

50376
1989
257

SOMMAIRE

50376
1989
257

<u>AVANT-PROPOS</u>	: 1
<u>INTRODUCTION</u>	: 22
<u>PARTIE I</u>	
- CHAPITRE I.1: Synthèse du monomère, P_2NOCl_5	: 24
. I) Choix du procédé	: 24
. II) Optimisation du procédé	: 26
- CHAPITRE II.2: Etude du Chlorure de Pyrophosphoryle, $P_2O_3Cl_4$: 30
. I) Recherche bibliographique	: 30
. II) Origines de $P_2O_3Cl_4$ et de ses dérivés lors de la synthèse de P_2NOCl_5	: 34
. III) Etude de la réaction de P_2NOCl_5 avec $P_2O_3Cl_4$: 44
- CHAPITRE I.3: Etude du di(dichlorophosphoryle)imide $HN(POCl_2)_2$: 50
. I) Généralités	: 50
. II) Synthèses	: 51
. III) Etude de la décomposition de $HN(POCl_2)_2$: 51
. IV) Etude de la réaction de P_2NOCl_5 avec $HN(POCl_2)_2$: 52
- CHAPITRE I.4: Etude du Chlorure d'Ammonium, NH_4Cl	: 56
. I) Réaction entre P_2NOCl_5 et NH_4Cl	: 56
. II) Réaction de NH_4Cl avec $POCl_3$: 63
- CHAPITRE I.5: Etude des dérivés soufrés	: 70
. I) Mise en évidence	: 70
. II) Réactions pouvant générer des impuretés soufrés	: 71



- CHAPITRE I.6: Etude du Pentachlorure de Phosphore	: 75
. I) Généralités	: 75
. II) Réactions avec les imuretés de P_2NOCl_5	: 76
. III) Etude du rôle de PCl_5 lors de la distillation du monomère	: 80

PARTIE II

- CHAPITRE II.1: Synthèse du polydichlorophosphazène $Cl_3PN(PCl_2N)_n P(O)Cl_2$: 87
. I) Description du montage expérimental	: 87
. II) Description du procédé	: 88
- CHAPITRE II.2: Suivi par la RMN du ^{31}P de la réaction de polycondensation	: 91
. I) Conditions opératoires	: 91
. II) Exploitation des spectres	: 91
- CHAPITRE II.3: Etude de l'influence de $P_2O_3Cl_4$, $HN(POCl_2)_2$ et NH_4Cl sur la réaction de polycondensation	:100
. I) Etude de $P_2O_3Cl_4$:100
. II) Influence de NH_4Cl et de $HN(POCl_2)_2$:103
- CHAPITRE II.4: Etude de l'influence de PCl_5 et de P_3NCl_{12} sur la réaction de polycondensation	:107
. Etude comparative	:107
- <u>CONCLUSION</u>	:113
- <u>ANNEXES</u>	:115

AVANT-PROPOS

Il y a 40 ans, personne n'imaginait l'essor considérable que prendrait le marché des polymères. Il s'agissait alors de produits spécialisés, réservés à la fabrication de fibres, de films, de revêtements ou de matières plastiques peu coûteuses destinées à l'élaboration de produits de grande consommation ¹.

Aujourd'hui, on envisage de synthétiser des matériaux combinant les propriétés des polymères à celles des céramiques et des métaux. De tels systèmes offrirait, en effet, en plus des caractéristiques liées aux macromolécules, flexibilité, résistance à la traction, facilité de mise en oeuvre, la stabilité thermique des céramiques et les propriétés électriques ou catalytiques des métaux.

En effet, la connaissance approfondie des relations propriétés-structure permet de faire les remarques suivantes ² :

- la structure linéaire et la longueur des chaînes macromoléculaires ainsi que la nature des liaisons et des éléments la constituant influent sur la souplesse, la résistance à la traction ainsi que sur les propriétés de conduction électrique du matériau.

- l'introduction de pontages entre les chaînes conduit à l'insolubilité, à la rigidité et à la tenue en température.

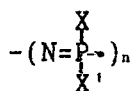
- le choix des groupes latéraux liés à la chaîne principale décide du domaine d'application puisqu'il précise la plupart des propriétés du polymère.

Bien qu'à ce jour, un très grand nombre de macromolécules organiques ait été synthétisé, certaines propriétés sont, néanmoins, restées inaccessibles. Cela tient aux limites imposées par la présence des atomes de carbone dans la structure des chaînes macromoléculaires. Le développement de la chimie des polymères organiques vers la recherche de matériaux stables à hautes températures et présentant une bonne tenue au feu, de polymères semi-conducteurs, biomédicaux ou pouvant jouer le rôle de catalyseurs

s'est donc ralentie ³.C'est ici que les polymères minéraux et plus particulièrement, les polyphosphazènes prennent toute leur importance.

I LES POLYPHOSPHAZENES : SYNTHESSES ET PROPRIETES

La structure des polyphosphazènes est de type :



Trois particularités la caractérisent :

- un squelette uniquement constitué d'éléments minéraux
- des groupes latéraux X et X' pouvant être très variés
- l'absence de substituants sur l'atome d'azote, ce qui confère une grande flexibilité à la chaîne polymérique.

Trois périodes marquent la chimie des phosphazènes ⁴ :

- 1800-1940. Cette période correspond à un développement important de la chimie minérale et à l'étude des premières réactions des halogénophosphazènes, leur hydrolyse en particulier⁵.

- Dans les 20 années qui suivent, les travaux dans ce domaine sont principalement consacrés à l'étude des cyclophosphazènes (NCl₂)₃ et (NCl₂)₄ (réactions de substitution par les alcools ou les amines)⁶⁻¹².

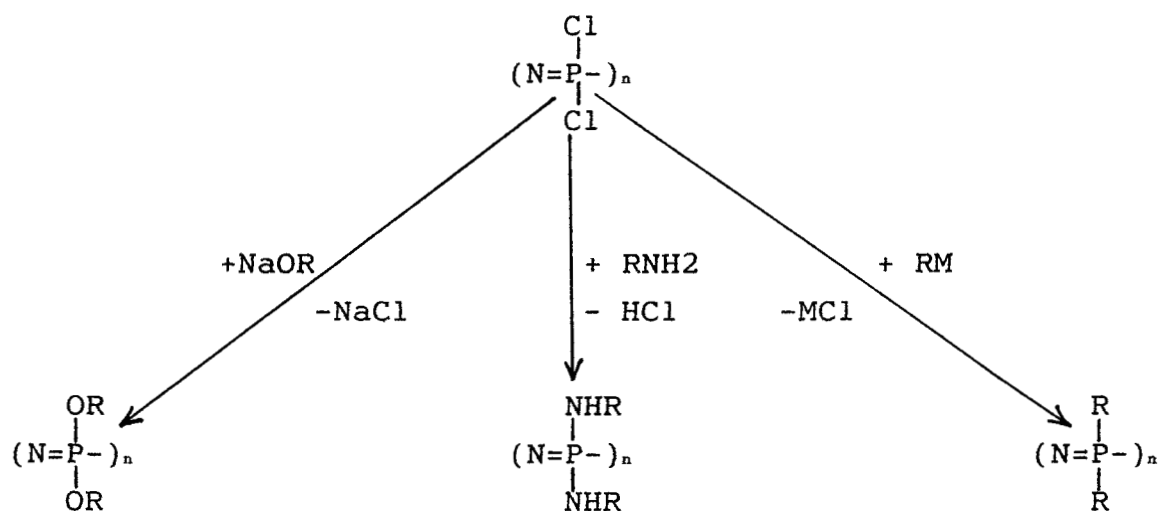
- Depuis 1960, le nombre de publications s'est considérablement accru. Elles concernent surtout :

- .la détermination des structures cristallines
- .le développement de la chimie des hauts polymères, avec en particulier la recherche de nouvelles voies de synthèses
- .la chimie des divers organométalliques appliquée aux phosphazènes ⁴

1) Synthèses

La première synthèse du polydichlorophosphazène remonte à près d'un siècle. C'est, en effet, Stokes qui la réalise en 1897. Il obtient en fait un polymère totalement réticulé qu'il appelle "caoutchouc minéral"¹³. Il faut attendre 1965 et les travaux d'ALLCOCK et Coll¹⁴ pour trouver la description du premier polymère linéaire et pour s'apercevoir que la substitution des atomes de chlore permet l'obtention de polymères thermiquement stables et résistant à l'hydrolyse¹⁵⁻¹⁶. Cette date marque alors le point de départ de la synthèse de toute une famille de polyorganophosphazènes (elle compte à ce jour plus de 300 produits) dérivant tous d'un même précurseur, le polydichlorophosphazène $(\text{NPCl}_2)_n$. Cette famille constitue la première classe de polymères semi-minéraux depuis les silicones.

Les réactions de substitutions de $(\text{NPCl}_2)_n$ peuvent être résumées sur le schéma suivant¹⁵ :

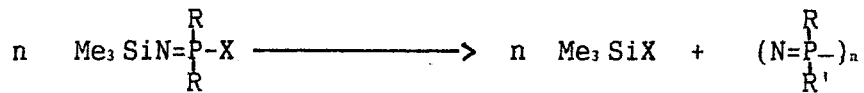


On voit donc qu'il est possible, à partir d'un même squelette et d'une même distribution moléculaire, d'obtenir des polymères dans lesquels les substituants peuvent être identiques ou différents, et par la même, d'étudier l'effet de ces derniers sur les propriétés physiques¹⁷.

D'autres voies de synthèses des polyorganophosphazènes ont été explorées :

- La première consiste à polymériser un cyclophosphazène substitué. Néanmoins, on constate que l'initiation de telles polymérisations nécessite la présence d'halogènes résiduels si l'on désire de hautes masses ³.

- La seconde consiste à polymériser des organosilylphosphazènes selon^{1 8} :



Cette réaction est particulièrement intéressante, car elle permet l'obtention directe de poly(aryl) ou (alkyl)phosphazènes, dont la synthèse à partir de (N=PCl₂)_n s'accompagne toujours d'une dégradation des chaînes.

2) Propriétés des polyorganophosphazènes

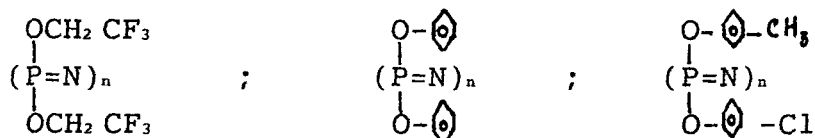
La technologie des polyorganophosphazènes fut développée dans un premier temps par la Société Firestone Tire and Rubbers. Les brevets correspondants furent ensuite rachetés par la Société Ethyl Corporation qui les commercialise actuellement dans le monde entier.

Leurs propriétés ainsi que leurs applications permettent de distinguer 5 grandes classes de produits² :

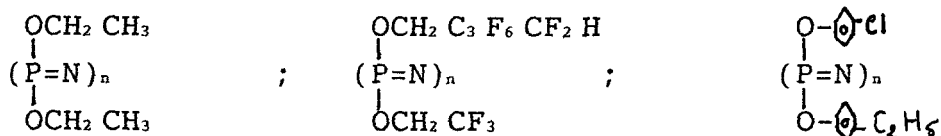
- Les élastomères caoutchoutiques et les thermoplastiques semi-cristallins
- Les polymères comportant des substituants biocompatibles ou bioactifs.
- Les produits utilisables en tant que membranes.
- Les polymères dont les substituants sont composés de métaux de transition.
- Les polymères liés à des groupes rigides.

a) Les élastomères caoutchoutiques et les thermoplastiques semi-cristallins.

Les polyalkoxyphosphazènes ainsi que les polyaryloxyphosphazènes peuvent être des élastomères ou des thermoplastiques semi-cristallins selon la nature des substituants ¹⁷, le caractère homo ou copolymère ou encore la tacticité du polymère ¹⁹. Par exemple, les composés :



sont des thermoplastiques semi-cristallins tandis que les composés :



sont des élastomères.

Les poly(amino)phosphazènes sont, pour la plupart, des thermoplastiques flexibles et les poly(anilino)phosphazènes, $(\text{NP}(\text{NHAr})_2)_n$, des verres (voir tableau [1]²⁰).

Polymères	T _g (°C)	T _m (°C)	Forme physique à 25°C	Solvant
Poly(alcoxy- et poly(aryloxyphosphazènes)				
°NP(OMe) ₂ S _n	-76		élastomère	méthanol
°NP(OEt) ₂ S _n	-84		élastomère	alcools
°NP(OCH ₂ CF ₃) ₂ S _n	-66	242	thermoplastique orientable flexible	acétone, THF
°NP(OCH ₂ C ₂ F ₅) ₂ S _n	-25		thermoplastique flexible	CF ₃ COOEt
°NP(OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H) ₂ S _n			thermoplastique flexible	THF
°NP(OCH ₂ C ₃ F ₇) ₂ S _n	-65	100	thermoplastique	fluorocarbones
°NP(OCH ₂ CF ₂)(OCH ₂ C ₃ F ₇) S _n	-77		élastomère	C ₂ F ₅ Cl ₃ -acétone
°NP(OCH ₂ C ₂ F ₅)(OCH ₂ C ₃ F ₇) S _n			thermoplastique flexible	
°NP(OCH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃) ₂ S _n	-40			
°NP(OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H)(OCH ₂ C ₆ F ₁₃ H) S _n	-60		élastomère	C ₂ F ₅ Cl ₃ -acétone
°NP(OPh) ₂ S _n	-8	390	thermoplastique formant des films	benzène
°NP(OC ₆ H ₄ F-p) ₂ S _n	-14		thermoplastique formant des films	THF
°NP(OC ₆ H ₄ Cl-p) ₂ S _n	4	365	thermoplastique formant des films	THF
°NP(OC ₆ H ₄ Cl-m) ₂ S _n	-24	370	thermoplastique formant des films	THF, CHCl ₃
°NP(OC ₆ H ₄ Me-p) ₂ S _n	0,3	340	thermoplastique formant des films	THF, CHCl ₃
°NP(OC ₆ H ₄ Me-m) ₂ S _n	-25	348	thermoplastique formant des films	THF, CHCl ₃
°NP(OC ₆ H ₄ CF ₃ -m) ₂ S _n	-35	330	thermoplastique formant des films	THF
°NP(OC ₆ H ₄ Et-p) ₂ S _n	-18		thermoplastique formant des films	
°NP(OC ₆ H ₄ C ₆ H ₅)(OCH ₂ CF ₂) S _n	22	187		THF, DMSO
Polyaminophosphazènes				
°NP(NHMe) ₂ S _n	14	140	thermoplastique flexible	eau
°NP(NHEt) ₂ S _n	30		thermoplastique	acide dilué
°NP(NHPr ⁿ) ₂ S _n			thermoplastique flexible	CF ₃ CH ₂ OH
°NP(NHBU ⁿ) ₂ S _n			thermoplastique flexible	CF ₃ CH ₂ OH
°NP(NMe ₂) ₂ S _n	-4		thermoplastique flexible	acide dilué
°NP(NC ₆ H ₁₀) ₂ S _n	19		thermoplastique flexible	benzène
°NP(NEt ₂)Cl S _n			élastomère	benzène
°NP(NEt ₂)(NH ₂) S _n			verre	THF
°NP(NEt ₂)(NHMe) S _n	-106		thermoplastique flexible	THF
°NP(NEt ₂)(NHEt) S _n	-100		thermoplastique flexible	benzène
°NP(NEt ₂)(NHPr ⁿ) S _n	<-120		thermoplastique flexible	benzène
°NP(NEt ₂)(NHBU ⁿ) S _n	<-120		thermoplastique flexible	benzène
°NP(NHPh) ₂ S _n	91-101		verre	benzène
°NP(NHC ₆ H ₄ F-p) ₂ S _n			verre	benzène, THF
°NP(NHC ₆ H ₄ F-m) ₂ S _n	80		verre	benzène, THF
°NP(NHC ₆ H ₄ Cl-p) ₂ S _n	85		verre	THF
°NP(NHC ₆ H ₄ Cl-m) ₂ S _n	80		verre	acétone
°NP(NHC ₆ H ₄ Me-p) ₂ S _n	97		verre	benzène-THF
°NP(NHC ₆ H ₄ Me-m) ₂ S _n	76		verre	benzène-THF
°NP(NHC ₆ H ₄ Et-p) ₂ S _n	88		verre	benzène-THF
°NP(NHC ₆ H ₄ Et-m) ₂ S _n	61		verre	THF
°NP(NHC ₆ H ₄ BU ⁿ -p) ₂ S _n	53		verre	benzène-THF
°NP(NHC ₆ H ₄ OMe-p) ₂ S _n	92		verre	benzène-THF

T_g: température de transition vitreuse
T_m: température de fusion microcristalline

TABLEAU [1]

Une grande partie de ces polymères a été développée en vue d'élaborer des matériaux de haute technologie. Les poly(fluoroalkoxy)phosphazènes, par exemple, qui combinent des propriétés telles que l'oléocompatibilité, la flexibilité à basse température, les stabilités thermique et chimique ont trouvé des applications militaires, dans les industries de l'aérospatiale et du pétrole pour la fabrication de joints (toriques, en T, en U etc...), de tubes, de membranes (pompes, vannes, appareils de mesure...), de pièces anti-vibratoires (accessoires et composants de moteurs...).

La Société Ethyl Corporation les a commercialisés sous le nom de Eypel F.

Les poly(aryloxy)phosphazènes présentent un excellent comportement au feu; ils sont auto-extinguibles à l'air, génèrent peu de fumée non corrosive et un minimum de produits de combustion toxiques. Ils sont commercialisés sous le nom d'Eypel A et sont utilisés en tant que mousses élastomères.

Les poly(aryl) ou (alkyl)phosphazènes, quant à eux, devraient présenter une série de propriétés nouvelles telles que une haute stabilité thermique ainsi que des propriétés mécaniques et de surface améliorées; mais aucun procédé actuellement industrialisable n'existe.

Mais d'autres applications peuvent être envisagées telles que la conduction électrique par transfert ionique à l'état solide. En effet, le caractère flexible du squelette phosphazénique facilite la réorganisation du polymère et la solvataion des ions, tandis que la polarité de la chaîne permet la solvataion des cations. Des études concernant la conductivité des complexes formés de MEEP (Poly[bis-(méthoxyéthoxyéthoxy]phosphazène) et de sels de Li ont montré que ce polyphosphazène qui présente toutes les caractéristiques d'un excellent conducteur ionique peut servir à la fabrication de batteries à haute densité d'énergie, de capteurs spécifiques d'ions ou d'autres systèmes électrochimiques^{2 1}.

b) Les polyphosphazènes biocompatibles ou bioactifs

On peut les classer dans 5 groupes ² :

- les polymères insolubles dans l'eau et inertes biologiquement. Les études se sont portées principalement sur les fluoroalkoxy et les aryloxyphosphazènes ²². Ces matériaux pourraient être intéressants pour la fabrication de coeurs et vaisseaux artificiels, de prothèses ou de stimulateurs cardiaques.

- les polymères insolubles dans l'eau mais ayant des groupes biologiquement actifs en surface. On a, par exemple, fixé sur un poly(aryloxy)phosphazène de l'héparine anticoagulante via un groupe aryloxy quaternaire ainsi que de la dopamine via une réaction de couplage diazoïque ^{23, 24}.

- les polymères insolubles dans l'eau, mais biodégradables, et libérant des molécules bioactives.

Les premiers exemples de tels polyphosphazènes sont les espèces qui contiennent du glycinate d'éthyle ou d'autres esters²⁵. L'hydrolyse conduit à une dégradation du polymère en produits non toxiques pour le corps humain. La biocompatibilité de tels systèmes a engendré leurs développements dans le domaine des vecteurs de médicaments²⁶. La synthèse et l'évaluation de polyphosphazènes comprenant des groupes aryloxy et imidazole, constituent une approche récente originale. Un tel polymère paraît également être un vecteur de substances actives ²⁷.

- les polymères solubles dans l'eau portant des groupes actifs. La solubilité dans l'eau est apportée par la présence de groupes latéraux tels: méthylamino, glucosyl ou alkoxy ethers^{28, 29}... Certains agents bioactifs tels que anesthésiques locaux ³⁰, stéroïdes ³¹, bactéricides ³², antitumoraux ³³ ou protéines ont déjà été étudiés.

- les gels polymériques se gonflant d'eau ou polymères amphiphiles fonctionnant comme membranes. Deux polymères ont fait l'objet d'une étude récente : un copolymère composé des groupes trifluoroéthoxy et méthylamine réticulés via ces derniers et le poly(bis(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène)³⁴.

c) Les membranes

La stabilité des polyphosphazènes sur une large gamme de température fait d'eux des candidats idéaux pour des membranes utilisables à hautes températures. Le PTFEP (poly°bis(2,2,2,tri-fluoroéthoxy)phosphazène) linéaire a été choisi pour sa résistance aux solvants ainsi que pour son point de fusion élevé (243°C). Les résultats montrent que les membranes fabriquées à partir du PTFEP sont perméables au méthanol, à l'éthanol, à l'isopropanol et au phénol³⁵. Des études sur les aryloxyphosphazènes sont en cours.

d) Les polymères dont les substituants sont composés de métaux de transition

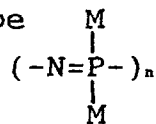
Ces polymères, en cours d'études, pourraient être appliqués en tant que conducteurs électriques, systèmes magnétiques, catalyseurs macromoléculaires ... Les métaux de transition peuvent être liés au polymère selon 4 méthodes⁴:

- en utilisant le pouvoir coordinant des atomes d'azote, renforcé par la présence de groupes électrodonneurs; 2 types de complexes ont été étudiés, dans lesquels le métal porte des ligands de type halogène ou oxyde de carbone.

- par liaisons ioniques de type "sels" : on utilise ainsi le caractère accepteur de protons des atomes d'azote de la chaîne des aminophosphazènes, pour générer des sites cationiques; une liaison ionique peut alors se créer avec des anions métalliques.

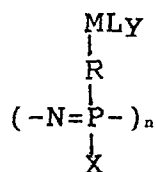
EX: $[(\text{NP}(\text{NMe}_2)_2)_3\text{H}]_2^+ [\text{CoCl}_4]^{2-}$.

- par liaisons covalentes entre un métal de transition et le phosphore de la chaîne phosphazénique. Bien que les composés contenant des cycles ou des chaînes phosphazéniques directement liés à des métaux de transition par des liaisons covalentes aient été découverts en 1979, les études concernant les polymères sont très récentes. Ces macromolécules, de type



pourraient être des hybrides de polymères et de métaux.

- en liant une unité organométallique (métal de transition) à un groupement organique ou inorganique, lui-même lié à un atome de phosphore de la chaîne:



e) Les polymères ayant des groupes rigides.

De tels polymères, de part leur rigidité et leur résistance mécanique, ont donc des propriétés analogues à celles des céramiques. Elles sont dues à la formation de liaisons de réticulations covalentes, ioniques ou de coordination entre les chaînes ainsi qu'à la présence de domaines cristallins au sein du système. Ce type de matériau hérite de la facilité de mise en oeuvre des polymères. En plus des propriétés mécaniques, le caractère ordonné de ces molécules peut favoriser d'autres propriétés telles que la conductivité électrique. Des systèmes composés de polyphosphazènes et de sels de TCNQ (Tétracyanoquinodiméthane) ou de phthalocyanine de cuivre dopés peuvent posséder des propriétés semi-conductrices ^{36, 37}. Enfin, le caractère cristallin peut également être retenu à l'état liquide selon plusieurs études récentes ^{38, 39}.

II SYNTHÈSES DU PRECURSEUR : LE POLYDICHLOROPHOSPHAZÈNE

On distingue 3 procédés essentiels :

- La polymérisation thermique des oligomères de type $[\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$, $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$.

- La polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène, $(\text{NCl}_2)_3$.

- La polycondensation de $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$, P_2NOCl_5 .

A) La polymérisation des oligomères de $[\text{Cl}_3\text{NPCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$

De nombreuses études concernant la polymérisation thermique des oligomères de $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-]$ ont été publiées et brevetées⁴⁰⁻⁴⁹. Elles mènent à des polymères de bas poids moléculaires, souvent impurs ou réticulés, et nécessitent des étapes délicates d'extraction par solvants ainsi que de très longs temps de polymérisation (60h). Ethyl Corporation, a néanmoins, déposé un brevet en 1983⁵⁰, dans lequel est décrite la polymérisation d'oligomères linéaires de $\text{DP}_n > 4$, menée en 2 étapes :

- la première consiste à les chauffer en présence de NH_3 ou de NH_4Cl à une température comprise entre 130°C et 250°C . Les oligomères cycliques formés étant extraits du milieu pendant ou après cette étape.

- durant la seconde, on continue à chauffer à la même température le mélange solubilisé dans un solvant avec ou sans NH_4Cl (ou NH_3), ceci afin d'augmenter les masses moléculaires. Le polymère final a un DP_n compris entre 20 et 1000.

B) La polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène, $(\text{NPCl}_2)_3$.

Cette voie de synthèse a été la plus étudiée: elle est, en effet, à l'origine de toute la chimie des phosphazènes, puisque c'est par cette méthode que Stokes obtint pour la première fois en 1897 son "caoutchouc minéral"¹³. Cette réaction a été optimisée, à partir des travaux d'Allcock, en vue d'applications industrielles par des Sociétés américaines telles que Horizon Re-

search, Firestone Tire and Rubber Company et Ethyl Corporation , cette dernière étant propriétaire des brevets correspondants. D'autres recherches sont également menées en Union Soviétique (Kiréev V.V) ainsi qu'au Japon (Shin Nisso Kako Company).

Le choix du trimère tient au fait qu'il polymérise plus facilement que les termes supérieurs. Cependant, son obtention à l'état pur se révèle être une opération longue et coûteuse.

a) Synthèse du trimère cyclique.

Il est obtenu par réaction du pentachlorure de Phosphore (PCl_5) sur le Chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans le tétrachloroéthane symétrique à 146°C . Les paramètres tels que la durée de réaction, la stoechiométrie et la granulométrie du NH_4Cl ont été étudiés⁵¹⁻⁵³. Selon Emsley et Udy , le meilleur rendement est obtenu en utilisant des proportions équimolaires et un temps de réaction de 4h. On obtient dans ce cas un mélange constitué de 95% d'espèces cycliques et de 5% d'espèces linéaires. La méthode d'extraction du trimère est résumée sur le tableau [2].

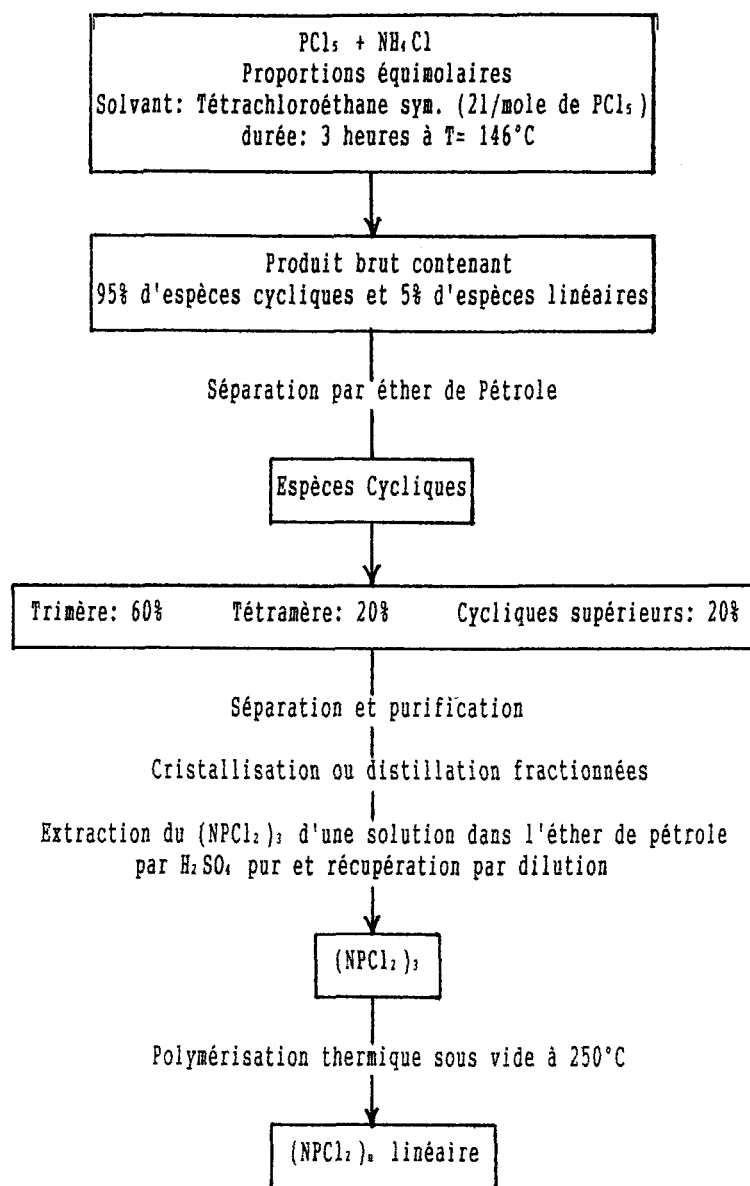


Tableau [2]

$(\text{PNCl}_2)_3$ est un composé cristallin, blanc (Pf= 112-114°C) . Il se sublime sous vide et il est soluble dans la plupart des solvants organiques.

b) La polymérisation thermique

Elle se produit sous vide entre 250 et 300°C, selon la pureté du trimère. Elle est menée préférentiellement en masse avec des conversions inférieures à 75% si on veut éviter la formation de gels et de réticulats ⁵⁴. De nombreuses études ont, en effet, mis en évidence des réactions avec les solvants ou montré que les masses moléculaires atteintes étaient faibles ⁵⁵⁻⁵⁸. Cependant, un

travail récent montre que l'utilisation du CS_2 permet d'atteindre de hautes masses sans formation de gels ⁵⁹. Celles-ci sont généralement supérieures à 10^6 g/mole et les chromatogrammes correspondants se caractérisent par une distribution bimodale ou multimodale ⁵⁴. Les recherches de catalyseurs ont montré que :

- les alcools, les éthers, les cétones, les esters, les acides carboxyliques, les peroxydes, le nitrométhane et certains métaux augmentent la vitesse de polymérisation entre 200 et 250°C ⁶⁰⁻⁶⁴).

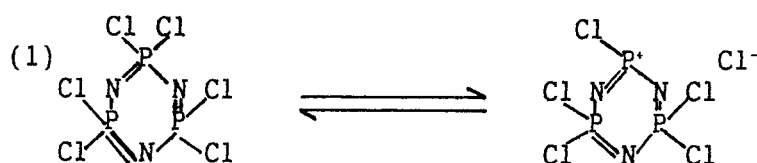
- il en est de même pour le soufre ⁶⁵, l'eau ^{64, 66, 67}, l'oxygène ⁶⁸ et le traitement de surface du verre ^{69, 70} des réacteurs mais à de plus hautes températures.

La plupart des catalyseurs étudiés ont mené à des taux de réticulation élevés avec des rendements faibles. Cependant, les acides de Lewis tels que $Et_3Al_2Cl_3$, $EtAlCl_2$, $AlCl_3$ et Et_2AlOEt semblent catalyser la réaction sans produire une quantité importante de gels ⁷¹⁻⁷⁴. Il en est de même pour BCl_3 ⁷⁵, différents sels hydratés de chlorocyclophosphazènes substitués, l'acide benzoïque, la triphénylphosphine et le sulfate de Calcium hydraté $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ⁷⁶. PCl_5 , par contre, agit comme inhibiteur et réduit les masses ⁷⁷. La polymérisation initiée par plasma a fait l'objet d'une étude récente et paraît intéressante ⁷⁸ : elle permet, en effet, de maîtriser d'avantage l'évolution des masses puisque la polymérisation thermique d'un $(NPCl_2)_3$ initiée par plasma se produit à de plus basses températures. Si on augmente la température, on peut atteindre des rendements de 95%.

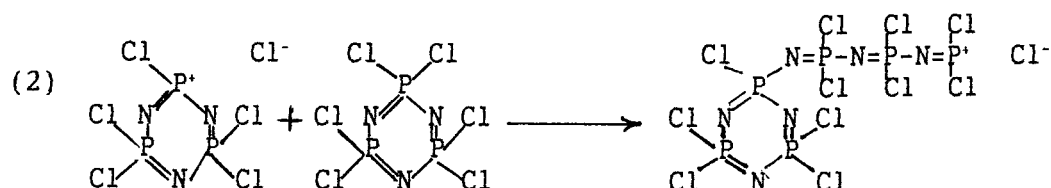
Enfin, des réactions d'équilibres cycles-polymères ont lieu à des températures de l'ordre de 350°C et une dépolymérisation peut alors se produire.

Un mécanisme a été proposé ⁷⁹ mais le manque de reproductibilité et la complexité du milieu en fin de réaction le rendent incertain et discutable. L'effet des catalyseurs, ainsi que l'augmentation de la conductance et de la constante diélectrique

avec la température et le temps indiquent que le mécanisme est ionique, l'ionisation du trimère constituant l'étape d'initiation :



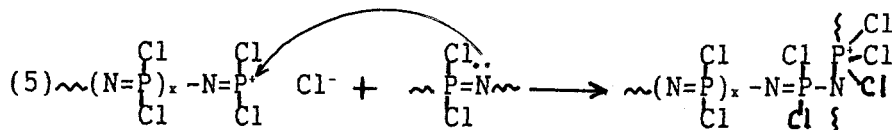
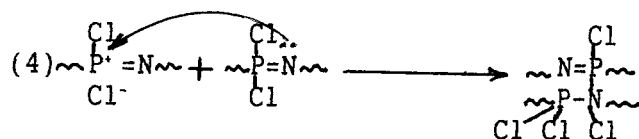
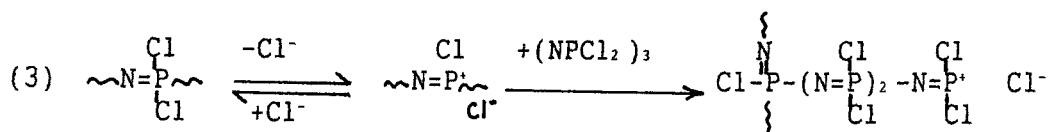
La seconde étape, dont l'initiation est très lente, consiste dans l'attaque de l'ion ainsi formé par l'azote d'un autre cycle :



La croissance des chaînes étant ensuite très rapide, on explique ainsi la coexistence dans le milieu de chaînes très longues et du précurseur.

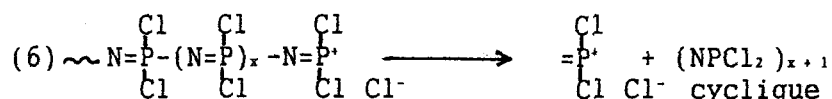
Les hauts poids moléculaires obtenus même pour de faibles taux de conversion impliquent que le centre actif est stable.

Les réactions de branchement et de réticulation peuvent avoir 3 origines :

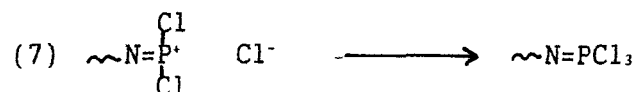


Si on compare $(\text{NPCl}_2)_3$ aux autres phosphazènes cycliques, on constate que le phosphore dans ces derniers s'ionise plus difficilement que dans le trimère. Il en sera donc de même pour le Phosphore des chaînes linéaires, puisque leur structure moléculaire et leur comportement chimique sont similaires à ceux des cycles $(\text{NPCl}_2)_n$, pour $n \geq 4$. De plus, l'augmentation rapide de gels vers 70% de conversion indique un changement de mécanisme. En effet, les unités centrales des chaînes ont une probabilité de rencontre plus importante et les réactions de branchements de type (4) sont donc favorisées.

Le mécanisme de dépolymérisation peut s'écrire :



Enfin, les réactions de terminaison peuvent être provoquées par des traces d'impuretés, ce qui laisse supposer une réaction ionique selon :



ou en abaissant la température

On voit donc que la polymérisation thermique de $(\text{NPCl}_2)_3$ pose encore de nombreux problèmes que ce soit au niveau des rendements, de l'évolution des masses ou de l'interprétation de la réaction. Ce procédé reste encore coûteux et de nombreuses études concernent la recherche de catalyseurs ou d'initiateurs afin de diminuer la température, le taux de gels et d'augmenter le rendement.

C) La polycondensation de $\text{Cl}_3\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (P_2NOCl_5)

L'optimisation de ce procédé fait l'objet de la présente étude.

REFERENCES

- 1: Pour la Science, Déc 1986, n°spécial : "les matériaux du futur"
- 2: H.R.ALLCOCK, Inorganic and organometallic polymers, (1988), 250
- 3: H.R.ALLCOCK, Makromom.Chem., Macromol.Symp., 6 (1986), 101
- 4: H.R.ALLCOCK et J.L.DESORCIE et G.H.RIDING, Polyhedron, 6(2) (1987), 119
- 5: L.F.AUDRIETH, R.STEINMAN et A.D.F.TOY, Chem.Rev., 32 (1943), 109
- 6: H.BODE, K.BUTOW et G.LIENAU, Chem.Ber., 81 (1948), 547
- 7: E.T.McBEE, H.R. ALLCOCK, R.CAPUTO, A.KALMUS et C.W.ROBERTS U.S.Gov.Astia.Rep., AD209 (1959), 669
- 8: B.W.FITZSIMMONS et R.A.SHAW; J.Chem.Soc. (1964), 1735
- 9: M.BECKE-GOERHING, K.JOHN et E.FLUCK, Z.anorg.allg.Chem., 302 (1959), 103
- 10: K.JOHN, T.MOELLER et L.F.AUDRIETH, J.Am.Chem.Soc., 82 (1960), 5616
- 11: T.MOELLER et S.LANOUX, Inorg.Chem., 2 (1963), 1061
- 12: S.K.RAY et R.A.SHAW, J.Chem.Soc., (1961), 872
- 13: H.N.STOCKES, J. Am.Chem., 19 (1897), 782
- 14: H.R.ALLCOCK, Phosphorus-Nitrogen compounds, Academic Press New York (1972)
- 15: H.R.ALLCOCK et R.L.KUGEL, J.Am.Chem.Soc., 87 (1965), 4216
- 16: H.R.ALLCOCK, R.L.KUGEL et K.J.VALAN, Inorg.Chem., 5 (1966), 1709
- 17: H.R.ALLCOCK, M.S.CONNOLY, J.T.SISKO et S.AL-SHALL, Macromolecules, 21, (1988), 323
- 18: H.NEILSON, R.HANI, G.M.SCHEIDE, U.G.WETTERMARK, P.WISIAN-NEILSON, R.R.FORD et A.K.ROY, Inorg.and Organometallic Polymers, 22 (1988), 283
- 19: R.E.SINGLER; G.L.HAGNAUER et R.W SICKA, ACS Symposium Series, 193 (1982), 229
- 20: H.R.ALLCOCK, Angew.Chem.Int.Ed.Engl.16, (1977), 147
- 21: P.M.BLONSKY, D.F.SHRIVER, P.E.AUSTIN et H.R.ALLCOCK, Polym.Mater.Sci.Eng, 53 (1985), 118

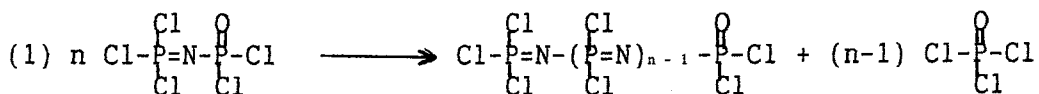
- 22: C.W.R.WADE, S.GOURLAY, R.RICE, A.HEGYLI, R.E.SINGLER et J. WHITE; Organometallic Polymers, C.U.Eds.; Academic : New York (1978), 283
- 23: T.X.NEENAN et H.R.ALLCOCK, Biomaterials, 3(2) (1982), 78
- 24: H.R.ALLCOCK, W.C.HYMER et P.E.AUSTIN, Macromolecules, 16(9) (1983), 1401
- 25: H.R.ALLCOCK, T.J.FULLER, D.P.MACK, K.MATSUMURA et K.M.SMELTZ, Macromolecules, 10(4) (1977), 824
- 26: C.W.J.GROLLEMAN, A.C.DEVISSER et J.G.C.WOLKE, J.Controlled Release, 3 (1986), 143
- 27: C.LAURENCIN, H.J.KOH, T.X.NEENAN, H.R.ALLCOCK et R.S.LANGER, J.Biomed.Mat.Res (in press)
- 28: H.R.ALLCOCK, W.J.COOK et D.P.MACK, Inorg.Chem., 11 (1972), 2584
- 29: H.R.ALLCOCK, P.E.AUSTIN, T.X.NEENAN, J.T.SISKO, P.M.BLONSKY et D.F.SHRIVER, Macromolécules, 19 (1986), 1508
- 30: H.R.ALLCOCK, P.E.AUSTIN et T.X.NEENAN; Macromolécules, 15(3) (1982), 689
- 31: H.R.ALLCOCK et T.J.FULLER, Macromolecules, 13 (1980), 1338
- 32: H.R.ALLCOCK et P.E.AUSTIN, Macromolecules, 14 (1981), 1616
- 33: H.R.ALLCOCK, R.W.ALLEN et J.P.O'BRIEN, J.Am.Chem.Soc, 99 (1977), 3984
- 34: H.R.ALLCOCK, M.GEBURA et S.KWON (unpublished work)
- 35: R.R. Mc CAFFREY, R.E.Mc TEE, C.A.GREY, D.G.CUMMINGS, A.D.APELLHANS, R.B.WRIGHT, C.A.ALLEN et J.G.JOLLEY, Separation Science and Technology, 22 (1987), 873
- 36: H.R.ALLCOCK, M.L.LEVIN et P.E.AUSTIN, Inorg.Chem, 25 (1986), 2281
- 37: H.R.ALLCOCK et T.X.NEENAN, Macromolecules, 19(6) (1986), 1495
- 38: C.KIM et H.R.ALLCOCK, Macromolecules, 20 (1987), 1726
- 39: R.E.SINGLER, R.A.WILLINGHAN, R.W.LENZ, A.FURUKAWA et H.FINKELMANN, Macromolecules, 20 (1987), 1727
- 40: US Pat n°3,443,913, n°3,545,942
- 41: Ser.n°176,926 (1980), Japanen Kokai 55-27,344 (1980)
- 42: Ser.n°956, 227 (1978), Japanen Kokai 55-56, 130 (1980)
- 43: Japanen Kokai 55-56, 130 (1980)
- 44: Japanen Kokai 55-56, 129 (1980)
- 45: Japanen Kokai 55-25, 475 (1980)
- 46: Japanen Kokai 55-65, 228 (1980)

- 47: Japanen Kokai 55-50, 027 (1980)
- 48: Japanen Kokai 55-60, 528 (1980)
- 49: Japanene Kokai 55-43174 (1980)
- 50: US Patent, 4.374.8, 15 Fév.(1983)
- 51: J.EMSLEY et P.B.UDY, Inorg.Phys.Thoor (1970)
- 52: L.G.LUND, N.L.PADDOCK, J.E.PROCTOR et H.T.SEARLE
J.Chem.Soc., London (1960), 2542
- 53: J.EMSLEY et P.B.UDY, J.Chem.Soc., A, (1970) 3025
- 54: G.L.HAGNAUER, J.Macromol.Sci.Chem., A16(1) (1981), 385
- 55: F.PATAT et F. KOLLINSKY, Makromol.Chem., 6 (1951), 292
- 56: F.PATAT, Angew.Chem., 65 (1953), 173
- 57: J.O.KONECNY, C.M.DOUGLAS et M.Y.GRAY, J.Polym.Sci., 42
(1960), 383
- 58: J.RETUERT, S.PONCE et J.P.QUIJADA, Polym.Bull, 1 (1979),
653
- 59: A.G.SCOPELIONOS et H.R.ALLCOCK, Macromolecules, 20 (1987),
432
- 60: J.O.KONECNY et C.M.DOUGLAS, J.Polym.Sci., 36 (1959), 195
- 61: J.O.KONECNY, C.M.DOUGLAS et M.Y.GRAY, J.Polym.Sci., 42
(1960), 383
- 62: F.G.R.GIMBLETT, Polymer, 1 (1960), 418
- 63: J.K.JACQUES, M.L.MOLE et N.L.PADDOCK, J.Chem.Soc., London
(1965), 2112
- 64: J.R.MacCALLUM et A.WERNINCK, J.Polym.Sci., Part A1, 5
(1967), 3061
- 65: J.R.MacCALLUM et J.TANNER, J.Polym.,Sci., Part B, 7 (1969),
743
- 66: H.R.ALLCOCK, J.E.GARDNER et K.M.SMELTZ, Macromolecules, 8,
(1975), 36
- 67: V.V.KORSHAK, S.V.VINOGRADOVA, D.R.TUR, L.I.KOMAROVA,
L.M.GIL'MAN et N.N.KASAROVA, Acta Polym., 30 (1979), 245
- 68: R.O.COLCLOUGH et G.GEE, J.Polym.Sci., Part C, 16 (1968), 3639
- 69: D.CHAKRABARTTY et B.N.GHOSH, J.Polym.Sci., 62 (1962), 5130
- 70: J.EMSLEY et P.B.UDY, Polymer, 13 (1972), 593
- 71: Firestone Tire and Rubber Co., Neth.Appl. 76 09 (1977), 253
- 72: D.L.SNYDER, M.L. STAYER et J.W.KANG (Firestone Tire and Rub
ber Co.), U.S. Patent Appl., 606 (1975), 802
- 73: R.L.DIECK et A.B.MAGNUSSON, (Amstrong Cork Co.), U.S.Patent
Appl., 731 (1976), 745

- 74: R.E.DIECK, T.B.GARRET et A.B.MAGNUSSON (Amstrong Cork Co),
U.S.Patent Appl. 747 (1976), 626
- 75: M.S.SENNET, G.L.HAGNAUER, R.E.SINGLET et G.DAVIES, Macromole-
cules, 19 (1986), 959
- 76: S.GANAPATHIAPPAN, K.S.DHATHATHREYAN et S.S.KRISHNAMURTHY,
Macromolecules, 20 (1987), 1501
- 77: H.R.ALLCOCK, J.E.GARDNER et K.M.SMELTZ, Macromolecules, 8(1)
(1975), 36
- 78: J.A.KLEIN, A.T.BELL et D.S.SOONG, Macromolecules, 20 (1987),
782
- 79: H.R.ALLCOCK et R.J.BEST, Can.J.Chem., 42 (1964), 447

INTRODUCTION

La synthèse du polydichlorophosphazène par polycondensation de P_2NOCl_5 consiste à chauffer ce monomère à une température comprise entre $200^\circ C$ et $300^\circ C$. La réaction se fait avec départ de $POCl_3$ selon :



Proposée par DE JAEGER et Coll en 1979, elle a fait l'objet d'un dépôt de brevet¹ que la Société Nationale Elf Aquitaine a racheté, en vue d'une exploitation industrielle. Grâce à une étroite collaboration entre l'Université de Lille et le Groupement de Recherches de Lacq, de nombreuses études concernant la synthèse du monomère et l'optimisation de la réaction de polycondensation ont été menées. Elles ont montré que ce procédé était réalisable industriellement et concurrentiel (au point de vue du coût et de la technologie), vis à vis du procédé utilisé par Ethyl Corporation. Les résultats obtenus ont contribué à la mise en fonctionnement en Mai 1988 par AtOchem, filiale d'Elf Aquitaine et premier producteur français de matières plastiques, d'un pilote comprenant toute la chaîne de production des polydiphénoxyphosphazènes. Cependant, un problème important se posait encore: la non reproductibilité de la réaction liée à la qualité du monomère. Les conséquences de cet état de fait étaient l'obtention fréquente de faibles masses moléculaires ainsi que l'impossibilité d'établir une relation entre ces dernières et le temps de réaction.

L'objectif de ce travail était donc d'optimiser la qualité du monomère et par là même celle du polydichlorophosphazène. Pour l'atteindre, notre démarche a été double:

- Dans un premier temps, nous avons effectué un travail d'analyse important dans le but de caractériser les impuretés produites lors de la synthèse de P_2NOCl_5 (identification, origine).

Celles-ci étant essentiellement phosphorées et à l'état de traces, nous avons fait appel à la technique de Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore avec l'utilisation d'un appareil à haut champ (400 MHz).

- La seconde démarche a consisté en l'étude du rôle de ces impuretés sur la polycondensation, leur effet en tant que catalyseur, limitateur de chaîne ou comme agents de réticulation étant interprétés grâce à des réactions modèles effectuées sur le monomère.

Ce travail comprend deux parties principales :

- la première est consacrée:

- . à la description de la synthèse du P_2NOCl_5 .
- . à l'identification et à l'étude (origine, réactivité) des principales impuretés présentes dans le monomère (le Chlorure de Pyrophosphoryle $P_2O_3Cl_4$, le di(dichlorophosphoryle)imide $HN(POCl_2)_2$, le Chlorure d'Ammonium NH_4Cl et des dérivés soufrés).
- . à la mise en évidence de l'effet purificateur du Pentachlorure de Phosphore, PCl_5 .

- la seconde comprend:

- . la description du procédé de polycondensation
- . le suivi par RMN du ^{31}P de la réaction qui nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel
- . l'étude des polycondensations réalisées en présence des impuretés étudiées, de PCl_5 et du produit de réaction de ce dernier avec P_2NOCl_5 , P_3NCl_{12} .

PARTIE I

CHAPITRE I . 1

SYNTHESE DU MONOMERE

$P_2 NOCl_5$

DESCRIPTION DE LA SYNTHÈSE DU MONOMÈRE P₂NOCl₅

I CHOIX DU PROCÉDE

Parmi les 12 voies de synthèse décrites dans la littérature et résumées sur la figure (1), seules celles qui mettent en jeu PCl₅ et un sel d'ammonium (1-9-10-11-12) sont exploitables industriellement (compte tenu du coût des produits de départ ou de la complexité de leur préparation).

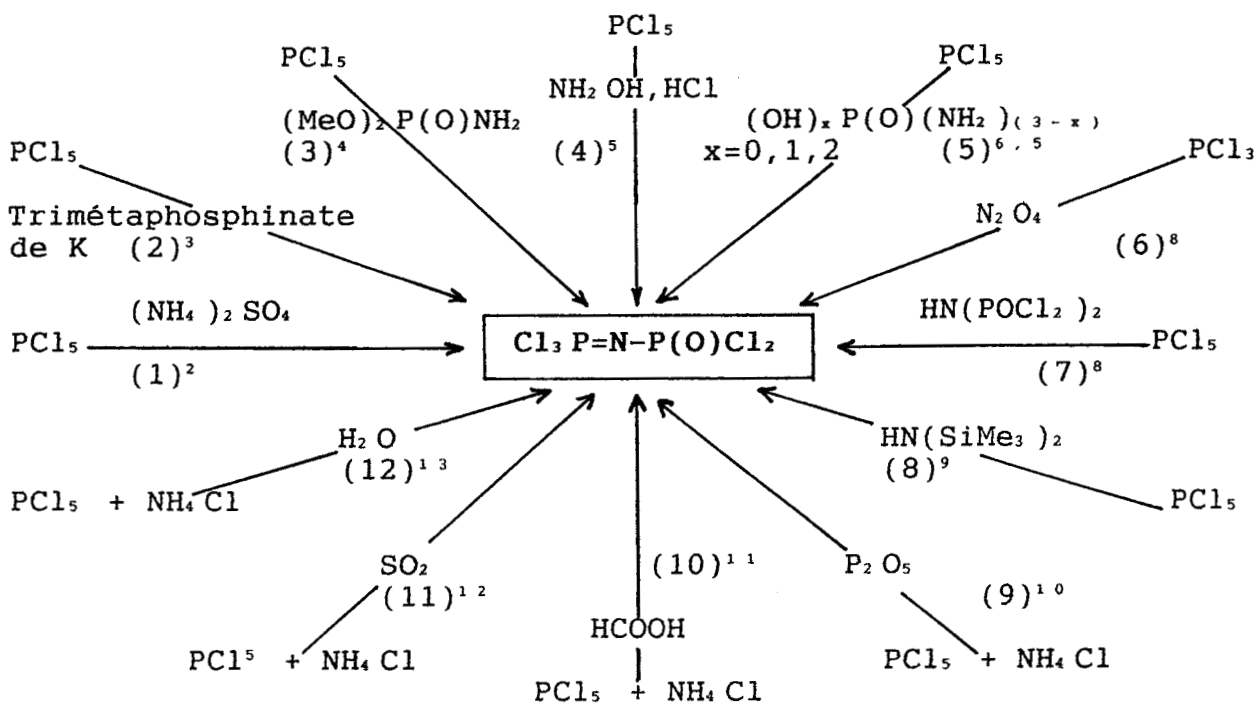


Figure (1)

L'étude comparative des procédés (1) et (9), dont les auteurs sont respectivement Emsley et Seglin, a été menée par Desprez en 1983¹⁴.

1) Le procédé Emsley

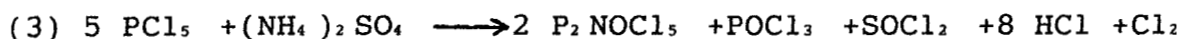
Il repose sur la réaction de PCl₅ avec (NH₄)₂SO₄ selon (*):



(*): Voir le récapitulatif des réactions en annexe.

Elle est réalisée dans le tétrachloroéthane à la température de reflux.

L'absence théorique de POCl_3 dans les produits de réaction en constituait l'un des attraits; malheureusement, comme l'a montré Desprez, il se forme aussi de l'Oxychlorure de phosphore en raison d'une compétition entre l'action du PCl_5 sur le cation NH_4^+ et l'anion SO_4^{--} . La réaction s'écrit en réalité :



Ce procédé n'a pas été retenu pour deux raisons :

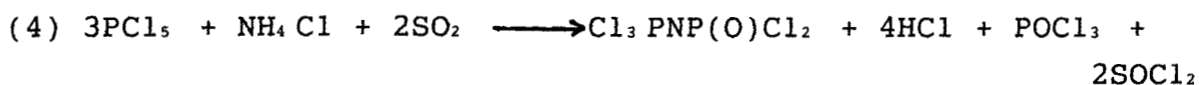
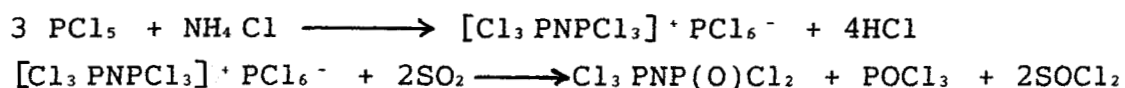
- le produit de réaction est difficile à distiller
- le monomère obtenu se polycondense généralement en réticulant.

2) Le procédé Seglin

Dans ce procédé, $\text{P}_2 \text{NOCl}_5$ est synthétisé dans le POCl_3 en 2 étapes:

- préparation de $\text{P}_3 \text{NCl}_{1,2}$ à 105°C
- transformation de $\text{P}_3 \text{NCl}_{1,2}$ en $\text{P}_2 \text{NOCl}_5$ par réaction avec $\text{P}_2 \text{O}_5$ à 90°C .

Ce procédé paraissait intéressant mais il produisait 2,33 moles de POCl_3 par mole de $\text{P}_2 \text{NOCl}_5$; les voies 11, 12 et 10 ont alors été étudiées mais ces deux dernières menant en partie à la formation du produit d'hydrolyse de $\text{P}_2 \text{NOCl}_5$, $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$, c'est la voie 11 qui a été retenue avec l'utilisation du SO_2 . La réaction s'écrit:



La qualité du monomère obtenue étant satisfaisante pour la polycondensation, l'optimisation du procédé a fait l'objet d'une étude au Groupement de Recherches de Lacq.

II OPTIMISATION DU PROCEDE (11)

1) Synthèse de $P_3NCl_{1,2}$

Elle repose sur la réaction de PCl_5 avec le Chlorure d'ammonium. La manipulation d'un solide étant très délicate à l'échelle industrielle, le PCl_5 est préparé in situ par réaction entre PCl_3 et Cl_2 , dans le $POCl_3$ ($POCl_3/PCl_3 = 1,5$). La réaction est exothermique et très rapide car elle suit la vitesse d'introduction du Chlore dont la sortie à l'évent correspond à peu près à la stoechiométrie.

Le chlorure d'ammonium est introduit en quantité stoechiométrique après la synthèse du PCl_5 , pour éviter toute réaction parasite entre PCl_3 et NH_4Cl . Sa réactivité et le rendement final de la réaction ont été étudiés en fonction de sa granulométrie : le NH_4Cl retenu est un produit broyé dont la granulométrie est répartie de la façon suivante :

1,97	%	<	0,04	mm
18,65	%	:	0,04-0,08	mm
60,32	%	:	0,09-0,1	mm
15,07	%	:	0,1-0,12	mm
3,89	%	:	0,12-0,16	mm
0,09	%	>	0,16	mm

Le mélange réactionnel est maintenu à reflux sous forte agitation mécanique pendant 2h, au cours desquelles un important dégagement de HCl est observé, lequel est dirigé vers une colonne de soude, grâce à un courant d'azote. Le $P_3NCl_{1,2}$ se présente sous la forme d'une "boue jaune", insoluble dans $POCl_3$.

2) Synthèse de P_2NOCl_5

Le milieu est refroidi vers $10^\circ C$. Le SO_2 est introduit en excès de 10% en maintenant la température en dessous de $15^\circ C$. On a, en effet, remarqué que le milieu a tendance à se colorer en jaune à partir de $30^\circ C$.

En fin de réaction, le milieu devient totalement liquide et incolore.

3) Séparation de P_2NOCl_5

4 étapes sont nécessaires :

- Elimination du SO_2

La solution est introduite dans un évaporateur à film mince, schématisé sur la figure (2). Une première passe est effectuée dans les conditions suivantes:

- . Surface de l'évaporateur verre = $0,1 \text{ m}^2$
- . Température de paroi = $60^\circ C$
- . Pression = 20 Torr
- . Débit = 5kg/h

Le SO_2 ainsi que 30% du $SOCl_2$ produit sont récupérés.

- Evaporation du $SOCl_2$ et du $POCl_3$

2 autres passes sont effectuées en imposant les paramètres suivants :

- . Température du fluide chauffant = $136^\circ C$
- . Pression = 10 Torr
- . Débit de première passe = 6kg/h
- . Débit de deuxième passe = 10kg/h
- . Température du fluide des condenseurs de sortie = $-25^\circ C$

La première est composée de $POCl_3$ et de $SOCl_2$.

La deuxième ne contient que du $POCl_3$ dans les fractions volatiles.

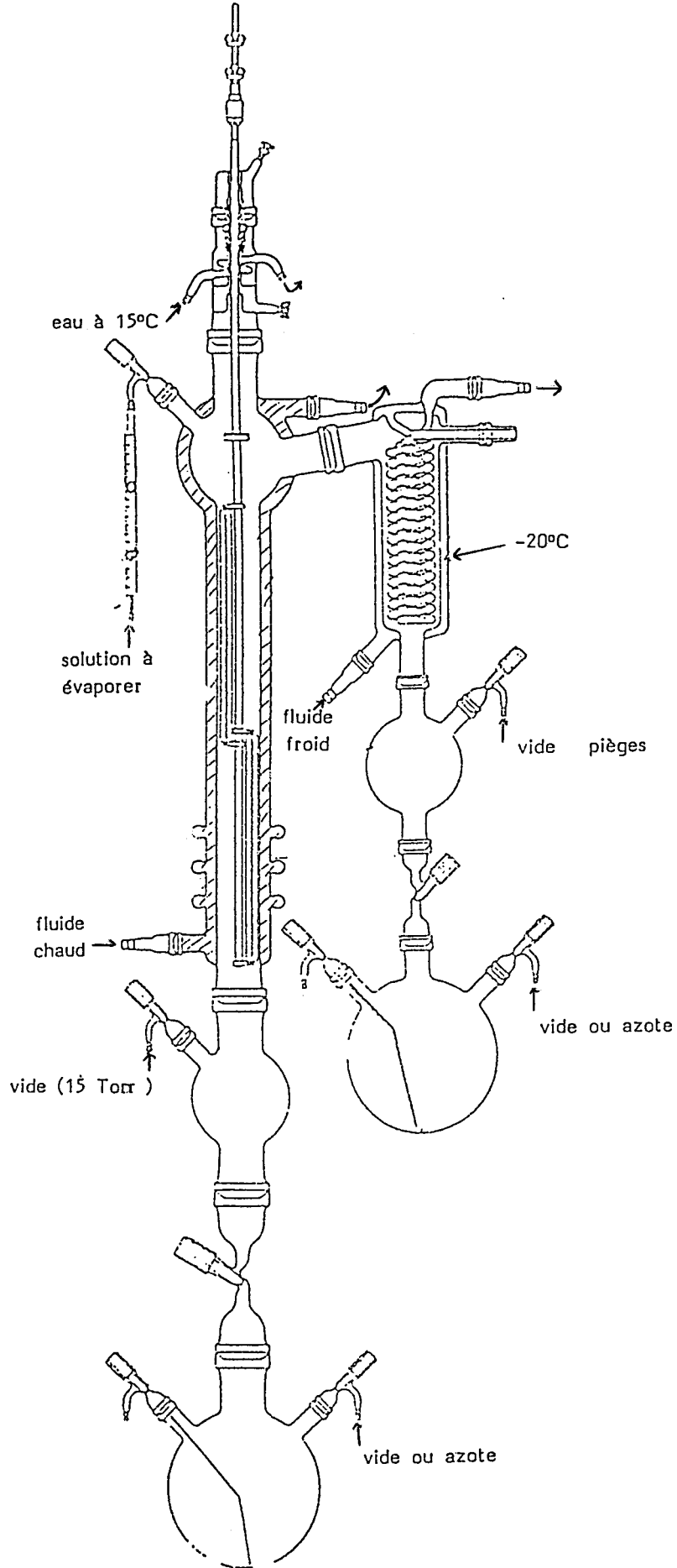


FIG.2 : Evaporateur à film mince

La deuxième ne contient que du POCl_3 dans les fractions volatiles.

- Distillation du P_2NOCl_5

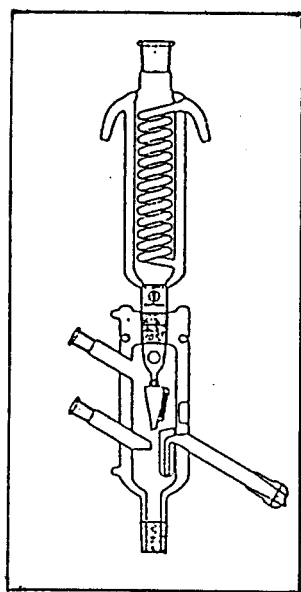
Le P_2NOCl_5 obtenu après élimination des produits volatils est distillé, sous pression réduite, sur une colonne de 50mm de diamètre, remplie d'un garnissage céramique, le Kérapak. Les conditions de distillation sont les suivantes :

- . Température du bain d'huile = 135°C
- . Température du bouilleur = 118°C
- . Température des têtes = 91°C
- . Pression = 0,35 Torr

La colonne, schématisée sur la figure (3), est munie d'une tête à "timer", permettant de fixer le taux de reflux comme suit:

- . Taux de reflux à l'étêtage = 5
- . Taux d'étêtage = 10% (masse)
- . Taux de reflux à l'équeutage = 1
- . Taux d'équeutage = 10%

Le monomère distillé est stoké sous atmosphère d'azote sec. P_2NOCl_5 est un solide cristallin blanc dont les températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 34°C et 270°C . Sa densité est de 1,796 à 38°C . Il est soluble dans de nombreux solvants tels que les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, les hydrocarbures chlorés ainsi que les éthers.



Tête à timer

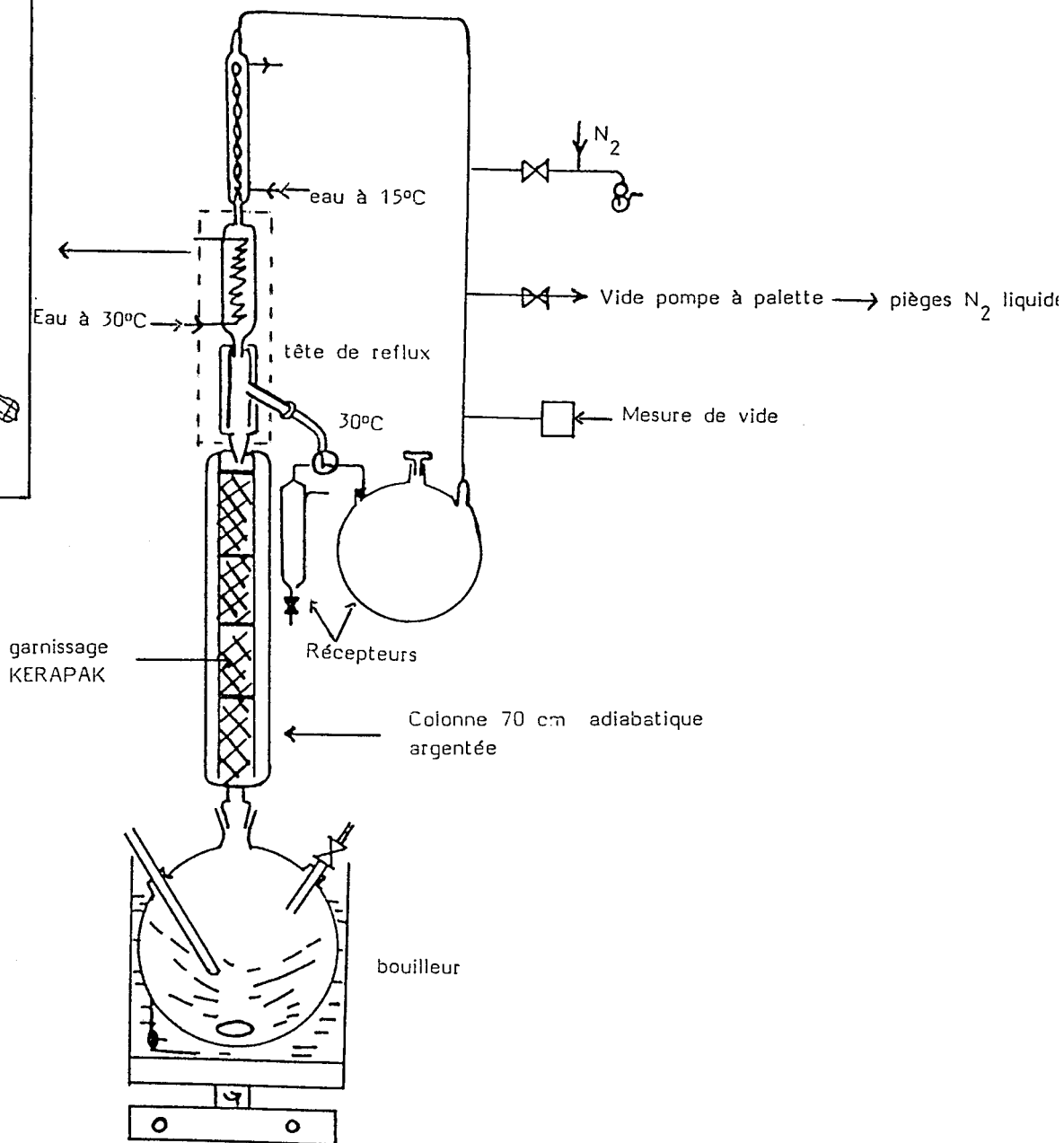


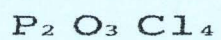
FIG.3 : Colonne à distiller

REFERENCES

- 1 : R.DEJAEGER, M.HELOUI et E.PUSKARIC, Brevet n° 7924037 (1979)
- 2 : J.EMSLEY, MOORE et P.B.UDY, J.Chem.Soc.A (1971), 2863
- 3 : H.A.LEHMANN, Z.Chem, 24, 4 (1984), 128
- 4 : L.P.ZHURAVLEVA, M.A.GRIMYUK et A.V.KIRSANOV, Zh.obshch.Khim., (1965), 35, (Chem.Abstr., 63 (1965), 9799)
- 5 : J.KAHLER, US Patent, 2,837, 588 (1958), (Chem.Abstr., 52 (1958), 15892 d)
- 6 : M.BECKE-GOEHRING, T.MANN et H.D.EULER, Chem.Ber., 94 (1961), 193
- 7 : M.BECKE-GOEHRING, A.DEBO, E.FLUCK et N.GOETZE, Chem.Ber., 94 (1961), 1383
- 8 : L.RIESEL, M.MAUCK et E.HERRMANN, Z.anorg.allg.Chem., 405 (1974), 109
- 9 : O.GLEMSER, U.BIERMANN et S.P.VON HALASZ, Inorg.Nucl.Chem.Let. 5 (1969), 501
- 10: L.S EGLIN, M.R.LUTZ et H.STRANGE, US Patent, 3,123,327 (1966)
- 11: W.HAUBOLD et M.BECKE-GOEHRING, Z.anorg.allg.Chem, 352 (1967), 113
- 12: M.BECKE-GOEHRING et E.FLUCK, Angew.Chem.Internat.Edit., 1, 6 (1962), 281
- 13: M.HELOUI, T.ABOUCHAKRA, R.DEJAEGER et J.HEUBEL, Revue Chimie Minérale, 20 (1983), 45
- 14: A.DESPRESZ, thèse de Docteur Ingénieur, Lille (1983)

CHAPITRE I . 2

ETUDE DU CHLORURE DE PYROPHOSPHORYLE



LE CHLORURE DE PYROPHOSPHORYLE, $P_2O_3Cl_4$

Le spectre RMN ^{31}P d'un monomère préparé et distillé au Groupe de Recherches de Lacq montre que le Chlorure de Pyrophosphoryle, $P_2O_3Cl_4$ ($Cl_2(O)POP(O)Cl_2$) peut être présent dans les fractions de têtes (figure 4). On remarque, de plus, que d'autres impuretés sont mises en évidence. Ces observations nous ont donc amenés à étudier les origines possibles de cette impureté dans le monomère (recherche bibliographique) ainsi que sa réaction avec P_2NOCl_5 (identification des autres impuretés).

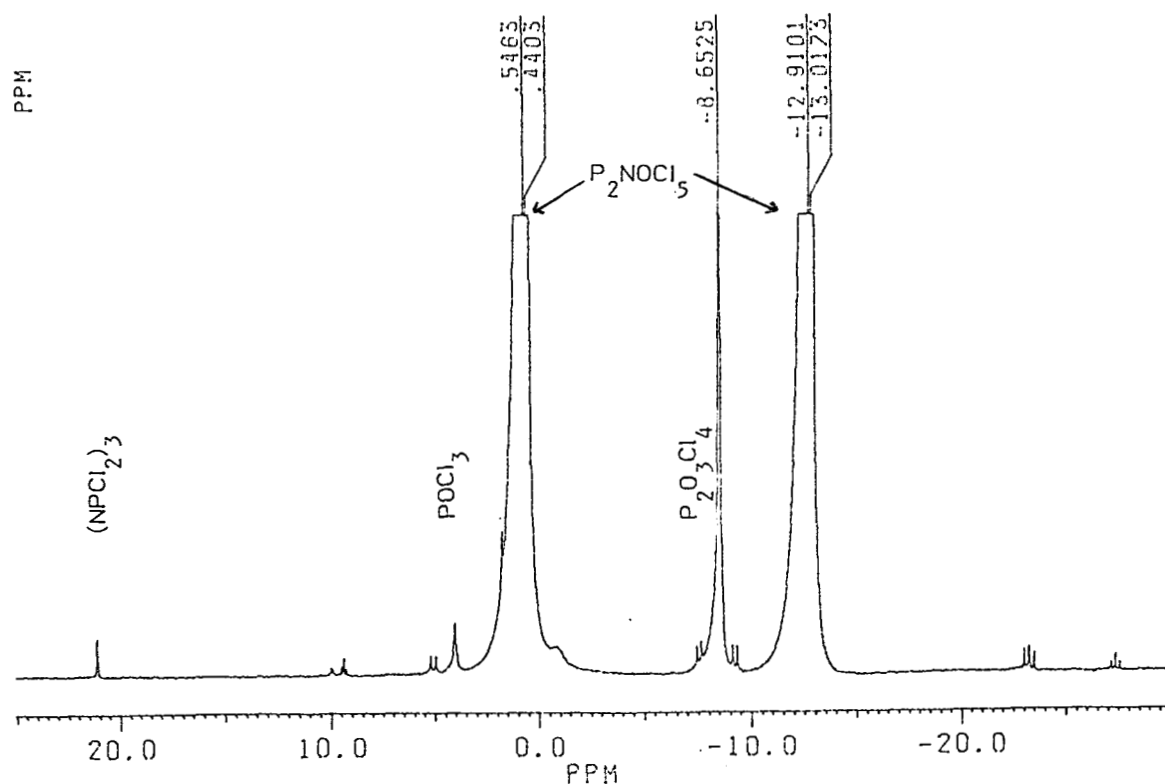


FIG.4 : Spectre RMN ^{31}P d'un distillat (têtes)

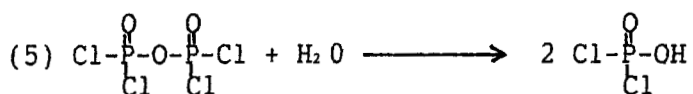
I) RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1) Caractéristiques physiques

Le chlorure de l'acide Pyrophosphorique, $Cl-P(=O)(Cl)-O-P(=O)(Cl)-Cl$ ou $P_2O_3Cl_4$, est un liquide limpide, très réfringent ($P_b = 212^\circ C$, $P_f = -16,5^\circ C$, $d = 1,59 g/ml$)¹.

2) Synthèses

Il s'obtient très difficilement à l'état pur car il est très réactif vis à vis de l'eau et de plus, il se décompose partiellement dès sa température d'ébullition. Il s'hydrolyse à -30°C en donnant $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ selon:

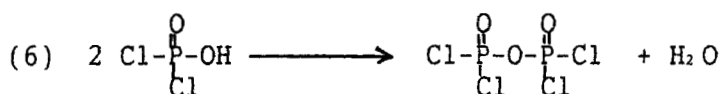


Si la température est supérieure, l'hydrolyse des liaisons PCl intervient ².

Parmi les quelques méthodes de synthèse décrites dans la littérature, on peut citer les 4 suivantes :

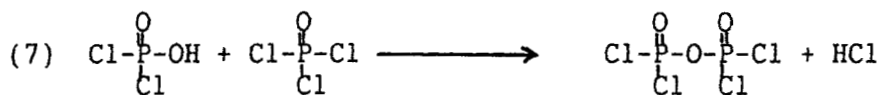
- à partir de l'acide dichlorophosphorique, $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$:

.Par condensation ³ :



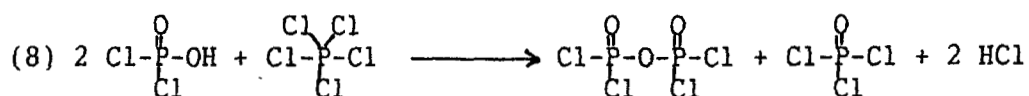
On l'obtient par distillation sous vide (12 Torr) de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$, premier produit d'hydrolyse de POCl_3 à une température de 300°C . Le rendement ne dépasse pas 77%, le distillat étant composé de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ et POCl_3 .

. Par réaction avec POCl_3 ⁴:



Dans cette réaction, qui a été proposée par plusieurs auteurs ⁴, $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ est chauffé à 90°C en présence d'un excès de POCl_3 . En 1963, Grunze ³ a toutefois montré que le mécanisme de cette réaction correspond en fait à une condensation de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ en présence de POCl_3 .

. Par réaction avec PCl_5 ³ :



Elle est réalisée dans CCl_4 à température ambiante, suivie d'une distillation du POCl_3 et du CCl_4 . D'après Grunze, le rendement peut atteindre 90%.

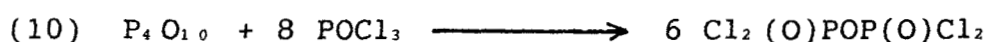
-A partir de l'anhydride phosphorique P_4O_{10} :

. Par réaction avec PCl_5 ⁵ :



Le mélange est chauffé à 105°C pendant 8h puis filtré et lavé avec CCl_4 ; le filtrat est distillé sous vide (18 Torr). Le rendement n'atteint que 34%.

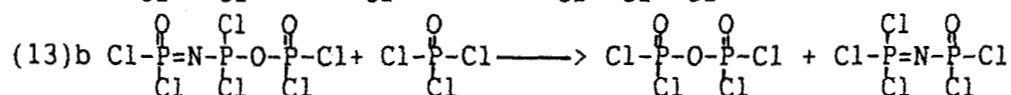
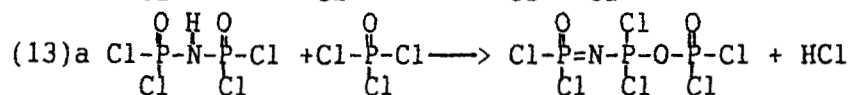
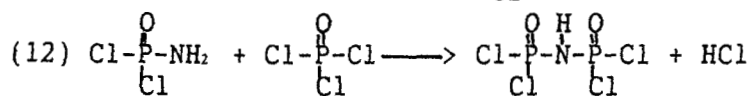
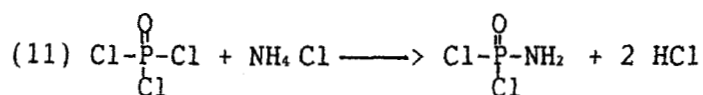
. Par réaction avec POCl_3 ² :



Le mélange est chauffé à 200°C pendant 48h puis distillé sous 12 Torr. A cette pression, POCl_3 et $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ distillent respectivement à 29°C et 90°C .

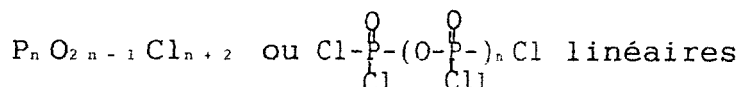
Remarque:

Au cours de notre recherche bibliographique, nous avons également retenu la réaction entre POCl_3 et NH_4Cl qui selon De Jaeger et Taylor ¹⁰ forme en partie $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ et P_2NOCl_5 selon:



3) Produits secondaires de condensation du $P_2O_3Cl_4$

Les produits de condensation de formules générales et développées :



$P_n O_{2n} Cl_n$ cycliques ou plus complexes (avec branchements) se trouvent très souvent comme impuretés dans le $P_2O_3Cl_4$. Il faut signaler que la RMN du ^{31}P ne permet pas de les différencier des mêmes espèces partiellement hydrolysées ⁶.

Les composés linéaires ont été étudiés principalement par Van Wazer et Coll ^{7,8}. Ils sont synthétisés selon la réaction (9) généralisée :



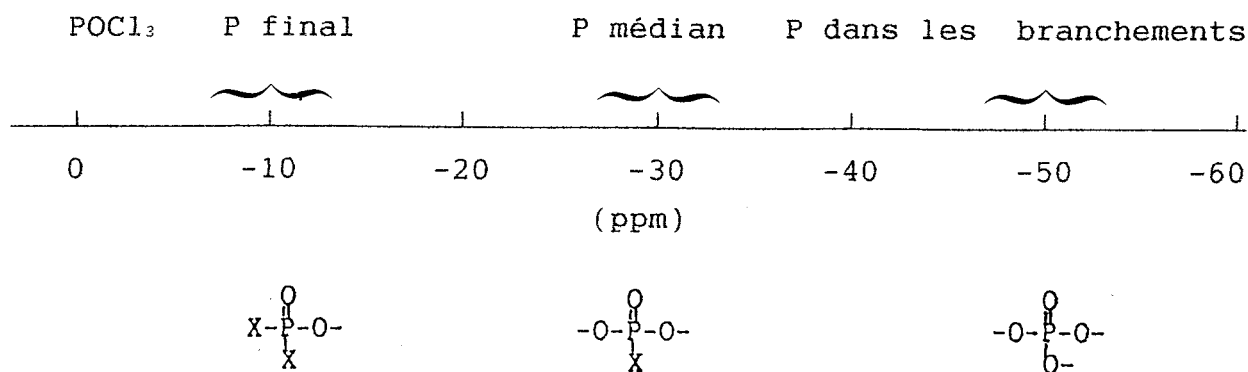
réalisée à 230°C en tube scellé.

Ils peuvent également se former par hydrolyse de $POCl_3$, après simple stockage de l'hydrolysats⁹ ou lors de sa distillation sous vide (12 Torr)².

4) Identification par RMN du ^{31}P

- $P_2O_3Cl_4$ est caractérisé par un singulet situé entre $\delta = -8$ et -10 ppm.

- En ce qui concerne les produits condensés, on peut définir 3 régions de fréquences caractéristiques respectivement des atomes de phosphore se trouvant dans les groupements finaux, médians et dans les branchements ⁸ :



Le tableau [3] regroupe les valeurs des déplacements chimiques et des couplages P-O-P pour différents exemples⁸.

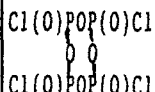
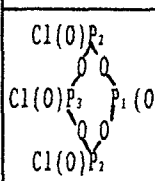
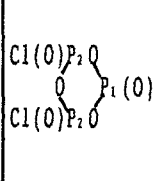
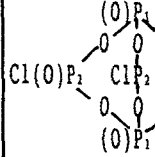
Composé	δ (ppm)	J (Hz)
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{POP}(\text{O})\text{Cl}_2$	-9,8	
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{POP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 1 2 1	P_1 : -8,8 (d.d) P_2 : -28,2 (t)	33,3
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{POP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 1 2 2' 1'	$P_1 = P_1'$: -8,5 (d.d) $P_2 = P_2'$: -28,2 (d.d)	$J_{12} = J_{1'2'} = 39$ $J_{22'} = 23$
$\text{Cl}_2(\text{O})\text{POP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 1 2 3 2 1	P_1 : -8,2 (d) P_2 : -26,9 (d.d) P_3 : -27,4 (t)	$J_{12} = 38,9$ $J_{23} = 24,1$
$\text{Cl}(\text{O})\text{POP}(\text{O})\text{Cl}$  $\text{Cl}(\text{O})\text{POP}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$)	-32,9	
 $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_3$ $\text{P}_1(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{P}_1$ $\text{P}_3(\text{O})\text{Cl}$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$	$P_1 = P_1'$: -51,4 $P_2 = P_2'$: -28,2 $P_3 = P_3'$: -28,1	$J_{12} = J_{1'2'} = 26,4$ $J_{23} = J_{2'3'} = 25$ $J_{11'} = 18$
 $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2\text{O}$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2\text{O}$ $\text{P}_1(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{P}_1$ $\text{P}_3(\text{O})\text{Cl}$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$	$P_1 = P_1'$: -49,4 $P_2 = P_2'$: -28,2 P_3 : -28	$J_{12} = J_{1'2'} = 27,8$ $J_{23} = 25$ $J_{11'} = 14,5$
 $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{P}_2(\text{O})\text{Cl}$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$ $\text{Cl}(\text{O})\text{P}_2$	$P_1 = -51,8$ $P_2 = -27,9$	$J_{12} = 26,7$

Tableau [3]

II) ORIGINES DE $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ET DE SES DERIVES LORS DE LA SYNTHÈSE DE P_2NOCl_5

Les déplacements chimiques donnés dans la littérature nous permettent d'identifier deux signaux mis en évidence sur le spectre de la figure (4): on voit, en effet, que le doublet situé à $\delta = -7,6$ ppm ($J = 32,4$ Hz) ainsi que le triplet centré sur $\delta = -27$ ppm ($J = 32,4$ Hz) correspondent aux signaux caractéristiques du $\text{P}_3\text{O}_5\text{Cl}_5$. De plus, la présence de ce dernier ainsi que celle du

$P_2O_3Cl_4$ dans le distillat de P_2NOCl_5 s'explique par les résultats obtenus par Van Wazer: lors de la distillation sous pression réduite (10^{-4} Torr) d'un mélange de chlorures de polyphosphoryle, $P_2O_3Cl_4$ distille à une température inférieure à $20^\circ C$ et $P_3O_5Cl_5$ dès que la température du bouilleur atteint $20^\circ C$.

Dans notre cas, deux composés peuvent être à l'origine de la formation de $P_2O_3Cl_4$:

- $Cl_2(O)POH$ qui peut être présent dans le $POCl_3$ introduit lors de la synthèse du monomère. Il peut se condenser avec départ de H_2O selon (6) ou réagir sur PCl_5 selon (8).

- Le di(dichlorophosphoryle)imide, $Cl_2(O)PNH(O)PCl_2$ ($HN(POCl_2)_2$), produit d'hydrolyse de P_2NOCl_5 , intervenant dans la réaction entre $POCl_3$ et NH_4Cl .

1) Formation de $P_2O_3Cl_4$ à partir de l'hydrolyse de $POCl_3$ - Réactions de condensation de $Cl_2(O)POH$.

a) Hydrolyse de $POCl_3$

Les études concernant l'hydrolyse de $POCl_3$ sont relativement anciennes et n'ont été réalisées que pour des rapports $POCl_3/H_2O \leq 2$.

Le $POCl_3$ utilisé au cours de la synthèse du monomère ne pouvant être hydrolysé qu'à la suite d'un contact avec l'humidité de l'air, l'étude de son hydrolyse partielle nous est apparue indispensable.

Description du procédé expérimental

Il consiste à hydrolyser du $POCl_3$ (204,7 g soit 1,352 moles) maintenu sous agitation, par barbotage d'azote saturé d'eau et à analyser l'évolution du milieu par RMN du ^{31}P et du 1H .

La figure (5) représente le montage utilisé:

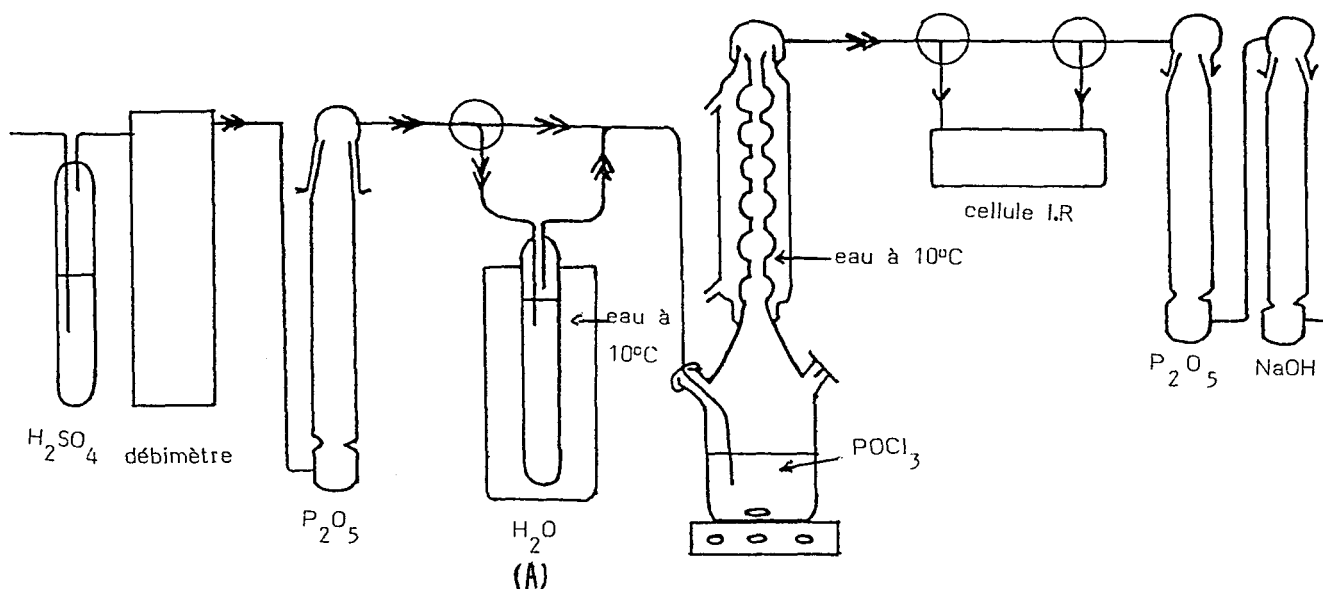


FIG.5 : Montage de l'hydrolyse de POCl_3

L'azote, dont le débit est contrôlé à l'aide d'un débitmètre contenant de l'huile de paraffine, est séché sur une colonne de P_2O_5 . Il passe dans le réacteur contenant POCl_3 , surmonté d'un réfrigérant à eau, soit directement, soit après avoir barboté dans de l'eau distillée régulée à 10°C . A la sortie du réacteur, la phase gaz peut être analysée par Infra-Rouge avant de passer dans une colonne d'Anhydride Phosphorique, puis de soude. Ainsi, pendant les périodes d'arrêt, POCl_3 est traversé par un courant d'azote sec.

Chaque prélèvement est pesé puis stocké à -30°C dans 2 tubes scellés (pour la RMN du Proton et la RMN du phosphore).

Le tableau [4] résume les conditions expérimentales d'échantillonnage:

Durée de passage (h)	h débitmètre (mm)		Perte d'eau dans A (mole.10 ³)	Prélèvements	
	H ₂ O	N ₂		m(g)	n°
3,68		30-40			
1		41			
22,58		30-40		5,505	1
0,83	30			3,156	2
1	30		2,07	3,69	3
16,25		10		3,23	4
2,12	30		4,08	3,32	5
22		10			
2	30-25		5,99	3,187	6
4,55		10		3,598	7
1,12	27-30		7,1	5,396	8
5,25	27-30		12,1	3,235	9
17		10	12,1	5,427	10
3,83	25		14,87	4,453	11
3,83	20		17,65	4,963	12

Tableau [4]

Les spectres de RMN ont été réalisés après dissolution des prélèvements dans C₆D₆. En RMN du ¹H, le signal situé à 7,2 ppm correspond au benzène résiduel de C₆D₆.

L'évolution des spectres (dont quelques-uns sont représentés sur la figure 6) que ce soit en RMN du ³¹P ou du proton, est essentiellement caractérisée par l'apparition de signaux larges

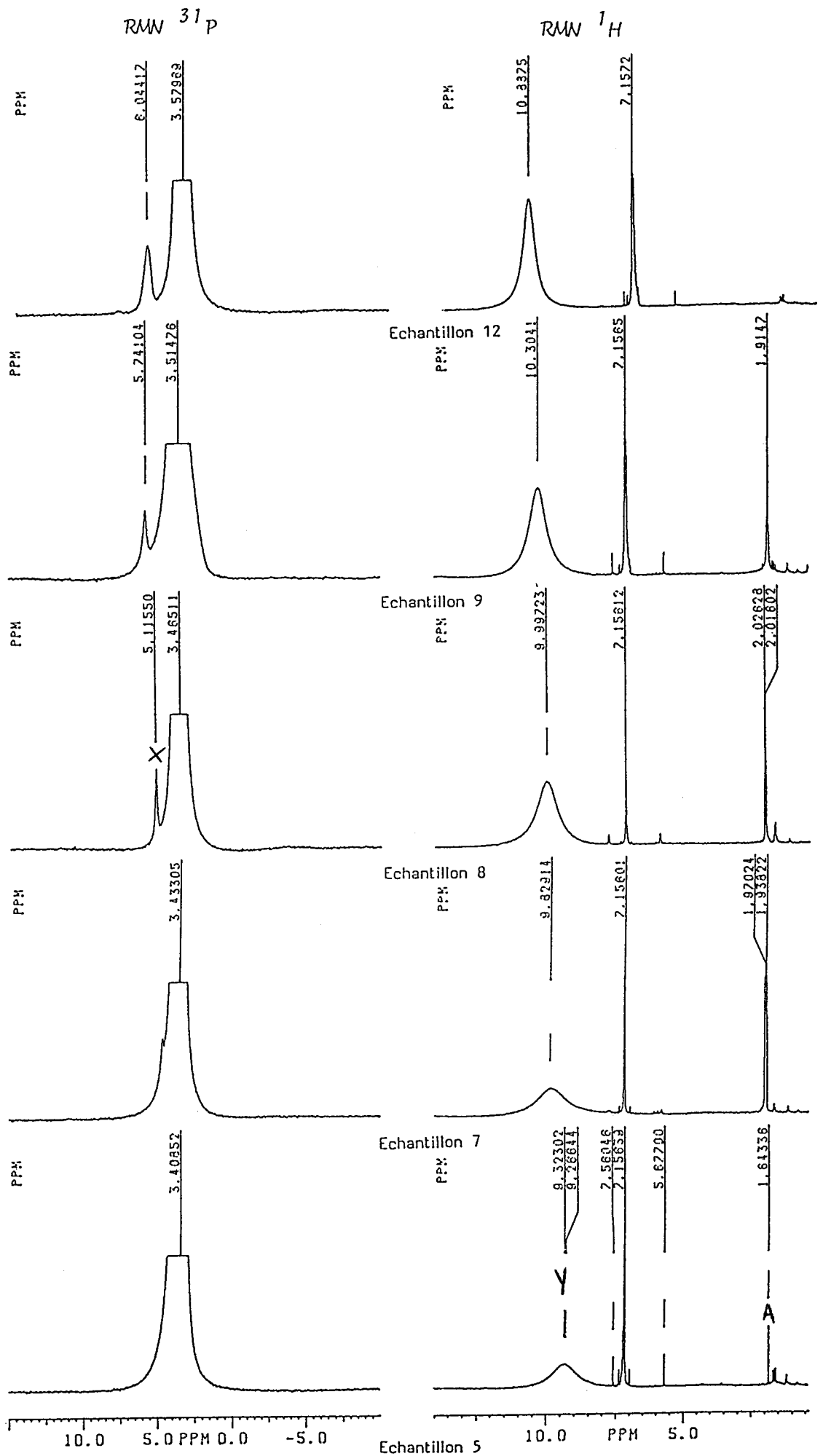


FIG.6 : Suivi de l'hydrolyse de POCl₃ par RMN ³¹P et ¹H

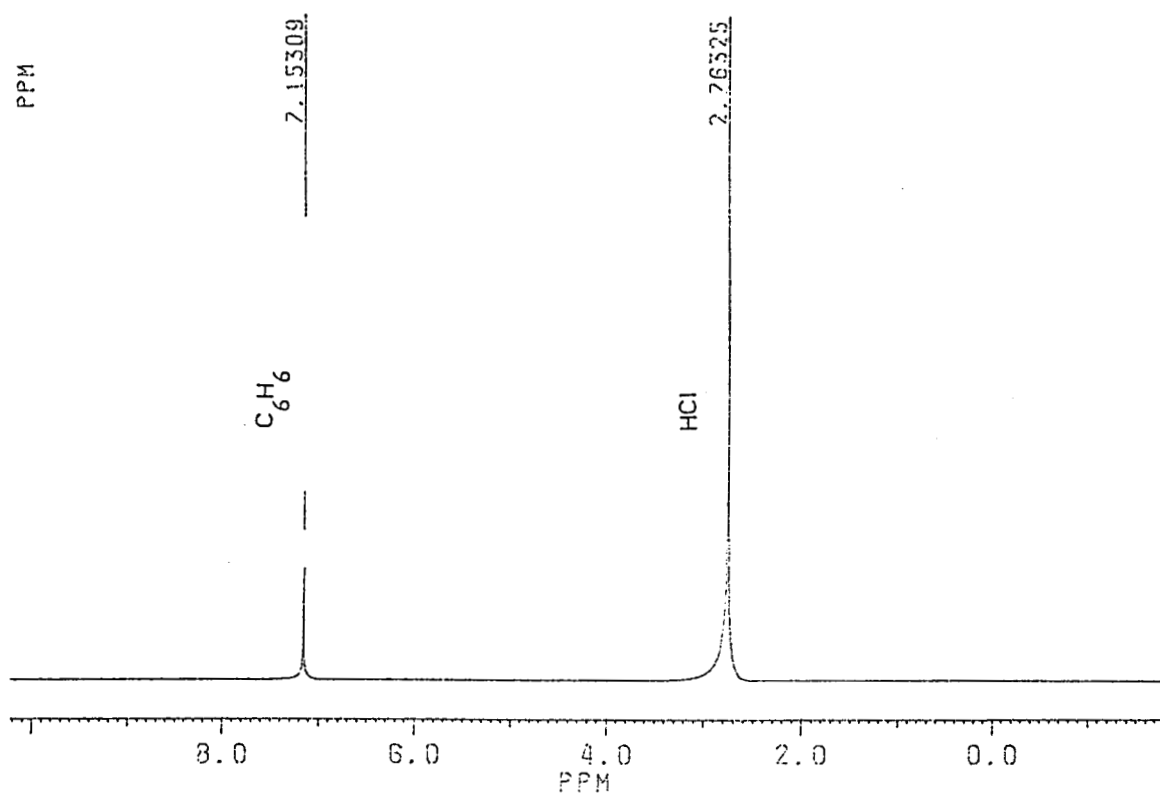
(X en phosphore et Y en proton) qui augmentent d'intensité avec le temps d'hydrolyse tout en se déplaçant vers les champs faibles.

Sur les spectres proton, apparaît également un singulet A vers $\delta = 1,8$ ppm d'intensité variable, visible même sur l'échantillon de POCl_3 commercial non encore hydrolysé. Comme les spectres IR de la phase gaz montrent que du HCl se dégage lors du passage d'azote sec dans un tel échantillon, nous avons vérifié que A correspond à l'acide chlorhydrique: si on solubilise du HCl dans du POCl_3 , les spectres RMN du ^1H (figure 7) des échantillons $\text{POCl}_3 + \text{HCl}$ et POCl_3 seul montrent que HCl est bien caractérisé par un singulet situé à $\delta = 2,8$ ppm.

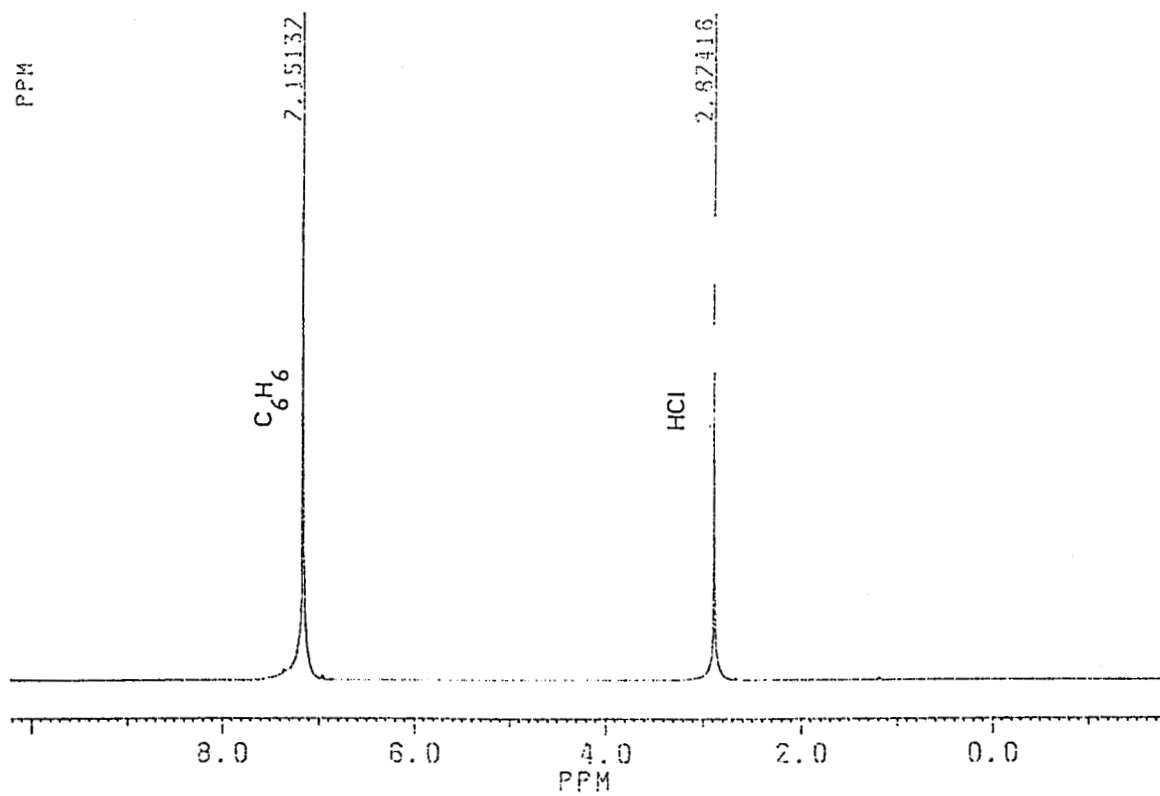
Le tableau [5] regroupe les résultats obtenus:

Echt	δ (ppm) RMN du ^1H	δ (ppm) RMN du ^{31}P	
		POCl_3	X
	Y		
1	8,4		
2	8,4		
3	8,49		
4	9,13		
5	9,36		
6	9,74	3,43	4,88
7	9,83	3,43	4,6
8	10	3,46	5,12
9	10,26	3,51	5,74
10	11,14	3,52	5,68
11	10,19	3,55	5,87
12	10,92	3,58	6,04

Tableau [5]



$POCl_3 + HCl$ gazeux dans le benzène



$POCl_3$ dans le benzène

FIG.7 : Spectres RMN 1H

Interprétation :

Les évolutions de X et Y semblent concomittantes même si le signal X apparaît plus tardivement que Y; en fait, en début d'hydrolyse, X est masqué par le pic du signal de POCl_3 . L'extrapolation de la courbe $\delta^{31}\text{P}(\text{X}) = f(\% \text{P}(\text{X}))$ le prouve (figure 8).

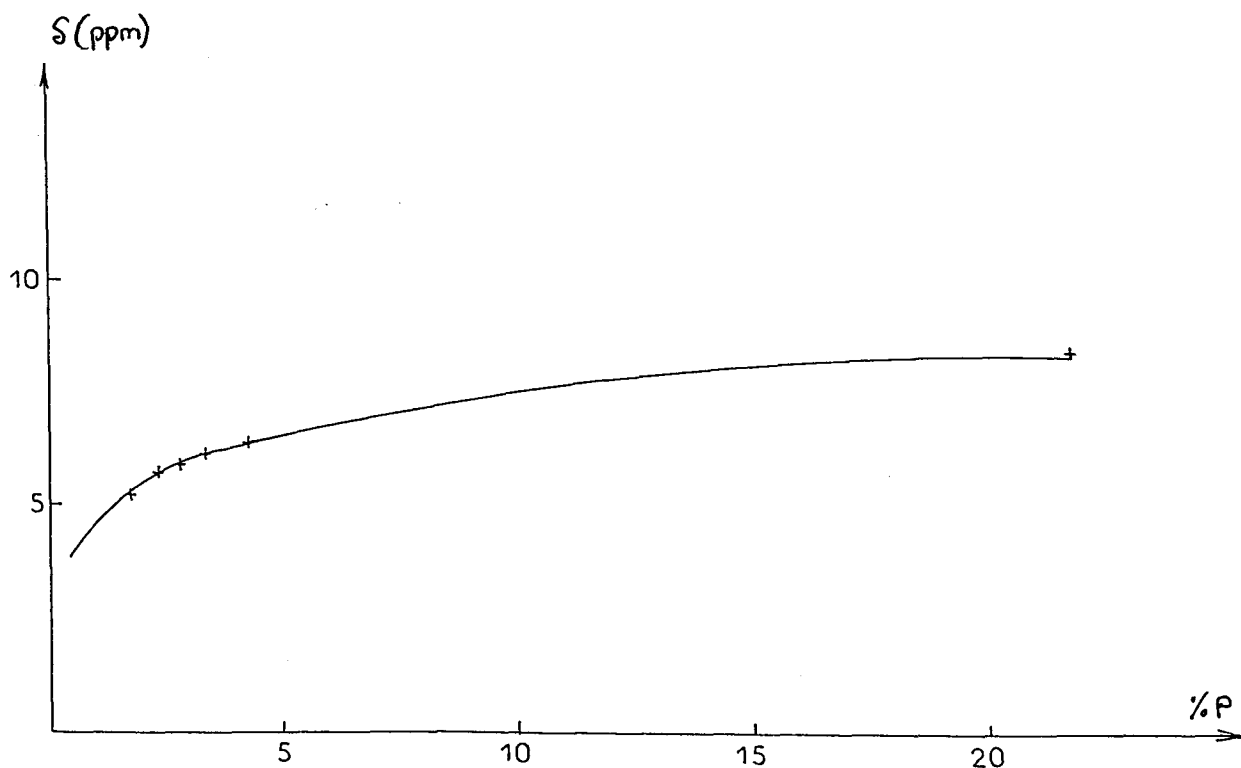


FIG.8 : Evolution du déplacement chimique (en RMN ^{31}P) de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ en fonction de sa concentration dans POCl_3

On peut donc attribuer les signaux X et Y au premier produit d'hydrolyse, l'acide dichlorophosphorique (le déplacement chimique $\delta^{31}\text{P}$ relevé dans la littérature est de 10,5 ppm⁶). En effet:

- En ajoutant PCl_5 à du POCl_3 partiellement hydrolysé (figure 9a), le signal X disparaît au profit de celui de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (figure 9b) ce qui est en accord avec la réaction (8), puisque que PCl_5 est sans action sur POCl_3 . D'ailleurs, si l'on ajoute PCl_5 à un échantillon de POCl_3 en tout début d'hydrolyse pour lequel X n'est pas visible, on forme également $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

- Le signal X disparaît aussi, mais au profit de ceux caractérisant P_2NOCl_5 , si l'on ajoute $(\text{P}_2\text{NCl}_6)^+\text{Cl}^-$ qui a la même réactivité que PCl_5 ¹¹ (figure 9c).

- Si l'on stocke pendant une longue période POCl_3 partiellement hydrolysé, le signal X fait place à celui de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

La variation du déplacement chimique de X (en RMN du ^{31}P) et de Y (en RMN du ^1H) en fonction de la concentration prouve l'existence de liaisons hydrogène, qui ont d'ailleurs été mises en évidence par spectrométrie IR (bande large centrée sur 3200 cm^{-1})¹².

Remarque :

Si on ajoute progressivement du POCl_3 dans l'échantillon 13 (échantillon 12 stocké quelques jours à température ambiante), on voit que le signal X glisse de 6,33 ppm jusque 5,12 ppm (figures 10 et 11). Si on continue à diluer, X disparaît sous le signal de POCl_3 .

Lorsque l'hydrolyse est réalisée avec de l'eau liquide à basse température ($T < 1^\circ\text{C}$, rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{POCl}_3 = 1/2$), le signal du produit d'hydrolyse se trouve à $\delta = 9,3$ ppm (figure 12).

b) Comportement de l'acide dichlorophosphorique à chaud et sous pression réduite

La synthèse du monomère P_2NOCl_5 comporte après réaction de PCl_5 avec NH_4Cl :

- d'une part, une évaporation à chaud du POCl_3 utilisé en tant que solvant sous un vide de 10 Torr .

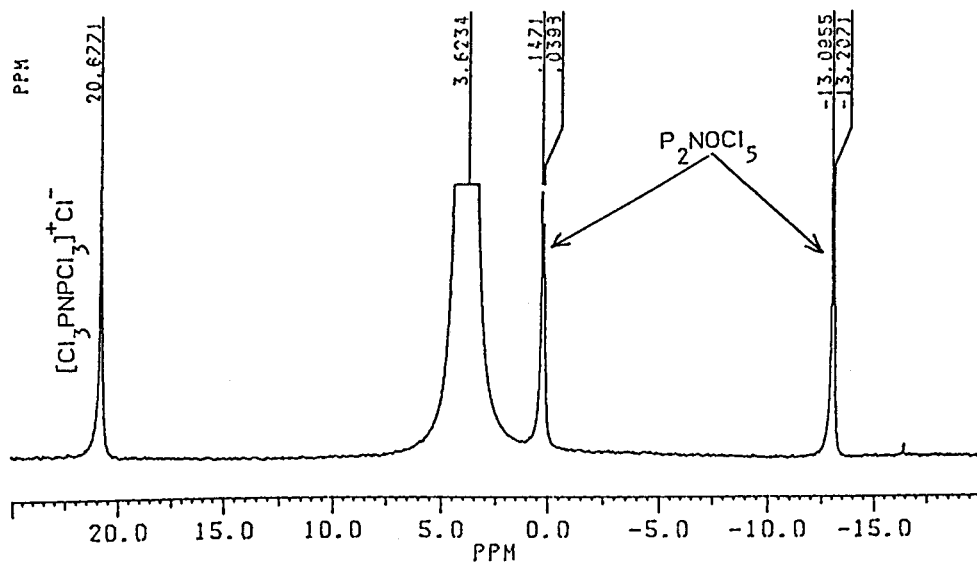


FIG.9c : $POCl_3$ hydrolysé + P_2NCl_7

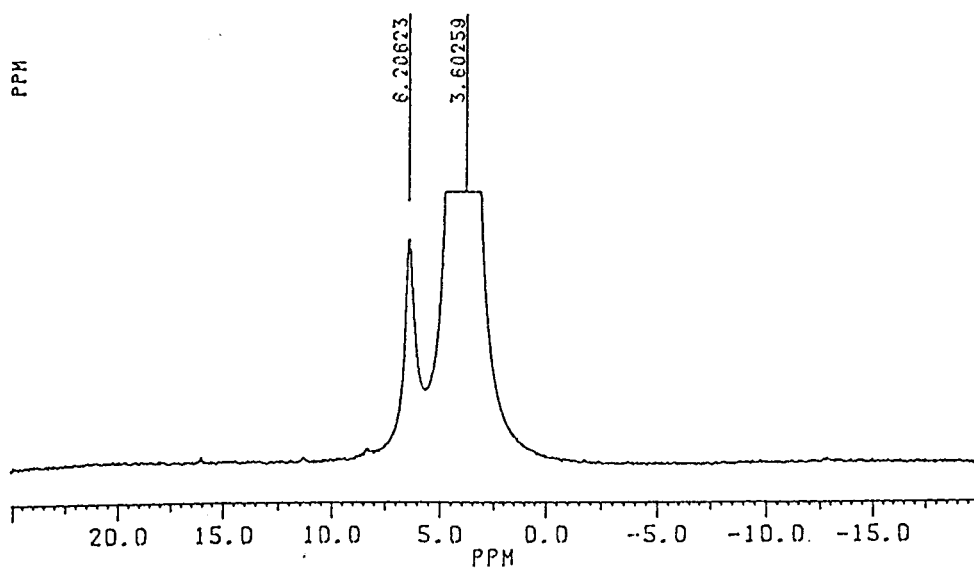


FIG.9a : $POCl_3$ hydrolysé

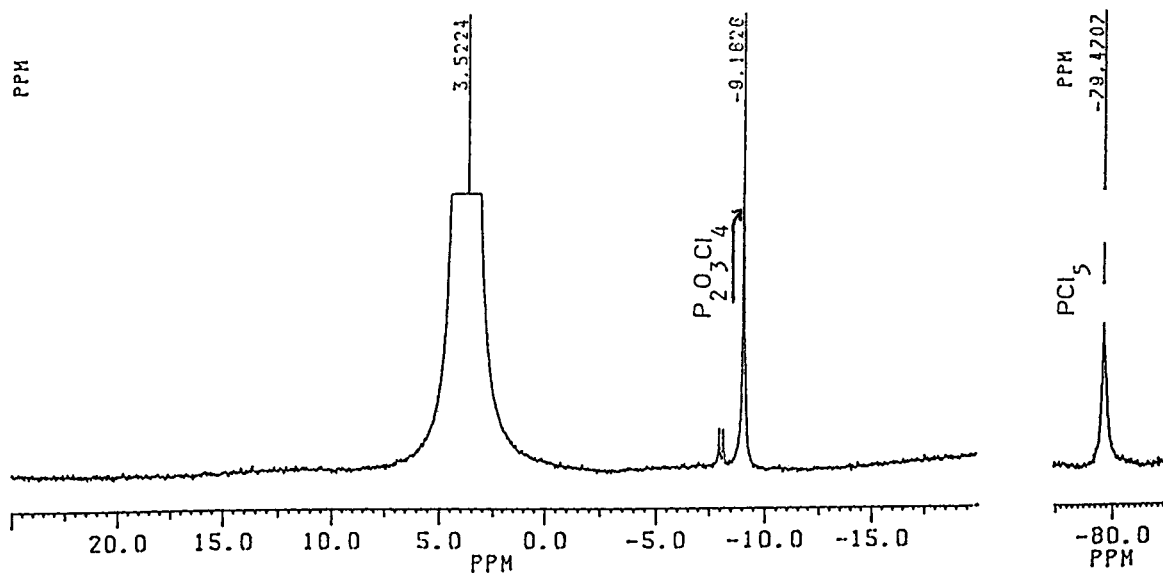
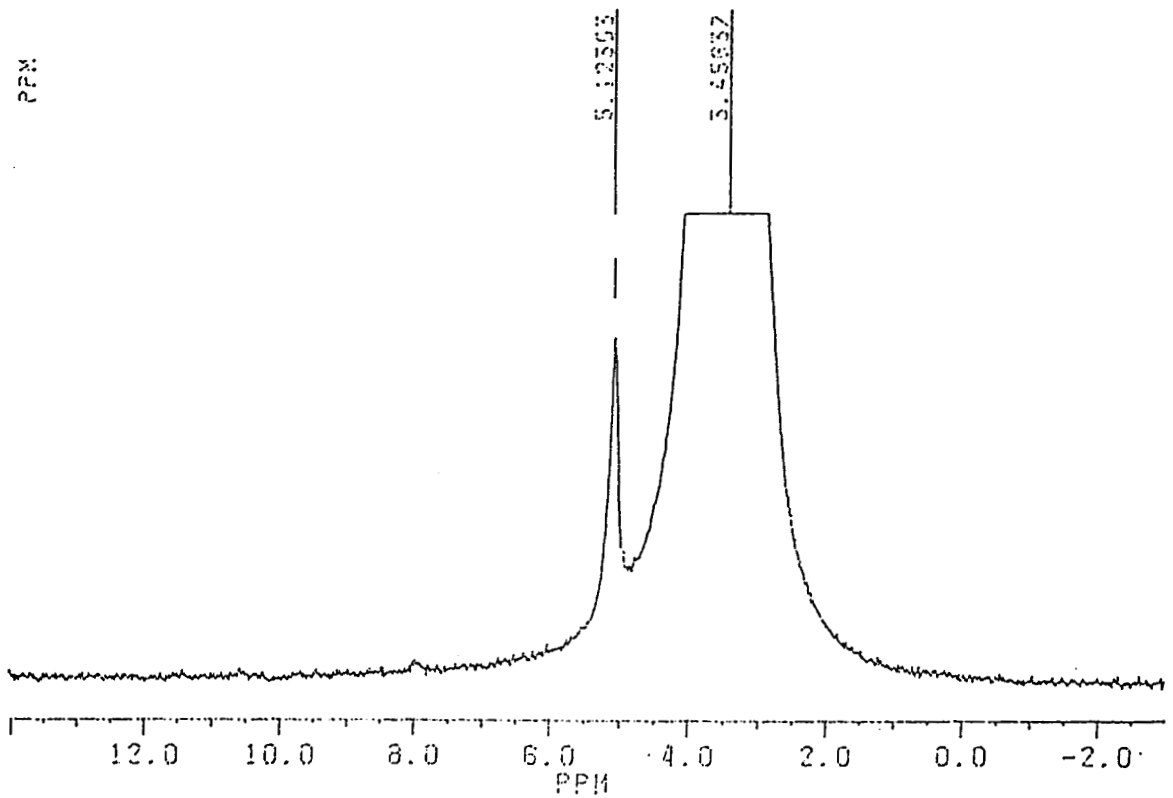
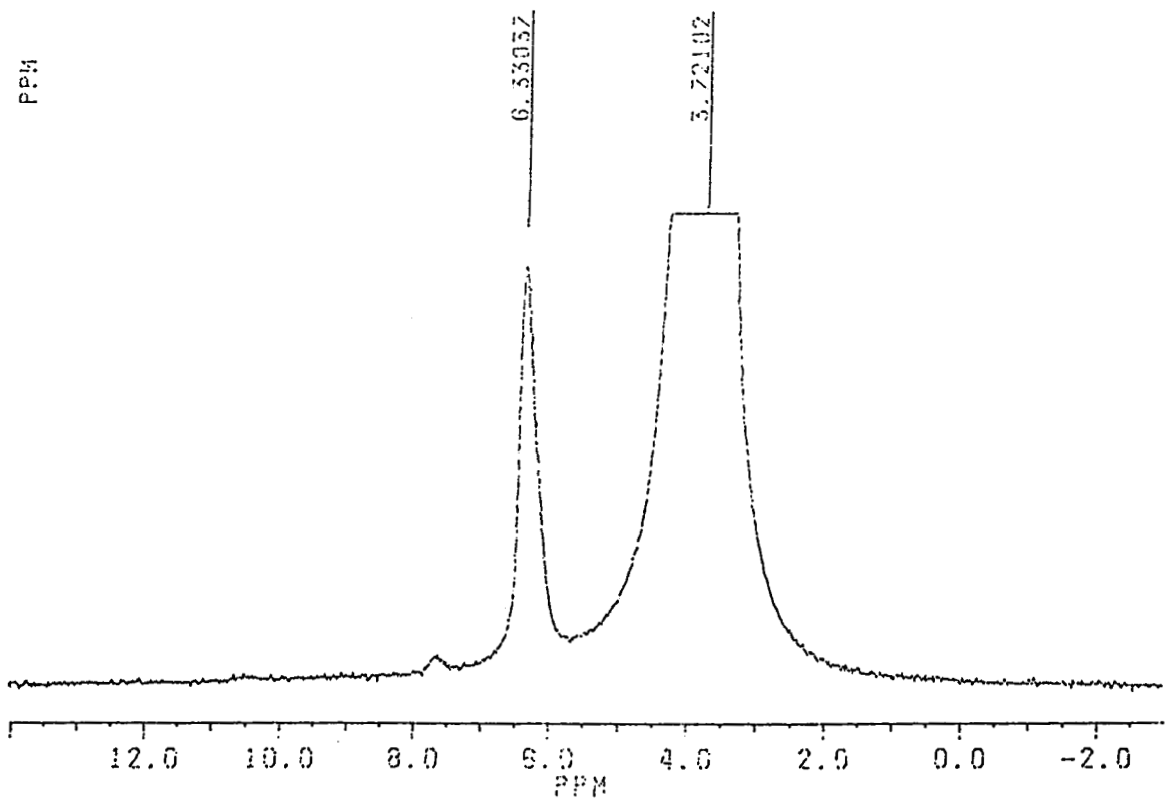


FIG.9b : $POCl_3$ hydrolysé + PCl_5



Echantillon 13 + POCl_3 FIG.11



POCl_3 hydrolysé par la vapeur d'eau (échantillon 13)

FIG.10

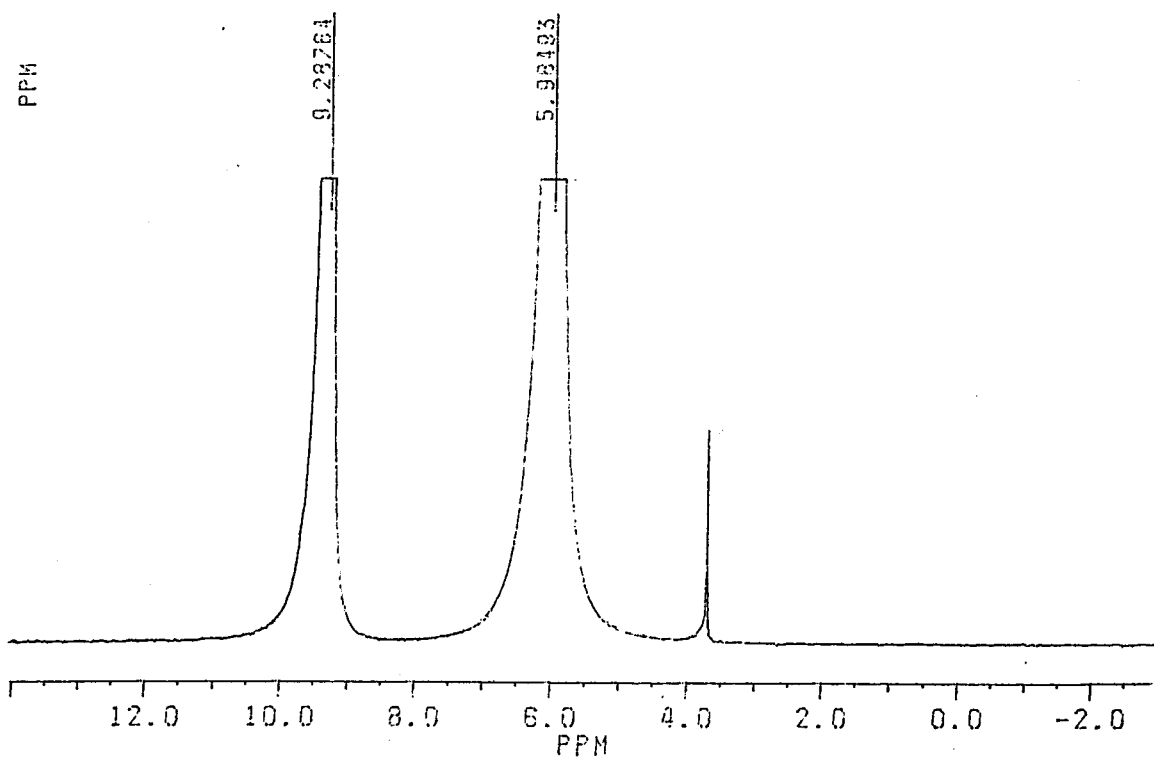


FIG.12 : POCl_3 hydrolysé par l'eau liquide

- d'autre part, une distillation sous vide poussé (0,35 Torr) du brut ainsi obtenu (dans ce brut subsiste toujours de l'Oxychlorure de Phosphore).

Il était donc nécessaire de connaître le comportement d'un POCl_3 hydraté dans ces conditions et vérifier par là même, les résultats décrits dans la littérature.

Une première expérience consiste à chauffer à reflux pendant 1h l'échantillon 13 du suivi précédent. le spectre RMN du ^{31}P (figure (13)) met en évidence une diminution du signal X (son déplacement chimique s'est d'ailleurs déplacé vers les champs forts) et l'apparition de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (signal à $\delta = -9,2$ ppm).

Dans une seconde expérience, on distille sous un vide de 18 Torr du POCl_3 hydraté (figure 10). Une phase distille entre 80 et 90°C dont le spectre RMN du ^{31}P ne présente que le signal de POCl_3 à $\delta = 3,4$ ppm. Si on y ajoute du PCl_5 , on ne met pas en évidence $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ ne distille donc pas dans ces conditions. Par contre, dans le résidu, on met en évidence (figure 14) les signaux suivants :

- un singulet à $\delta = +6,9$ ppm. On sait à présent qu'il s'agit du $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$.

- un massif compris entre $\delta = -6$ et -12 ppm. Ce domaine est caractéristique des extrémités $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P-O-}$ (voit tableau [3]).

- le singulet à $\delta = -9,2$ ppm, représentatif de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

- un massif situé entre $\delta = -25$ et -32 ppm. Il s'agit du domaine correspondant aux motifs $-\text{OP}(\text{O})\text{ClO}-$.

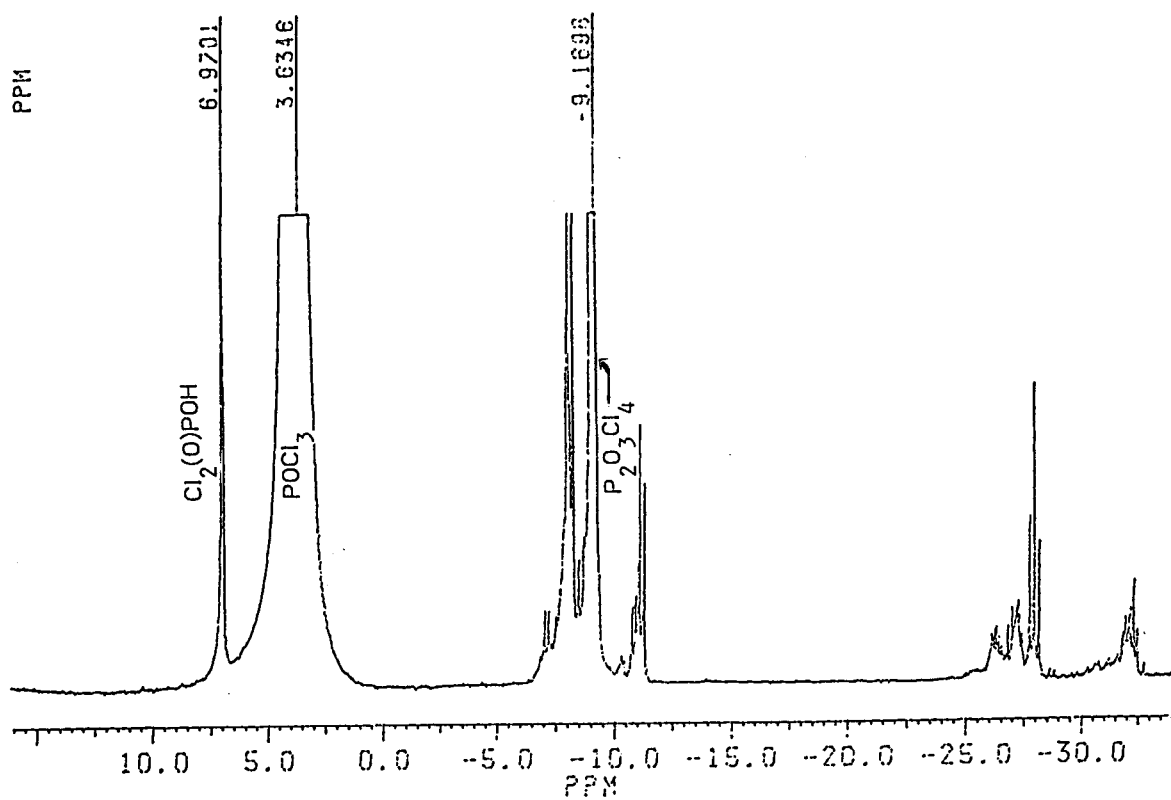


FIG.14 : Résidu de distillation d'un POCl_3 hydrolysé

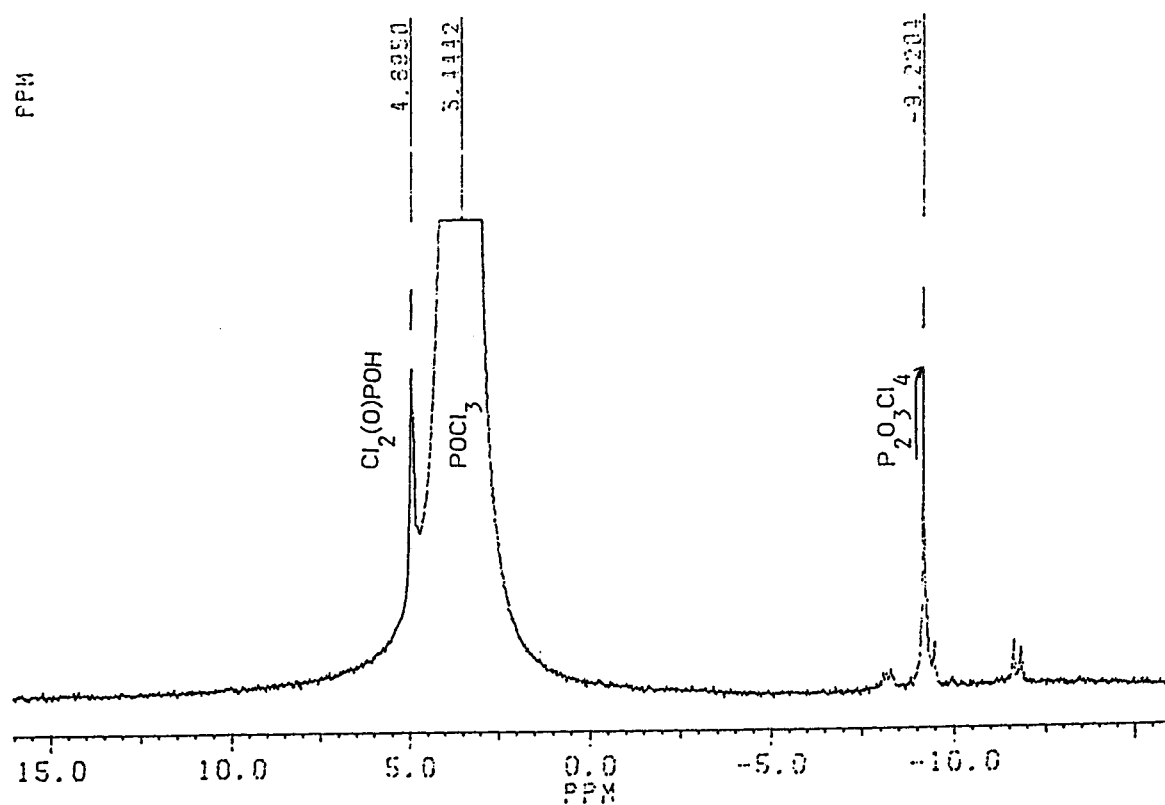


FIG.13 : Echantillon 13 chauffé à 100°C (1h)

Tous ces signaux, mis à part X, caractérisent les Chlorures de Polyphosphoryle plus ou moins condensés.

Ces expériences permettent de tirer les conclusions suivantes :

- le premier produit d'hydrolyse de POCl_3 , $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$, est caractérisé en RMN du ^{31}P par un signal qui se déplace vers les champs faibles quand sa concentration augmente. Il peut exister dans POCl_3 même si le spectre RMN du ^{31}P ne le met pas en évidence.

- $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ ne distille pas sous un faible vide: après évaporation du POCl_3 lors de la synthèse du monomère, il pourra donc être encore présent dans ce dernier. Dans le bouilleur de distillation chauffé à 130°C , il sera à l'origine de la formation de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

- De faibles traces de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ dans POCl_3 peuvent générer toute la série des Chlorures de Pyrophosphoryle, puisqu'il se condense avec départ d' H_2O .

Cependant, la présence du PCl_5 dans le milieu perturbe ces mécanismes, puisqu'il réagit violemment, à la température ambiante, avec $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ selon la réaction (8), favorisant dans un premier temps la formation de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. L'étude du rôle de PCl_5 sur les différentes impuretés étudiées est décrite dans la suite du travail.

2) Formation du $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ à partir de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ et de POCl_3

L'étude de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ est présentée dans le chapitre 3 mais il faut savoir que sa présence dans le milieu provient en partie de l'hydrolyse de P_2NOCl_5 . Cette impureté, qui ne distille pas, se trouve de toute évidence dans le milieu avant distillation et donc en présence de POCl_3 . Par conséquent, les réactions (13)a et (13)b peuvent se produire au cours de toutes les étapes de la synthèse du monomère, et surtout au sein du bouilleur de distillation. Afin de les vérifier, ce qui n'avait jusqu'à présent pas été réalisé à cause de l'obtention difficile d'un $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ pur, l'expérience suivante est menée :

On porte à reflux du POCl_3 contenant 0,86% (molaire) de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ dans un réacteur surmonté d'un réfrigérant et balayé par de l'azote sec. (Cette concentration a été choisie afin de se rapprocher des conditions de la synthèse du monomère).

On prélève 2 échantillons, l'un après 4h, l'autre après 7h30, que l'on analyse en RMN du ^{31}P . La figure (15) montre les spectres obtenus.

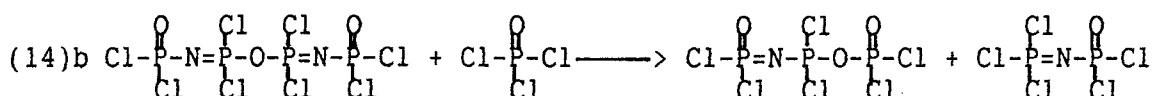
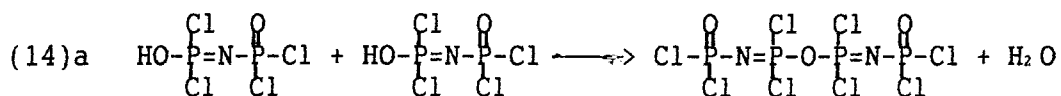
Analyse des résultats:

Après 4h, un doublet centré sur $\delta = -12,6$ ppm ($J=18$ Hz) est perceptible (*). Son intensité augmente avec le temps et après 7h30, il est accompagné d'un autre doublet ($J = 18,3$ Hz), centré sur $\delta = -0,2$ ppm. Ces 2 signaux sont dûs à P_2NOCl_5 (le doublet correspondant à l'extrémité $-\text{NPCl}_3$ étant dissimulé au début sous le signal intense de POCl_3). On relève en outre, après 7h30, un singulet à $\delta = -9,3$ ppm correspondant au $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ainsi qu'un doublet à $\delta = -8,3$ ppm ($J=34$ Hz), caractéristique de l'extrémité $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PO}-$ dans $\text{P}_3\text{O}_5\text{Cl}_5$: on devine en effet, vers $\delta = -28$ ppm le massif du groupement $-\text{OP}(\text{O})\text{ClO}-$ qui lui est associé.

Interprétation :

La réaction (13) (résultant de (13)a et (13)b), est donc en partie vérifiée, mais son mécanisme n'explique pas la faible quantité de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ par rapport à P_2NOCl_5 .

En se basant sur la condensation de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ (réaction (6)), on peut imaginer un second type de mécanisme (14), dont les étapes s'écrivent:



(*): Les déplacements chimiques et couplages des espèces connues sont répertoriés dans le tableau de l'annexe (1).

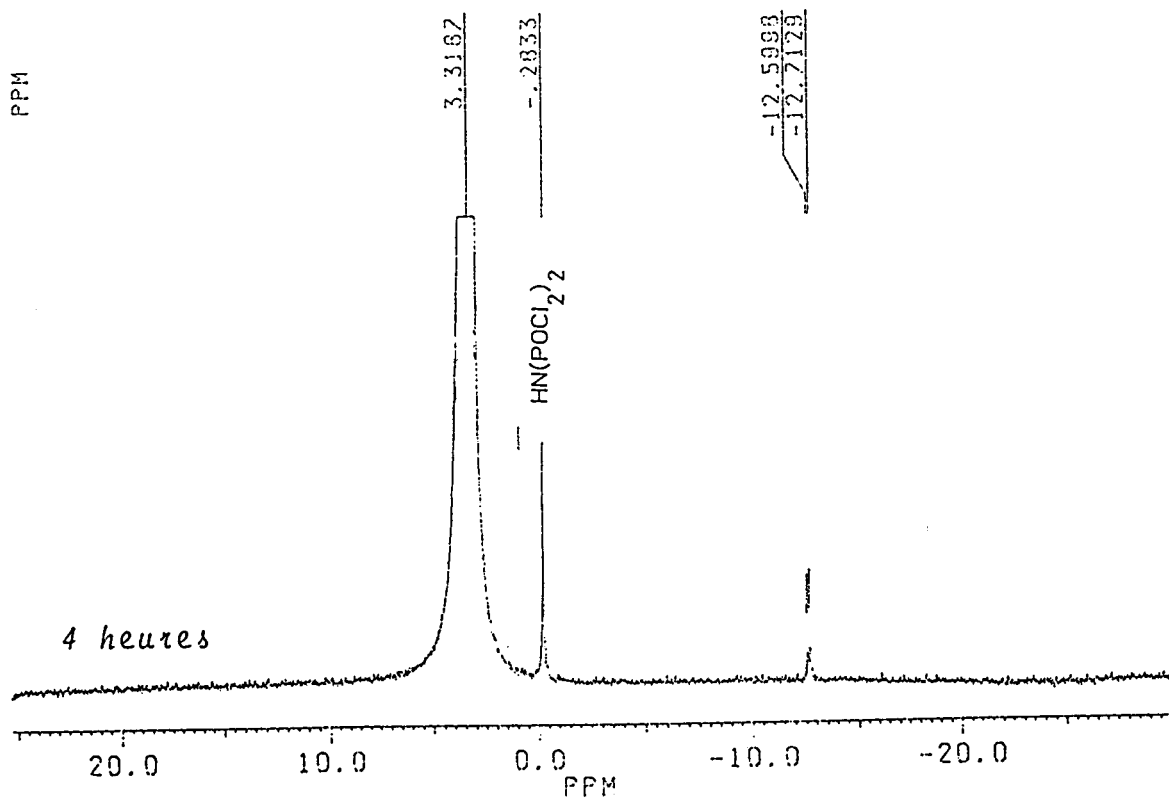
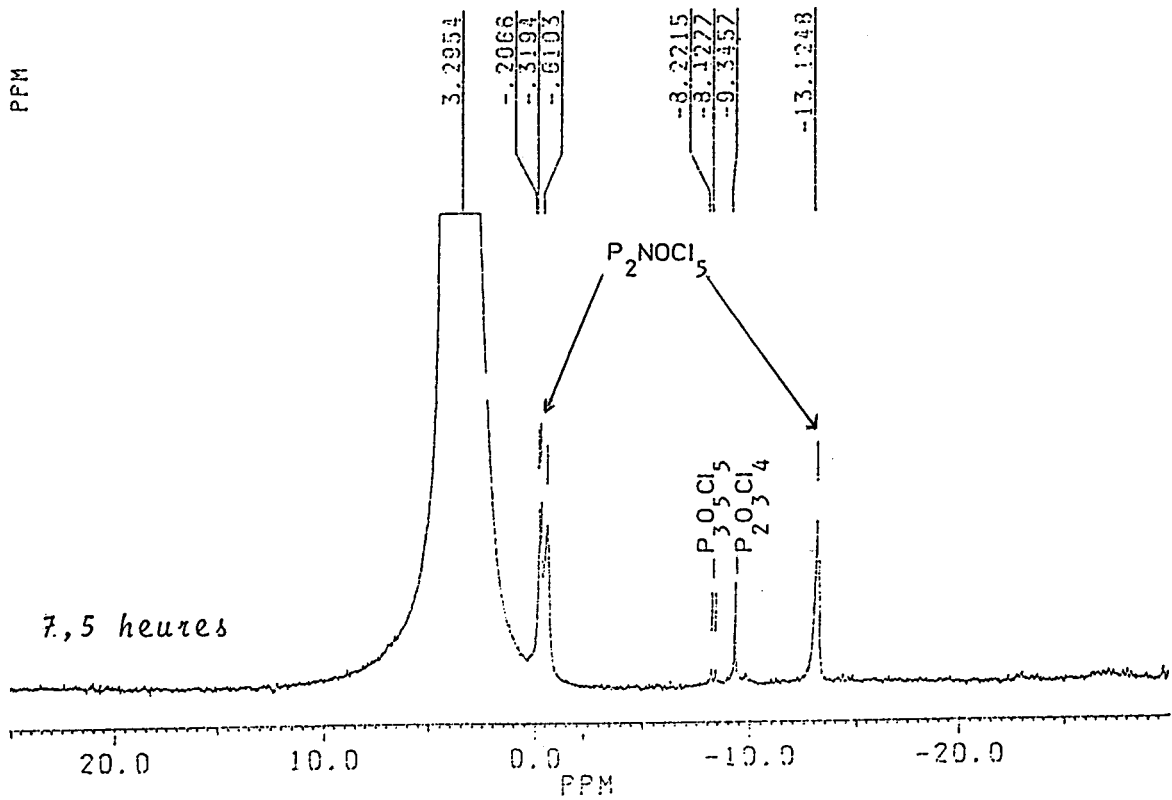
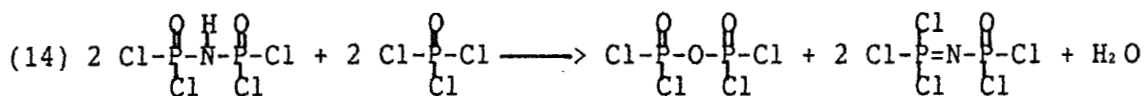


FIG.15 : $\text{POCl}_3 + \text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ à 100°C

(14)c étant identique à (13)b.

Le bilan s'écrit alors:



L'eau produite dans cette réaction réagira soit avec P_2NOCl_5 pour reformer $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$, soit avec POCl_3 . L'hydrolyse de ce dernier explique alors la présence de $\text{P}_3\text{O}_5\text{Cl}_5$ (voir paragraphe précédent).

Conclusion:

Ce travail met donc en évidence 2 séries de réactions, (6)-(6) et (13)-(14), menant au $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ et au $\text{P}_3\text{O}_5\text{Cl}_5$, susceptibles de se produire au cours de la synthèse du monomère. On a montré que ceux-ci pouvaient se former avant et pendant la distillation du P_2NOCl_5 . Leur présence dans plusieurs distillats s'explique par le fait qu'ils distillent sous un vide poussé sans décomposition. Une étude de la réactivité du $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ vis à vis du P_2NOCl_5 nous a donc semblé nécessaire ; elle nous permettra d'ailleurs d'identifier la troisième impureté présente dans le distillat caractérisé par le spectre de la figure (4).

III) ETUDE DE LA REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

Le $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ utilisé pour cette étude est un produit commercialisé par Alfa; son spectre RMN du ^{31}P montre qu'il contient du POCl_3 ainsi que des produits condensés, ce qui confirme la difficulté de le distiller et de le stocker.

1) Procédé expérimental

P_2NOCl_5 et $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ réagissent dès 50°C mais très lentement. C'est pourquoi, nous avons choisi de mener l'étude à 100°C . Le P_2NOCl_5 utilisé (118,9 g soit 0,44 mole) provient de la distillation décrite dans le chapitre 6 (échantillon M8). Il contient une faible quantité (non évaluée) de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. On y ajoute 1,7 g de ce

dernier. Le pourcentage molaire résultant est donc supérieur à 1,53%. Des échantillons sont prélevés à intervalles réguliers et analysés par RMN du ^{31}P (solvant C_6D_6).

Remarque :

Le distillat contient aussi du trimère cyclique, mais son pourcentage restant constant, il n'y a pas lieu d'en tenir compte dans l'analyse des résultats.

2) Analyse des résultats

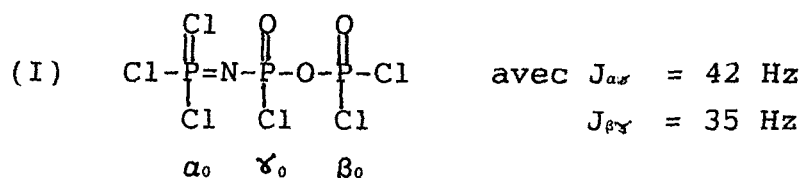
La figure (16) représente l'évolution des spectres en fonction du temps. On y remarque une diminution progressive de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ainsi que l'apparition de POCl_3 .

Le premier produit qui se forme est caractérisé par 3 signaux α_0 , β_0 et γ_0 :

- α_0 : doublet centré sur $\delta = 5,3$ ppm ($J = 42,1$ Hz)
- β_0 : doublet centré sur $\delta = -9,2$ ppm ($J = 35,2$ Hz)
- γ_0 : doublet de doublets centré sur $\delta = -23,3$ ppm ($J = 42,1$ Hz et $35,1$ Hz).

Au signal α_0 , il semble logique de faire correspondre une extrémité $-\text{N}=\text{PCl}_3$ ($\delta = 0,6$ ppm dans P_2NOCl_5 , $\delta = +8,5$ ppm dans $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NP(O)Cl}_2$, voir annexe 4). Le doublet β_0 (très proche du signal du phosphore dans $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$), peut être attribué à une extrémité $-\text{O}-\text{P(O)Cl}_2$. La position du doublet de doublets est intermédiaire entre celle du signal caractéristique du groupe $-\text{N}=\text{PCl}_2-$ dans le dimère $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NP(O)Cl}_2$ ($\delta = -19,2$ ppm) et celle du phosphore central de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POP(O)ClOP(O)Cl}_2$ ($\delta = -27,9$ ppm). On peut donc supposer la présence d'un groupement de type $-\text{NP(O)Cl-O}-$.

Ces signaux ne peuvent correspondre qu'à un composé de type (I) :



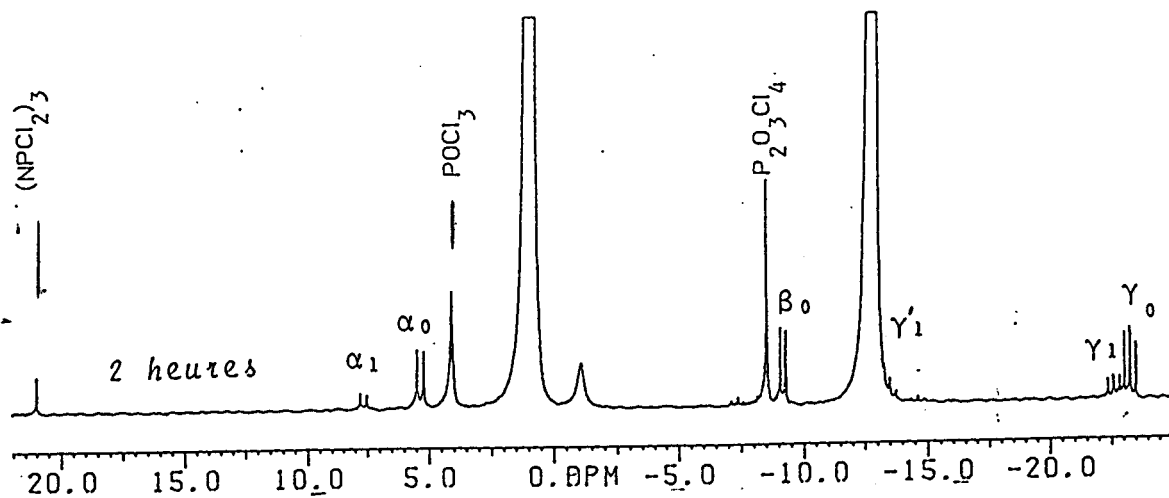
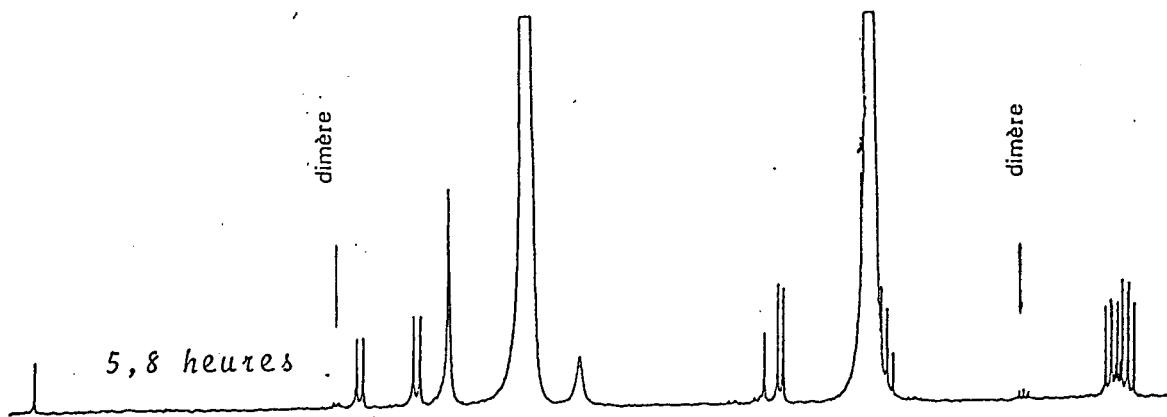
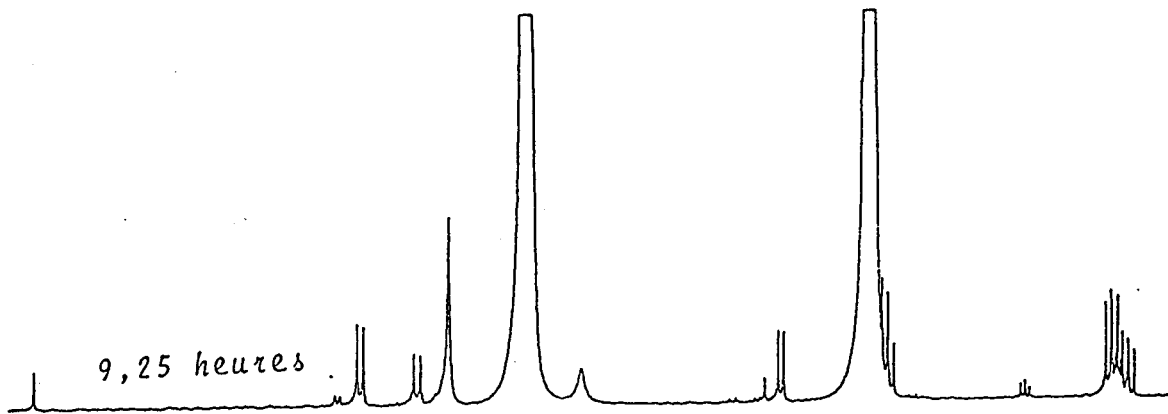
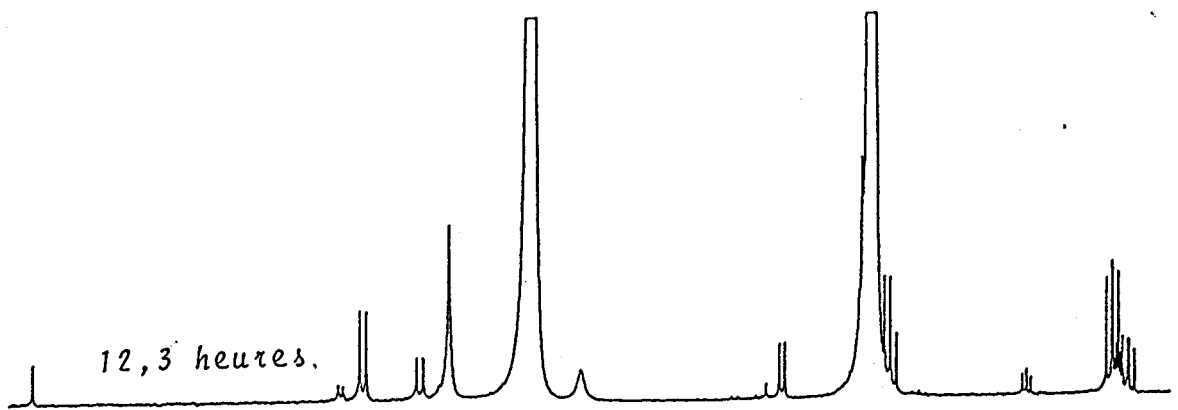


FIG.16 : $\text{P}_2\text{NOCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ à 100°C

$J_{\alpha\gamma}$ est comparable au couplage P-O-P dans $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POPClOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (33 Hz) tandis que la valeur de $J_{\alpha\gamma}$ est en accord avec les constantes de couplages relevées lorsque l'on remplace un Chlore par un Oxygène dans les extrémités $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ou $\text{Cl}_3\text{PN}=\text{O}$ de P_2NOCl_5 ¹³.

Le deuxième produit qui se forme présente un spectre dont 2 signaux sont comparables à ceux de (I) :

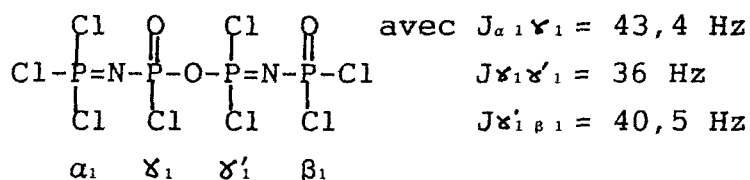
- α_1 : doublet centré à $\delta = +7,6$ ppm ($J = 43,4$ Hz), déplacé par rapport à α vers les champs faibles.

- γ_1 : doublet de doublets centré sur $\delta = -22,6$ ppm ($J = 43,4$ Hz et $35,7$ Hz).

Un deuxième doublet de doublets γ_1' centré sur $\delta = -13,5$ ppm ($J = 36$ Hz et $40,2$ Hz) apparaît également à droite du signal de l'extrémité $-\text{POCl}_2$ dans P_2NOCl_5 .

On peut donc faire correspondre au doublet α_1 une extrémité $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$ (dont le glissement vers les champs faibles est comparable à celui que l'on observe dans les oligomères $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, quand n augmente) et au signal γ_1 centré sur $\delta = -22,6$ ppm un groupe $-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}-\text{N}=\text{O}$.

Ces remarques nous amènent à proposer comme deuxième produit de réaction, le composé (II) :



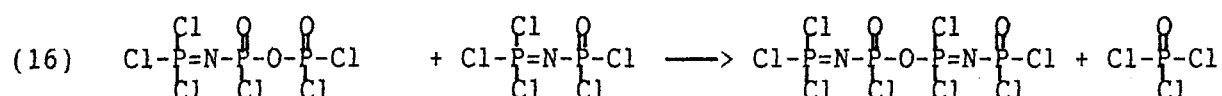
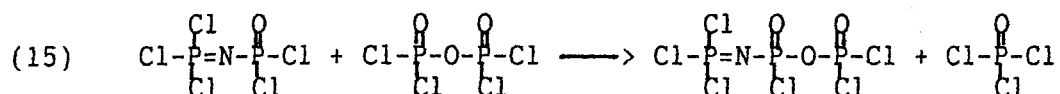
en supposant que le multiplet correspondant à l'extrémité β_1 est masqué par celui du groupement $-\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans P_2NOCl_5 .

Le troisième produit de réaction que l'on identifie sur les spectres est le dimère de P_2NOCl_5 (triplet centré sur $\delta = -19$ ppm ($J = 27,6$ Hz), doublet centré sur $\delta = +8,6$ ppm ($J = 29,5$ Hz), doublet de doublet situé vers $\delta = -12,4$ ppm devenant perceptible au cours de l'évolution).

3) Interprétation des résultats

- Formation de (I) et (II)

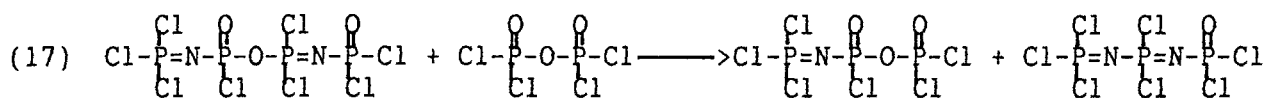
Etant donné la production de POCl_3 , la première et la deuxième étape de la réaction peuvent s'écrire :



ces deux réactions expliquant la diminution du signal de (I) et l'augmentation de celui de (II) .

- Formation du dimère de P_2NOCl_5

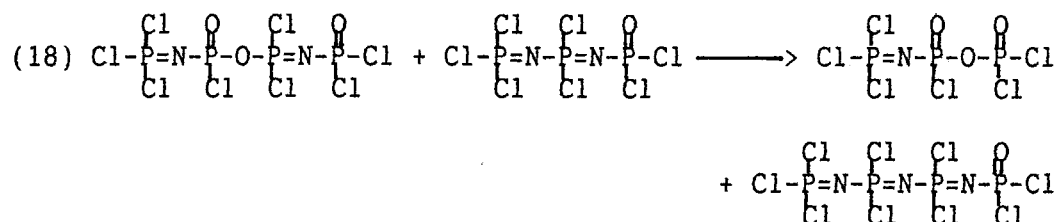
Elle peut s'interpréter par la réaction (17):



pouvant être accompagnée par un début de polycondensation de P_2NOCl_5 (qui doit cependant être très lente à 100°C).

Remarque :

Si on chauffe le mélange caractérisé par le dernier spectre, pendant 1h à 160°C (figure 17), seul le trimère de P_2NOCl_5 apparaît. On peut expliquer sa présence soit par un début de polycondensation ,soit par une réaction similaire à (17) faisant intervenir l'espèce (II) et le dimère de P_2NOCl_5 selon :



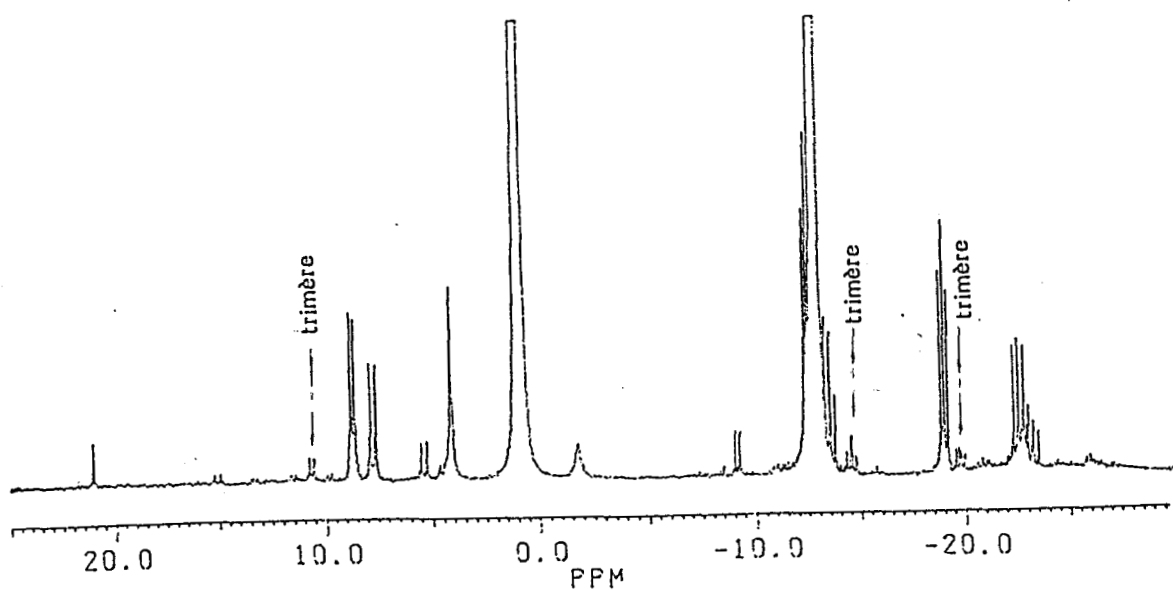


FIG.17 : Echantillon 4 chauffé 1 heure à 160°C

Conclusion:

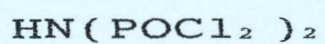
$P_2O_3Cl_4$ réagit donc avec P_2NOCl_5 en générant deux composés (I) et (II), qui semblent jouer le rôle de catalyseurs pour la polycondensation de P_2NOCl_5 . Cette hypothèse sera vérifiée dans le chapitre 3 de la partie II.

REFERENCES

- 1 : Gmelins Handbuch, 8.Auflage, Phosphor Teil C, 455
- 2 : H.GRUNZE, Z.anorg.allg.Chemie, 298 (1959), 152
- 3 : H.GRUNZE, Z.anorg.allg.Chemie, 324 (1963), 1
- 4 : M.VISCONTINI et K.EHRHARDT, Silicium, Schwefel, Phosphate
Colloquium.Sekt.anorg.Chem, Inter.Union Reine Angew.Chem,
Münster 1954 (1955), 232/5
BESSON.A, C.R. hebd.Seances Acad.Sci, 124 (1897), 1099
M.BECKE-GOEHRING et J.SAMBETH, Angew.Chem, 69 (1957), 640
- 5 : P.C.CROFTS, I.M.DOWNIE et R.B.HESLOP, J.Chem.Soc, (1960), 3673
- 6 : J.R.VAN WAZER et E.FLUCK, J.Amer.Chem.Soc, 81 (1959), 6360
- 7 : L.C.D.GROENWEHE, J.H.PAYNE et J.R.VAN WAZER, J.Amer.Chem.Soc,
82 (1960), 5305
- 8 : W.E.MORGAN, T.GLONEK et J.R.VAN WAZER, Inorg.Chem., 13, 8
(1974), 1832
- 9 : H.GRUNZE, Z.anorg.allg.Chemie, 313 (1961), 323
- 10: R.DE JAEGER et D.R.TAYLOR, J.Chem.Soc., (1980), 851
- 11: Résultats établis au laboratoire.
- 12: K.FRENCH, P.CUKOR, C.PERSIANI et J.AUBORN, J.Electrochem.Soc.,
121, 8 (1974), 1045
- 13: L.RIESEL, A.PFUTZNER et E.HERRMANN, Z.anorg.allg.Chem., 511
(1984), 33

CHAPITRE I . 3

ETUDE DU DI(DICHLOROPHOSPHORYLE)IMIDE

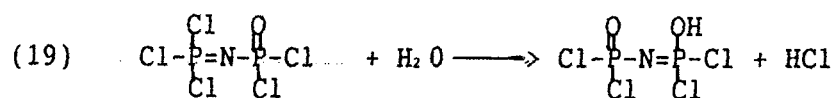


LE DI(DICHLOROPHOSPHORYLE)IMIDE, $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$

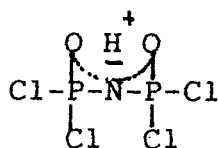
I) GENERALITES

Le premier produit d'hydrolyse de P_2NOCl_5 est le di(dichlorophosphoryle)imide, noté $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$. Cette impureté apparaît sur la plupart des spectres RMN du ^{31}P de P_2NOCl_5 , car l'hydrolyse de ce dernier est très rapide au contact de l'humidité atmosphérique¹.

Elle se fait selon:



Son spectre en RMN du ^{31}P est caractérisé par un singulet dont le déplacement chimique varie en fonction de l'acidité du milieu entre $\delta=0$ et -7 ppm, alors que son spectre RMN du ^1H présente un singulet situé entre $\delta=11$ et 16 ppm. Ces spectres s'interprètent par le fait qu'il doit y avoir échange rapide du proton entre les atomes d'oxygène liés aux deux atomes de Phosphore, ce qui correspond à la formule²:

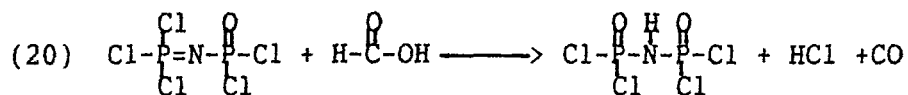


On peut également supposer que l'hydrogène est lié à l'azote, le couplage P-N-H ne serait alors pas mis en évidence.

$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ est une substance cristalline, blanche (Pf= 40-50°C), soluble dans CCl_4 , C_6H_6 et CHCl_3 .

II) SYNTHESSES

L'unique voie de synthèse décrite jusqu'à présent repose sur la réaction entre P_2NOCl_5 et l'acide formique $HCOOH$ en proportions rigoureusement stoechiométriques à $50^\circ C$, en absence de solvant selon ³ :



Cependant, le spectre RMN du ^{31}P du produit obtenu montre que celui-ci est impur.

Une autre méthode, proposée par Heubel ⁴, consiste à hydrolyser à température ambiante P_2NOCl_5 dans le nitrométhane. Le procédé comporte 5 étapes :

- hydrolyse lente du P_2NOCl_5 en utilisant un défaut d'eau (90% par rapport à la théorie)
- évacuation du HCl pendant 24h
- filtration
- lavages du $HN(POCl_2)_2$ avec du nitrométhane
- séchage sous courant d'azote

La figure (18) représente le montage utilisé. Le spectre RMN du ^{31}P montre que dans ce cas, $HN(POCl_2)_2$ est pur (figure 19).

IID) ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE $HN(POCl_2)_2$

D'après Riesel³, $HN(POCl_2)_2$ se décompose dès $90^\circ C$ avec départ de HCl . Il paraît donc intéressant d'étudier cette décomposition dans des conditions proches de celle de la distillation du P_2NOCl_5 .

Pour ce faire, on chauffe progressivement 3,81 g de $HN(POCl_2)_2$ sous un vide de 10^{-1} Torr. A $140^\circ C$, quelques gouttes de liquide distillent tandis que le contenu du bouilleur se colore. La coloration s'intensifie jusqu'à devenir brune : le résidu est alors un gel et la distillation s'arrête.

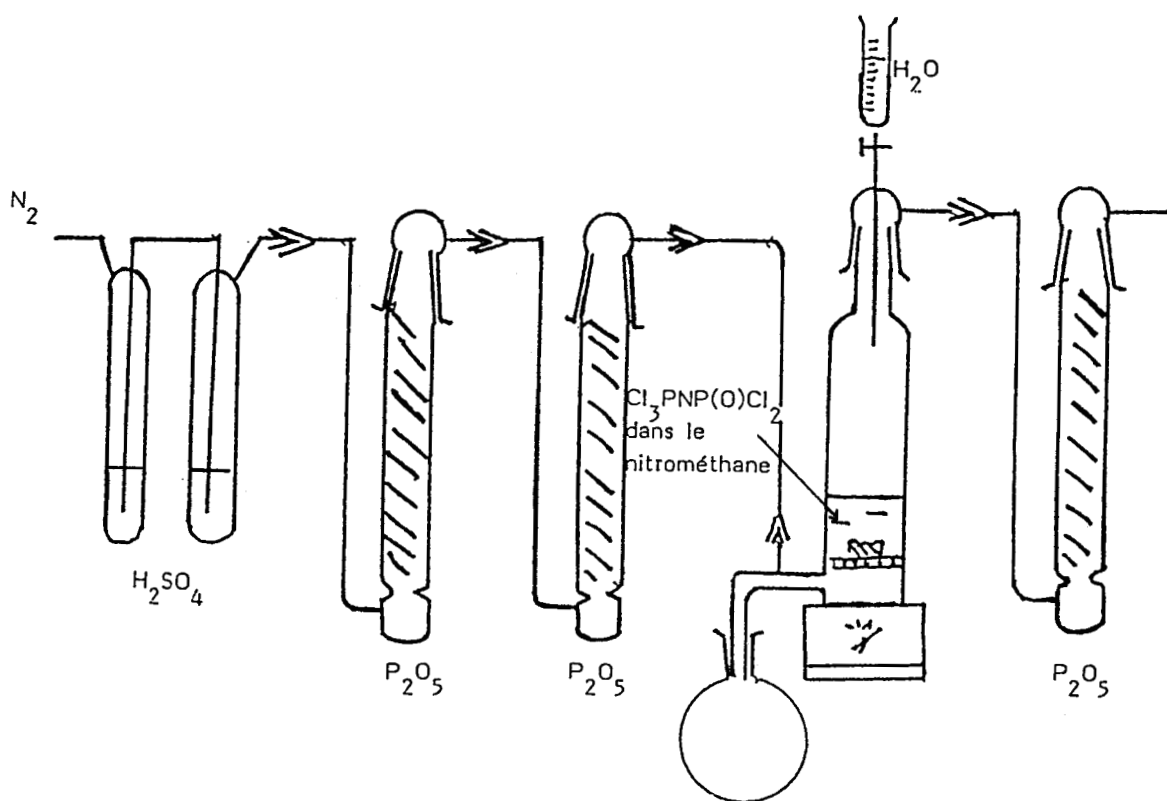


FIG.18 : Montage de la synthèse de $HN(POCl_2)_2$

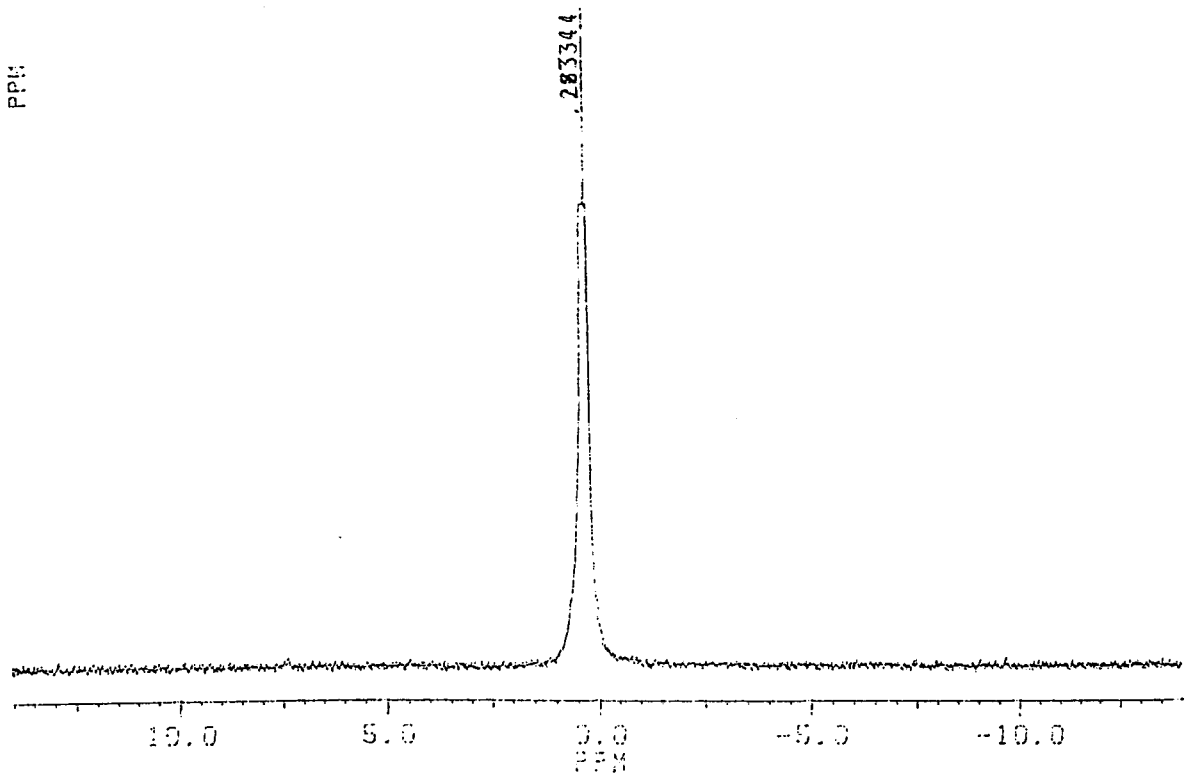


FIG.19 : $(\text{HNPOCl}_2)_2$ pur

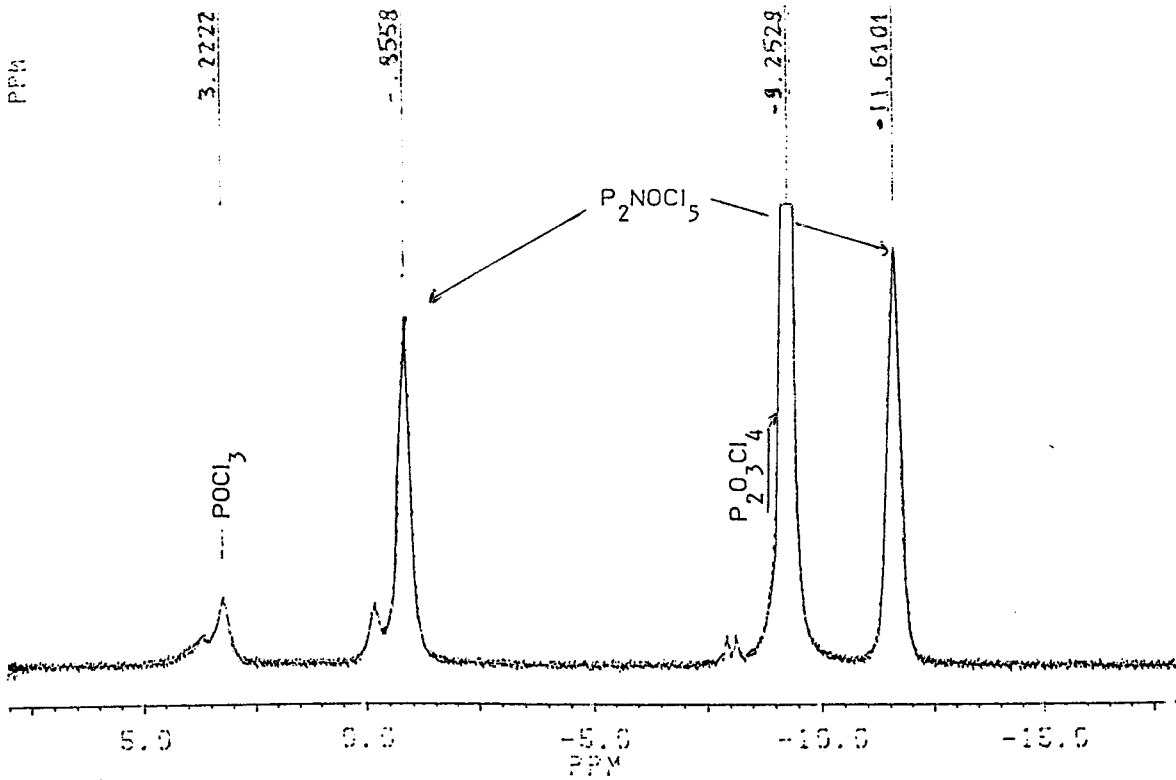


FIG.20 : Distillat de $(\text{HNPOCl}_2)_2$

L'analyse RMN du ^{31}P du distillat révèle la présence de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (53%), P_2NOCl_5 (19%) ainsi que $\text{P}_3\text{O}_5\text{Cl}_5$ et POCl_3 (figure 20). On peut donc affirmer que $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ se décompose également dans ces conditions avec départ de POCl_3 , celui-ci réagissant avec $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ pour former P_2NOCl_5 et $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ selon (13) et (14).

Mécanisme :

Le spectre RMN du ^{31}P d'une solution de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ dans le benzène chauffé à 60°C pendant 5h montre que la décomposition est faible à cette température. A 120°C et sans solvant, elle est par contre rapide (figure 21) et on peut supposer que le signal situé à 3,5 ppm correspond à celui du POCl_3 . Dans le chapitre I.2, on a déjà supposé que la première étape de la réaction consistait en la condensation de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ avec départ de H_2O (réaction 14a). La formation de HCl peut alors s'expliquer par des réactions d'hydrolyse des composés formés, suivies de leurs condensations.

IV) ETUDE DE LA REACTION DE P_2NOCl_5 AVEC $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$

L'étude précédente nous ayant montré que $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ était instable à 120°C , il nous a semblé intéressant d'étudier sa réactivité ou celle de ses produits de décomposition vis à vis de P_2NOCl_5 .

Pour cela, on chauffe un mélange composé de 69 g de P_2NOCl_5 et de 1,4 g de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (spectre 1) à 100°C (2,18% molaire, $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ étant considéré ici comme une impureté). Des échantillons sont prélevés au bout de 2h et 5h. La figure (22) représente l'évolution du milieu en fonction du temps.

1) Analyse des résultats

Le spectre (2) montre qu'au bout de 2h, 3 signaux apparaissent très distinctement :

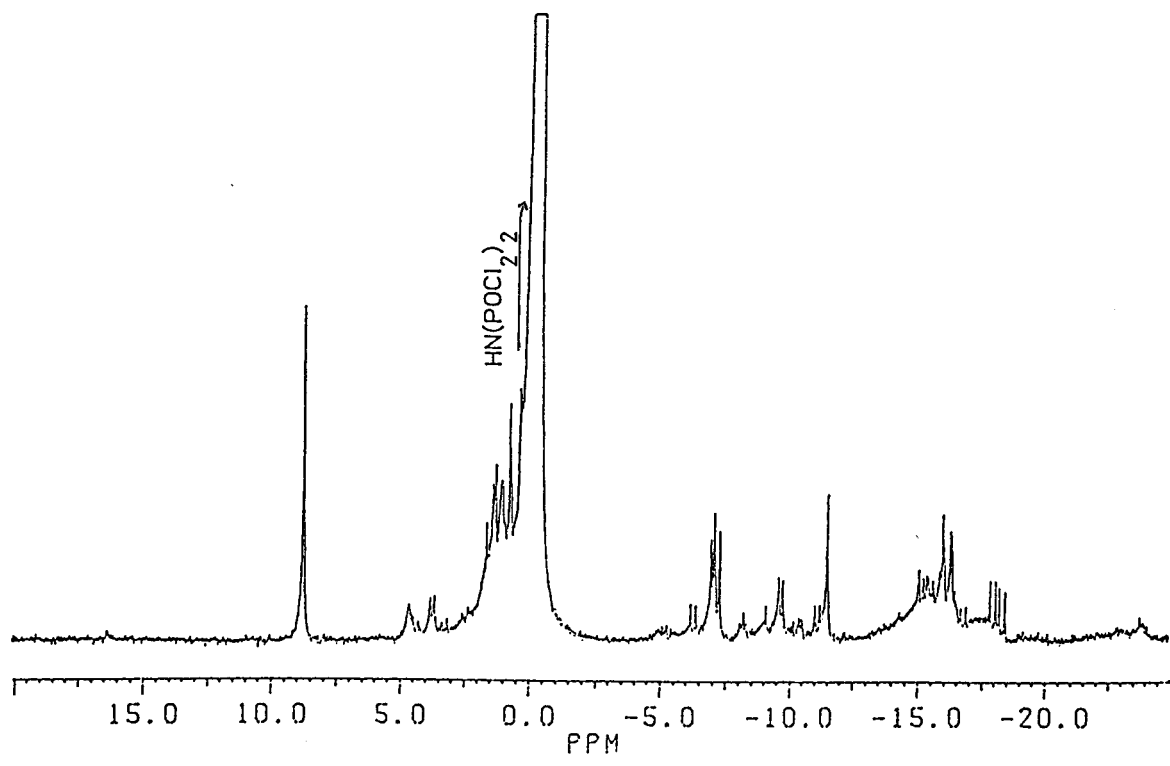


FIG.21 : Produits de décomposition de $(\text{HNPOCl}_2)_2$ à 120°C

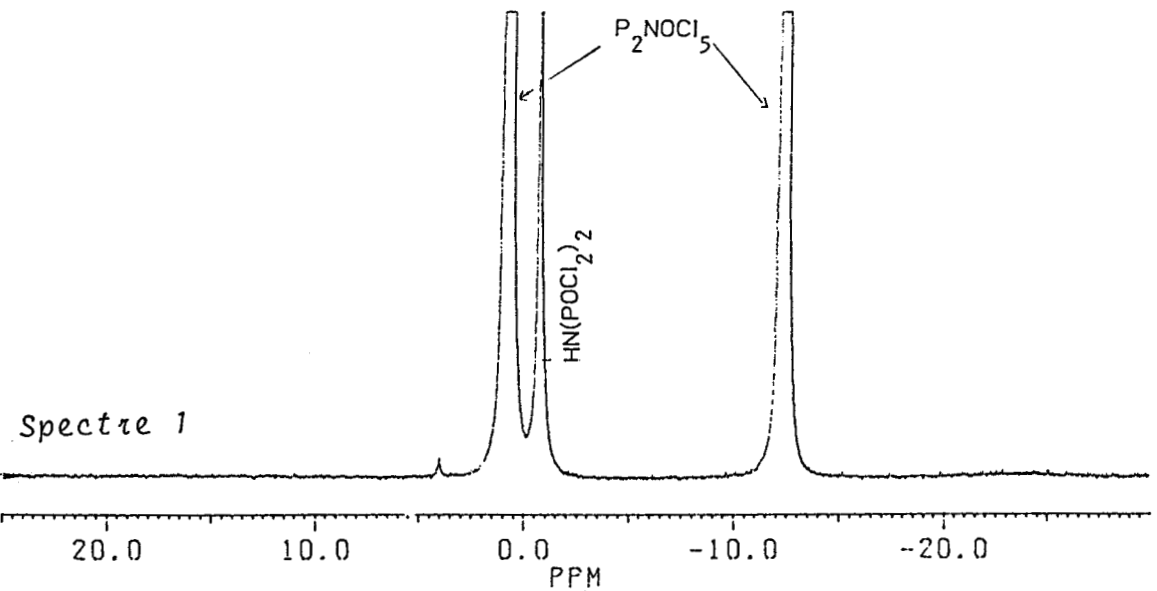
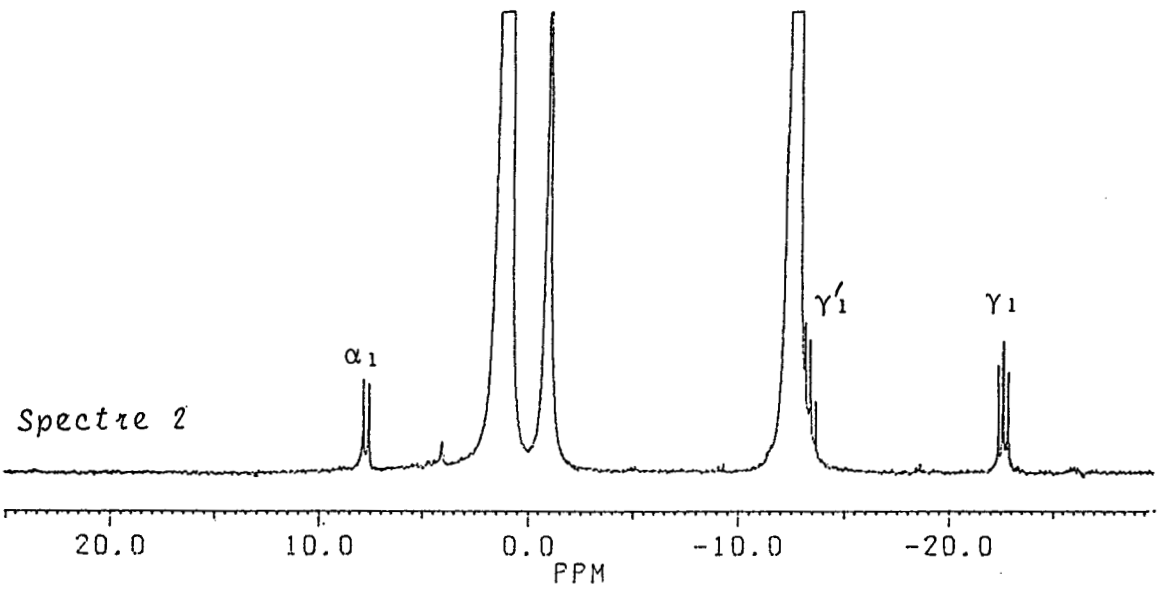
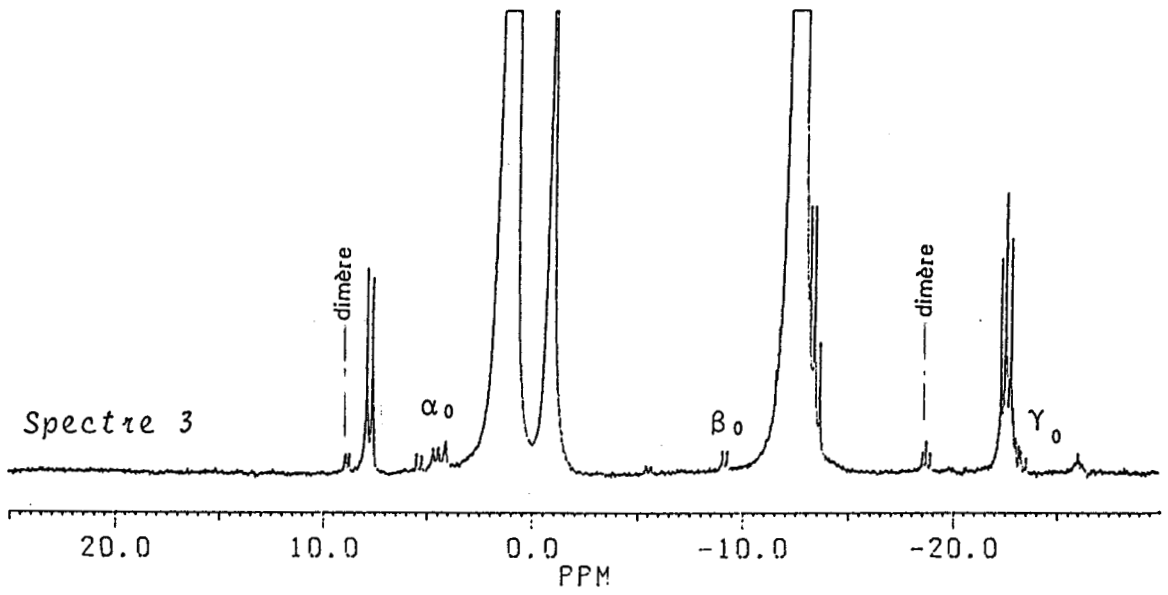


FIG.22 : $P_2NOCl_5 + (HNPOCl_2)_2$ à $100^\circ C$

- un doublet α_1 centré sur $\delta=7,6$ ppm ($J = 42,11$ Hz)
- un doublet de doublets γ'_1 centré sur $\delta=-13,5$ ppm ($J = 35,63$ Hz et $40,5$ Hz).
- un doublet de doublets γ_1 centré sur $\delta=-22,7$ ppm ($J = 43,6$ Hz et $36,0$ Hz).

De toute évidence, il s'agit de $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{ClOPCl}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ produit noté (II) dans la réaction entre $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ et P_2NOCl_5 . Il faut, cependant signaler l'absence de POCl_3 .

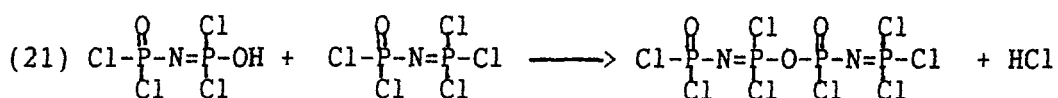
Le spectre (3), réalisé au bout de 5 heures met en évidence une augmentation de ces signaux ainsi que l'apparition d'autres signaux très faibles, d'intensités à peu près égales :

- une série de 2 doublets centrés sur $\delta=5,2$ ppm (α_0) et $\delta=4,5$ ppm ($J= 37,25$ Hz et $35,63$ Hz).
- un doublet centré sur $\delta=8,7$ ppm ($J= 22,67$ Hz)
- un doublet β_0 centré sur $\delta=-9,2$ ppm ($J \approx 31$ Hz)
- un triplet centré sur $\delta=-18,8$ ppm ($J= 29,15$ Hz)
- un doublet de doublets γ'_0 situé vers $\delta=-23$ ppm
- un multiplet masqué par le doublet de P_2NOCl_5 semble apparaître vers $\delta=-11,6$ ppm.

L'analyse de ces signaux, déjà rencontrés précédemment révèle la présence de $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{ClP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (produit noté (I) dans la réaction de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ avec P_2NOCl_5) et du dimère $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$. Seuls les doublets centrés sur $\delta= 4,5$ ppm et $\delta= +8,7$ ne sont pas identifiés.

2) Interprétation

$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ réagissant comme $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2\text{OH}$, si on considère les produits de départ et le fait qu'il n'y a pas production de POCl_3 , la réaction s'écrit :



l'attaque du groupement $-P(O)Cl_2$ dans P_2NOCl_5 par $HN(POCl_2)_2$ devant être liée à la présence du proton .

La formation de faibles quantités de dimère $Cl_3PNP(O)Cl_2$ et de (I) s'explique par la réaction du composé (II) selon (17).

La quantité de (I) est très faible car il doit réagir sur P_2NOCl_5 pour reformer (II) selon (16), comme on l'a vu dans la réaction avec $P_2O_3Cl_4$.

Conclusion :

$HN(POCl_2)_2$ doit jouer un rôle comparable à celui de $P_2O_3Cl_4$, au cours de la polycondensation de P_2NOCl_5 puisqu'il génère à $100^\circ C$, en plus de HCl , les mêmes espèces (I) et (II). Cette hypothèse sera vérifiée dans le chapitre 3 de la deuxième partie.

REFERENCES

- 1 : M.HELIOUI, T.ABOU CHAKRA, R.DE JAEGER et J.HEUBEL, Revue de Chimie Minérale, 20 (1983), 45
- 2 : M.I.KABATSCHNIK, W.A.GILJAROW et E.M.POPOW, Izvest.Akad. Nauk., SSSR, Otd.Chim.Nauk (1961), 1022
- 3 : L.RIESEL, H.H.PATZMANN et H.P.BARTICH, Z.anorg.allg.Chem., (1974), 404
- 4 : J.HEUBEL, communication personnelle.

CHAPITRE I . 4

ETUDE DU CHLORURE D'AMMONIUM

$\text{NH}_4 \text{Cl}$

LE CHLORURE D'AMMONIUM, NH_4Cl

L'analyse du spectre RMN ^1H d'un monomère brut (avant distillation) montre que NH_4Cl peut être dissous dans ce dernier (figure 23). Il nous a donc paru nécessaire d'étudier sa réactivité vis à vis de P_2NOCl_5 et de POCl_3 (toujours présent dans le monomère avant distillation).

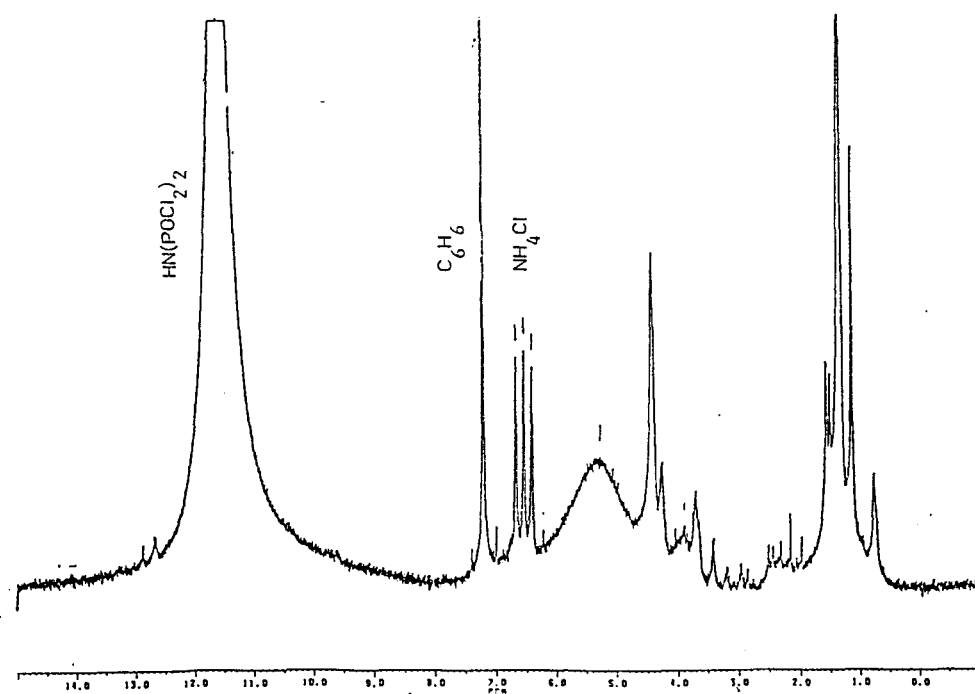


FIG.23 : Spectre ^1H d'un P_2NOCl_5 brut

I REACTION ENTRE P_2NOCl_5 ET NH_4Cl

En faisant réagir à 40°C , 0,017 mole de NH_4Cl avec 0,47 mole de P_2NOCl_5 (3,6% de NH_4Cl), on voit apparaître sur le spectre RMN du ^{31}P au bout de 7h de réaction, 2 signaux (figure 24):

- 1 doublet de triplet α_2 situé vers $\delta=7$ ppm ($J = 9,72$ et $24,3$ Hz)
- 1 doublet β_2 situé à $\delta=-10,6$ ppm ($J= 24,3$ Hz)

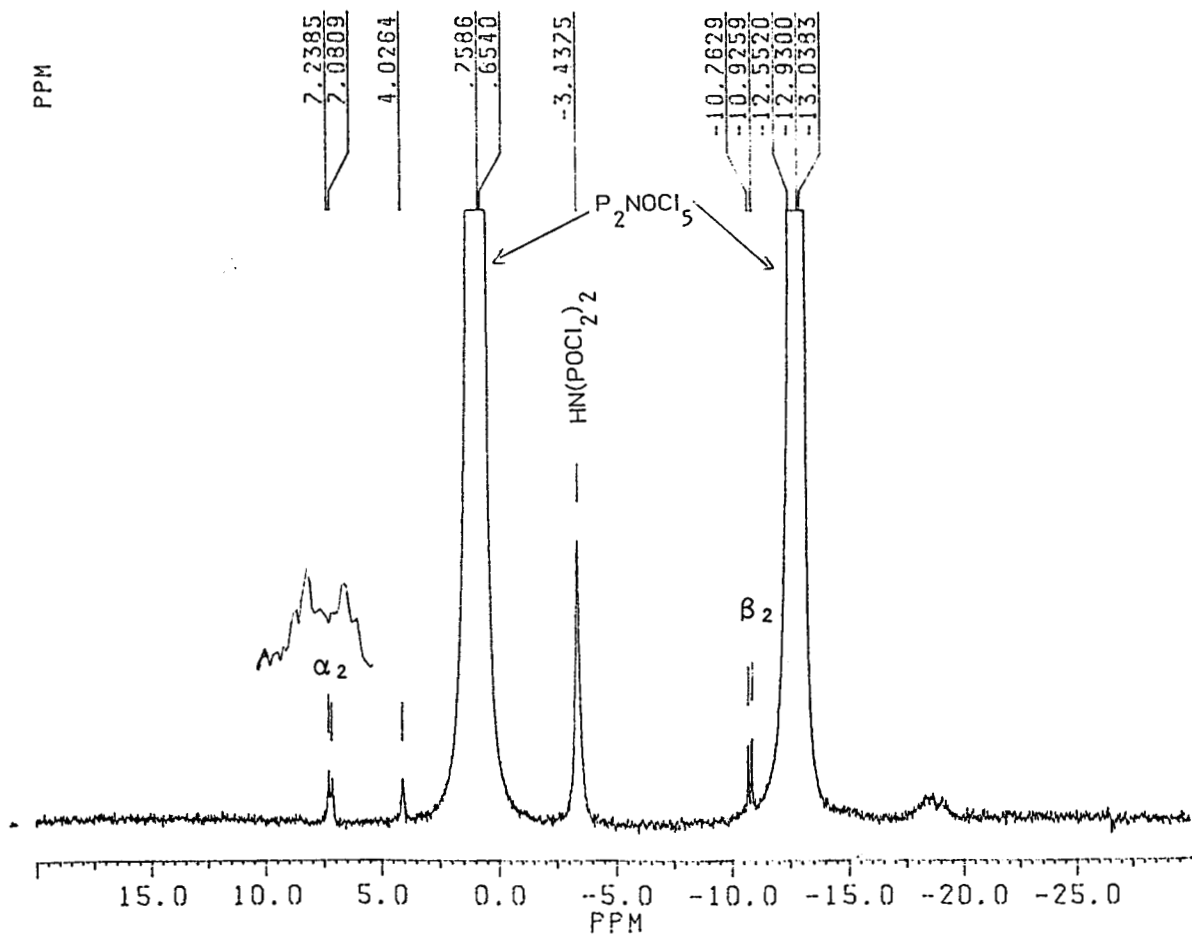
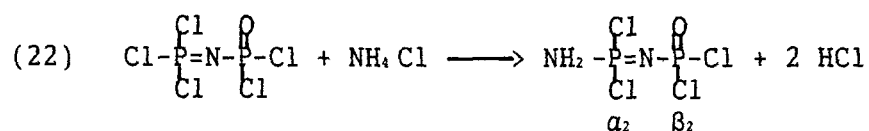


FIG.24 : $P_2NOCl_5 + NH_4Cl$ à $40^\circ C$ (7 heures)

La molécule formée comporte donc deux phosphores magnétiquement différents, l'un d'eux étant couplé à deux hydrogènes (si on découple le Proton, le doublet de triplet se transforme en doublet).

On remarquera, de plus, que la constante $J_{P-N-P} = 24,3$ Hz est peu différente de J_{P-N-P} dans P_2NOCl_5 et que le couplage J_{P-N-H} a déjà été mis en évidence pour des molécules du type $Cl_2(O)N=P(NHR)Cl_2$ où $R = Me$ ou Bu^1 .

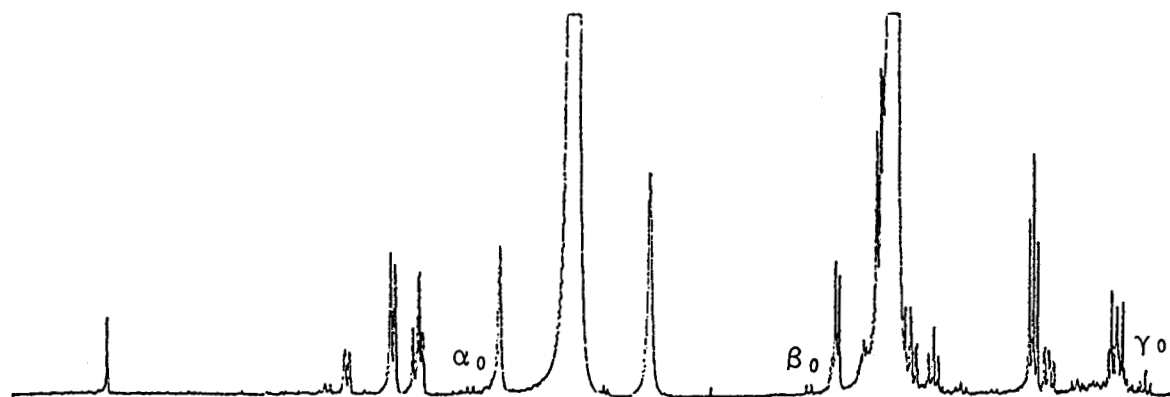
Compte tenu des 2 produits de départ, on peut proposer la réaction suivante:



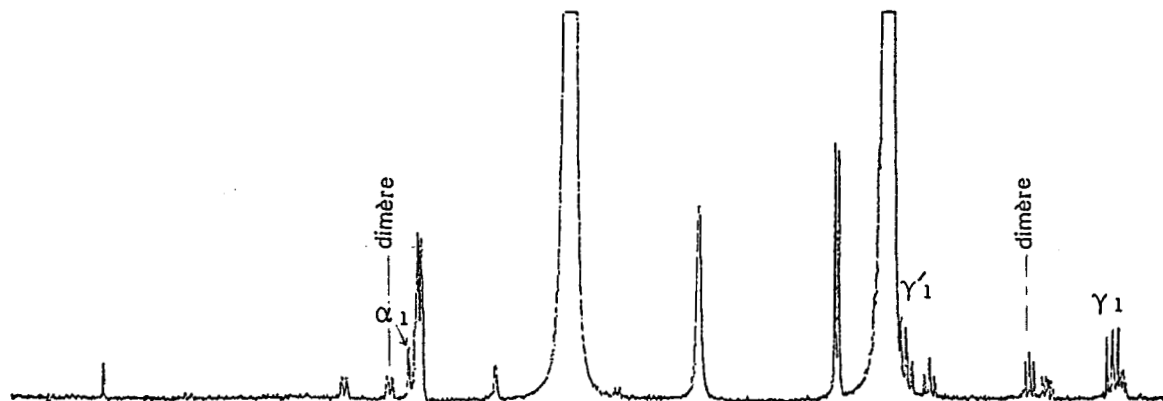
Dans les conditions décrites ci-dessus, cette réaction est lente et son rendement par rapport à la théorie (pour une transformation totale du NH_4Cl) ne s'élève qu'à 2,14%. Afin de l'augmenter, on agit sur les paramètres suivants: température, rapport de réactifs et durée de réaction. En fait, en travaillant à $60^\circ C$ avec 51% de NH_4Cl et pendant 24 heures, le rendement en $NH_2Cl_2PNP(O)Cl_2$ n'augmente pas (2,08%) mais le spectre (1) des figures (25) ou (26) montre qu'une deuxième espèce apparaît, à laquelle correspondent 2 doublets de doublets δ'_3 à $\delta = -23$ ppm et δ'_3 à $\delta = -13$ ppm caractérisés chacun par les couplages $J = 22,6$ Hz et $J = 17$ Hz.

Le fait que cette molécule soit caractérisée par 2 signaux montre qu'elle comporte 2 phosphores magnétiquement différents A et X (au sens déplacement chimique). Cependant, l'existence de 2 couplages prouve que nous n'avons pas affaire à un système de type A_3X_3 (qui nous donnerait 2 quadruplets, donc un seul couplage) mais à un système de type $AXX'A'$ avec $J_{AX} = J_{A'X'}$, $J_{XX'} \neq 0$ et $J_{AX'} = J_{A'X} = 0$ où A et A' (ou X et X') sont 2 noyaux magnétiquement équivalents au sens déplacement chimique mais magnétiquement différents au sens couplage (X et X' ne sont pas couplés de la même façon à A ou à A'). Deux exemples sont connus:

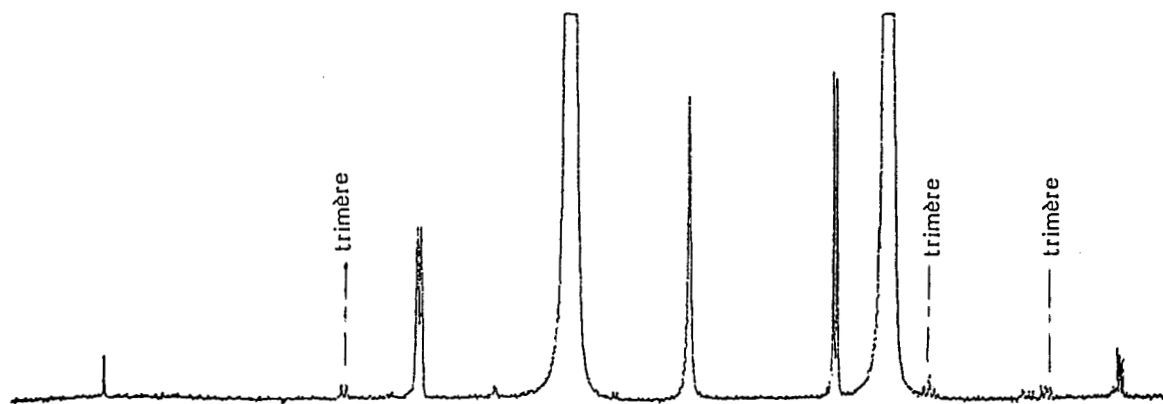
. Les sels $[Cl(PCl_2=N)_3PCl_3]^+ X^-$ avec $X^- = PCl_6^-$, $AlCl_4^-$, BCl_4^- .



R_1 Spectre 4



R_1 Spectre 3



R_1 Spectre 2

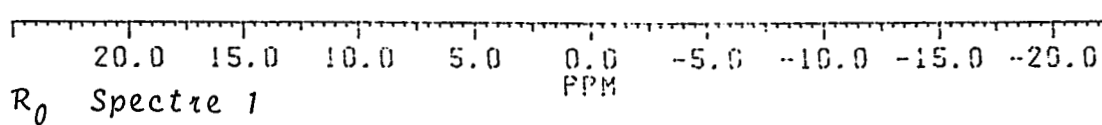
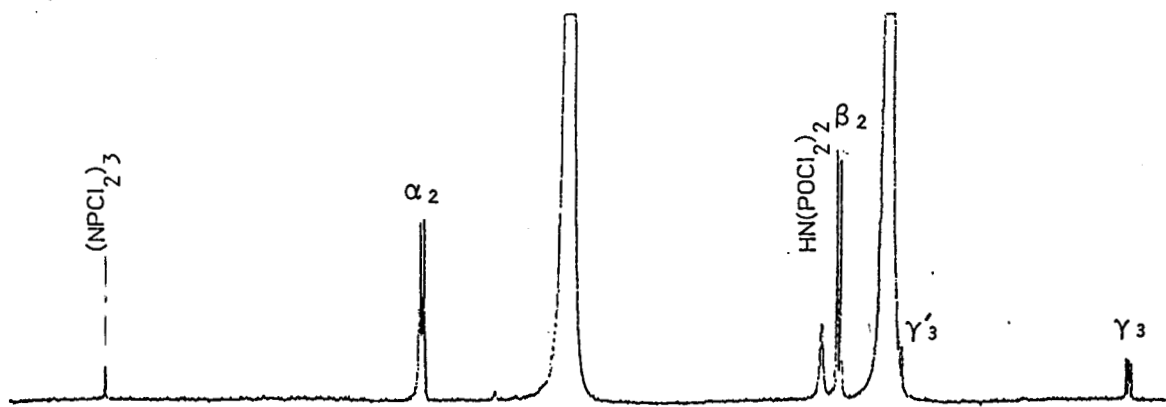


FIG:25

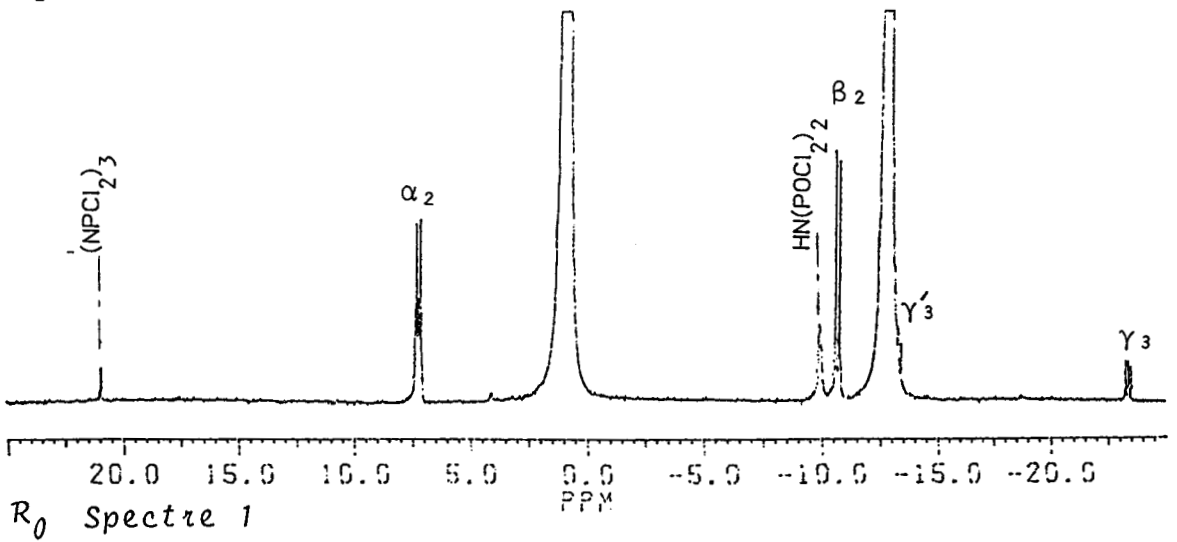
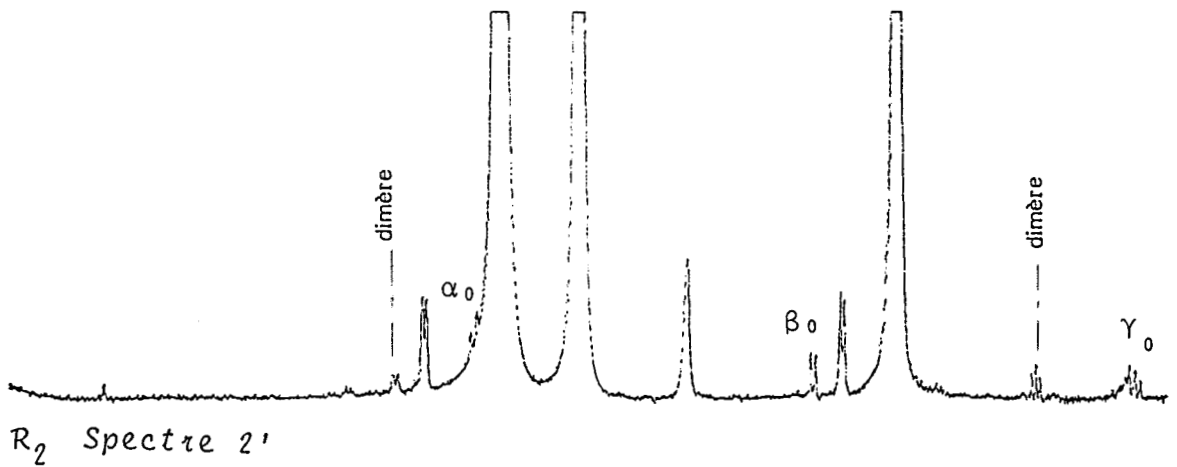
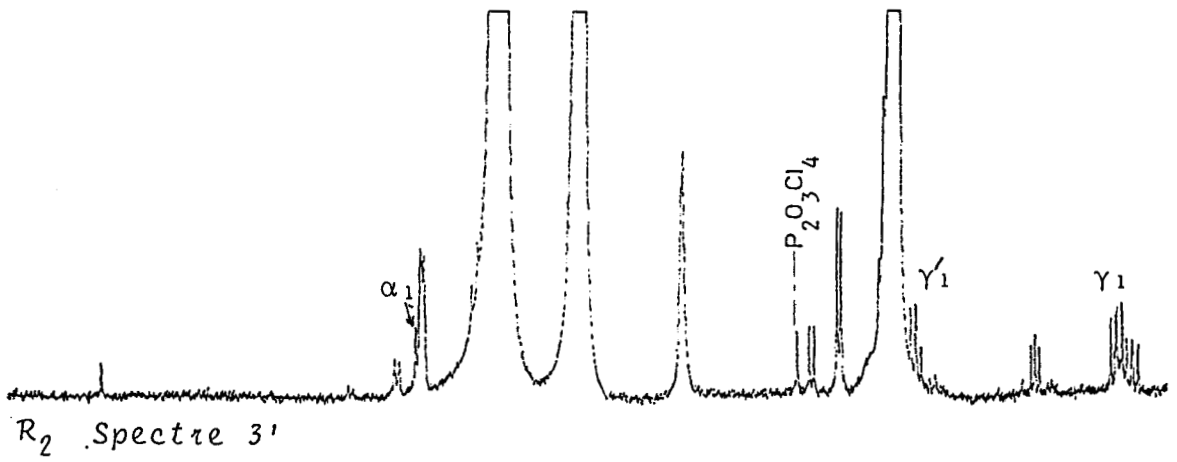
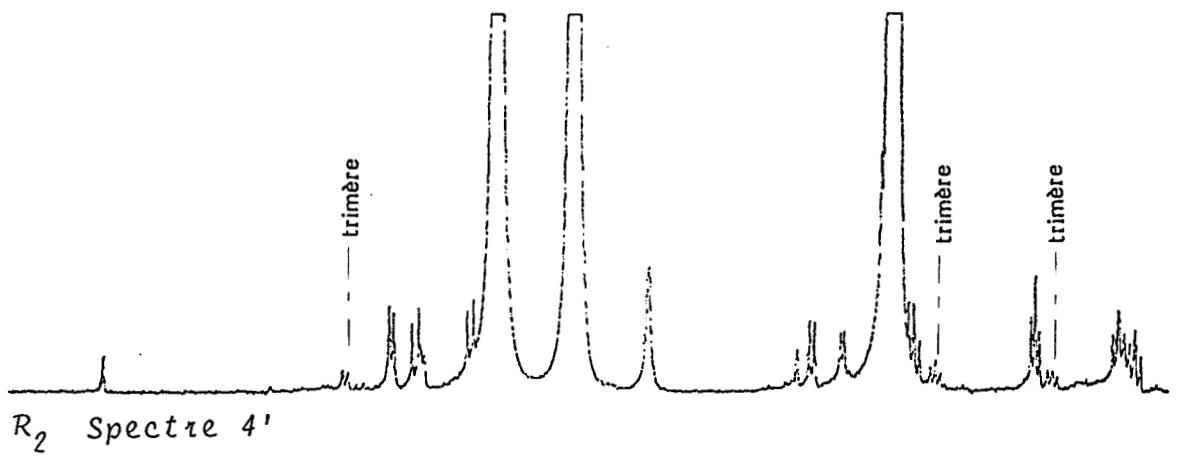
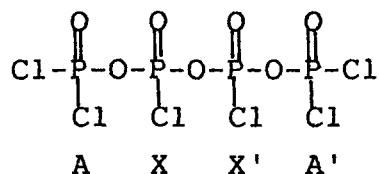


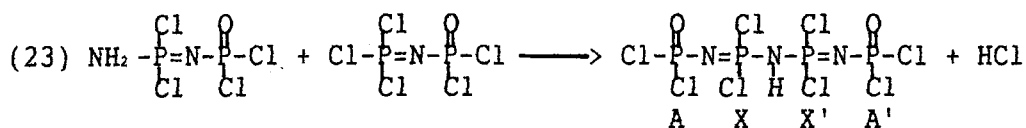
FIG. 26

. Le produit condensé du $P_2O_3Cl_4$: $(Cl_2OPOPOCl)_2O$, de formule développée³ :



où $J_{AX} = 39 \text{ Hz}$ et
 $J_{XX'} = 23 \text{ Hz}$.

Cette précision étant apportée, à partir d'un milieu composé de P_2NOCl_5 , NH_4Cl et $P_2NOCl_4NH_2$, la réaction la plus probable s'écrit:



où $\delta(A) = \delta(A') = -13 \text{ ppm}$, $\delta(X) = \delta(X') = -23 \text{ ppm}$,
 $J_{AX} = J_{A'X'} = 22,6 \text{ Hz}$ et $J_{XX'} = J_2 = 17 \text{ Hz}$. On suppose dans ce cas que le couplage PNH n'est pas mis en évidence comme dans le cas de $HN(POCl_2)_2$.

Cependant, le pourcentage de NH_4Cl pouvant se trouver en présence de P_2NOCl_5 , lors des différentes étapes de sa synthèse, est faible puisqu'il est introduit en proportion stoechiométrique par rapport au PCl_5 et que le mélange $P_2NOCl_5 + POCl_3 + SOCl_2$ est filtré avant évaporation de la phase liquide. C'est pourquoi, il nous a semblé plus intéressant d'éliminer le NH_4Cl au stade de la réaction (23) et d'étudier le comportement du milieu représenté par le spectre (1) en présence et en absence de $POCl_3$.

1) Réactivités de $P_2NOCl_4NH_2$ et de $(Cl_2OPNPCl_2)_2NH$ vis à vis de $POCl_3$ et de P_2NOCl_5 .

L'expérience suivante est réalisée:

Le mélange réactionnel précédent appelé R_0 est filtré puis partagé entre 2 réacteurs R_1 ($m_1 = 82,4 \text{ g}$) et R_2 ($m_2 = 36,4 \text{ g}$). Dans ces derniers $P_2NOCl_4NH_2$ et $(Cl_2OPNPCl_2)_2NH$ se trouvent donc en présence d'un grand excès de P_2NOCl_5 . De plus, on introduit dans R_2 31,7 g de $POCl_3$ (rapport molaire = $POCl_3/P_2NOCl_5 = 1,6$). Les

deux réacteurs, munis d'un réfrigérant et balayés par de l'azote sec, sont portés à 100°C. Des échantillons sont prélevés au bout de 2h, 5h et 12h, puis analysés en RMN du ^{31}P . Les spectres (réalisés dans des conditions identiques) sont présentés sur les figures (25) et (26).

Analyse des résultats:

- au bout de 2h (spectres 2 et 2'):

Dans les 2 réacteurs, on note une augmentation de l'intensité du signal de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$..

. Dans R1, le multiplet de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ est encore présent, mais on note également la présence des doublets de doublets à $\delta = -19,5$ et $\delta = -14,6$ ppm, et du doublet à $\delta = +10,5$ ppm caractéristiques du trimère $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Le singulet à $\delta = +21$ ppm représentatif de $(\text{NPCl}_2)_3$ est aussi présent.

. Dans R2, on remarque que le multiplet de $\text{Cl}_2\text{PNCl}_2\text{NHPCl}_2\text{NPOCl}_2$ est masqué ou remplacé par un doublet de doublet γ_0 à $\delta = -23,6$ ppm ($J = 35,6$ Hz et $39,7$ Hz) auquel sont associés les doublets β_0 et α_0 à $\delta = -9,5$ ppm ($J = 35,6$ Hz) et $\delta = +5$ ppm ($J = 43,7$ Hz). Ces signaux sont représentatifs de l'espèce (I) mise en évidence dans la réaction de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ avec P_2NOCl_5 . On note aussi la présence du triplet à $\delta = -19,3$ ppm ($J = 29,15$ Hz) et du doublet à $\delta = +8,3$ ppm ($J = 27,5$ Hz) caractéristiques du dimère $\text{C}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$.

- au bout de 5h (spectres 3 et 3'):

. Dans R1, on note l'apparition de l'espèce $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{ClO}(\text{PCl}_2)\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (doublet α_1 à $\delta = 7,5$ ppm, doublets de doublets γ_1' à $\delta = -13,6$ ppm et γ_1 à $\delta = -22,6$ ppm), notée (II), du dimère de P_2NOCl_5 , ainsi que l'apparition du signal de POCl_3 . $(\text{NPCl}_2)_3$ est toujours présent.

. Dans R2, en plus de l'espèce (I), on note également la présence de (II), ainsi que celle de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

- Au bout de 12 h (spectres 4 et 4'):

. Dans R1, l'espèce (I) apparaît tandis que le dimère de P_2NOCl_5 et POCl_3 augmentent.

. Dans R2, le trimère apparaît, les signaux de (I), (II) et de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ sont plus intenses.

L'évolution des différentes espèces est schématisée sur la figure (27) tandis que leurs pourcentages sont regroupés dans le tableau [6]:

	R_1	R_2
2h	<u>Apparition de :</u> - Trimère linéaire de $P_2 NOCl_5$ <u>Augmentation de:</u> - $HN(POCl_2)_2$	<u>Apparition de :</u> - Dimère de $P_2 NOCl_5$ - Espèce (I) <u>Augmentation de:</u> - $HN(POCl_2)_2$
5h	<u>Apparition de :</u> - Espèce (II) - $POCl_3$ - Dimère de $P_2 NOCl_5$	<u>Apparition de :</u> - Espèce (II) - $P_2 O_3 Cl_4$
12h	<u>Apparition de :</u> - Espèce (I) <u>Augmentation de :</u> - (II) - $POCl_3$ - Dimère de $P_2 NOCl_5$ - Trimère linéaire de $P_2 NOCl_5$	<u>Apparition de :</u> - Trimère linéaire de $P_2 NOCl_5$ <u>Augmentation de :</u> - Espèce (I) - Espèce (II) - $P_2 O_3 Cl_4$

Figure (27)

Espèces	R ₀	R ₁			R ₂		
	% de P	% de P			% de P		
Temps de réaction à 100°C	0h	2h	5h	12h	2h	5h	12h
Cl ₃ PNP(O)Cl ₂	47,32	46,7	46,4	41,5	27,5	27,2	28,5
POCl ₃	0	0*	0,12	0,91	40,2	38	26,6
HN(POCl ₂) ₂	0,45	1,2	1,03	1,76	0,82	0,94	1,24
Cl ₃ PN(PCl ₂ N) ₂ P(O)Cl ₂	0	0,08	0,11	0,37	0	0	0,21
Cl ₃ PNPCl ₂ NP(O)Cl ₂	0	0	0,11	0,92	0,04	0,1	0,64
Cl ₂ (O)PNPCl ₂ NH ₂	0,95	1,06	0,72	/	0,38	0,4	/
(Cl ₂ (O)PNPCl ₂) ₂ NH	0,2	0,14	/	/	/	/	/
Cl ₃ PNP(O)ClOPCl ₂ NP(O)Cl ₂	0	0	0,44	0,7	0	0,64	/
Cl ₃ PNP(O)ClOP(O)Cl ₂	0	0	0	0,12	0,1	0,15	0,44
Cl ₂ (O)POP(O)Cl ₂	0	0	0	0	0	0,09	0,32

Tableau [6]

Remarques :

- Les pourcentages sont ceux du phosphore qui apparaît, dans la formule, en caractères gras.

- Le symbole "/" signifie que l'espèce correspondante est présente mais que ses signaux RMN ne sont plus suffisamment isolés pour en calculer l'intégration.

Interprétation des résultats :

Afin de clarifier les explications, les différentes réactions sont regroupées sur le tableau [7]:

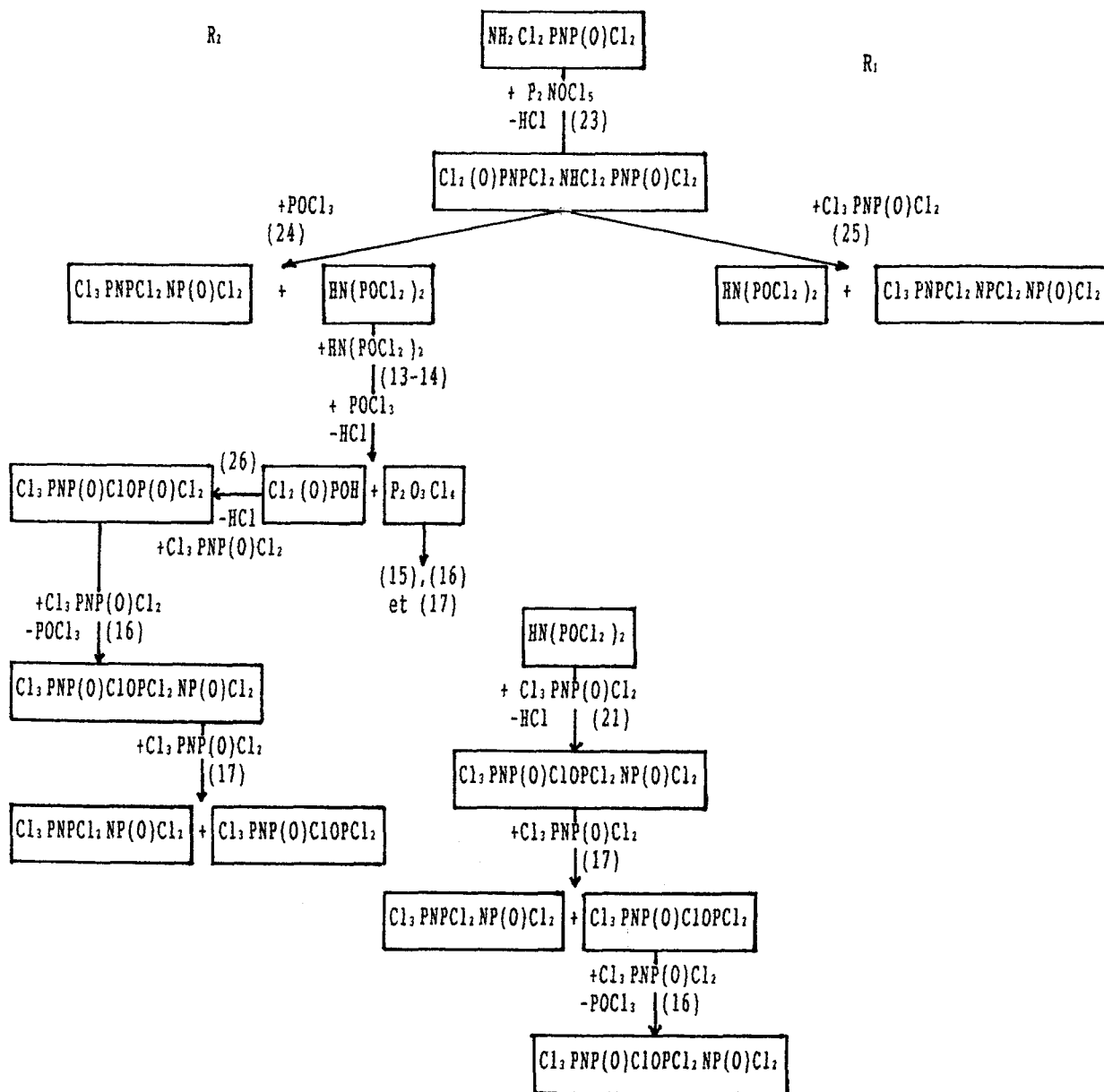


Tableau [7]

Commentaires:

- Les premières réactions qui ont lieu dans R_1 et dans R_2 forment respectivement le trimère et le dimère de P_2NOCl_5 avec production de $HN(POCl_2)_2$, selon (24) et (25).

- La présence de l'espèce (I) au bout de 2h dans R_2 doit être liée à celle de $POCl_3$ (seule différence entre les contenus des 2 réacteurs). Comme $P_2O_3Cl_4$ n'est pas encore apparent sur le spectre RMN, on peut supposer que (I) n'est pas seulement le produit de la réaction (15). Les réactions (13) et (14) (qui seraient favorisées dans $POCl_3$) peuvent également intervenir. Comme le mécanisme (14) produit de l'eau, il peut y avoir hydrolyse de $POCl_3$; la réaction (26) explique alors la formation de l'espèce (I) sans intervention de $P_2O_3Cl_4$.

- L'apparition de (I) et de (II) s'explique dans les 2 cas par (21), suivie de (17), la formation de $POCl_3$ dans R_1 provenant de la réaction (16).

- Dans les 2 réacteurs, un début de polycondensation peut être amorcé soit grâce à la présence du dimère, plus réactif que le monomère (voir chapitre 2 de la deuxième partie) soit par la réaction de (II) avec $Cl_3PNPCl_2NP(O)Cl_2$, selon (18).

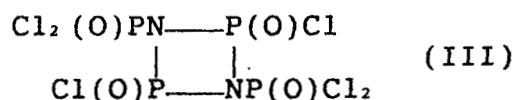
II REACTION DE NH_4Cl AVEC $POCl_3$

1) Rappels bibliographiques

Comme on l'a vu dans le chapitre 1.2, cette réaction a été étudiée par De Jaeger et Taylor⁴ qui ont utilisé une concentration en NH_4Cl de 10 moles pour 100 de $POCl_3$ ainsi que par Meznik⁵, qui a travaillé avec un rapport $POCl_3/NH_4Cl \geq 3$. Les 2 études ont été effectuées à $100^\circ C$.

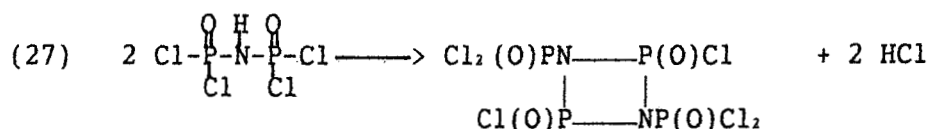
a) Rapport $POCl_3/NH_4Cl = 10$

Le produit isolé au bout de 2 jours est le phosphazane de formule brute Cl_3OPNPO à laquelle les auteurs attribuent une structure de type cyclophosphazane :

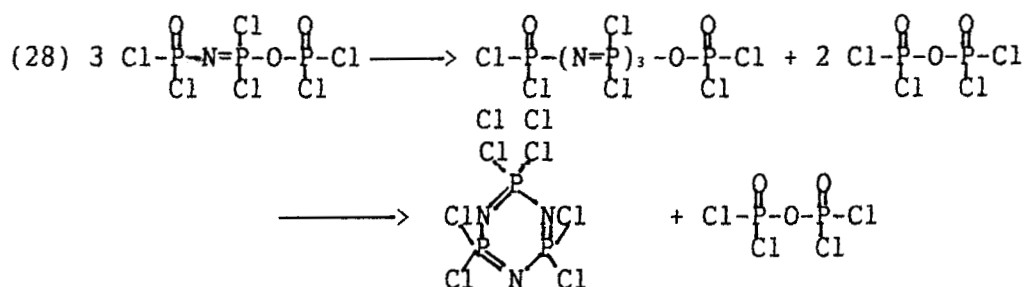


Les signaux RMN du ^{31}P de ce composé se situent pour les groupements Cl_2OP et $\text{N-P}(\text{O})\text{Cl-N}$ respectivement à $\delta = -9,8$ ppm et $\delta = -28$ ppm. Parmi les autres espèces formées, on reconnaît le Chlorure de pyrophosphoryle $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (10% par rapport à III), le trimère cyclique $(\text{NPCl}_2)_3$ (2%) et P_2NOCl_5 (5%).

Comme on l'a vu précédemment, le mécanisme proposé repose en partie sur les réactions (11), (12) et (13) déjà citées. La formation de (III) provient alors de la condensation de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ suivie d'une cyclisation selon :



P_2NOCl_5 réagit ensuite avec NH_4Cl pour former $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_2\text{NH}_2$ (réaction (22)) qui selon des mécanismes similaires à (12), (13a) et (13b) donnent lieu à la formation des oligomères $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, la cyclisation de ces derniers menant au trimère cyclique. Cependant, celui-ci peut également se former par polycondensation de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_2\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2$, espèce intermédiaire intervenant dans (13a), suivie d'une cyclisation avec départ de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ selon :



b) Rapport $\text{POCl}_3 / \text{NH}_4 \text{Cl} \geq 3$

Meznik décrit le spectre RMN du ^{31}P du produit obtenu:

- pour $r=3$, il est composé de 3 singulets à $\delta=+17$ ppm, qu'il attribue au $\text{H}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$, à $\delta=5,2$ ppm (le plus intense) et à $\delta=2,2$ ppm, ainsi que d'un massif situé entre $\delta=-10$ et -20 ppm, correspondant selon Meznik à $\text{Cl}(\text{Cl}_2\text{PNH})_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (produit de condensation de $\text{H}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$).

- pour $r>3$, seuls les singulets situés à $\delta=5,2$ et $2,2$ ppm apparaissent.

2) Résultats obtenus pour $r=1$ et $r=3$

a) Rapport $\text{POCl}_3 / \text{NH}_4 \text{Cl} = 1$

A reflux, au bout de 4h, le spectre de RMN du ^{31}P montre, en plus du signal intense dû au POCl_3 , 2 singulets à $\delta=+13$ ppm et $-9,2$ ppm (spectre 1, figure 28). On peut attribuer ce dernier au $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

Au bout de 33h, le spectre de RMN du ^{31}P est tout à fait comparable à celui obtenu par Meznik pour $r=3$ (singulets à $\delta=+18$ ppm et $2,2$ ppm, POCl_3 à $\delta=5,9$ ppm, multiplets situés entre $\delta=-7$ et -22 ppm, parmi lesquels on reconnaît le singulet de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$) (spectre 2, figure 28). $(\text{NPCl}_2)_3$ apparaît à $\delta=21$ ppm.

Au bout de 46h, le singulet à $\delta=2,2$ ppm disparaît. Le signal correspondant au $\text{H}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ et initialement situé à $\delta=18$ ppm est décalé vers les champs forts et son intensité a diminué (spectre 3, figure 28).

b) Rapport $\text{POCl}_3 / \text{NH}_4 \text{Cl} = 3$

Au bout de 4h à 100°C , la seule espèce qui apparaît nettement est le trimère cyclique (spectre 1, figure 29). Si on continue la réaction pendant 4 jours, le spectre RMN du ^{31}P représentatif du milieu met en évidence en plus du trimère cyclique, 2 singulets situés à $\delta=-5,4$ ppm et à $\delta=-9$ ppm ($\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$). Deux massifs centrés sur $\delta=-12$ ppm et sur $\delta=-17$ ppm sont également visibles (spectre 2, figure 30).

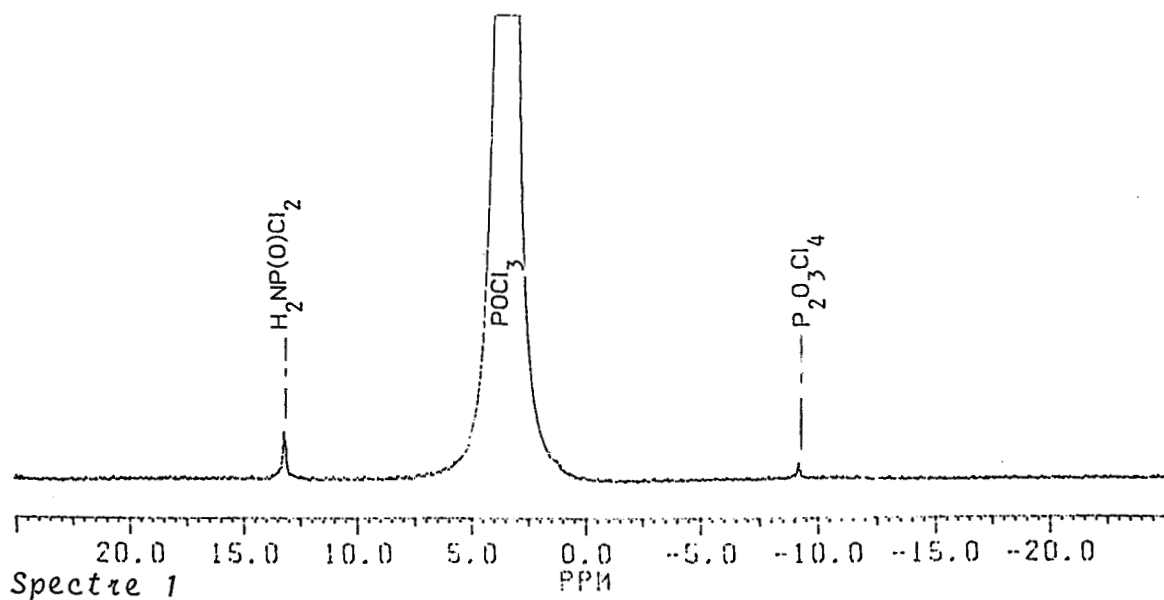
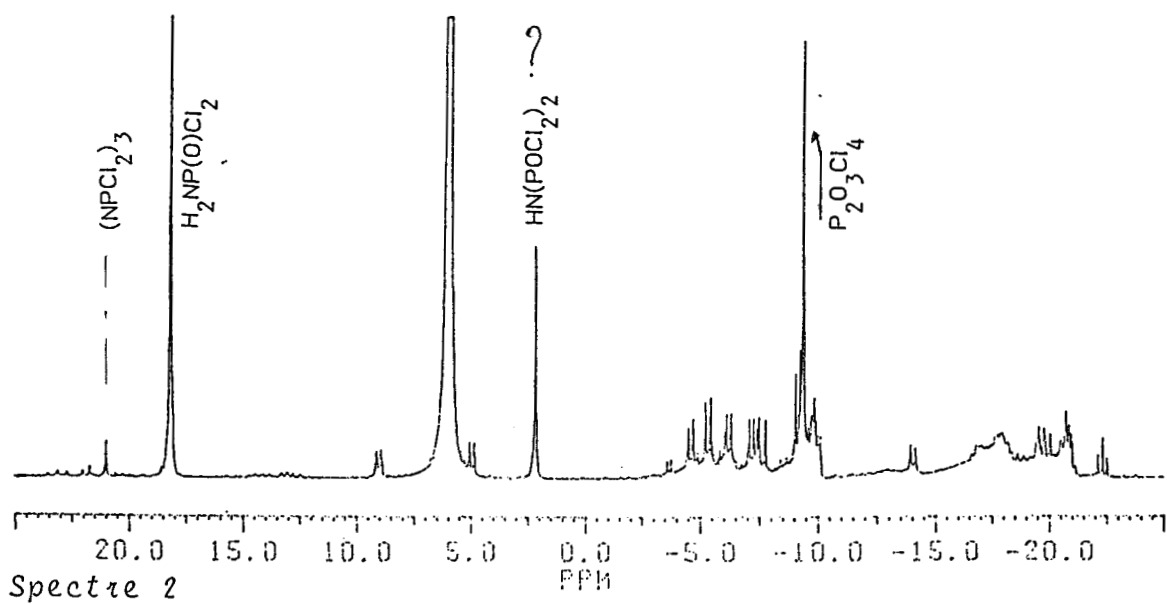
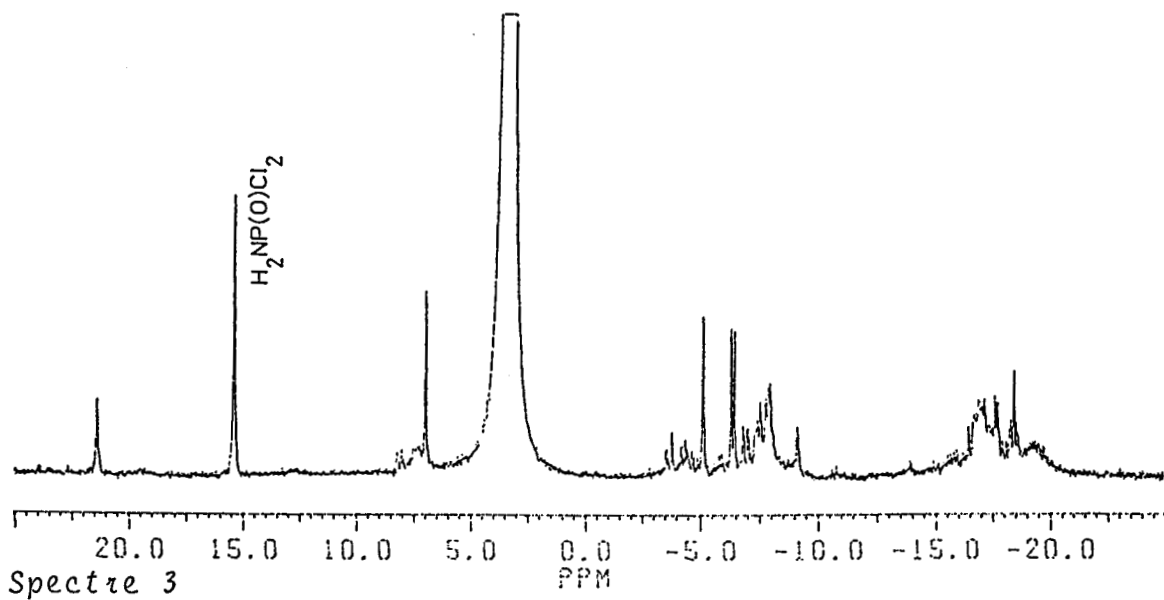


FIG.28 : $\text{POCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ à 100°C ($\text{POCl}_3/\text{NH}_4\text{Cl} = 1$)

singulets situés à $\delta = -5,4$ ppm et à $\delta = -9$ ppm ($P_2O_3Cl_4$). Deux massifs centrés sur $\delta = -12$ ppm et sur $\delta = -17$ ppm sont également visibles (spectre 2, figure 29).

Si on concentre la solution préalablement filtrée, le spectre RMN du résidu devient très complexe : on identifie néanmoins la série des produits condensés de $P_2O_3Cl_4$, $Cl_2(O)POH$? ($\delta = 8,5$ ppm) ainsi que les multiplets correspondant au polymère $-(NHP(O)Cl)_n-$ ($-10 < \delta < -20$ ppm) (figure 30).

3) Interprétation générale

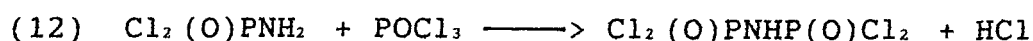
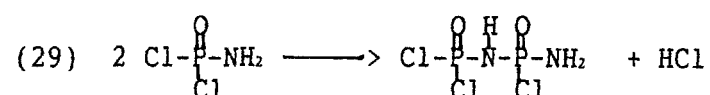
En reprenant en partie l'interprétation proposée par De Jaeger et Taylor, on propose les mécanismes suivants :

- dans tous les cas, la première réaction qui a lieu est la suivante:



$Cl_2(O)PNH_2$ étant caractérisé par un singulet situé entre $\delta = +13$ et $+18$ ppm selon sa concentration dans le milieu. On peut, en effet, comparer son comportement dans $POCl_3$ à celui de $Cl_2(O)POH$ et supposer qu'il existe sous forme associée avec l'Oxychlorure de Phosphore.

- la seconde étape peut consister en la condensation de $Cl_2(O)PNH_2$ et en la formation de $HN(POCl_2)_2$ selon:



Il faut cependant signaler que $HN(POCl_2)_2$ est difficilement identifiable sur les spectres RMN du ^{31}P puisque son signal peut être masqué par celui de $POCl_3$ ou se déplacer selon la composition du milieu.

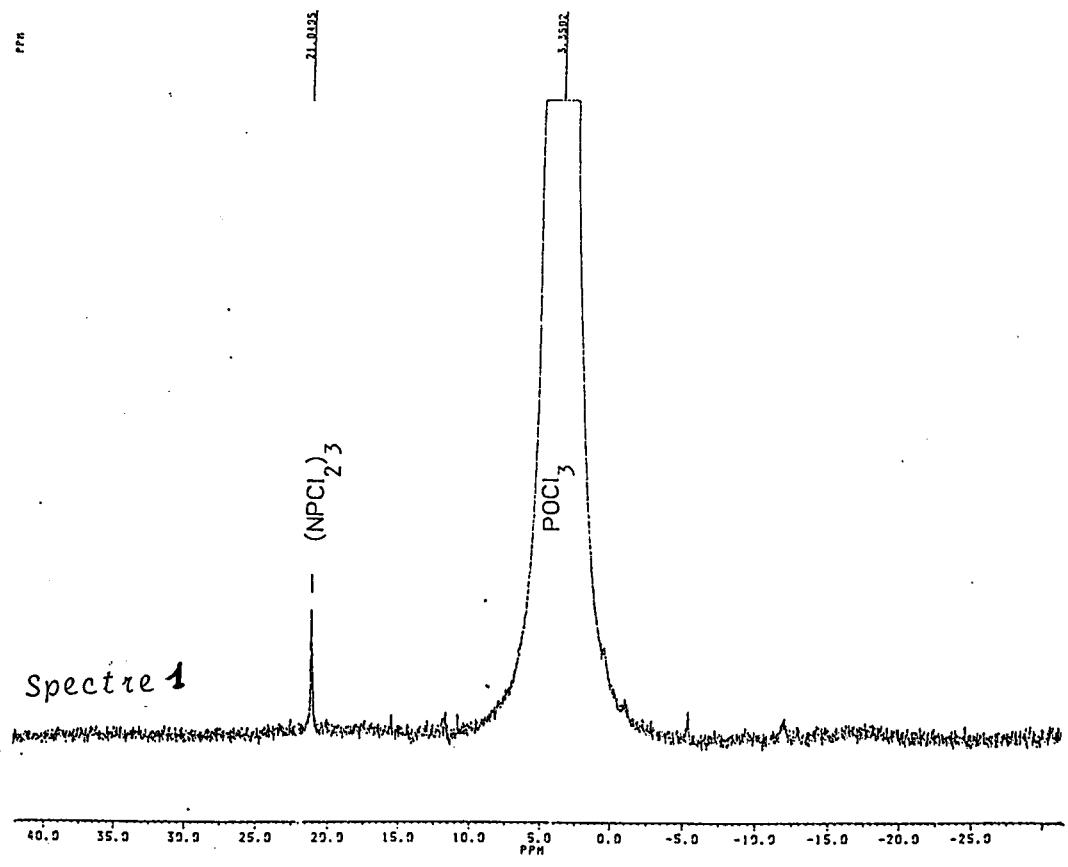
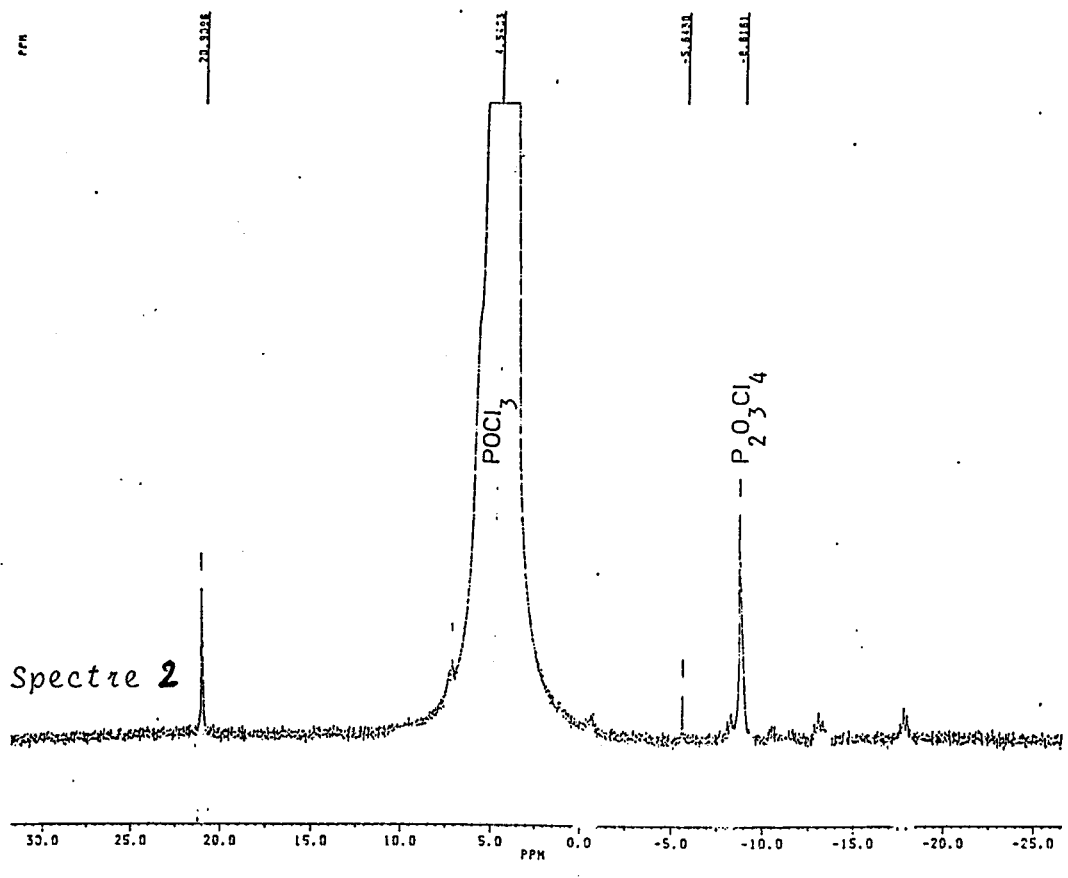


FIG.29 : POCl₃ + NH₄Cl à 100°C (POCl₃/NH₄Cl = 3)

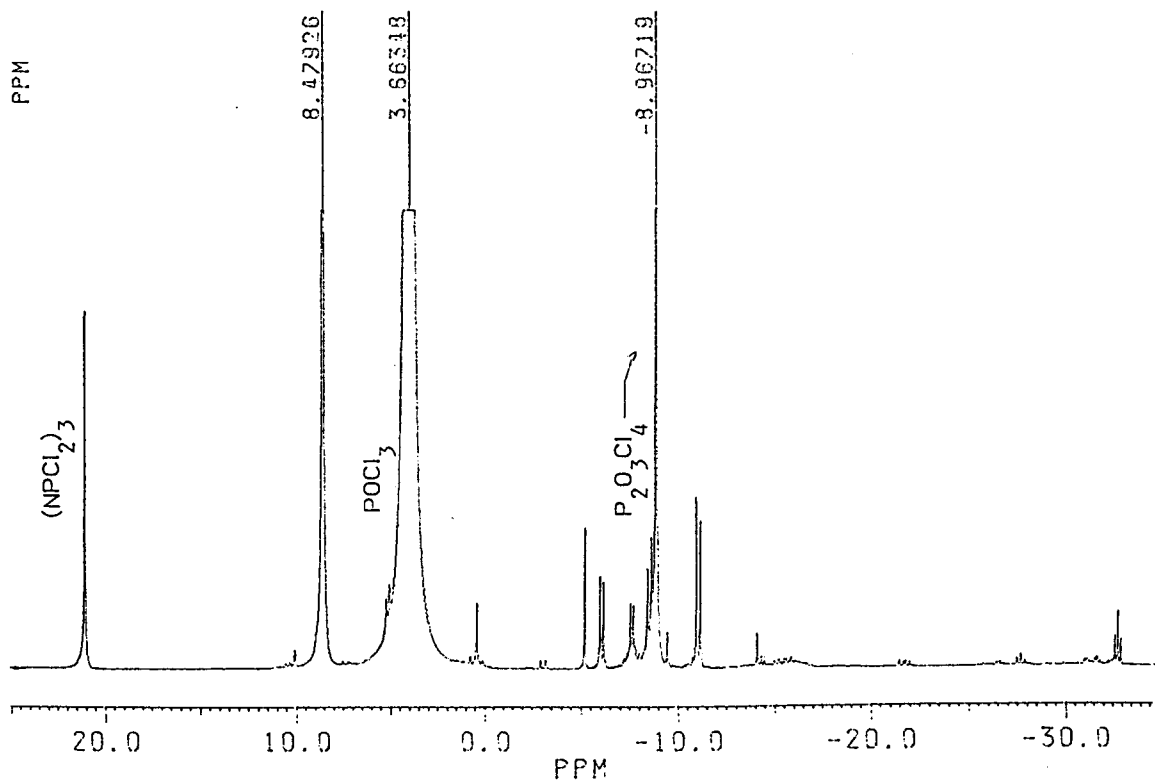
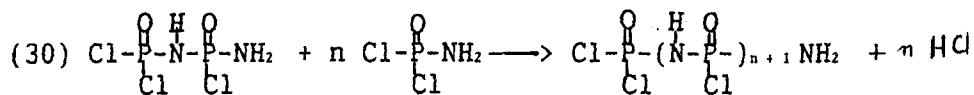
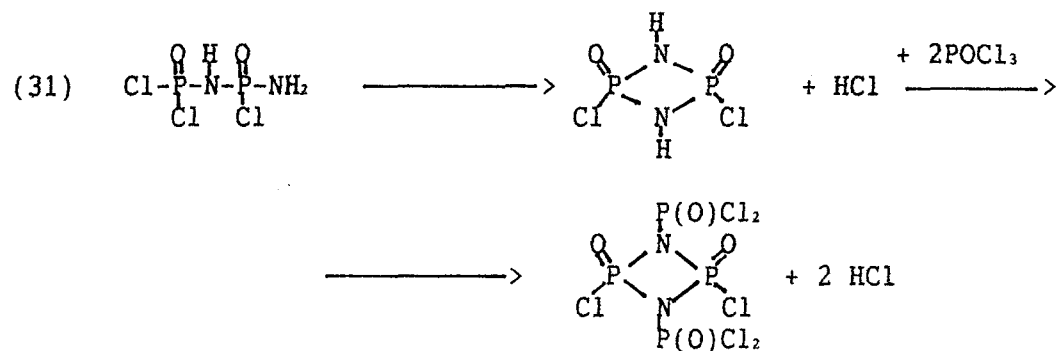


FIG.30 : $POCl_3 + NH_4Cl$ (résidu de distillation)

$\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNHP}(\text{O})\text{ClNH}_2$ quant à lui n'est pas stable: si le milieu est peu dilué ($r \leq 3$), il se polycondense pour donner le polymère $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}(\text{NHP}(\text{O})\text{Cl})_n\text{NH}_2$ (massif situé entre $\delta = -10$ et -20 ppm) selon:



Si le milieu est dilué ($r > 3$), sa réaction de cyclisation sera favorisée selon:



On ne reprend pas ici le mécanisme (27) car lors de l'étude de la réaction entre POCl_3 et $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$, on n'a pas mis en évidence la formation du composé (III).

- la troisième étape suit rapidement la formation de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$. $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ apparaît en effet très vite sur les spectres RMN et sa présence ne peut s'expliquer que par les réactions (13) et (14). Si le milieu est concentré en NH_4Cl , P_2NOCl_5 réagit immédiatement avec ce dernier selon (22) pour donner $\text{Cl}_2\text{NH}_2\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$. Les composés cycliques $(\text{NPCl}_2)_n$ se forment alors soit selon les mécanismes décrits par De Jaeger et Taylor, soit par les réactions décrites dans le paragraphe précédent, (23), (24) et (25) suivies de la cyclisation des oligomères (celle-ci étant favorisée dans un milieu dilué).

Conclusion générale :

Parmi les produits qui se forment lors de la distillation d'un monomère contenant entre autres les impuretés POCl_3 et NH_4Cl (voir chapitre I-6), seuls le Chlorure de Pyrophosphoryle et le

trimère cyclique $(\text{NPOCl}_2)_3$, ont été caractérisés dans le produit distillé (le signal du Chlorure d'Ammonium est absent sur le spectre RMN ^1H).

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une nouvelle série de réactions menant à $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ ainsi qu'aux oligomères de P_2NOCl_5 (ces derniers entraînant une baisse de rendement lors de la distillation).

Ces résultats nous permettent de supposer que le Chlorure d'Ammonium NH_4Cl peut jouer le rôle de catalyseur pour la polycondensation de P_2NOCl_5 (formation de (II) et de (I) au cours de leur réaction). Sa présence à l'état de traces dans le monomère distillé étant possible (sa température de sublimation est de 340°C), il nous a paru intéressant d'étudier son influence sur la polycondensation.

REFERENCES

- 1 : G.BULLOCH et R.KEAT, *Inorganica Chimica Acta*, 33 (1979), 245
- 2 : E.F.MORAN, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 30 (1968), 1405
- 3 : W.E.MORGAN, T.GLONEK et J.R.VAN WAZER, *Inorg.Chem.*, 13,
8 (1974), 1832
- 4 : R.DE JAEGER et D.R.TAYLOR, *J.Chem.Soc.*(1980), 851
- 5 : L.MEZNIK, *Scripta Fac.Sci.Natur.UJEP BRUNENSIS, CHEMIA* 1,
9 (1979), 19

CHAPITRE II.5

ETUDE DES DERIVES SOUFRES

LES IMPURETES SOUFREES

Nous avons vu dans le chapitre I.1 que deux espèces soufrées intervenaient au cours de la synthèse du monomère: SO_2 qui réagit avec $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ pour former P_2NOCl_5 et SOCl_2 , produit secondaire de cette réaction.

Or, nous avons constaté que si l'introduction du SO_2 était trop rapide (ce qui entraînait une augmentation de la température), une coloration jaune apparaissait dans le mélange réactionnel. En maintenant la température au dessous de 30°C , cette coloration n'apparaissait pas mais le monomère distillé avait tendance à brunir au cours du stockage.

Ces observations nous ont donc conduits à essayer de mettre en évidence la présence d'impuretés soufrées et d'expliquer par quelles réactions elles pouvaient être générées.

Remarque:

Il est à noter que cette étude ne constitue qu'une simple présentation des quelques résultats obtenus. En effet, nous n'avons trouvé que très peu de travaux décrits dans la littérature pouvant se rapporter à notre problème. De plus, les impuretés soufrées existant toujours à l'état de traces, il a été très difficile de les caractériser avec précision (la RMN du Soufre n'étant pas une technique suffisamment performante).

I MISE EN EVIDENCE

Seule la spectrométrie d'émission atomique (torche à plasma ARL 3510) nous a permis de mettre en évidence la présence de soufre dans le monomère.

L'analyse a été réalisée sur des échantillons (de masse identique) prélevés au cours d'une distillation de P_2NOCl_5 (3 correspondant aux fractions de têtes, 2 au coeur), sur le produit brut ou sur le résidu.

Les résultats sont présentés dans le tableau [8]

Echantillon	Quantité de soufre caractérisé (ppm)
1	5,24
2 têtes	2,08
3	0,45
4	0,81
5 coeur	0,65
6 brut	3,07
7 résidu	2,07

Tableau [8]

Ils montrent que des impuretés soufrées sont présentes dans le produit brut et que la distillation ne permet pas de les éliminer complètement : on les retrouve essentiellement dans les têtes mais elles doivent, soit être de nature très complexe, soit évoluer dans le bouilleur, puisqu'on les caractérise encore dans le résidu.

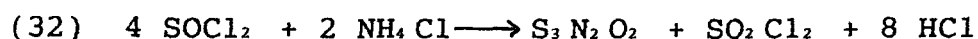
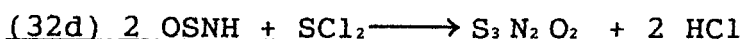
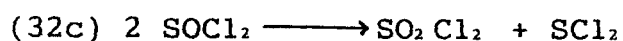
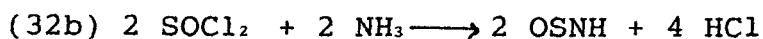
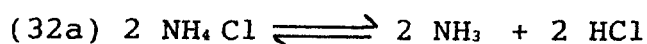
II REACTIONS POUVANT GENERER DES IMPURETES SOUFREES

1) Réactions entre SOCl_2 et NH_4Cl

Il s'agit dans notre cas de NH_4Cl résiduel puisque le Chlorure de Thionyle n'intervient qu'au cours de la deuxième étape de la synthèse de P_2NOCl_5 .

Cette dernière réaction a été étudiée par Becke-Goehring et Coll¹. Elle est très lente, puisque si l'on porte un mélange SOCl_2 , NH_4Cl ($\text{SOCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl} = 2$) à la température de reflux du SOCl_2 (78°C), seulement 20% de ce dernier a réagi au bout de 9 jours pour former le composé $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$ dont les premières traces n'apparaissent qu'au bout de 3 jours.

L'auteur explique la réaction en faisant intervenir un mécanisme reposant sur la formation transitoire de OSNH (le Thionylimide) selon:



Nous avons répété cette expérience avec des rapports $\text{SOCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl} \approx 6$ à des températures comprises entre 30 et 78°C (tout ceci afin de se rapprocher des conditions de la synthèse du monomère).

On constate que le milieu se colore en jaune à 78°C au bout de 30 minutes, la coloration s'intensifiant ensuite.

Après un jour de réaction, le mélange est filtré pour éliminer le Chlorure d'Ammonium n'ayant pas réagi.

Le filtrat est ensuite évaporé sous pression réduite. Par Spectrométrie I.R, on ne met en évidence dans la phase éliminée que SOCl_2 . Le solide résiduel (en très faible quantité) est de couleur brune. Son spectre I.R est tout à fait comparable à celui qu' a obtenu Becke-Goehring pour le polymère $(\text{OSNH})_x$ ² ou le tétramère cyclique $[\text{OSNH}]_4$ ³ (figures 31a et 31b). De plus, la coloration du solide est en accord avec celle de ces deux composés. Ils se forment par polymérisation dès la température ambiante du monomère OSNH^4 .

Remarque:

Si la même expérience est réalisée en présence de POCl_3 , la coloration apparaît après seulement 5 mn de réaction. On ne note toutefois pas de différence dans les spectres I.R de différentes phases.

2) Réaction entre SO_2 et NH_4Cl

Dans la littérature, seule est décrite la réaction entre SO_2 et NH_3 à basse température⁵ (phases solides).

L'étude des résultats présentés nous a permis de supposer qu'une telle réaction ne peut pas avoir lieu dans notre cas, car le produit généré n'est pas stable; $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ se transforme en effet vers -50°C en NH_3SO_2 qui disparaît, quant à lui à -20°C.

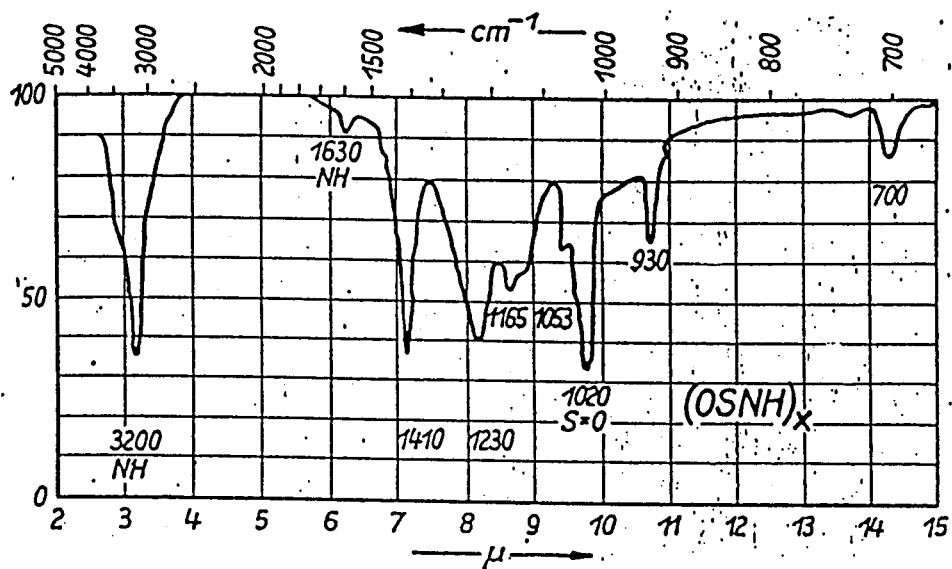


FIG.31b : Spectre I.R du polymère $(\text{OSNH})_x$

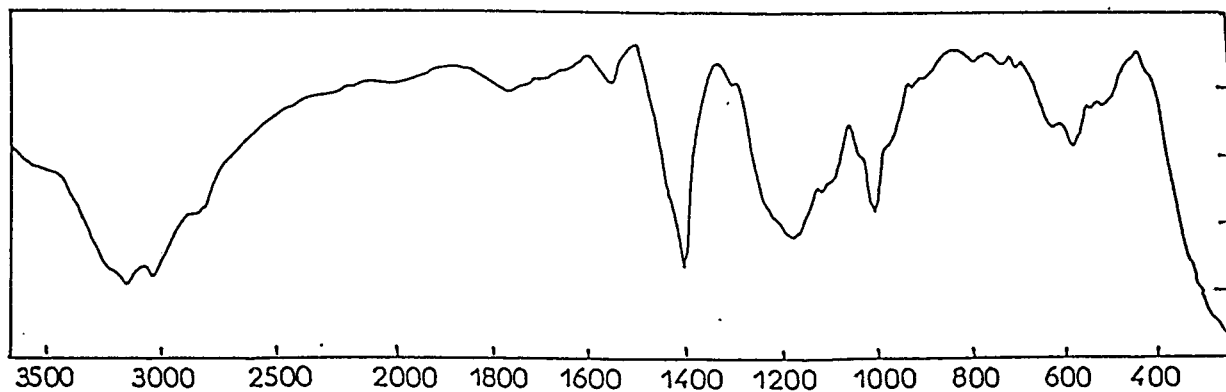


FIG.31a : Spectre I.R du produit de la réaction entre SOCl_2 et NH_4Cl (phase solide)

Conclusion:

Ces résultats nous permettent de conclure que des réactions parasites générant des espèces soufrées ont effectivement lieu au cours de la deuxième étape de la synthèse du monomère, et parmi celles-ci, la réaction entre SOCl_2 et NH_4Cl . Le fait de maintenir la température au dessous de 30°C lors de la synthèse du monomère permet d'éviter ou de freiner ces réactions.

REFERENCES

- 1 : M.BECKE-GOEHRING et G.MAGIN, Z.anorg.allg.Chemie, 340 (1965) 126
- 2 : M.BECKE-GOEHRING, R.SCHWARZ et W.SPIESS, Z.anorg.allg.Chemie, 293 (1958), 294
- 3 : E.FLUCK et M.BECKE-GOEHRING, Z.anorg.allg.Chemie, 292 (1957) 229
- 4 : P.SCHENK, Z.anorg.allg.Chemie, 248 (1941), 297
- 5 : I.C.HISATSUNE et J.HEICKLEN, Can.J.Chem., 53 (1975), 2646

CHAPITRE I.6

ETUDE DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE

PCl_5

LE PENTACHLORURE DE PHOSPHORE, PCl_5

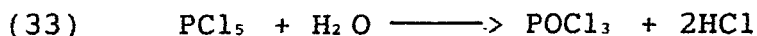
Le signal du PCl_5 ne nous est apparu sur aucun spectre RMN du ^{31}P des différentes fractions de distillation du monomère. Il ne doit, par conséquent pas être considéré comme une impureté de P_2NOCl_5 . Cependant, on sait qu'il intervient au cours de la synthèse de ce dernier et qu'il est l'un des premiers réactifs introduits dans le réacteur. Il était donc intéressant d'étudier le rôle qu'il pouvait jouer tout au long de la synthèse du monomère. Une étude bibliographique nous alors laissé supposer qu'il pouvait le "purifier", puisqu'il réagissait avec la plupart des impuretés mises en évidence pour former des produits tels que P_2NOCl_5 , ses oligomères ou ceux de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ou encore POCl_3 . Cette étude a donc pour but de vérifier cette hypothèse.

I GENERALITES

Le pentachlorure de phosphore, PCl_5 , est une substance cristalline blanche, à température ambiante. Il fond à 160°C en tube scellé mais se sublime avant son point de fusion à pression atmosphérique ¹.

Il existe sous forme PCl_5 dans les solvants polaires ou non polaires ¹, alors que les espèces ioniques $[\text{PCl}_4]^+$, $[\text{PCl}_6]^-$ prédominent à l'état solide.

En RMN du ^{31}P , il est caractérisé en solution dans CS_2 , par un singulet situé à $\delta = -80$ ppm ² et à l'état solide par 2 singulets à $\delta = +96$ et $\delta = -305$ ppm. Il s'hydrolyse facilement à l'air en formant POCl_3 selon:



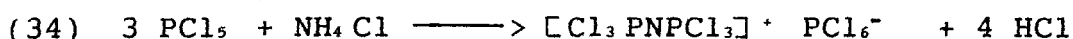
Lors de la synthèse de P_2NOCl_5 , il est préparé dans le réacteur à partir de chlore et de PCl_3 , dans POCl_3 . Le chlore est introduit sous pression d'azote en quantité stoechiométrique par rapport à PCl_3 ; la réaction est rapide et très exothermique.

II REACTIONS AVEC LES IMPURETES DE P₂NOCl₅

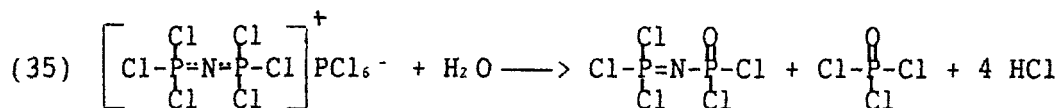
1) Réaction avec NH₄Cl (ou NH₃)

Elle fait partie des réactions fondamentales de la chimie des chlorophosphazènes. Elle est, en effet, à la base de la synthèse des cyclophosphazènes, des polydichlorophosphazènes et de leurs oligomères. Elle conduit aux sels de type [Cl₃P(NPCl₂)_nPCl₃]⁺PCl₆⁻ et aux chlorophosphazènes cycliques.

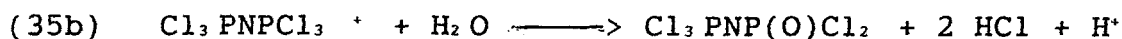
La première étape de la réaction (reprise dans le procédé Seglin pour la synthèse de P₂NOCl₅), mène à P₃NCl_{1,2} ([Cl₃PNPCl₃]⁺PCl₆⁻) selon :



Elle est réalisée dans le tétrachloroéthane symétrique à une température comprise entre 80 et 140°C. Le sel, P₃NCl_{1,2}, cristallise sous la forme d'aiguilles jaunes dont la température de fusion se situe entre 310 et 315°C. Ce composé est extrêmement hygroscopique, sa réaction d'hydrolyse³ conduisant à la formation de P₂NOCl₅ et POCl₃ selon :



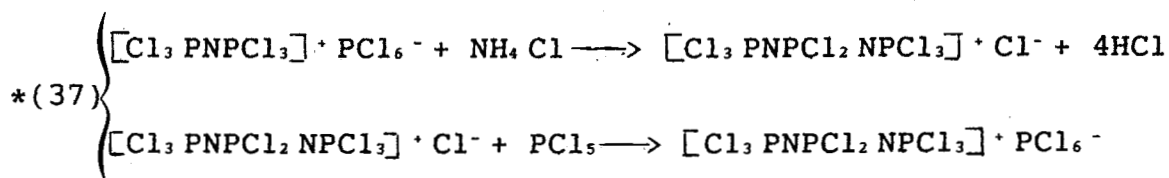
(35) est le résultat de deux réactions:



(35a) étant l'étape la plus rapide puisque PCl₆⁻ disparaît plus rapidement que P₂NCl₆⁺.

Le spectre RMN ³¹P de P₃NCl_{1,2} présente 2 singulets à δ=+21,6 ppm (P₂NCl₆⁺) et δ=-297 ppm (PCl₆⁻) d'intégration 2:1⁴. P₃NCl_{1,2} peut également être synthétisé à partir de P₂NOCl₅ et PCl₅ à 130°C (réaction 36). Son rôle au cours de la polycondensation de P₂NOCl₅ sera donc étudié dans le chapitre 5 de la deuxième partie.

La seconde étape de la réaction entre PCl_5 et NH_4Cl mène aux oligomères de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ selon :



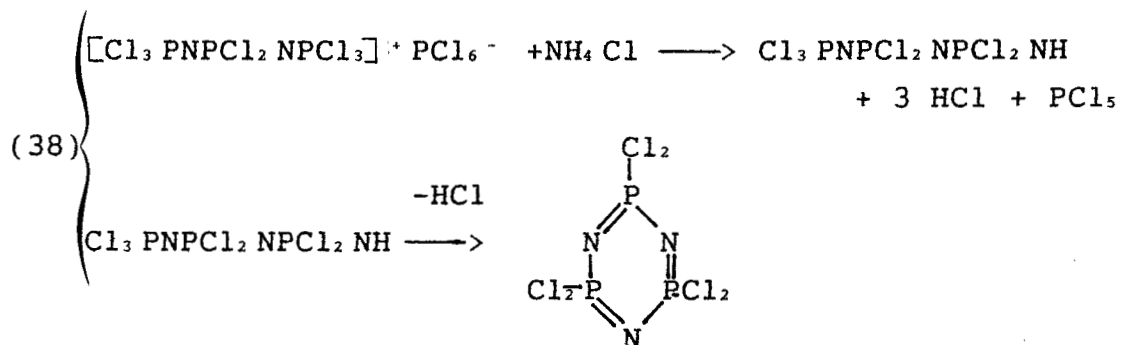
Le spectre en RMN du ^{31}P d'un tel composé montre 3 groupes de signaux :

- un doublet situé à $\delta = +14,4$ ppm, caractéristique des extrémités Cl_3P
- un triplet centré sur $\delta = -9,3$ ppm, correspondant au motif central NPCl_2
- le singulet situé à $\delta = -297$ ppm représentatif de l'anion PCl_6^-

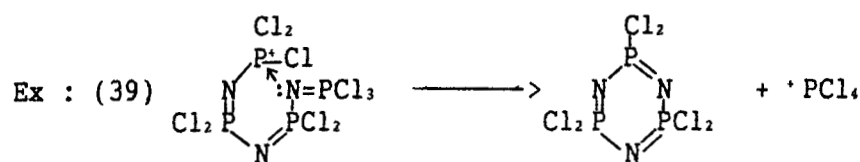
* Les termes supérieurs se forment suivant le même processus.

* $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ se condense avec départ de PCl_5 dès 180°C pour former le dimère $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$, l'obtention des polymères linéaires de type $[\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_n\text{PCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$ nécessitant une température supérieure à 300°C .

La formation des chlorophosphazènes cycliques est favorisée par l'utilisation d'un excès de NH_4Cl et par la dilution du milieu. En effet, la cyclisation d'une chaîne est possible si un groupe terminal NH est présent; une telle situation a lieu chaque fois qu'un complexe anion-cation réagit avec NH_3 ou NH_4Cl :



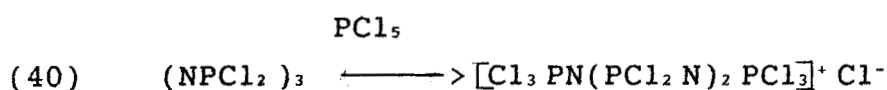
Un autre mécanisme a été proposé par Udy et Emsley ⁵, qui consiste en la formation des termes cycliques $(\text{NPCl}_2)_n$ à partir de leur homologue linéaire $[\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_{n-2}\text{NPCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ avec production de PCl_5 :



Les déplacements chimiques des signaux (RMN du ^{31}P) correspondant aux espèces cycliques $(\text{NPCl}_2)_n$ avec $3 \leq n \leq 6$ sont présentés en annexe 1.

2) Réaction des chlorocyclophosphazènes avec PCl_5

PCl_5 réagit avec $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3$ ou 4) pour former des phosphazènes linéaires ; par exemple, avec $(\text{NPCl}_2)_3$, la réaction s'écrit :



avec $1 < \frac{[(\text{NPCl}_2)_3]}{[\text{PCl}_5]} < 1,9$ et un temps de réaction de 11h ⁵.

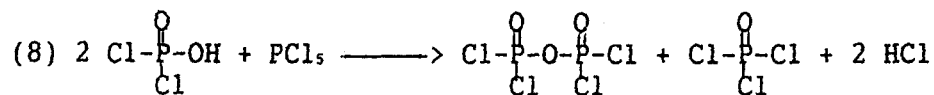
L'homologue supérieur est obtenu au bout de 100h. Si le rapport molaire est égal à 5, on forme des polymères linéaires d'ordre supérieur, qui polymérisent à une température supérieure à 300°C .

La réaction entre PCl_5 et NH_4Cl est donc très complexe et les paramètres tels que le rapport molaire, la température, la durée de la réaction et choix du solvant jouent un rôle très important.

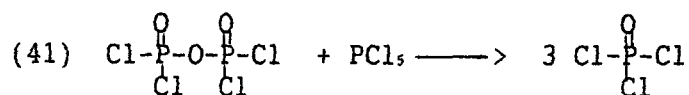
3) Réaction avec les autres impuretés étudiées

a) Réactions avec $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ et $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$

Elles ont déjà été mentionnées dans le chapitre[2; on peut rappeler cependant que PCl_5 réagit avec $\text{Cl}_2(\text{O})\text{POH}$ dès la température ambiante selon (8).

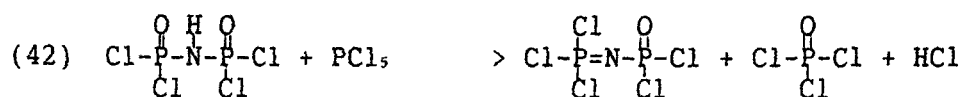


Le rendement n'atteint pas 100% car PCl_5 réagit également avec $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ selon :



b) Réaction avec $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$

Elle a été étudiée par Riesel⁶. Elle se déroule à la température ambiante selon :



Conclusion :

PCl_5 réagit à basse température avec les principales impuretés générées au cours de la synthèse de P_2NOCl_5 . Par contre, à plus haute température, il formera une nouvelle impureté $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ dont le rôle au cours de la polycondensation sera étudié parallèlement à celui de PCl_5 .

On a vu que $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ peut distiller en même temps que P_2NOCl_5 et qu'il peut être synthétisé à partir de plusieurs impuretés différentes. Il apparaît donc intéressant de faire disparaître ces dernières avant la distillation du monomère afin d'inhiber les réactions telles que (6), (11), (12), (13), (14) etc..., ceci en ajoutant du PCl_5 dans le réacteur.

III ETUDE DU ROLE DE PCl_5 LORS DE LA DISTILLATION DU MONOME-

RE

Le monomère, P_2NOCl_5 , utilisé pour cette étude provient du pilote de Lacq; cependant, son degré de pureté est tel qu'il nous a semblé préférable de le "souiller", en y ajoutant un certain nombre d'impuretés comme $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, POCl_3 hydrolysé, $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ et NH_4Cl (1,2% molaire pour ce dernier).

Une masse de 2762,2 g de ce monomère est partagée entre 2 réacteurs R_1 (1135,4g) et R_2 (1024,4g). On ajoute 5% (%molaire) de PCl_5 dans R_2 que l'on porte à 100°C pendant 1h. Les contenus des 2 réacteurs sont ensuite distillés dans les mêmes conditions: vide de 0,34 Torr, température de bain = 138°C , température au sein des réacteurs = 121°C . Les têtes (10% en masse du brut) et les coeurs passent avec un taux de reflux de 5 et de 1. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau [9].

	R ₁ (1135,4 g)			R ₂ (1124,13 g)		
Echts	masse (g)	avancement distillation (%)	remarques	masse (g)	avancement distillation	remarques
m ₁ T E	12,5	1,1	.P _{é b} = 64 à 102°C .RMN	11,5	1,02	.P _{é b} = 76°C .RMN
m ₂ T E	82,7		P _{é b} = 102°C	67,5		.P _{é b} = 80°C PCl ₅ /réfrigérent
m ₃ S	10,3	9,29	.têtes = 105,5 g .RMN	11,1	8,01	.têtes = 90,1 g .RMN
m ₄ C	288,7		P _{é b} = 99°C	205,7		P _{é b} = 85°C
m ₅ O	19,4	32	.P _{é b} = 93°C .RMN	20,2	28,11	RMN
m ₆ E	217			592,6		
m ₇ E	13,3	52,3	RMN			
m ₈ U	261,2		P _{é b} = 95°C			
m ₉ R	19,2	77	.coeur = 768,8 g .RMN	49,3	85,21	.coeur = 867,8 g .RMN
pièges	41,3: 3,63%		.jaune foncé .RMN	28 2,49%		.jaune pâle .RMN
réacteur	159,6 14%		.marron .RMN	127,3 11,3%		.verdâtre .RMN
perte colonne+ volatils	60,2: 5,3%			10,9: 0,93%		

Tableau [9]

Remarques :

- les pourcentages de la deuxième distillation sont calculés en ajoutant les pertes de la première distillation à la masse initiale du brut, puisque les 2 distillations ont été faites l'une à la suite de l'autre, sans lavage intermédiaire de la colonne.

- la température inscrite dans le tableau est celle mesurée en haut de la colonne.

- PCl_5 cristallise dans les tuyaux à vide et dans le piège à azote liquide.

L'analyse des spectres RMN, représentés sur les figures (32) et (33), permet le calcul des espèces présentes en utilisant le calcul suivant :

$$\% \text{ de l'espèce } i = \frac{I_i}{n_i} \times \frac{1}{\sum_i n_i I_i} \times 100$$

avec I_i = intégration du signal le plus distinct de l'espèce i

n_i = nombre de phosphore le représentant.

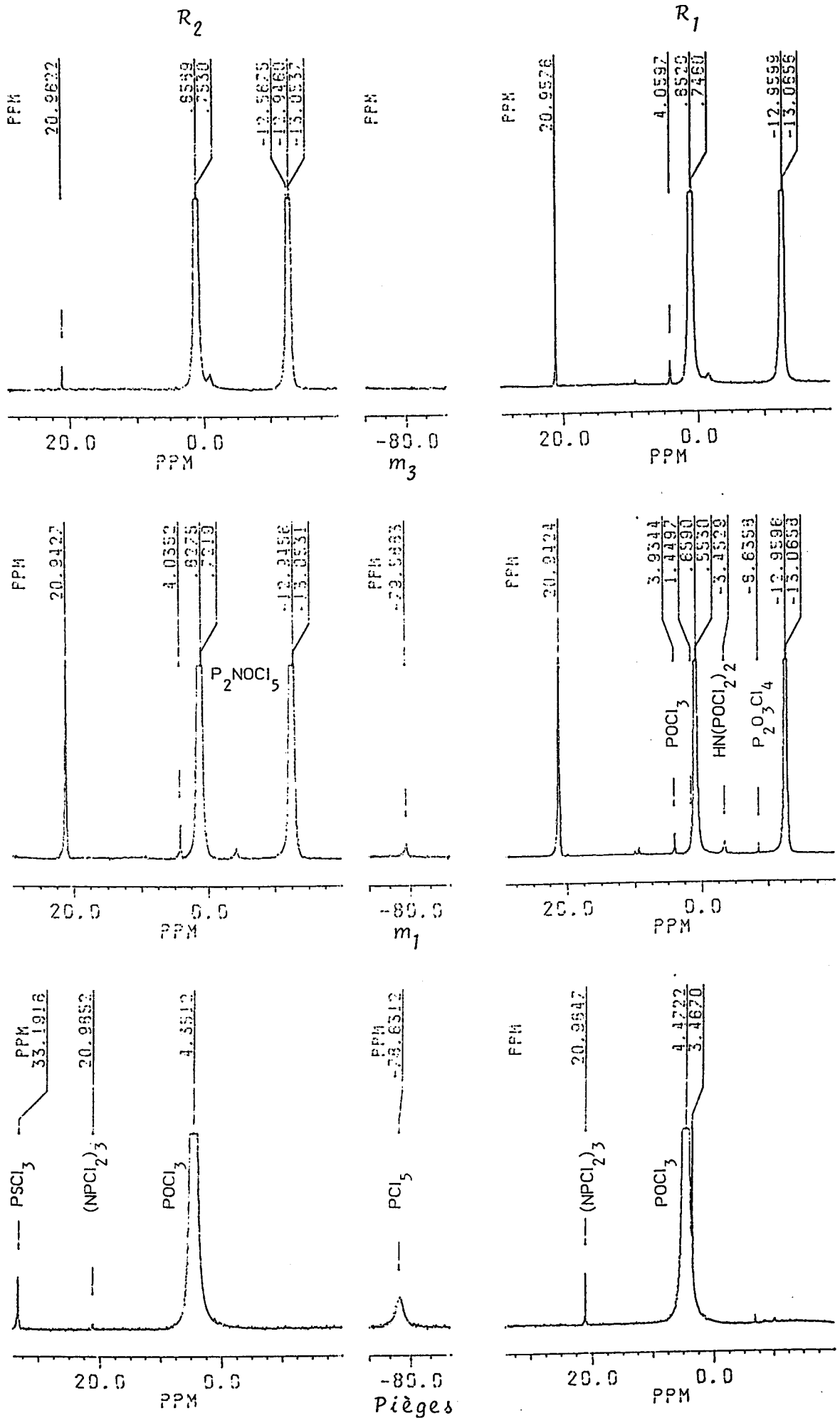


FIG. 32

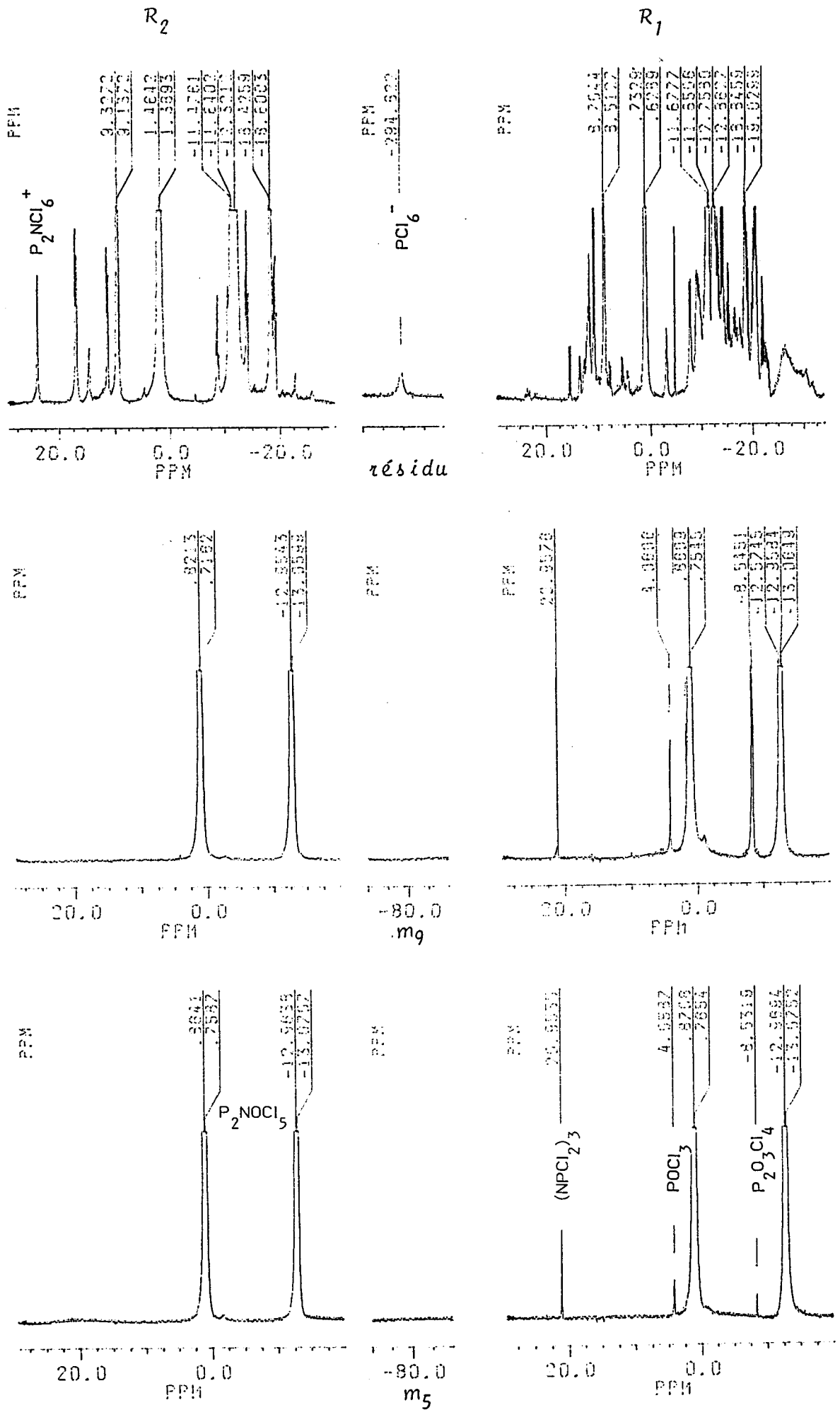


FIG. 33

Les résultats sont regroupés dans le tableau [10]:

Espèces	% dans m1		% dans m3		% dans m5		% dans m7		% dans m9		% dans pièges		% dans bouilleur	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R1	R2	R1	R2	R1	R2	
$(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)_3$	6,93	1,87	0,32	0,1	0,21	0	0,1	0,72	0	0,065	0	0	0	
P_2NOCl_5	92,51	97,08	99,16	99,90	99,38	100	99,21	95,56	99,86	0	0	51,1	80,5	
$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	0,034	0	0	0	0,017	0	0,28	3,18	0	0	0	0		
POCl_3	0,51	0	0,52	0	0,47	0	0,39	1,3	0,14	99,94	97,89	0	0	
PCl_5	0	0,48	0	0	0	0	0	0	0	0	1,58	0	0	
$\text{P}_3\text{NCl}_{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,92	
Oligomères	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	42,89	16,90	
PSCl_3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,32	0	0	
Dimère de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,69	

Tableau [10]

L'analyse de ces résultats nous permet de faire les remarques suivantes :

- la distillation ne se révèle pas être une méthode de purification satisfaisante, si le monomère contient les impuretés étudiées. On remarque, en effet, que les réactions parasites qu'elles peuvent engendrer se produisent tout au long de la distillation et que les coeurs contiennent une quantité croissante de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (ce qui prouve que celui-ci se forme au sein du bouilleur). Par contre , les premiers produits de réaction entre NH_4Cl et P_2NOCl_5 ne se retrouvent ni dans les distillats ni dans le bouilleur. Ceux-ci ne distillent donc pas et réagissent complètement selon les réactions décrites dans le chapitre[4, pour former les oligomères de P_2NOCl_5 . La proportion de ceux-ci atteint d'ailleurs 43%.

- Les spectres des distillats obtenus en présence de PCl_5 montrent que celui-ci élimine complètement $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$. Les pourcentages de trimère cyclique étant beaucoup moins élevés que dans

l'étude précédente, on peut affirmer que PCl_5 inhibe également les réactions parasites conduisant à la formation du dimère et du trimère linéaire de P_2NOCl_5 . De plus, on sait que PCl_5 réagit sur les espèces cycliques $(\text{NPCl}_2)_n$ selon (40). Ainsi, le bouilleur de distillation R2 ne contient que 16,9% d'oligomères de P_2NOCl_5 , 0,92% de $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ et 1,7% du dimère de celui-ci. On remarque que PCl_5 n'est caractérisé que dans les premières têtes de distillation, mais on le retrouve essentiellement dans le piège et tuyaux à vide (quantités non évaluées). Cependant, la présence de $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ et de son dimère prouve que PCl_5 a éliminé les impuretés avant d'être distillé puisque les réactions (36) et (37) se font à une température plus élevée (supérieure à 130°C) que les réactions entre PCl_5 et les impuretés. Enfin, on observe la présence de PSCl_3 dans les pièges, ce qui n'est pas le cas pour le témoin. On peut donc supposer que PCl_5 réagit avec les impuretés soufrées, ce qui expliquerait la différence de coloration entre les produits volatils, condensés dans les pièges à azote liquide.

Conclusion :

L'ajout de PCl_5 dans le bouilleur d'une distillation de P_2NOCl_5 garantit :

- l'obtention d'un monomère exempt d'impuretés phosphorées
- un rendement final maximum
- l'absence de coloration au stockage (élimination des impuretés soufrées).

REFERENCES

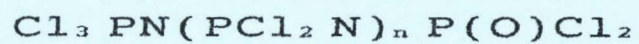
- 1 : M.BECKE-GOEHRING, Nitrogen-Phosphorus Polymers, Technical Report AFML-TR-64-417, part III (1970)
- 2 : Anorg.allg.Chemie in Einzeldarstellung, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer Verlag, 5, 256 (1963)
- 3 : M.HELOUI, T.ABOU CHAKRA, R.DEJAEGER et J.HEUBEL, Revue de chimie minérale (1983), 5

- 4 : E.F.MORAN, J.Inorg.Nucl.Chem., 30 (1968), 1405
- 5 : J.EMSLEY et P.B.UDY, J.Chem.Soc.(A) (1970), 3025
- 6 : L.RIESEL, M.MAUCK et E.HERRMANN, Z.anorg.allg.Chem., 405 (1974), 109

PARTIE II

CHAPITRE II.1

SYNTHESE DU POLYDICHLOROPHOSPHAZENE



LA POLYCONDENSATION DE P_2NOCl_5

I DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

La polycondensation de P_2NOCl_5 s'effectue en 2 parties :

- en masse, à une température comprise entre 240°C et 280°C. Au cours de cette étape, on peut suivre la vitesse de la réaction par pesées régulières du $POCl_3$ recueilli.

- en solution dans le Trichlorodiphényl (TCDP), quand le milieu est trop visqueux et que $POCl_3$ ne se dégage plus. Des échantillons peuvent être prélevés afin de mesurer la viscosité intrinsèque du polycondensat.

Le montage expérimental a été conçu afin de satisfaire aux conditions suivantes:

- la température du polycondensat doit être contrôlée avec précision et doit pouvoir atteindre 280°C; le réacteur doit donc être chauffé à l'aide d'une circulation d'huile Silicone 710, provenant d'un bain muni d'une régulation.

- l'agitation doit permettre un brassage complet et régulier du mélange, d'où l'utilisation d'une ancre en verre fixée à un moteur, à partir duquel on peut imposer la vitesse de rotation (généralement 200t/mn).

- le réacteur doit avoir une entrée à partir de laquelle on peut introduire le monomère ainsi que le solvant et effectuer des prises d'échantillons.

- le suivi de la vitesse de polycondensation nécessite une sortie surmontée d'un condenseur d'huile chauffée à une température comprise entre 110 et 150°C, ceci afin d'évacuer puis de recueillir le $POCl_3$ libéré dans une recette. De plus, la partie supérieure du réacteur doit avoir une surface minimale et doit être parfaitement isolée afin de faciliter l'évaporation du $POCl_3$.

- la température doit pouvoir être contrôlée au sein du réacteur.

- pour éviter toute entrée d'humidité, l'appareillage est sous atmosphère d'azote sec.

La figure (34) présente le montage.

II DESCRIPTION DU PROCEDE

1) La polycondensation en masse

a) Opérations préliminaires

Avant d'introduire le monomère distillé, on sèche l'appareillage à 200°C pendant quelques heures sous balayage d'azote. On porte ensuite la température du réacteur à la valeur désirée et on introduit le monomère par l'intermédiaire d'un tube muni d'un robinet en téflon fixé sur l'entrée 1. L'agitation est immédiatement mise en route.

b) Suivi de la vitesse de polycondensation

Le temps "0" correspond à l'introduction du monomère, dont la masse nous permet de calculer celle du POCl_3 à recueillir (x moles de P_2NOCl_5 produisent x moles de POCl_3). Grâce aux pesées du POCl_3 écoulé, on calcule le taux de conversion en %:

$$p = \frac{\text{masse recueillie}}{\text{masse théorique totale}} \cdot 100$$

De façon générale, les courbes $p = f(\text{temps})$ comportent 3 parties (voir figure 35):

- une phase d'induction (a), correspondant à l'amorçage de la polycondensation.

- une partie linéaire (b), caractéristique d'une cinétique d'ordre nul ($p = k_0 t$).

- une partie (c) tendant vers une asymptote horizontale. L'ordre de cette cinétique est 2.

Afin de caractériser la réactivité d'un monomère, on définit le temps t_1 au bout duquel on obtient un taux de conversion de 80% à 280°C¹. Une courbe d'étalonnage expérimentale permet de calculer t_1 à partir d'un temps mesuré à une température quelconque.

2) La polycondensation en solution

a) Introduction du solvant

L'asymptote de la courbe $p=f(t)$ étant atteinte ($p=90$ à 95%), on balaye le réacteur avec de l'azote sec pendant 10 mn afin de récupérer le $POCl_3$ dissous. Puis on ajoute le TCDB distillé. Différentes études menées au Groupe de Recherches de Lacq ont montré que ce solvant, dont la température d'ébullition est comprise entre 335 et 360 °C, présentait une bonne inertie chimique par rapport au polycondensat. La concentration a été optimisée et est définie comme suit:

$$\frac{\text{nombre de moles de } P_2NOCl_5}{\text{masse du solvant (en kg)}} = 4$$

Remarques :

- si on effectue toute la polycondensation en solution, on montre d'une part que les viscosités atteintes sont plus faibles et d'autre part, que la présence de solvant favorise la formation d'oligomères cycliques.

- l'énergie d'activation de la polycondensation en solution a été évaluée entre 25 et 37 Kcal/mole².

b) Mesures des viscosités

L'évolution du polydichlorophosphazène est contrôlée en mesurant la viscosité intrinsèque d'échantillons prélevés périodiquement. Pour chacun d'entre eux, 3 ou 4 solutions de concentration inférieure à $0,01g/ml$ sont préparées dans le tétrahydrofurane stabilisé, stocké sur tamis moléculaire 4Å et dans lequel on a ajouté 1 mole/l de LiBr ainsi que du triméthyl chlorosilane. Le bromure de lithium est destiné à empêcher les agglomérats (dûs à la formation de polyélectrolytes) tandis que le triméthyl chlorosilane élimine les traces d'eau ainsi que les sites protonés.

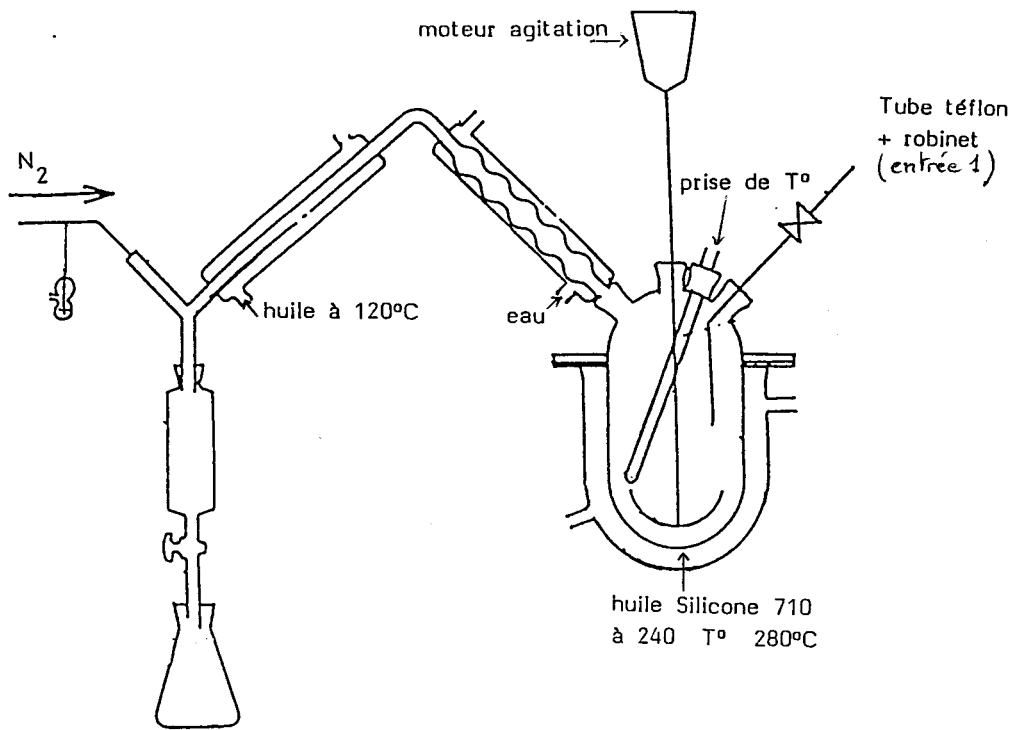


FIG.34 : Montage de la polycondensation de P_2NOCl_5

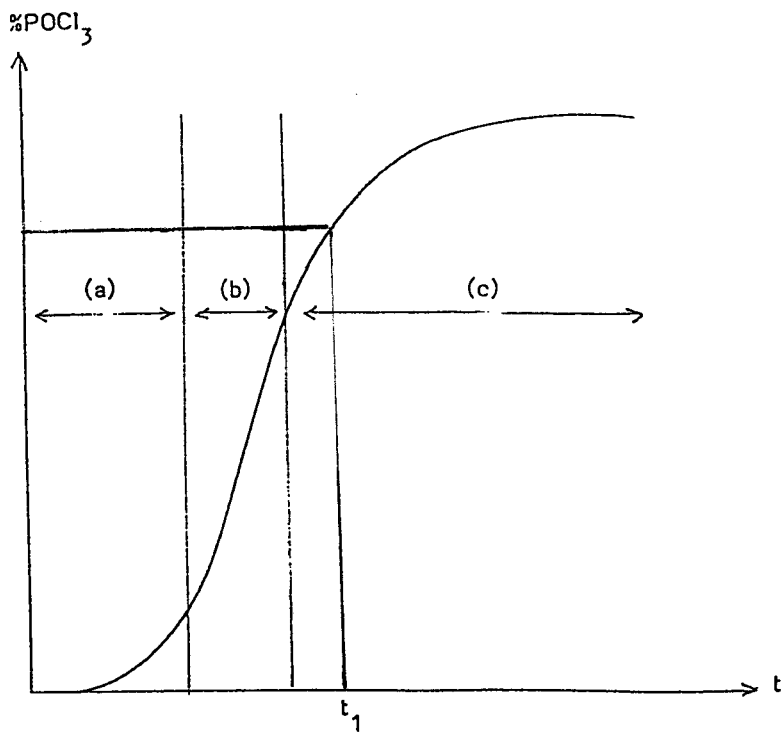


FIG.35 : Courbe $\%POCl_3 = f(t)$ d'une polycondensation de P_2NOCl_5

Le viscosimètre utilisé (AVS 310 Schott) est composé :

- d'un capillaire de type Ubbelohde
- d'un bain thermostaté
- d'un statif de mesure, muni de 2 cellules photoélectriques
- d'un appareil de mesure à partir duquel on peut fixer le nombre et le temps de conditionnement entre chaque mesure. Celles-ci sont enregistrées et stockées automatiquement.

Le solvant et les solutions sont filtrées sur filtre millipore FHL P (0,5 μ m), avant d'être introduites dans le capillaire.

On calcule la moyenne des 3 ou 4 temps d'écoulement résultant d'une même solution puis les viscosités inhérentes, spécifiques et intrinsèques selon les formules:

$$(1) \quad [\eta]_{inh} = \frac{1}{c} \cdot \frac{t-t_0}{t_0} \quad \text{relation de Kramer}$$

$$(2) \quad [\eta]_{spéc.} = \frac{1}{c} \cdot \ln(t/t_0) \quad \text{relation de Huggins}$$

$$(3) \quad [\eta] = \frac{1}{c} \cdot [2(t/t_0 - 1 - \ln(t/t_0))]^b$$

où t et t_0 sont respectivement les temps d'écoulement de la solution et du solvant et où c est la concentration exprimée en g/ml.

Remarque:

L'équation (3) résulte de la combinaison de (1) et de (2) et est, en principe, une droite parallèle à l'axe des x . Cette formule permet donc une évaluation rapide de la viscosité intrinsèque.

L'intersection unique des 3 droites $[\eta]=f(c)$ à dilution infinie indique la viscosité intrinsèque.

CHAPITRE II.2

SUIVI PAR LA RMN DU ^{31}P DE LA REACTION
DE POLYCONDENSATION

Le but de cette étude est de préciser les premiers résultats obtenus par A.DESPRESZ¹ en particulier en ce qui concerne le début de la polycondensation, ceci grâce à l'utilisation d'un spectromètre RMN plus performant (400 MHz).

I CONDITIONS OPERATOIRES

La polycondensation est réalisée en masse, à 240°C. Le montage utilisé est décrit dans le chapitre II de cette partie. 15 échantillons sont prélevés au cours de la réaction. Leurs spectres RMN ^{31}P sont effectués dans les conditions suivantes :

- 20 accumulations
- RD, temps d'attente entre chaque impulsion = 75s (le temps de relaxation moyen des oligomères ayant été estimé à 12 s)
- F1 (limite en ppm du côté des champs faibles) = 25 ppm
- F2 (limite en ppm du côté des champs forts) = -30 ppm
- Hz/Pt = 1,11

L'évolution des spectres de RMN du ^{31}P est représentée sur la figure (36).

II EXPLOITATION DES SPECTRES

1) Description des calculs

La figure (37) correspond au spectre d'un échantillon de début de polycondensation (n°3). Il se caractérise par 2 domaines A et B:

- le domaine A s'étend de $\delta = +13$ ppm à $\delta = +7$ ppm. Il est caractéristique des extrémités $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$ dans les oligomères de type $\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_{n-1}\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Si on trace l'évolution du déplacement chimique de cette extrémité en fonction de n pour n=1 à 4, ^(fig 42) on remarque que le signal se déplace vers les champs faibles quand n augmente pour tendre vers une limite lorsque $n \geq 4$. Il en est de

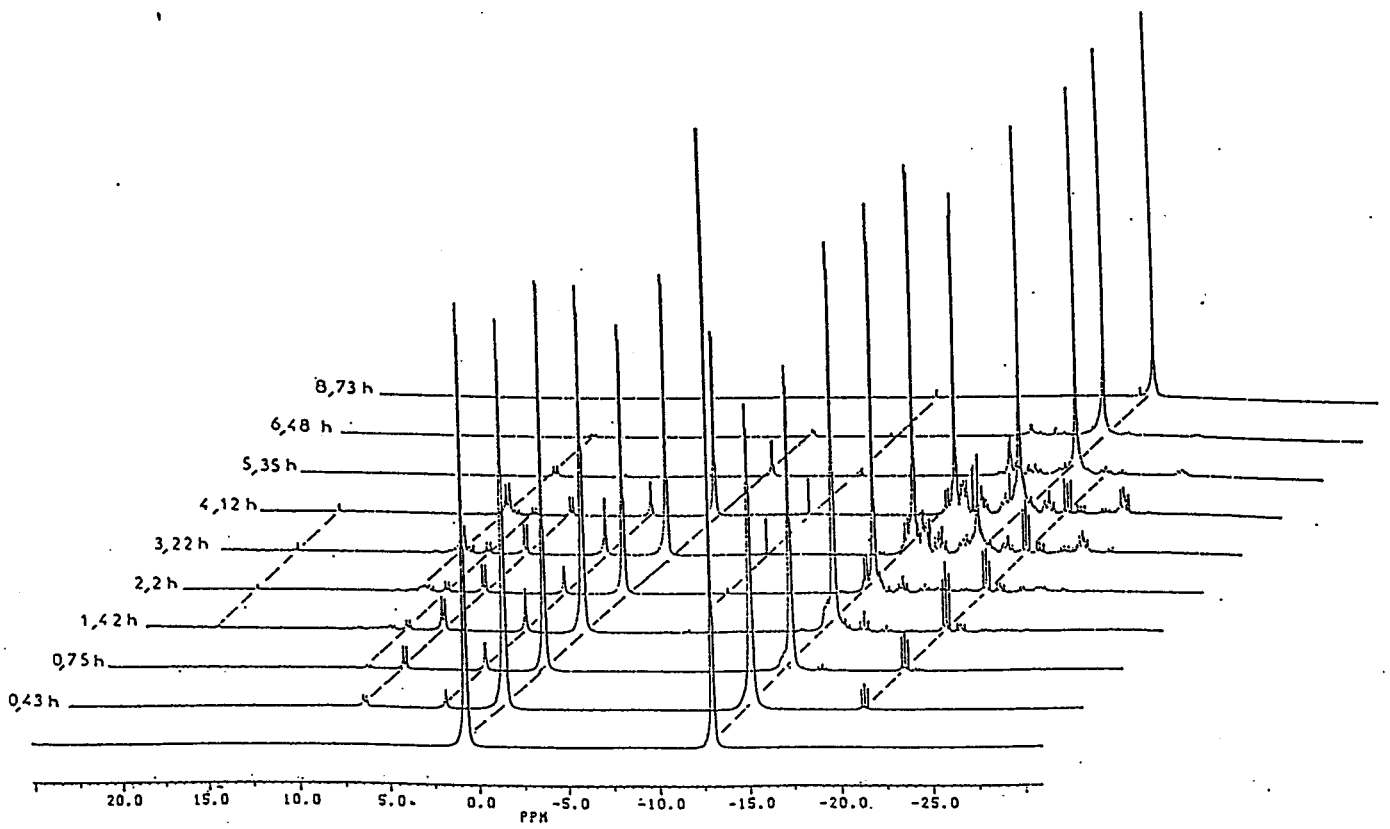


FIG.36 : Suivi de la polycondensation de P_2NOCl_5 par RMN ^{31}P

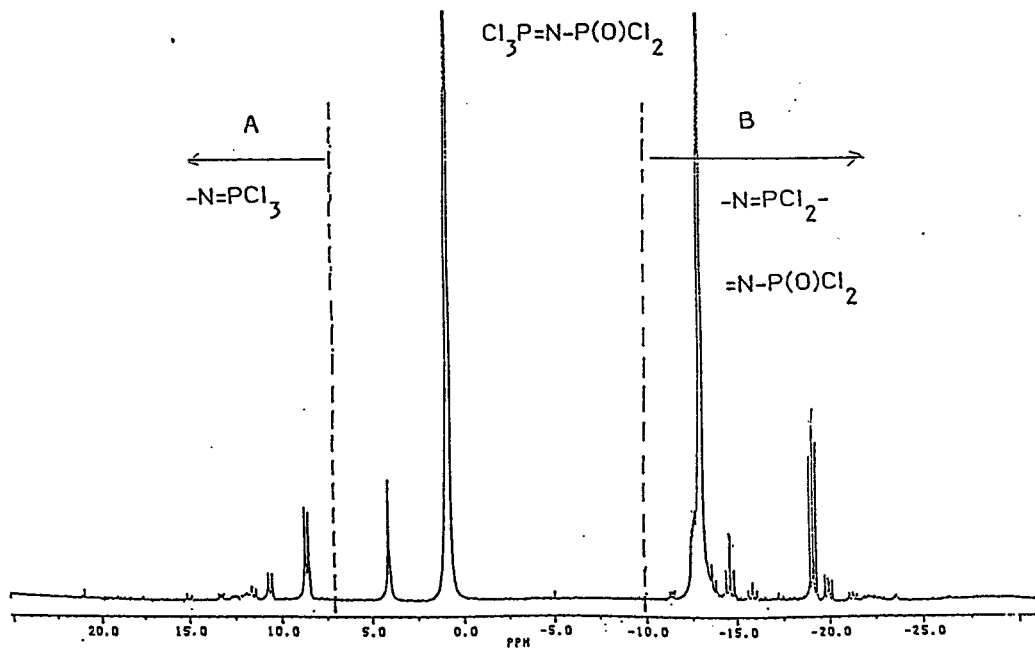


FIG.37 : Spectre RMN ^{31}P d'un polycondensat de P_2NOCl_5 en début de réaction

même pour $^2J(\text{PNP})$. L'intégration de ces signaux pris séparément (ceci étant possible jusqu'au trimère) nous permet de calculer les fractions molaires du monomère, du dimère et du trimère tout au long de la polycondensation.

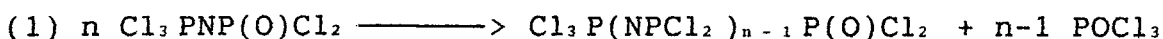
- le domaine B s'étend de $\delta = -10$ ppm à $\delta = -23$ ppm. Il est caractéristique :

- . des motifs $-\text{N}=\text{PCl}_2$ dans les chaînes
- . des groupements $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$
- . des chlorocyclophosphazènes $(\text{NPCl}_2)_n$, pour $n > 5$.

En plus de ces deux groupes de signaux, il faut ajouter ceux représentatifs :

- . de l'extrémité NPCl_3 dans le monomère à $\delta = 0$ ppm
- . de POCl_3 à $\delta = +3,5$ ppm
- . de $(\text{NPCl}_2)_3$ à $\delta = +21,5$ ppm
- . de $(\text{NPCl}_2)_4$ à $\delta = -4,7$ ppm

Dans la réaction de polycondensation :



la perte d'une extrémité $-\text{NPCl}_3$ s'accompagne du gain d'un motif $-(\text{NPCl}_2)-$. Si on considère l'ensemble monomère-oligomères-polymères à un instant t , le nombre d'atomes de Phosphore sous forme $-\text{N}=\text{PCl}_3$ et $-(\text{N}=\text{PCl}_2)-$ est égal au nombre initial de Phosphore sous forme $-\text{N}=\text{PCl}_3$, soit au nombre de molécules initiales de monomère, N_0 . Il est donc possible, en mesurant l'intégration des signaux caractéristiques des extrémités NPCl_3 pour $n=1$ à 3, d'atteindre le rapport N_n/N_0 (N_n étant le nombre de n -mères à l'instant t , N_0 le nombre de monomères initial). Pour cela, on détermine à partir des spectres RMN le rapport :

$$N_n/N_0 = \frac{I(\text{PCl}_3)_n}{\sum_{n=1}^{\infty} \{I(\text{PCl}_3)_n + I(\text{NPCl}_2)_n\}} \quad \text{où } I(X)_n \text{ représente l'intégration du groupement } X \text{ du } n\text{-mère, relevée sur le spectre.}$$

Sachant, par ailleurs, qu'à chaque extrémité NPCl_3 correspond une extrémité $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, faisant partie du domaine B, on peut écrire :

$$N_n / N_0 = \frac{I(\text{PCl}_3)_n}{I(B)}$$

où I(B) représente l'intégration totale du domaine B (les espèces cycliques de ce domaine étant négligeables).

De même, le rapport $N_{\text{oligomère}} / N_0$ (fraction représentant la totalité des oligomères supérieurs à 3) se calcule en utilisant la formule suivante:

$$N_{\text{olig}} / N_0 = \frac{\sum_{n=4}^{\infty} I(\text{PCl}_3)_n}{I(B)}$$

Ces égalités nous permettent donc de tracer les rapports N_n / N_0 pour $n=1, 2, 3$ et $n>3$, en fonction de p , degré de conversion, et en fonction du temps (figures 38, 39, 40 et 41).

2) Interprétation des résultats

a) Comparaison avec la théorie de l'équiréactivité (croissance aléatoire) et de la croissance pas à pas.

Si on suppose l'équiréactivité des espèces, on a :

- $N_n = N_0 \cdot (1-p)^2 \cdot p^{n-1}$ où p est le degré de conversion de la réaction.

$$- N_{\text{olig}} = N_0 \cdot (1-p)^3 - \sum_{n=1}^3 N_n$$

puisque $N_0 \cdot (1-p)$ est la somme de tous les oligomères formés pour un taux de conversion p .

Dans le cas de la croissance pas à pas, $N_1 / N_0 = 1-p$.

Si on trace les courbes théoriques N_n / N_0 et (N_{olig} / N_0) et la droite N_1 / N_0 en fonction de p (figures 38 et 39), on remarque:

- que la disparition du monomère est plus lente expérimentalement que par rapport à la théorie de la croissance aléatoire (mais plus rapide que dans le cas d'une croissance pas à pas). De même, les espèces dimère et trimère atteignent des concentrations plus faibles (8% contre 25% pour le dimère, 2,5% contre 7% pour le trimère). Les maxima se situent à des taux de conversion de 35% et 55% dans le cas théorique et à 12,5% et 37,5% dans le cas expérimental.

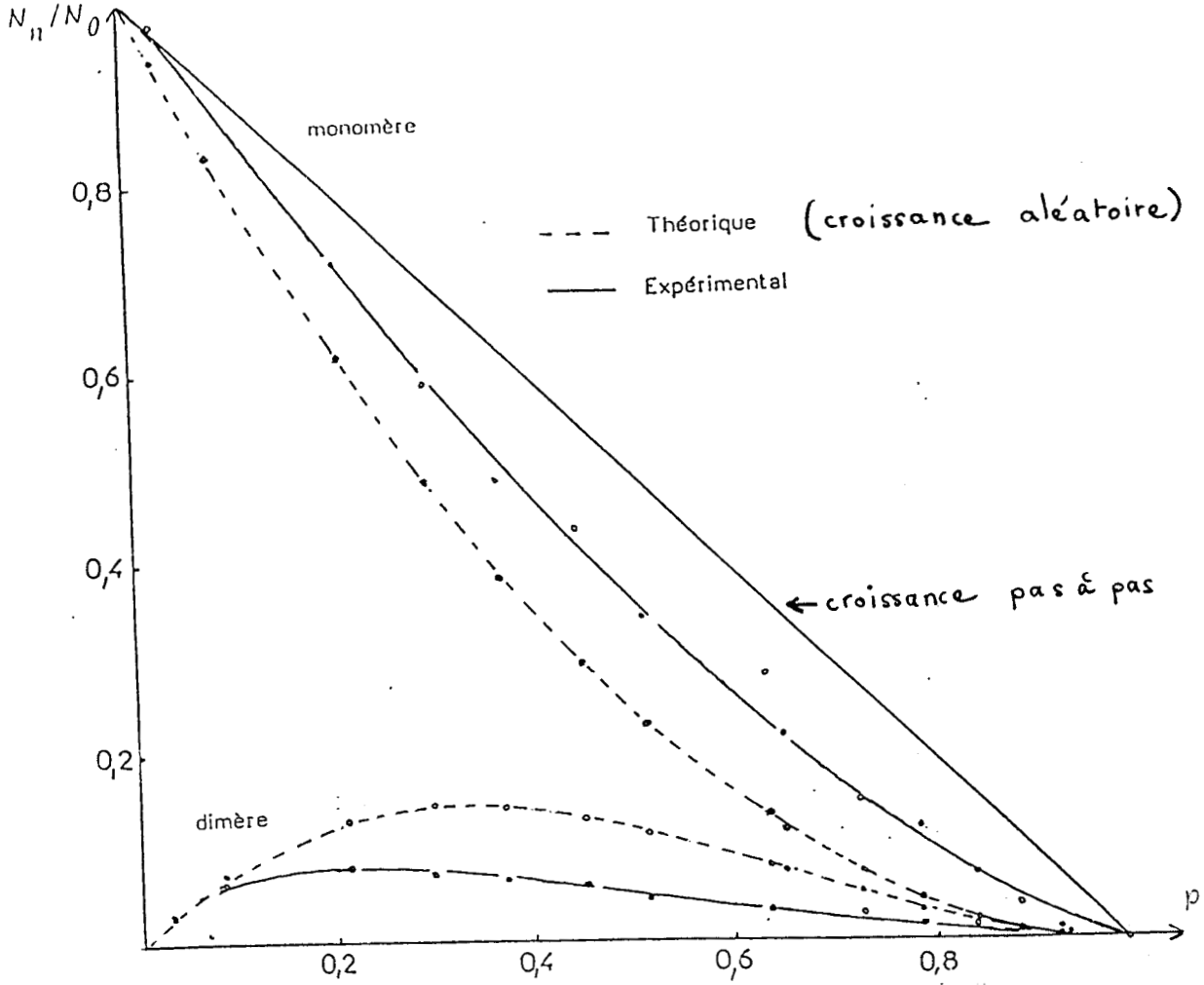


FIG.38 : Courbes $N_n/N_0 = f(p)$ pour $n=1$ et 2

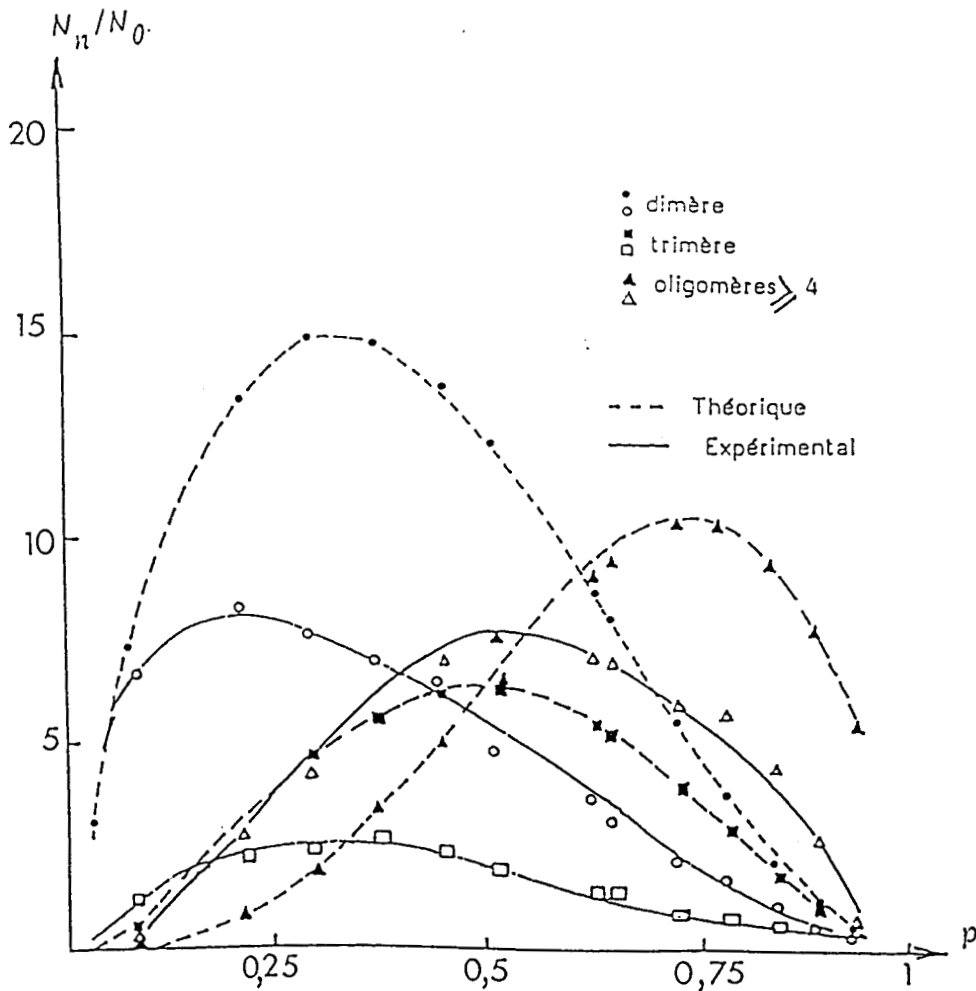


FIG.39 : Courbes $N_n/N_0 = f(p)$ pour $n=2, 3$ et $n=4$

- on peut faire la même remarque pour les oligomères supérieurs à 3 (max(exp)= 7,6% et max(th)= 10,5%).

Nous ne sommes pas dans le cas d'une croissance pas à pas, mais il semble que les n-mères ne soient pas équiréactifs et que leur réactivité augmente avec n. Cela est à rapprocher de la variation du déplacement chimique des extrémités NPCl₂ en fonction de n, qui semble montrer que l'écart de réactivité est dû à la diminution de la densité électronique du Phosphore dans le groupement NPCl₂.

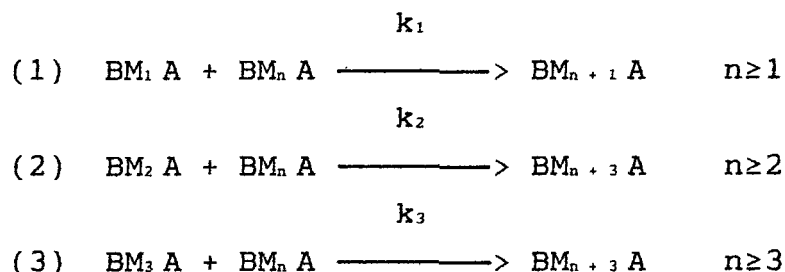
Comme le déplacement chimique du groupement P(O)Cl₂ ne varie pratiquement pas en fonction de n, on peut supposer que la réactivité de cette extrémité est constante pour toutes les espèces Cl₂P(NPCl₂)_{n-1}NP(O)Cl₂.

Si cette comparaison est justifiée, l'écart de réactivité doit tendre vers zéro au fur et à mesure que n augmente, puisque le déplacement chimique des extrémités NPCl₂ atteint une valeur limite δ= 12 ppm pour n≥6 (voir figure 42).

L'étude cinétique suivante nous permet de confirmer ces hypothèses.

b) Etude cinétique (figures 40 et 41)

Si on tient compte des remarques précédentes, on peut écrire les équations suivantes :



où A et B représentent respectivement le chlore de l'extrémité PCl₂ et le groupement P(O)Cl₂, M_n le n-mère et k_n la constante de réactivité de la réaction (n).

On peut alors schématiser le début de la polycondensation par les réactions suivantes :

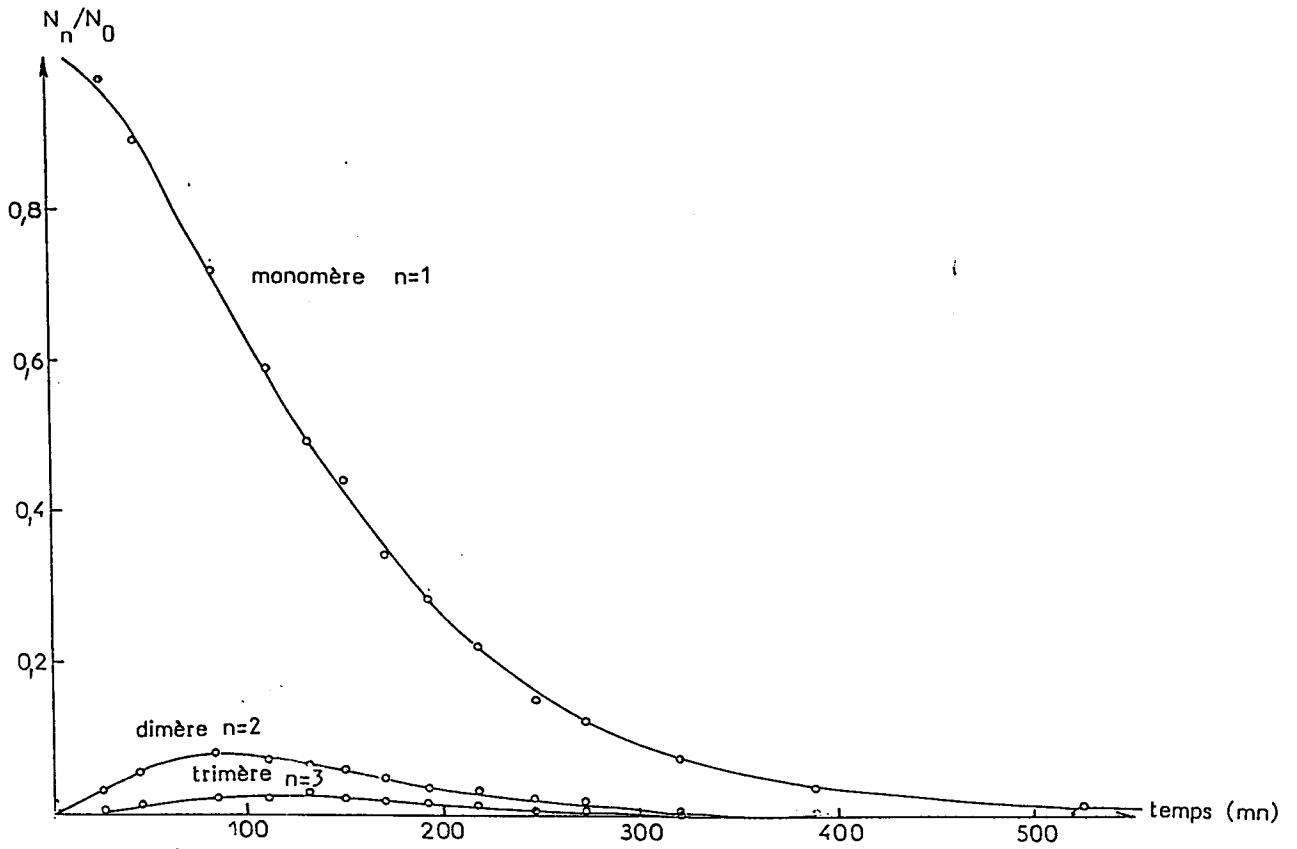


FIG. 40 : Courbes $N_n/N_0 = f(t)$ pour $n=1, 2$ et 3

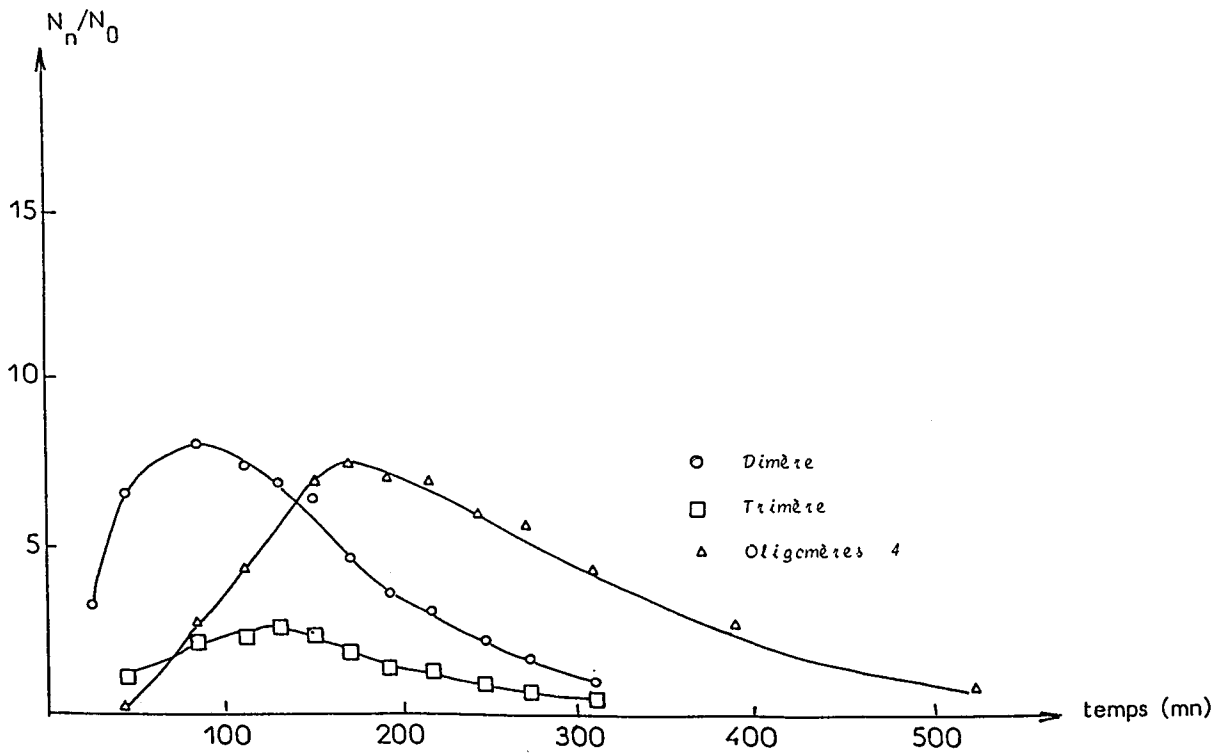


FIG. 41 : Courbes $N_n/N_0 = f(t)$ pour $n=2, 3$ et $n=4$

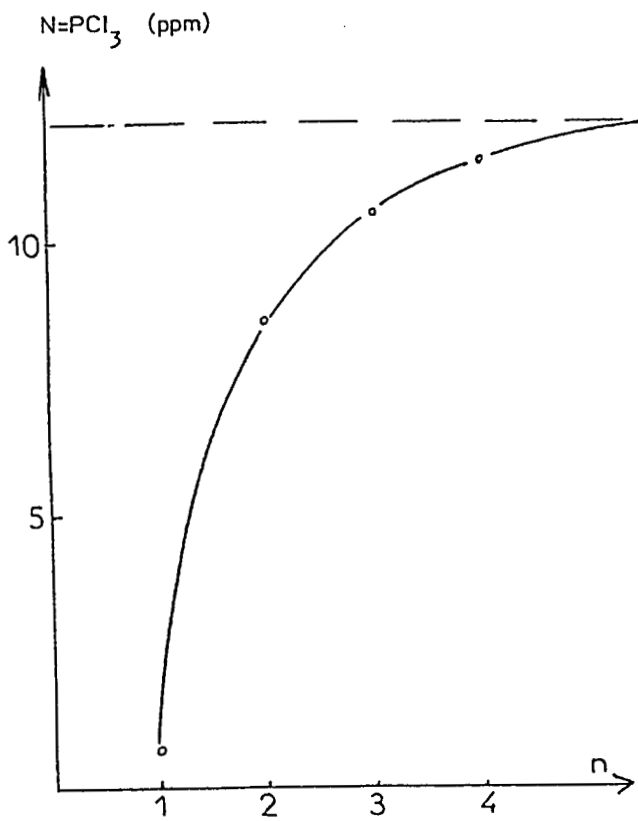
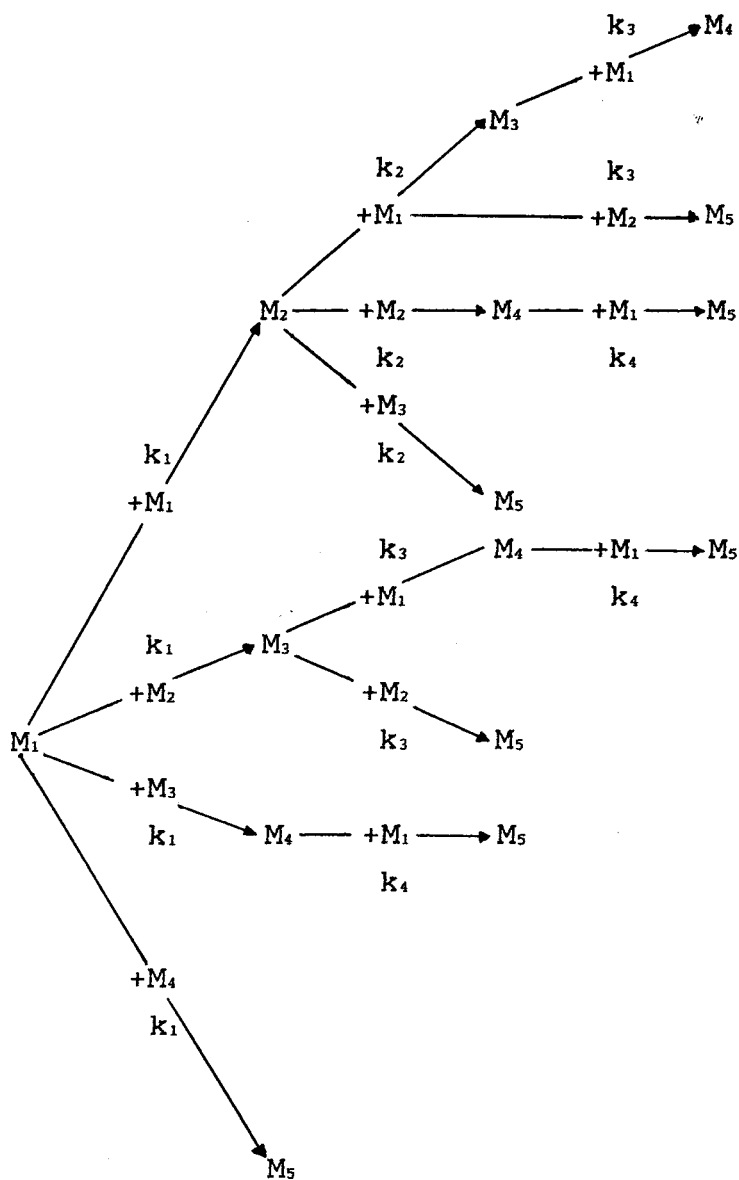


FIG.42 : $(N=PCl_3)$ en fonction de n dans les oligomères de type $Cl_3PN(PCl_2N)_{n-1}P(O)Cl_2$



L'application du principe de l'état stationnaire au dimère et au trimère permet d'écrire les relations :

$$(I) \quad k_1 [M_1]^2 = k_1 [M_1] [M_2] + k_2 [M_2] ([M_1] + [M_2] + [M_3]) - k_3 [M_2] [M_3]$$

$$(II) \quad (k_1 + k_2) [M'_1] [M'_2] = k_1 [M'_1] [M'_3] + k_2 [M'_2] [M'_3] + k_3 [M'_3] ([M'_1] + [M'_2])$$

où $[M_n]$ et $[M'_n]$ sont les concentrations des n-mères aux maxima expérimentaux du dimère et du trimère.

La résolution du système $\{(I), (II)\}$ conduit aux rapports k_1/k_2 et k_2/k_3 suivants :

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,15$$

$$\frac{k_2}{k_3} = 0,42$$

puisque au maxima de l'évolution du dimère et du trimère, on a respectivement:

$$[M_1] = 71,85\%$$

$$[M_2] = 8,10\%$$

$$[M_3] = 2,18\%$$

et

$$[M'_1] = 49\%$$

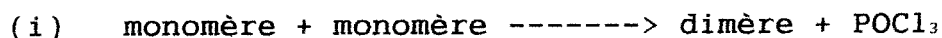
$$[M'_2] = 6,9\%$$

$$[M'_3] = 2,65\%$$

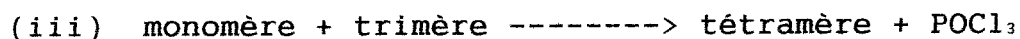
Il faut préciser que ces résultats ne peuvent nous donner qu'une valeur approximative des rapports k_1/k_2 et k_2/k_3 , puisque le schéma réactionnel ne fait pas intervenir les n-mères supérieurs à 3; il suppose donc qu'au maximum des courbes, ces derniers n'existent qu'en faible concentration; au maxima de N_2/N_0 et de N_3/N_0 , nous avons respectivement 2,8% et 7% d'oligomères supérieurs à 3. La valeur du rapport k_2/k_3 n'est donc pas tout à fait exacte.

Remarque:

Si on compare la pente à l'origine de la courbe $N_1/N_0 = f(p)$ obtenue expérimentalement avec celles que l'on obtient dans les hypothèses de la croissance aléatoire des chaînes et de la croissance pas à pas, (figure (39)), on trouve dans le premier cas 1,3, dans le deuxième -1,9 et dans le dernier -1. Cela signifie que le début d'une polycondensation dont les espèces sont équivalentes est caractérisé essentiellement par la réaction:



alors que dans notre cas, (i) est suivie plus rapidement de (ii) et éventuellement de (iii):



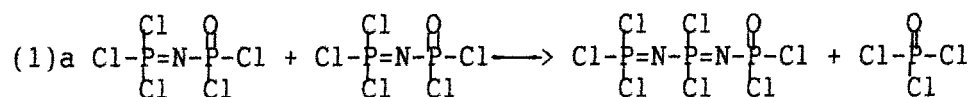
Nous sommes donc proches du cas de la croissance pas à pas . Ceci confirme donc une des hypothèses précédentes: la non-équiréactivité du monomère et des oligomères.

L'ensemble de ces résultats nous permet d'affirmer que la variation du déplacement chimique associé au Phosphore dans les groupements NPCl₃ (et donc dans NP(O)Cl₂) reflète celle de leur réactivité. Celle-ci est donc fonction du caractère électrophyle de l'atome de Phosphore dans les différentes extrémités.

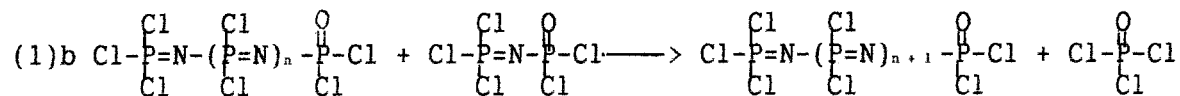
Tout ceci nous amène à confirmer et à préciser le mécanisme proposé par Desprez¹.

c) Mécanisme

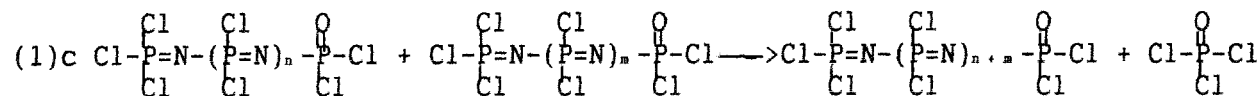
La formation de POCl₃ en début de polycondensation peut s'expliquer par l'attaque nucléophile du Phosphore Cl₃P=N dans P₂NOCl₅ par l'azote d'un autre monomère selon:



L'existence d'une période d'induction prouve que cette réaction est lente par rapport à celles de la deuxième étape, qui consistent en l'attaque du dimère, puis des oligomères supérieurs par le monomère selon:



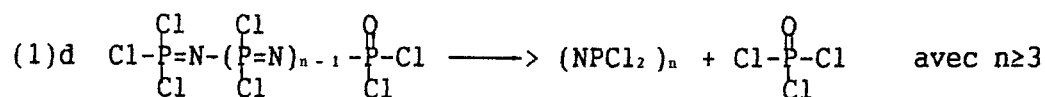
Les oligomères réagissent ensuite entre eux selon:



provoquant une augmentation du DP_n et de la viscosité du polycondensat.

Remarque:

La formation des espèces cycliques dont la concentration maximale est atteinte en début de réaction², s'explique par l'existence de réactions intramoléculaires de type:



Conclusion:

Grâce à la RMN du ^{31}P nous avons pu caractériser et interpréter de façon originale et précise l'évolution de la polycondensation de P_2NOCl_5 . L'utilisation d'un spectromètre de RMN à 400MHz a apporté une définition des spectres et une sensibilité telles qu'il a été possible de mesurer tout au long de la polycondensation les quantités respectives de monomère, de dimère et de trimère. L'exploitation de ces résultats nous a permis de comparer la théorie à l'expérience et d'en conclure que le mécanisme est intermédiaire entre celui de la théorie de la croissance aléatoire et de la croissance pas à pas des chaînes, ainsi que de calculer les rapports approximatifs des trois premières constantes de vitesse.

REFERENCES DES CHAPITRES II.1 ET II.2



- 1 : A.DESPRESZ, Thèse Docteur Ingénieur, 1983 (Lille)
- 2 : Résultats établis au Groupe de Recherches de Lacq

CHAPITRE II.3

ETUDE DE L'INFLUENCE DE $P_2O_3Cl_4$,
 $HN(POCl_2)_2$ ET NH_4Cl SUR LA REACTION
DE POLYCONDENSATION

INFLUENCE DE $P_2O_3Cl_4$, $HN(POCl_2)_2$ ET NH_4Cl SUR LA REACTION DE
POLYCONDENSATION

Ces études ont pour but de vérifier l'effet catalyseur de ces 3 impuretés sur la polycondensation ainsi que leur influence sur l'évolution des viscosités du polydichlorophosphazène.

Pour ce faire, on suit la vitesse des réactions par pesées régulières du $POCl_3$ libéré ainsi que la viscosité du milieu par prélèvements d'échantillons. Le mode opératoire est décrit dans le chapitre I de cette partie.

Les ajouts d'impuretés sont effectués lorsque le taux de conversion est suffisant pour que l'on puisse mesurer avec précision la pente initiale de la courbe $\%POCl_3 = f(t)$.

Remarque:

Les oligomères de P_2NOCl_5 ayant leur extrémité $-NPOCl_3$ plus réactive que celle du monomère, NH_4Cl réagira également avec ceux-ci, lors de son introduction dans le réacteur de polycondensation. On peut néanmoins supposer que les réactions mises en jeu seront alors similaires à (22), (23) et (25) avec production de $HN(POCl_2)_2$ dans cette dernière. La question ne se pose pas pour cette impureté ainsi que pour $P_2O_3Cl_4$ puisqu'ils réagissent sur l'extrémité $-P(O)Cl_2$ du monomère, dont la réactivité est identique à celle des oligomères.

Afin d'éviter ou de ralentir la réticulation, on opère à une température comprise entre 240 et 250°C.

I ETUDE DE $P_2O_3Cl_4$

1) Influence sur la cinétique

Le tableau [11] résume les conditions opératoires:

P ₂ NOCl ₅		T (°C)	TCDP(g)	Caractéristique de l'essai
masse (g)	moles			
218	0,81	239	202,25	témoin
308,5	1,14	239	285	ajout de 0,025% de P ₂ O ₃ Cl ₄
264,25	1,06	239	264,25	ajout de 0,22% de P ₂ O ₃ Cl ₄

Tableau [11]

Sur les courbes %POCl₃=f(t) représentées sur la figure (43), sont inscrits les t₁ ainsi que les ruptures de pente r=b/a (b=pente après ajout, a=pente initiale).

2) Influence sur les viscosités

Le tableau [12] regroupe les viscosités obtenues en fonction de x, ce dernier représentant le nombre de t₁ (t=x.t₁).

Essai	x	[η] (ml/g)	Remarques
témoin (1)	6,3	18,6	
	12	27,2	
	25	36,4	
0,025% P ₂ O ₃ Cl ₄ (2)	12,2	42,9	
	15,2	54,9	difficile à filtrer
0,22% P ₂ O ₃ Cl ₄ (3)	5,9	25,5	difficile à filtrer
	12	45,7	difficile à filtrer

Tableau [12]

Conclusion :

Cette étude met non seulement en évidence l'effet catalyseur du P₂O₃Cl₄ sur la polycondensation mais montre également que cette impureté, même dans de très faibles proportions (0,025%), a tendance à provoquer la formation de branchements et de réticulats.

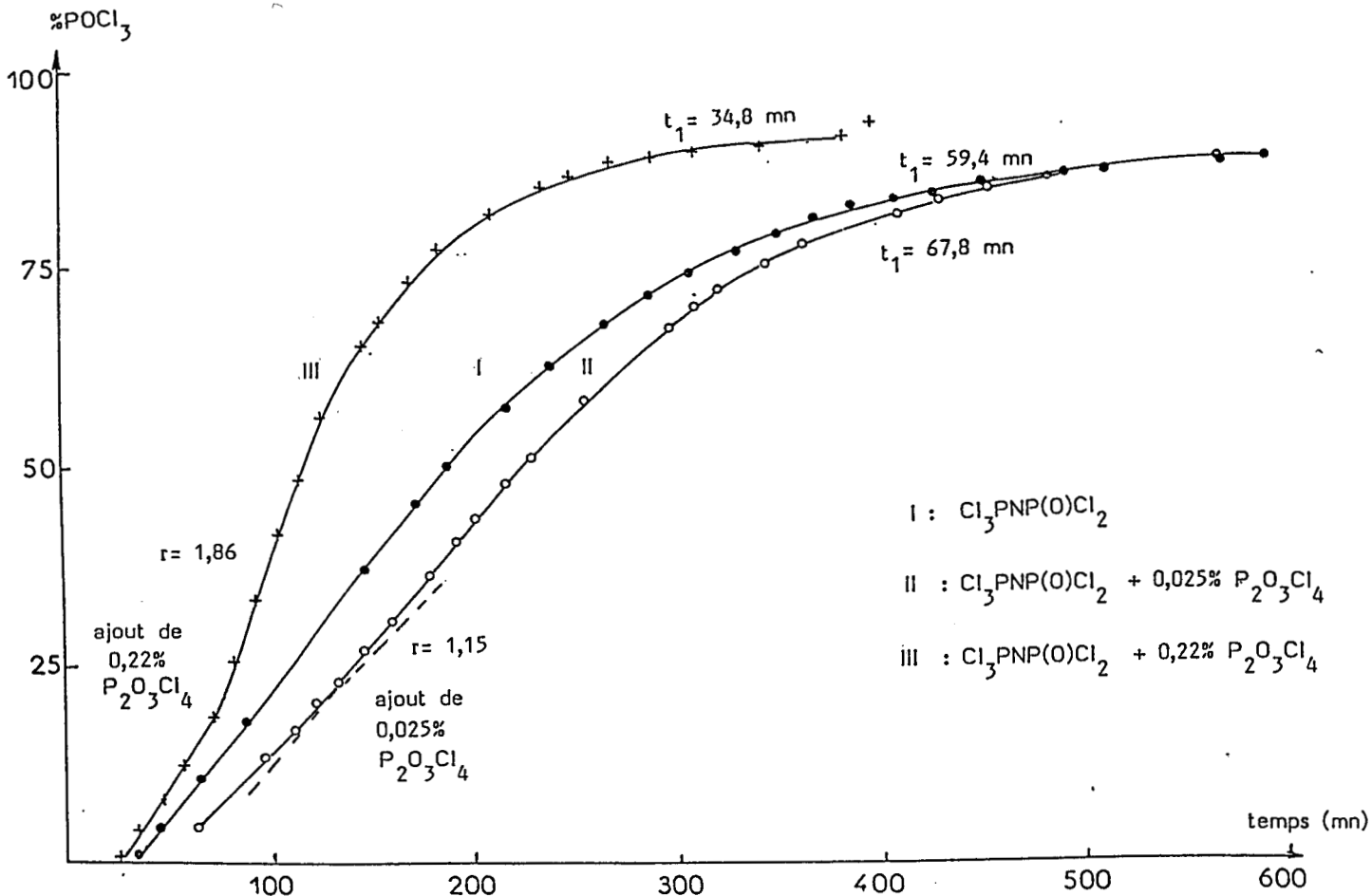


FIG.43 : Effet de $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ sur les courbes $p = f(t)$

On peut, cependant, remarquer que la viscosité du polymère de l'essai numéro 2 atteint 55ml/g en 15t. Il semble donc intéressant d'étudier le rôle de cette impureté à des températures moins élevées et plus précisément au démarrage de la polycondensation.

3) Influence sur la température de début de polycondensation

Deux réacteurs de polycondensation R₁ et R₂ contenant respectivement 0,38 mole et 0,59 mole de P₂NOCl₅ sont portés à 133°C. On ajoute 1% de P₂O₃Cl₄ dans R₂ au bout de 140mn. On augmente progressivement la température jusqu'à ce que le POCl₃ distille (voir tableau [13]).

Temps(mn)	R1= 0,38 mole		R2 = 0,588 mole	
	T(°C)	Remarques	T(°C)	Remarques
0	133		133	
140	133		133	ajout de 1% de P ₂ O ₃ Cl ₄
175	150	augmentation de T	150	augmentation de T
230	150		150	prise écht 1
240	150	prise écht 2	150	
260	150		182	augmentation de T
270	182	augmentation de T	182	
330	182		182	lère goutte POCl ₃
355	200	augmentation de T pas de POCl ₃	200	augmentation de T POCl ₃ coule
405	200	arrêt	200	POCl ₃ coule
794			200	86% de POCl ₃
816			200	ajout du TCDP(147,9g)
901			200	prise pour viscosité arrêt car infiltrable

Tableau [13]

La courbe $\%POCl_3 = f(t)$ ainsi que les spectres RMN des échantillons 1 et 2 sont représentés respectivement sur la figure (44).

Les concentrations des différentes espèces présentes dans les échantillons 1 et 2 sont regroupés dans le tableau [14] (% du phosphore écrit en caractère gras).

Espèces	témoin	1% de $P_2O_3Cl_4$
$Cl_3PNP(O)Cl_2$	45,75	41,4
$POCl_3$	0,09	1,4
$Cl_3PNP(Cl_2)NP(O)Cl_2$	0,027	0,27
$Cl_3PNP(O)ClNP(O)Cl_2$	/	0,14
$Cl_3PNP(O)ClOPCl_2NP(O)Cl_2$	/	0,17
$(NP(Cl_2)_3)$	0,005	0,002
$(NP(Cl_2)_4)$	/	/

Tableau [14]

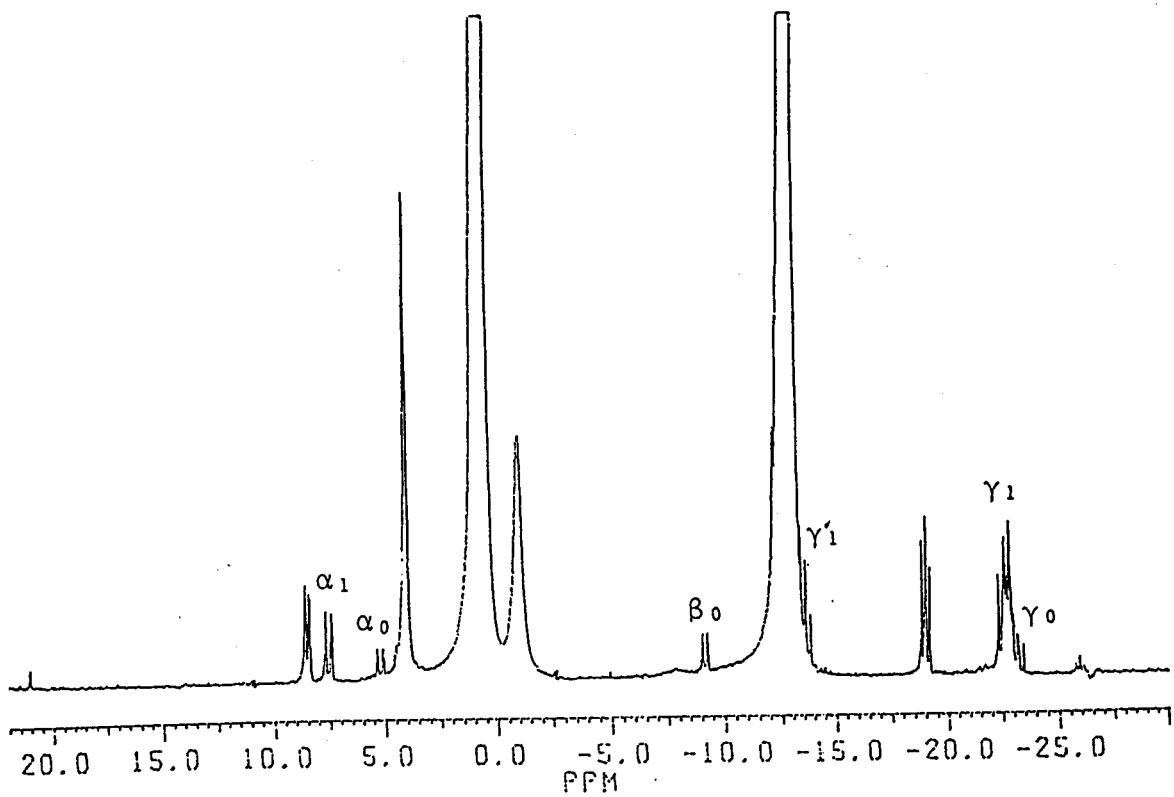
Conclusion : En présence de 1% de $P_2O_3Cl_4$, une polycondensation peut démarrer dès 180°C; cependant, même à cette température, $P_2O_3Cl_4$ favorise très vite la formation de branchements. Celle-ci apparaît donc davantage liée à la proportion de $P_2O_3Cl_4$ introduite dans le milieu qu'à la cinétique de la polycondensation.

II INFLUENCE DE NH_4Cl ET DE $HN(POCl_2)_2$

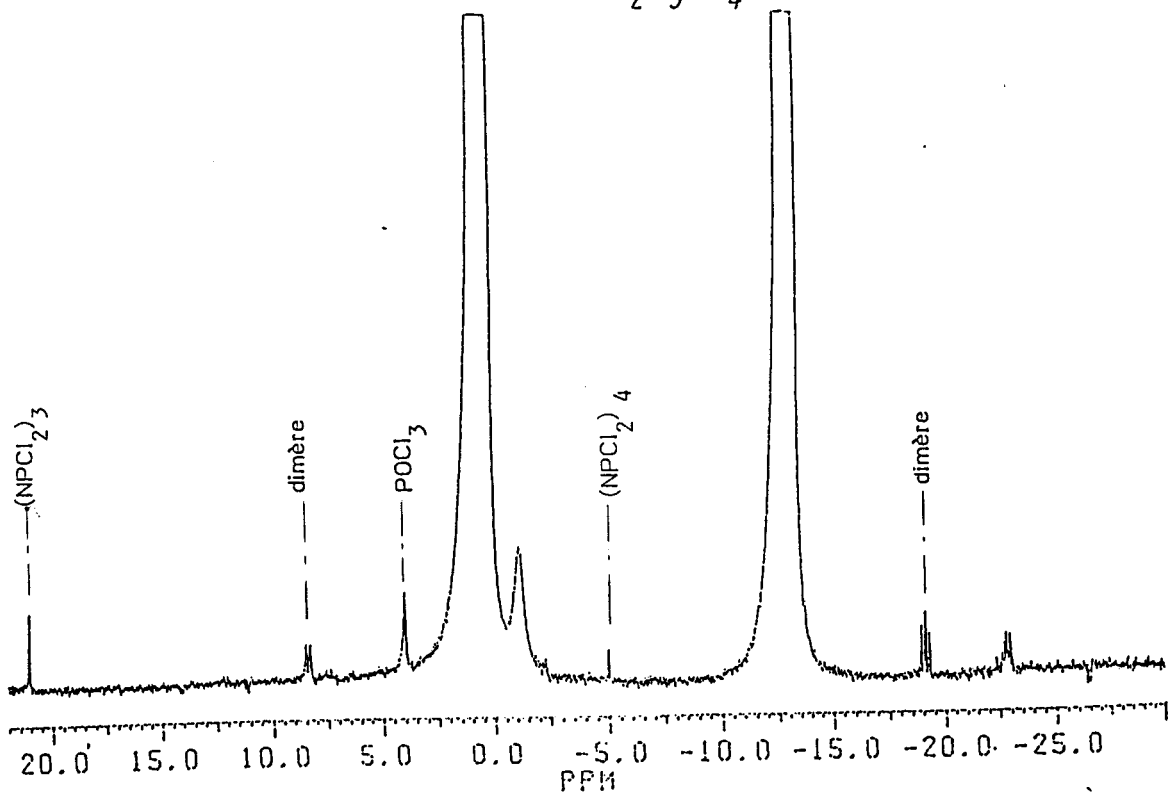
Ces 2 études ont été réalisées à Lille à partir du même monomère bidistillé (Z804, provenant du pilote de Mont).

1) Influence sur la cinétique

Le tableau [15] résume les conditions opératoires tandis que la figure (45) représente les courbes $\%POCl_3 = f(t)$. On a également reporté sur ces dernières les t_1 ainsi que les ruptures de pente $r=b/a$, observées après ajout des impuretés.



Echantillon 1 (avec $P_2O_3Cl_4$)



Echantillon 2 (sans $P_2O_3Cl_4$)

FIG.44 :

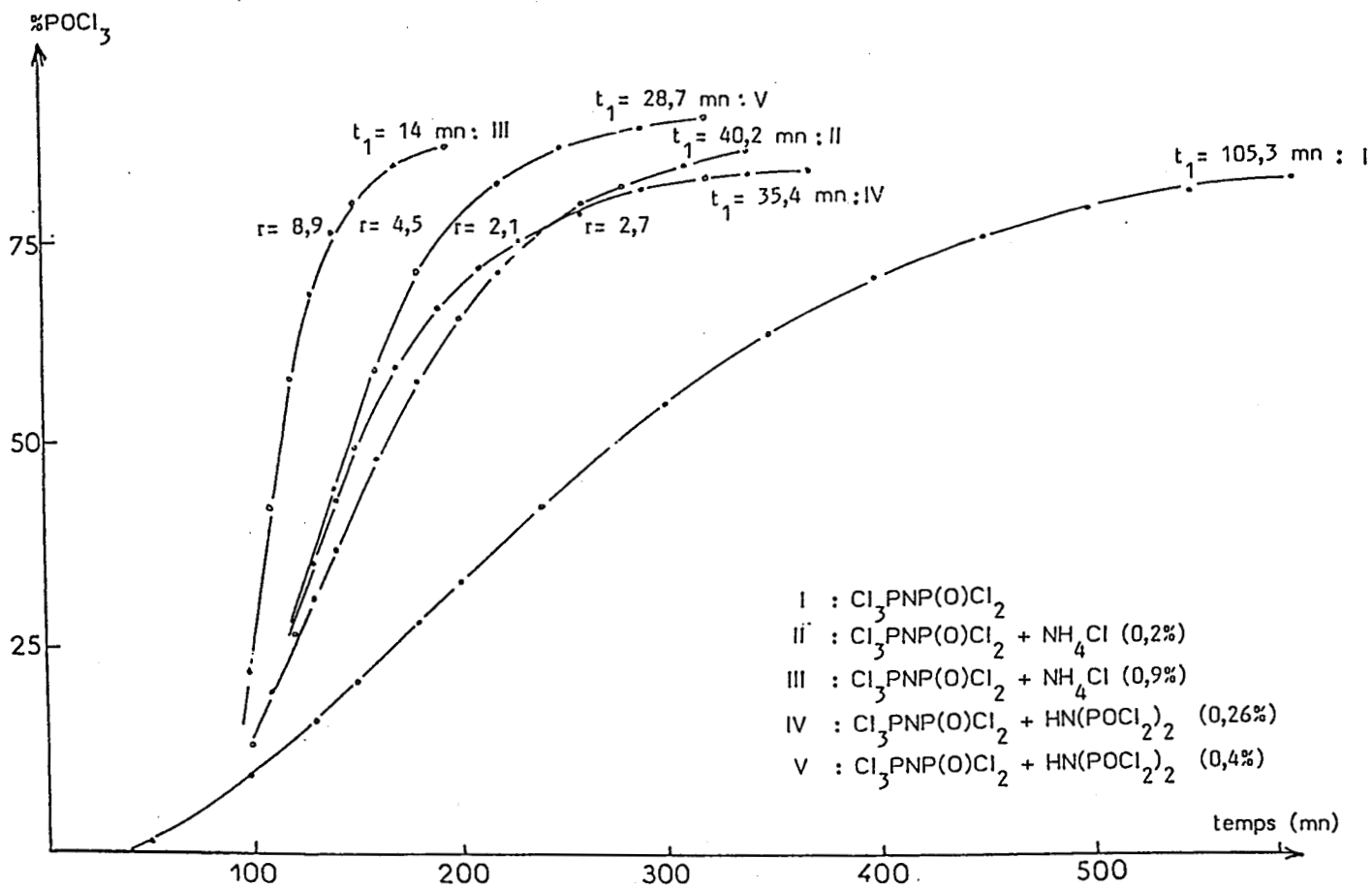


FIG.45 : Effet de NH₄Cl et de HN(POCl₂)₂ sur les courbes = f(t)

P ₂ NOCl ₅		T(°C)	TCDP(g)	Caractéristique de l'essai
masse (g)	moles			
129,36	0,48	248	122,4	témoin
161,7	0,6	245-249	147,5	ajout de 0,26% de HN(POCl ₂) ₂
210,2	0,78	248	191,2	ajout de 0,41% de HN(POCl ₂) ₂
183,26	0,68	247	170,5	ajout de 0,21% de NH ₄ Cl
152,54	0,566	247	141,2	ajout de 0,91% de NH ₄ Cl

Tableau [15]

Analyse des résultats :

- HN(POCl₂)₂ et NH₄Cl catalysent la réaction de polycondensation

- leur effet catalyseur semble tout à fait comparable.

2) Influence sur les viscosités

Les résultats sont regroupés dans le tableau [16], où les viscosités sont données en fonction du nombre de t₁ (t=x.t₁).

Essai	x	$[\eta]$ (ml/g)	Remarques
témoin	4,2	10,5	
	10,5	19	
	15,8	22,9	
	20,6	25	
0,21% NH_4Cl	4,1	15,32	
	8,5	29,4	
	12,9	47,4	Effet Weissenberg à 13 t.
0,91% NH_4Cl	8,5	28,75	Réticulation à 11 t.
0,26% $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$	4,7	16,6	
	9,4	28,2	
	17,2	41,7	
	22	44,7	Difficile à filtrer
0,41% $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$	12,8	40	
	17,7	46,5	Difficile à filtrer

Tableau [16]

Remarque : L'effet Weissenberg correspond à la montée du polymère visqueux autour de l'axe de rotation.

Analyse des résultats :

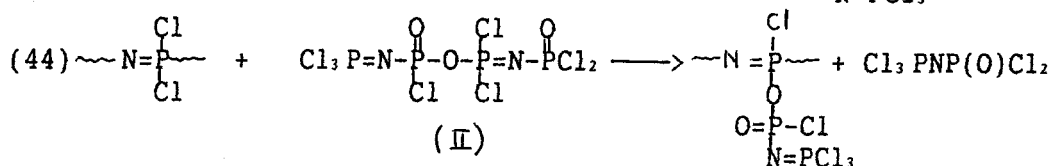
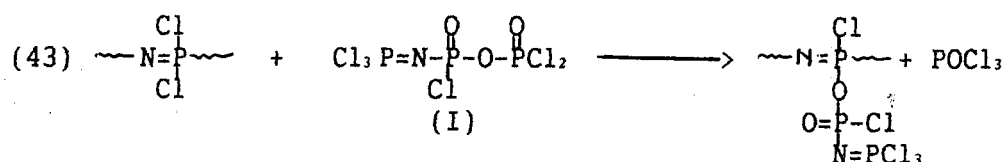
On remarque que dans tous les cas, les viscosités atteintes sont plus élevées que celles du témoin, mais qu'il y a rapidement formation de gels ou de réticulats.

Il semble néanmoins que l'évolution des viscosités en présence de NH_4Cl suit une loi linéaire alors qu'elle tend plus vite vers un palier dans le cas de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$.

Conclusion générale:

Les études des réactions de NH_4Cl , $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ et $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ avec P_2NOCl_5 nous avaient laissé supposer que ces 3 impuretés devaient jouer le même rôle au cours de la polycondensation puisqu'elles généraient les mêmes catalyseurs $\text{Cl}_3\text{NP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{ClOPCl}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$. Notre hypothèse semble vérifiée puisque dans les 3 cas, la vitesse de la réaction est accélérée et ceci d'autant plus que la concentration en impuretés est importante.

Leur influence sur la formation de branchements ou de réticulats peut être interprétée grâce aux mécanismes faisant intervenir les espèces (I) et (II) suivants:



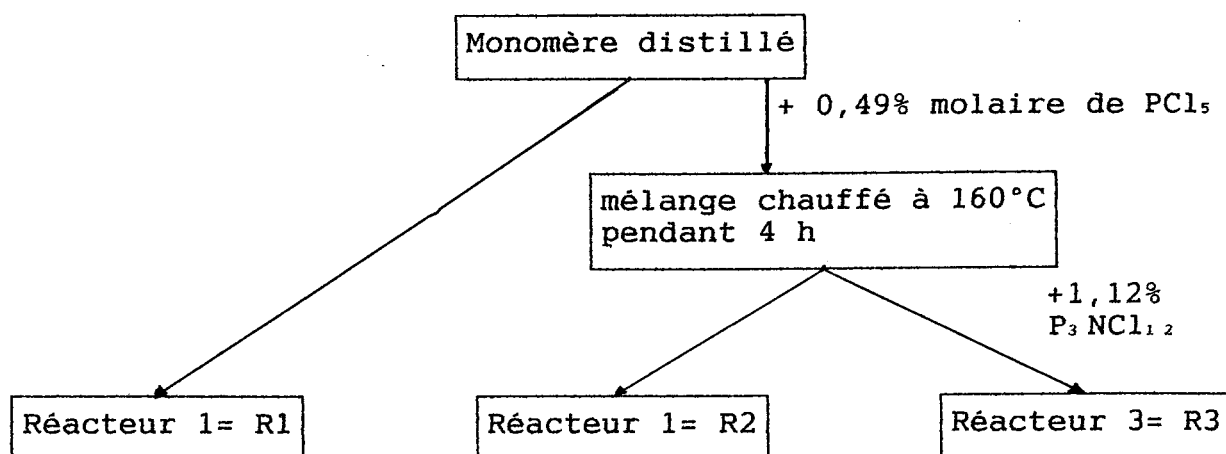
la polycondensation peut alors se poursuivre à partir de l'extrémité $-\text{N}=\text{PCl}_3$.

INFLUENCES DU PCl_5 ET DU $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ SUR LA REACTION
DE POLYCONDENSATION

$\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ constituant le produit de réaction de P_2NOCl_5 sur PCl_5 , nous étudierons simultanément le rôle de ces deux composés sur la polycondensation.

ETUDE COMPARATIVE

Nous avons vu dans le chapitre 6 de la première partie que PCl_5 réagissait avec les principales impuretés se formant au cours de la synthèse de P_2NOCl_5 , entraînant par la même la purification de ce dernier. L'étude a donc été menée dans les conditions suivantes:



Remarques:

- Le mélange $\text{P}_2\text{NOCl}_5 + \text{PCl}_5$ est chauffé à 160°C afin de faire réagir les impuretés contenues dans le monomère avec PCl_5 . Contrairement à l'étude des autres impuretés, PCl_5 et $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ ne sont donc pas introduits en cours de polycondensation.

- Les procédés expérimentaux sont identiques à ceux utilisés dans le chapitre précédent (montage de la polycondensation, suivi de la cinétique, mesure des viscosités).

1) Influence sur la cinétique

Le tableau [17] résume les conditions opératoires tandis que la figure (46) représente les courbes $\%POCl_3=f(t)$ avec le t_1 correspondant.

Essai	P ₂ NOCl ₅		T (°C)	TCDP(g)
	masse (g)	moles		
R1	138,5	0,51	280	97,32
R2	173,9	0,65	280	162,77
R3	182,7	0,68	280	171,6

Tableau [17]

Analyse des résultats :

- On constate que PCl₅ freine la polycondensation mais permet d'atteindre un taux de conversion de 100%.

- P₂NCl_{1,2} initie très rapidement une réaction libérant du POCl₃ mais celle-ci semble ensuite inhibée. Le taux de conversion ne dépasse pas 75%.

2) Influence sur les viscosités

Le tableau [18] regroupe les viscosités obtenues en fonction du nombre de t_1 , x , tandis que la figure (47) représente l'évolution de $[\eta]$ en fonction de t_1 .

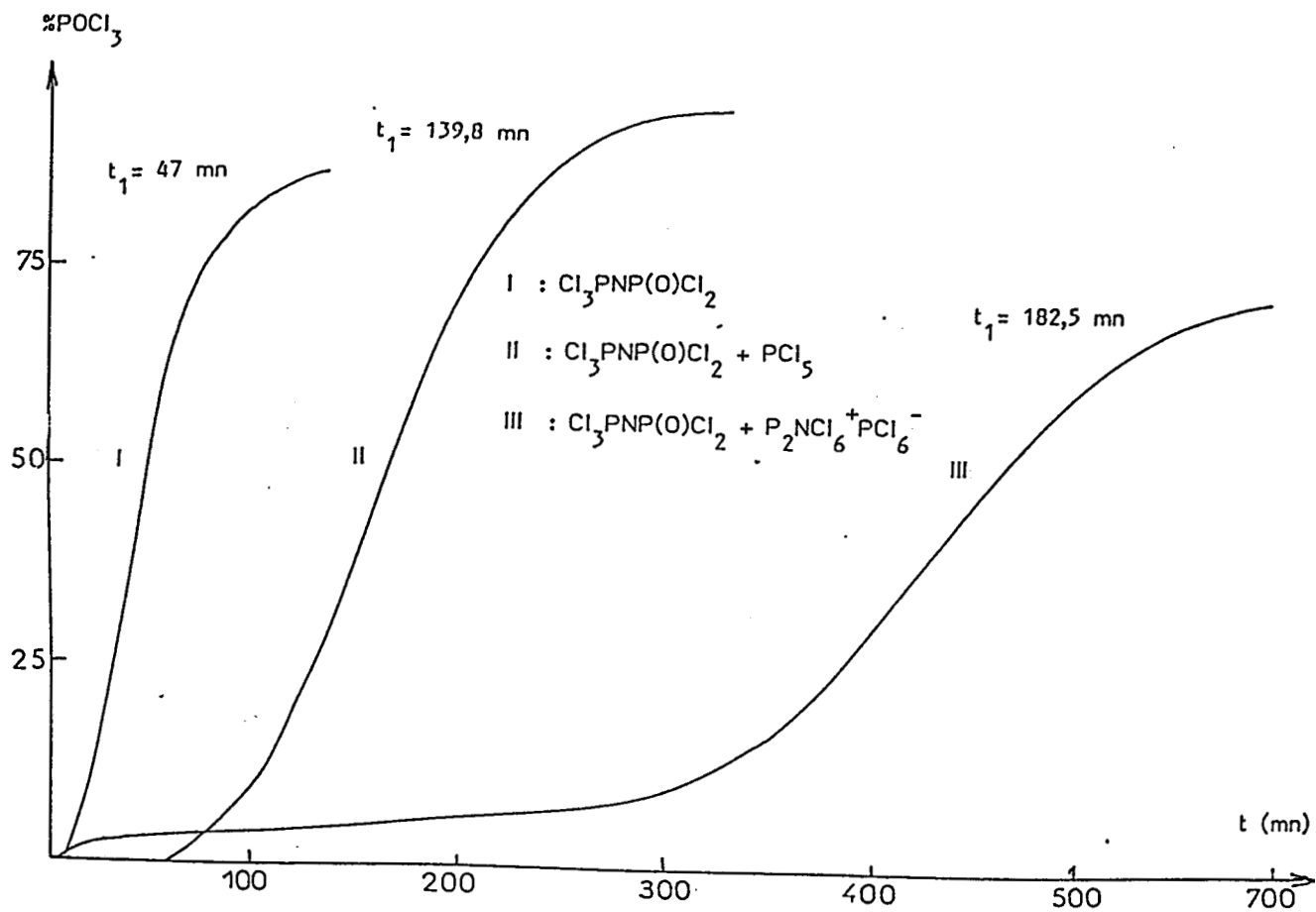


FIG.46 : Effet de PCl₅ et de P₃NCl₁₂ sur les courbes p = f(t)

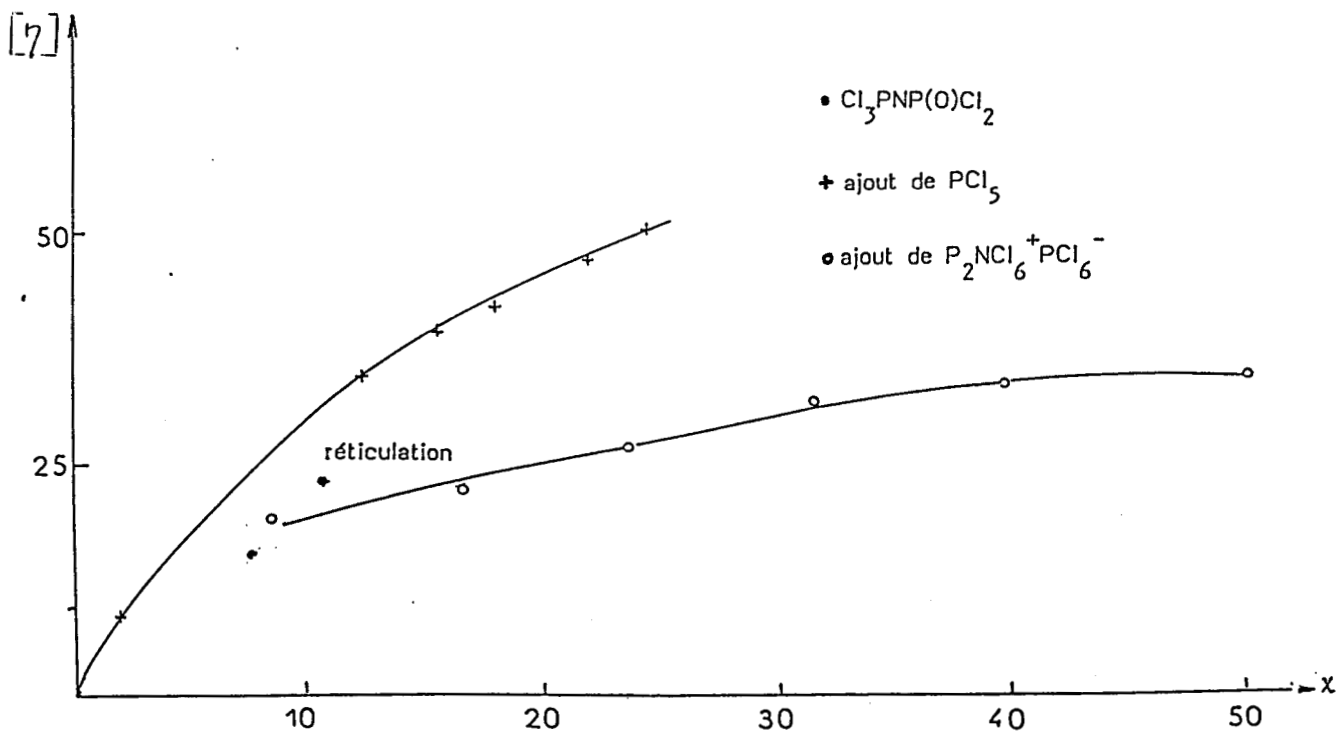


FIG.47 : Evolution des viscosités en fonction de x (x.t₁ = t)

Essai	x	$[\eta]$ (ml/g)
R1	7,8	15,35
	10,9	23,5
R2	2	8,5
	10	21,3
	12,7	34,4
	15,5	39,3
	18	42,3
	22,2	47,06
	24,6	50,35
R2	8,5	18,9
	16,6	22,2
	23,8	26,5
	31,5	31,3
	39,5	34,6
	51,9	34,6

Tableau [18]

Remarque :

Ayant atteint une viscosité de 50 ml/g dans le réacteur 2, il a fallu rediluer le milieu en ajoutant du TCDP. On a alors constaté que la viscosité du polycondensat diminuait jusqu'à atteindre 35,2 ml/g au bout de 32,5 t. .

D'autres essais effectués au Groupe de Recherches de Lacq ont confirmé qu'un ajout de TCDP en cours de polycondensation provoquait une chute des viscosités. Ce phénomène est resté inexplicé.

Analyse des résultats :

- L'effet purificateur de PCl_5 est très bien mis en évidence puisque le témoin réticule avec une viscosité de 28 ml/g, alors que l'ajout du Pentachlorure de Phosphore permet d'atteindre une viscosité supérieure à 50 ml/g .

- $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ empêche également la réticulation mais la pente de la courbe représentant l'évolution des viscosités est 2,5 fois moins importante que celle due au PCl_5 seul. Au bout de 50 t₁, $[\eta]$ n'atteint que 34ml/g.

Remarque :

Il est intéressant de signaler que même après 58 et 177h de réaction à 280°C, les polycondensats ayant contenu respectivement PCl_5 et $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ne contiennent pas de gels (les solutions préparées dans le THF se filtrent très facilement).

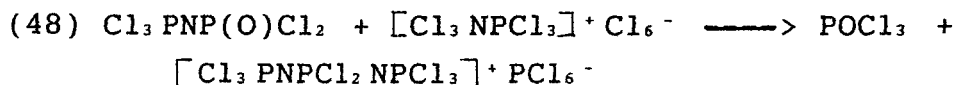
3) Interprétation

Dans R₂ :

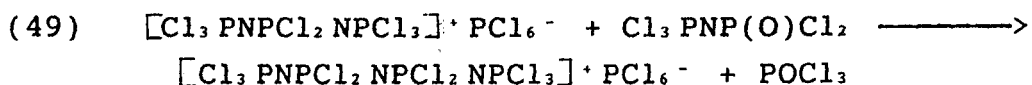
Si on suppose qu'un P_2NOCl_5 pur à 100% ne peut pas se polycondenser et que la présence d'un initiateur est nécessaire pour amorcer la réaction, la cinétique s'explique en considérant que PCl_5 a éliminé une grande partie des impuretés initialement présentes. Le monomère est donc peu réactif (période d'amorçage et t₁ longs) mais sa qualité permet l'obtention de hautes masses.

Dans R₃ :

L'amorçage rapide de la polycondensation en présence de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ s'explique par la réaction (48):



Des études concernant la réactivité de P_2NOCl_5 vis à vis de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$, effectuées au laboratoire, ont en effet montré qu'à 240°C, (48) est plus rapide que la condensation de P_2NOCl_5 sur lui-même et qu'elle est suivie par (49):



En effet, même si $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ se condense dès 180°C avec départ de PCl_5 pour former le dimère (et ceci avec un rendement de 100%), on constate que l'obtention des oligomères supérieurs est plus difficile à une telle température. La présence du trimère de $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ ne pouvait donc s'expliquer que par (49). Ces résultats nous permettent donc de supposer que, contrairement aux oligomères de type $\text{Cl}(\text{NPCl}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, la réactivité des composés $[\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ vis à vis de P_2NOCl_5 diminue quand n augmente.

La polycondensation est ensuite pratiquement stoppée pour 2 raisons :

- le milieu contenu dans le réacteur 3 est extrêmement pur (PCl_5 peut être régénéré à partir de $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ et donc réagir avec d'éventuelles impuretés résiduelles) : P_2NOCl_5 est donc très peu réactif.

- les oligomères de $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ ne réagissent plus.

Au bout de 5h, la réaction de polycondensation du P_2NOCl_5 a été amorcée par les impuretés résiduelles (en très faible concentration) mais elle semble inhibée: il est donc probable que les oligomères de P_2NOCl_5 formés (dont les extrémités sont plus réactives que le monomère) réagissent en partie avec ceux du $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$. On peut donc supposer que la deuxième partie de la courbe $f(t) = \% \text{POCl}_3$ caractérise une polycondensation faisant intervenir d'une part les oligomères de type $[\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_n\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ (ceux-ci pouvant d'ailleurs également réagir entre eux, générant à nouveau du PCl_5 puis du $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$) d'autre part les oligomères de type $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Les paliers des courbes, cinétique et évolution des viscosités seraient donc dûs à la diminution de la vitesse d'une telle polycondensation, au fur et à mesure que le milieu se concentre en oligomères de type $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$.

Conclusion:

Cette étude montre que le Pentachlorure de Phosphore purifie le monomère et permet l'obtention de hautes masses moléculaires; cependant, son ajout au P_2NOCl_5 doit être effectué dans le bouilleur de distillation: on élimine ainsi, non seulement toutes les impuretés présentes mais aussi son excès par rapport à ces dernières (qui distillera dans les fractions de têtes). Le monomère obtenu ne contiendra ainsi aucune trace de P_3NCl_{12} , qui lui agit comme un inhibiteur de la polycondensation.

CONCLUSION

Le présent travail avait pour but l'optimisation d'un nouveau procédé de préparation du polydichlorophosphazène, reposant sur la polycondensation du monomère $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$, et ceci en étudiant le rôle des différentes impuretés présentes dans ce dernier.

Outre un avant-propos dans lequel il nous est apparu utile de rappeler les synthèses des polyorganophosphazènes ainsi que leur propriétés, ce mémoire comprend deux parties:

- dans la première, nous décrivons d'abord la préparation de $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (chapitre I.1).

Les chapitres I.2, I.3 et I.4 sont consacrés à l'étude de 3 impuretés identifiées dans le monomère grâce à la RMN du ^{31}P : le Chlorure de Pyrophosphoryle, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, et ses produits de condensation, le di(dichlorophosphorylimide), $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ et le Chlorure d'Ammonium, NH_4Cl . Dans un premier temps, nous étudions leur origine dans le monomère puis leurs réactions avec ce dernier. Dans tous les cas, elles mènent à la formation des composés $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{ClOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (noté I) et de $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{ClOPCl}_2\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (noté II).

Le chapitre I.5 concerne la mise en évidence dans le monomère de dérivés soufrés. Le manque de techniques suffisamment performantes ne nous a toutefois pas permis de les identifier avec certitude.

Dans le dernier chapitre, une recherche bibliographique concernant l'effet du PCl_5 sur les différentes impuretés nous a conduit à supposer qu'il pouvait les éliminer et donc purifier le monomère. L'analyse des différentes fractions d'une distillation effectuée en absence de PCl_5 montre que cette méthode de séparation n'est pas efficace si le monomère est très impur: en effet, $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ peut être généré tout au long de la distillation et distiller en même temps que P_2NOCl_5 . Si, par contre, on ajoute du Pentachlorure de Phosphore dans le bouilleur, seule la première

fraction en contient; le monomère distillé est complètement exempt d'impuretés et le rendement de la distillation est optimisé.

- la deuxième partie de ce mémoire est consacrée à la description de la polycondensation (chapitre II.1) puis de son suivi par la RMN du ^{31}P (chapitre II.2). Les résultats obtenus ont montré que la réactivité des extrémités $\text{N}=\text{PCl}_3$ augmentait avec n dans les oligomères de type $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, de donner un ordre de grandeur des rapports des constantes de vitesse k_1 , k_2 et k_3 faisant intervenir respectivement les espèces monomère, dimère et trimère, et de proposer un mécanisme réactionnel.

Le chapitre II.3 regroupe les études concernant l'influence des 3 impuretés précédemment citées sur la réaction de polycondensation. Nous y montrons qu'elles y jouent le rôle de catalyseur par l'intermédiaire des espèces (I) et (II) tout en favorisant les phénomènes de réticulation.

Enfin dans le chapitre II.4, nous étudions l'effet du PCl_5 et du $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ ($^{\circ}\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3$ & $^{\circ}\text{PCl}_6^-$): l'ajout du Pentachlorure de Phosphore dans le monomère avant polycondensation permet l'obtention de hautes masses alors que celui du $\text{P}_3\text{NCl}_{1,2}$ dans le réacteur de polycondensation a pour conséquence l'inhibition de la réaction.

Ce travail apporte une contribution importante à l'optimisation du procédé de polycondensation du $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ à l'échelle industrielle; en particulier, l'étude relative au rôle joué par PCl_5 nous a conduit à proposer une méthode simple de purification du monomère, favorisant l'obtention de polymères de hautes masses.

Il a également permis l'interprétation de la plupart des réactions secondaires pouvant avoir lieu au cours de la synthèse du monomère. Des résultats tels que la caractérisation par la RMN du ^{31}P de molécules nouvelles, faisant partie de la famille des phosphazènes ou la mise en évidence de liaisons hydrogènes intervenant dans un milieu composé de POCl_3 et de son produit d'hydrolyse, pourraient être à l'origine d'études fondamentales permettant d'approfondir certains mécanismes réactionnels dans la chimie du phosphore pentavalent.

