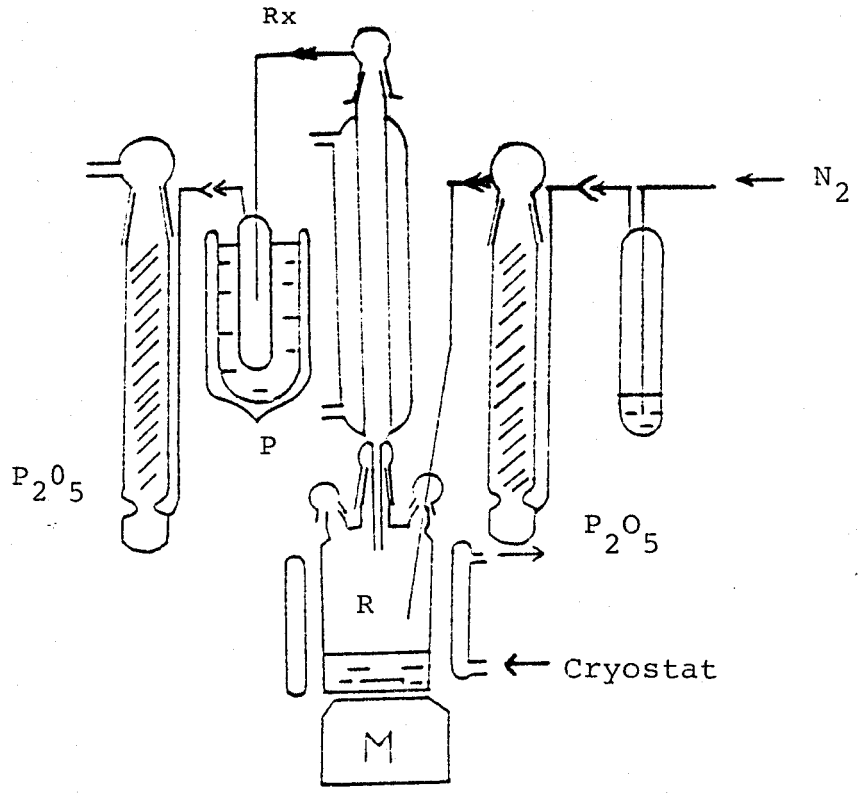
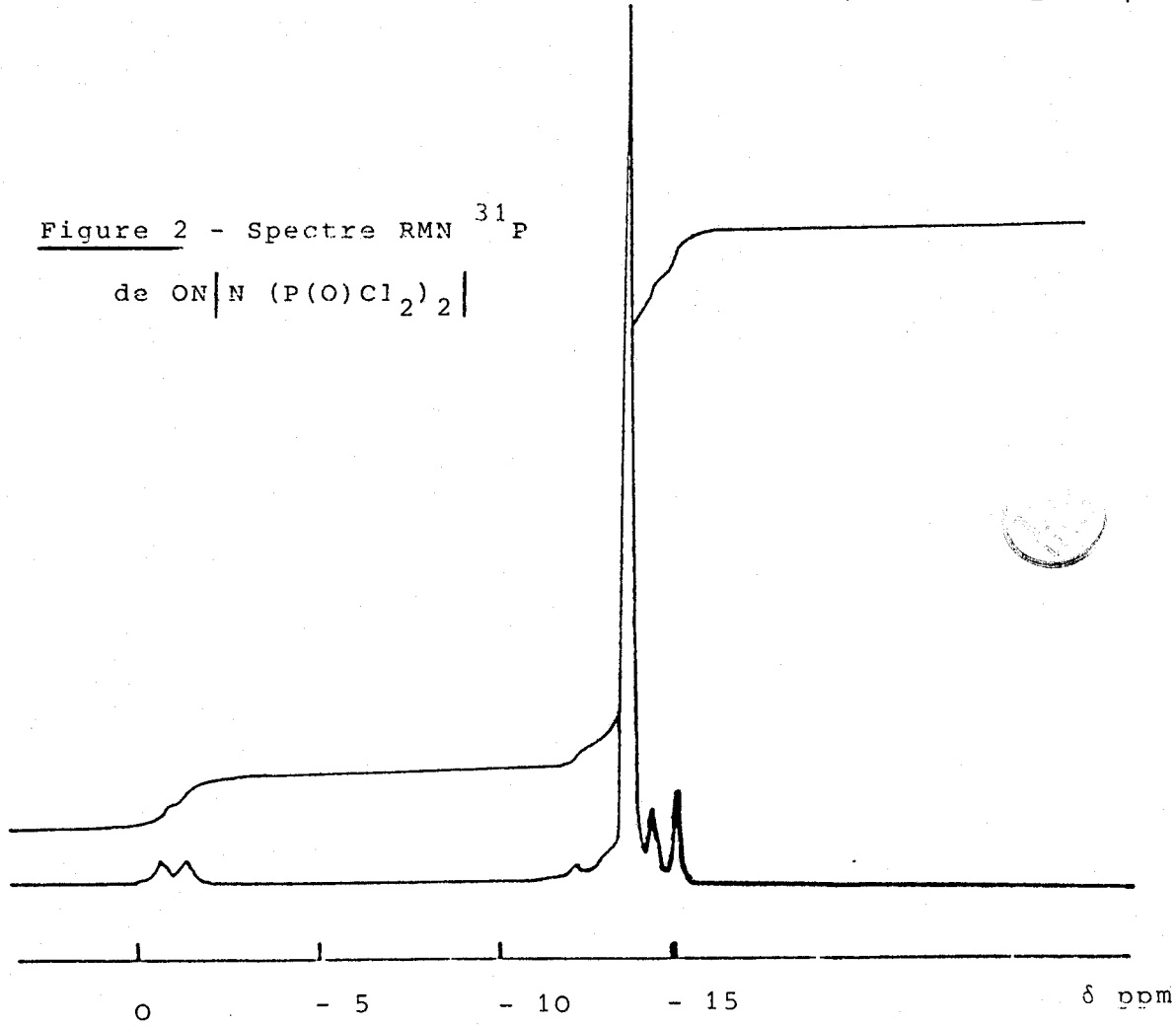


Figure 1 - Montage pour la synthèse de ON|N $(P(O)Cl_2)_2$|

Figure 2 - Spectre RMN ^{31}P de ON|N $(P(O)Cl_2)_2$|



A - 3 - Dosages

Les dosages, après hydrolyse acide à reflux, portent sur les éléments P^{V}, N^{-III}, N^{+III} et Cl^{-I}. L'oxygène est obtenu par différence. Pour éviter la réaction de N^{-III} sur N^{+III} (- ⟶ N°) l'échantillon est dissout dans une solution sulfurique additionnée d'environ 20 ml de peroxyde d'hydrogène à 110 vol. et refroidie à 0°C.

Le dosage de N^{-III} est réalisé par la méthode de KJELDAHL, celui de N^{+III} par celle de DEWARDA. Les essais faits sur des solutions contenant NO_2^- et NH_4^+ à des teneurs du même ordre que nos échantillons ont montré que la marge d'erreur était habituellement de l'ordre de 2 à 4 %.

Pour ne pas dépasser cette erreur avec les échantillons de $ON\,N(POCl_2)_2$, il est recommandé de ne pas utiliser des prises supérieures à 1 g afin de minimiser les effets de concentrations locales. Le phosphore est obtenu par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien et le chlore par le nitrate mercurique en présence de nitroprussiate.

B - Résultats et discussions

B - 1 - Essais réalisés avec N_2O_4

Trois types d'essais ont été faits : à 20, 10 et 0°C respectivement. (I) se dissout dans N_2O_4 en donnant un liquide mobile, mais dont la viscosité augmente avec le temps. Le liquide, dissout dans le nitro méthane, donne en RMN ^{31}P (fig.2), à côté des deux doublets caractéristiques de (I) vers - 1 et - 15 ppm (J = 19 Hz) un singulet vers - 12,- 13 ppm dont l'intensité augmente avec le temps de réaction au détriment des deux doublets.

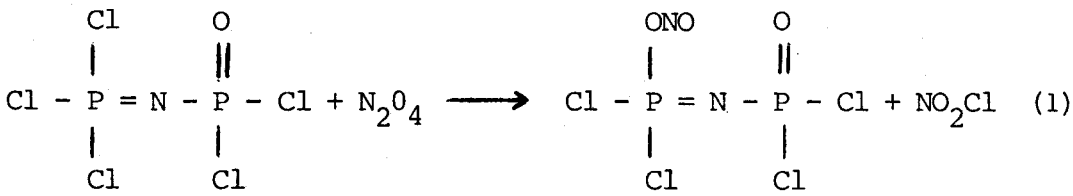
Si l'on arrête N_2O_4 par un réfrigérant ascendant (fig. 1) à - 10°C la première fraction volatile recueillie est du NO_2Cl (caractérisé essentiellement par les bandes à 3360, 2600 et 2550 cm^{-1}) presque pur.
A partir d'un certain taux de transformation le liquide devient très visqueux et partiellement insoluble dans le nitrométhane. En même temps le spectre infra-rouge de la phase volatile montre que l'on a un dégagement de NOCl (bandes à 2150 cm^{-1} et 2420 cm^{-1}).
Cette évolution se poursuit jusqu'à l'obtention, si l'on attend plusieurs jours, d'un solide vitreux dur, dont la formation est accélérée par abaissement de pression ou élévation de température.

Les phénomènes sont sensiblement les mêmes à 20, 10 et 0°C, mais la réaction est plus lente aux basses températures. Ainsi, le phosphore transformé représente 80 % après 8 heures à 20°C, alors que 45 % seulement ont réagi après 9 heures à 0°C. Dans ce dernier cas, le produit formé reste entièrement soluble dans le nitrométhane au moins jusqu'à un certain taux de transformation et le déplacement chimique du singulet correspondant au produit de réaction reste pratiquement inchangé. Le dosage fait sur un produit contenant encore 40 % de (I) donne les résultats suivants en millimoles pour 1 g (ligne 1) :

	P^{V}	N^{-III}	N^{+III}	Cl^{-I}	O^{-II}	$\frac{N^{-III}}{P}$	$\frac{N^{+III}}{P}$	$\frac{Cl^{-I}}{P}$
1	6,56	3,26	1,93	14,75	12,5			
2	2,62	1,31	0	6,56	1,3			
3	3,94	1,95	1,93	8,19	11,2	0,494	0,49	2,07

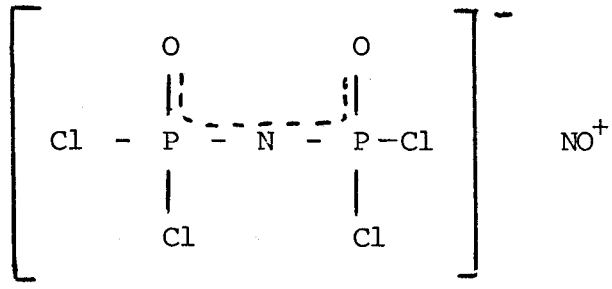
En retirant (ligne 2) les éléments correspondants aux 40 % de P_2NOCl_5 restants on obtient les résultats de la ligne 3. Ils montrent qu'à 2 P correspondent 1 N^{-III}, 4 Cl^{-I} et 1 N^{+III}, alors que dans les essais à 20 et 10°C on obtient des rapports N^{+III}/P et Cl^{-I}/P inférieurs respectivement à 0,5 et 2..

A partir des résultats ci-dessus nous avons émis l'hypothèse que l'on formait le composé $ON\left[N(POCl_2)_2\right]$ (II) suivant :



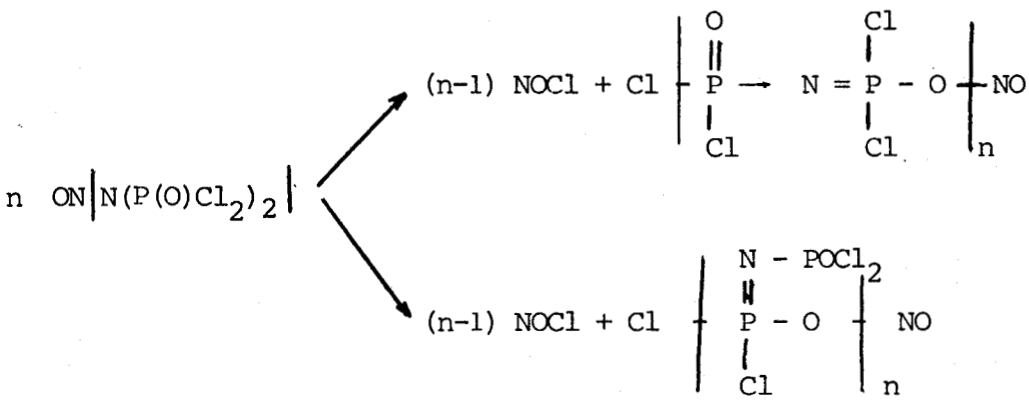
(I) (II)

Dans la littérature on trouve à plusieurs reprises des composés dont la structure est analogue à celle proposée pour (II) et ne présentant qu'un seul signal de ^{31}P. Ceci peut s'expliquer soit par un échange rapide du substituant entre les deux oxygènes des groupements phosphoryle (13,26) soit par l'existence d'une forme ionique :



Le spectre IR du produit milite en faveur de cette 2ème hypothèse qui est aussi en accord avec le fait que le déplacement chimique du ^{31}P est pratiquement le même que pour $Na^+\left[N(POCl_2)_2\right]^-$ (20)

La diminution de solubilité dans le nitrométhane à 20 et 10°C lorsqu'on prolonge le temps d'expérience milite en faveur d'une réaction de condensation que confirme l'élimination de NOCl et qui conduirait d'abord à des produits linéaires :



(2)

B - 2 - Essais réalisés avec N_2O_3

La réaction de condensation (2) est fort gênante car elle se produit, à la longue, même en dessous de 0°C, ce qui pose le problème de la conservation des échantillons pour des manipulations ultérieures que ne facilite pas leur très grande sensibilité à l'humidité atmosphérique.
Nous avions cependant constaté que la cinétique de (2) diminuait plus vite que celle de (1) lorsqu'on abaissait la température. C'est ce qui nous a décidés à utiliser N_2O_3 qui se solidifie bien plus bas que N_2O_4. Ce réactif a un autre avantage : celui d'éviter la formation de NO_2Cl très réactif donc de supprimer d'éventuelles réactions parasites.

Les essais avec N_2O_3 se sont étagés entre - 10°C et - 40°C. La RMN de ^{31}P faite sur des prélévements dissous dans CH_3NO_2 donne des résultats tout à fait semblables à ceux obtenus avec N_2O_4.

Le singulet caractéristique de (II) apparait toujours vers $\delta = -12,5$ ppm et sa position varie très peu lorsque le pourcentage de Phosphore correspondant augmente. Dans la phase gazeuse on caractérise NOCl à côté du NO_2 et NO en excés, on a donc ici :

$$P_2NOCl_5 + N_2O_3 \longrightarrow ON\left|N\,(P(O)Cl_2)_2\right| + NOCl. \qquad (3)$$

Les essais faits ultérieurement avaient essentiellement un but préparatif. Il fallait donc trouver un compromis pour, d'une part, éviter la réaction (2), de l'autre, ne pas allonger trop la durée de la préparation.

Nous avons retenu, après quelques tâtonnements, la température de - 12°C soit un temps de réaction de l'ordre de la semaine. L'évolution est suivie par RMN ^{31}P et on se base, pour arrêter l'essai sur une évaluation du temps total par extrapolation (*). Au bout de ce temps, le réacteur est branché sur une rampe à vide entre - 30 et - 20°C pour une durée de l'ordre de 10 heures. Le résidu est alors transvasé, le plus rapidement possible, sous un fort courant d'azote sec. Il peut être conservé quelques mois, à une température inférieure à - 60°C, en tube étanche.

C'est un solide formé de petits cristaux qui polarisent la lumière mais s'hydrolysent très rapidement au contact de l'humidité atmosphérique. Il fond au voisinage de 30°C mais en se décomposant.

(*) Le résultat peut évidemment être amélioré si l'on dispose, en continu, d'un spectromètre. Les essais de mesures cinétiques que nous avons pu faire ne comportent pas assez de points pour en tirer une conclusion.

Mis en solution dans le nitrométhane il donne en RMN de ^{31}P un singulet vers $\delta = -13$ ppm avec en plus, éventuellement, les deux doublets dus à P_2NOCl_5 résiduel (fig. 2).

Les dosages tenant compte de P_2NOCl_5 non transformé (connu par intégration des signaux RMN) sont en bon accord avec la formule proposée pour II. Comme le montrent les trois exemples du tableau I toujours exprimés en millimoles pour 1 g. Pour chaque échantillon, la première ligne donne le résultat brut d'analyse, la deuxième, l'évaluation en éléments de P_2NOCl_5 restant, la troisième, la différence des lignes 1 et 2.

Ech.n°	% P P_2NOCl_5	ligne	P^{+V}	N^{-III}	N^{+III}	Cl^{-I}	O^{-II}	$\frac{N^{-III}}{P}$	$\frac{N^{+III}}{P}$	$\frac{Cl^{-I}}{P}$
1	35	1	7,34	3,67	2,36	15,67	8,39			
		2	2,57	1,29	0	6,43	1,29			
		3	4,77	2,38	2,36	9,24	7,10	0,5	0,49	1,94
2	28	1	7,35	3,67	2,42	15,42	8,99			
		2	2,06	1,03	0	5,15	1,03			
		3	5,29	2,64	2,42	10,27	7,96	0,5	0,46	1,94
3	[illegible]	1	7,29	3,45	3,39	14,28	10,7			
		2	0	0	0	0	0			
		3	7,29	3,45	3,39	14,28	10,7	0,47	0,46	1,96

Tableau I

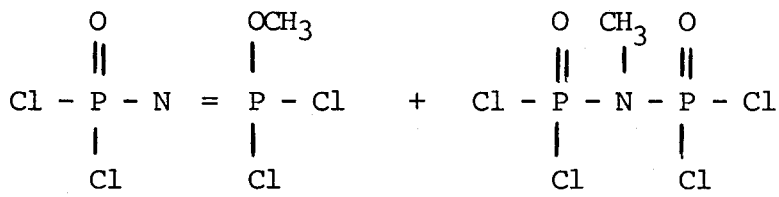
On remarquera par ailleurs que bien que O^{-II} soit obtenu par différence, le rapport O/P est dans les trois cas très proche de la valeur théorique : 1,5.

C - *Caractérisation chimique de NO|N $(P(O)Cl_2)_2$|*

En vue de confirmer la formulation de(II)nous avons essayé trois caractérisations chimiques en faisant réagir respectivement CH_3I, NaI et PCl_5.

C - 1 - Action de CH_3I

On ajoute un excès de CH_3I au produit de la réaction (3) à - 20°C, puis on laisse la température remonter jusqu'à l'ambiante.
Il se produit une réaction assez vive avec dégagement de NO et d'Iode. Dans le réacteur, branché sur une rampe à vide, le liquide, très foncé d'abord, s'éclaircit jusqu'au brun clair. Lorsqu'il ne se condense plus rien dans le piège à - 196°C, on fait le spectre RMN ^{31}P (fig. 3) du liquide résiduel. Ce spectre est tout à fait conforme à celui décrit par RIESEL et Coll. (12) pour un mélange de :



(A) (B)

Il comprend deux doublets, l'un à δ = - 13,4 ppm, l'autre à δ = + 3 ppm caractéristiques de (A) (constante de couplage J_{PNP} = 41 Hz) ainsi qu'un singulet à δ = + 8 ppm, représentatif de (B). On y trouve en plus deux doublets correspondant à P_2NOCl_5 restant (δ = - 1 ppm et δ = - 15,3 ppm J_{PNP} = 19 Hz) et un signal assez faible à δ = - 4,6 ppm que nous avons attribué à $HN(POCl_2)_2$.

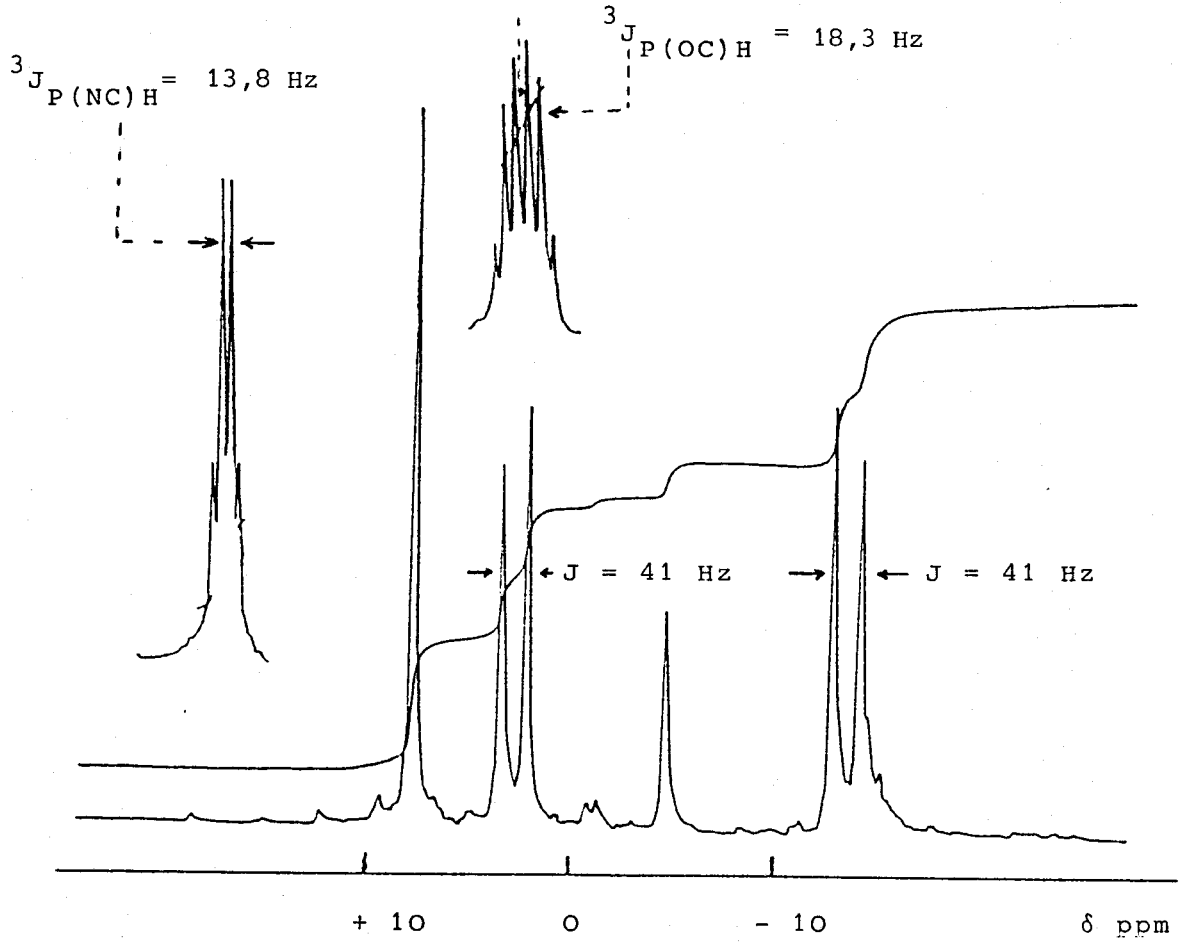


Figure 3 - Spectre RMN ^{31}P de (II) + CH_3 I

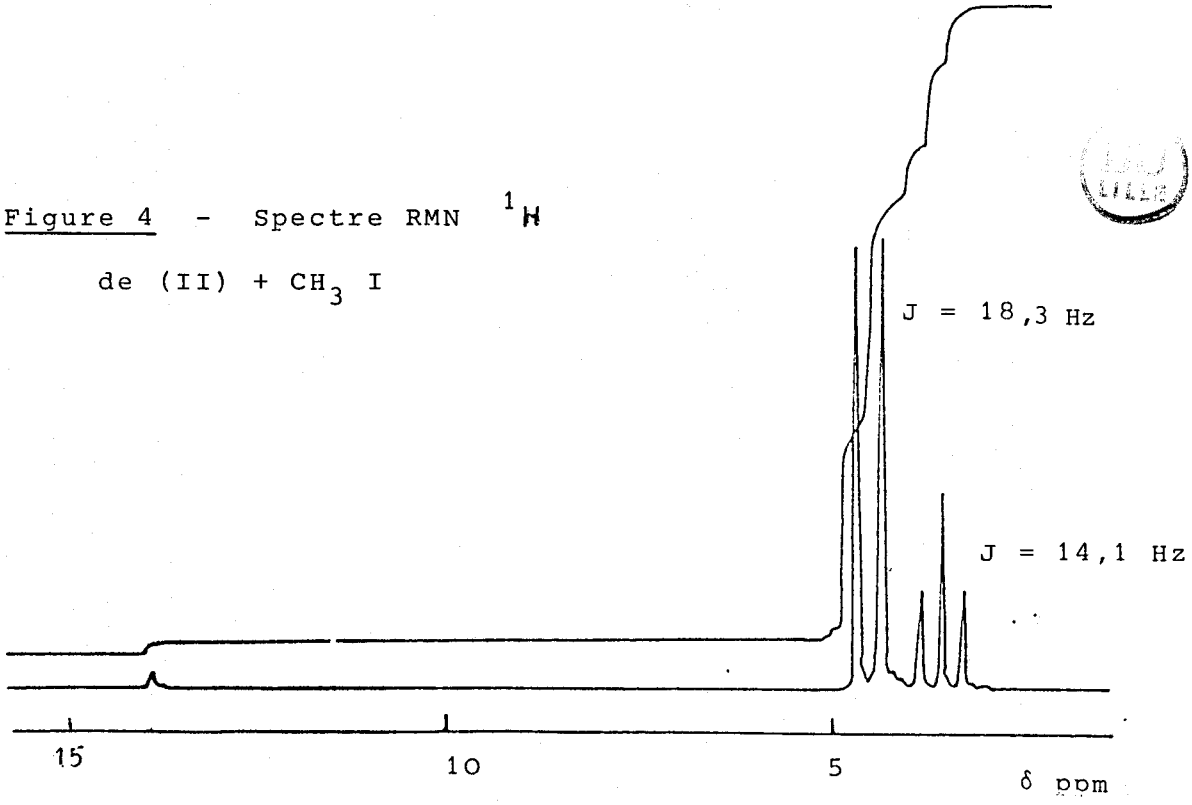


Figure 4 - Spectre RMN ^1H de (II) + CH_3 I

Par couplage hétéronucléaire phosphore-proton, le singulet à $\delta = + 8$ ppm se transforme en un quadruplet et le doublet à $\delta = + 3$ ppm en un multiplet. Les constantes de couplage déterminées à partir du spectre sont respectivement $J_{P(OC)H} = 18,3$ Hz et $J_{P(NC)H} = 13,8$ Hz.

Le spectre RMN ^1H du liquide (fig 4) comprend un triplet à $\delta = 3,6$ ppm ($J_{P(NC)H} = 14,1$ Hz) attribuable aux protons présents dans la forme (B), un doublet à $\delta = 4,45$ ppm ($J_{P(OC)H} = 18$ Hz) correspondant aux protons présents dans (A), et enfin un singulet de faible intensité à $\delta = 13,3$ ppm représentatif du proton de $HN(POCl_2)_2$.

Les intégrales relevées pour les différents types de protons sont en accord avec les pourcentages en (A) et (B) déterminés à partir des spectres RMN ^{31}P. On a donc :

$$ON\left|N\,(POCl_2)_2\right| + CH_3I \longrightarrow CH_3\,N(POCl_2)_2 + \frac{1}{2}\,I_2 + NO \qquad (4)$$

C - 2 - Action de NaI

En ajoutant NaI à une solution de (II) dans le nitrométhane, il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses et d'iode. Après filtration et lavage on obtient un solide blanc qui, dissous dans le cyanure de benzyle, donne en RMN ^{31}P (fig. 5) un singulet caractéristique à $\delta = - 14$ ppm. Pastillé avec KBr il donne en IR les raies intenses à 400, 480, 505, 560, 590, 770, 1230 cm^{-1} et une raie large entre 1250 et 1400 cm^{-1} qui correspondent à $Na\left|N\,(POCl_2)_2\right|$ (20).

On a donc :

$$ON\left|N\,(POCl_2)_2\right| + NaI \longrightarrow Na\left|N\,(POCl_2)_2\right| + NO + \frac{1}{2}\,I_2 \qquad (5)$$

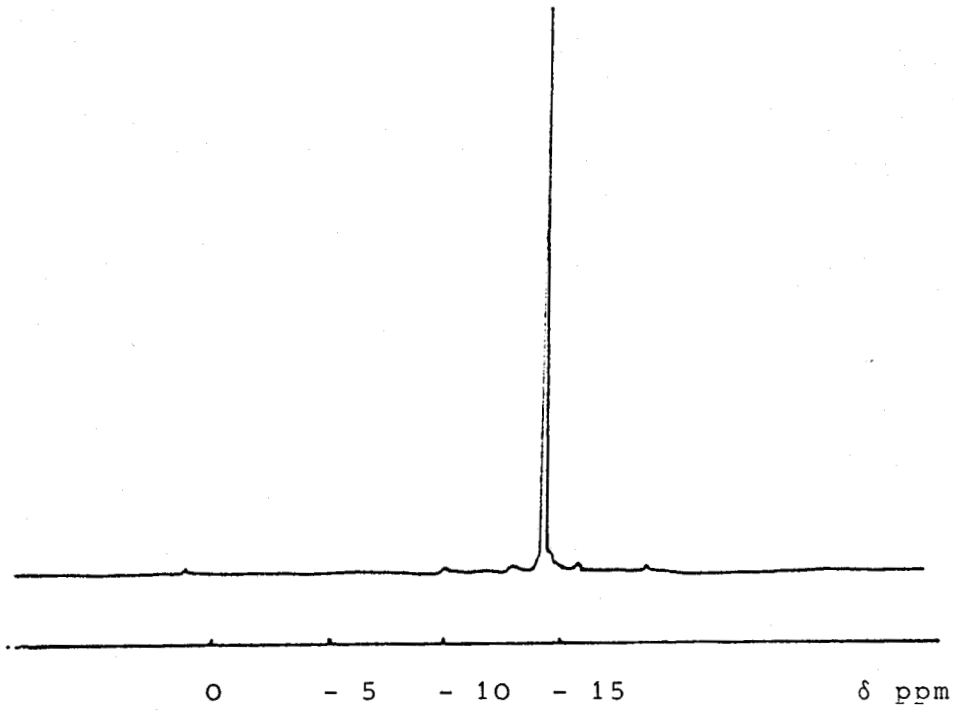


Figure 5 - Spectre RMN ^{31}P du produit de réaction $ON|N(POCl_2)_2| + NaI$

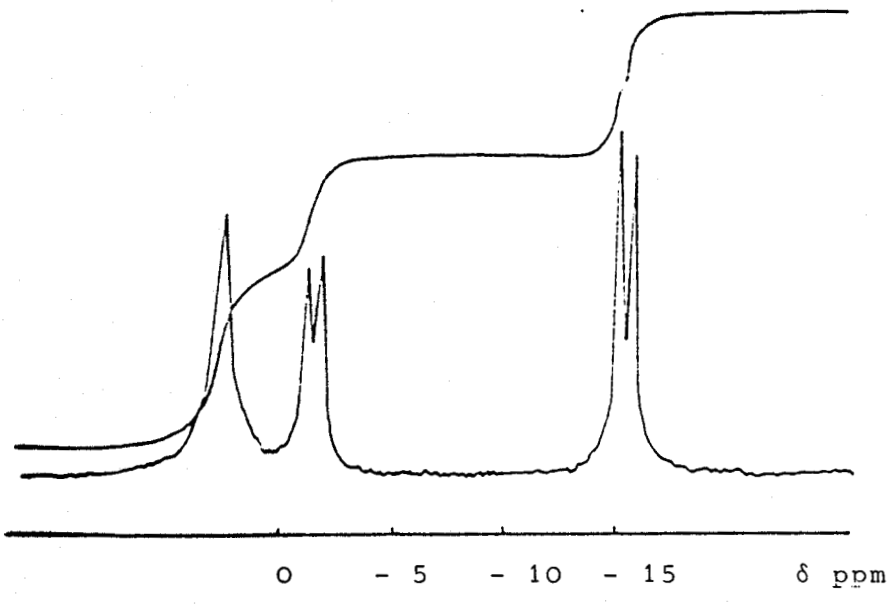


Figure 6 - Spectre RMN ^{31}P du produit de réaction $ON|N(P(O)Cl_2)_2| + PCl_5$

C - 3 - Action de PCl_5

On ajoute à une solution de (II) PCl_5 en excès, la solution se colore en brun rouge et plus particulièrement à l'interface solution/PCl_5.

Après quelques heures d'agitation le spectre RMN ^{31}P (fig. 6) de la solution indique qu'il s'est formé $POCl_3$ et P_2NOCl_5 dans un rapport 1/1 alors que (II) a totalement disparu, soit :

$$ON\left|N(POCl_2)_2\right| + PCl_5 \longrightarrow P_2NOCl_5 + POCl_3 + NOCl. \qquad (6)$$

D - *Spectroscopie Infra-Rouge*

ON $N(POCl_2)_2$ est un produit qui s'altère rapidement en se liquéfiant. Cette altération est freinée par la mise en solution et il est relativement aisé, à condition de travailler rapidement, d'en faire un spectre RMN ^{31}P.

Il est hors de question par contre de pastiller le produit avec KBr. Nous n'avons pu opérer qu'en plaçant les cristaux, qui fondent rapidement, entre les faces de AgCl et en examinant l'évolution des spectres en fonction du temps. Le temps le plus court que nous ayons pu réaliser entre le prélèvement de l'échantillon et le début de l'enregistrement a été de deux minutes, l'enregistrement lui-même durant une vingtaine de minutes.

Du fait de la fragilité thermique et de la facile hydrolyse de ON $N(POCl_2)_2$ l'interprétation des spectres devra être prudente et ceci d'autant plus que les échantillons contiennent souvent du P_2NOCl_5 résiduel

qui, s'il n'est pas génant en RMN peut interférer en IR et conduire à des erreurs.

Les résultats du tableau II montrent que l'on trouve les mêmes raies que pour Na $N(POCl_2)_2$, pour ce qui concerne les nombres d'ondes inférieurs à 1400 cm^{-1} avec toutefois deux raies nouvelles que l'on peut pointer à 970 cm^{-1} et 750 cm^{-1} et qui correspondent à des liaisons POP.

Elle peut s'interpréter par la formation de telles liaisons lors de la réaction de polycondensation. Il semble donc qu'à part cette dernière constatation l'on soit bien en présence d'un ion $\left|N\ (POCl_2)_2\right|^-$ comme pour Na $\left|N(POCl_2)_2\right|$

Cette conclusion est confirmée par le fait que dans les enregistrements faits peu de temps après les prélévements on peut pointer la raie à 2250 cm^{-1} caractéristique de NO^+.
En même temps on remarque une raie à 1840 cm^{-1} généralement attribuée à la liaison covalente NO.

La figure (7) montre l'évolution quantitative de l'intégrale de ces deux signaux en fonction du temps, le deuxième devenant plus intense et le premier au contraire diminuant assez rapidement pour disparaitre aussi. Cette évolution peut traduire une transformation de l'édifice ionique en édifice covalent par liquéfaction. Nous pensons plutôt que dans la molécule polycondensée la liaison devient covalente et que le signal correspondant disparait lorsque la molécule devient très longue.

TABLEAU II

Ce travail	BELKY [20]	
ON $N(P(O)Cl_2)_2$	Na $N(P(O)Cl_2)_2$	
IR cm^{-1}	IR cm^{-1}	Attribution
	400 m	
480 m (ep)		δ P-N-P
	495 m (ep)	
520 F		ν_s $P(O)Cl_2$
	525 F	
	560 F	
570 F		νas $P(O)Cl_2$
	590 F	
595 F		
750 F		ν_sP - O ou P-O-P
775 F large	775 F	P-N ν_s νas
	790 m (ep)	
970 large		νas P-O ou P-O-P
	1220 m F	
1230 m F		
1270 F large	1270 F large	ν_s P = O
1370 F	1380 F	ν_{as} P = N
1745		harmonique
1840		ν - NO
2110		harmonique
2250		ν NO^+

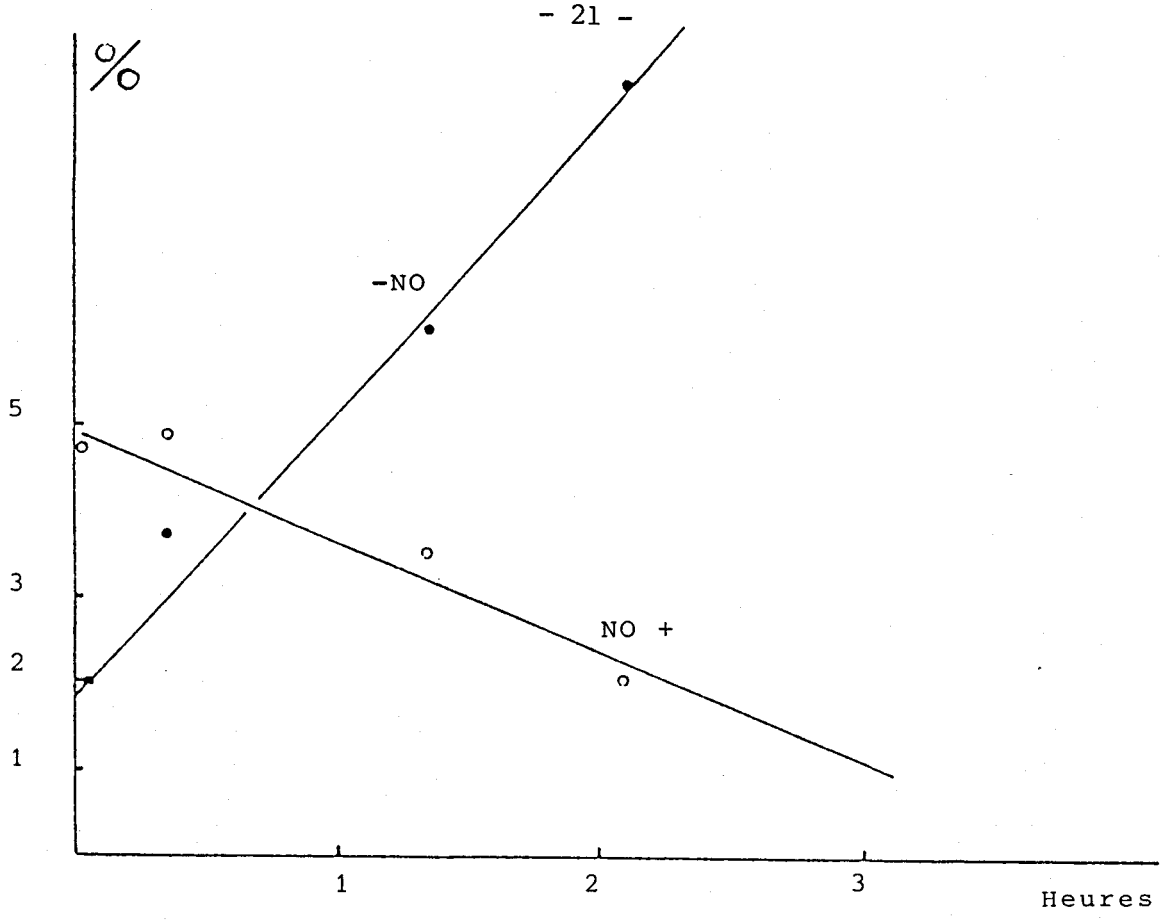


Figure 7 - Evolution de l'intégrale (en %) des raies à 2250 cm^{-1} (O) et à 1840 cm^{-1} (●) en fonction du temps

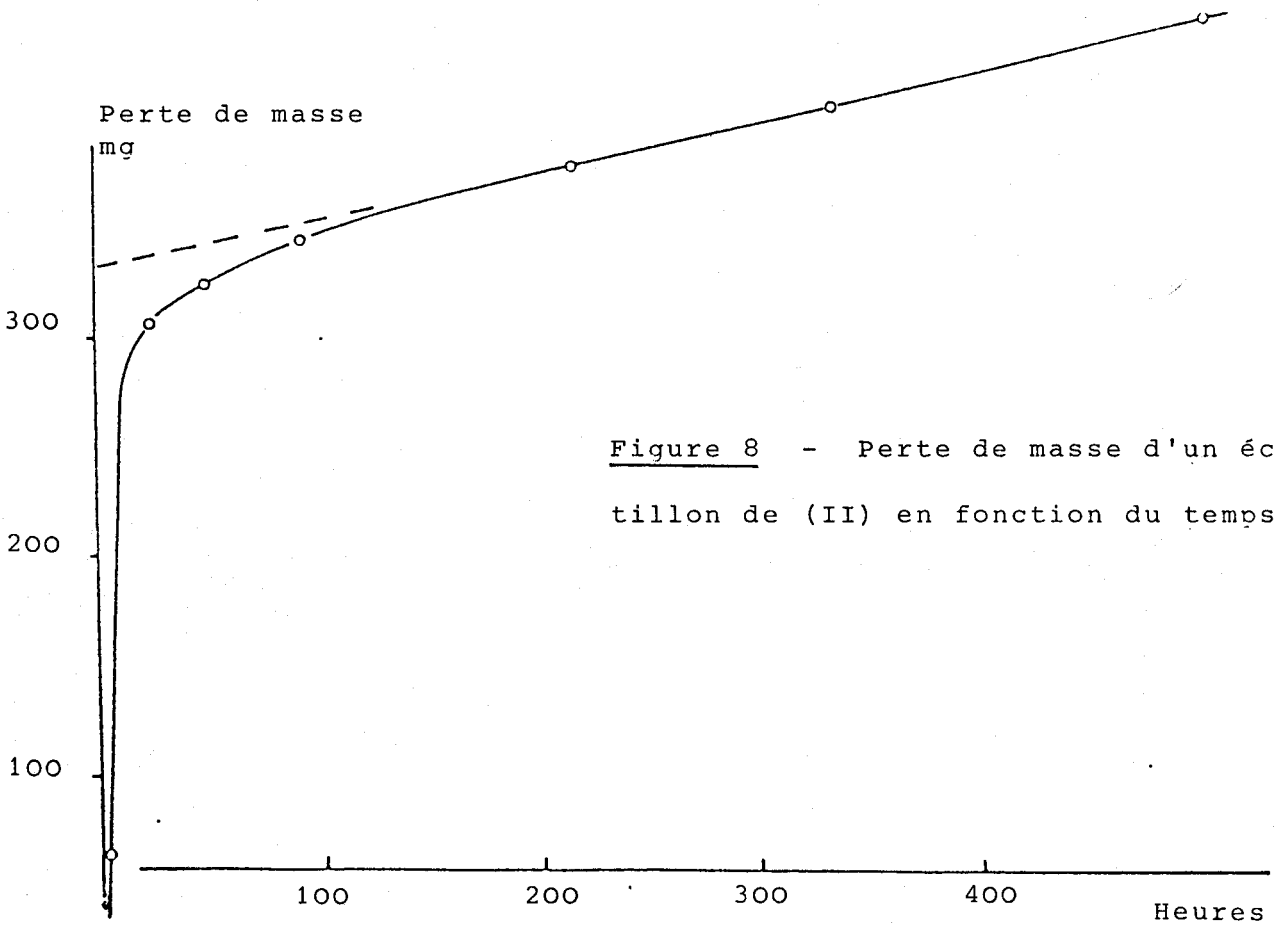


Figure 8 - Perte de masse d'un échantillon de (II) en fonction du temps

II - REACTION DE CONDENSATION SPONTANEE

$ON|N(POCl_2)_2|$ se polycondense spontanément même à des températures inférieures à 0°C, ce qui, ajouté à sa grande hygroscopicité rend les manipulations extrèmement difficiles. Pour en étudier l'évolution dans le temps le plus quantitativement possible, nous avons fait deux séries d'essais, l'une à pression atmosphérique, l'autre sous pression réduite.

Dans le premier cas, on pèse rapidement une quantité déterminée de $ON|N(POCl_2)_2|$ dans un creuset.

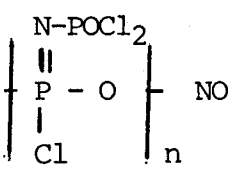
Le creuset est placé lui même dans un pèse filtre laissé ouvert dans un dessicateur entre les pesées. Celle-ci ont lieu à intervalles de temps déterminés.

La perte de masse est rapide dans les premières heures, puis devient sensiblement constante en fonction du temps. Comme le montre la figure (8) correspondant à un échantillon de 1,405 g de ON $N(POCl_2)_2$ soit $5{,}01\ 10^{-3}$ moles (*).

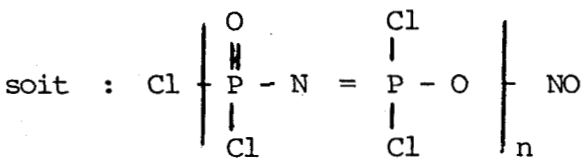
En extrapolant la partie de courbe linéaire à t = o, on obtient une perte de 330 mg ce qui correspond sensiblement à $5{,}03\ 10^{-3}$ moles de NOCl

On a donc une réaction de polycondensation avec perte de NOCl donnant :

soit :



(*) P_2NOCl_5 résiduel a été décompté.

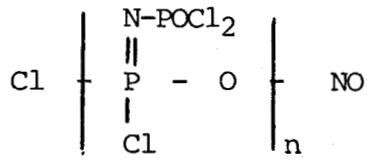
soit : 

avec un degré de condensation n élevé.

Le dosage du résidu généralement vitreux et presque incolore montre que tout le NO a été éliminé, qu'il y a en plus une légère perte de phosphore (de l'ordre de 5 %) et une perte de Cl supérieure à l'ensemble $NOCl + POCl_3$.

Nous ne pouvons qu'invoquer ici une hydrolyse inévitable, même si le contact avec l'atmosphère est de courte durée. D'ailleurs le spectre IR fait après 336 heures montre un important massif entre 2000 et 3500 cm^{-1} qui correspond à des liaisons OH.

A signaler que les raies à 525, 570, 590 cm^{-1} subsistent, ce qui semble confirmer la formulation :



Une autre série d'essais a été réalisée, sous pression réduite (1 torr), avec l'appareil de la figure (9).

L'échantillon est introduit rapidement dans le ballon A, pesé, et raccordé à l'appareil. Puis on le refroidit à - 196°C et on le vide d'air sur la rampe en même temps que B.

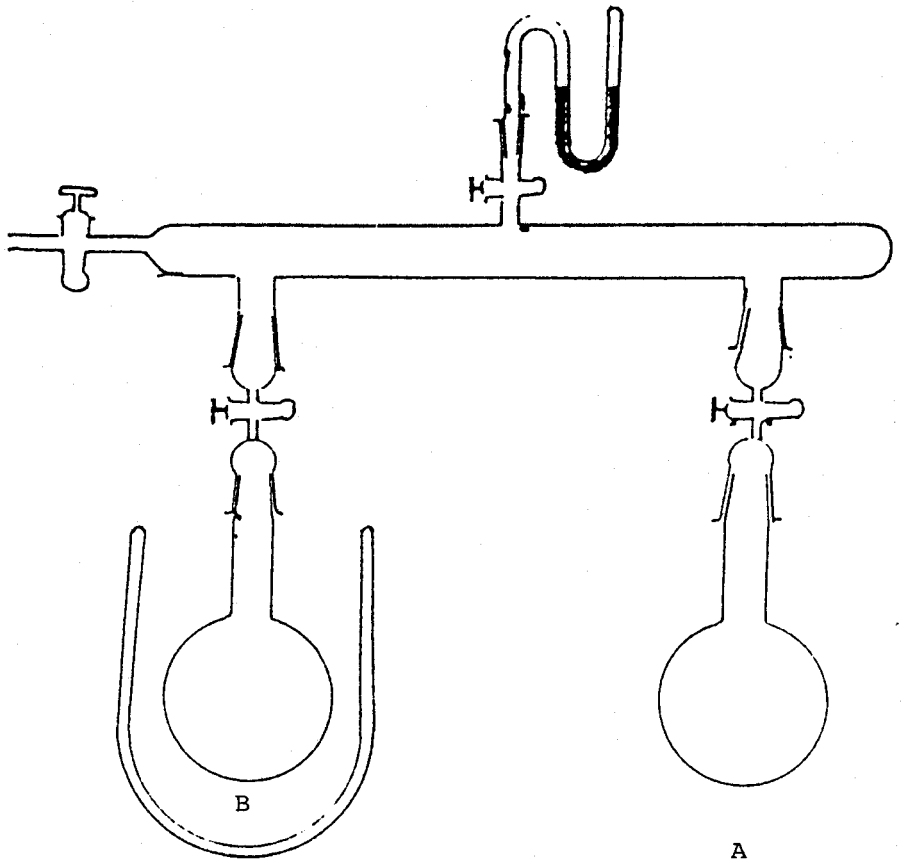


Figure 9 - Appareil pour essais de décomposition sous pression réduite

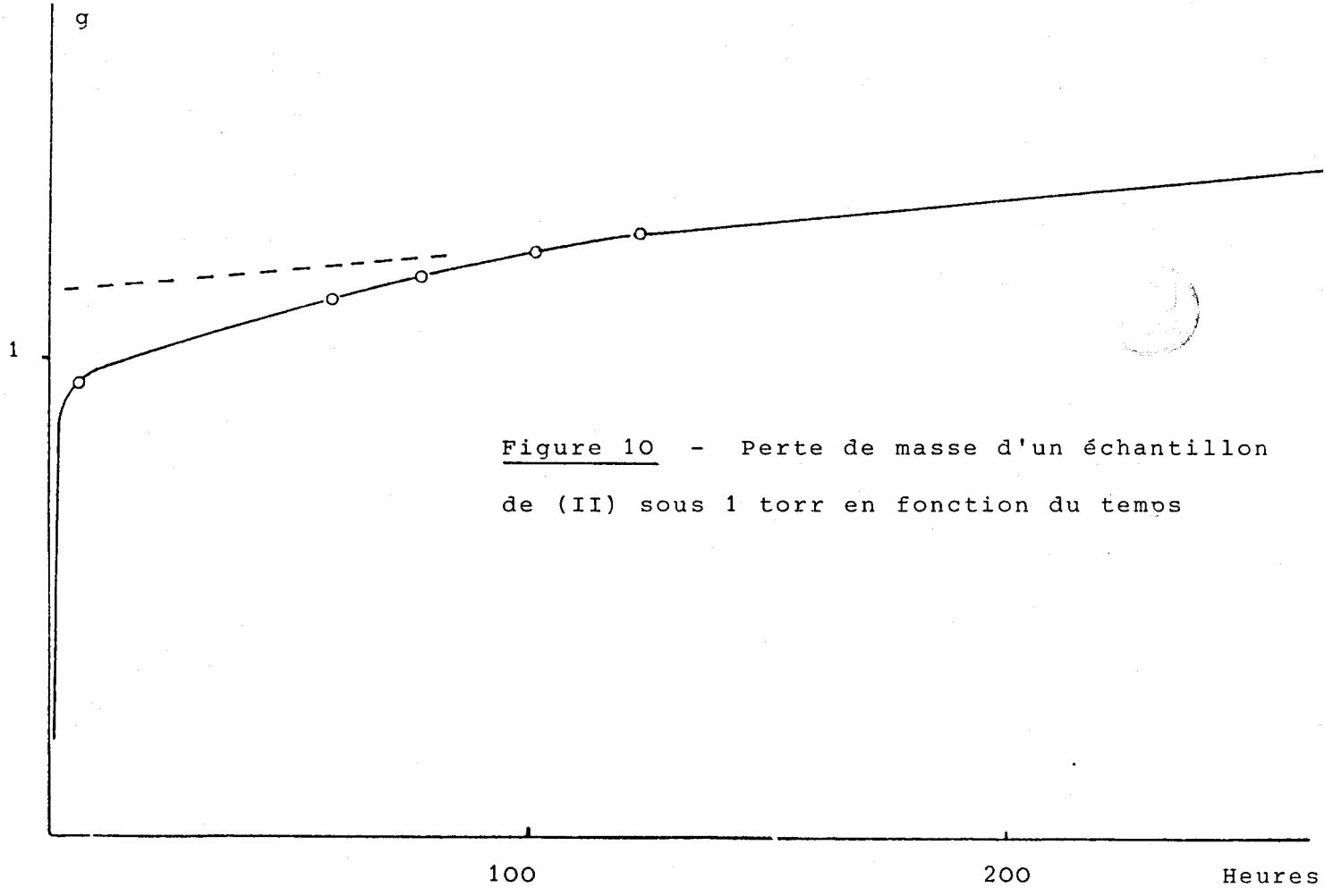


Figure 10 - Perte de masse d'un échantillon de (II) sous 1 torr en fonction du temps

A est alors ramené à température ordinaire (et éventuellement chauffé) alors que B est maintenu dans l'azote liquide. La figure (10) montre la perte de masse d'un échantillon correspondant à 4,80 g (17,14 10^{-3} moles) de ON $N(POCl_2)_2$ en fonction du temps à température ambiante.
Là encore, après une variation de masse rapide, on observe une perte linéaire qui extrapolée à t = o donne sensiblement une valeur correspondant à l'élimination de la totalité de NOCl, ici 1,150 g au lieu de
17.14 10^{-3} × 65,5 = 1,122 g.

La phase volatile recueillie au début est du NOCl pur ; vers la fin de l'essai on observe dans le piège un liquide en quantité trop faible pour être dosé. Son spectre IR révèle nettement la présence de $POCl_3$ (raies à 490, 600, 1300 cm^{-1}), mais aussi d'autres raies que nous n'avons pu identifier.

En utilisant la courbe fig. (10), on évalue la perte en $POCl_3$ à 250 mg (1,65 10^{-3} mole) alors que le dosage de P par différence entre l'échantillon initial et le résidu indique une perte de 2,37 10^{-3} mole. Cette perte, est à notre avis, le signe d'une réticulation.

Le produit résiduel est un solide vitreux plus ou moins dur, légérement teinté en jaune.

Par substitution des chlores par CF_3CH_2O, on obtient un liquide très visqueux. La détermination de la masse par GPC donne des valeurs proches de Mw = 150 000 en équivalent polystyrène.

1ère PARTIE

CHAPITRE II

REACTION DE ON $N(POCl_2)_2$ AVEC DES COMPOSES

A HALOGENE MOBILE

I - REACTION DE ON $N(POCl_2)_2$ AVEC $AlCl_3$

A - Partie expérimentale

La réaction est réalisée en dissolvant ON $N(POCl_2)_2$ et $AlCl_3$ respectivement dans le nitrométhane. Il est très difficile dans ces conditions d'éviter complètement la réaction de condensation du premier et l'hydrolyse du second si l'on veut en même temps contrôler approximativement le rapport molaire $\frac{AlCl_3}{ON\ N(POCl_2)_2}$. Ce rapport varie entre 0,3 et 3.

La solution de ON $N(POCl_2)_2$ introduite dans le réacteur R (fig. II-1) est maintenue sur la pastille de verre fritté F' et brassée par un courant d'azote sec branché en A.
Le réacteur est protégé de l'humidité atmosphérique par au moins une colonne à P_2O_5. Il en est de même de l'ampoule (a) qui contient la solution de $AlCl_3$.
Celle ci est introduite goutte à goutte dans R, il se forme immédiatement un précipité blanc alors que la solution se colore en orangé-rouge.

A la fin de la réaction, on filtre en débranchant l'azote de A et en exerçant une suppression en (R) par (B).
Après filtration le précipité est lavé au moins trois fois avec du nitrométhane anhydre, puis séché en transférant directement (R) bouché en (b) sur une rampe à vide.

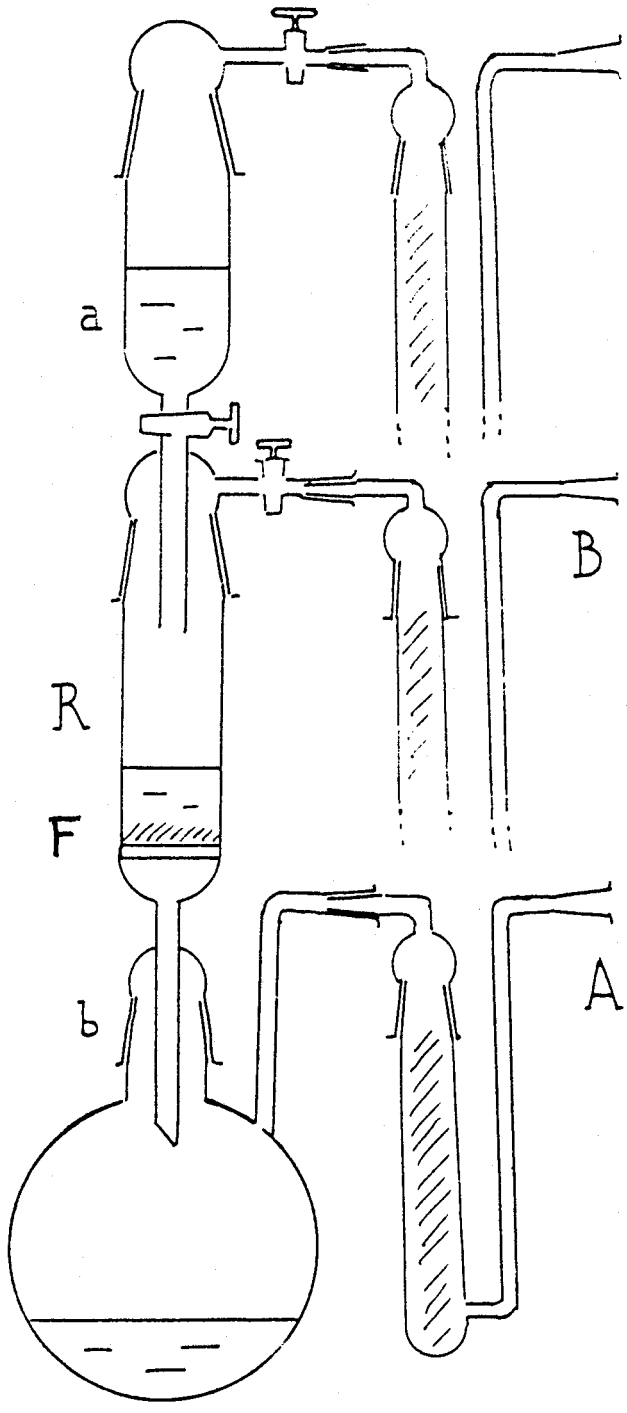


Figure II - 1 - Appareil pour la synthèse de $Al\left|N(POCl_2)_2\right|_3$

B - Caractérisation

B - 1 - Dosage et I.R.

Une moyenne sur 6 analyses donne les valeurs suivantes exprimées en millimoles par gramme de solide.

P^{+V}	N^{-III}	Cl^{-I}	Al^{+III}
7,61	3,55	14	1,30

Ces résultats sont compatibles avec la formulation $Al\left|N(POCl_2)_2\right|_3$ (IV)
En comparant les résultats analytiques aux chiffres théoriques

P^{+V}	N^{-III}	Cl^{-I}	Al^{+III}
7,72	3,86	15,44	1,29

On observe d'abord que l'azote est légèrement en défaut, ce qui est relativement courant avec notre procédé d'analyse. Que le chlore soit aussi en défaut et de façon assez notable peut s'expliquer par une inévitable hydrolyse, ce qui se traduit par une forte absorption en IR aux fréquences élevées propres aux vibrations d'élongation de OH.
Comme le montre la figure (II-2) le reste du spectre A est pratiquement superposable à celui obtenu pour $Na\,N(POCl_2)_2$ (B).

B - 2 - RMN ^{31}P et ^{27}Al

Si l'on dissout le solide dans le cyanure de benzyle, où il est très légèrement soluble, il donne en RMN ^{31}P un singulet

à δ = - 12,65 ppm. Cette valeur est très proche de celle trouvée pour Na $N(POCl_2)_2$ à la concentration 8 X 10^{-3} mol/l dans le même solvant (20)

Ce signal unique montre qu'il y a un seul type d'atomes de phosphore, ce qui est compatible avec une forme anionique $\left|N(POCl_2)_2\right|^-$.
En RMN de ^{27}Al on observe toujours pour la solution dans le cyanure de benzyle un singulet à δ = + 103 ppm par rapport à $\left[Al(H_2O)_6\right]^{3+}$.

Il s'agit donc bien d'un sel d'aluminium pouvant être formulé $Al\left|N(POCl_2)_2\right|_3$ (IV) se formant suivant :

$$AlCl_3 + 3\ ON\left|N(POCl_2)_2\right| \longrightarrow Al\left|N(POCl_2)_2\right|_3 + 3\ NOCl$$

B - 3 - Spectre de masse

Le spectre de masse du produit, obtenu par impact électronique, (fig. II-3) confirme les résultats précédents, en effet, il fait apparaître le pic moléculaire du composé (IV) à m/e 770 (0,2%) avec les satellites dûs aux amas isotopiques du chlore.

Le pic de base m/e 526 (100%) constitue un pic satellite du pic à m/e = 522 (31,7 %) correspondant au fragment $Al\left|N(P(O)Cl_2)_2\right|_2^{+}$.
Il est dû à la perte d'un groupement $N(POCl_2)_2$ (masse 248).

II - THERMOLYSE DE $Al\left|N(P(O)Cl_2)_2\right|_3$

A - *Thermolyse de $Al\left|N(P(O)Cl_2)_2\right|_3$ à pression atmosphérique*

$Al\left|N(P(O)Cl_2)_2\right|_3$ est stable jusque vers 70°C.

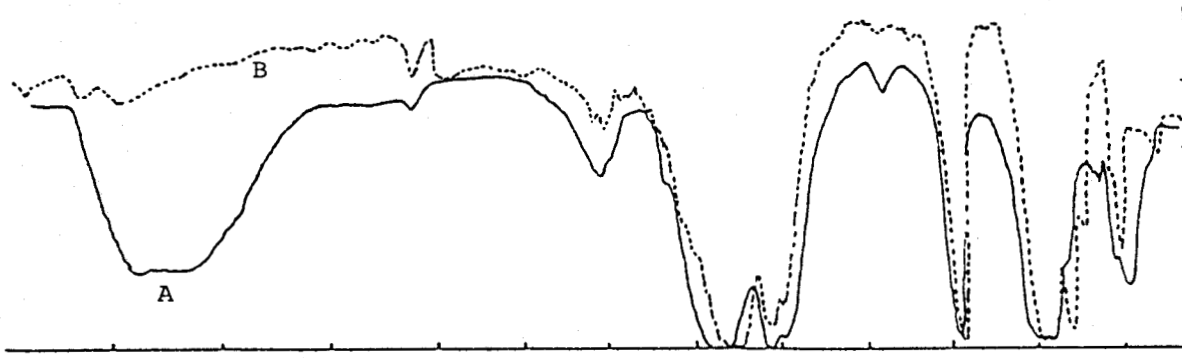


Figure II-2 - Spectre IR de $Al|N(P(O)Cl_2)_2|_3$

A = $Al|N(P(O)Cl_2)_2|_3$

B = $Na|N(P(O)Cl_2)_2|$

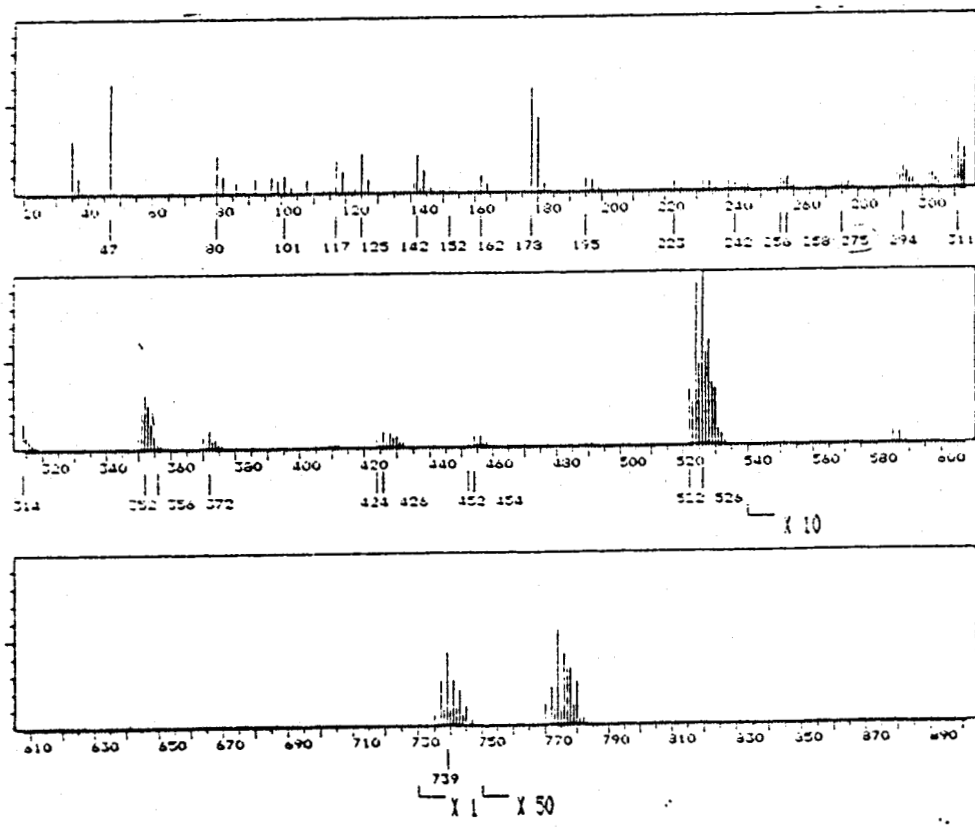


Figure II-3 - Spectre de masse de $AL|N(P(O)Cl_2)_2|_3$

Lorsqu'on enregistre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température (150°/h) à pression atmosphérique, on obtient la courbe représentée sur la (fig. II-4) qui se rapporte à une prise de 0,32 g.

En dessous de 70°C la perte très faible est due à des traces de solvant ayant servi à la préparation ; cette perte s'accentue vers 100°C mais ne devient rapide qu'au delà de 300°C, alors que dans le cas du sel de sodium $Na\ N(POCl_2)_2$ [20], la perte de masse devient importante dès 150°C.

B - Thermolyse de Al $\left|N(P(O)Cl_2)\right|_3$ sous pression réduite

Pour mieux contrôler la réaction, nous l'avons effectuée sous pression réduite dans appareil représenté sur la figure (9) (Chapitre I). La figure (II-5) représente la variation de masse en fonction du temps pour un échantillon de 1,66 g à trois températures successives : 50°C, 190° C et 260°C.

A 50°C la perte est négligeable, si l'on tient compte du solvant résiduel qui s'élimine lors de la 1ère mesure. Nous n'avons pas de certitude quant à la nature de la phase volatile qui se forme à 190°C, les quantités recueillies étant trop faibles. Par contre pour l'isotherme à 260°C nous avons nettement caractérisé $POCl_3$ par spectroscopie IR ainsi que par RMN ^{31}P.

D'autre part les dosages rapportés à la totalité de la masse initiale et à la totalité du résidu (tableau III) montrent qu'on ne perd pas d'aluminium.

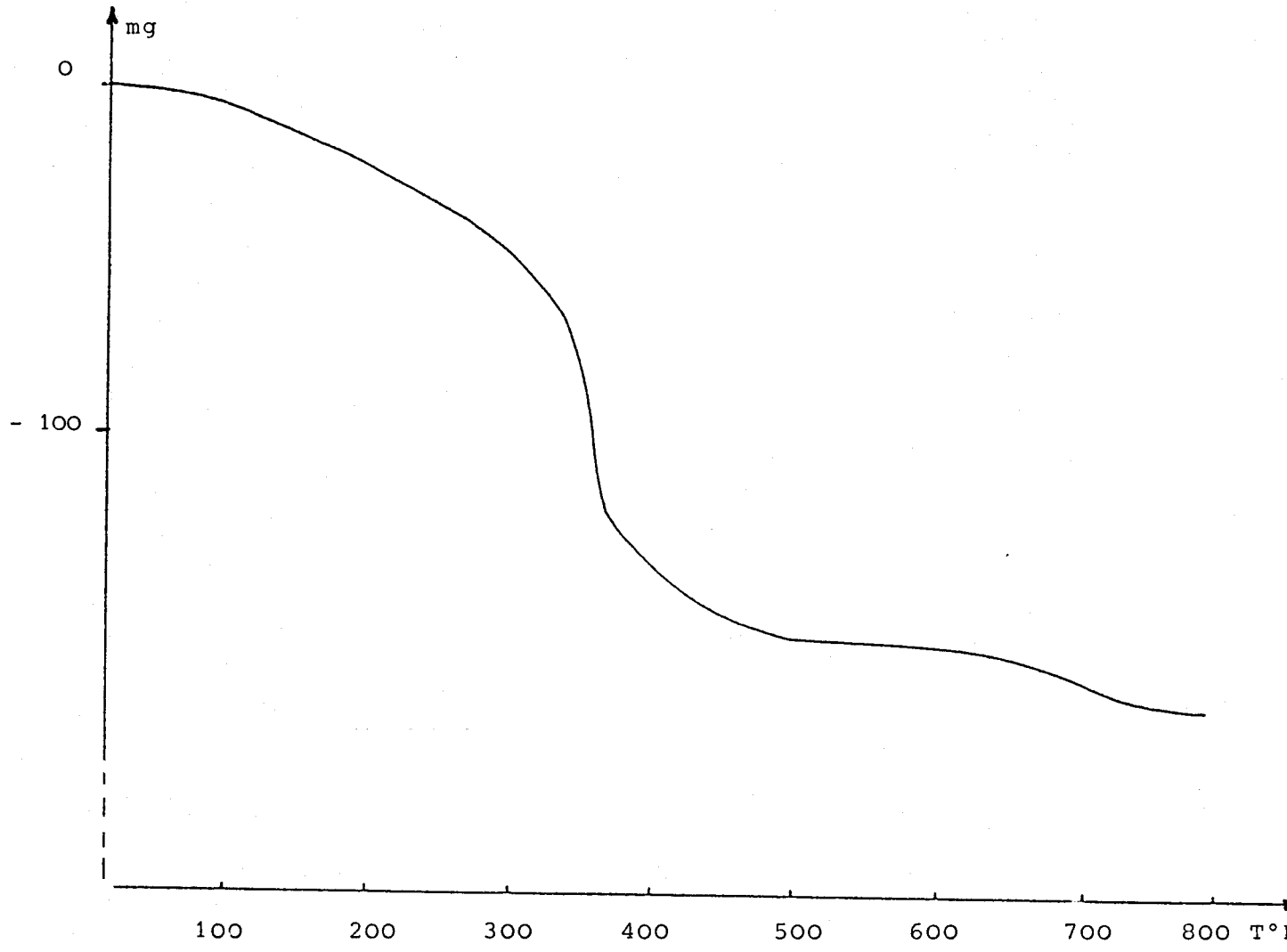


Figure II-4 - Thermolyse de $Al|N(P(O)Cl_2)_2|_3$ sous 1 atm

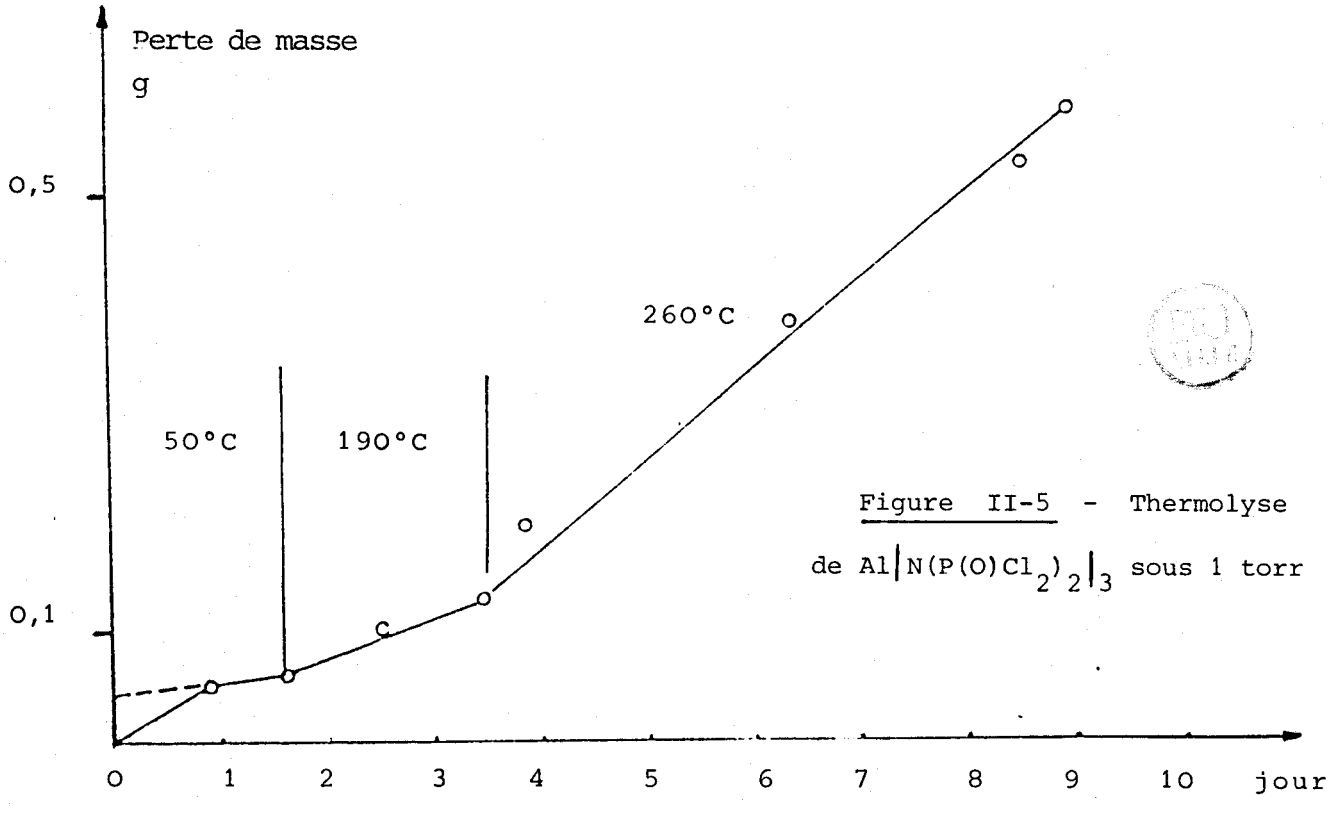


Figure II-5 - Thermolyse de $Al|N(P(O)Cl_2)_2|_3$ sous 1 torr

Moles X 10^3		P^{+V}	N^{-III}	Cl^{-I}	Al^{+III}
Masse initiale	1,6566 g	12,39	6,22	23,54	2,61
Masse finale	1,0685 g	8,58	6,2	11,28	2,74
Différence		3,81	0	12,26	0

TABLEAU III

Ils confirment par contre l'élimination de $POCl_3$. Celle ci n'explique pas, cependant, la totalité de la perte en chlore et nous pensons pouvoir attribuer l'excés de la perte à une réaction d'hydrolyse. Le spectre IR du résidu solide comporte des raies fortement élargies comme dans le cas du sel de sodium après pyrolyse.

La pyrolyse conduit donc à une réaction de polycondensation avec départ de $POCl_3$ probablement du même type que celle observée pour $Na\ N(POCl_2)_2$ et que BELKY [20] avait écrite :

$$n\left|N(POCl_2)_2\right|^- \longrightarrow (n-1)\ POCl_3 + Cl-\left|\begin{matrix}O\\ \|\\ P\\ |\\ Cl\end{matrix}\right|-N=\left|\begin{matrix}O^-\\ |\\ P\\ |\\ Cl\end{matrix}\right|_n-Cl$$

Mais la cinétique à température égale parait plus lente pour le sel d'aluminium

III - REACTION DE ON $N(POCl_2)_2$ AVEC LES HALOGENURES D'ALLYLE

La réaction d'élimination de NOCl entre ON $N(POCl_2)_2$ et un dérivé

à halogène mobile pouvait constituer un bon moyen pour greffer un substituant insaturé sur le groupement phosphazène, en utilisant un carbure éthylénique halogéné.

A partir de là, il devait être possible au moins théoriquement de polymériser la partie organique, puis de polycondenser la partie minérale ou vice-versa, de façon indépendante, donc d'obtenir des polymères mixtes modulables à volonté.

Le premier objectif, celui qui cadrait avec le présent travail était donc l'introduction dans le squelette phosphazène du groupement insaturé.

Pour des raisons de commodité de manipulation, nous avons préféré utiliser les halogènures d'allyle

Les essais ont été réalisés d'abord avec le chlorure, puis le bromure et enfin l'iodure d'allyle.
La réaction est réalisée en général en ajoutant, goutte à goutte, l'halogènure d'allyle à ON $N(POCl_2)_2$ maintenu entre - 10 et - 40°C en présence ou non de solvant. Dès le contact des réactifs, on observe un dégagement gazeux jaune brun que l'on peut caractériser comme étant NOX, et dans le cas de l'iodure d'allyle I_2 + $NO(NO_2)$.

On laisse revenir le réacteur à température ambiante, puis on transfère sur une rampe à vide pour éliminer la phase volatile. Il reste un liquide brun plus ou moins visqueux.

Dans tous les cas, on trouve dans le spectre RMN ^{31}P un singulet dont le déplacement chimique varie entre $\delta = -2$ et $\delta = -6$ ppm suivant le milieu. Ce singulet reste inchangé par couplage avec le proton. Il représente, en général, entre 65 et 70 % des atomes de Phosphore. Corrélativement, dans le spectre du proton on trouve un signal à 14 ppm correspondant à un proton acide et qui représente de l'ordre de 20 % des protons. Les caractéristiques de ces deux signaux permettent d'affirmer qu'il s'agit de $HN(POCl_2)_2$ qui est donc le composé majoritaire du résidu.

Dans l'un des cas où nous avons opéré dans le nitrométhane, nous avons pu isoler ce produit majoritaire par séparation fractionnée. Il est cristallisé, hygroscopique, fusible immédiatement au dessus de la température ambiante et donne en RMN ^{31}P un singulet vers $\delta = -2$ ppm, non affecté par couplage hétéronucléaire Phosphore - proton. Son spectre IR (B) (fig. II-6) est pratiquement superposable à celui de $HN(POCl_2)_2$ (A) préparé suivant les indications de RIESEL [10].

Dans le cas du chlorure d'allyle on ne peut identifier de façon certaine un autre signal ou un groupe de signaux. Ceux-ci sont faibles et rapprochés, ne permettant pas une intégration par paliers. Probablement forme-t-on des oligomères, mais nous n'avons pu les identifier.

Dans le cas du bromure d'allyle on peut distinguer, en plus du signal de $HN(POCl_2)_2$, un singulet à $\delta \simeq +8,5$ ppm correspondant à environ 6 % des atomes de Phosphore. Ce singulet se transforme par couplage avec le proton en un triplet avec $J = 18,5$ Hz. On trouve, d'autre part, deux doublets respectivement à $\delta = +0,8$ et $\delta = -10$ ppm $J = 40$ Hz.

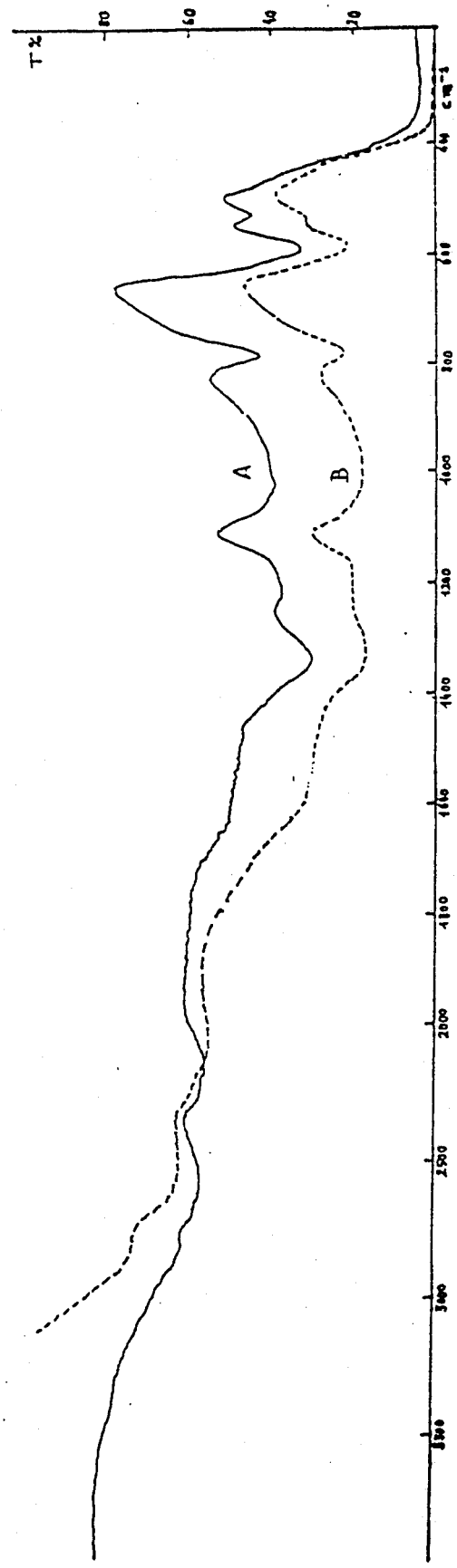
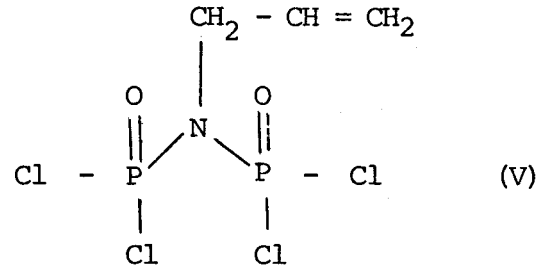


Figure II-6 - A : $HN(P(O)Cl_2)_2$ préparé suivant la méthode de RIESEL

B : solide obtenu par cristallisation fractionnée dans la réaction chlorure d'allyle + $ON|N(P(O)Cl_2)_2|$

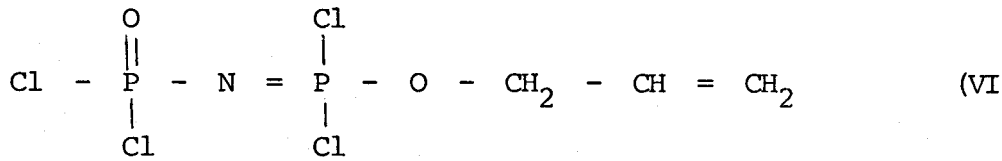
Le premier (δ = + 0,8 ppm) donne par couplage avec le proton deux triplets avec J = 10 Hz. Les deux doublets représentent de l'ordre de 7 % des atomes de Phosphore.

Si l'on ajoute dans le bilan le P_2NOCl_5 restant, on identifie ainsi près de 90 % des atomes de phosphore. Le signal à δ = + 8,5 ppm est représentatif du dérivé monosubstitué sur l'azote de formule :



(V)

Les deux doublets à δ = + 0,8 et δ = - 10 ppm ont été attribués au dérivé monosubstitué sur l'oxygène :



(VI)

La justification de ces attributions sera donnée plus loin (chapitre III).

Lorsqu'on ajoute de l'iodure d'allyle à $ON\left|N(POCl_2)_2\right|$ en solution à - 10°C, on observe un dégagement gazeux qui présente en IR toutes les raies de NO_2, en même temps que la formation d'iode.

Le spectre RMN ^{31}P de la solution laisse apparaître essentiellement deux doublets à δ = - 1 et δ = - 14 ppm J = 21,6 Hz que nous attribuons à P_2NOCl_5 restant (8,5 % des atomes de P) et deux singulets l'un à δ = + 8 ppm (13 %) l'autre à δ = - 6,9 ppm (68 %).

Par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton, le premier donne un triplet avec J = 18,5 Hz, alors que le deuxième reste inchangé.
Les 10 % restants n'ont pas été identifiés.

L'importance du signal à δ = + 8 ppm a tendance à croître lorsque la température s'abaisse.

Le singulet à δ = - 6,9 ppm est encore dû à $HN(POCl_2)_2$, ce qui est confirmé par le signal à δ = 14 ppm dans le spectre du proton.
Le singulet à δ = + 8 ppm peut encore être attribué au composé (V), par contre on ne distingue pas ici le composé (VI).

Remarque

Dans l'un des essais, le produit visqueux obtenu après évaporation du nitrométhane et qui contient encore de l'iode, a été ajouté goutte à goutte à du tétrachlorure de carbone fortement agité.
On obtient une solution violette (Iode) (dont le spectre RMN ^{31}P met en évidence les deux signaux correspondant respectivement à V (31 % des atomes de Phosphore) et $HN(POCl_2)_2$ (69%)) et un solide brun.
Après extraction par Soxleth et séchage, ce solide est recueilli sous forme de poudre ténue.
L'analyse de ce solide après attaque acide donne un rapport N/P = 0,5, ce qui implique que le squelette phosphazène (ou phosphazane) subsiste, mais un rapport Cl/P à peine supérieur à 1 (ce qui peut être dû à l'hydrolyse).
Mais surtout le bilan pondéral montre que environ 30 % en masse ne sont pas dosés et correspondent, vraisemblablement, à un reste organique dont on peut penser qu'il est sous forme oligomère.

2ème PARTIE

CHAPITRE III

REACTION DE P_2NOCl_5 avec :

I - PROPENOLATE DE SODIUM $NaO - CH_2 - CH = CH_2$

- ALLYLOXYTRIMETHYLSILANE $(CH_3)_3 Si - O - CH_2 - CH = CH_2$

II - ALLYLPHENOL $CH_2 - CH = CH_2$

- ALLYLAMINE $NH_2 - CH_2 - CH = CH_2$

III - CHLOROETHOXYTRIMETHYLSILANE $(CH_3)_3 Si - O - CH_2 - CH_2 - Cl$

Nous avons vu, dans le deuxième chapitre de la première partie de ce mémoire, que par action des Halogènures d'allyle sur $ON\,N(POCl_2)_2$ il était possible d'obtenir une molécule mixte comportant un squelette phosphazène ou phosphazane et un substituant allylique, ce qui était l'un des principaux buts de ce travail.

Mais on a montré que la réaction avait un rendement faible, qu'elle conduisait principalement à la formation parasite de $HN\,(POCl_2)_2$ et que de plus sa réalisation était très délicate, en raison de la fragilité de $ON|N(POCl_2)_2|$

C'est pourquoi, nous avons cherché des moyens d'accès à des dérivés allyliques, entre autres les composés (V) et (VI), utilisant P_2NOCl_5 comme réactif de départ au lieu de $ON|N(POCl_2)_2|$. Ce faisant, nous avons perdu du point de vue de la réactivité, mais gagné sur le terrain de la stabilité et de la facilité de manipulation.

L'un des chlores du groupement phosphazène $N = PCl_3$ dans P_2NOCl_5 étant plus réactif que les autres, il suffisait donc de choisir un antagoniste réagissant facilement avec ce chlore.

D'après les travaux antérieurs, il paraissait relativement aisé de faire réagir des alcools [27,28,29], des phénols [4], des amines [4,5] ou encore des molécules comprenant le groupement triméthylsilane.

Cela nous a naturellement conduit à étudier les réactions de P_2NOCl_5 avec le propénolate de Sodium, l'allyloxytriméthylsilane,

l'allylphénol, l'allylamine et enfin pour des raisons que nous expliquerons plus ploin le chloroéthoxytriméthylsilane.

Les alcools (ou les phénols) et les amines réagissent plus facilement que les alkoxytriméthylsilanes [28]. Pour obtenir des produits monosubstitués nous avons donc travaillé,dans les premiers cas, avec un excès de P_2NOCl_5, soit 2 moles de P_2NOCl_5 pour 1 mole d'alcool, de phénol ou d'amine. Dans le cas des alkoxytriméthylsilanes le rapport molaire utilisé était de 1.

Quel que soit ce rapport, les opérations sont conduites de la façon suivante :

P_2NOCl_5 est dissout dans le benzène anhydre, puis introduit dans un ballon à 3 tubulures. Par ailleurs, on prépare une solution benzénique du réactif antagoniste en y ajoutant, le cas échéant, (cas de l'allylphénol et de l'allylamine) de la triéthylamine. La solution est introduite dans une ampoule. Ces opérations préliminaires sont effectuées en boite sèche.

Puis on monte l'ampoule sur le ballon contenant la solution de P_2NOCl_5 parcouru par un courant d'azote sec (fig. III-1).

Le réactif est alors introduit goutte à goutte sous agitation magnétique, la température du ballon étant maintenue entre 0 et + 5°C (sauf pour l'allyloxytriméthylsilane et le chloroéthoxytriméthylsilane).

Cette opération dure au maximum deux heures. Puis le mélange est ramené à la température ambiante, à laquelle on laisse la réaction se poursuivre pendant 24 heures.

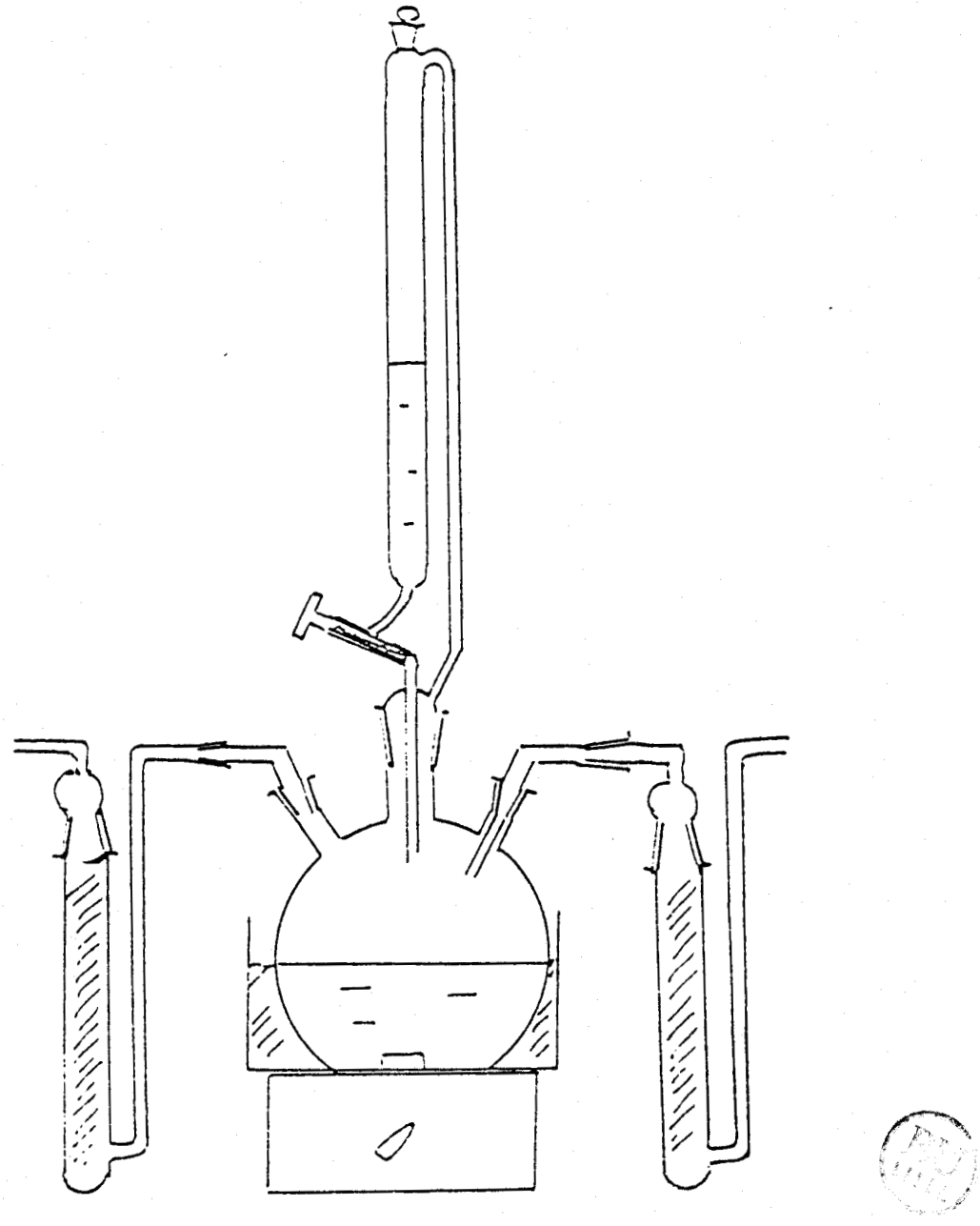


Figure III-1 - Montage utilisé pour les synthèses du chapitre III

Le cas échéant, le chlorhydrate de triéthylamine formé est filtré, et le solvant évaporé sous pression réduite (10^{-1} mm Hg). On obtient finalement un liquide plus ou moins visqueux.

- I -

REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC LE PROPENOLATE DE SODIUM ET L'ALLYLOXYTRIMETHYLSILANE

A - Réaction de P_2NOCl_5 avec le propénolate de sodium et l'allyloxy-triméthylsilane à la température ambiante.

Les réactions sont conduites selon le mode opératoire décrit précédemment.

Après élimination par filtration de la phase solide formée (NaCl , dans le cas du propénolate de sodium) et élimination du benzène sous pression réduite dans les deux cas, le liquide résiduel brun, visqueux est analysé par RMN ^{31}P, ^{1}H et ^{13}C.

Dans les deux cas, les spectres sont qualitativement les mêmes, à quelques légères différences près, au niveau des déplacements chimiqu et des constantes de couplage dans les spectres ^{31}P, ce qui n'est pas étonnant, compte tenu de la remarque que nous avons faite dans l'introduction générale.

Nous indiquons ci-dessous les valeurs moyennes obtenues pour les deux essais, les valeurs expérimentales étant reportées dans le tableau (IV).

A - 1 - RMN ^{31}P

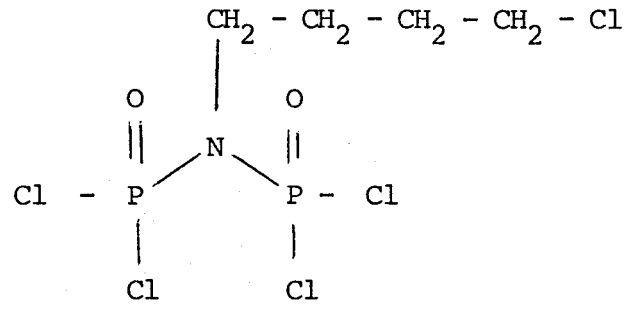
Le spectre découplé (fig. III-2) comprend deux doublets et deux singulets. Les deux doublets à $\delta = -1$ et $\delta = -13$ ppm ($J = 20$ Hz) sont attribuables à P_2NOCl_5 restant. Le singulet à $\delta = -6,8$ ppm qui n'est pas affecté par le couplage hétéronucléaire phosphore-proton est dû à $HN(P(O)Cl_2)_2$ dont la présence est confirmée par le spectre ^{1}H. Enfin le 2ème singulet à $\delta = +8,3$ ppm qui représente dans les deux cas

Réactif	RMN	$Cl_3P_A = N - P_B(O)Cl_2$	$HN(POCl_2)_2$	$CH_2 = CH - CH_2N(P(O)Cl_2)_2$
$CH_2 = CH - CH_2 - O\,Na$	^{31}P	$\delta P = -1$ ppm $J = 21$ Hz $\delta P_B = -12,8$ ppm 54 % P	$\delta = -6,5$ ppm 45 % P	$\delta = +8,5$ ppm $^3J_{PNCH} = 18,5$ Hz 9 % P
	^1H	-	$\delta = 14$ ppm	$\delta H_\beta = 5,7$ ppm $\delta H_\gamma = 5,2$ ppm $\delta H_\alpha = 4$ ppm $^3J_{PNCH} = 18,5$ Hz
	^{13}C	-	-	$\delta C_\beta = 132$ ppm $J_{C_\beta H} = 160$ Hz $\delta C_\gamma = 122,7$ ppm $J_{C_\gamma H} = 160$ Hz $\delta C_\alpha = 54$ ppm $J_{C_\alpha H} = 149$ Hz
$CH_2 = CH - CH_2 - O\,Si(Me)_3$	^{31}P	$\delta P_A = -1$ ppm $J = 19,8$ Hz $\delta P_B = -14$ ppm 31 % P	$\delta = -7,1$ ppm 60 % P	$\delta = +8$ ppm $^3J_{PNCH} = 18,5$ Hz 9 % P
	^1H	-	$\delta = 13,4$ ppm	$\delta H_\beta = 5,7$ ppm $\delta H_\gamma = 5,1$ ppm $\delta H_\alpha = 4$ ppm $^3J_{PNCH} = 18,5$ Hz
	^{13}C	-	-	$\delta C_\beta = 132$ ppm $\delta C_\gamma = 122,7$ ppm $\delta C_\alpha = 54,5$ ppm

TABLEAU IV

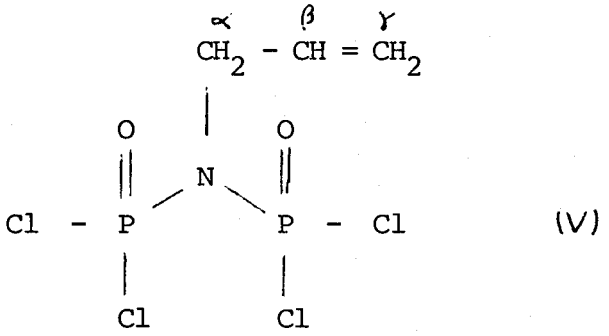
environ 9 % des atomes de Phosphore, se transforme, par couplage avec les protons, en un triplet de constante J = 18,5 Hz

En se basant sur les résultats obtenus par ABOUCHAKRA et coll [30] pour le composé :



soit δ = + 8,2 ppm et $^{3}J_{P(NC)H}$ = 18,5 Hz

On peut l'attribuer au composé (V) :



(V)

avec δ = + 8,3 ppm et $^{3}J_{P(NC)H}$ = 18,5 Hz

A - 2 - <u>RMN ^{1}H</u>

Le spectre du proton (fig. III-3) confirme les attributions précédentes. En effet, il comprend en plus d'un singulet à δ = 13,7 ppm trois groupes de signaux centrés respectivement sur δ = 5,7, δ = 5,1 et δ = 4 ppm.

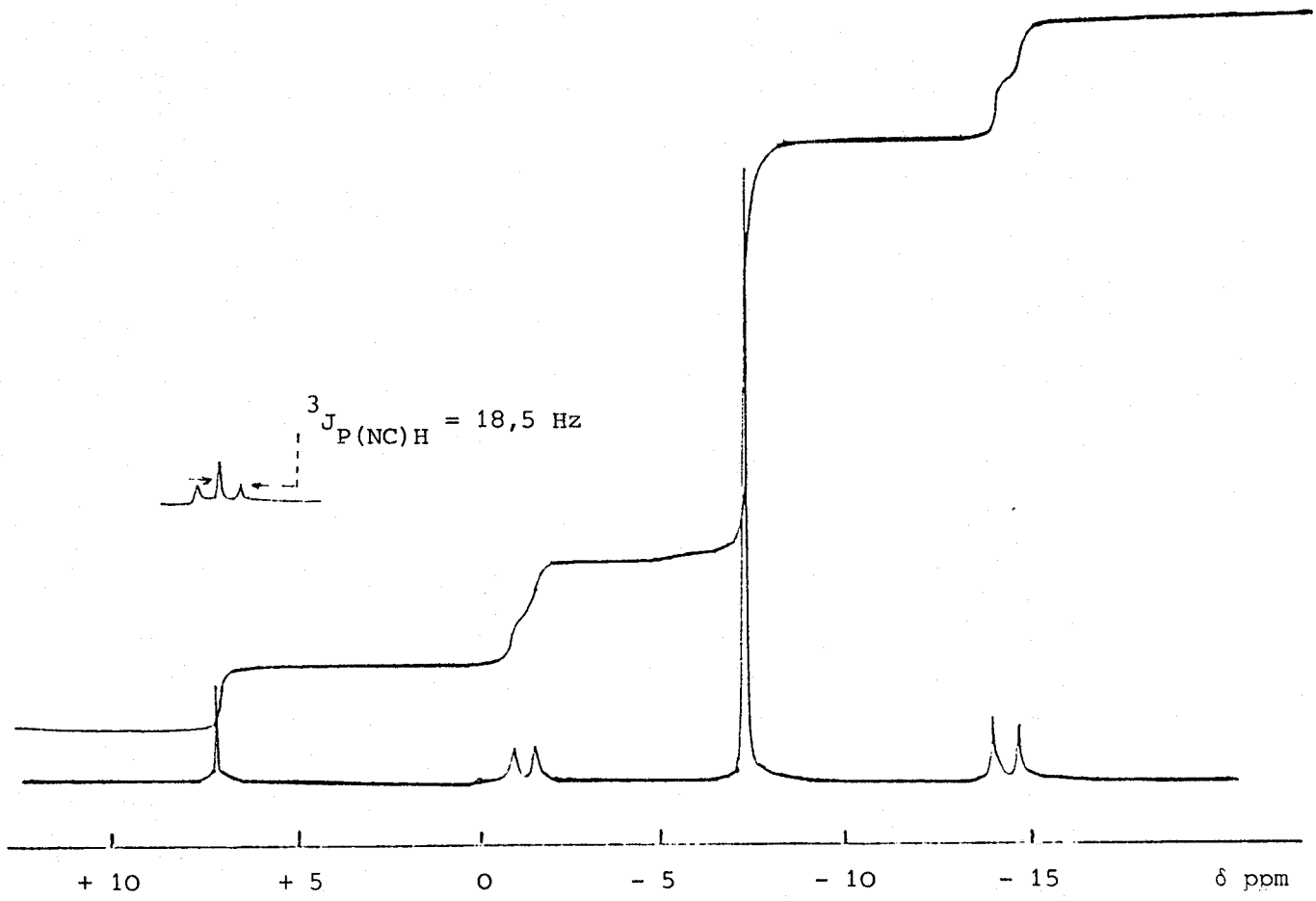


Figure III-2 - RMN ^{31}P - $\left\{\begin{matrix} P_2NOCl_5 + NaOCH_2CHCH_2 \\ P_2NOCl_5 + (CH_3)_3\ SiOCH_2CHCH_2 \end{matrix}\right\}$ à θ ambiante

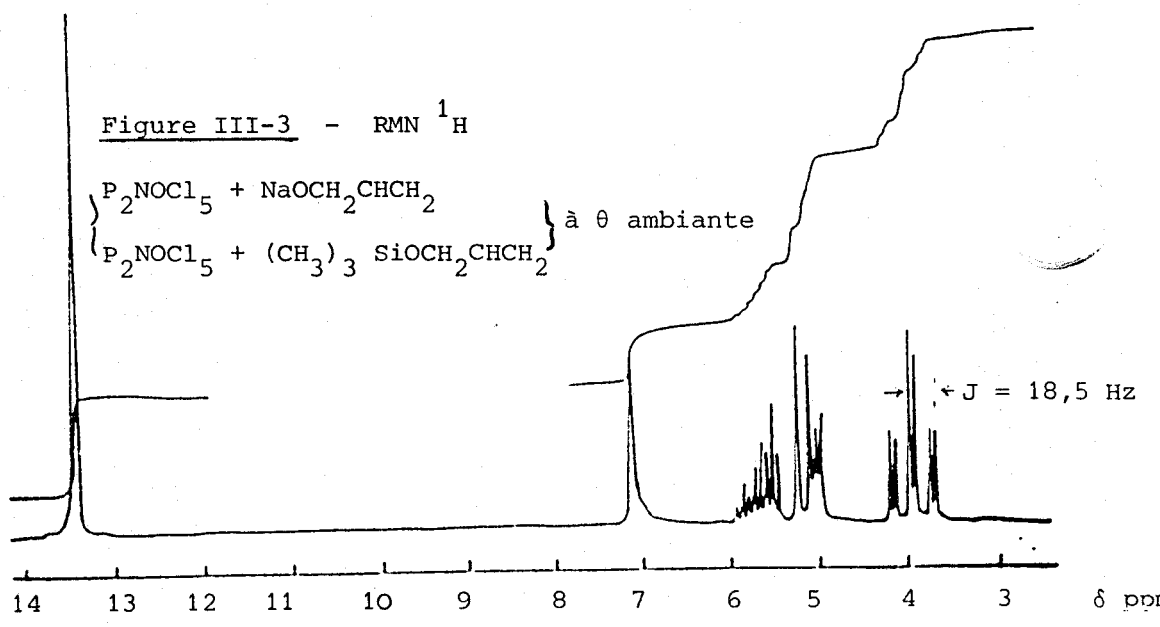


Figure III-3 - RMN ^1H

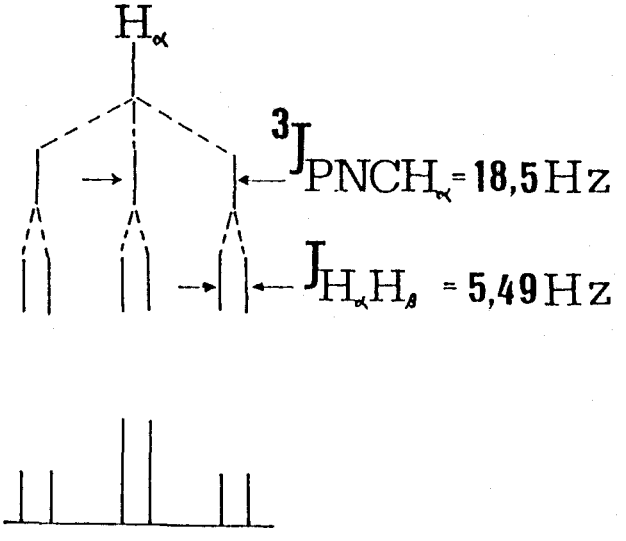
$\left\{\begin{matrix} P_2NOCl_5 + NaOCH_2CHCH_2 \\ P_2NOCl_5 + (CH_3)_3\ SiOCH_2CHCH_2 \end{matrix}\right\}$ à θ ambiante

L'intégration de ces derniers montre qu'ils sont dans un rapport 1, 2, 2 respectivement.

Le singulet à δ = 13,7 ppm correspond au proton acide de $HN(POCl_2)_2$.

Les signaux à δ = 5,7 et δ = 5,1 ppm se retrouvent dans le spectre de l'alcool allylique (voir annexe p) et correspondent au groupement CH_2 = CH-.

Le signal à δ = 4 ppm est affecté par le couplage avec le Phosphore. En accord avec le spectre théorique de la figure (III-4), il apparaît là sous forme d'un triplet de doublets, avec une constante de couplage $^3J_{P(NC)H}$ = 18,5 Hz, valeur déjà trouvée dans le spectre ^{31}P.



Dans le spectre PMN ^{31}P du résidu de la réaction (I) + $NaOCH_2$ - CH = CH_2, trois signaux de faible intensité centrés sur δ = 3,3, δ = 1,85 et δ = 1 ppm n'ont pu être identifiés.

A - 3 - RMN ^{13}C

Le spectre RMN ^{13}C (fig. III-5) comprend 3 signaux. Le premier à δ = 132 ppm qui se transforme en un doublet par couplage avec le proton J_{CH} = 160 Hz peut être attribué à C_β . Le second à δ = 122,8 ppm donne par couplage un triplet J_{CH} = 160 Hz, il est représentatif de C_γ Enfin, le troisième à δ = 54,4 ppm attribué à C_α , se transforme dans les mêmes conditions en un triplet dont la constante est J_{CH} = 149 Hz.

Tous ces résultats sont en accord avec la formulation proposée pour le composé (V).

L'espèce majoritaire ne contient pas de Carbone. Les spectres RMN ^{31}P et ^{1}H indiquent qu'il s'agit du di(dichlorophosphoryle)imide $HN(POCl_2)_2$, ce que nous avons confirmé de trois manières :

1) L'intensification du signal à δ = - 6,8 ppm (RMN ^{31}P) par ajout de $HN(POCl_2)_2$.

2) Le déplacement de ce signal vers les valeurs négatives par addition de $N(C_2H_5)_3$.

3) Sa transformation quantitative par PCl_5 selon la réaction

$$HN(POCl_2)_2 + PCl_5 \longrightarrow HCl + POCl_3 + P_2NOCl_5$$

dans les conditions indiquées par RIESEL et Coll. [31].

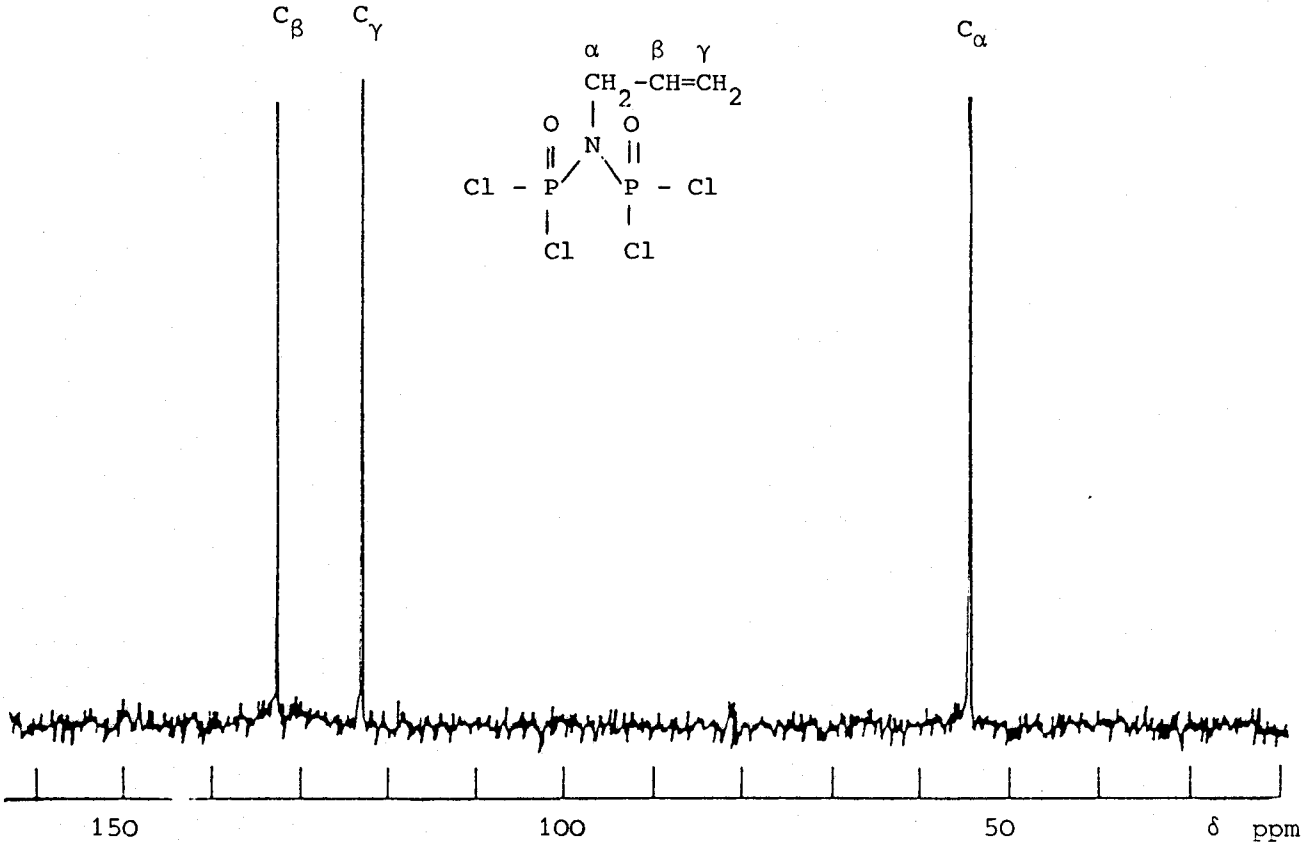


Figure III-5 - RMN ^{13}C { P_2NOCl_5 + $NaOCH_2CHCH_2$; P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3SiOCH_2CHCH_2$ } à θ ambiante

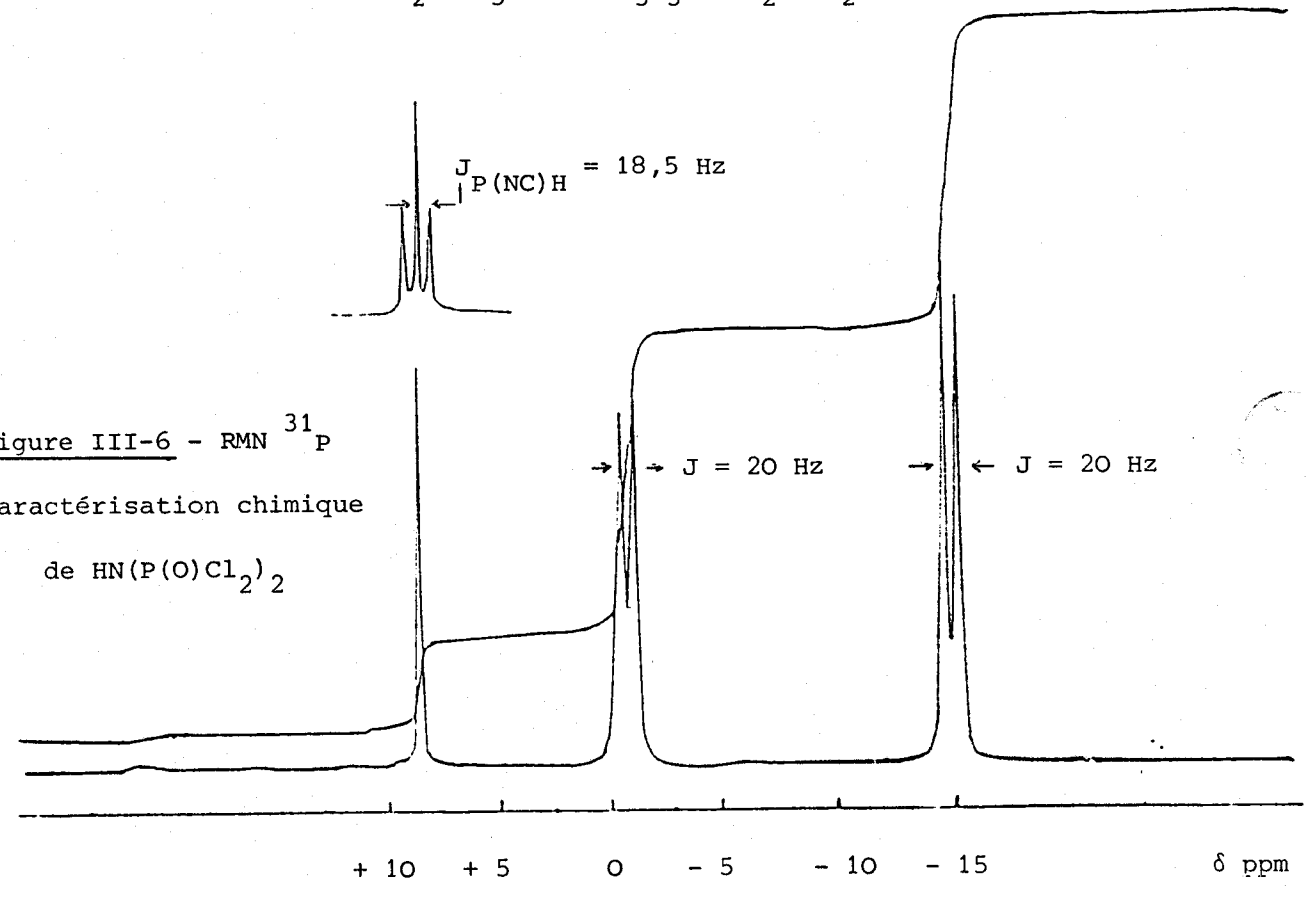


Figure III-6 - RMN ^{31}P

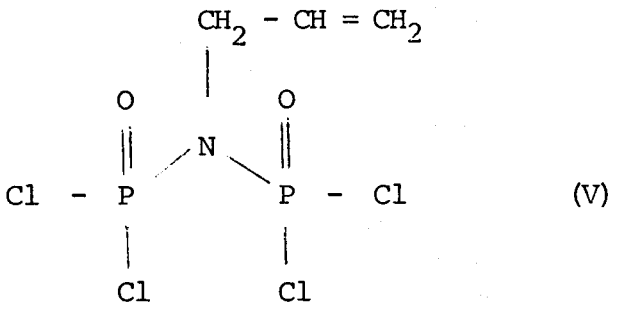
Caractérisation chimique

de $HN(P(O)Cl_2)_2$

En effet, après élimination sous pression réduite de HCl et $POCl_3$, on ne caractérise plus que P_2NOCl_5 et l'espèce (V) (fig. III-6).

A - 4 - Conclusion

Les réactions de P_2NOCl_5 avec $NaOCH_2 - CH = CH_2$ d'une part, et l'allyloxytriméthylsilane d'autre part, conduisent donc , comme dans le cas de celles de $ON|N\ (POCl_2)_2|$ avec X $CH_2 - CH = CH_2$ (X = Br, I) à (V) :



(V)

Mais là aussi le rendement est faible et la plus grande partie du Phosphore se retrouve sous la forme de $HN(POCl_2)_2$.
Nous avons donc cherché à expliquer cette réaction parasite et à élucider son mécanisme.

Cela fait l'objet du paragraphe suivant.

B - Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allyloxytriméthylsilane à basse température dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2)

Les essais ont été faits avec des rapports molaires :
$R = P_2NOCl_5 / (CH_3)_3Si-O-CH_2-CH=CH_2 = 1$ à $\theta = -13°C$. Ils ont duré 6 jours.

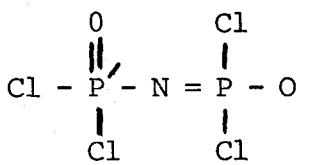
Après évaporation du solvant à - 20°C sous pression réduite (1 mm Hg), il reste un liquide légèrement coloré en brun, qui se conserve relativement bien au congélateur à - 36°C. C'est sur ce liquide qu'ont porté les examens. Ceux-ci ont consisté essentiellement à étudier par RMN de ^{31}P et de ^{13}C l'évolution des produits de la réaction en fonction du temps

B - 1 - RMN ^{31}P

L'échantillon prélevé à - 36° C (en boite séche) est additionné d'une petite quantité de $CDCl_3$, puis analysé aussitôt en RMN ^{31}P.

L'évolution est suivie par une série d'enregistrements à des intervalles de temps compris entre 6 et 10 minutes.
Le premier spectre (fig. III- 7) est réalisé 5 minutes après le prélevement. Il est caractérisé, à part les deux doublets de P_2NOCl_5 non transformé (δ = - 1 et δ = - 12,9 ppm J = 21,3 Hz), par la présence de deux doublets à δ = + 1,76 et δ = - 11,68 ppm avec une constante de couplage J = 38 Hz et deux singulets à δ = + 9,3 et δ = -10.61 ppm. Ce dernier est dû à $\left|N(POCl_2)_2\right|^-$.
Par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton (effectué sur un autre prélévement), le doublet à δ= - 11,68 ppm et le singulet à δ = - 10,61 ppm restent inchangés, par contre, le doublet à δ = + 1,76 ppm se transforme en deux triplets, avec une constante de couplage J = 12,5 Hz, et le singulet à δ = + 9,3 ppm en un triplet avec J = 18,5 Hz.
Si ce dernier est attribuable au phosphore de la forme phosphazane (V) les deux doublets ne peuvent être attribués qu'aux deux phosphores de la forme phosphazène, puisque RIESEL et Coll. [28] indiquent pour le

dérivé $(RO)Cl_2\ P = N\text{-}P'(O)Cl_2$ où $R = C_2H_5$ des déplacements chimiques $\delta\ P = +\ 1$ ppm et $\delta\ P' = -\ 11$ ppm $36\ Hz < J_{PNP'} < 42\ Hz$, et que, par ailleurs, DE JAEGER et Coll. [18] observent pour la combinaison :



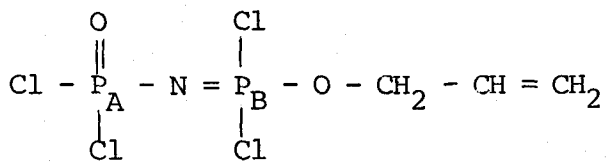
$\delta\ P = +\ 4,3$ ppm

$\delta\ P' = -\ 11$ ppm

$^2J_{PNP'} = 36$ Hz

$^3J_{P(OC)H} = 10$ Hz

Ces deux données permettent de conclure à la présence de la forme phosphazène (VI)



(VI)

$\delta\ P_A = -\ 11,68$ ppm

$\delta\ P_B = +\ 1,76$ ppm

$^2J_{P_ANP_B} = 38$ Hz

$^3J_{P_B(OC)H} = 12,5$ Hz

D'après l'intégration du spectre, on peut attribuer 56 % des atomes de phosphore à la forme phosphazène (VI) et 5,6 % à la forme phosphazane (V)

1 heure 45 minutes après prélèvement, la forme phosphazène (VI) ne représente plus que de l'ordre de 3 % du Phosphore total, par contre, la forme phosphazane (V) représente 24 % et $HN(POCl_2)_2$ 60 % (Fig.III- 8). Le reste est dû au P_2NOCl_5 non transformé.

L'évolution des divers produits en fonction du temps - d'après les enregistrements successifs - a été reproduite sur la figure (III- 9).

On y constate une disparition rapide de la forme phosphazène (VI) et un accroissement simultané des pourcentages de la forme phosphazane (V)

$P_2NOCl_5 + (CH_3)_3OSiCH_2CHCH_2$: Evolution du spectre RMN ^{31}P

en fonction du temps dans CH_2Cl_2

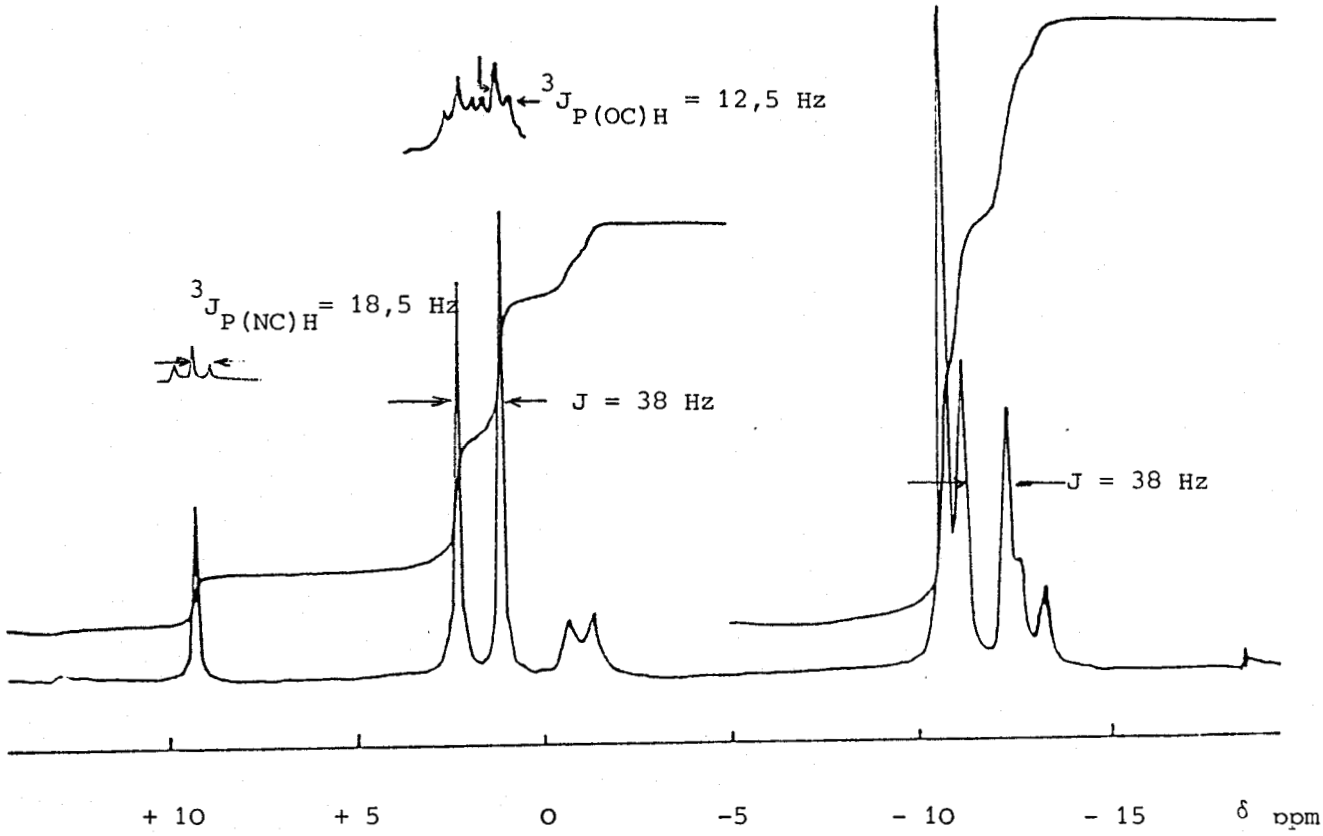


Figure III-7 - t = 0

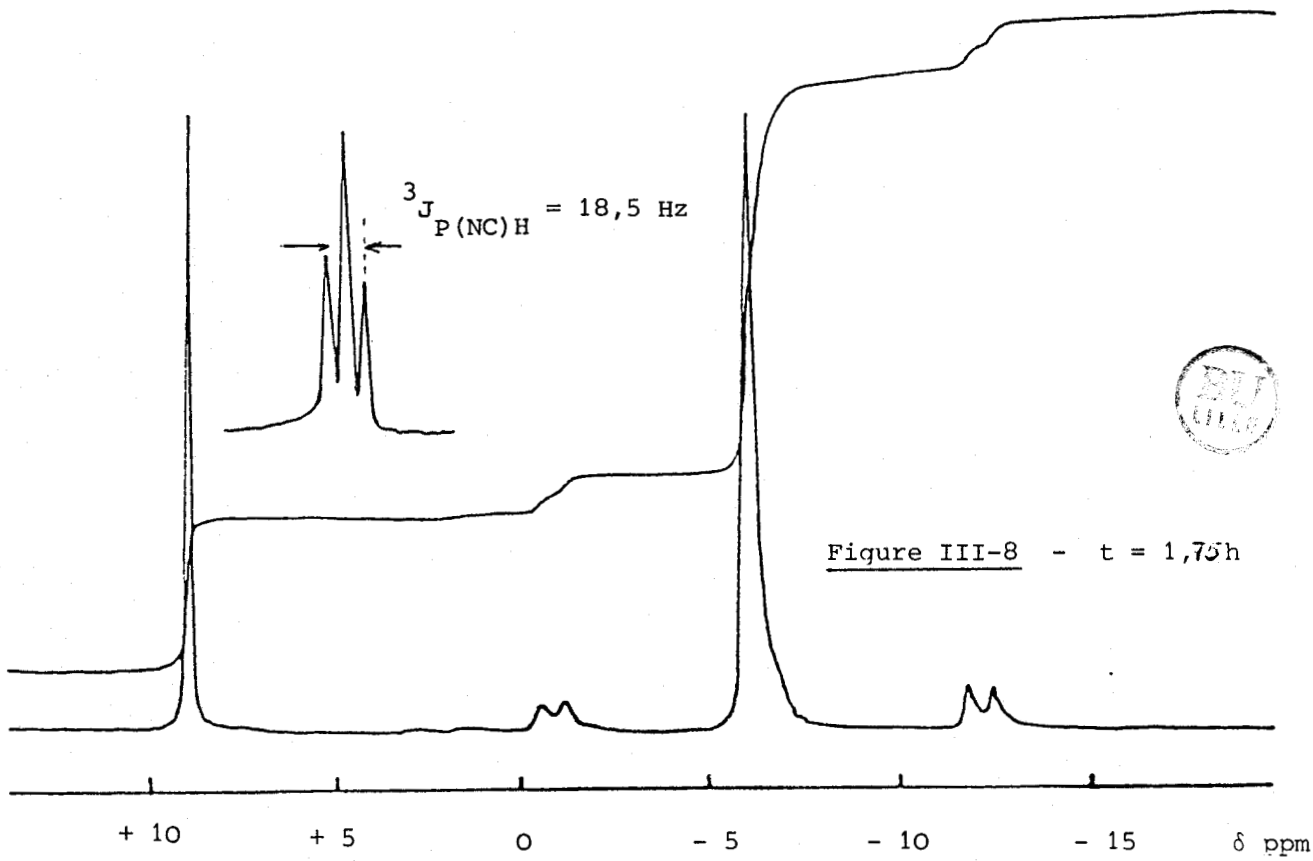


Figure III-8 - t = 1,75h

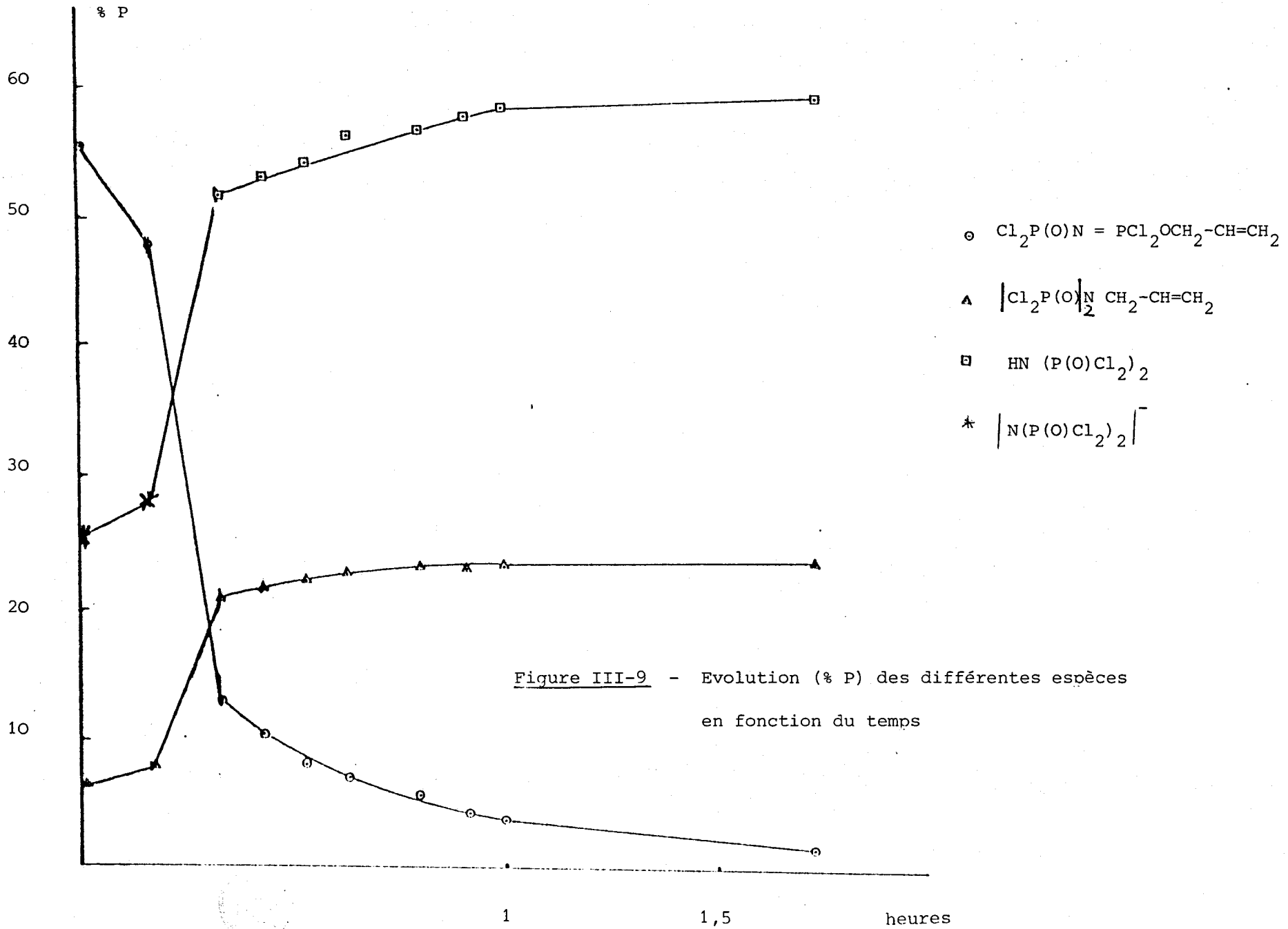


Figure III-9 - Evolution (% P) des différentes espèces en fonction du temps

et de $HN(P(O)Cl_2)_2$. On remarquera que la perte en phosphazène est nettement plus importante que le gain en forme phosphazane.

Le déplacement chimique du Phosphore, attribué à $HN(POCl_2)_2$ varie d'environ 1 ppm en soixante quinze minutes, après une forte discontinuité en début de réaction où δ varie entre - 10,61 et - 6,6 ppm. Cette valeur initiale de - 10,61 ppm est voisine de celle trouvée pour l'ion $|N(POCl_2)_2|^-$ (20).

B - 2 - RMN ^{13}C

Le premier spectre a été fait en présence de $CDCl_3$ à - 10°C. En dehors de trois pics qui lui correspondent (δ = 79,5, δ = 77,8 et δ = 76,2 ppm) on relève 11 signaux, dont deux doublets (fig III-10).

Les singulets à δ = 134,4, δ = 116,2, δ = 70,4 et δ = 0 ppm sont attribuables à l'allyloxytriméthylsilane qui n'a pas réagi, la méthode des ajouts le prouve.
Les trois singulets d'intensités faibles à δ = 130,2, δ = 120,7 et δ = 52,2 ppm correspondent à 2,2 ppm près, aux valeurs trouvées en l'absence du solvant pour le groupement allylique de la forme phosphazane (V) (δ = 132,4, δ = 122,8 et δ = 54,4 ppm).

Le signal à δ = 53,7 ppm est dû à CH_2Cl_2.
Les trois signaux restant, soit deux doublets et un singulet, sont d'intensité égale. Ils correspondent au composé majoritaire en début d'évolution. On peut donc les attribuer d'une façon certaine à (VI).

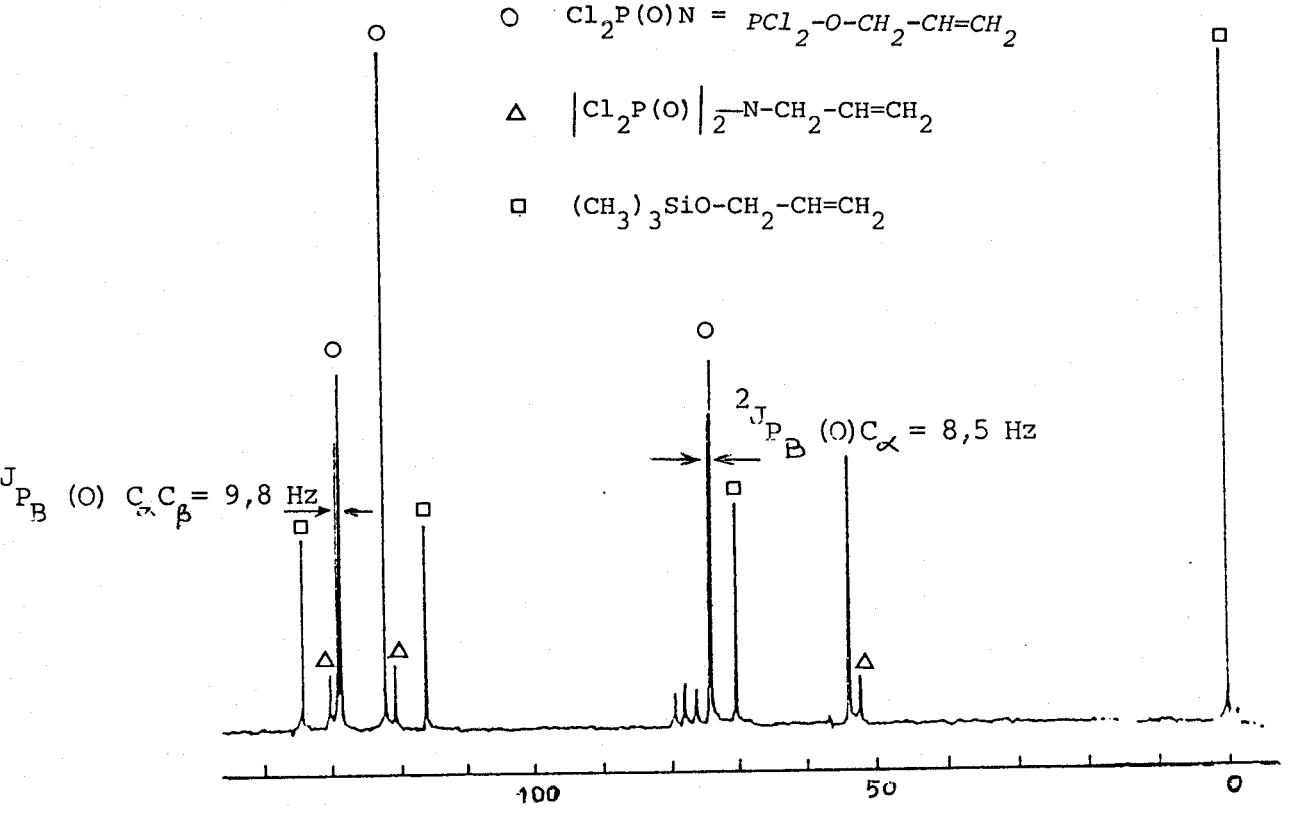


Figure III-10 - RMN ^{13}C - P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3SiOCH_2CHCH_2$ à θ = - 10°C

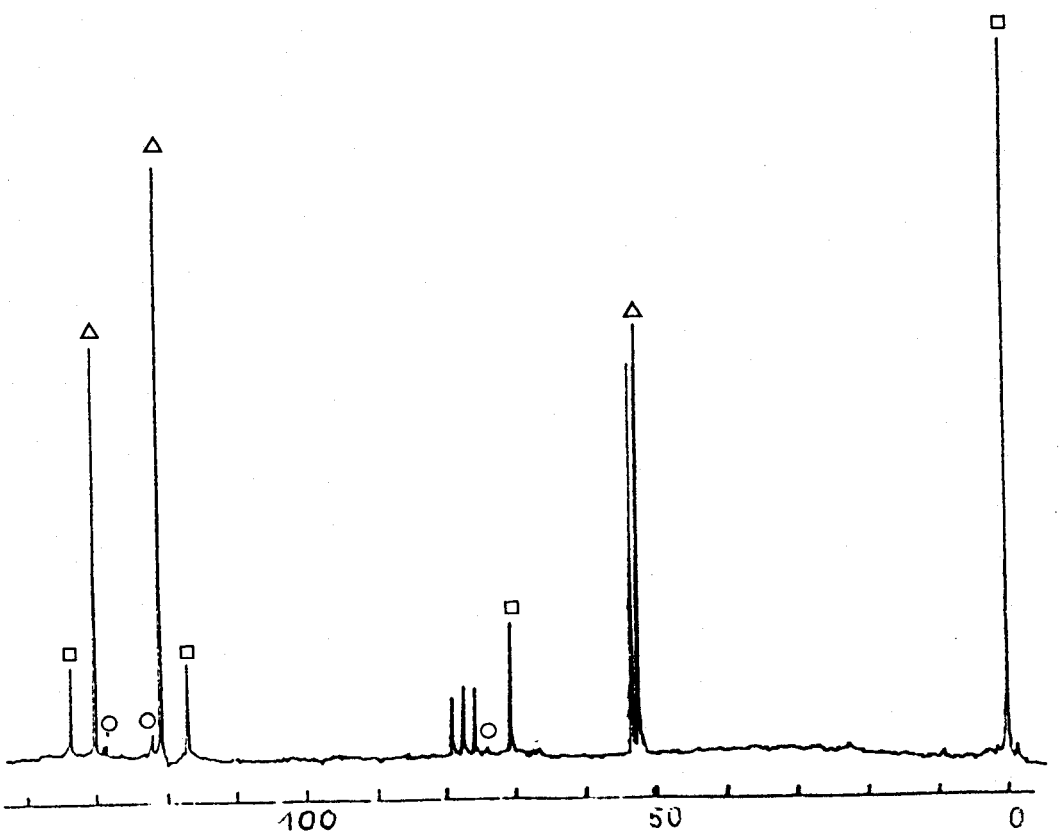
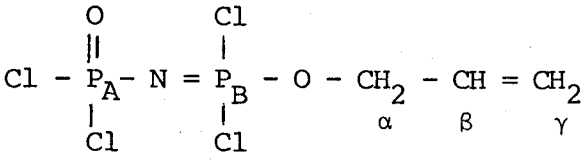


Figure III-11 - RMN ^{13}C - P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3SiOCH_2CHCH_2$ à θ = + 20°C



(VI)

avec $\delta C_{\alpha} = 74,1$ ppm ; $^{2}J_{P_B(O)C_{\alpha}} = 8,5$ Hz

$\delta C_{\beta} = 128,8$ ppm

$\delta C_{\gamma} = 122,2$ ppm ; $^{3}J_{P_B(O)C_{\alpha}C_{\beta}} = 9,5$ Hz

L'évolution des produits de réaction a été examinée 30 minutes à - 10°C ; 30 minutes à 0°C ; 45 minutes à + 10°C et ensuite à 20°C.

En dessous de 20°C, cette évolution est peu sensible. Par contre, elle est rapide à 20°C. Le spectre (fig III-11) fait après une évolution de 1,9 h à cette température montre par comparaison avec celui de la (fig. III-10) une disparition quasi totale de la forme phosphazène VI et la formation de l'espèce phosphazane (V) ; ceci est en accord avec les résultats obtenus grâce aux spectres de R.M.N ^{31}P.

Par analogie avec les travaux de ABOUCHAKRA [18] et de RIESEL et Coll. [32,33] qui expliquent la formation de $HN(P(O)Cl_2)_2$ à partir de $Cl_2(O)P\text{-}N{=}PCl_2OR$ (où R est un groupement saturé), par formation d' un hydrocarbure éthylénique et transposition du proton, la formation de $HN(P(O)Cl_2)_2$ dans notre cas, devrait se faire avec un départ d'allène.

Nous avons essayé de caractériser ce dernier par spectrométrie infra-rouge, sans y parvenir.

Cependant, il convient de signaler que dans le spectre RMN ^{13}C (fig. III-12), nous avons détecté de façon fugace deux signaux, l'un

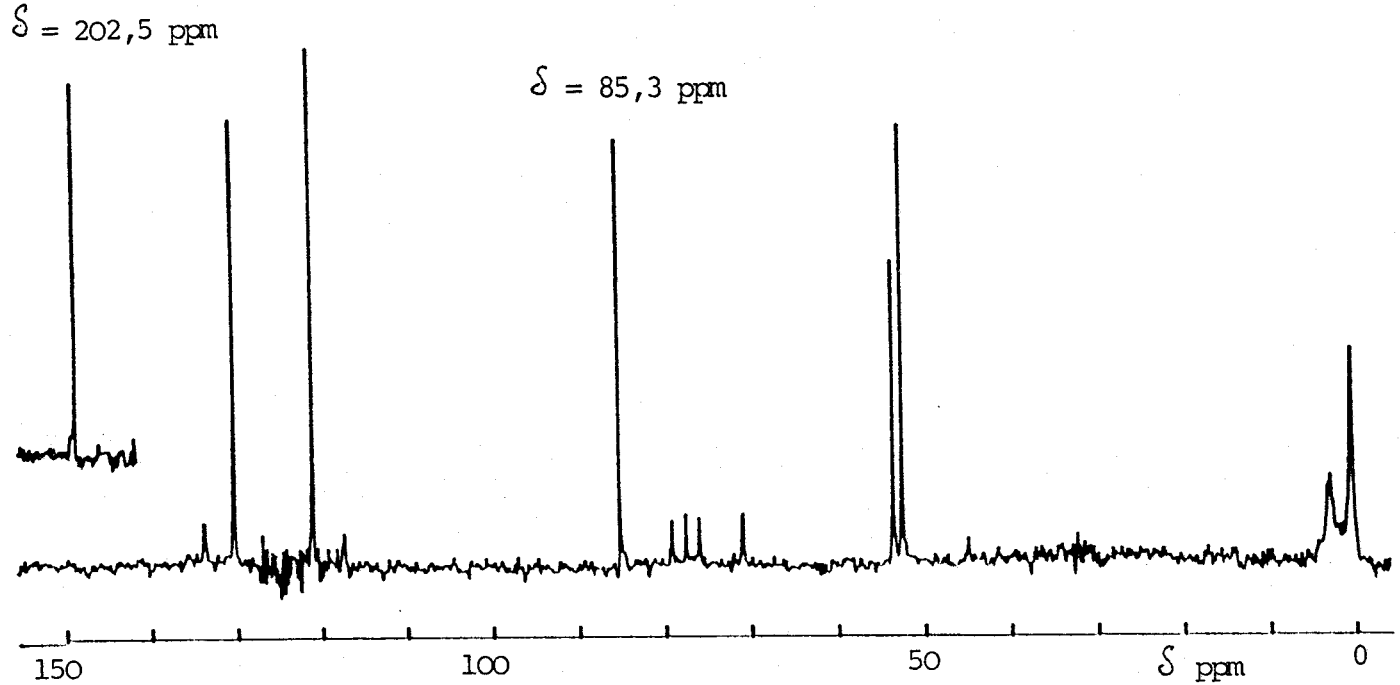


Figure III-12 - RMN ^{13}C - P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3$ $SiO-CH_2$ - $CH = CH_2$ dans CH_2Cl_2

à δ = 202,5 ppm, l'autre à δ = 85,3 ppm. Ces deux signaux pourraient être attribués au carbocation allylique $|\overline{CH_2} - \overline{CH} - \overline{CH_2}|^+$, d'autant plus que l'allène, dont la structure comporte deux doubles liaisons, donne deux signaux qui d'après les données de la littérature correspondent aux déplacements δ = 213,5 et δ = 74,8 ppm.(34)

$$\overset{\alpha}{CH_2} = C_\beta = \overset{\gamma}{CH_2}$$

$\delta C_\alpha = \delta C_\gamma$ = 74,8 ppm

δC_β = 213,5 ppm

Un tel carbocation est d'autant plus probable, qu'au départ de la réaction, on a dans le spectre du Phosphore, un signal fin à δ = - 10,61 ppm donc dans un domaine propre à l'ion $N(POCl_2)_2^-$, et qu'on observe une discontinuité importante dans l'évolution de δ en fonction du temps en début de réaction.

Le signal à δ = -10,61 ppm tend à disparaitre en début de réaction, de même que les deux signaux à δ = 202 et δ = 85 ppm dans les spectres du ^{13}C.

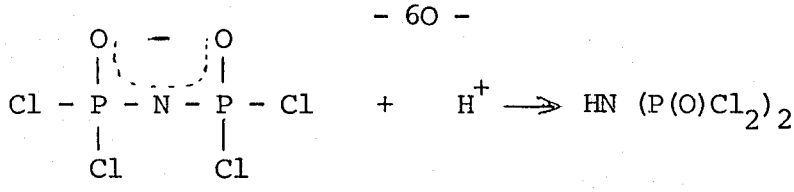
Dès lors, le mécanisme de la réaction paraît être le suivant, première étape :

$$P_2NOCl_5 + (CH_3)_3Si - O - CH_2 - CH = CH_2 \longrightarrow (VI) + (CH_3)_3SiCl \qquad (1)$$

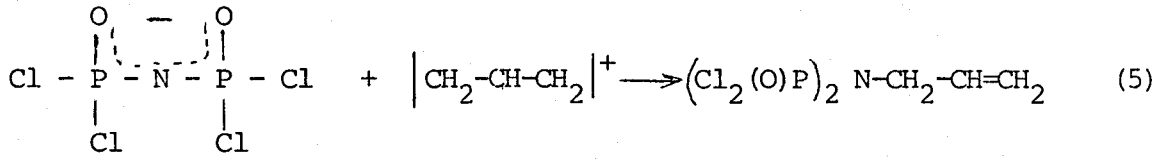
ensuite (VI) est probablement en équilibre avec sa forme ionique d'où les réactions (2) et (3)

$$(VI) \rightleftharpoons Cl - P(Cl) - N(O) - P(Cl) - Cl + |\overline{CH_2} - \overline{CH} - \overline{CH_2}|^+ \qquad (2)$$

$$|\overline{CH_2} - \overline{CH} - \overline{CH_2}|^+ \rightleftharpoons CH_2 = C = CH_2 + H^+ \qquad (3)$$



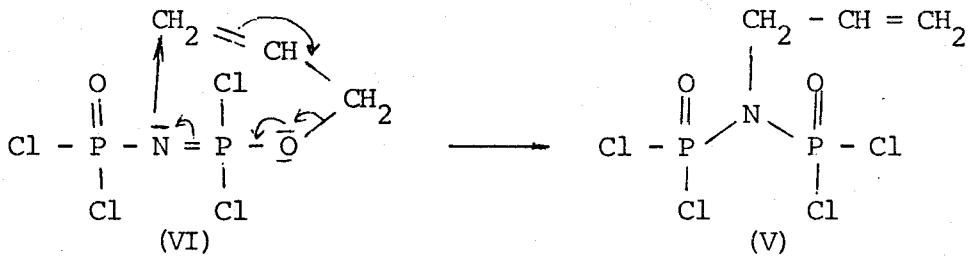
(4)



(5)

(V)

(V) peut aussi se former par une transposition à 6 centres.



REMARQUE

Lorsque le mélange liquide (V) + (VI) évolue à 20°C, celui-ci d'abord brun clair et transparent, devient de plus en plus foncé, puis enfin noir. Or, aucun des composants (III), (V) ou (VI) n'est coloré. Nous avons pensé qu'il pouvait s'agir peut-être d'un polymère de l'allène, cette observation est à rapprocher de celle mentionnée au chapitre II où nous avons pu isoler un solide insoluble contenant, en dehors des éléments Phosphore, Azote et Chlore, un reste organique. (p.38).

C - Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allyloxytriméthylsilane à basse température dans le diéthyléther

Dans le but de confirmer les résultats précédents, nous avons essayé de reproduire les mêmes essais, en changeant de solvant.

Nous avons choisi le diéthyléther qui lui aussi reste liquide aux basses températures et s'élimine facilement.

Dans ce cas, les essais ont été conduits, d'une part à 0°C pendant 6 jours, d'autre part, à - 17°C pendant 14 jours.

Puis la phase volatile a été extraite sous pression réduite (1 mm Hg) pendant plusieurs heures (à température ambiante).

Il reste un liquide brun clair légèrement visqueux, ce liquide est soumis aux identifications spectroscopiques suivantes :

C - 1 - RMN ^{31}P

Le spectre découplé Phosphore-proton (fig. III-$_{13}$) comporte quatre doublets et deux singulets.
L'une des paires de doublets à δ = - 1 et δ = - 14,5 ppm J = 19 Hz (entre 9 et 20 % des atomes du phosphore suivant l'essai) correspond à P_2NOCl_5 restant.
A la 2ème paire de doublets à δ = + 0,8 et δ = - 12 ppm correspond une constante de couplage de J = 38 Hz.
L'un des singulets apparaît à δ = - 7,6 ppm, l'autre à δ = + 8,5 ppm.

Par couplage Phosphore-proton (fig. III-14), le premier reste inchangé. Il est dû à $HN(P(O)Cl_2)_2$, le second (δ = + 8,5 ppm) se transforme en un triplet, dont la constante de couplage est J = 18,5 Hz. On peut l'attribuer à la forme phosphazane (V) (*).
Le doublet à δ = + 0,8 ppm se transforme par couplage Phosphore-proton en un double triplet avec une constante J = 11,5 Hz. Ces caractéristiques qui sont sensiblement les mêmes que dans le cas du solvant CH_2Cl_2 permettraient, à priori, d'attribuer les deux doublets à δ = + 0,8 et δ = - 12 ppm à la forme phosphazène (VI).
Cependant, le pourcentage de Phosphore correspondant (12 %) ne varie pas en fonction du temps, si on abandonne le mélange à température ambiante.

(*) Dans l'essai à 0°C le pourcentage de Phosphore correspondant est 46,5 %, dans celui à - 17°C, il est égal à 63 %, alors que le pourcentage de phosphore sous forme $HN(P(O)Cl_2)_2$ tombe respectivement à 20,2 % et 17,2 %.

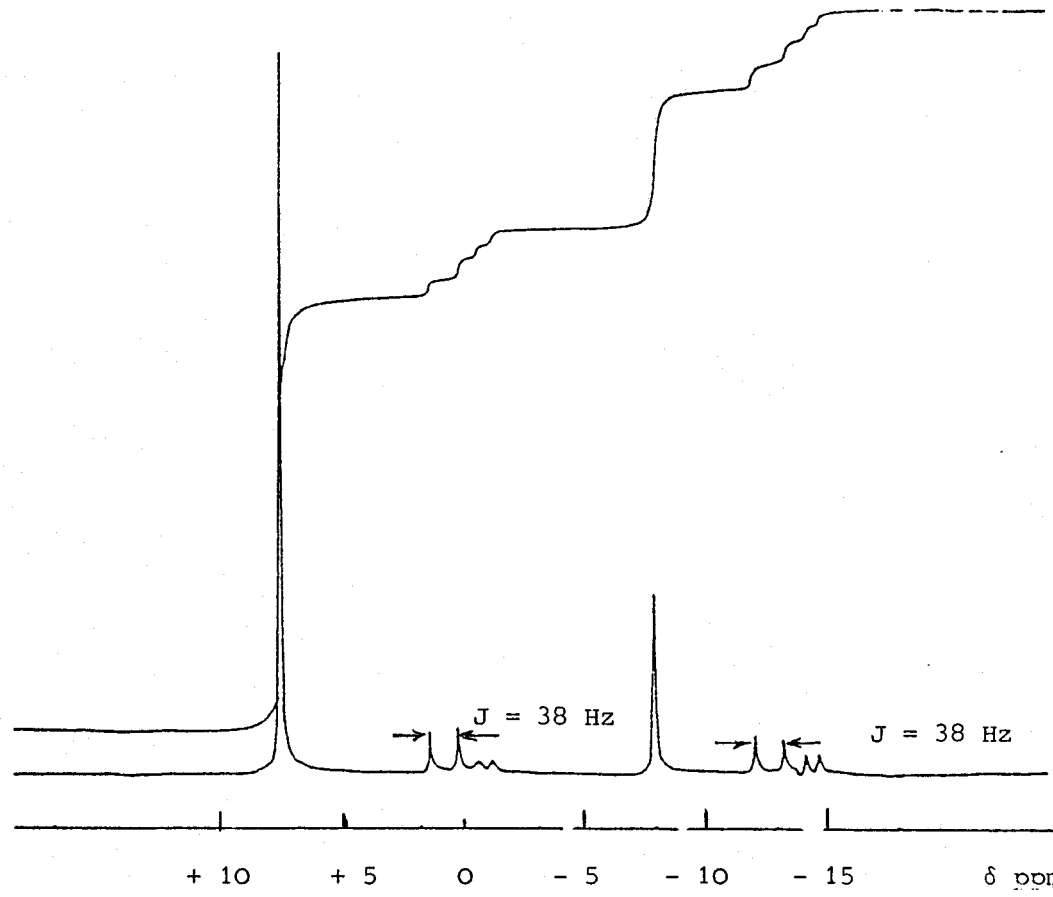


Figure III-13 - RMN ^{31}P - P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3SiOCH_2CHCH_2$ dans $(C_2H_5)_2O$

(spectre découplé Phosphore-Proton)

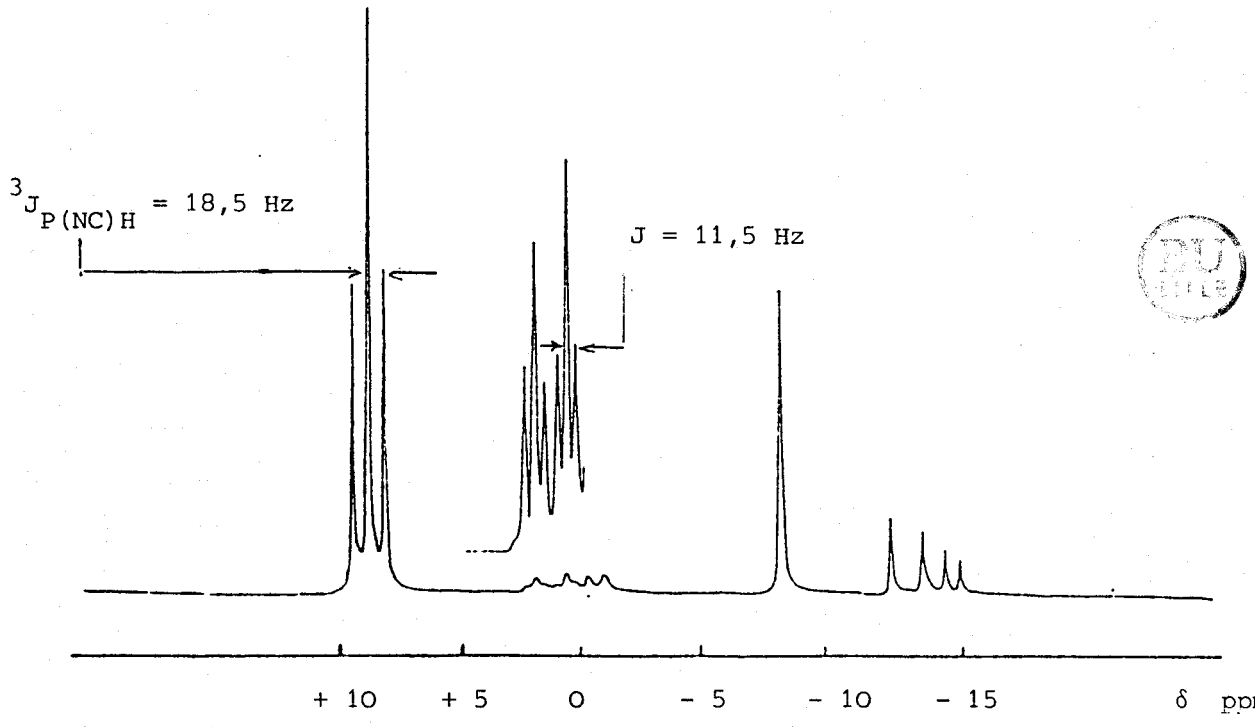
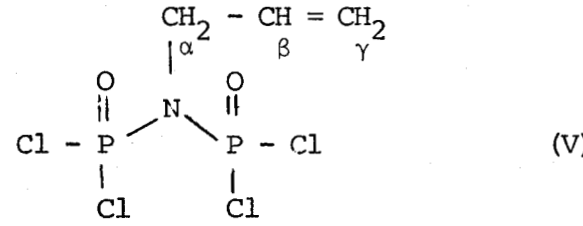


Figure III-14 - Spectre couplé Phosphore-Proton

Or, pour l'échantillon préparé dans le dichlorométhane, le pourcentage de Phosphore attribué à l'espèce (VI) passe de 56 à moins de 5 % en une heure et finit pas disparaître. Le produit obtenu ici ne semble donc pas pouvoir être identifié à (VI).

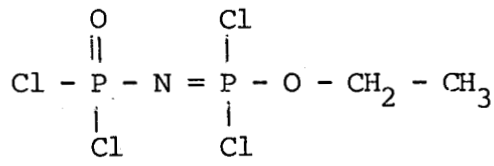
C - 2 - RMN ^{13}C

Le spectre (fig. III-15) comporte 4 singulets et deux doublets. Trois des quatre singulets à δ = 132,4, δ = 122,8 et δ = 54,4 ppm sont comme précedemment attribuables respectivement aux carbones C_β , C_γ et C_α de l'allyl di dichlorophosphoryle imide soit :



(V)

Le singulet à δ = 2,24 ppm est dû à $(CH_3)_3SiCl$ résiduel.
Restent les deux doublets à δ = 73,1 ppm (J= 9,76 Hz) et δ = 17,1 ppm (J = 8,54 Hz). Ils sont dûs au couplage carbone-phosphore dans un composé, qui d'après le spectre du phosphore, a une structure phosphazène, soit :



Or, ce monoester éthylique est connu. Il a été étudié par RIESEL et Coll. [28] qui trouvent pour ce composé, dans le spectre R.M.N ^{31}P deux doublets, l'un à $\delta_{P'}$ = + 1 ppm, l'autre à δ_P = - 11 ppm avec $J_{PNP'}$

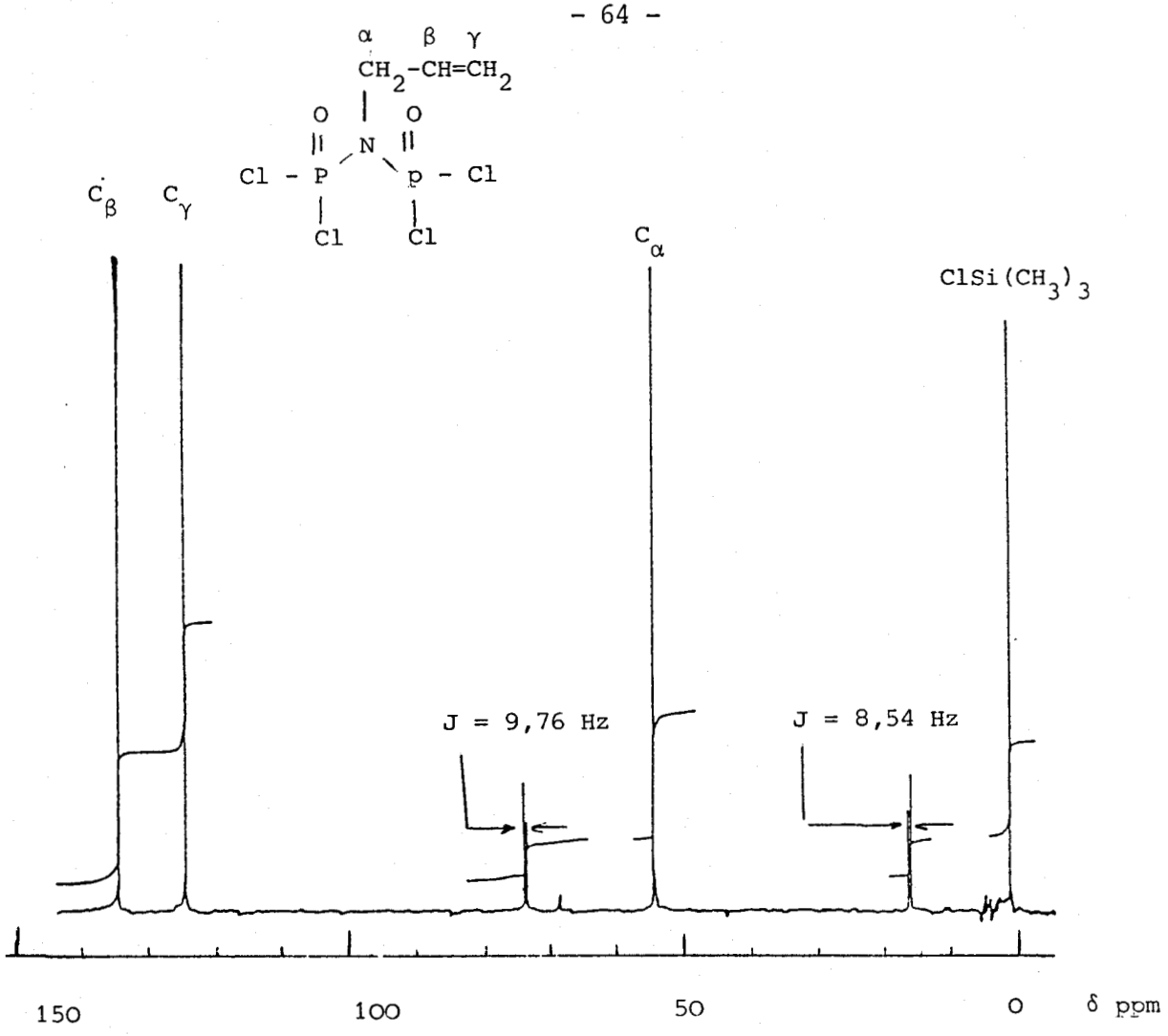


Figure III-15 - RMN ^{13}C

P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3SiOCH_2CHCH_2$ dans $(C_2H_5)_2O$

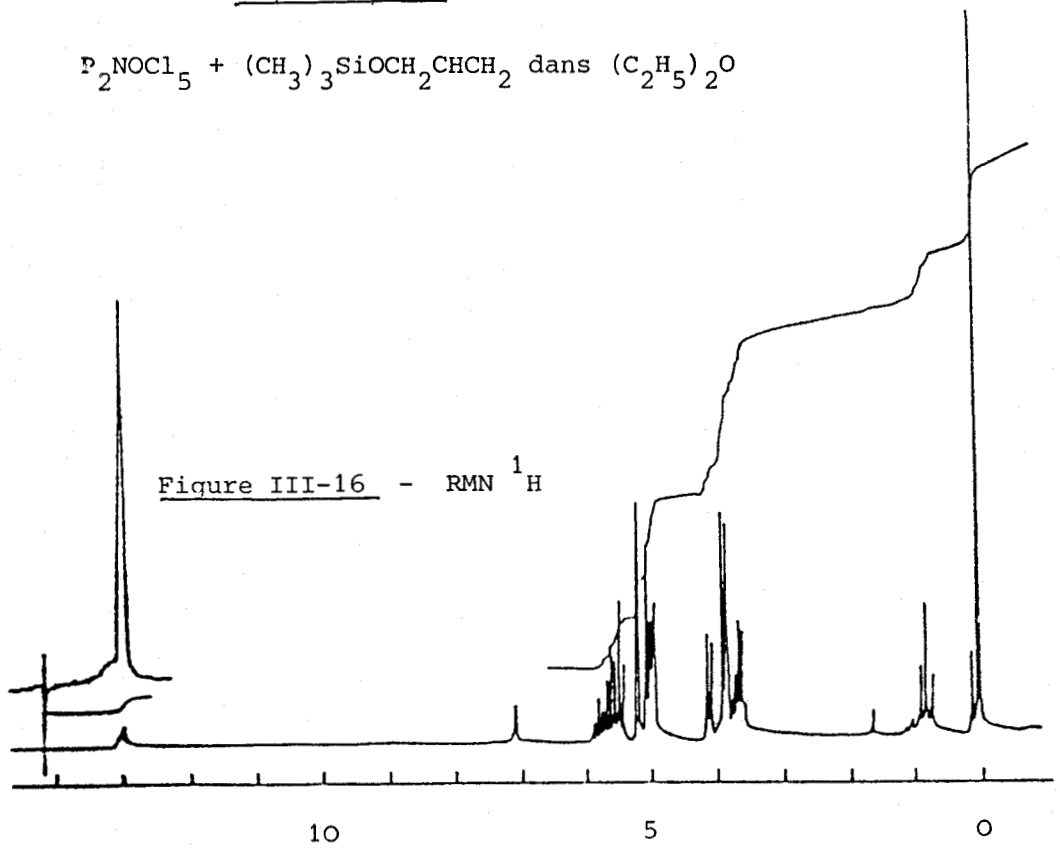


Figure III-16 - RMN ^{1}H

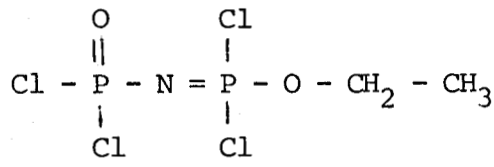
compris entre 36 et 41 Hz. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé d'indications sur le spectre du ^{13}C correspondant.

Nous avons donc préparé l'ester monoéthylique suivant la méthode indiquée .

Le spectre de ^{31}P présente bien deux doublets que nous avons trouvés à δ = + 1,6 ppm et δ = - 11,4 ppm (le premier donnant par couplage avec le proton un double triplet avec J = 11,5 Hz).

Le spectre du ^{13}C présente également quant à lui, deux doublets à δ = 72,1 ppm (J = 9,76 Hz) et δ = 16,1 (J = 8,54 Hz).

Il se forme donc, lorsqu'on effectue la réaction de P_2NOCl_5 avec $(CH_3)_3Si-O-CH_2-CH=CH_2$ dans le diéthyléther le monoéthoxydichloro - N - dichlorophosphoryle phosphazène :



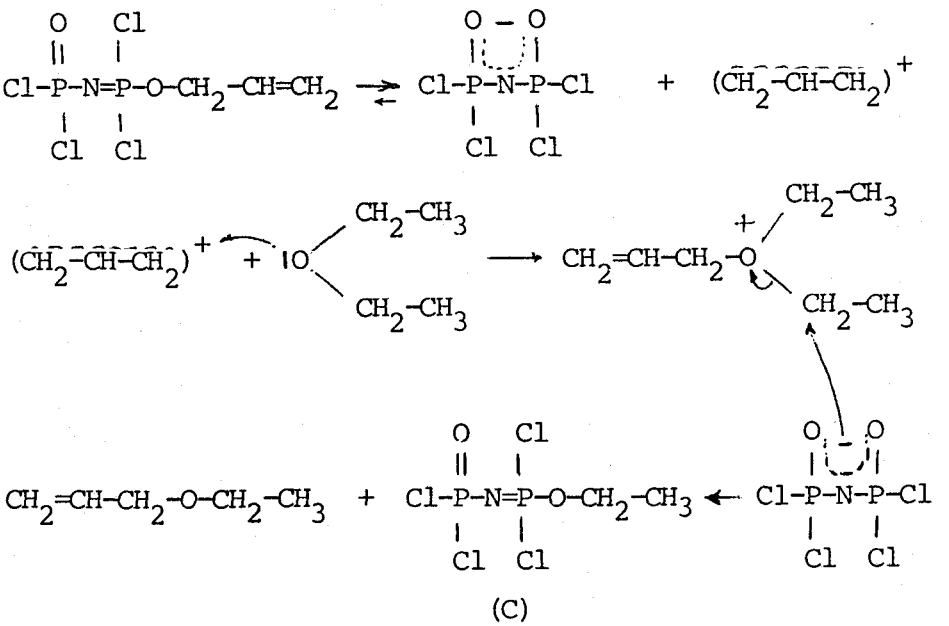
(C)

Pour en être sûr, nous avons vérifié, d'une part, que l'éther laissé plusieurs jours en présence de P_2NOCl_5 ne réagissait pas ; d'autre part, si on ajoute de l'éther au produit de réaction de (I) avec l'allyloxytriméthylsilane dans CH_2Cl_2 (après élimination de ce dernier à - 10°C) et si on trace les spectres RMN ^{31}P et ^{13}C après 24 heures, on constate :

- la disparition en ^{31}P des deux doublets correspondant à (VI) associée à l'apparition des deux doublets très voisins du dérivé éthoxy (C).
- l'apparition en RMN ^{13}C des deux doublets à δ = 72,1 ppm (J = 9,76 Hz) et δ = 16,1 ppm (J = 8,54 Hz) caractéristiques de (C).

C'est donc le produit de réaction qui attaque le diéthyléther et comme l'allyl di dichlorophosphoryle imide (V) est stable, il ne peut s'agir que de la forme phosphazène (VI) qui, elle, est totalement absente en fin de réaction dans l'éther.

En fin de compte, c'est très vraisemblablement le carbocation solvaté par l'éther diéthylique qui subit l'attaque de l'anion en donnant le monoéthoxydichloro-N dichlorophosphoryle monophosphazène (C) et l'allyl éther suivant :



(2)

(6)

(C)

Il semble que la formation de (C) et de l'allyl éther ne peut s'expliquer que par l'intervention du carbocation allylique.

C - 3 - RMN ^1H

Le spectre ^1H (fig. III-16) confirme les résultats précédents puisqu'il fait apparaître, à part le singulet très faible à δ = 13 ppm dû au proton de $HN(P(O)Cl_2)_2$ et le singulet à δ = 0,1 ppm attribué aux protons de $(CH_3)_3SiCl$ résiduel, un groupe de signaux à δ = 5,8, δ = 5,1 et δ = 3,9 ppm dûs aux différents protons du groupement allylique de la

forme phosphazane (V) et un triplet d'intensité faible à δ = 0,9 ppm qui peut-être attribué au groupement CH_3 dans le dérivé monoéthoxy (C). Les signaux correspondant aux protons ($-CH_2-$) sont masqués par le triplet à δ = 3,9 ppm.

- II -

REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC L'ALLYLPHENOL ET L'ALLYLAMINE

A - Réaction de P_2NOCl_5 avec le 2-Allylphénol

- REACTION 2 P_2NOCl_5 + 1 ALLYLPHENOL

La première série d'essais a été réalisée en utilisant un rapport molaire P_2NOCl_5 / Allylphénol = 2, et un léger excès de triéthylamine par rapport à l'allylphénol.

Après filtration et élimination du solvant par évaporation sous vide, on obtient une substance huileuse, brune, soluble dans la plupart des solvants organiques usuels.
Ce liquide a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P, du ^{1}H et du ^{13}C.

A - 1 - RMN ^{31}P

La figure (III-17) représente le spectre obtenu avec découplage hétéronucléaire Phosphore-proton. Il présente essentiellement deux paires de doublets.

Les deux premiers centrés sur $\delta = -1$ et $\delta = -14,5$ ppm (l'un des signaux est confondu avec un signal de l'autre paire) auxquels correspond une constante de couplage J = 17,8 Hz.

Les deux autres, centrés sur $\delta = -3,5$ et $\delta = -13,5$ ppm auxquels correspond une constante de couplage J = 33,5 Hz.

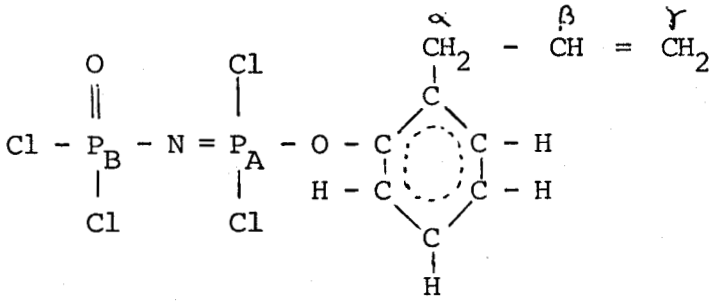
Un singulet très faible à $\delta = 16,4$ ppm qui n'apparaît qu'après l'évaporation du solvant (1,4 % du P total)

Il est possible qu'il soit dû a $\left|N(POCl_2)_2\right|^-$.

L'intégration du spectre permet de calculer le pourcentage relatif de chacun des types de Phosphore, on trouve ainsi respectivement 48 % (P_2NOCl_5) et 50,6 % (VII). Le même spectre réalisé sans découplage Phosphore-proton ne se distingue pas du précédent.

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

- Les deux doublets à δ = - 1 et δ = - 14,5 ppm peuvent être attribués sans ambiguïté à P_2NOCl_5 résiduel.
- Aux doublets relevés à δ =-3,5 et δ =-13,5 ppm, nous faisons correspondre respectivement les deux atomes de Phosphore P_A et P_B du dérivé monosubstitué :



(VII)

$\delta\ P_A$ = - 3,5 ppm

$\delta\ P_B$ = -13,5 ppm

$^2J_{P_A N P_B}$ = 33,5 Hz

Ces résultats sont en accord avec ceux de KHODAK et Coll. [4] pour (o^- Cl C_6H_4O) Cl_2 P_A N P_B (O) Cl_2 puisque dans ce cas les valeurs correspondantes sont :

$\delta\ P_A$ = - 3,1 ppm

$\delta\ P_B$ = - 12,6 ppm

$^2J_{P_A N P_B}$ = 33,3 Hz

A - 2 - <u>RMN ^1H</u>

En comparant les spectres RMN ^1H de l'allylphénol (voir annexe) et du produit de la réaction (fig.III-18) on constate dans ce dernier

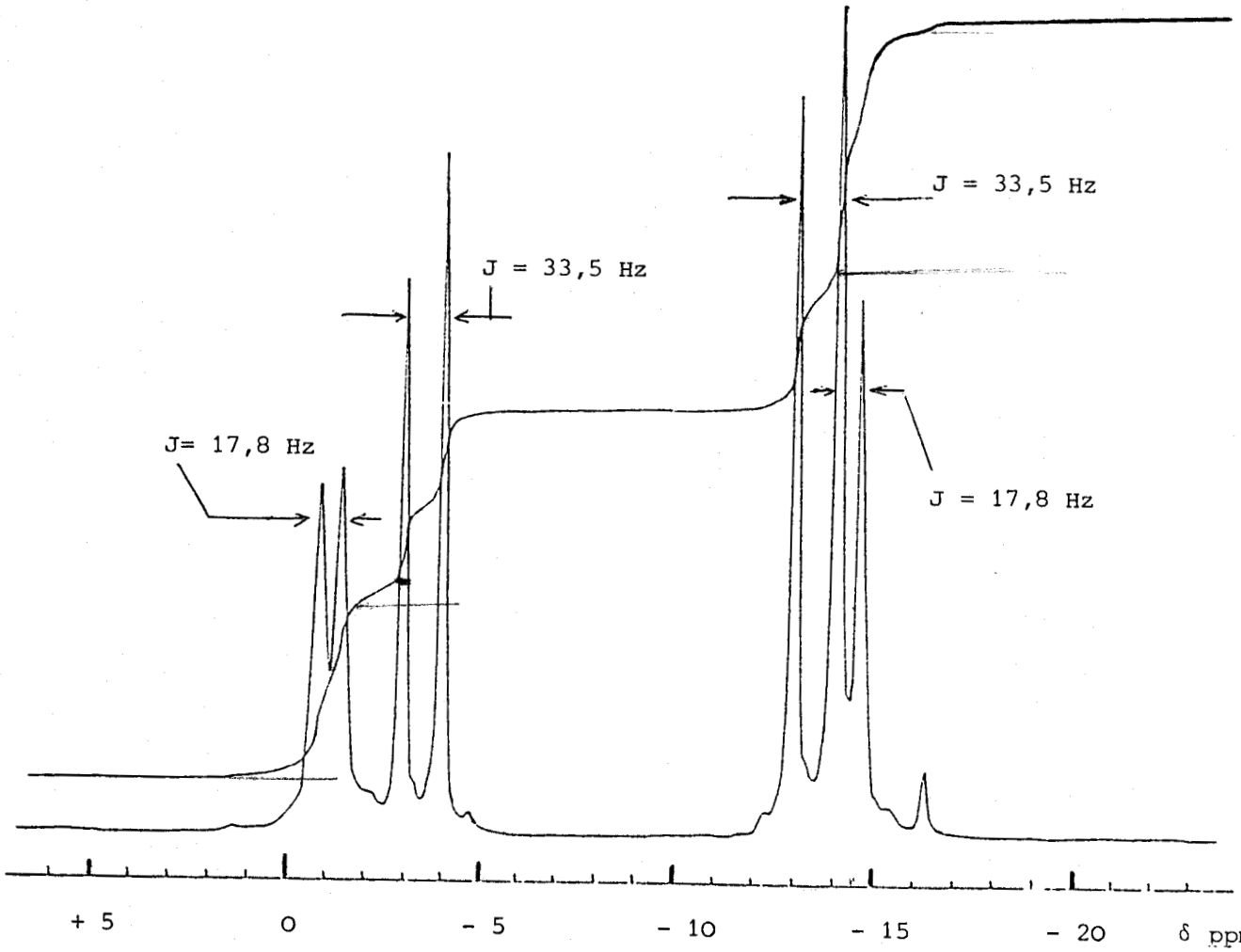


Figure III-17 - RMN ^{31}P - P_2NOCl_5 + CH_2= CH - CH_2 - C_6H_4OH

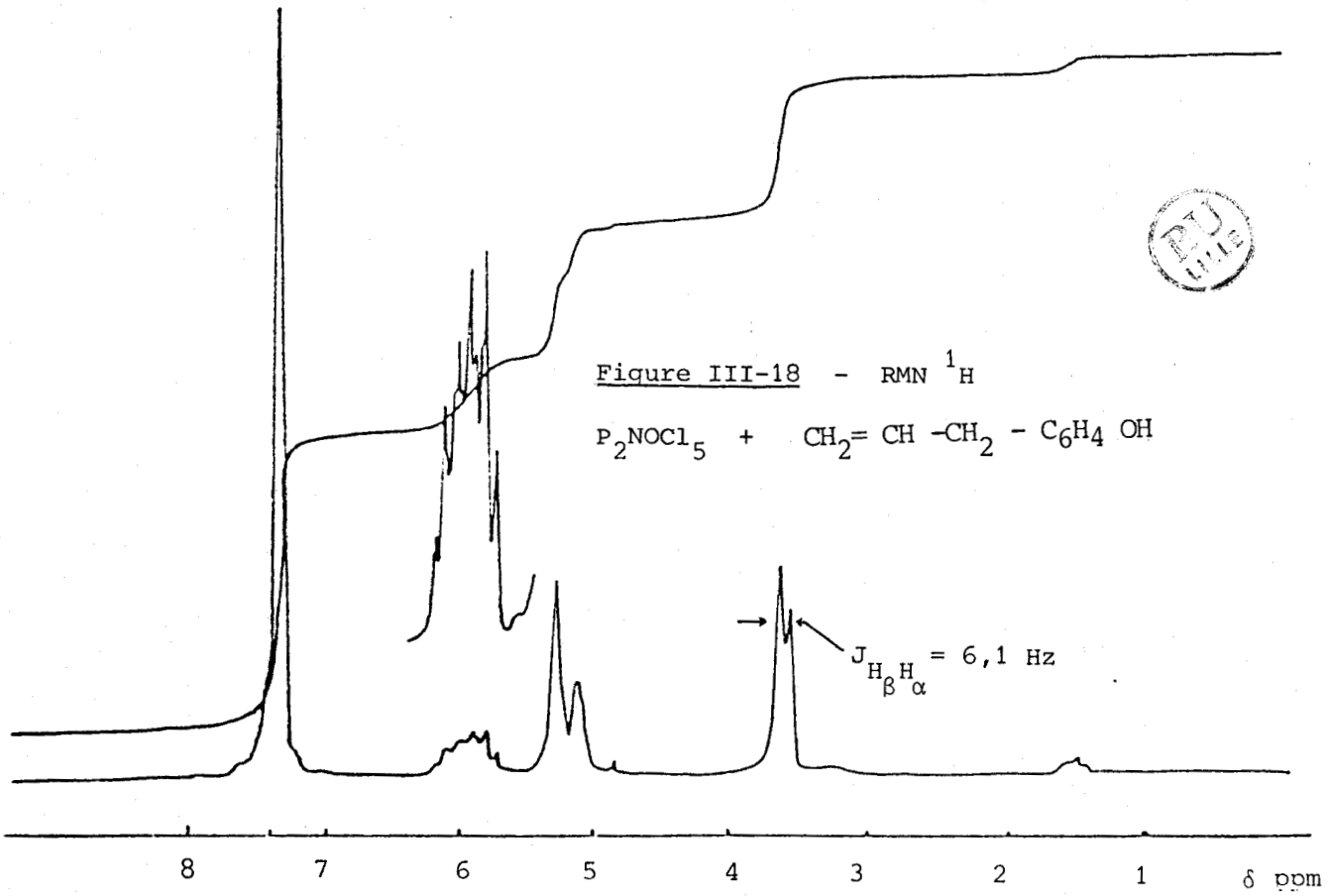


Figure III-18 - RMN ^{1}H

P_2NOCl_5 + CH_2= CH -CH_2 - C_6H_4 OH

l'absence de singulet dû au proton de la fonction alcool (OH) à δ = 5 ppm, par contre, comme le montre le tableau (V), on relève 4 signaux ou groupe de signaux. Les déplacements chimiques et l'intensité relative correspondant à ces signaux permettent de confirmer la formulation du composé monosubstitué (VII) (*)

δ (ppm)	Intensité Relative	Signaux	Attributions
7,33	4	(singulet)	protons aromatiques
5,9	1	multiplet	H_β
5,07	2	2 doublets mal résolus	H_γ
3,42	2	doublet $J_{H_\beta H_\alpha}$ = 6,1 Hz	H_α

A - 3 - RMN ^{13}C

Le spectre (fig III-19) comprend neuf signaux, quatre singulets et cinq doublets. Trois des singulets à δ = 35,2, δ = 135,8 et δ = 118,4 ppm peuvent être attribués sans ambiguïté aux carbones C_7, C_8 et C_9 du groupement allylique.
Ils ne sont pas affectés par le couplage Phosphore-carbone.

Le doublet à δ = 149,7 ppm, attribué au carbone C_1, résulte du couplage avec le Phosphore P_A ($^2J_{P_AOC_1}$ = 13,4 Hz), tandis que le singulet

(*) On remarquera la différence de forme de signaux dûs aux protons aromatiques à δ = 7 ppm.

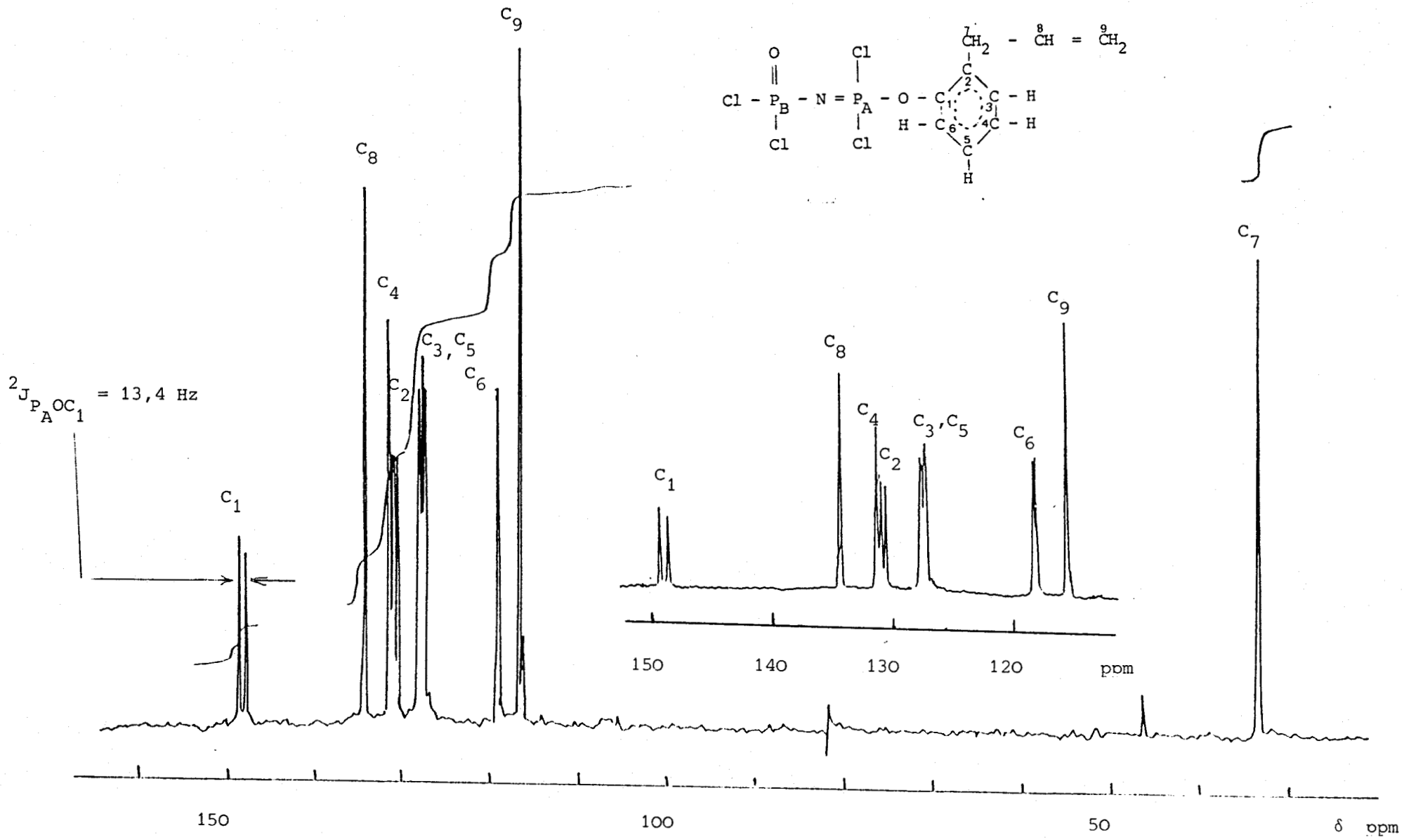


Figure III-19 - RMN ^{13}C - P_2NOCl_5 + CH_2= CH $-CH_2$ $-C_6H_4OH$

à δ = 133 ppm non affecté par couplage Phosphore-carbone est attribué au carbone C_4 du cycle aromatique, en position para du groupement phosphazène.

Les quatre autres carbones du cycle apparaissent comme couplés au Phosphore P_A, avec des constantes de couplage de l'ordre de 2 à 7 Hz.

En se basant sur le spectre de référence de l'allylphénol (1ère ligne), puis en le calculant par la méthode empirique proposée par D.E. EWING [35] (2ème ligne) on peut suggérer pour notre composé les attributions explicitées dans la 3ème ligne.

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
δ ppm	154,5	127,3	131,6	122,3	128,5	117	35,4	137,6	117
δ ppm	155,4	131	130	121,3	127,5	116	35,4	137,6	117
δ ppm	149,7	132,5	129,5	133	129,5	120,9	35,2	135,8	118,4

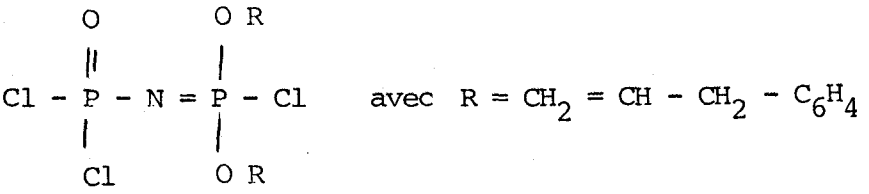
- REACTION 1 P_2NOCl_5 + 1 ALLYLPHENOL

Dans une deuxième série d'essais, nous avons opéré avec un rapport R = P_2NOCl_5 / Allylphénol = 1.

Le spectre RMN ^{31}P enregistré après filtration du chlorhydrate

de triéthylamine et évaporation du benzène sous pression réduite, présente les mêmes caractéristiques que celui de la figure (III-17) mais avec un pourcentage plus élevé du dérivé monosubstitué (VII) (77 % P) (P_2NOCl_5 (23 % P)).

Cependant, nous n'avons pas observé la présence d'un éventuel dérivé disubstitué de type :



avec $R = CH_2 = CH - CH_2 - C_6H_4$

contrairement au cas de la réaction de P_2NOCl_5 avec les alcools où, avec le même rapport molaire, et dans les mêmes conditions expérimentales, il se forme un dérivé disubstitué.

B - Réaction de P_2NOCl_5 avec l'Allylamine

Pour être sûrs de n'obtenir que le dérivé monosubstitué, nous avons travaillé comme précédemment avec un rapport molaire $R = P_2NOCl_5 / NH_2 - CH_2 - CH = CH_2 > 1$, et obtenu les résultats les plus simples pour R = 1,9.

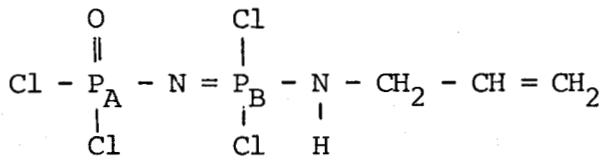
Les opérations sont conduites suivant le mode opératoire décrit en tête de ce chapitre.

Après évaporation du benzène sous pression réduite, le résidu est un liquide visqueux brun.

B - 1 - RMN ^{31}P

Le spectre (fig.III-20) présente essentiellement quatre doublets. Deux appartiennent à P_2NOCl_5 restant (δ = - 1 et δ = - 14 ppm, J = 19,7 Hz), les deux autres (δ = + 4,4 et δ = - 10,8 ppm) ont une constante de couplage J = 29,5 Hz, il leur correspond 54 % des atomes de Phosphore.

Par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton, le doublet à δ = - 10,8 ppm n'est pas affecté, alors que celui à δ = + 4,4 ppm se transforme en un multiplet.
La substitution porte donc sur un seul atome de Phosphore, celui du groupement phosphazène - N = PCl_3 dans (I).
En nous basant sur un travail de BULLOCH et KEAT [5] portant sur le dérivé monosubstitué par la méthylamine $Cl_2(O)P - N = PCl_2 NHCH_3$ (δ p = + 7 et δ p' = - 9 ppm) où la constante de couplage $J_{PNP'}$ = 29,9 Hz est très voisine de celle ci-dessus, nous avons donc admis que l'on formait le composé :



δP_A = - 10,8 ppm
δP_B = + 4,4 ppm
$J_{P_ANP_B}$ = 29,5 Hz

(VIII)

Le multiplet à δ = + 4,4 ppm est en fait un doublet de quartets dont la constante de couplage est J = 19,6 Hz; cela correspond au couplage d'un atome de Phosphore avec trois protons équivalents. Force est d'admettre que les constantes de couplage $^3J_{PNCH}$ et $^2J_{PNH}$ sont égales conformément au spectre théorique ci-dessous.

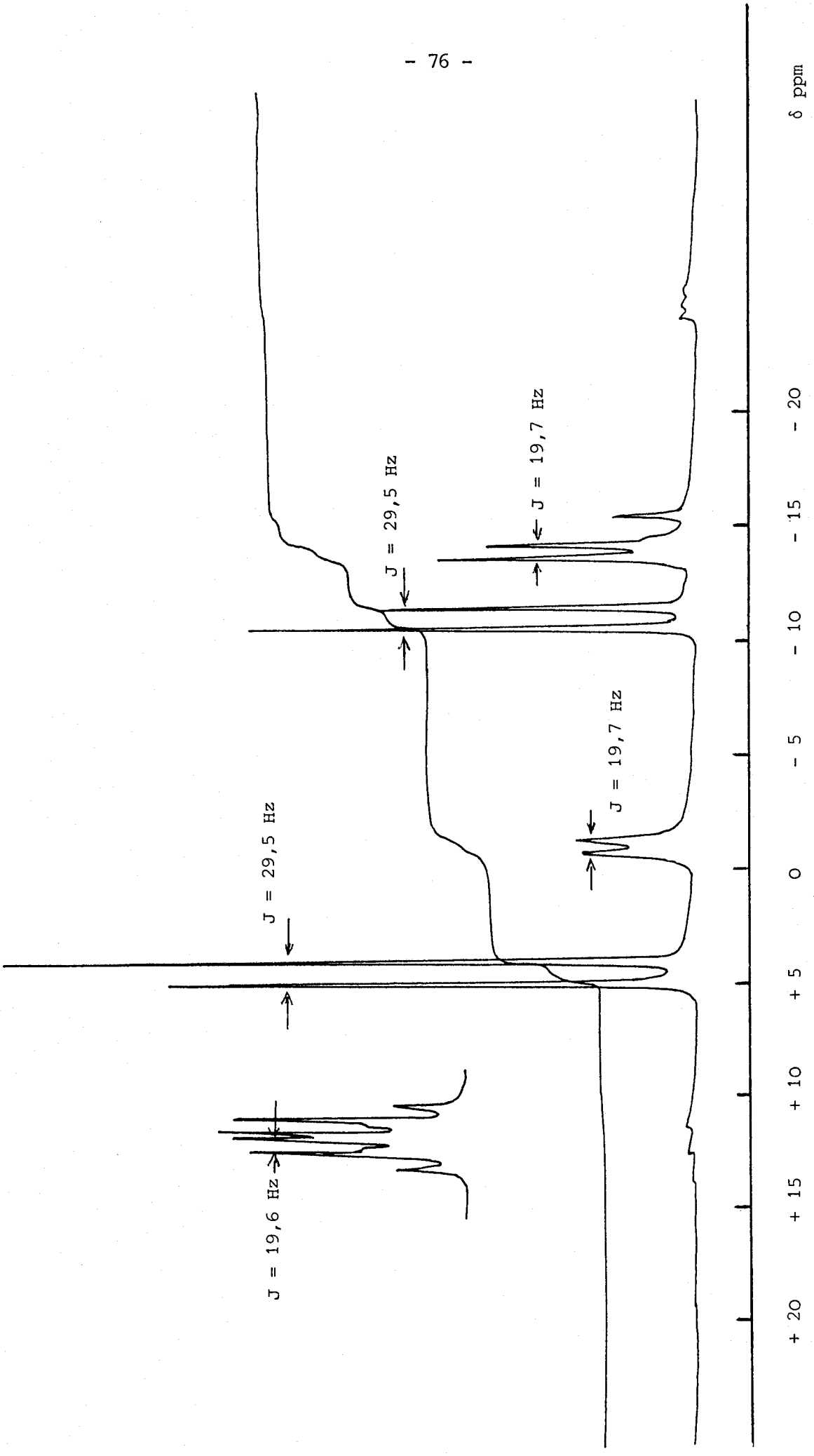
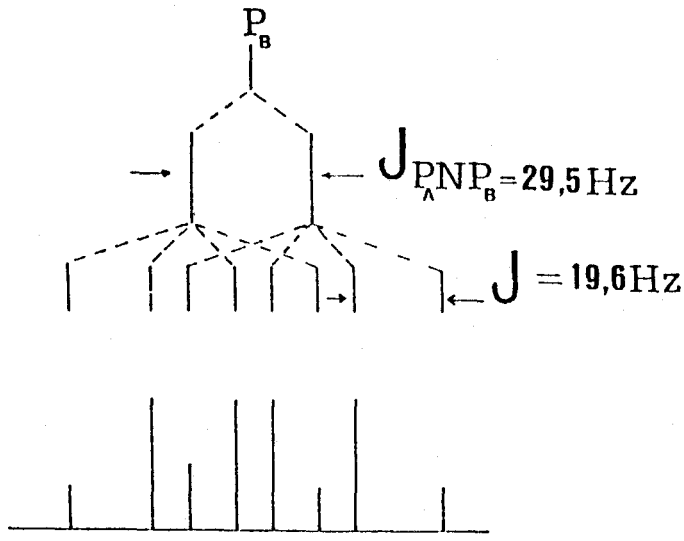


Figure III-20 - RMN ^{31}P - P_2NOCl_5 + $CH_2 = CH - CH_2 - NH_2$



En se référant toujours au travail de BULLOCH et KEAT, on constate que les valeurs $^{2}J_{PNH}$ et $^{3}J_{PNCH}$ que trouvent ces auteurs sont, sinon égales, du moins très voisines, respectivement 18,6 et 21 Hz.

A signaler, pour être complet, qu'on relève encore un signal faible à δ =-15,2 ppm inchangé par couplage Phosphore-proton, on peut l'attribuer à $\left|N(POCl_2)_2\right|^-$ (3 % P) compte-tenu de la basicité du milieu.

B - 2 - <u>RMN ^{1}H</u>

Le spectre (fig. III-21) comporte sept groupes de signaux. Le premier à δ = 9,39 ppm large et peu intense n'a pas été attribué. Les pourcentages relatifs des quatre signaux suivants : δ = 7,5, δ = 5,88, δ = 5,48 et δ = 4 ppm sont dans le rapport (1, 1, 2, 2). Si les trois derniers correspondent à des protons allyliques, le premier ne peut être dû qu'au proton NH. Il se présente sous forme d'un doublet de multiplets (mal résolu) caractérisé par une constante de couplage de 19,2 Hz qui est donc représentative de $^{2}J_{PNH}$.

Les signaux à $_{\delta}$ = 5,88 et δ = 5,48 ppm correspondent aux protons éthyléniques, celui à δ = 4 ppm aux protons du Carbone saturé. Ce dernier se présente sous forme d'un doublet de multiplets mal résolu, avec $^{3}J_{PNCH}$ = 19,6 Hz.

La très faible différence entre $^{2}J_{PNH}$ et $^{3}J_{PNCH}$ explique que les couplages Phosphore-protons correspondants ne se distinguent pas dans le spectre RMN ^{31}P.

Enfin, les signaux à δ = 3,55 et δ = 1,5 ppm sont dûs aux protons du groupement éthyle de $HN^{+}(C_2H_5)_3\ Cl^{-}$.

B - 3 - RMN ^{13}C

Le spectre (fig. III-22) comprend, outre deux singulets dûs à $HN^{+}(C_2H_5)_3Cl^{-}$ (δ = 48,8 ppm et δ = 11,06 ppm), trois signaux d'intensité égale, respectivement δ = 134,9 ppm, δ = 119, 9 ppm et δ = 46, 6 ppm. Compte tenu du spectre de l'allylamine pure ($NH_2 - CH_2 - CH = CH_2$) (voir annexe), le signal à $_{\delta}$ = 134,9 ppm est attribuable à C_{β}, celui à δ = 119, 9 ppm à C_{γ} et celui à δ = 46, 6 ppm à C_{α} dans le composé (VIII). On remarque un couplage $^{3}J_{PNC_{\alpha}C_{\beta}}$ égal à 7,32 Hz, par contre, on ne détecte pas le couplage $^{2}J_{PNC_{\alpha}}$. Cela veut dire que $^{3}J_{PNC_{\alpha}C_{\beta}}$ est supérieur à $^{2}J_{PNC_{\alpha}}$, ce qui n'est pas exceptionnel.

B - 4 - DOSAGE

Le dosage du produit de la réaction donne les résultats suivants exprimés en millimoles par gramme (ligne 1).

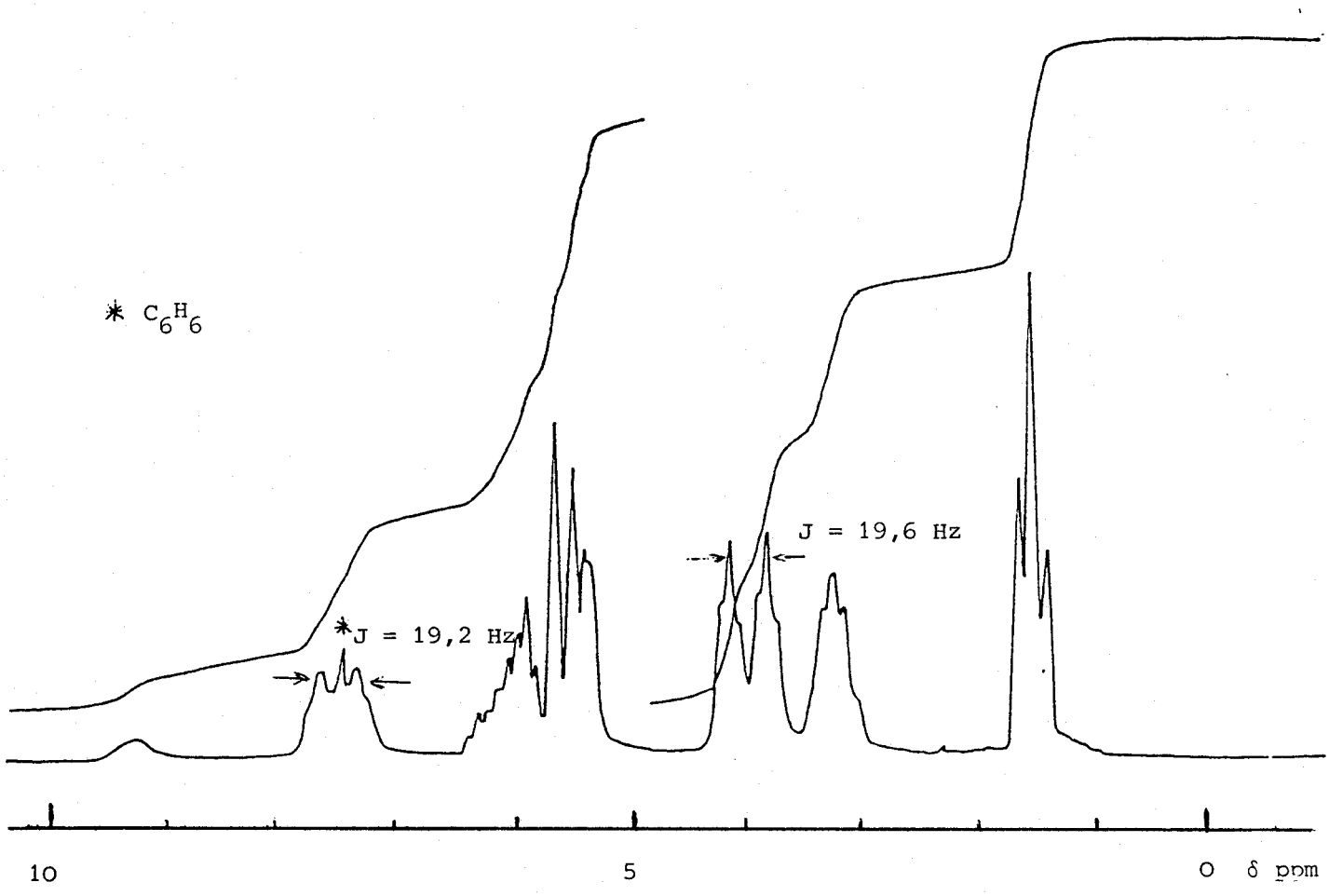
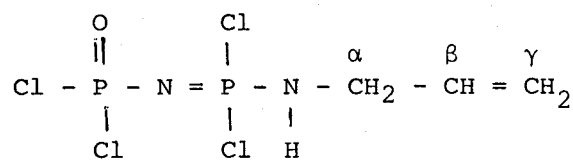


Figure III-21 - RMN ^1H - P_2NOCl_5 + $CH_2 = CH - CH_2 - NH_2$



(VII)

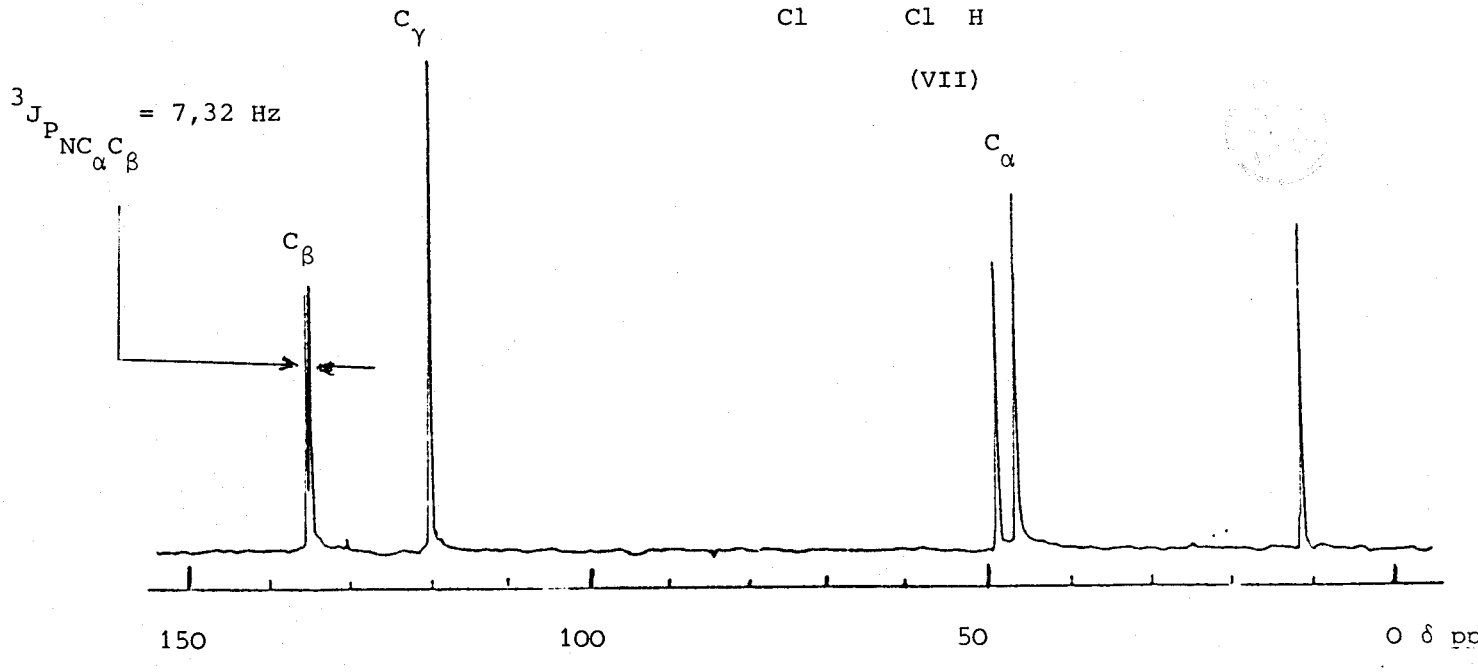


Figure III-22 - RMN ^{13}C - P_2NOCl_5 + $CH_2 = CH - CH_2 - NH_2$

	P^{+V}	N^{-III}	Cl^{-I}
1	7,22	5,41	15,31
2	2,80	1,40	7,00
3	4,42	4,01	8,31
4	4,43	4,43	8,86

En retranchant les éléments constituant P_2NOCl_5 présents dans le mélange (ligne 2) on trouve les résultats de la ligne 3; on a sensiblement 1 N et 2 Cl par atome de Phosphore comme le veut la théorie (ligne 4).

C - Réaction de P_2NOCl_5 avec un excès d'allylamine

Nous avons aussi étudié l'action de $NH_2 - CH_2 - CH = CH_2$ sur P_2NOCl_5 , en travaillant avec un rapport P_2NOCl_5 / NH_2-CH_2-CH=CH_2 inférieur à 0,2, dans le but de substituer la totalité des chlores.

Dans notre idée, et par analogie avec le travail de Allcock (36) ceci devait nous permettre d'augmenter le nombre de sites pouvant conduire à une polymérisation de la partie allylique.

Le mode opératoire est le même que ci-dessus, à la différence près que c'est la solution de P_2NOCl_5 qui est ajoutée goutte à goutte à la solution d'allylamine et de triéthylamine.

Après filtration du chlorhydrate de triéthylamine et évaporation du solvant, on obtient un liquide visqueux jaunâtre soluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Ce liquide est traité deux fois par l'éther, afin d'éliminer totalement le chlorhydrate résiduel.

C - 1 - RMN ^{31}P

Le spectre (fig. III-23) présente deux doublets (91 %) centrés sur δ = + 13,7 et δ = + 9,2 ppm auxquels correspond une constante de couplage J = 36,9 Hz.

Dans le spectre couplé (Phosphore-proton) (fig. III-24), le doublet à δ = 9,2 ppm se transforme en un double quintuplet, caractérisé par une constante $J_{P-H} \simeq 9$ Hz, celui à δ = 13,7 ppm se transforme en un double multiplet à douze composantes, caractérisé par une constante $J_{P-H} \simeq 11$ Hz.

Par analogie avec les travaux de OUASSINI [37] qui donne pour $[(C_2H_4Cl)_2N]_2\ P'(O)-N = P\ [N(C_2H_4Cl)_2]_3$ les déplacements $\delta P' = + 9,1$ et $\delta P = + 20,2$ ppm ($^2J_{P'NP} = 33$ Hz), nous pouvons faire correspondre respectivement aux doublets à δ = + 9,2 et δ = + 13,7 ppm, les phosphores P_A et P_B du composé pentasubstitué :

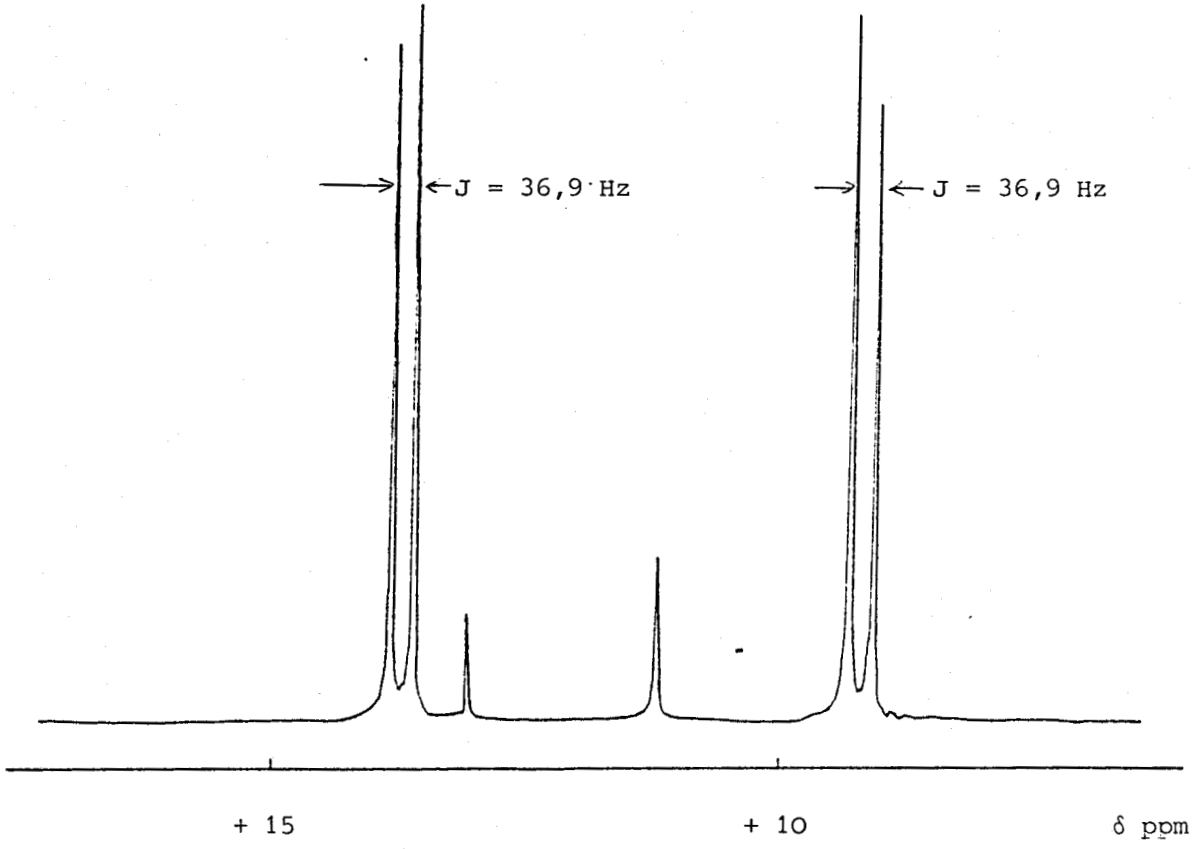


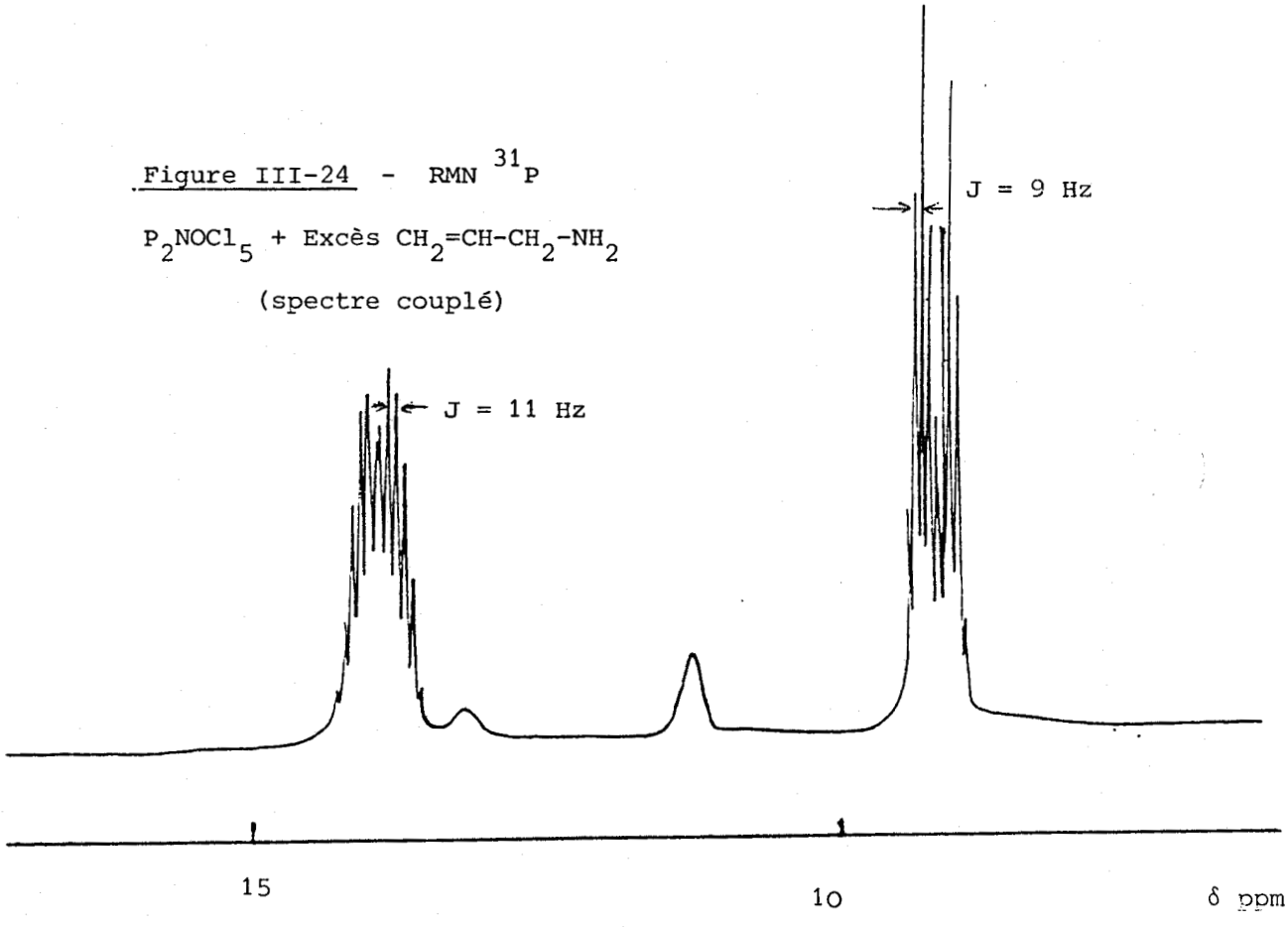
Figure III-23 - RMN ^{31}P - P_2NOCl_5 + excès $CH_2=CH-CH_2-NH_2$

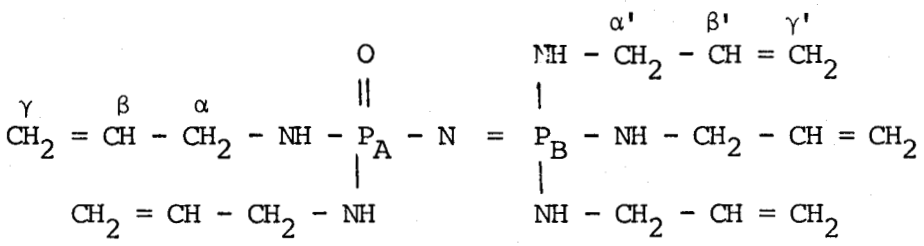
(spectre découplé)

Figure III-24 - RMN ^{31}P

P_2NOCl_5 + Excès $CH_2=CH-CH_2-NH_2$

(spectre couplé)





(IX)

$\delta P_A = + 9,2$ ppm

$\delta P_B = + 13,7$ ppm

$^2J_{P_ANP_B} = 36,9$ Hz

L'obtention pour P_A d'un double quintuplet, implique un couplage avec quatre protons identiques, qui ne peuvent être que ceux portés par le carbone en α de P_A ($-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{|}{P_A}} - NH - CH_2-$). Elle implique aussi que le couplage $-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{|}{P_A}} - NH -$ n'est pas visible, tout comme dans le cas du di(dichlorophosphoryl)imide $HN(P(O)Cl_2)_2$. On en déduit $^3J_{P_ANCH} = 9$ Hz. Cette constante est de 11 Hz dans le cas du pentasubstitué par le bis chloroéthylamine.

Le spectre théorique obtenu à partir des valeurs de constantes de couplages précédentes (fig. III-25) confirme cette interprétation.

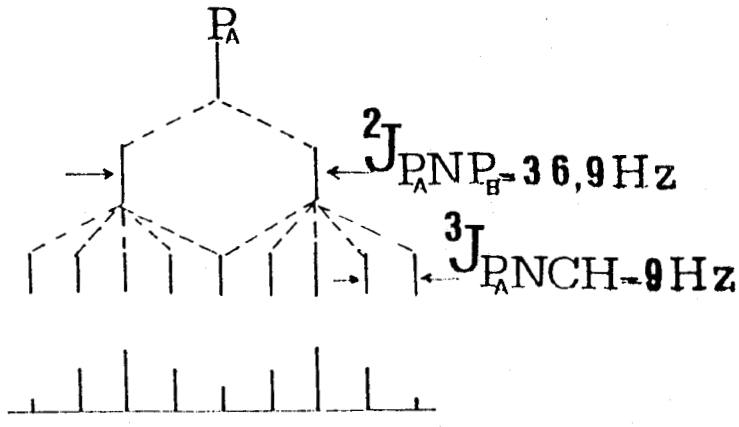


Figure III-25

Quant au multiplet à δ = + 13,73 ppm, représentatif de P_B dans le composé (IX), il ne peut s'expliquer que si l'on admet, cette fois-ci, $^2J_{P_BNH} = {}^3J_{P_BNCH} = 11$ Hz.

En effet, le spectre théorique obtenu en faisant cette hypothèse (fig. III-26) est en parfait accord avec le spectre expérimental.

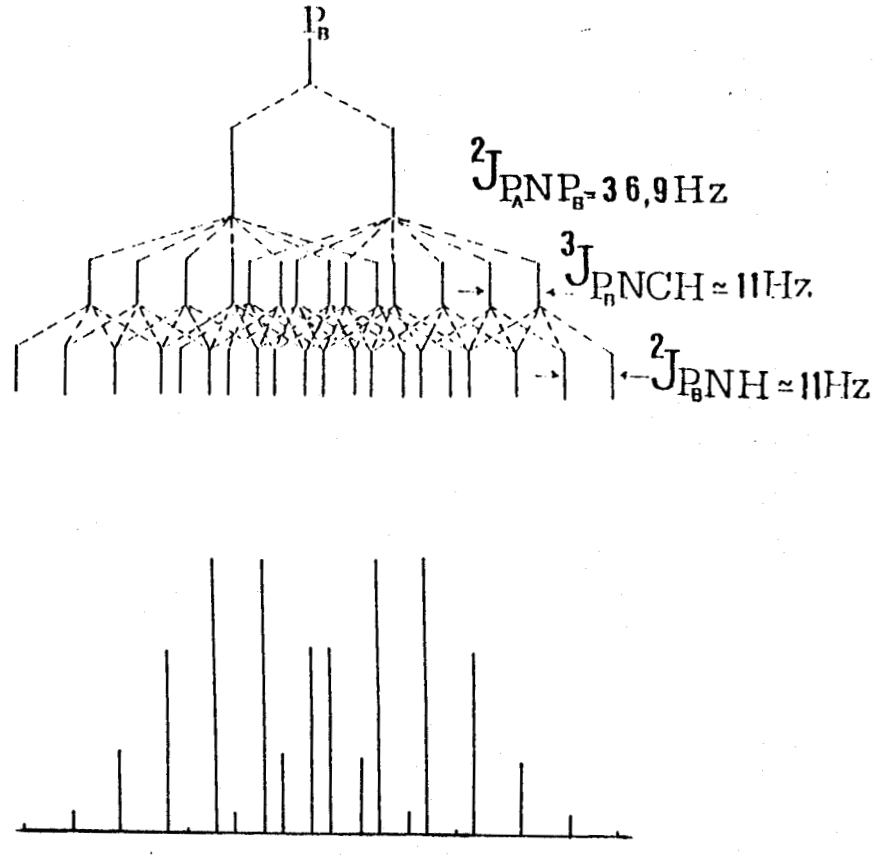


Figure III-26

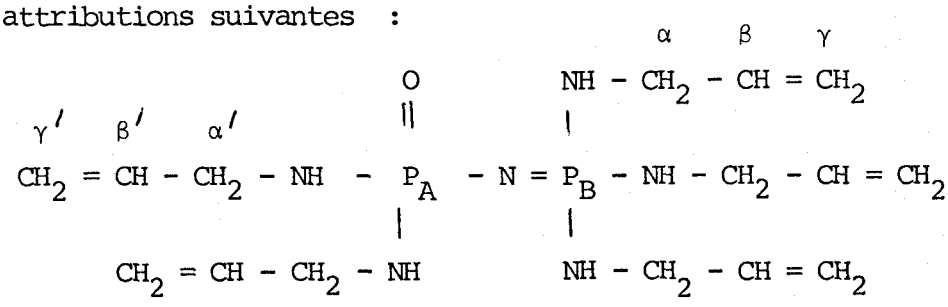
Dans le spectre non couplé, on remarque un singulet à δ = + 11,2 ppm (6,3 % P) qui se transforme par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton en un signal large. Il peut être attribué au dérivé totalement substitué de HN $(P(O)Cl_2)_2$ lequel provient d'une hydrolyse partielle de P_2NOCl_5. Par contre, nous n'avons pas pu interpréter le singulet à δ = + 13 ppm (2,2 % P).

C - 2 - RMN ^{13}C

Le composé (IX) en solution dans le mélange C_6H_6 + C_6D_6 a également été caractérisé par RMN du ^{13} C.

Sur le spectre découplé (fig. III-27), on distingue,à part les glissements chimiques δ = 128,5 ppm (C_6H_6) et δ = 128,2, δ = 128 et δ = 127,7 ppm (C_6D_6), deux séries de signaux : d'une part à δ = 139,1, δ = 113,9 et δ = 44,8 ppm, d'autre part à δ = 138,2, δ = 114,5 et δ = 43,3 ppm dont les intensités sont dans un rapport 2/3. La 1ère série appartient aux groupements liés à P_A, la 2ème à ceux liés à P_B.

Par comparaison avec le spectre de l'allylamine (annexe p.119) et celui du dérivé monosubstitué (VIII), il nous paraît logique de proposer les attributions suivantes :



δC_α = 43,3 ppm
δC_γ = 114,5 ppm
δC_β = 138,2 ppm $\quad {}^3J_{P_BNC_\alpha C_\beta}$ = 7 Hz

$\delta C_{\alpha'}$ = 44,8 ppm
$\delta C_{\gamma'}$ = 113,9 ppm
$\delta C_{\beta'}$ = 139,1 ppm $\quad {}^3J_{P_ANC_{\alpha'} C_{\beta'}}$ = 7 Hz.

Ces attributions sont confirmées par le spectre réalisé sans découplage C - {H } (fig. III-28) puisque les signaux correspondant aux carbones C_β et $C_{\beta'}$ se transforment en doublets caractérisés par les constantes $J_{C_\beta H} = J_{C_{\beta'} H}$ = 153,5 Hz, alors que ceux attribués aux deux carbones

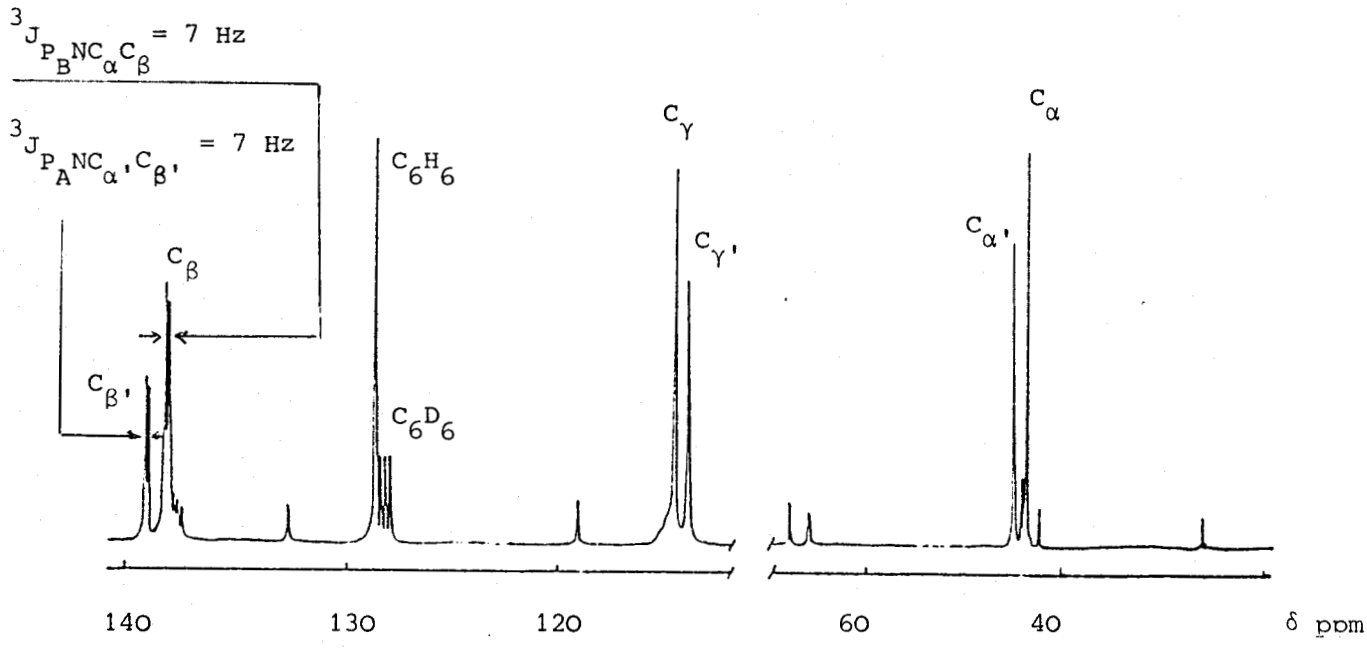


Figure III-27 - RMN ^{13}C du dérivé pentasubstitué (IX)

(spectre découplé)

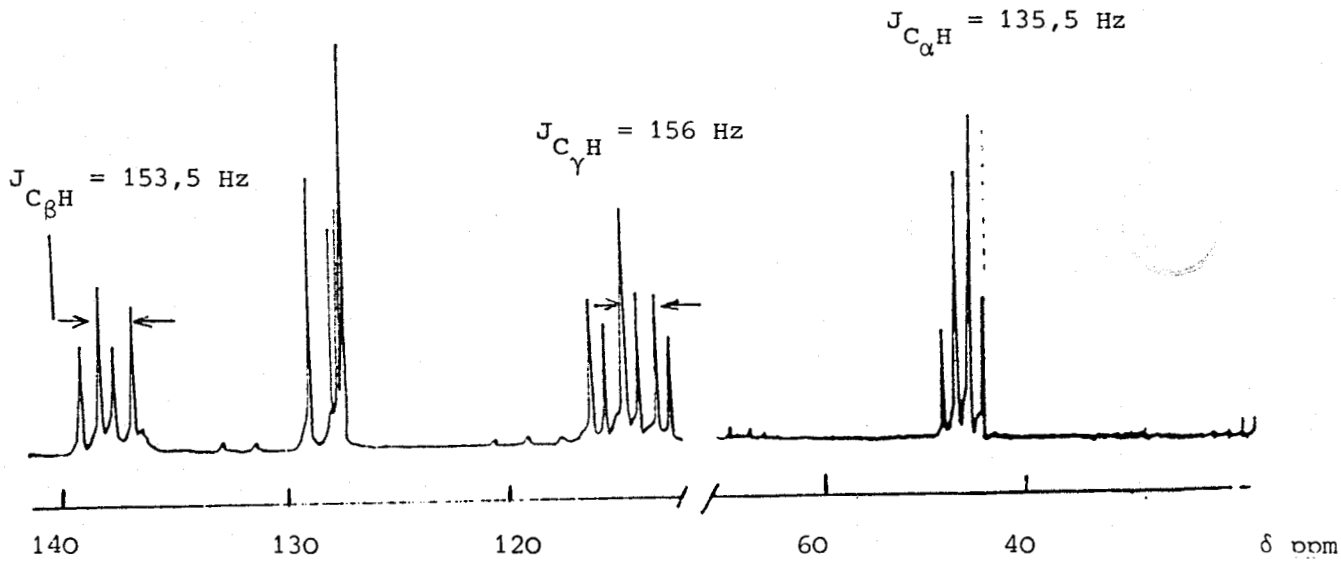


Figure III-28 - RMN ^{13}C du dérivé pentasubstitué (IX)

(spectre couplé)

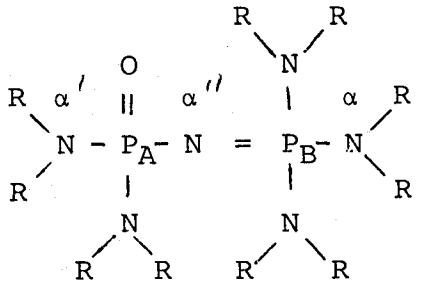
C_γ et $C_{\gamma'}$ se transforment en triplets pour lesquels $J_{C_\gamma H} = J_{C_{\gamma'} H} = 156$ Hz. Les signaux relatifs aux carbones C_α et $C_{\alpha'}$ (δ= 43,3 ppm, δ = 44,8 ppm) se transforment également en triplets pour lesquels $J_{C_\alpha H} = J_{C_{\alpha'} H} = 135,5$ Hz.

C - 3 RMN ^{15}N

Le spectre RMN ^{15}N de (IX) en solution dans le mélange C_6H_6 - C_6D_6 est représenté (fig III-29). Les glissements chimiques sont donnés par rapport au CH_3NO_2 , il fait apparaître :

- un doublet centré sur δ = - 335,8 ppm J = 26 Hz
- un doublet centré sur δ = - 328,3 ppm J = 23 Hz
- un doublet centré sur δ = - 315 ppm J = 13 Hz

compte tenu des travaux de OUASSINI [37], lequel, faisant référence à des résultats de JOHN et Coll. [38], propose pour le dérivé pentasubstitué par le bis chloroéthylamine, les attributions suivantes :



Avec R = $CH_2 - CH_2 - Cl$

δN_α = - 328 ppm $\delta N_{\alpha'}$ = - 322,5 ppm $\delta N_{\alpha''}$ = - 293 ppm

$J_{N_\alpha P_B}$ = 31,7 Hz $J_{N_{\alpha'} P_A}$ = 27,8 Hz J = 12,8 Hz

Nous pouvons prévoir les déplacements de l'azote dans notre cas. En effet, la formulation :

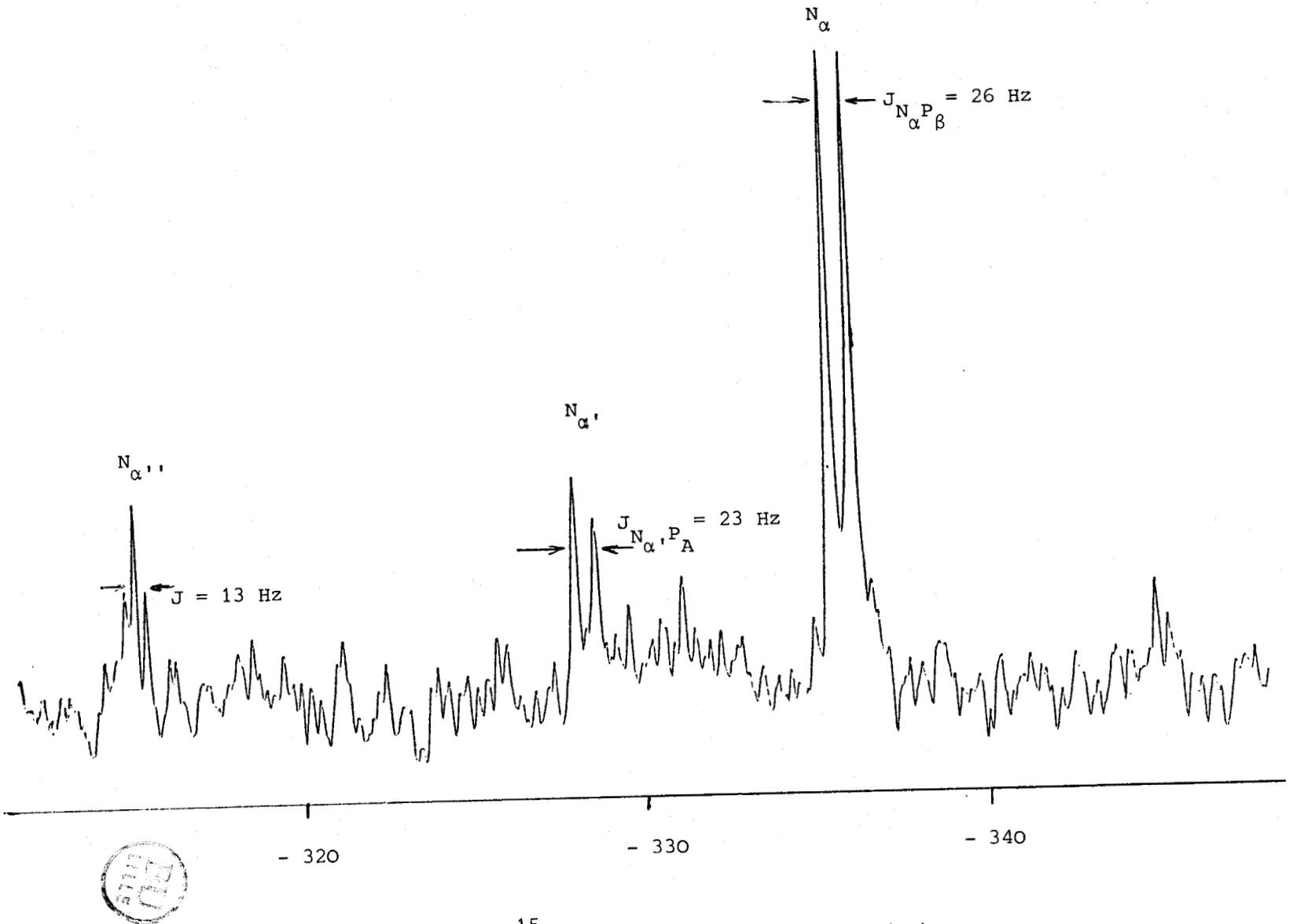
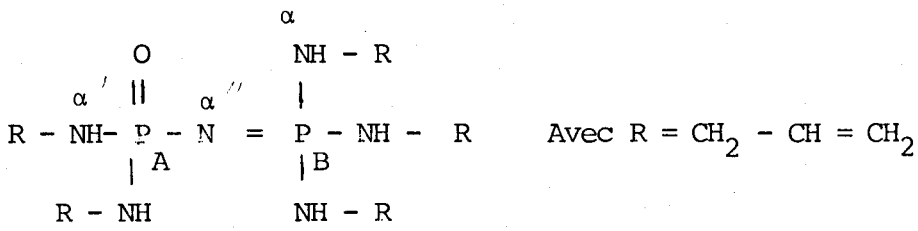


Figure III-29 - RMN ^{15}N du dérivé pentasubstitué (IX)



Avec $R = CH_2 - CH = CH_2$

implique que l'intégraledu signal de $N_{\alpha'}$, soit inférieure à celle correspondant au signal de N_{α}, ceci permet immédiatent les attr-ibutions suivantes:

$\delta N_{\alpha} = -335,8$ ppm $\quad \delta N_{\alpha'} = -328,3$ ppm $\quad \delta N_{\alpha''} = -315$ ppm

$J_{N_\alpha P_B} = 26$ Hz $\quad J_{N_{\alpha'} P_A} = 23$ Hz $\quad J_{N_{\alpha''} P_A} = J_{N_{\alpha''} P_B} = 13$ Hz

à $N_{\alpha''}$ correspond donc le triplet à $\delta = -315$ ppm (théoriquement un doublet de doublets) dû au couplage avec les deux phosphores P_A et P_B suivant le spectre théorique de la figure (III-30).

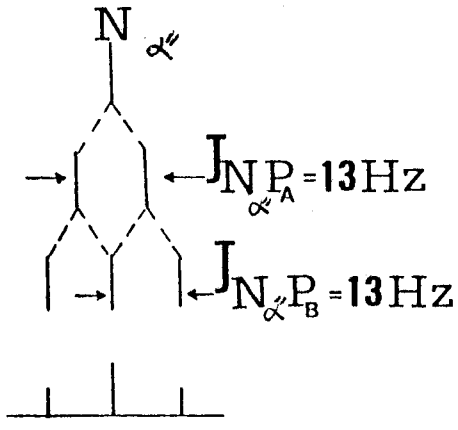


Figure III-30

C - 4 - RMN ^{1}H

Le spectre (fig. III-31) comporte, en plus d'un singulet à $\delta = 7,2$ ppm attribué aux protons du benzène, des multiplets à $\delta = 5,95$, $\delta = 5,25$, $\delta = 4,97$, $\delta = 4,59$ et $\delta = 3,56$ ppm.

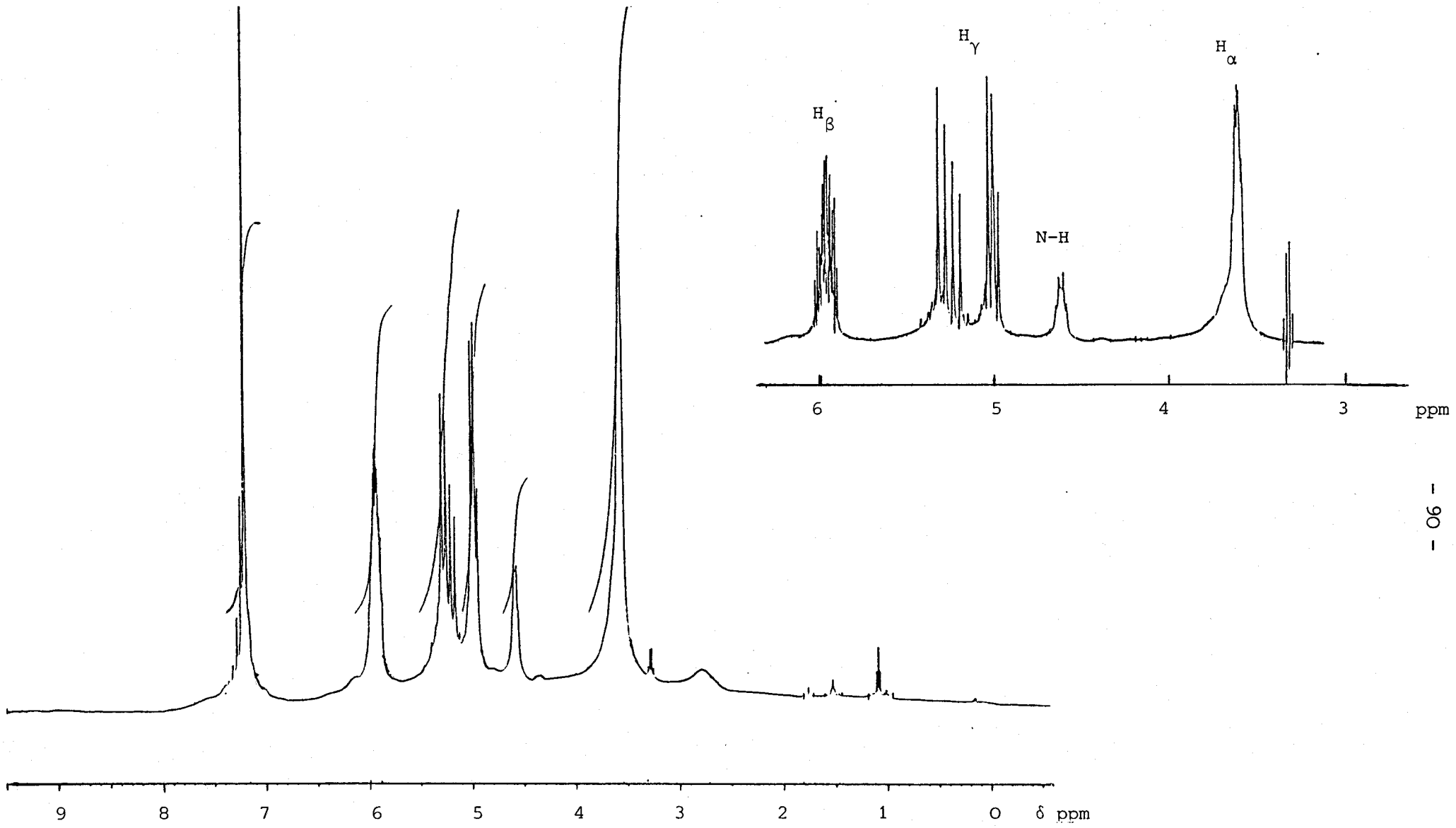
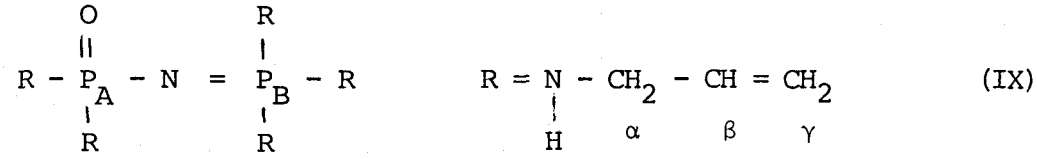


Figure III-31 - Spectre ^1H du dérivé pentasubstitué (IX)

Par analogie avec le spectre ^1H de l'allylamine (annexe p.119) et celui du dérivé monosubstitué, nous proposons pour le composé pentasubstitué



(IX)

les attributions suivantes :

- δ = 5,95 ppm au proton lié à C_β.
- le massif à δ = 5 ppm aux protons liés à C_γ.
- δ = 4,59 ppm au proton lié à l'azote, et finalement δ = 3,56 ppm aux protons liés à C_α.

C - 5 - SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

Les données bibliographiques (39) (40) nous ont permis d'indexer les différentes raies du spectre infra-rouge du monosubstitué et pentasubstitué (tableau VI). On remarquera, dans ce dernier, l'absence des raies caractéristiques de $P(O)Cl_2$ et de $N = PCl_3$.

C - 6 - SPECTRE DE MASSE

Le spectre de masse du composé (IX) réalisé par impact de faisceaux neutres F.A.B (Xe = 0,8 m/A, 7 Kev) est représenté (fig. III-32).

L'ion moléculaire $[M + H]^+$ est observé à m/e 373 (50%) tandis que le pic de base m/e 316 (100%) est dû à la perte d'une molécule d'allylamine ($NH_2 - CH_2 - CH = CH_2$).

L'absence des amas isotopiques du Chlore, confirme la substitution totale de ces atomes dans (I).

$H_2-CH_2-CH=CH_2$	P_2NOCl_5 (I)	Cl O R-P=N-P-Cl+(I) Cl Cl	O R R-P-N=P-R R R	Attributions
	477	480 m		ν_s Pcl_3
	512 f (ep)		520 TF (ep)	δ P-N-P
	530 m (ep)	510 m		ν_s $P(O)Cl_2$
	570 m	565 F		νas $P(O)Cl_2$
	597 TF	595 TF		νas PCl_3
	615 m (ep)	615 TF		
	772 F large	775 m (ep)	735 m (ep)	P-N ν_s
	784 f (ep)	785 F		νas
			865m	
910 TF		930 f	925 F	$\rho(CH_2)$ dans P-N-(CH_2) H
	974			1 harmonique de PCL_3
990 f		990 f	1000	δ (C-H) déformation ds $-CH_2=CH-$ ou $\rho(CH_2)$
1050 TF			1040 F	ν (C N)
		1100 F	1100	ν_s (P)-N-C
		1140 F	1145 F	νas (P)-N-C
		1245	1250	ν P = O
	1272 TF			
		1340 TF	1340 TF	ν P = N
	1360 TF			
1410		1430	1430	δ (C-H) déformation
1425				δ (C-H) cisaillement
1650 f		1645 f	1645 f	ν C = C
2850 f			2830 f	νas C - H
		2825 f		
2910 f			2860 f	ν_s C - H
3300 f		3002 f	3100 f	ν_s N - H
3550 f		3400 f	3285 f	νas N - H

R = NH - CH_2 - CH = CH_2

TABLEAU VI

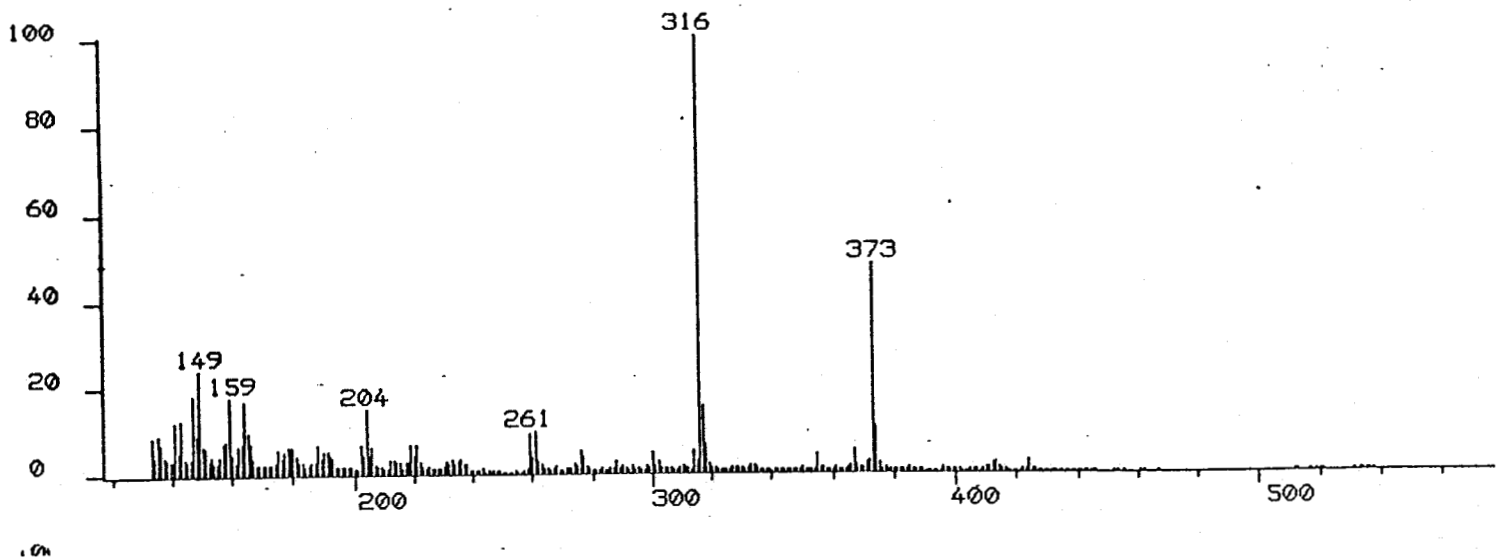


Figure III - 32 - Spectre de masse du dérivé pentasubstitué (IX)

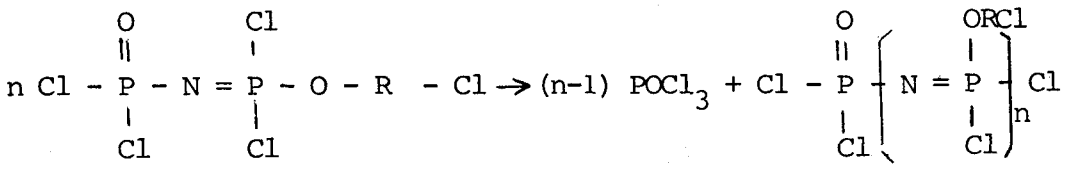
- III -

REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC LE

CHLOROETHOXYTRIMETHYLSILANE

A - Réaction de 1 P_2NOCl_5 avec 1 $ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$

A l'origine, le but de cette étude particulière faisant intervenir un dérivé saturé, était d'obtenir une molécule permettant éventuellement d'accèder à un polymère mixte par une réaction de polycondensation de type :



Si ce but particulier n'est pas atteint à ce jour, la synthèse de la molécule mixte nous a permis de comparer le mode de substitution à celui des restes insaturés.

Tenant compte, comme dans le cas de l'allyloxytriméthylsilane, de la remarque de RIESEL et Coll. [28] concernant la réactivité des alkoxytriméthylsilanes, nous avons utilisé un rapport molaire de (I)/$ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ = 1 et le benzène comme solvant.

Après 24 heures, la réaction n'est pas terminée (72 % seulement de P_2NOCl_5 ont réagi). Nous avons alors attendu 5 jours avant d'évaporer le solvant sous vide.

On recueille un liquide légèrement visqueux brun.

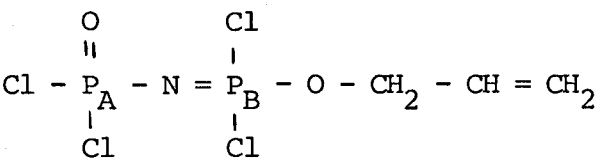
A - 1 - RMN ^{31}P

On observe dans le spectre (fig. III-33) deux doublets auxquels

correspondent 89 % des atomes de Phosphore. Les déplacements correspondants sont δ = + 1,5 et δ = - 12,9 ppm J = 37,4 Hz.

Par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton, le doublet centré sur δ = - 12,9 ppm reste inchangé, alors que celui à δ = + 1,5 ppm se transforme en deux triplets caractérisés par une constante de couplage : J = 9,8 Hz.

Les valeurs des constantes de couplage sont du même ordre que celles trouvées pour le composé (VI).



(VI)

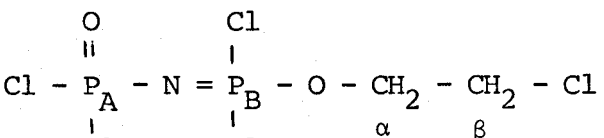
$\delta\ P_A$ = - 12,9 ppm

$\delta\ P_B$ = + 0,76 ppm

$^2J_{P_ANP_B}$ = 38 Hz

$^3J_{POCH}$ = 11,5 Hz.

Le produit obtenu est le dérivé monosubstitué de formule développée :



(X)

$\delta\ P_A$ = - 12,9 ppm

$\delta\ P_B$ = + 1,5 ppm

$^2J_{P_ANP_B}$ = 37,4 Hz

$^3J_{P_BOCH}$ = 9,8 Hz.

A côté des signaux ci-dessus apparaissent deux doublets qui ne représentent que 5 % des atomes de Phosphore (δ_1 = - 1,8 et δ_2 = - 11,6 ppm, l'un des signaux de ce dernier étant commun avec un signal du doublet à δ =-12,9 ppm, J = 47 Hz). Le premier des deux doublets donne, par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton, deux massifs d'intensité très faible. Le second restant inchangé.

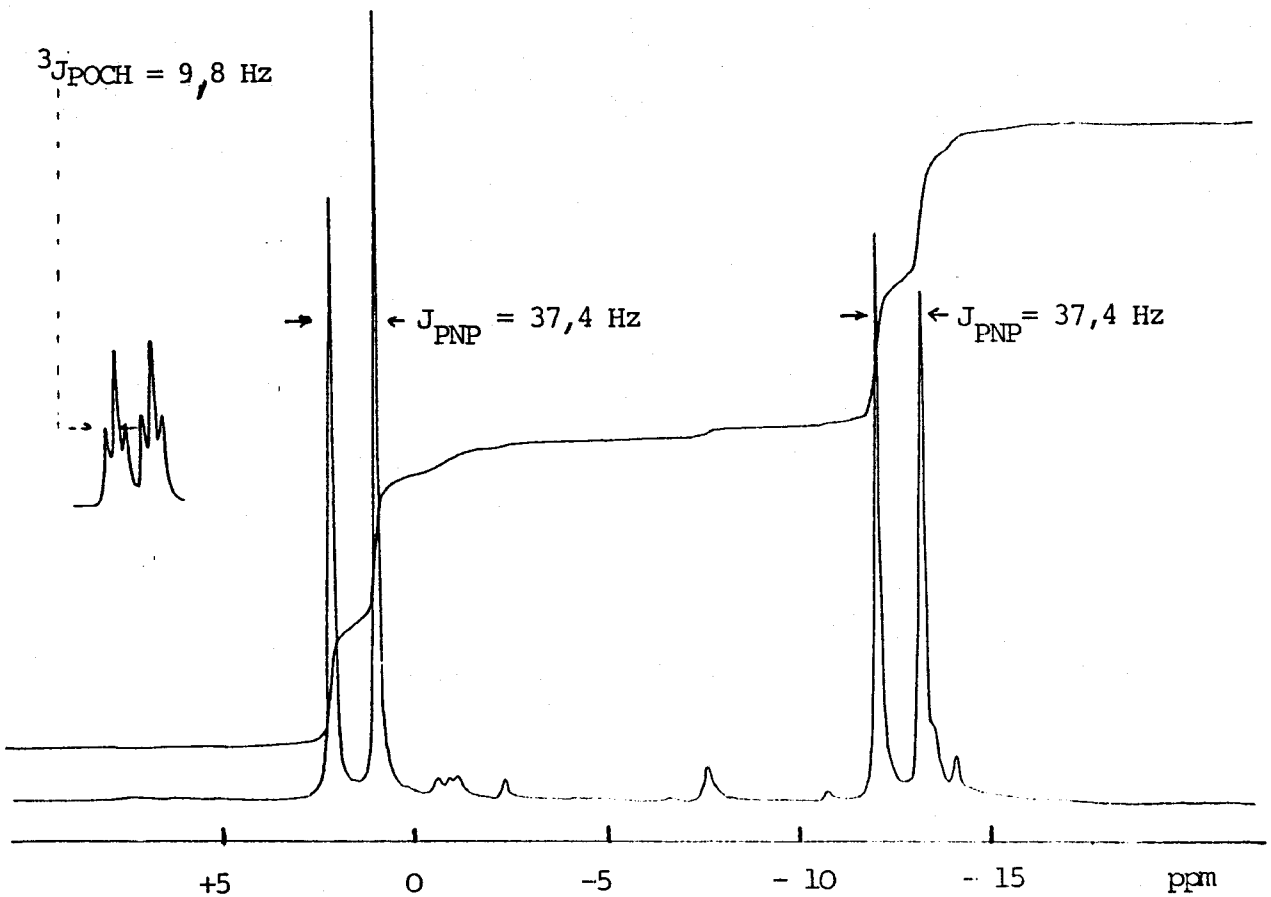
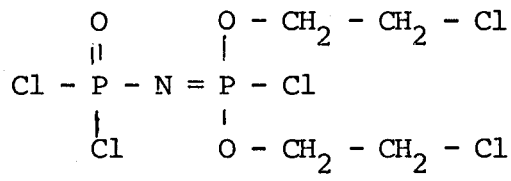


Figure III 33 — RMN ^{31}P P_2NOCl_5 + Cl-CH-CH-O-Si-$(CH_3)_3$

La valeur approximative de la constante de couplage relevée, nous incite à penser, si l'on se base sur les travaux de RIESEL et Coll. [28] qu'ils correspondent au dérivé disubstitué (XI).



(XI)

Enfin on détecte deux doublets très faibles (4 % de P) correspondant à P_2NOCl_5 et un singulet à δ = 7,8 ppm (2 % P) attribué à $HN(POCl_2)_2$ dû probablement à l'hydrolyse de (I).

A - 2 - RMN ^1H

Le spectre (fig. III-34) comprend 4 groupes de signaux :

- un singulet à δ = 7,22 ppm attribuable aux protons du benzène restant
- deux groupes de signaux centrés respectivement sur δ = 3,89 et δ = 3,07 ppm
- un signal à δ = 0,25 ppm qui ne peut être dû qu'aux protons de $Cl\text{-}Si(CH_3)_3$ résiduel.

Le signal à δ = 3,89 ppm étant plus large que celui à δ = 3,07 ppm, il doit lui correspondre le proton affecté par le couplage Phosphore-proton. On peut l'attribuer à H_α. Le signal à δ = 3,07 ppm à H_β. H_α et H_β appartenant à un groupement éthane disubstitué le spectre doit être de type AA' BB' [41] et l'interprétation détaillée en est très complexe.

A - 3 RMN ^{13}C

Le spectre du ^{13}C (fig. III-35) confirme bien la formulation de (X),

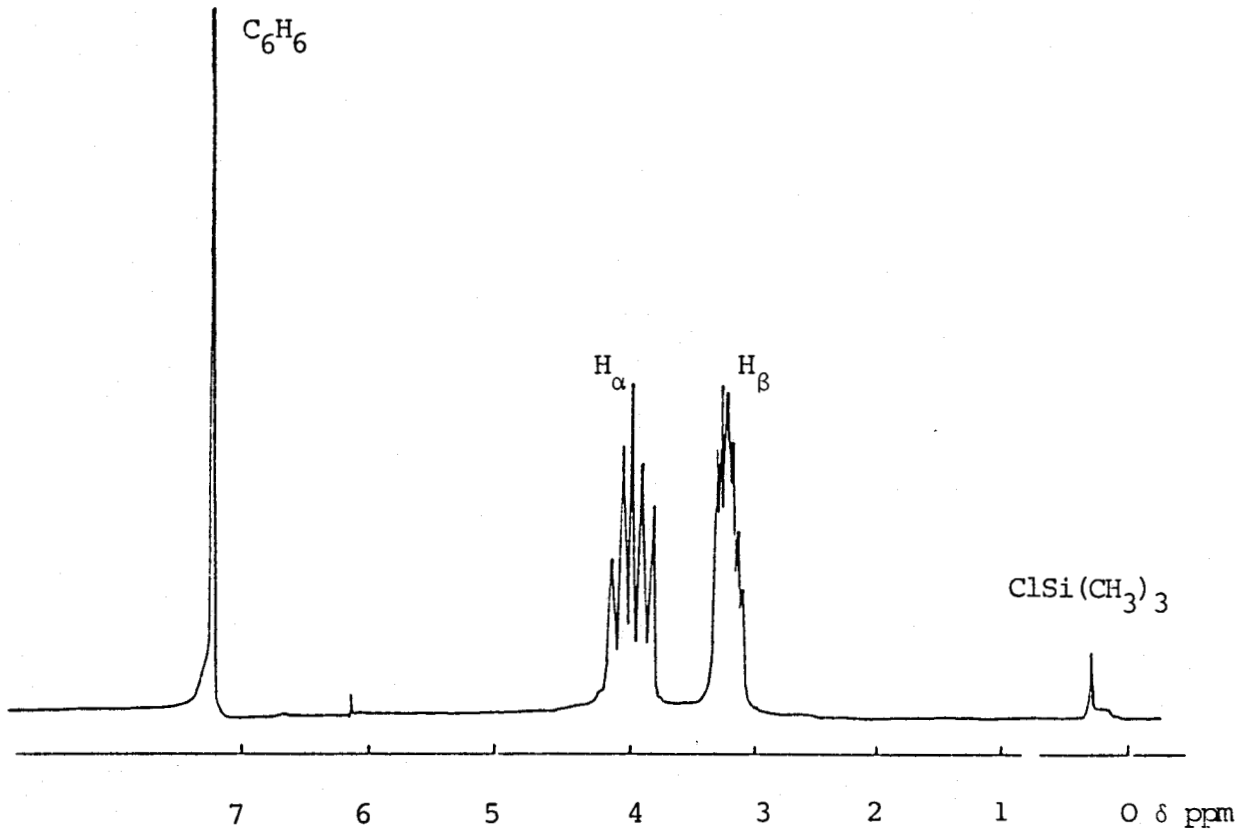


Figure III-34 - RMN ^{1}H - P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3Si-O-CH_2CH_2-Cl$

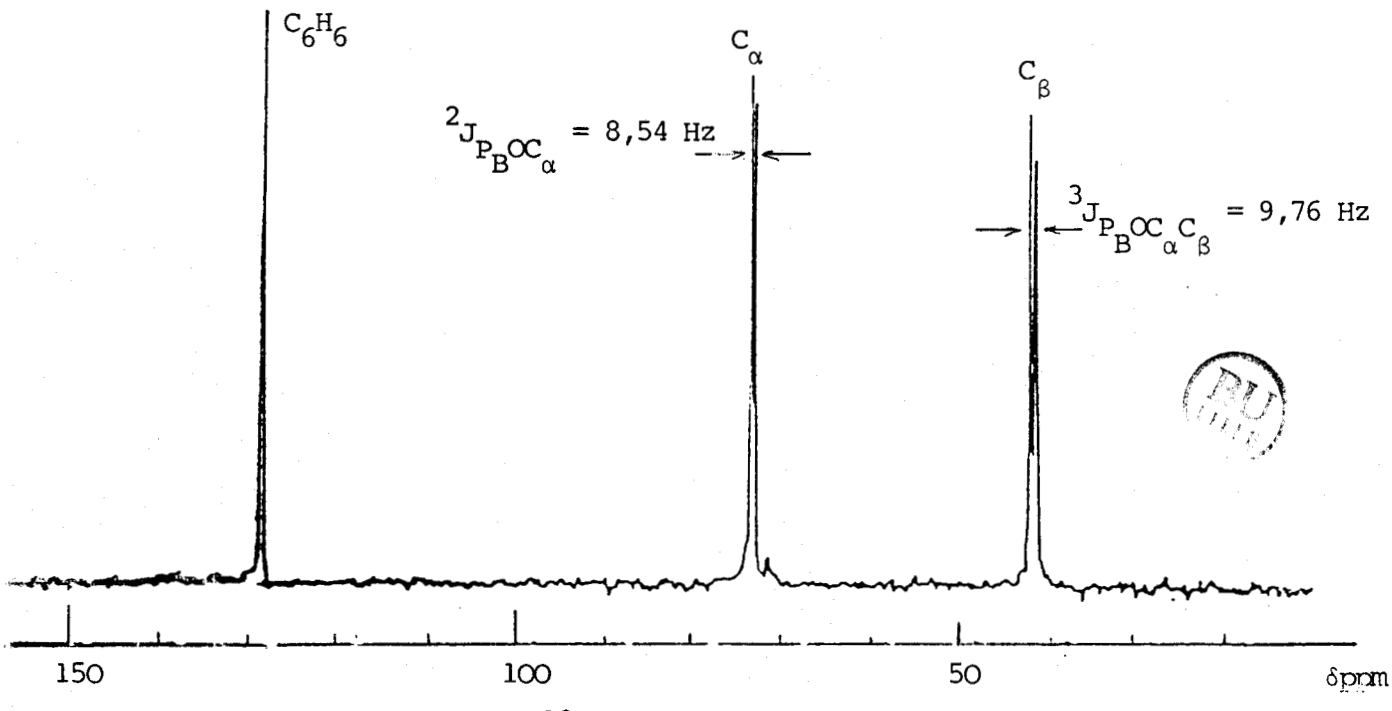
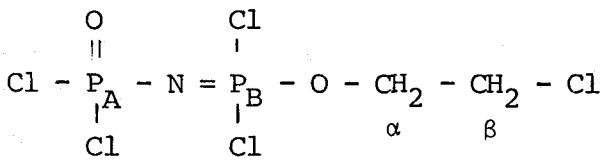


Figure III-35 - RMN ^{13}C - P_2NOCl_5 + $(CH_3)_3 Si-O-CH_2-CH_2-Cl$

puisqu'il comprend en plus du singulet à δ = 128,5 ppm dû au benzène, deux singulets dédoublés par effet du couplage avec le Phosphore à δ = 73,5 et δ = 41,7 ppm avec des constantes de couplage respectives J = 8,54 et J = 9,76 Hz.

Or dans la littérature, on donne pour le composé $Cl - \underset{\beta}{CH_2} - \underset{\alpha}{CH_2} - OH$ δC_α = 63,38 ppm et δC_β = 46,67 ppm [42].

Nous proposons donc les attributions suivantes



(X)

$\delta\ C_\alpha$ = 73,5 ppm

$^2J_{P_BOC_\alpha}$ = 8,54 Hz

$\delta\ C_\beta$ = 41,7 ppm

$^3J_{P_BOC_\alpha C_\beta}$ = 9,76 Hz

Ces données montrent que par action de $(CH_3)_3\ Si - O - CH_2 - CH_2 - Cl$ sur P_2NOCl_5, mole à mole, à la température ambiante, on obtient le dérivé monosubstitué (X) selon :

$$(I) + ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_3 \longrightarrow Cl_2P(O)N = PCl_2OCH_2CH_2Cl + ClSi(CH_3)_3$$

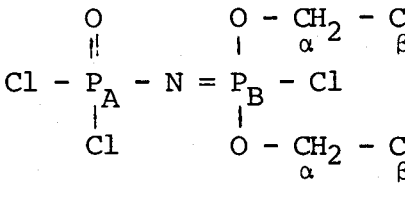
B - Réaction de (X) avec $ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$

Puisque l'essai précédent nous avait suggéré la possibilité de formation d'un dérivé di substitué, nous avons ajouté au produit mono substitué (X) du chloroéthoxytriméthylsilane en quantité sensiblement équimolaire.

Pour faciliter l'élimination du $(CH_3)_3SiCl$, nous avons opéré sous vide statique en recueillant la partie volatile dans l'appareil de la figure (9) (chapitre I). La réaction est lente et l'on constate l'élimination à la fois

du chlorure de triméthylsilane et du chloroéthoxytriméthylsilane.
La réaction n'est donc pas complète et on relève sur le spectre ^{31}P du résidu (fig. III-36) essentiellement quatre doublets. Deux d'entre eux à δ = + 1,5 et δ = - 12,9 ppm J = 37,4 Hz peuvent être attribués aux deux Phosphores du dérivé monosubstitué (X). Les deux autres sont situés respectivement à δ = - 2 et δ = - 11,6 ppm (l'un des signaux de ce dernier est commun avec le 2ème doublet du dérivé monosubstitué).

Par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton, le doublet à δ = - 2 ppm se transforme en un double multiplet auquel correspond une constante de couplage J = 9 Hz. Celui à δ = - 11,6 ppm reste inchangé.
Ces données sont en accord avec l'existence d'un dérivé de formule:



(XI)

δP_A = - 2 ppm
δP_B = - 11,6 ppm
$^2J_{P_ANP_B}$ = 47,2 Hz
$^3J_{POCH}$ = 9 Hz

Nous avons attribué le singulet à δ = 10 ppm (5 % P) inchangé par couplage hétéronucléaire Phosphore-proton à $HN(POCl_2)_2$.

Dans cet essai 22 % seulement du dérivé monosubstitué se sont transformés en disubstitué.
Pour minimiser l'élimination de $Me_3SiOCH_2CH_2Cl$ nous avons repris l'essai sous pression atmosphérique et en procédant par ajouts successifs.
Le spectre RMN ^{31}P du résidu présente les mêmes caractéristiques que ci-dessus. Mais, cette fois, en partant toujours de quantités équimolaires, la transformation, après 4 jours de réaction concerne 47 % du dérivé monosubstitué.

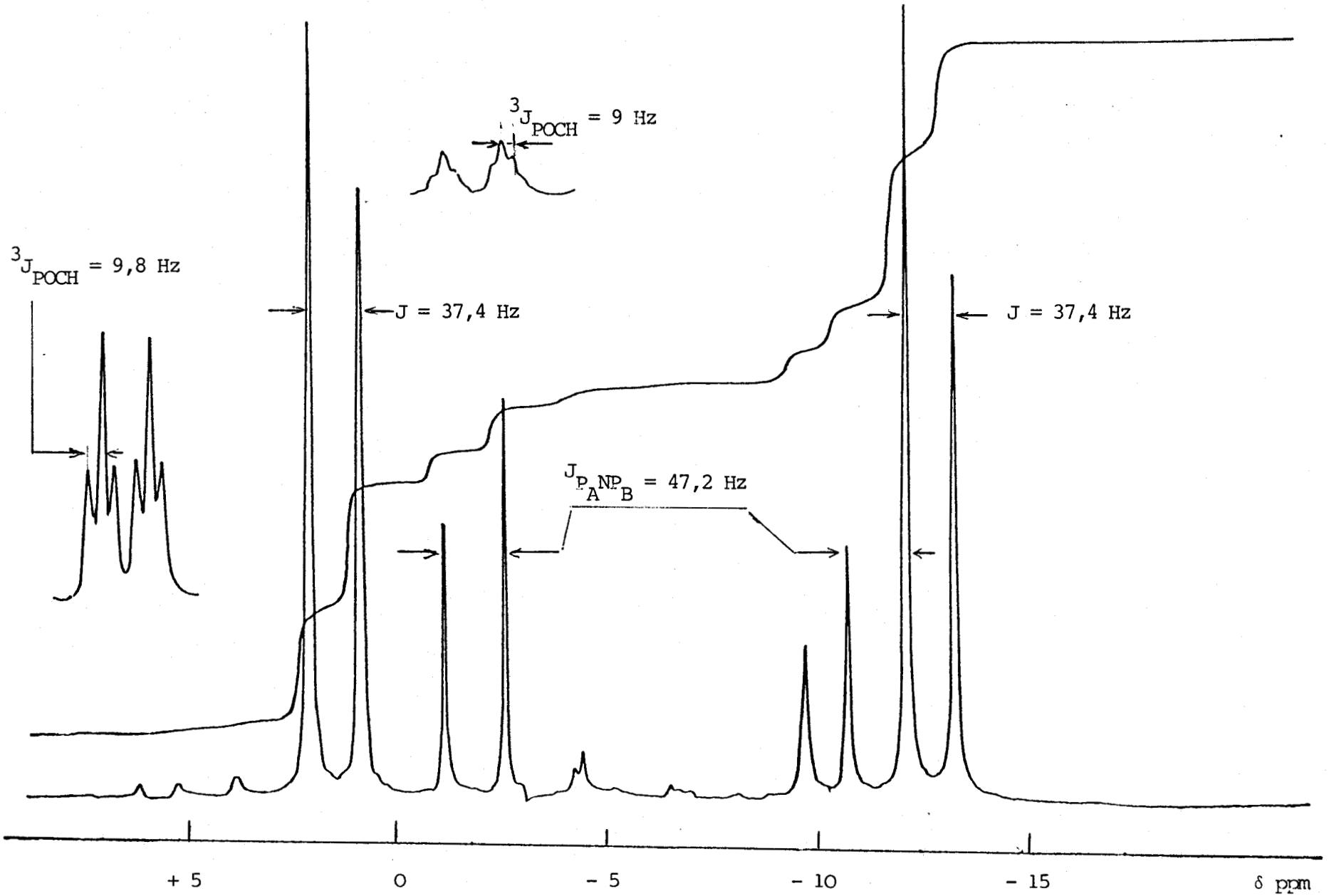


Figure III-36 - RMN ^{31}P - composé X + $(CH_3)_3$ Si-O-CH_2-CH_2-Cl

En rajoutant $Me_3SiOCH_2CH_2Cl$, on peut obtenir près de 80 % du dérivé disubstitué, mais dans ce cas, le spectre révèle la présence, en plus, du composé (X) résiduel, des traces de dérivés probablement plus substitués. Dans ce cas, le spectre de ^{13}C donne principalement deux signaux : l'un à δ = 71,35 ppm attribué à C_α avec $^2J_{P_BOC_\alpha}$ = 7,32 Hz, l'autre à δ = 42,05 ppm attribué à C_β avec $^3J_{P_BOC_\alpha C_\beta}$ = 9,76 Hz dans (XI).

RESUME ET CONCLUSIONS

S'intégrant dans le thème réactivité du P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène P_2NOCl_5 (I) ce travail a élargi un domaine de recherches (abordé depuis une bonne dizaine d'années au Laboratoire), dans deux directions.

Il s'agissait, d'une part, de faire la synthèse d'un dérivé plus réactif que P_2NOCl_5 permettant de réaliser des réactions impossibles avec ce dernier, d'autre part, de greffer sur le squelette phosphazane ou phosphazène un substituant insaturé avec l'idée de pouvoir aboutir à des polymères mixtes modulables à volonté.

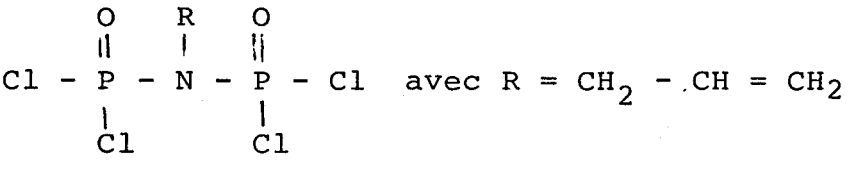
Le premier objectif a été atteint en faisant réagir le tétraoxyde de diazote et mieux le trioxyde de diazote, à l'état liquide, à basse température sur P_2NOCl_5.

Il se forme un composé $ON^+|N\ (P(O)Cl_2)_2|^-$ (II) qui peut être isolé. Mais il est thermiquement très fragile, donnant lieu à une réaction de polycondensation spontanée, même en dessous de 0°C.

$$n\ \ ON\ N(P(O)Cl_2)_2 \longrightarrow (n-1)\ NOCl + Cl\left[\begin{array}{c} N - P(O)Cl_2 \\ \| \\ P - O \\ | \\ Cl \end{array}\right]_n NO$$

Par ailleurs, il est très sensible à l'humidité atmosphérique. Il peut cependant être conservé plusieurs mois en dessous de - 60°C.

Il réagit avec le chlorure d'Aluminium donnant le sel $Al\left|N(P(O)Cl_2)_2\right|_3$ (IV) par simple mélange de sa solution dans le nitrométhane avec une solution de $AlCl_3$.
D'autre part, il réagit avec les halogénures d'allyle, surtout l'iodure donnant essentiellement le di dichlorophosphoryle imide $HN(P(O)Cl_2)_2$ (III) et le dérivé substitué sur l'azote (V)



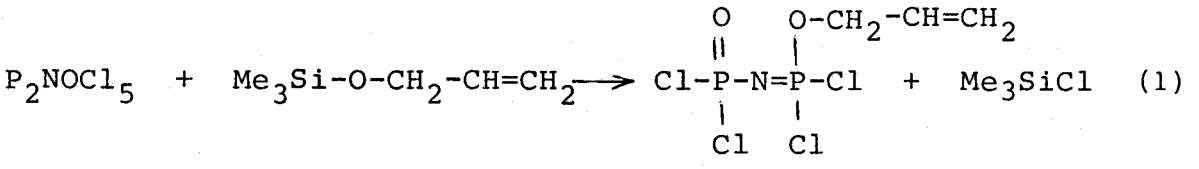
(V)

D'une manière générale, le di dichlorophosphoryle imidate de nitrosyle réagit facilement avec les composés à halogène mobile.

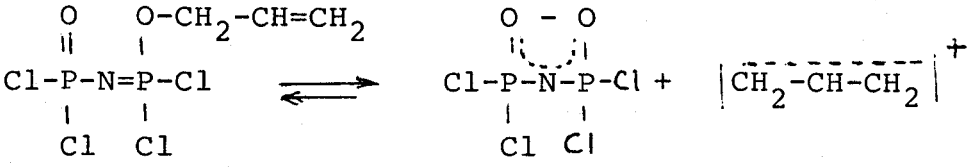
En raison de la difficulté de préparation et de manipulation de $ON\left|N\ (P(O)Cl_2)_2\right|$, nous avons abandonné cette voie d'accès aux dérivés allyliques des phosphazanes et phosphazènes et avons choisi comme réactif de départ P_2NOCl_5 lui même et des antagonistes réagissant facilement avec un chlore du groupement phosphazène.

Le propénolate de sodium et l'allyloxytriméthylsilane conduisent sensiblement au même résultat. Le produit principal est $HN(P(O)Cl_2)_2$ et l'on forme accessoirement le dérivé substitué sur l'azote (V) (de l'ordre de 10 % du phosphore transformé).

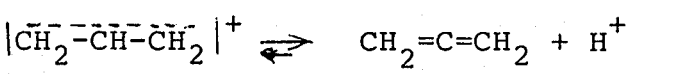
Par contre, en faisant réagir l'allyloxytriméthylsilane à - 13° C dans CH_2Cl_2 , on forme peu de $HN(P(O)Cl_2)_2$ et une proportion importante de $Cl_2P(O) - N = PCl_2OCH_2 - CH = CH_2$ (VI) à côté d'un peu de $CH_2 = CH - CH_2-N(P(O)Cl_2)_2$ (V).
Après extraction du solvant à basse température, ce mélange à 20°C évolue en quelques dizaines de minutes en donnant (V) et $HN(P(O)Cl_2)_2$ (III). Grâce à l'exploitation des spectres RMN ^{31}P, ^{1}H et ^{13}C, nous avons pu proposer le mécanisme suivant :



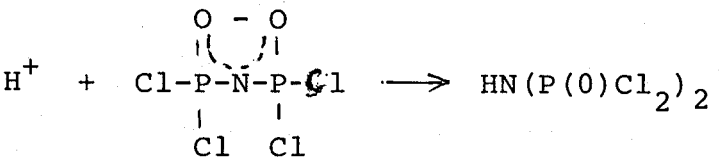
(1)



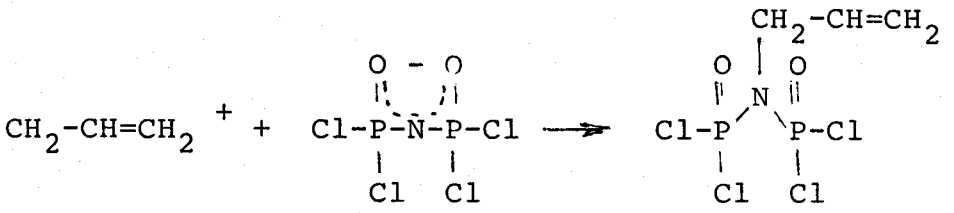
(2)



(3)



(4)

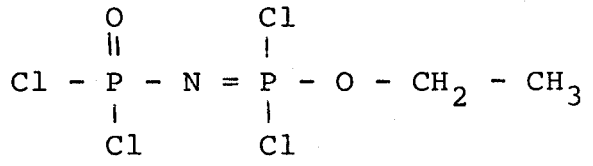


(5)

Ce mécanisme est valable aussi pour la réaction des halogénures d'allyle avec ON $N(P(O)Cl_2)_2$ où la première étape conduit aussi à la forme phosphazène.

La dissociation (3) qui est peut-être un équilibre doit être favorisée par la basicité du solvant.

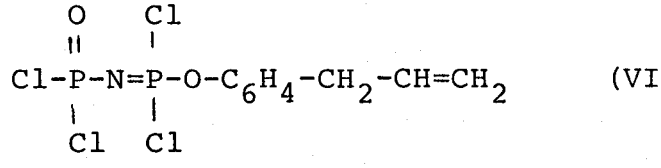
En faisant réagir l'allyloxytriméthylsilane avec P_2NOCl_5 soit à 0°C soit à - 17°C, mais cette fois-ci dans l'éther diéthylique, on forme comme précédemment peu de $HN(P(O)Cl_2)_2$ (20 % ou moins du Phosphore total) mais une quantité importante de la forme phosphazane (V) (jusqu'à 60 % du Phosphore total) et le P dichloroéthoxy N dichlorophosphoryle monophosphazène



(C)

Ce dernier se forme aussi lorsque l'on met le mélange (V) + (VI) (obtenu dans CH_2Cl_2) en solution dans l'éther diéthylique, alors que (V) reste inchangé. Il apparaît que (VI) réagit avec le diéthyléther, probablement par le carbocation en donnant l'espèce (C) et l'allyléthyléther.

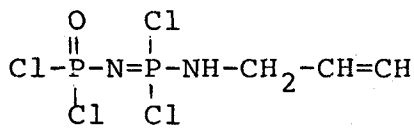
Avec l'orthoallylphénol on obtient le dérivé monosubstitué



(VII)

avec un rendement de l'ordre de 70 % si le rapport molaire des réactifs est de l'ordre de 1.

La substitution a lieu également sur le Phosphore du groupement phosphazène, si l'on attaque P_2NOCl_5 par l'allylamine



(VIII)

En utilisant un excès d'allylamine, on arrive à substituer les cinq chlores de (I).

Enfin, avec le chloroéthoxytriméthylsilane la réaction est lente et si le rapport molaire initial des réactifs est 1, il faut plusieurs jours pour obtenir un rendement en dérivé monosubstitué de 90 %. Ici encore la substitution d'un deuxième chlore est difficile. Elle est obtenue avec des additions successives de chloroéthoxytriméthylsilane et élimination intermédiaire des fractions volatiles. Dans aucun des trois derniers cas on observe la formation de $HN(P(O)Cl_2)_2$ (à part de très petites quantités attribuables à l'hydrolyse de P_2NOCl_5). Sa formation en masse semble liée à l'existence d'un carbocation à propriétés acides.

COMPOSE	RMN ^{31}P δ ppm / H_3PO_4 85%	RMN ^{1}H δ ppm/TMS	RMN ^{13}C δ ppm/TMS	RMN ^{15}N δ ppm/CH_3NO_2	$^{2}J_{PNP}$ Hz	$^{3}J_{POCH}$ Hz	$^{2}J_{C_\alpha OP}$ $^{3}J_{C_\beta \& OP}$ Hz	$^{3}J_{PNCH}$ Hz	$^{2}J_{PNH}$ Hz	$^{3}J_{P_{(\beta \& H)}P}$ Hz
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl_3$	P_A −15 P_B −1				19					
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl_2(OCH_3)$	P_A −13,4 P_B +3	4,45			41					
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl_2(O\overset{\alpha}{CH_2}\overset{\beta}{CH_3})$	P_A −12 ; −11,4 P_B +0,8 ; +1,6		C_α 72,1 C_β 16,1		36, 41	11,5	C_α 9,7 C_β 8,5			
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl_2(O\overset{\alpha}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}Cl)$	P_A −12,9 P_B +1,5	H_α 3,89 H_β 3,07	C_α 73,5 C_β 41,7		37,4	9,8	C_α 8,5 C_β 9,7			
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl(O\,CH_2CH_2Cl)_2$	P_A −11,6 P_B −2				47,2	9				
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl_2(O\overset{\alpha}{CH_2}-\overset{\beta}{CH}=\overset{\gamma}{CH_2})$	P_A −10 ; −11,6 P_B +0,8 +1,7		C_α 74,1 C_β 128,8 C_γ 122,2		38; 40	10 ; 12,5	C_α 8,5 C_β 9,8			
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl_2(O\,C_6H_4-\overset{\alpha}{CH_2}-\overset{\beta}{CH}=\overset{\gamma}{CH_2})$	P_A −13,5 P_B −3,5	Harom 7,33 H_α 3,42 H_β 5,9 H_γ 5,07	C_α 35,2 C_β 135,8 C_γ 118,4		33,5					
$Cl_2(O)P_A-N=P_BCl_2(NH-\overset{\alpha}{CH_2}-\overset{\beta}{CH}=\overset{\gamma}{CH_2})$	P_A −10,8 P_B +4,4	H (NH) 7,5 H_α 4 H_β H_γ 5,8; 5,48	C_α 46,6 C_β 134,9 C_γ 119,9		29,5			19,6	19,2 ; 19,6	7 3
$(CH_2=\overset{b}{CH}-\overset{c}{CH_2}\overset{a}{N})_2(O)P_A-N=P_B(NH\,CH_2-CH=CH_2)_3$	P_A +13,7 P_B +9,2	$H_{\alpha\alpha'}$ 3,56 $H_{\beta\beta'}$ 5,95 $H_{\gamma\gamma'}$ 5 H (NH) 4,59	C_α 43,3 $C_{\alpha'}$ 44,8 C_β 138,2 $C_{\beta'}$ 139,1 C_γ 114,5 $C_{\gamma'}$ 113,9 $J_{C_\alpha H}=J_{C_{\alpha'}H}=135,5$ $J_{C_\beta H}=J_{C_{\beta'}H}=153,5$ $J_{C_\gamma H}=J_{C_{\gamma'}H}=156$	N_a −335,8 N_b −328,3 N_c −315 $J_{P_BN_a}$ 26Hz $J_{P_AN_b}$ 23Hz $J_{P_AN_c}=J_{P_BN_c}$ 13Hz	36,9			P_A 9 $^{3}J_{P_BNCH}$ 11	$^{2}J_{P_BNH}$ 11	C_β 7 C'_β 7

COMPOSE	RMN ^{31}P δ ppm/H_3PO_4 85%	RMN ^{1}H δ ppm/TMS	RMN ^{13}C δ ppm/TMS	RMN ^{27}AL δ ppm/$Al(H_2O)_6^{3+}$	$^{3}J_{PNCH}$ Hz	I_{CH} Hz
$HN(P(O)Cl_2)_2$	− 4,6	14				
$NON(P(O)Cl_2)_2$	− 12 ; − 13					
$NaN(P(O)Cl_2)_2$	− 14					
$AL[N(P(O)Cl_2)_2]_3$	− 12,6			103		
$CH_3N(P(O)Cl_2)_2$	+ 8	3,6			13,8 ; 14,1	
$CH_2=CH-CH_2-N(P(O)Cl_2)_2$	+ 8 ; + 8,5	H_α 4 H_β 5,7 H_γ 5,2	C_α 54 C_β 132 C_γ 122,7		18,5	C_α 149 C_β 160 C_γ 160

BIBLIOGRAPHIE

1 - M. HELIOUI, R. DE JAEGER, E. PUSKARIC, J. HEUBEL

Makromol. Chem. 183 (1982) 1 137-1143

2 - R. DE JAEGER, M. HELIOUI, E. PUSKARIC,

Brevet France 1979 7924037
Europe 1980 0026685
USA 1981 4377558
URSS 1984 608 G 79/02

3 - A.A.KHODAK, V.A. GILYAROV,

Izvest.Akad. nauk. SSSR Ser Khim (1979) 4-924-25

4 - A.A.KHODAK, V.A. GILYAROV, M.I. KABACHNICK,

Izvest Akad. nauk. SSSR Ser Khim (1980) 2379-2386

5 - G.BULLOCH, R. KEAT,

Inorg. Chim. Acta 33 (1979) 245 - 248

6 - H. BINDER, E. FLUCK,

Z. anorg. allg. Chem. 381 (1971) 21-30

7 - L. RIESEL, R. SOMIESKI,

Z. anorg. Allg. Chem. 411 (1975) 148-152

8 - G.B. WEHRENALP, A. KOWALSKI,

U.S.P. (1961) 2975028

9 - V.V. KIREEV, G.S. KOLESNIKOV, S.S. TITOV,

Zh. Obshch. Khim. 40 (1970) 2015-2019

10 - L. RIESEL, H.H. PATZMANN, H.P. BARTICH,

Z. anorg. Allg. Chem. 404 (1974) 219-224

11 - A.A. VOLODIN, S.N. SELENETZKII, V.V. KIREEV, V.V. KORSHAK DOKLAD, Akad. Nauk SSSR 227 (1976) 355-358

12 - L. RIESEL, M. WILLFAHRT, W. GROSSE, P. KINDSHEROWSKY, A.A.KHODAK, V.A. GILYAROV, M.I. KABACHNIK, Z. anorg. Allg. Chem. 435 (1977) 61-68

13 - L. RIESEL, G. PICH, C. RUBY, Z. anorg. Allg. Chem. 430 (1977) 227-233

14 - A.A. KHODAK, V.A.GILYAROV, T.M. SHCHERBINA, M.I. KABACHNIK, Izvest. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. (1979) 1884-6

15 - L. RIESEL, A. PFUTZNER, Z. Chem. 20 (3) (1980) 98-99

16 - L. RIESEL, A. PFUTZNER, E. HERRMANN, Z. Chem. 23 (9) (1983) 344-45

17 - L. RIESEL, E. HERRMANN, A. PFUTZNER, J. STEINBACH, B. THOMAS, A.C.S. Symposium Series 171 "Phosphorus Chemistry" Proc. of the Int. Conf. Durham USA (1981)

18 - R. DE JAEGER, T. ABOUCHAKRA, A. OUASSINI, J. HEUBEL, Z. anorg. Allg. Chem. 489 (1982) 204-10

19 - M. HELIOUI, T. ABOUCHAKRA, R. DE JAEGER, J. HEUBEL, Rev. Chim. Min. 20 (1983) 45-53

20 - R. DE JAEGER, J. BELKY, T. ABOUCHAKRA, J. HEUBEL Rev. Chim. Min. 20 (1983) 463-74 et J. BELKY, Thèse 3ème cycle LILLE Juin (1983)

21 - J. HEUBEL, R. DE JAEGER, T. ABOUCHAKRA,

Rev. Chim. Min. 21 (1984) 67-77

22 - M. BECKE-GOEHRING, A. DEBO, E. FLUCK, W. GOETZE,

Chem. Ber. 94 (1961) 1383-7

23 - R. KLEMENT, K.H. WOLF,

Z. anorg. Allg. Chem. 282 (1955) 149

24 - L. SEGLIN, M. LUTZ, H. STANGE,

US P.3 231-327 25 (1966)

25 - A. CHRETIEN, Y. LONGI(1943) d'après Chimie Minérale de L. HACKSPILL,

J. BESSON, A. HEROLD (P.U.F. 1958) p. 539

26 - L. RIESEL, A. CLAUSSNITZER, C. RUBY,

Z. anorg. Allg. Chem. 433 (1977) 200-06

27 - L. RIESEL, A. PFUTZNER, E. HERRMANN,

Z. Chem. 23 (9) (1983) 344-5

28 - L. RIESEL, A. PFUTZNER, E. HERRMANN,

Z. anorg. Allg. Chem. 511 (1984) 33-40

29 - A. OUASSINI, R. DE JAEGER, J. HEUBEL

Z. anorg. Allg. Chem. 531 (1985) 188-198 (voir aussi réf. (9) (12) (14) (15) (17)

30 - T. ABOUCHAKRA, R. DE JAEGER, J. HEUBEL,

Z. anorg. Allg. Chem. 501 (1983) 191-8

31 - L. RIESEL, M. MAUCK, E. HERRMANN,

Z. anorg.Allg. Chem. 405 (1974) 109-112

32 - L. RIESEL,

Z. Chem. 20 (3) (1980) 98-99

33 - L. RIESEL,

Z. Chem. 19 (5) (1979) 161-9

34 - J.P.C.M. VAN DONGEN, M.J.A. DE BIE, R. STEUR

Tetrah, Letters 16 (1973) 1371-74

35 - D.F. EWING,

Organic Magnetic Resonance 12 (9) (1979) 499-524

36 - H. R. Allcock, P.S. FORGIONE, and K.J. Valan

J. Org. Chem, 30 (1965) 947 - 949.

37 - A. OUASSINI,

Thèse d'Etat LILLE Juillet 1986

38 - A. JOHN, B. THOMAS, A. PFUTZNER, G. GROSSMANN

Z. anorg. Allg. Chem. 511 (1984) 7-18

39 - R.M. CLIPSHAM, J.D. PULFER, M.A. WITHEHEAD,

Phosphorus 3 (5-6) (1974) 235-46

40 - R.M. SILVERSTEIN, C.G. BASSLER, T.C. MORRIL,

Spectrometric Identifications of Organic Compound Wiley Int. Ed (1974)

41 - R.A. HOFFMANN, S. FORSEN, B. GESTBLOM,

NMR Basic Principles and Progress Vol.5 p. 123 Springer (1971)

42 - L. SIMERAL, G.E. MACIEL,

J. Phys. Chem. 77 (1973) 1590

ANNEXE

A - Données expérimentales générales

A - 1 - ANALYSES

Les analyses des éléments P^{V}, N^{-III}, Cl^{-1}, Al^{+III} sont faites après hydrolyse à ébullition pendant une dizaine d'heures en milieu acide.

- le phosphore est dosé sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien par pesée après calcination.
- l'azote est obtenu par distillation de l'ammoniac en milieu basique (méthode (Kjeldahl).
- le chlore est dosé par les sels mercuriques en présence de nitroprussiate.
- l'aluminium est complexé par un excès d'E.D.T.A. à PH = 4,5, puis dosé en retour par Zn^{II} en présence de dithizone.

A - 2 - APPAREILLAGES

- Infra-rouge : spectrophotomètre PERKIN-ELMER 457 et 1330.
- Résonance Magnétique Nucléaire : spectromètre BRUCKER WP60, WP80 et WP 400.
- Spectromètre de masse : Riber R10-10, introduction directe et Kratos MS50 RF.

A - 3 - CONDITIONS OPERATOIRES

- I.R. : les spectres des phases liquides sont obtenus à partir de films entre faces AgCl. Ceux des gaz sont réalisés dans des cellules classiques à faces NaCl. Les solides sont pastillés avec KBr.

- R.M.N. : les références utilisées sont : T.M.S. pour le ^{1}H et le ^{13}C , CH_3NO_2 pour le ^{15}N et $(Al(H_2O)_6)^{3+}$ pour ^{27}Al.
Pour ^{31}P nous avons utilisé comme référence interne $POCl_3$ en comptant que son déplacement était suivant les données de la littérature δ = + 3 ppm/H_3PO_4 85 % . Le doublet de P_2NOCl_5 relatif à $N{=}PCl_3$ s'est trouvé dans la plupart des essais antérieurs à ce travail à - 4 ppm par rapport à $POCl_3$. Nous avons donc, P_2NOCl_5 étant la plupart du temps présent dans les mélanges, utilisé ce signal comme référence interne, en lui attribuant la valeur - 1 ppm/H_3PO_4.
La convention utilisée est : champ faible : δ positif.
Les spectres découplés en ^{31}P et ^{13}C ont été obtenus par découplage en large bande (Broad-Band).
Pour le signal de Lock, nous avons utilisé un capillaire concentrique (8 mm pour le ^{31}P, ^{13}C et ^{27}Al ; 3 mm pour le ^{1}H) contenant D_2O dans la plupart des cas.
La liste des paramètres pour l'exécution des spectres est donnée dans le tableau I.(p. 117)

B - Synthèses

Les solvants ont été distillés, puis conservés sur tamis moléculaires.

B - 1 - PREPARATION DE P_2NOCl_5

Deux méthodes de préparation ont été utilisées, la première est celle d'EMSLEY et Coll.[a], la seconde celle de SEGLIN et Coll.[b].

B - 1a - REACTIONS

- réaction selon EMSLEY (a)

$$4\ PCl_5 + (NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{TCE} 2\ P_2NOCl_5 + 8\ HCl + SO_2 + Cl_2 \qquad (a)$$

- réaction selon SEGLIN (b)

$$9\ PCl_5 + 3\ NH_4Cl \xrightarrow{P(O)Cl_3} 3\ P_3NCl_{12} + 12\ HCl$$

$$3\ P_3NCl_{12} \longrightarrow 3\ P_2NOCl_5 + 7\ POCl_3 \qquad (b)$$

$$2\ P_2O_5$$

B - 1b - MODES OPERATOIRES

- Procédé EMSLEY :

39,6 (0,3 mole) de sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ et 280,5 g (1,345 mole 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 à 0,1 Torr à température ambiante. P_2NOCl_5 est enfin obtenu par distillation à 75° ~ 80° 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°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_3NCl_{12}. On ajoute alors 63,9 g (0,45 mole) de P_2O_5 et on porte le mélange de nouveau à 70° ~ 75°C sous agitation.

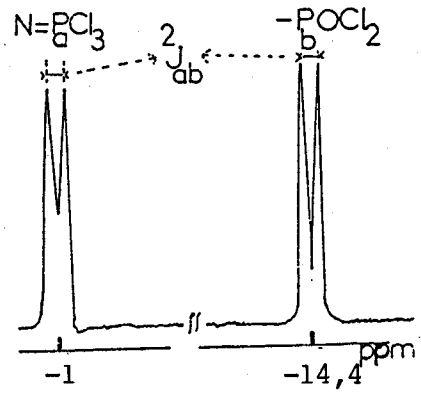
Après une heure, on constate la disparition totale du solide jaune formé précédemment. L'excès de NH_4Cl est éliminé par filtration et $P(O)Cl_3$ sous pression réduite de 0,1 Torr à la température ambiante. On récupère P_2NOCl_5 pur cristallisé, par distillation du produit brut sous vide de 0,1 Torr à 85°C. Masse obtenue 154,9 g (rendement 84 %).

B - 1c - CARACTERISATION DU P_2NOCl_5

Analyse théorique (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 dissout dans le benzène) trouvé :
  2 doublets à $\delta_{(c)}$ = - 1 et δ = - 14,4 ppm avec $^2J_{PNP}$ = 17 Hz (fig. 1)
  littérature ( ) : 2 doublets à = 0 ± 1 et - 13 ± 2 ppm avec $^2J_{PNP}$ = 16,5 à 19 Hz.
- température de distillation 85°C sous pression réduite de 0,1 Torr
- P_2NOCl_5 est un solide cristallin qui fond à 35°C, il est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels.



B - 2 - PREPARATION DE $HN(P(O)Cl_2)_2$

Nous avons utilisé la réaction (d) préconisée par RIESEL et Coll. (d)

$$Cl_2(O)P\text{-}N{=}PCl_3 + HCOOH \longrightarrow Cl_2(O)P\text{-}NH\text{-}P(O)Cl_2 + HCl + CO \quad (d)$$

B - 2a - MODE OPERATOIRE

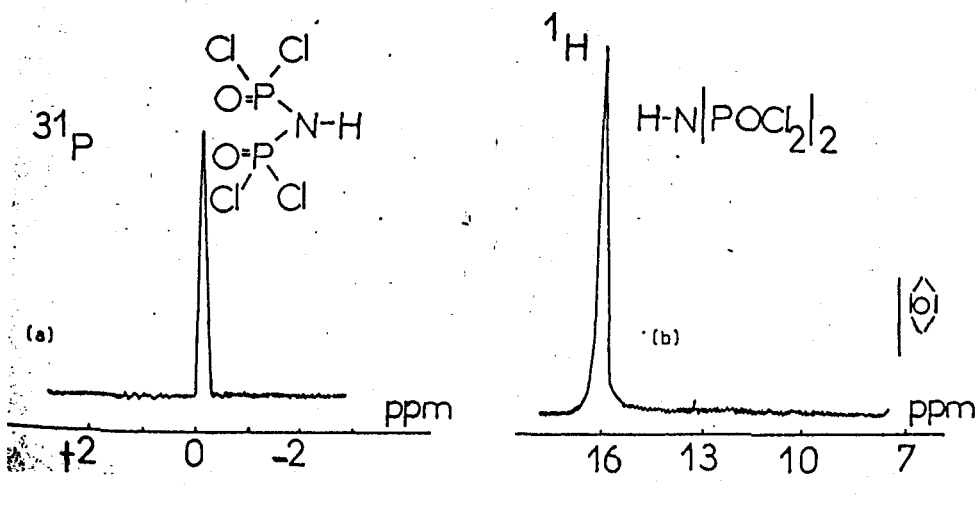
53,6 g (0,1989 mole) de P_2NOCl_5 sont ajoutés à une quantité stoechiométrique de HCOOH anhydre (7,5 ml) dans un ballon préalablement placé sous courant d'azote sec. Le mélange est porté à 50° ∿55°C et maintenu à cette température pendant 4 heures. La température est ensuite portée à 70°C pendant 1 heure. 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 %).

B - 2b - CARACTERISATION DU $HN(POCl_2)_2$

Analyse théorique : P = 24,7 %, N = 5,58 %, Cl = 56,57 %

trouvée : P = 24,84 %, N = 5,87 %, Cl = 55,22 %

Les spectres RMN ^{31}P et ^{1}H présentent chacun un singulet respectivement à δ = - 0,17 ppm et à δ = + 16 ppm (fig. 2 (a) et (b)). valeurs en accord avec celles données par la littérature (d)



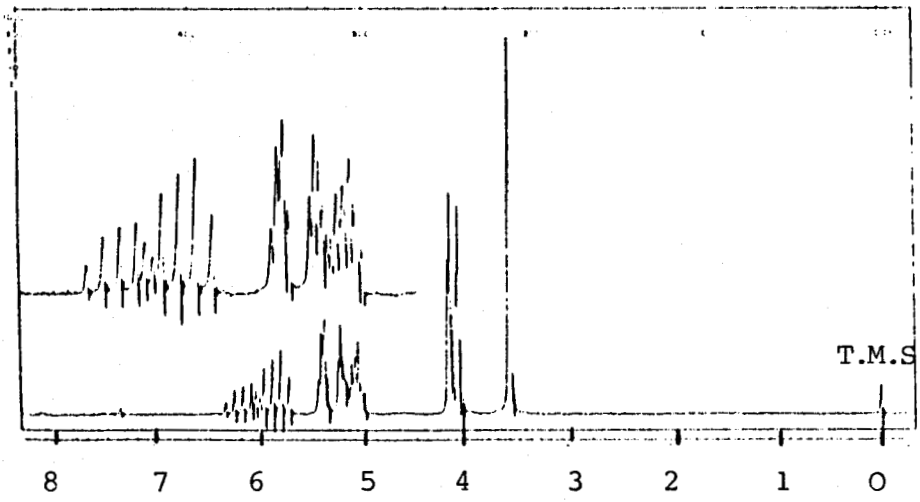
$(HN(P(O)Cl_2)_2$ est soluble dans la plupart des solvants organiques usuels (C_6H_6 , CCl_4 , n Hexane , CH_2Cl_2 ...).

	^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)	7676(QN)	21400(QN)	fréquence de champ à balayage
OFFSET 1 (Hz)	0	1600(BB)	1600(BB)	fréquence de champ à découpler
RD (sec)	0	1	1	temps d'attente
SR(Hz)	1112,5(TMS)	7676(H_3PO_4)	19015,7(TMS)	

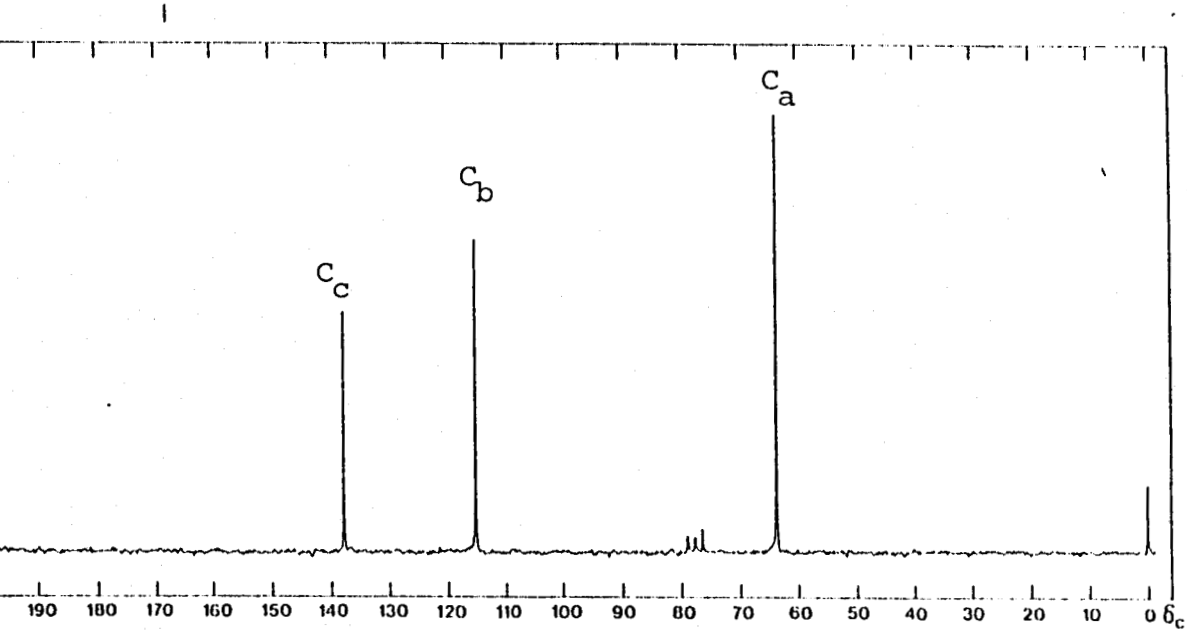
BU LILLE

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

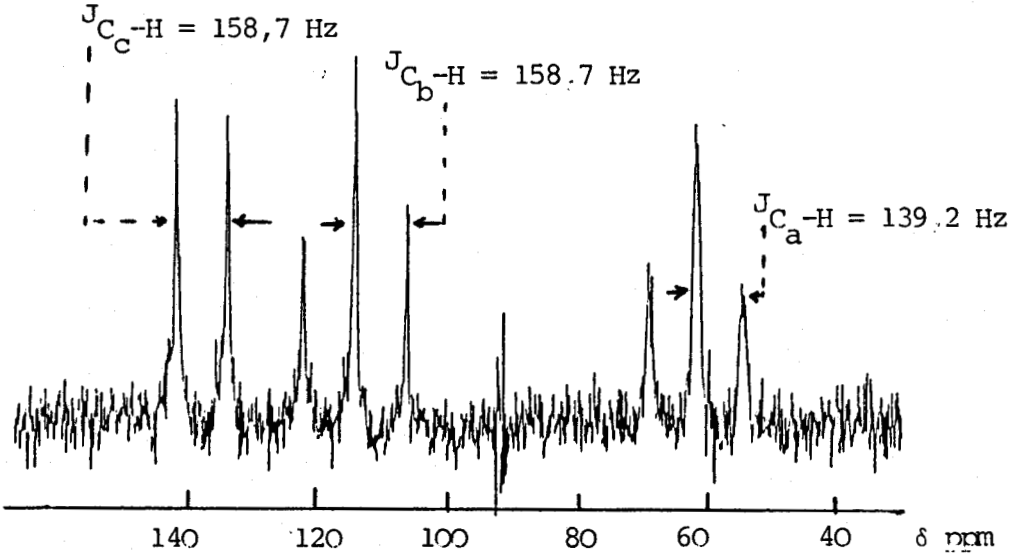
ALCOOL ALLYLIQUE



RMN ^{1}H

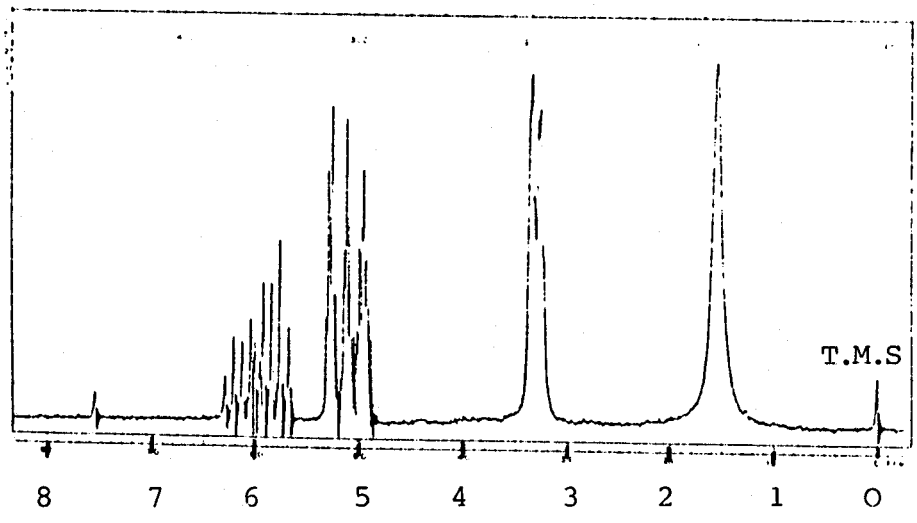


RMN ^{13}C (spectre découplé)



RMN ^{13}C (spectre couplé)

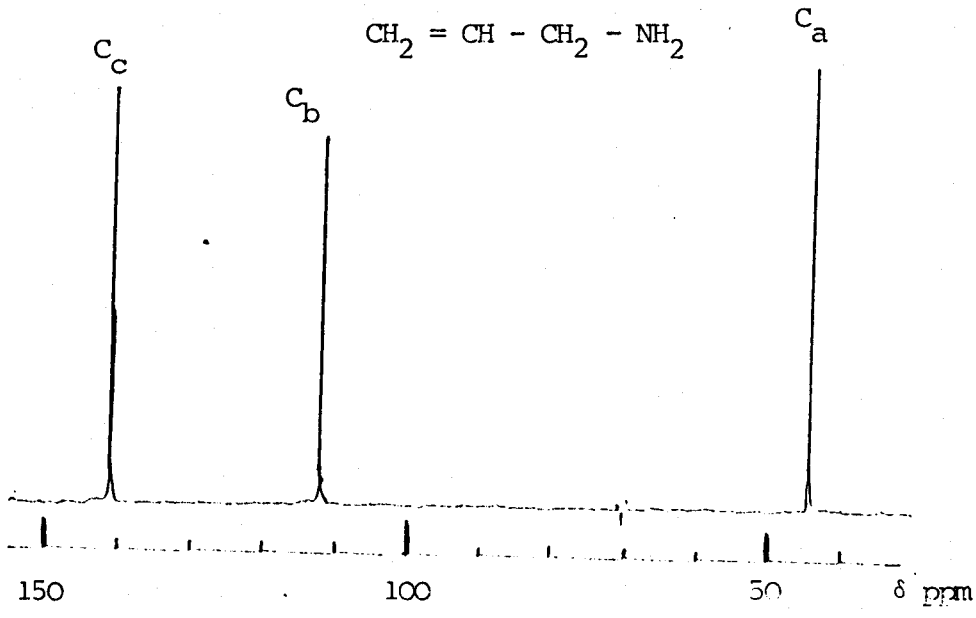
ALLYLAMINE



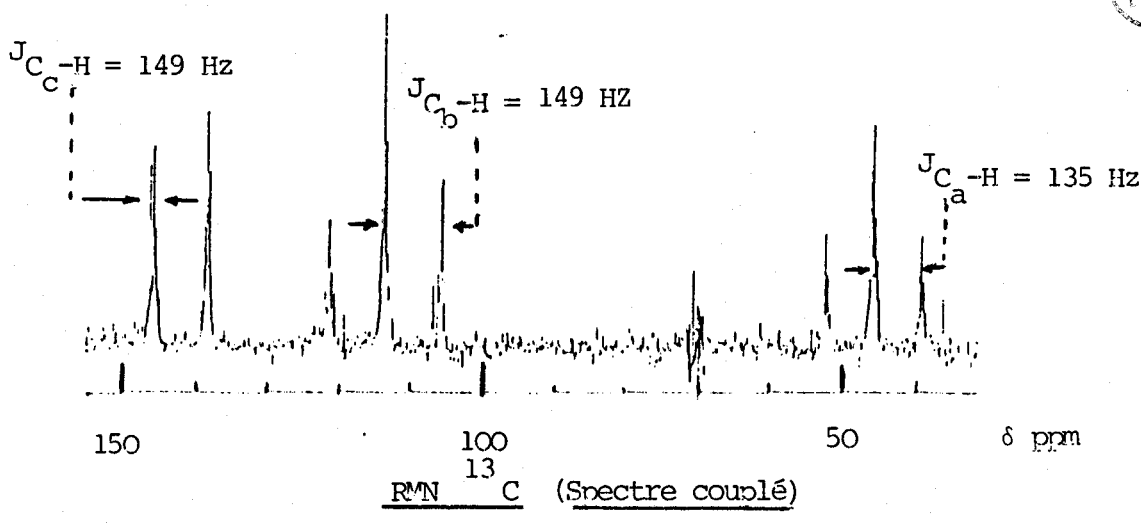
RMN ^{1}H

b c a

$CH_2 = CH - CH_2 - NH_2$



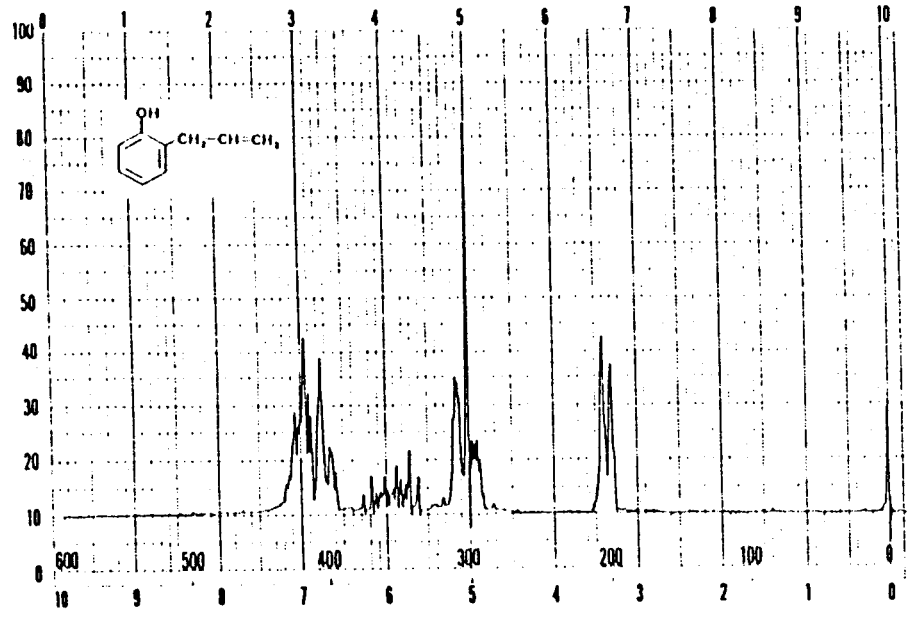
RMN ^{13}C (spectre découplé)



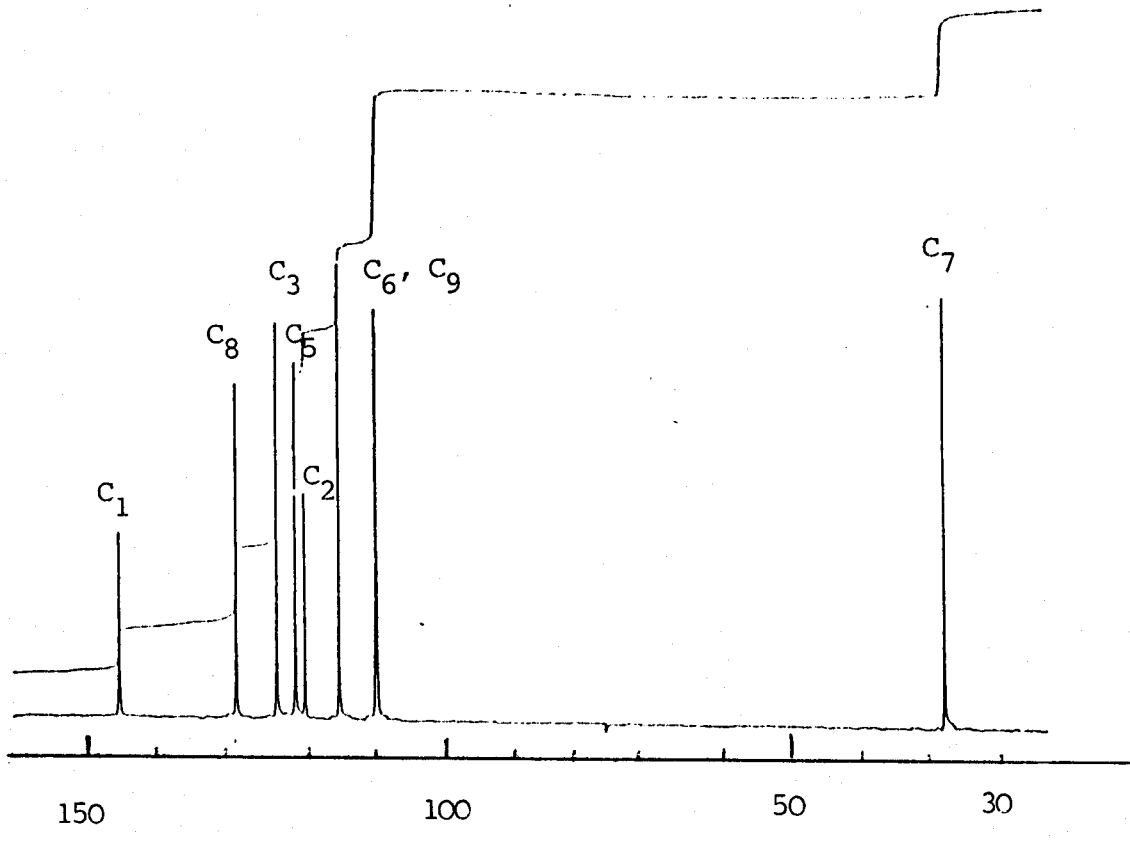
RMN ^{13}C (Spectre couplé)

BU LILLE

ORTHO-ALLYLPHENOL



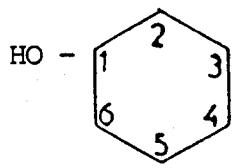
RMN ^{1}H



RMN ^{13}C

BU LILLE

Méthode de calcul des déplacements chimiques des carbones aromatiques substitués selon la méthode D.F. EWING (e)



C_1 = 155 ppm

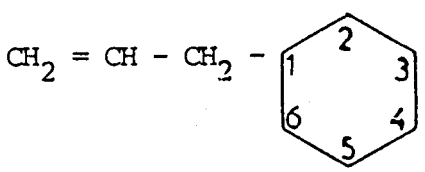
$C_2 = C_6$ = 115,7 ppm

C_1 = + 26,9

O = - 12,8

m = + 1,35

p = - 7,40

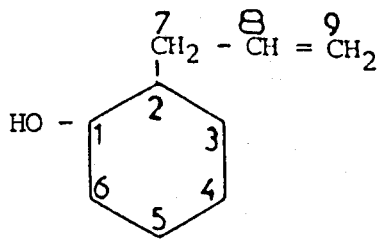


C_1 = + 15,3

O = O

m = 0,2

p = - 2,4



1 = + 26,9 + O = 26,9

2 = + 15,3 - 12,8 = 2,5

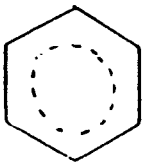
3 = + 1,35 + 0 = + 1,35

4 = - 7,4 + O,2 = - 7,2

5 = + 1,35 - 2,4 = - 1.05

6 = - 12,8 + O,2 = - 12,6

BU LILLE



Benzène

δ C = 128,5 ppm

déplacements théoriques des carbones de l'allylphénol

$\delta C_1 = 128,5 + 26,9 = 155,4$ ppm

$\delta C_2 = 128,5 + 2,5 = 131$ ppm

$\delta C_3 = 128,5 + 1,35 = 129,85$ ppm

$\delta C_4 = 128,5 - 7,2 = 121,3$ ppm

$\delta C_5 = 128,5 - 1,05 = 127,45$ ppm

$\delta C_6 = 128,5 - 12,6 = 115,9$ ppm

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
pratique δ ppm	154,5	127,3	131,6	122,3	128,5	117	35,4	137,6	117
Théorique δ ppm	155,4	131	130	121,3	127,5	116	35,4	137,6	117

BIBLIOGRAPHIE (ANNEXE)

a) - J. EMSLEY, J. MOORE and P.B. UDY
J. Chem. Soc. (A) 2863-2864 (1971)

b) - L. SEGLIN, M. LUTZ and H. STANGE
U.S. Pat. 3,231 - 32725 (1966)

c) - BECKE-GOEHRING, M.A. DEBO, E. FLUCK and W. GOETZE
Chem. Ber. 94, 1383 (1961)

d) - L. RIESEL, H.H. PATZMANN, H.P. BARTICH
Z. anorg. allg. chem. 404,219-224 (1974)

e) - D.F. EWING,
Organic Magnetic Resonance 12 (9) (1979) 499-524

SOMMAIRE

Pages

Introduction 1

1ère Partie

Chapitre I

Synthèse et caractérisation du Bis (dichlorophosphoryle) imidate de nitrosyle $ON|N(POCl_2)_2|$

I - Réaction de P_2NOCl_5 avec les oxydes d'azote N_2O_4 et N_2O_3 4

A - Données expérimentales

A - 1 - Synthèses 5

A - 2 - Déroulement de la réaction 5

A - 3 - Dosages 8

B - Résultats et discussions

B - 1 - Essais réalisés avec N_2O_4 8

B - 2 - Essais réalisés avec N_2O_3 11

C - Caractérisation chimique de $NO|N(P(O)Cl_2)_2|$

C - 1 - Action de CH_3I 14

C - 2 - Action de NaI 16

C - 3 - Action de PCl_5 18

D - Spectroscopie Infra-rouge 18

II - Réaction de condensation spontanée 22

Chapitre II

Réaction de $ON|N(POCl_2)_2|$ avec des composés à halogène mobile

I - Réaction de $ON|N(POCl_2)_2|$ avec $AlCl_3$ 26

A - Partie expérimentale 26

B - Caractérisation

B - 1 - Dosage et IR 28

B - 2 - RMN ^{31}P et ^{27}Al 28

B - 3 - Spectre de masse 29

II - Thermolyse de $Al|N(POCl_2)_2|_3$ 29

A - Thermolyse de $Al|N(POCl_2)_2|_3$ à pression atmosphérique 29

B - Thermolyse de $Al|N(POCl_2)_2|_3$ sous pression réduite 31

III - Réaction de $ON|N(POCl_2)_2|$ avec les halogènures d'allyle 33

2ème Partie

Chapitre III

Réaction de P_2NOCl_5 avec le Propénolate de sodium, l'allyloxytriméthylsilane, l'allylphénol, l'allylamine et le chloroéthoxytriméthylsilane 39

I - Réaction de P_2NOCl_5 avec le propénolate de sodium et l'allyloxytriméthylsilane

A - Réaction de P_2NOCl_5 avec le propénolate de sodium et l'allyloxytriméthylsilane à la température ambiante

A - 1 - RMN ^{31}P 43

A - 2 - RMN ^{1}H 45

A - 3 - RMN ^{13}C 48

A - 4 - Conclusion 50

B - Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allyloxytriméthylsilane à basse température dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) 50

B - 1 - RMN ^{31}P 51

B - 2 - RMN ^{13}C 55

C - Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allyloxytriméthylsilane à basse température dans le diéthyléther 60

C - 1 - RMN ^{31}P 61

C - 2 - RMN ^{13}C 63

C - 3 - RMN ^{1}H 66

II - Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allylphénol et l'allylamine

A - Réaction de P_2NOCl_5 avec le 2 - Allylphénol ... 68

A - 1 - RMN ^{31}P 68

A - 2 - RMN ^{1}H 69

A - 3 - RMN ^{13}C 71

B - Réaction de P_2NOCl_5 avec l'allylamine 74

B - 1 - RMN ^{31}P 75

B - 2 - RMN ^{1}H 77

B - 3 - RMN ^{13}C 78

B - 4 - Dosage 78

C - Réaction de P_2NOCL_5 avec un excès d'allylamine 80

C - 1 - RMN ^{31}P 81

C - 2 - RMN ^{13}C 85

C - 3 - RMN ^{15}N 87

C - 4 - RMN ^{1}H 89

C - 5 - Spectroscopie Infra-Rouge 91

C - 6 - Spectre de masse 91

III - Réaction de P_2NOCl_5 avec le chloroéthoxytriméthylsilane

A - Réaction de 1 P_2NOCl_5 avec 1 $ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ 94

A - 1 - RMN ^{31}P 94

A - 2 - RMN ^{1}H 97

A - 3 - RMN ^{13}C 97

B - Réaction de (X) avec $ClCH_2CH_2OSi(CH_3)_3$ 99

Résumé et conclusions 103

Bibliographie 108

Annexe 112

Titre de la thèse:

Synthèse de nouveaux dérivés du P Trichloro N dichlorophosphorylemonophosphazène P_2NOCl_5 précurseurs de polymères mixtes.

Le P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène $Cl_3P\ N\ P(O)Cl_2$ (I) réagit avec le tétraoxyde de diazote ou mieux le trioxyde de diazote liquides pour donner le bis(dichlorophosphoryle) imidate de nitrosyle (II).

Ce composé original se polycondense spontanément même en dessous de 0°C Il réagit facilement avec les composés à halogènes mobiles. Avec $AlCl_3$ il donne le sel $A_{..}(N(P\ O\ Cl_2)_2)_3$ (IV Avec les halogénures d'allyle il forme, à côté de quantités importantes de b..s(dichlorophosphoryle) imide $HN(POCl_2)_2$ (III), un dérivé substitué sur l'azote par un groupement allylique.

Des types de molécules mixtes analogues peuvent être obtenues en utilisant directement le P trichloro N dichlorophosphoryle monophosphazène (I) moins fragile et le partenaire adéquat.

Il en est ainsi du propénolate de sodium et de l'allyloxytriméthylesilane. Grâce à une étude plus détaillée de ce dernier cas, nous avons pu proposer un mécanisme de réaction faisant intervenir le cation allylique, qui explique en particulier la formation parasite de $HN(POCl_2)_2$

Avec l'allylephenol et l'allylamine on peut obtenir facilement des dérivés monosubstitués sur le phosphore du groupement phosphazène ($-N = PCl_3$) de (I). Avec un excès d'allylamine on obtient le dérivé pentasubstitué.

On peut penser que toutes ces molécules portant des groupements insaturés sont susceptibles de donner lieu à des réactions de polymérisation en plus de la polycondensation de la partie minérale.

Avec le chloroéthoxytriméthylsilane, la substitution a lieu sur le phosphore phosphazénique.

Pour la caractérisation et la formulation des différents produits, il a été largement fait appel à la RMN des noyaux ^{31}P, ^{1}H, ^{13}C et ^{15}N ainsi qu'à la spectroscopie IR et à la spectrométrie de masse.

Mots clés:
- Phosphazène
- Substituant nitrosyle
- Substituant insature
- Précurseur polymérisation

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES LILLE