

50376
1991
122

67652

50376
1991
122

N° d'ordre : 691

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

en

SPECTROCHIMIE

par

Yahia LEMMOUCHI

PROPRIETES VIBRATIONNELLES ET CONFORMATIONNELLES DE PHOSPHAZENES LINEAIRES



Soutenue le 14 Février 1991 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.

R. WOLF
D. BOUGEARD
G. TURRELL
C. LOUCHEUX
R. DE JAEGER
C. BREMARD

Président et Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

A mes chers parents.

A mes chers frères et soeurs.

Témoignage de profonde affection et d'amour.



Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du C.N.R.S. (UPR A 2631 L), dirigé par Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherche. Je tiens à le remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Messieurs C. BREMARD, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et R. DE JAEGER, Professeur, qui ont dirigé ce travail. Je les remercie pour la disponibilité et la bienveillante patience qu'ils ont manifestées à mon égard tout au long de ce travail.

Je voudrais également exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J. HEUBEL, dont l'aide et les conseils m'ont toujours été très précieux.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur R. WOLF, Directeur de Recherche au C.N.R.S. à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour avoir bien voulu nous apporter la caution de sa haute autorité scientifique en acceptant à la fois de présider le jury et d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur D. BOUGEARD, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté d'en être le rapporteur.

Que Messieurs G. TURRELL et C. LOUCHEUX, Professeurs à l'U.S.T.L.F.A. trouvent ici mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais manifester une attention particulière à Monsieur B. MOUCHEL, Responsable du Service RMN, pour la compréhension et l'aide efficace dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Ce travail s'est déroulé dans une atmosphère agréable et instructive grâce aux membres de l'équipe "Phosphazènes", Messieurs **A. LACHERAI** et **Y. HAMMOUTOU** ; Mesdemoiselles **C. FRANCCART** et **A. MANENC**. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère amitié. Ma sympathie s'adresse également à tout le personnel du laboratoire pour ses conseils, son soutien moral et ses aides précieuses, en particulier Mesdames **C. DESCAMPS** et **C. PERREAU** ainsi que Monsieur **J.P. LABAEYE** qui ont assuré l'élaboration matérielle de ce mémoire.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements le Gouvernement Algérien dont l'aide financière m'a permis de mener à bien cette étude.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Molécules linéaires polydichlorophosphazènes à chaînes courtes. Synthèse.....	4
I.1. Composés moléculaires $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ X = O ; n = 1,2,3 et X = S ; n = 1,2.....	5
I.2. Composés ioniques $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3^+\text{Y}^-$ Y = Cl ; n = 1,2 et Y = PCl_6^- ; n = 1,2,3.....	9
I.3. Partie expérimentale.....	12
CHAPITRE II : Conformation et flexibilité de polydichlorophosphazènes linéaires à chaînes courtes. Etude par RMN du ^{31}P et de ^{15}N.....	19
II.1. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ (X=O,S).....	20
II.2. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (X=O,S).....	24
II.3. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	29
II.4. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$	34
II.5. $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$, PCl_6^-	34
II.6. $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-$, PCl_6^-	34
II.7. $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$	37
II.8. Comparaison entre les spectres RMN du ^{31}P des polydichlorophosphazènes linéaires du monomère au polymère.....	38
CHAPITRE III : Conformation et flexibilité de polydichlorophosphazènes linéaires à chaînes courtes. Etude par diffusion Raman.....	41
III.1. Dénombrement des vibrations.....	43
III.2. Attribution des modes de vibration.....	45
III.3. Stabilité conformationnelle.....	58

CHAPITRE IV : Polydichlorophosphazènes linéaires à chaînes courtes.	
Etude vibrationnelle à l'état solide.....	69
IV.1. Structure et dénombrement.....	71
IV.1.1 Composés moléculaires $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ (X=O,S).....	71
IV.1.2 Composés ioniques $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3^+\text{Y}^-$ (Y=Cl, PCl_6).....	75
IV.2. Attribution des modes de vibration.....	78
Discussion.....	106
CHAPITRE V : Polydichlorophosphazènes à longues chaînes. Etude	
vibrationnelle.....	109
V.1. Synthèse.....	111
V.1.1. Polydichlorophosphazènes.....	111
V.1.2. Polyorganophosphazènes.....	112
V.2. Conformation du polyphosphazène en solution.....	115
V.3. Structure et transitions de phase.....	122
V.4. Etude vibrationnelle.....	128
Attribution des modes de vibration.....	128
Discussion.....	146
V.5. Partie expérimentale.....	149
CONCLUSION.....	152
TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	155
BIBLIOGRAPHIE.....	159

INTRODUCTION

Depuis quelques années, l'industrie des polymères s'intéresse à la mise en oeuvre de nouveaux matériaux à base de polymères inorganiques et particulièrement aux "polyphosphazènes".

En effet, le développement de la chimie des polymères organiques vers la recherche de nouveaux matériaux thermostables et ignifuges est limité par la nature même des macromolécules à structure carbonée. Les composés macromoléculaires polyphosphazènes possèdent, quant à eux, d'excellentes propriétés physiques et chimiques : résistance au feu, aux agents chimiques, propriétés thermoplastiques et élastomères, etc.

L'exceptionnelle adaptabilité des "polyphosphazènes" aux objectifs d'applications en fait une famille particulière dans le domaine de la chimie macromoléculaire. Les propriétés de ces polymères "polyphosphazènes" sont en effet modulables par le choix des groupements latéraux portés par l'atome de phosphore. Le polydichlorophosphazène $(N=PCl_2)_n$ est le composé de base de tous les polymères polyphosphazènes. Toutefois, il ne peut pas être utilisé directement en temps que tel du point de vue industriel. En effet, les atomes de chlore, portés par le phosphore sont extrêmement réactifs et cette propriété chimique, qui est un avantage pour obtenir des natures de substituant très variées, constitue par contre un désavantage pour manipuler ce composé du fait de son extrême sensibilité à l'eau atmosphérique.

Si la synthèse du polydichlorophosphazène est connue depuis un siècle, les premiers brevets industriels datent d'environ trente ans. La voie de synthèse la plus utilisée est la polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène. En 1979, une nouvelle voie d'accès au polydichlorophosphazène a été proposée et brevetée à partir de travaux menés en collaboration entre la société ATOCHEM du groupe Elf Aquitaine et notre laboratoire. L'un des avantages importants de ce procédé, qui consiste dans la polycondensation du N-dichlorophosphoryle P-trichloromonophosphazène, est la

possibilité de réguler le niveau de masse moléculaire. Les travaux effectués sur ce procédé laissent prévoir une exploitation industrielle prochaine.

Un des objectifs de notre travail a été d'isoler les intermédiaires réactionnels mis en jeu dans la réaction de polycondensation afin de caractériser leur structure et conformation par les spectroscopies magnétiques RMN du ^{31}P et de ^{15}N et vibrationnelles, diffusion Raman et absorption infrarouge. La connaissance de ces données fondamentales permettrait d'une part de mieux appréhender le mécanisme de polycondensation et d'autre part de posséder des informations vibrationnelles et conformationnelles sur des systèmes plus simples que le polydichlorophosphazène. En effet, les propriétés thermoplastiques et élastomères des polyphosphazènes sont intimement liées pour une large part aux propriétés conformationnelles du squelette inorganique de la macromolécule qu'il est difficile d'atteindre directement.

Le premier chapitre est consacré à la synthèse de molécules polydichlorophosphazènes à chaînes linéaires courtes. L'utilisation et la mise au point de méthodes sélectives a permis l'obtention de produits possédant un haut degré de pureté compatible avec les exigences des méthodes spectroscopiques utilisées.

Le deuxième chapitre concerne une étude par RMN du ^{31}P et du ^{15}N des composés synthétisés au chapitre I. Un intérêt particulier a été porté sur les études en fonction de la température pour obtenir des informations sur la dynamique torsionnelle intramoléculaire.

Une étude complémentaire par diffusion Raman en lumière polarisée est exposée dans le chapitre III. Elle concerne les oligomères à chaînes courtes en solution ou à l'état fondu.

La connaissance de la structure cristalline pour certains oligomères nous procure une base structurale sûre pour l'étude vibrationnelle à l'état solide. Elle fait l'objet du chapitre IV.

Enfin, le chapitre V est relatif à la comparaison des propriétés vibrationnelles et conformationnelles des molécules polydichlorophosphazènes à chaînes linéaires courtes avec celles du polydichlorophosphazène de haute masse puis à celles des polyorganophosphazènes.

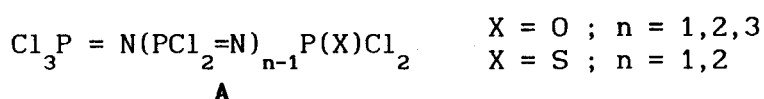
CHAPITRE I

MOLECULES LINEAIRES POLYDICHLOROPHOSPHAZENES A CHAINES COURTES. SYNTHÈSE

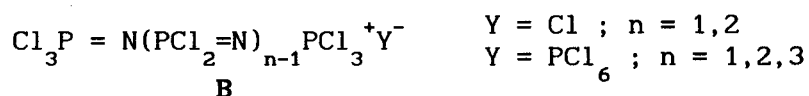
Dans la bibliographie, différentes voies de synthèses sont proposées pour obtenir ces composés¹⁻¹². Notre préoccupation majeure étant plus le degré de pureté des produits que le rendement avec lequel ils sont proposés, nous avons choisi ou mis au point dans certains cas des méthodes sélectives permettant d'éviter au maximum les étapes de séparation et de purification toujours difficiles à mettre en oeuvre en milieu rigoureusement anhydre. Un de nos soucis permanent a aussi été d'éviter au maximum la formation d'impuretés fluorescentes très préjudiciables pour l'obtention des spectres de diffusion Raman exploitables.

Tous les solvants et réactifs utilisés ont donc été soigneusement déshydratés puis purifiés selon des techniques classiques¹³ et l'utilisation de graisse dans les montages évitée. Dans un premier temps, deux séries de cinq composés ont été préparées avec des degrés de pureté suffisants pour les études spectroscopiques envisagées.

- La première concerne les P-trichloro N-dichlorophosphoryle-phosphazènes



- La seconde concerne les composés ioniques de type B

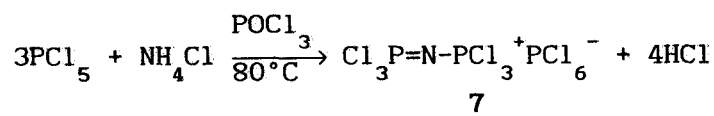


I-1 - COMPOSES DE TYPE A

I-1-1 - X=O, n=1, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 1

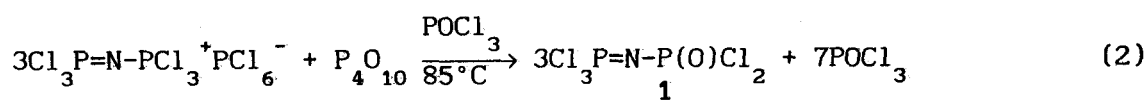
Parmi les nombreuses synthèses proposées^{1-3,14-17}, nous avons opté pour le procédé "SEGLIN"¹⁷.

Il procède en deux étapes. La première consiste dans la réaction de PCl_5 sur NH_4Cl . Elle est réalisée dans l'oxychlorure de phosphore comme solvant et se déroule selon (1).



(1)

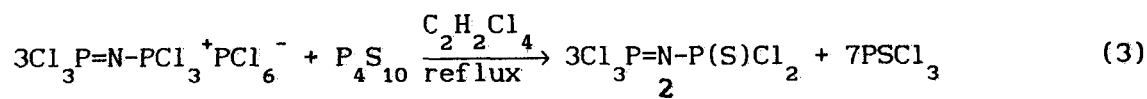
Dans la seconde, l'intermédiaire ionique formé dans (1) conduit au composé 1 par réaction avec l'anhydride phosphorique P_4O_{10} selon (2)



1 est obtenu après évaporation de POCl_3 , puis distillation sous vide.

I-1-2 - X=S, n=1, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 2

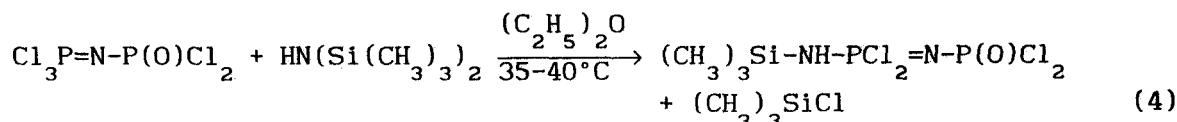
Parmi toutes les voies de synthèse possibles^{9,18-20}, celle qui a été choisie¹⁸ est de même type que (2). Elle consiste dans la réaction du composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ (voir I-2-1) sur le pentasulfure de phosphore P_4S_{10} qui se déroule dans le tétrachloroéthane symétrique selon (3).



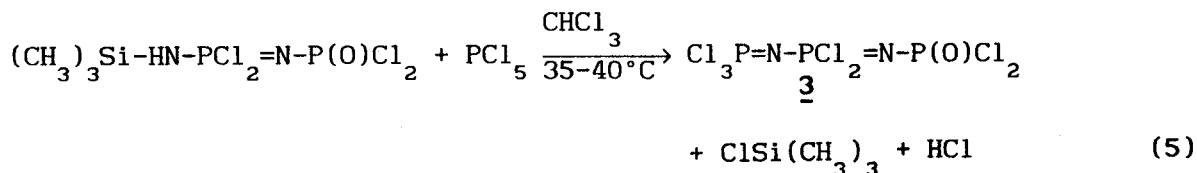
Après évaporation de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et PSCl_3 , on obtient 2 qui est purifié par distillation sous vide.

I-1-3 - X=O, n=2, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 3

Pour préparer 3, on fait réagir l'hexaméthylidisilazane $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ sur 1 dans l'éther diéthylique comme solvant selon (4)²¹.



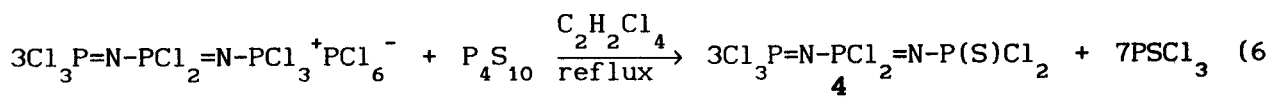
Par réaction du dérivé monosubstitué de 1 ainsi formé avec PCl_5 dans le chloroforme, on obtient le composé 3 selon (5).



3 est isolé par évaporation du solvant et de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ formé, puis purifié par distillation sous vide. (Il est également possible de préparer 3 par réaction de SO_2 sur $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-PCl}_2=\text{N-PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$)²².

I-1-4 - X=S, n=2, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-PCl}_2=\text{N-P(S)Cl}_2$ 4

Nous nous sommes cette fois affranchis des méthodes de synthèses proposées dans la littérature^{9,23,24}, en préparant 4 par réaction du composé ionique $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-PCl}_2=\text{N-PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ (voir I-2-3) avec P_4S_{10} selon (6)



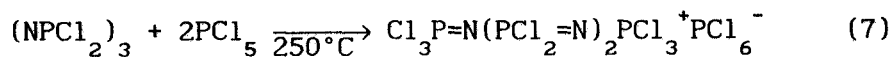
Après évaporation puis distillation sous vide, 4 se présente sous la forme d'une pâte.

I-1-5 - X=O, n=3, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-PCl}_2=\text{N-PCl}_2=\text{N-P(O)Cl}_2$ 5

Il est possible de préparer 5 en utilisant une réaction de type (6), P_4S_{10} étant remplacé par P_4O_{10} .

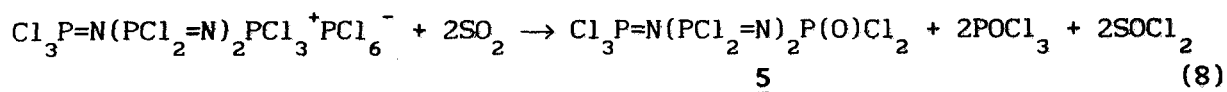
Nous avons cependant utilisé deux méthodes différentes qui se sont révélées très satisfaisantes.

La première déjà préconisée par Allcock²⁵ consiste à synthétiser le composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N(PCl}_2=\text{N)}_2\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ par réaction sous vide de l'hexachlorocyclotriphosphazène avec PCl_5 selon (7)²⁶.

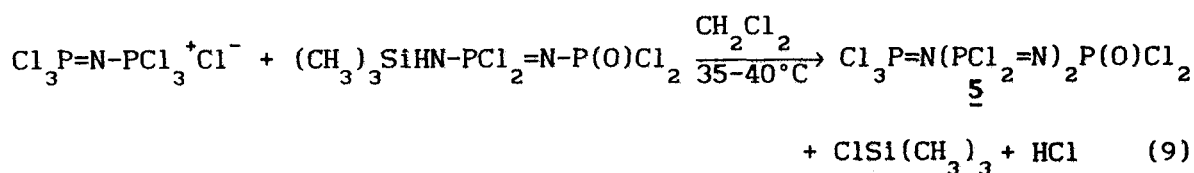


11

puis à oxyder le composé formé à l'aide de SO_2 selon (8).



La seconde originale fait intervenir la réaction du composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ (voir I-2-2) avec le produit obtenu lors de la substitution de 1 avec $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$. Elle se déroule selon (9).

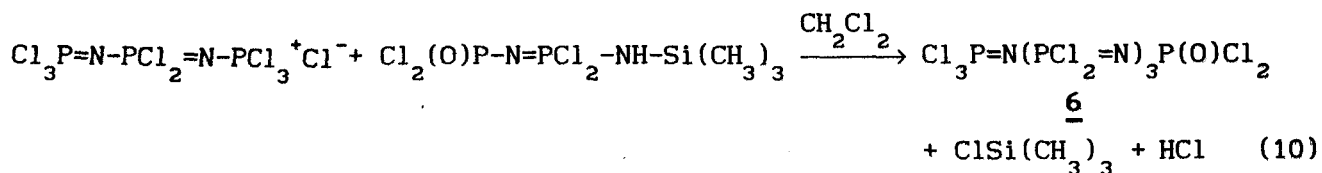


Dans les deux cas le produit obtenu après évaporation des solvant et/ou des produits de réaction POCl_3 et SOCl_2 est un liquide incolore qu'il n'est pas possible de purifier par distillation sans décomposition. Son degré de pureté est plus élevé dans le cas de la réaction (9).

I-1-6 - X=O, n=4, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 6

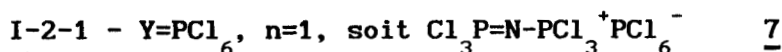
Pour la préparation de 6, nous avons utilisé une réaction de type (9) à partir de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ (voir I-2-4) et

$\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ préparé selon (4), soit (10).



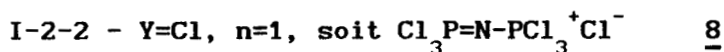
Après évaporation de CH_2Cl_2 et de $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ formé, 6 est obtenu sous forme d'un liquide incolore.

I - 2 - COMPOSES DE TYPE B

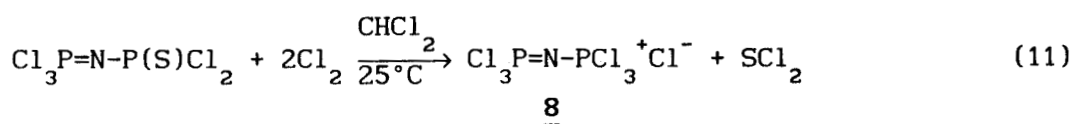


Les voies d'accès à 7 sont nombreuses^{4-9,17,27}. Notre choix s'est porté sur la réaction (1) qui constitue la première étape de la synthèse de 1¹⁷.

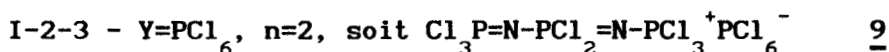
Après évaporation du solvant, 7 est purifié par lavages successifs à l'aide de CCl_4 .



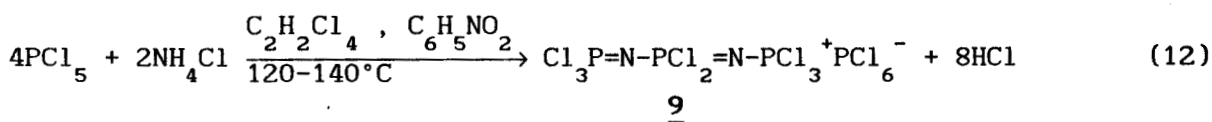
8 est obtenu par réaction du chlore gazeux sur 2 selon (11)².



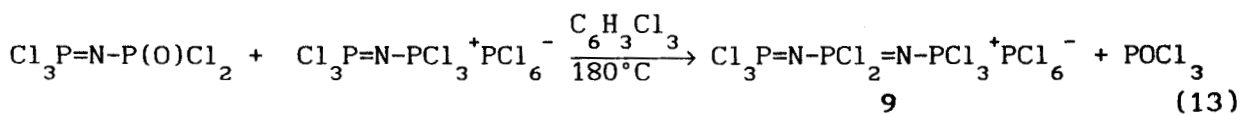
(11) est une réaction particulièrement intéressante, sa fin étant marquée par l'apparition d'une coloration rouge due à SCl_2 . 8 peut être purifié par sublimation à 115-120°C sous vide (5 torr).



Une première voie de synthèse² consiste à réaliser une réaction de type (1) en utilisant un rapport molaire $PCl_5/NH_4Cl=2$, soit (12)



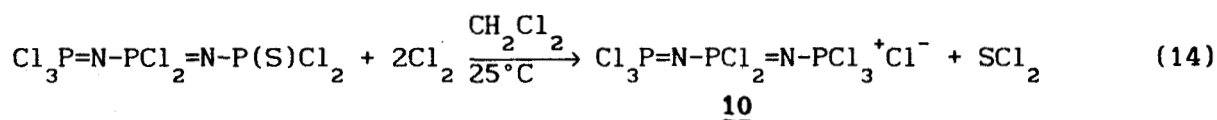
Un autre procédé original a été développé au laboratoire. Il repose sur la réaction de 1 avec 6 dans le trichlorobenzène à 180°C selon (13).



9 est purifié par lavages successifs avec CCl_4 puis l'éther de pétrole.

I-2-4 - $\text{Y}=\text{Cl}$, $n=2$, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ 10

Nous avons pour la préparation de 10 utilisé une réaction de type (11) réalisée à partir de 4, soit (14).



I-2-5 - $\text{Y}=\text{PCl}_6$, $n=3$, soit $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ 11

La préparation de 11 a déjà été évoquée dans I-1-5, relatif à la synthèse de 5 11 est purifié par lavages successifs avec le n-hexane.

Toutes

les réactions utilisées pour la synthèse des composés de type A et B sont résumées dans le schéma (1).

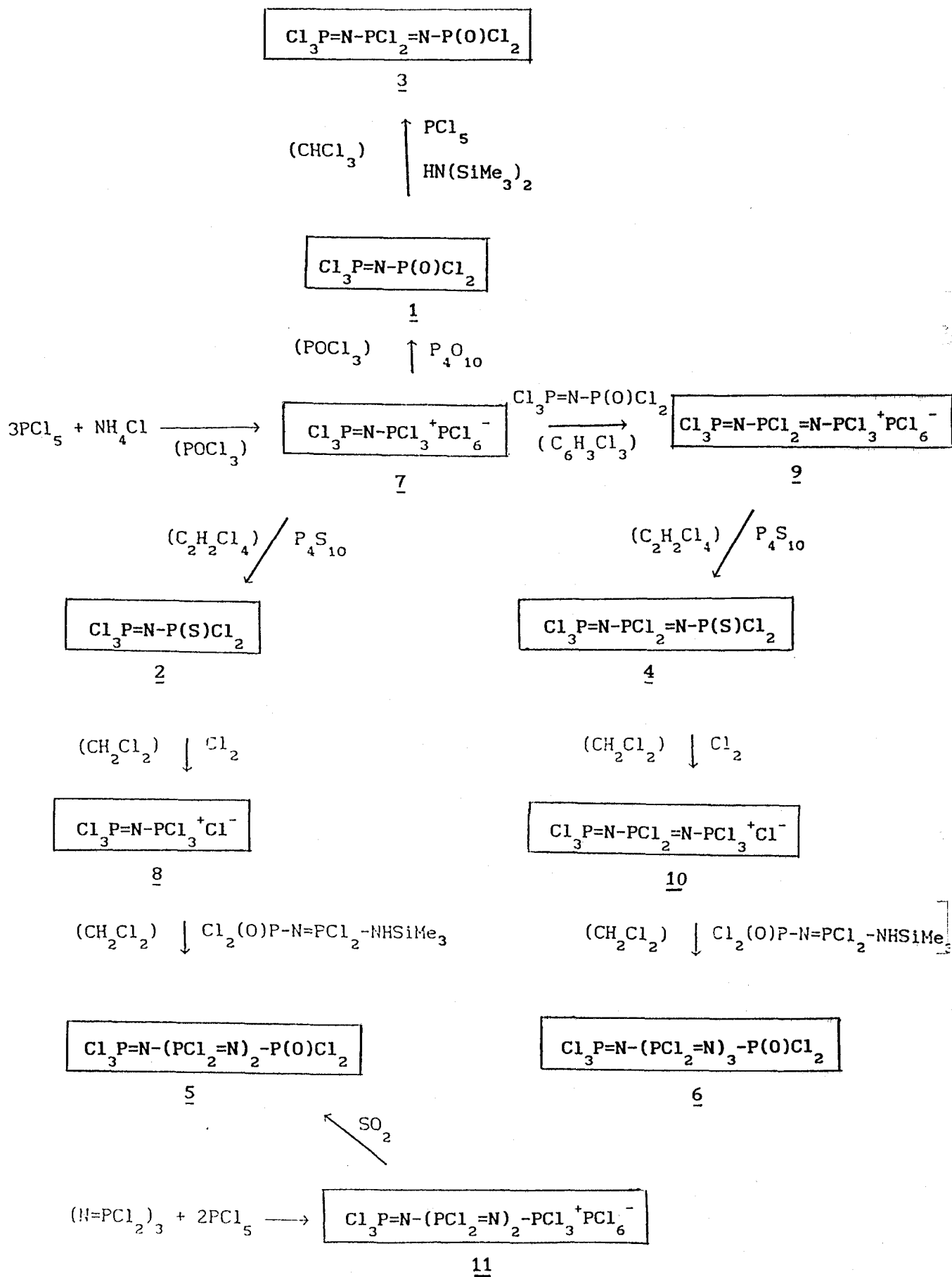


Schéma 1 : Différentes réactions utilisées pour la synthèse des composés de type A et B.

I - 3 - PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions sont réalisées en évitant au maximum tout risque d'hydrolyse. Elles sont donc conduites dans des réacteurs équipés de réfrigérants protégés de l'humidité atmosphérique par des colonnes d'anhydride phosphorique ou de chlorure de calcium dans le cas de débits importants en HCl.

Les réactifs sont, dans la mesure du possible, introduits dans le réacteur en boîte sèche. Dans certains cas, l'agitateur mécanique est indispensable (synthèse de 1 à 7).

Les réactifs utilisés dans ces synthèses sont les produits commerciaux suivants :

- Pentachlorure de phosphore, PCl_5 , Aldrich, 98%
- Chlorure d'ammonium, NH_4Cl , Merck, 99,8%
- Anhydride phosphorique, P_4O_{10} , Prolabo, 98%
- Pentasulfure de phosphore, P_4S_{10} , Fluka, 98%
- Hexaméthylidisilazane, $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$, Merck, 99%
- Hexachlorocyclotriphosphazène, $(\text{NPCl}_2)_3$, Aldrich, 99%

Tous les solvants utilisés ont été préalablement déshydratés, soit par distillation, soit par traitement à l'aide de tamis moléculaires.

- Oxychlorure de phosphore, POCl_3 , Merck, 99%
- Diéthyléther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, Labosi, 99%
- Chloroforme, CHCl_3 , Merck, 99%
- Benzène, C_6H_6 , SDS, 99,8%
- Tétrachlorure de méthane, CCl_4 , SDS, 99,5%
- Nitrométhane, CH_3NO_2 , Merck, 98%
- Tétrachloroéthane, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, Merck, 98%

- n-heptane, C_7H_{16} , Prolabo, 99%
- n-hexane, C_6H_{14} , SDS, 99%
- Dichlorométhane, CH_2Cl_2 , Merck, 99,5%
- Nitrobenzène, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, SDS, 99%
- Acétone, CH_3COCH_3 , Prolabo, 99,8%
- Ether de pétrole, Prolabo

I-3-1 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ 7

On introduit successivement, dans un réacteur, 475,6g (2,28 moles) de PCl_5 ; 40,67g (0,760mole) de NH_4Cl et 425ml de POCl_3 . L'ensemble est porté à 80°C pendant 4 heures, période pendant laquelle on observe un abondant dégagement de HCl , puis 2 heures à 90°C. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré. Le précipité est constitué de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ et de PCl_5 résiduel qui est éliminé par lavages répétés avec CCl_4 .

Le solide final, qui est blanc (quelquefois légèrement jaunâtre), est séché sous vide (0,1 torr) à température ambiante. Le rendement de la réaction est de 95% 7 soluble dans nitrobenzène, nitrométhane, un peu dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ insoluble dans CCl_4 , CHCl_3 et C_6H_6 .

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=17,45 ; N=2,62 ; Cl=79,92

- Trouvé (%), P=17,72 ; N=2,73 ; Cl=78,88

RMN ^{31}P (p.35), Raman (p.49,88)

I-3-2 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 1

La préparation de 1 comporte deux étapes. La première est identique à la précédente (I-3-1). Après refroidissement du mélange réactionnel, de l'anhydride phosphorique P_4O_{10} (0,13 mole par mole de PCl_5 initiales) est ajouté et le réacteur porté de nouveau à 85°C pendant deux heures sous agitation. A l'issue de cette période, on obtient une solution jaune pâle qui est filtrée puis évaporée sous vide (0,1 torr) à température ambiante afin d'éliminer POCl_3 .

Le résidu qui est cristallisé à température ambiante est enfin distillé sous pression réduite (0,1 torr) sur une colonne de 50mm de diamètre et de 70cm de hauteur, remplie d'un garnissage céramique, le kérapak. La température de distillation est de 90°C.

$\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ est un solide cristallin blanc dont les températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 35°C et 270°C. Sa densité est de 1,796 à 38°C. Il est soluble dans de nombreux solvants tels les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, les hydrocarbures chlorés ainsi que les éthers. Rendement 94%.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=23,01 ; N=5,19 ; Cl=65,86

- Trouvé (%), P=23,27 ; N=5,6 ; Cl=65,93

RMN ^{31}P (p.21), RMN ^{15}N (p.23), Raman (p.46,79,80)

I-3-3 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 2

Un mélange composé de 61g (0,114 mole) de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ 6 (préparé selon (1), 19,37g (0,043 mole) de P_4S_{10} et 700ml de tétrachloroéthane symétrique $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ est chauffé à reflux pendant 3 heures (au bout de 30 minutes la solution devient limpide).

Après évaporation sous vide du $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et du PSCl_3 formé, on obtient un solide qui est distillé sous vide (0,1 torr, température de distillation : 88°C). 2 est un solide blanc. Sa température de fusion est de 35°C . Il est soluble dans C_6H_6 , CHCl_3 , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. Le rendement de la réaction est de 97%.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P = 21,71 ; N = 4,90 ; Cl = 62,10

- Trouvé (%), P = 21,43 ; N = 4,69 ; Cl = 57,96

RMN ^{31}P (p.23), Raman (p.81)

I-3-4 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ 8

Dans un mélange composé de 59,5g (0,208mole) de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 2 préparé selon (3) et 300ml de dichlorométhane CH_2Cl_2 , on fait barboter du chlore à température ambiante.

La réaction est poursuivie jusqu'à l'apparition d'une coloration de la solution en rouge brun. CH_2Cl_2 et SCl_2 formés sont ensuite éliminés par évaporation sous vide. On obtient alors un solide qui est purifié par lavages successifs avec de l'éther de pétrole, puis séché sous vide statique (0,1 torr).

8 est un solide cristallin blanc qui se décompose avec départ de PCl_5 dès 180°C . Il est soluble dans CH_3NO_2 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Le rendement de la réaction est de 75%.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=19,1 ; N=4,31 ; Cl=76,57
 - Trouvé (%), P=19,05 ; N=4,2 ; Cl=76,35
- RMN ³¹P (p.35), Raman (p.87)

I-3-5 - Préparation de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 1

A une solution contenant 27,2g (0,100 mole) de $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 1 (préparé selon (2)) dans 50ml de diéthyléther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, on ajoute goutte à goutte, à température ambiante et sous forte agitation, 21ml d'hexaméthylidisilazane $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$. Le mélange est ensuite porté à 35-40°C, sous agitation continue pendant 2 heures. Après refroidissement, le diéthyléther $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et le triméthylchlorosilane $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ formés sont évaporés sous vide (0,1 torr) à température ambiante.

Le produit cristallisé obtenu est lavé plusieurs fois avec de petites quantités d'éther de pétrole anhydre puis séché sous vide statique (0,1 torr). Il est soluble dans $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, CHCl_3 et CH_2Cl_2 . Le rendement de la réaction est de 71%.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=19,25 ; N=8,69 ; Cl=44,10 ; Si=8,6
- Trouvé (%), P=19,34 ; N= 8,85 ; Cl=44,21 ; Si=8,3

I-3-6 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 3

19,4g (0,093 mole) de PCl_5 sont ajoutés progressivement dans une solution contenant 29,5g (0,091 mole) de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ préparé selon (I-3-5) et 20ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est ensuite porté à 35-40°C pendant 3 heures. Au cours de cette période, il se produit un abondant dégagement de HCl à l'issue duquel on obtient une solution. Le chloroforme et le triméthylchlorosilane formés sont éliminés par évaporation sous vide.

Le résidu solide obtenu est distillé sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ torr, température de distillation 142°C).

3 est un solide cristallin blanc dont la température de fusion est

de 34°C. Il est soluble dans les mêmes solvants que 1

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=24,12 ; N=7,26 ; Cl=64,46 ; O=4,15

- Trouvé (%), P=23,85 ; N=8,13 ; Cl=63,59 ; O=5,34

RMN ³¹P (p.25), RMN ¹⁵N (p.28), Raman (p.47,82,83)

I-3-7 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ 9

Un mélange contenant 49,7g (0,093 mole) de $\text{Cl}_3\text{PNC}_3^+\text{PCl}_6^-$, 25,14g (0,093 mole) de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 1 et 75ml de trichloro-1,2,3-benzène est chauffé à 185-195°C pendant 12 heures. Durant cette période, on observe un dégagement de POCl_3 . Le résidu pâteux obtenu par refroidissement à l'ambiante du réacteur est dissout dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. 9 précipite par ajout de CCl_4 à la solution obtenue. Cette opération est répétée, puis le solide obtenu lavé deux fois avec de l'éther de pétrole. 9 est enfin séché sous vide statique (0,1 torr). Il est soluble dans CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=19,11 ; N=4,31 ; Cl=76,57

- Trouvé (%), P=19,29 ; N=4,49 ; Cl=76,58

RMN ³¹P (p.35), Raman (p.50,90)

I-3-8 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ 4

Un mélange de 35,6g (0,054 mole) de $\text{Cl}_3\text{PNC}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ 9, préparé selon (I-3-7), 9,1g (0,020 mole) de P_4S_{10} et 750ml de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ est porté à reflux (140°C) pendant 3 heures. Après refroidissement à l'ambiante, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et PSCl formé sont éliminés par évaporation sous vide. Le résidu huileux obtenu est purifié par distillation sous vide (0,05 torr, température de distillation 140-150°C). 4 est soluble dans C_6H_6 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 et CH_3NO_2 .

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=23,16 ; N=6,97 ; Cl=61,89

- Trouvé (%), P=23,20 ; N=6,81 ; Cl=61,65

RMN ³¹P (p.28), Raman (p.84)

I-3-9 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ 10

Dans une solution contenant 11,9g (0,029 mole) de 4 préparé selon (I-3-8) et 45ml de CH_2Cl_2 , on fait barboter du chlore à température ambiante jusqu'à la coloration de la solution en rouge brun. Après évaporation de CH_2Cl_2 et de SCl_2 formés sous vide statique (0,1 torr). Le solide résiduel est lavé par l'éther de pétrole puis séché sous vide. 10 est une poudre blanche soluble dans CH_3NO_2 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Le rendement est de 75%.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=21,11 ; N=6,35 ; Cl=72,53

- Trouvé (%), P=20,88 ; N=6,20 ; Cl=70,06

RMN ^{31}P (p.35), Raman (p.89)

I-3-10 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ 11

10,80g (0,031 mole) d'hexachlorocyclotriphosphazène $(\text{NPCl}_2)_3$ et 12,3g (0,058 mole) de PCl_5 sont introduits dans un tube en pyrex de 20mm de diamètre et 2,5mm d'épaisseur. Ce tube est scellé sous un vide de l'ordre de 0,5 torr puis porté à 250°C pendant 11 heures. Le solide formé est lavé deux fois avec 11ml de benzène porté à reflux. Cette opération est ensuite renouvelée deux fois en remplaçant le benzène par le n-hexane. Le résidu obtenu est finalement lavé une dernière fois à température ambiante avec de l'hexane, puis séché sous vide statique (0,1 torr, rendement 74%). 11 est une poudre jaunâtre soluble dans CH_3NO_2 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=20,26 ; N=5,49 ; Cl=74,25

- Trouvé (%), P=22,13 ; N=6,88 ; Cl=71,78

RMN ^{31}P (p.36), Raman (p.91)

I-3-11 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 5

10,5g (0,032 mole) de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ 8, préparé selon (I-3-4), sont ajoutés progressivement à une solution contenant 10,3g (0,032 mole) de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_2\text{LNH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, préparé selon (I-3-5), et 120ml de CH_2Cl_2 . Le

mélange réactionnel est porté à 35-40°C pendant 12 heures. Durant cette période, on observe un dégagement de HCl. Après refroidissement à l'ambiante, le CH_2Cl_2 et $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ formé sont éliminés par évaporation sous vide statique (0,1 torr). 5 est une liquide incolore. Le rendement est de 70%.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P=24,72 ; N=8,37 ; Cl=63,70

- Trouvé (%), P=23,43 ; N=7,36 ; Cl=62,77

RMN ^{31}P (p.30), RMN ^{15}N (p.31), Raman (p.48,85,86)

I-3-12 - Préparation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_3\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 6

2,5g (0,005 mole) de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ 10, préparé selon (I-3-9), sont ajoutés progressivement à une solution contenant 1,82g (0,005 mole) de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, préparé selon (I-3-5), et 20ml de CH_2Cl_2 . Le mélange réactionnel est porté à 35-40°C pendant 12 heures. Durant cette période, on observe un dégagement de HCl. Après refroidissement à l'ambiante, le CH_2Cl_2 et $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ formés sont éliminés par évaporation sous vide statique (0,1 torr). 6 est un liquide incolore. Le rendement est de 70%.

Analyse élémentaire :

- Calculé (%), P = 25,02 ; N = 9,03 ; Cl = 63,03

- Trouvé (%), P = 23,60 ; N = 8,86 ; Cl = 60,45

RMN ^{31}P (p.33)

CHAPITRE II

CONFORMATION ET FLEXIBILITE DE POLYDICHLOROPHOSPHAZENES LINEAIRES
A CHAINES COURTES. ETUDE PAR RMN DU ^{31}P ET DE ^{15}N

Un échantillonnage très large de molécules linéaires à chaînes courtes a été synthétisé et caractérisé dans le chapitre précédent. La première série comporte six composés polydichlorophosphazènes moléculaires $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ ($\text{X}=\text{O}$, $n=1,2,3,4$ et $\text{X}=\text{S}$, $n=1,2$). La seconde série présente trois composés cationiques $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3^+$ ($n=1,2,3$). L'ensemble de ces composés a été étudié par RMN du ^{31}P dans deux solvants différents, l'éther éthylique et le chloroforme en fonction de la température afin de déterminer la stabilité conformationnelle et la flexibilité des molécules et ions en fonction de l'accroissement de la longueur de la chaîne. Les spectres RMN de ^{15}N en abondance naturelle sont obtenus à température ambiante pour les composés les plus solubles. Les résultats de RMN des polydichlorophosphazènes linéaires à chaînes courtes sont comparés et discutés avec ceux obtenus pour les polydichlorophosphazènes linéaires de haute masse ainsi qu'avec les composés cycliques $(\text{PNCI}_2)_n$ ($n=3,4,5,6$)²⁹.

II-1 - $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ ($\text{X}=\text{O},\text{S}$)

Le spectre RMN du ^{31}P pour $\text{X}=\text{O}$ dans le chloroforme à la fréquence de 162 MHz est analogue à ceux publiés en utilisant l'éther ou CFCl_3 comme solvants et un appareil travaillant à la fréquence de 36,4 MHz^{30,31}. Un abaissement de température (figure 1) permet de mettre en évidence deux doublets bien résolus dont les caractéristiques sont données dans le tableau 1. La simplicité du spectre RMN du ^{31}P est bien en accord avec deux atomes de phosphore inéquivalents et couplés, toutefois le comportement en fonction de la température met en évidence un déplacement chimique important du signal attribué à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ en fonction de la température et de la nature du solvant. Les déplacements chimiques en RMN du ^{31}P sont très sensibles à la symétrie des liaisons π autour des atomes de phosphore³². Une torsion de la molécule perturbe la symétrie des liaisons π et provoque donc un fort déplacement chimique du signal RMN du ^{31}P du groupement $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ ainsi qu'une variation de la

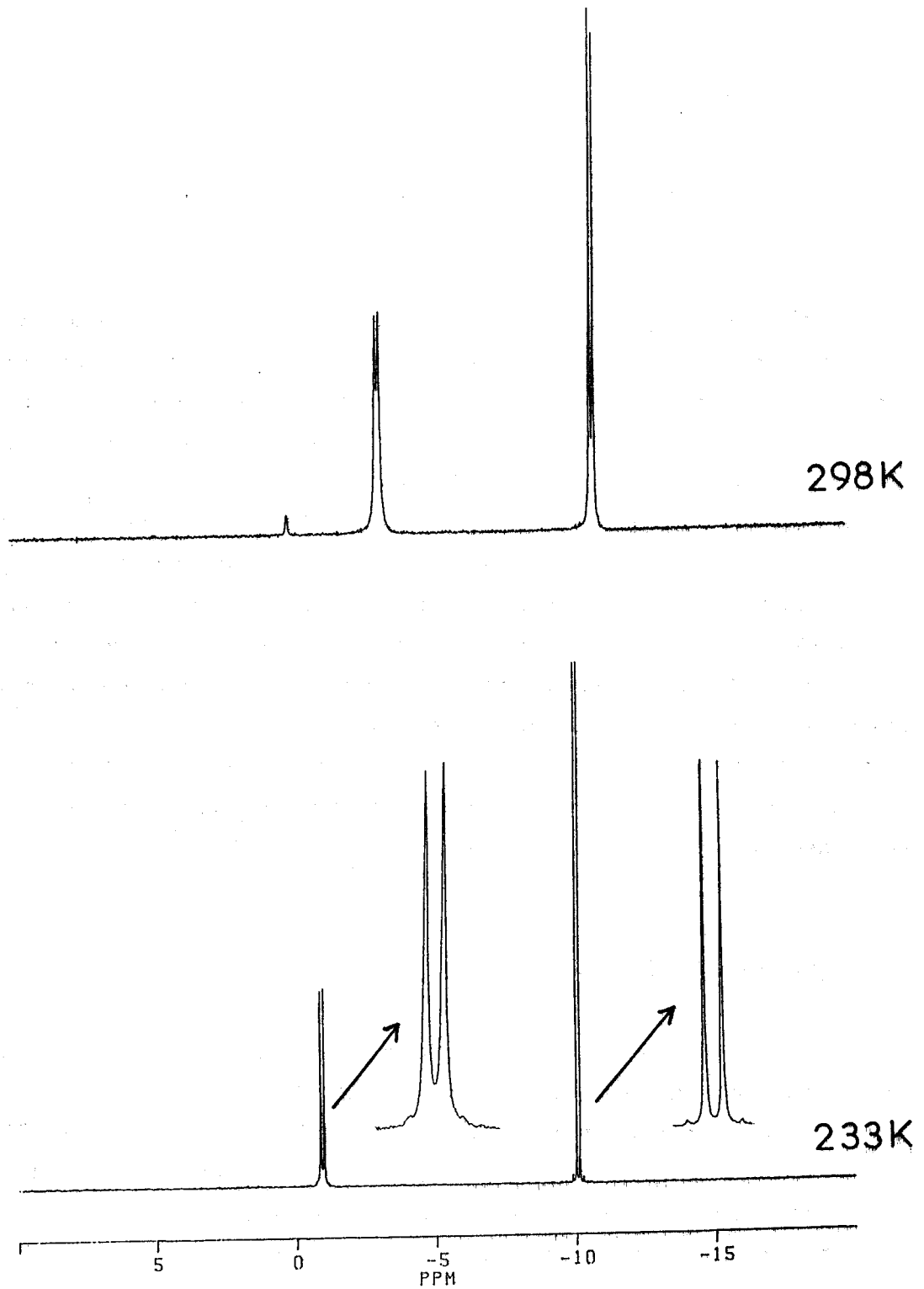


Figure 1 : Spectres RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le CHCl_3 en fonction de la température.

TABLEAU 1 : Déplacements chimiques (δ) en ppm et constantes de couplage (J_{PP}) en Hz de $Cl_3P=N-P_2(O)Cl_2$ et de $Cl_3P=N-P_2(S)Cl_2$ en fonction du solvant et de la température



Solvant	T (K)	δ_1	δ_2	J_{12}
C_6H_6	298	-1,1	-14,2	16,6
	298	-1,4	-12,3	17,8
$(C_2H_5)_2O$	273	-0,8	-12,2	17,7
	248	+0,1	-12,1	18,0
	223	+1,0	-12,0	17,2
$CHCl_3$	298	-3,2	-10,9	20,5
	233	-1,0	-10,1	20,3



C_6H_6	298	-1,6	+29,8	0
	298	+3,0	+31,3	0
$CHCl_3$	233	+1,0	+33,6	0

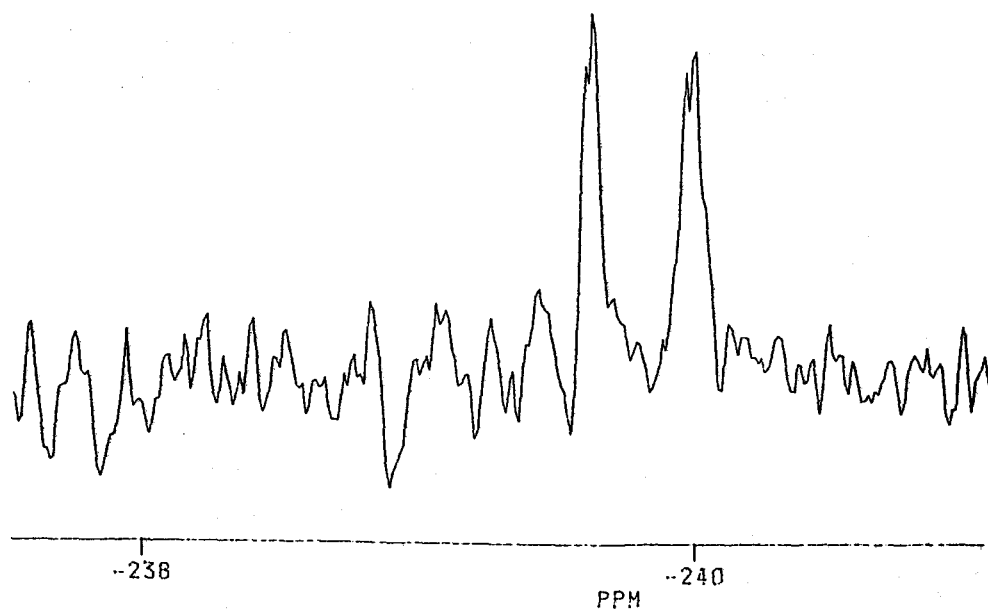


Figure 2 : Spectre RMN de ^{15}N en abondance naturelle de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le C_6D_6 .

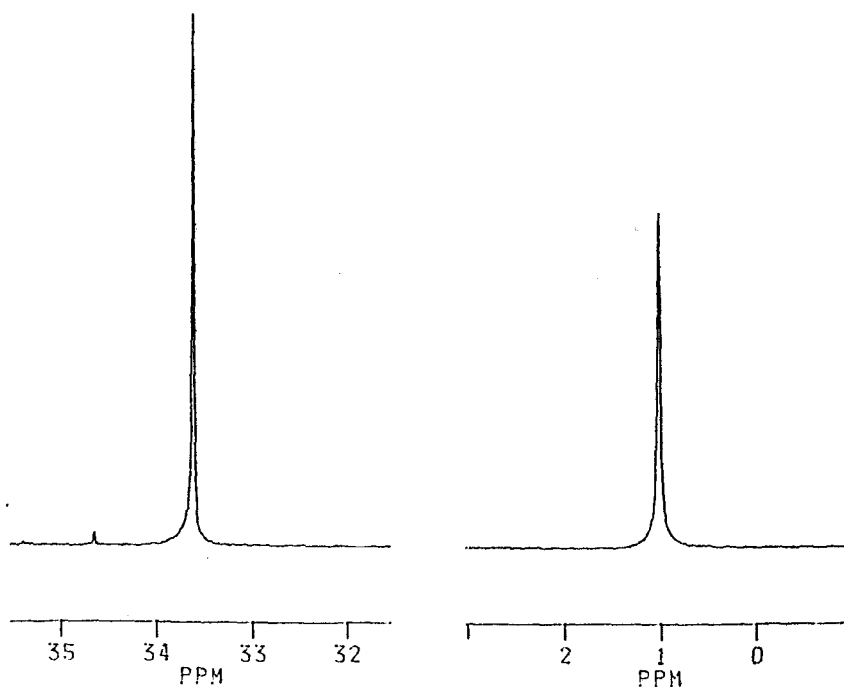


Figure 3 : Spectre RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ dans le CHCl_3 .

constante de couplage (J_{PP}).

Le comportement RMN du ^{31}P en fonction de la température du composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ semble provenir d'un tel aspect dynamique en solution : la torsion interne autour de la simple liaison $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Cette torsion est facilitée dans un solvant comme l'éther par rapport au chloroforme ou au liquide pur. Le ralentissement du mouvement de torsion n'est pas total aux températures utilisées dans l'étude RMN, ce qui est cohérent avec une barrière de rotation de très basse énergie qui n'est pas mise en évidence par des calculs théoriques semi-empiriques, PCILO et MNDO^{33,34}.

Le spectre RMN de ^{15}N du composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}_{\alpha_1}\text{P}_{\alpha_2}(\text{O})\text{Cl}_2$ en abondance naturelle dans C_6D_6 à température ambiante présente un doublet de doublets à $\delta = -239,9\text{ppm}$ avec des constantes de couplage $J_{\alpha_1} = 15,2\text{Hz}$ et $J_{\alpha_2} = 1,7\text{Hz}$. Les valeurs des déplacements chimiques observés sont en accord avec ceux publiés^{31,35}. Toutefois, dans notre cas le dédoublement supplémentaire mis en évidence permet d'obtenir une estimation de J_{α_2} en abondance naturelle ^{15}N (Figure 2). Ce résultat est compatible avec les résultats de RMN du ^{31}P et la structure proposée en solution.

Le spectre RMN du ^{31}P du composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ dans le benzène à température ambiante est analogue à ceux publiés^{36,37}. Il met en évidence deux phosphores inéquivalents non couplés, le premier singulet à $\delta = 29,8\text{ppm}$ correspondant à $-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ et le deuxième à $\delta = -1,6\text{ppm}$ correspondant à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$. Un abaissement de température dans le chloroforme comme solvant (Tableau 1 et Figure 3) met en évidence une variation des déplacements chimiques des deux groupements avec une largeur à mi-hauteur beaucoup plus faible qu'à température ambiante. Cette variation s'explique comme dans le cas de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ par le changement conformationnel provoqué par les torsions internes autour de $-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$.

II-2 - $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ (X=O,S)

Les spectres RMN du ^{31}P de caractérisation sont souvent effectués dans le benzène à température ambiante. Une analyse sommaire pour X=O met en évidence un doublet à $\delta = +7,9\text{ppm}$ attribué à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ couplé avec le phosphore $=\text{PCl}_2-$, un triplet à $\delta = -19,2\text{ppm}$ attribué à $=\text{PCl}_2-$ couplé avec $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ et

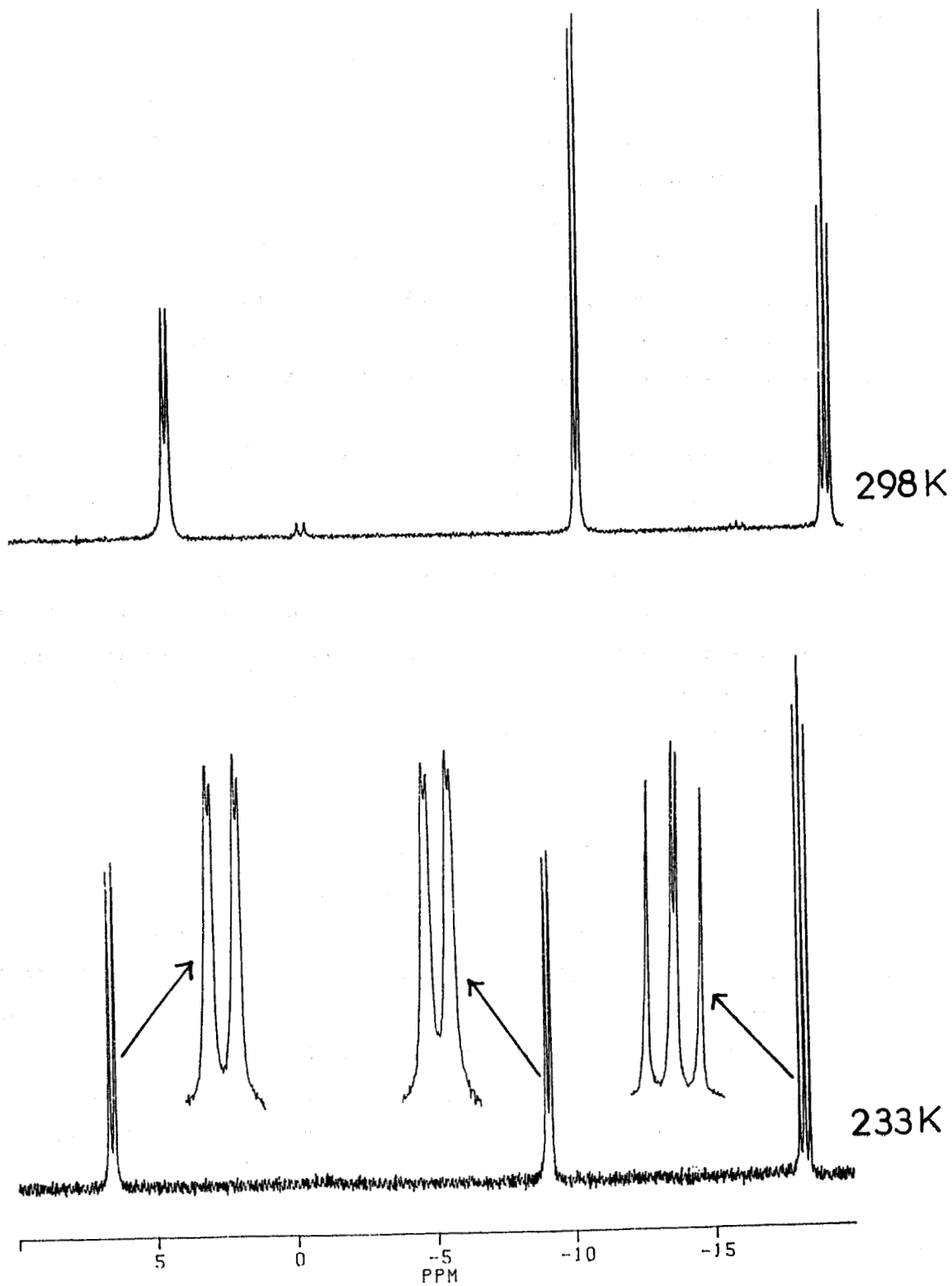
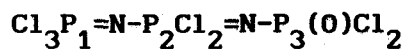
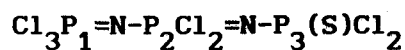


Figure 4 : Spectres RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le CHCl_3 en fonction de la température.

TABLEAU 2 : Déplacements chimiques (δ) en ppm et constantes de couplage (J_{pp}) en Hz de $Cl_3P_1=N-P_2Cl_2=N-P_3(O)Cl_2$ et de $Cl_3P_1=N-P_2Cl_2=N-P_3(S)Cl_2$ en fonction du solvant et de la température



Solvant	-T (K)	δ_1	δ_2	δ_3	J_{12}	J_{23}	J_{13}
C_6H_6	298	+7,9	-19,2	-12,4	29,5	27,5	3,2
	298	+7,1	-18,6	-9,4	27,0	25,0	
	253	+8,8	-18,2	-11,9	27,1	24,1	3,2
$(C_2H_5)_2O$	233	+9,8	-18,0	-11,9	27,5	23,5	4,1
	223	+10,3	-18,0	-12,0	27,6	23,3	4,6
$CHCl_3$	298	+4,3	-19,4	-10,4	28,9	27,7	
	233	+6,6	-18,2	-9,0	32,7	27,2	5,0



C_6H_6	298	+7,0	-19,2	31,9	26,8	12,0	
$CHCl_3$	298	5,0	-19,2	33,2			
	233	5,2	-18,0	35,4	36,3		

$-P(O)Cl_2$ et enfin le doublet de $-P(O)Cl_2$ à $\delta = -12,4\text{ppm}^{21,25,31}$. Toutefois, une structure plus fine est déjà perceptible dans les signaux attribués à $-PCl_2-$ et $-P(O)Cl_2$. Une étude à température variable a donc été effectuée dans le chloroforme ou l'éther éthylique afin de préciser la structure fine des signaux. Un abaissement de température même modeste provoque l'apparition de doublet de doublets en lieu et place des doublets et triplet. Le mélange d'isomères n'apparaît pas une hypothèse valable à cette température et il est raisonnable d'admettre qu'un couplage à quatre liaisons 4J se superpose aux couplages 2J . Les torsions internes autour des simples liaisons P-N sont responsables de la dynamique conformationnelle de la molécule.

Cette flexibilité de la molécule est fonction également du solvant et à 233K la structure fine observée avec comme solvant le chloroforme n'est détectée dans l'éther qu'à partir de 223K.

Les comportements anormaux des déplacements chimiques en fonction de la température (Tableau 2 et Figure 4) sont attribuables également aux changements conformationnels de la molécule. La flexibilité de la molécule paraît provenir de la rotation autour des liaisons $N-P(O)Cl_2$ et $N-PCl_2$.

Le spectres RMN de ^{15}N du composé $Cl_3P_1=N_\alpha-P_2Cl_2=N_\beta-P_3(O)Cl_2$ en abondance naturelle dans C_6D_6 à température ambiante présente un massif complexe à $\delta = -248,2\text{ppm}$ (Figure 5). Il est très difficile de déterminer les différentes constantes de couplage J_{NP} , compte-tenu de la complexité du spectre.

Le spectre RMN du ^{31}P du composé $Cl_3P=N-PCl_2=N-P(S)Cl_2$ dans le benzène à température ambiante est conforme aux données de la littérature^{36,37}. Il met en évidence un doublet à $\delta = +31,9\text{ppm}$ attribué à $-P(S)Cl_2$, un doublet à $\delta = +7,0\text{ppm}$ attribué à $Cl_3P=$ et enfin un doublet de doublets à $\delta = -19,2\text{ppm}$ attribué à $-PCl_2=$. Le comportement en fonction de la température dans le chloroforme comme solvant (Figure 6 et Tableau 2) met en évidence un déplacement chimique important du groupement $-P(S)Cl_2$ vers les champs faibles, avec une variation des constantes de couplage. A basse température, on observe un triplet mal résolu en lieu et place du doublet correspondant au $-P(S)Cl_2$ qui s'explique par la superposition du 4J au 2J avec des valeurs proches, par contre le doublet correspondant à $Cl_3P=$ reste large. Ces faits semblent provenir du changement conformationnel provoqué par les torsions internes autour des liaisons $-N=PCl_2$ et $-P(S)Cl_2$.

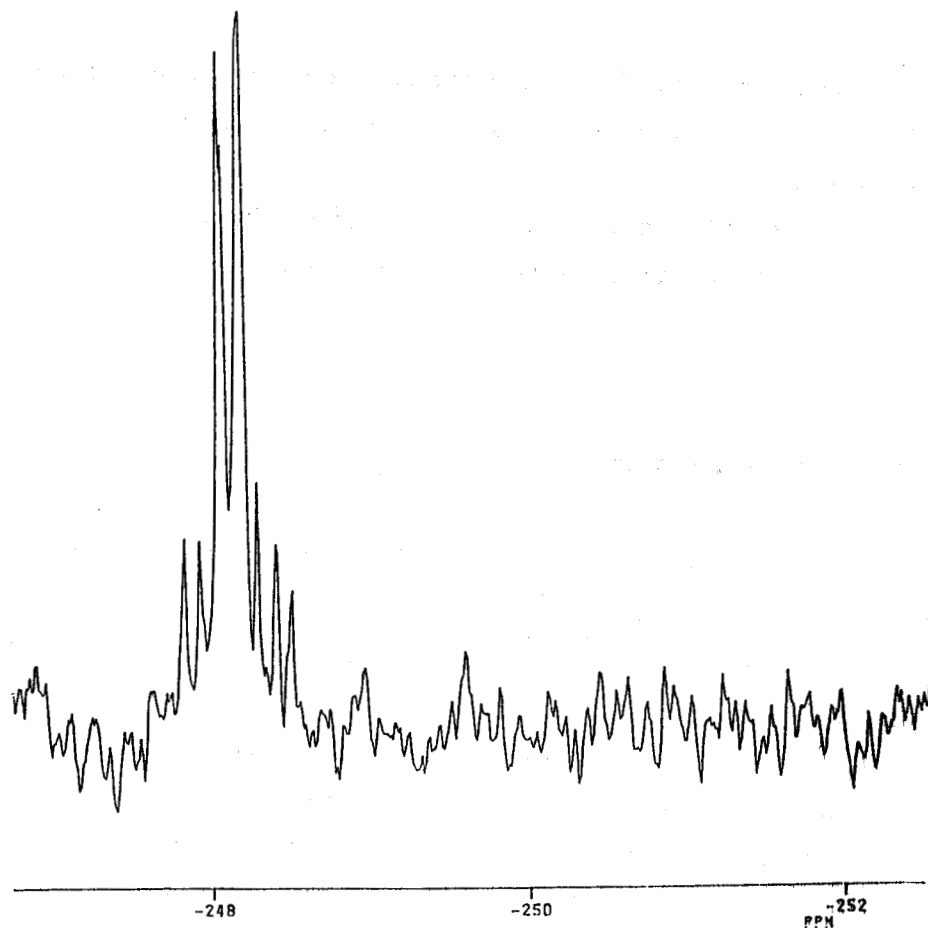


Figure 5 : Spectre RMN de ^{15}N en abondance naturelle de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le C_6D_6 .

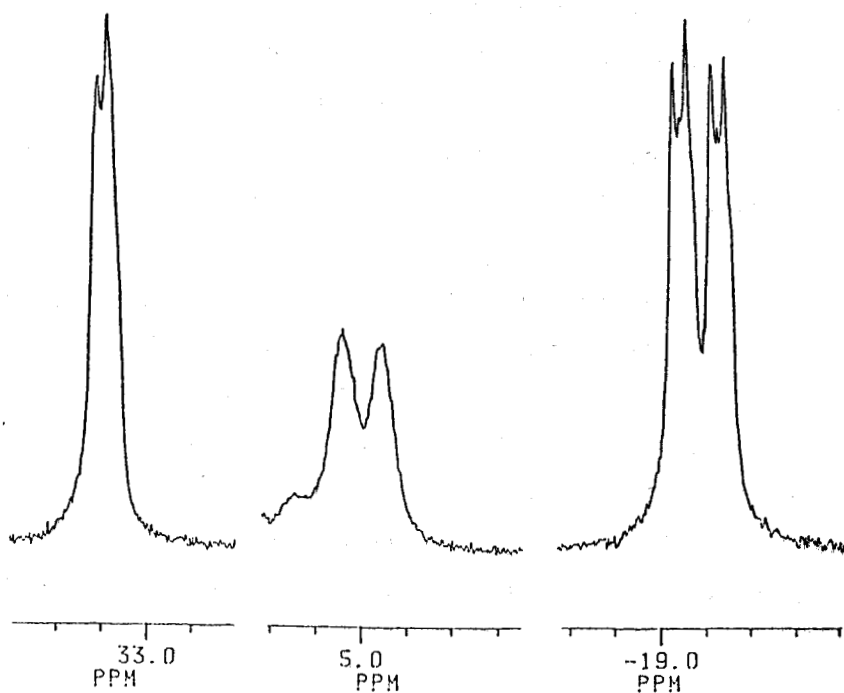


Figure 6 : Spectre RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ dans le CHCl_3 .

Dans le domaine de température étudié aucun phénomène de coalescence n'a été constaté. Une observation analogue a été effectuée dans un travail antérieur³⁷.

Les barrières de rotation internes doivent être suffisamment basses pour que la rotation interne soit un phénomène rapide dans l'échelle de temps de la RMN.

II-3 - $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$

Le spectre RMN du ^{31}P à température ambiante du composé dans le chloroforme s'interprète en tenant compte simplement de la constante de couplage 2J ,²¹. Un abaissement de 50K de la température provoque un éclatement des massifs par l'intervention visible des couplages 4J (Tableau 3 et Figure 7). Toutefois, les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage apparentes sont affectées par un autre phénomène qu'un simple effet de température. Ces faits sont confirmés, lors d'un abaissement supplémentaire de la température par l'apparition d'un phénomène de coalescence pour des signaux attribués respectivement à $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et au phosphore adjacent. Ce phénomène est observé pour la première fois pour des composés de ce type. Dès lors, la mobilité de la molécule de phosphazène au voisinage du groupement terminal $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ est évidente même à 223K. Il n'a pas été possible expérimentalement d'obtenir un spectre de bonne qualité à plus basse température dans le chloroforme du fait de la précipitation du soluté. Il est possible par contre d'obtenir des températures plus basses avec l'éther éthylique comme solvant mais alors la température de coalescence est également beaucoup plus basse. Les deux températures de coalescence des deux signaux semblent très proches de 220K et peuvent provenir de la torsion autour d'une seule liaison $=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dont l'énergie serait de quelques centaines de cm^{-1} .

Le spectre RMN de ^{15}N de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}_\alpha-\text{PCl}_2=\text{N}_\beta-\text{PCl}_2=\text{N}_\gamma-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ en abondance naturelle dans C_6D_6 à température ambiante (Figure 8) présente trois massifs complexes, le premier moins résolu à $\delta = -248,4\text{ppm}$ correspondrait à N_α , le deuxième à $\delta = -249,6\text{ppm}$ correspondrait à N_β et enfin le troisième à $\delta = -255,5\text{ppm}$ (N_γ) est analogue au signal RMN de ^{15}N observé dans le cas du polymère $-(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$. La détermination des différentes constantes de couplage J_{NP} n'est pas possible compte tenu de la complexité des massifs.

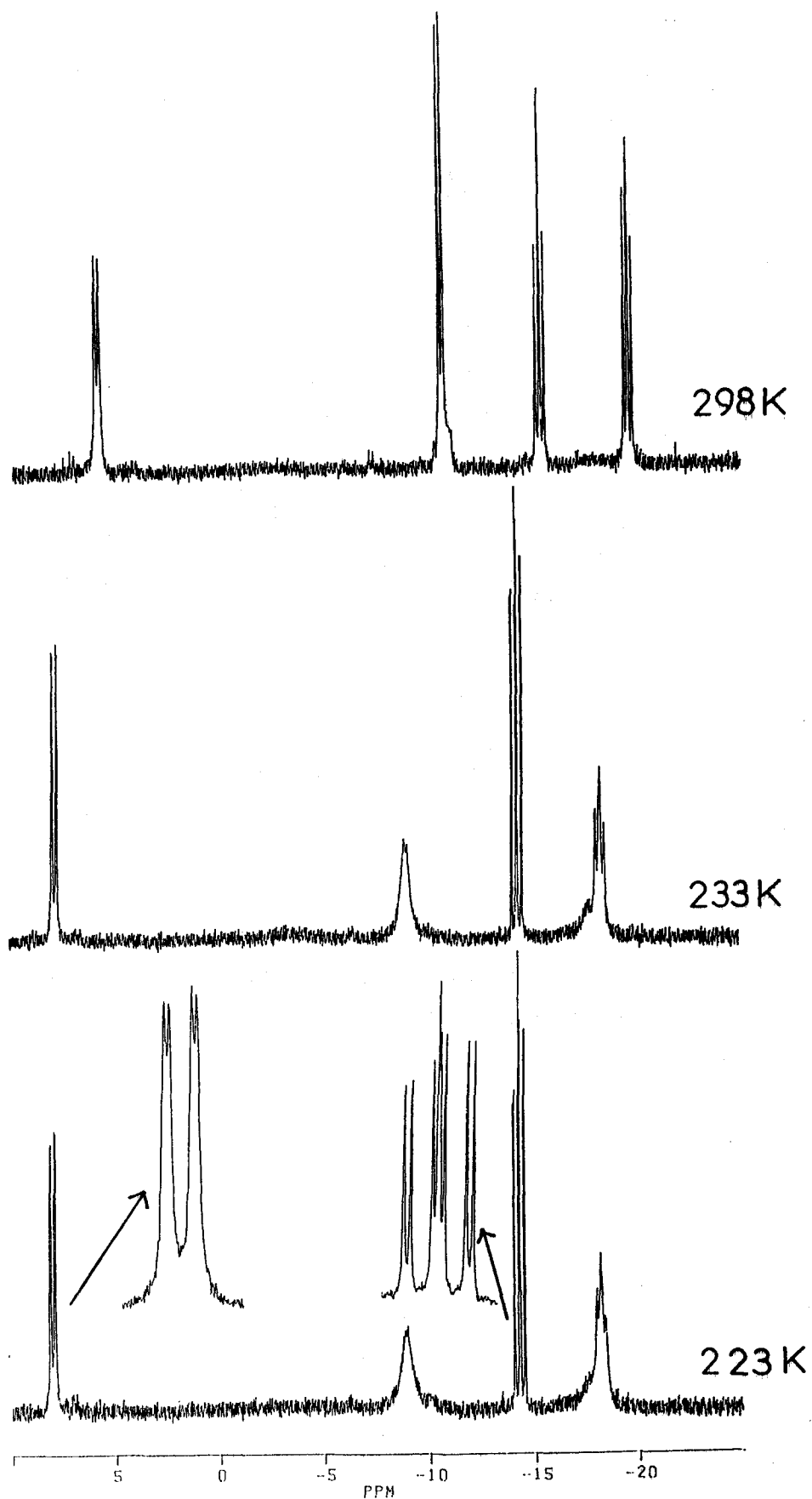


Figure 7 : Spectres RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le CHCl_3 en fonction de la température.

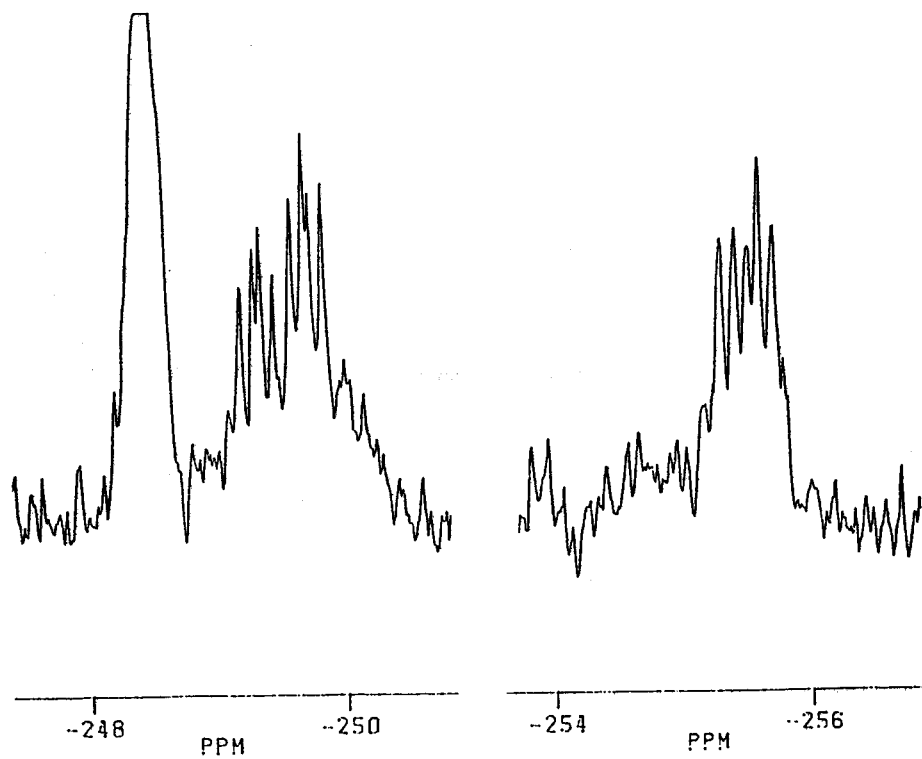


Figure 8 : Spectre RMN de ^{15}N en abondance naturelle de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le C_6D_6 .

TABLEAU 3 : Déplacements chimiques (δ) en ppm et constantes de couplage (J_{pp}) en Hz de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}_2\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_3\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_4(\text{O})\text{Cl}_2$ en fonction du solvant et de la température

Solvant	T (K)	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	J_{12}	J_{23}	J_{34}	J_{13}	J_{24}
C_6H_6	298	+9,4	-15,9	-20,9	-13,8	34,8	40,5	27,5	4,8	3,2
	298	+6,1	-15,3	-19,7	-10,9	32,6	31,2	27,5		
CHCl_3	253	+6,9	-14,7	-18,9	-9,7	34,5	37,8	28,0	4,6	5,7
	233	+7,8	-14,3	-18,3	-9,0	36,0	41,5	31,3	5,7	8,0
	223	+8,0	-14,2	-18,2	-9,0	36,3	42,6	32,6	6,5	8,8

TABLEAU 4 : Déplacements chimiques (δ) en ppm et constantes de couplages (J_{pp}) en Hz de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}_2\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_3\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_4\text{Cl}_2=\text{N}-\text{P}_5(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le chloroforme en fonction de la température

T (K)	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J_{12}	J_{23}	J_{34}	J_{45}	J_{13}	J_{24}	J_{35}
298	+7,2	-14,7	-16,3	-21,1	-11,0	34,0	37,4	35,2	29,4			
233	+8,5	-14,1	-15,1	-19,5	-9,2	35,8	42,6	38,6	27,8	6,5	8,9	5,6
223	+8,9	-13,9	-15,0	-19,4	-9,0	36,5	44,2		25,8	7,0	10,0	

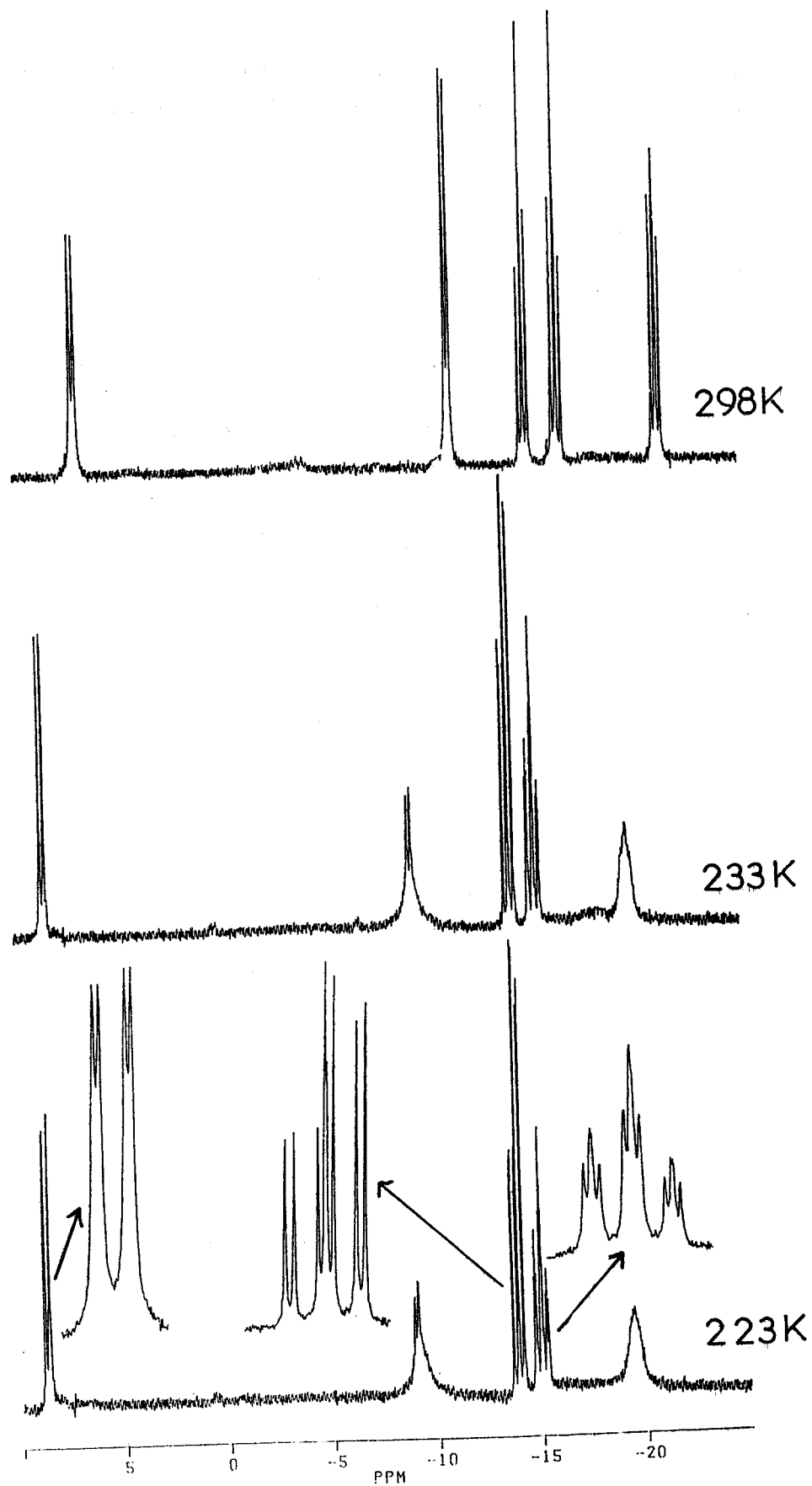


Figure 9 : Spectres RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans le CHCl_3 en fonction de la température.

II-4 - $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$

Le comportement dynamique en solution de la molécule $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_3-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ est très analogue à celui décrit précédemment pour la molécule $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. La comparaison des spectres à des températures équivalentes (Figure 9) donne des caractéristiques, déplacements chimiques, constantes de couplage (Tableau 4), analogues à celles données pour le composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. L'apparition du phénomène de coalescence vers 220K pour les signaux correspondant au groupement terminal $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et au phosphore adjacent indique un ralentissement du mouvement de torsion autour de la liaison $=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dont l'énergie est de même ordre de grandeur que dans le cas de la molécule précédente $\sim 200\text{cm}^{-1}$.

II-5 - $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-, \text{PCl}_6^-$

Les spectres RMN du ^{31}P ont été obtenus à température ambiante dans le nitrométhane. Compte-tenu de la faible solubilité du composé dans des solvants convenables pour une étude à basse température, tous les essais sont restés infructueux pour une étude de la dynamique torsionnelle. Le singulet observé vers $\delta = +21\text{ppm}$ (Figure 10) est attribuable soit à une structure rigide du cation décrite dans une étude radiocristallographique antérieure³⁸ avec une symétrie moléculaire C_{2v} et avec deux phosphores strictement équivalents, soit à une rotation rapide autour des liaisons $\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{P}$ qui donne deux phosphores quasi-équivalents, la barrière de rotation a été estimée à environ 200cm^{-1} par une étude conformationnelle théorique³³.

II-6 - $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-, \text{PCl}_6^-$

Les spectres RMN du ^{31}P dans le nitrométhane obtenus à température ambiante possèdent, outre le singulet de PCl_6^- , un doublet et un triplet (Tableau 5 et Figure 11) attribués respectivement au $\text{Cl}_3\text{P}-$ terminaux et au phosphore central $-\text{PCl}_2$ ²². Le spectre RMN est bien en accord avec une équivalence ou une pseudoéquivalence des deux atomes de phosphores terminaux du cation qui découle respectivement soit d'une structure rigide d'une symétrie moléculaire C_{2v} soit d'une torsion rapide interne de l'ion.

Faint, illegible text on the left side of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

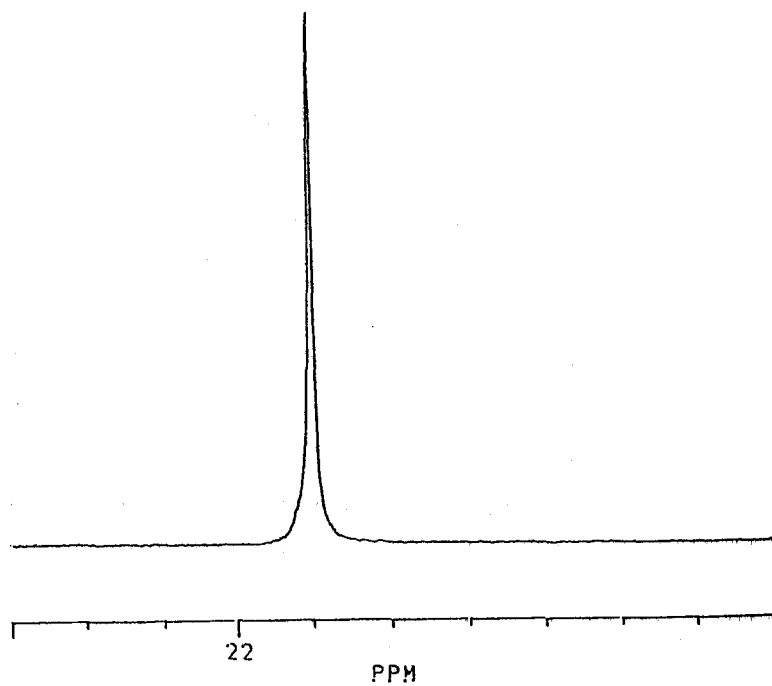


Figure 10 : Spectre RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+$ dans le CH_3NO_2 .

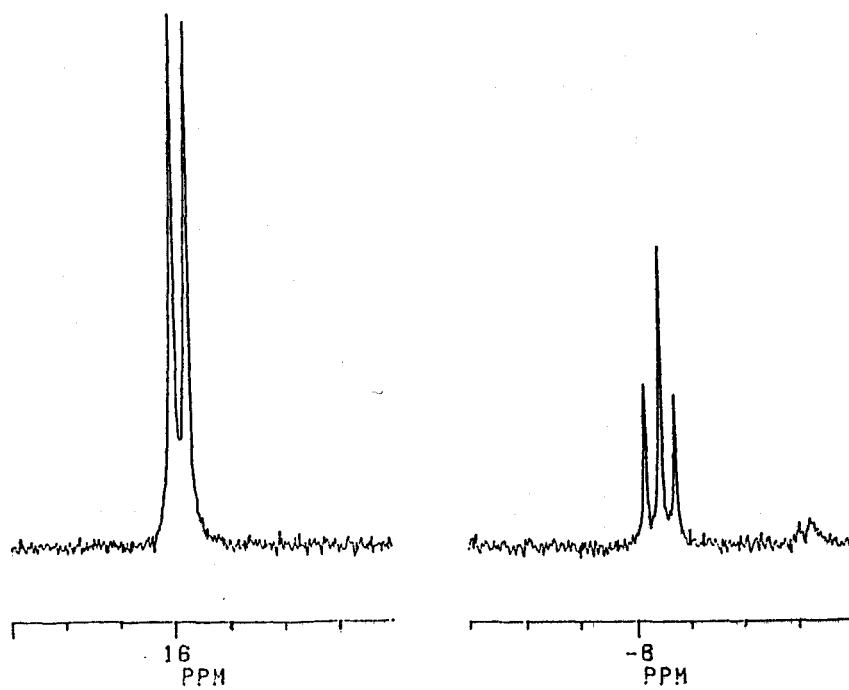


Figure 11 : Spectre RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+$ dans le CH_3NO_2 .

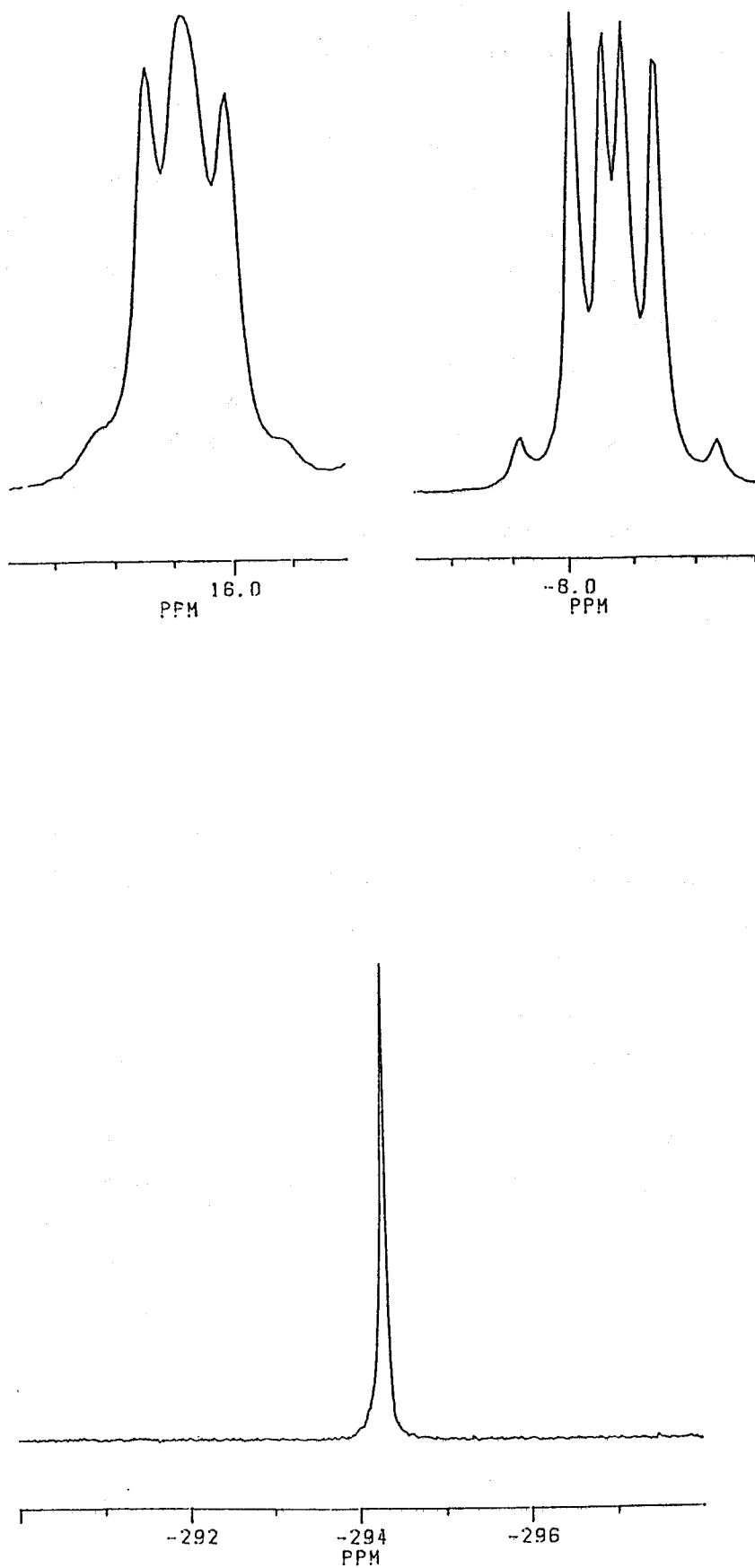
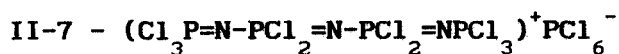


Figure 12 : Spectres RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+$ et de PCl_6^- dans le CH_3NO_2 .



Les seuls spectres de RMN du ^{31}P significatifs du composé ont été obtenus à température ambiante et dans le nitrométhane. Pour des raisons de cristallisation de solvant et de soluté aucun spectre valable n'a été obtenu à basse température. Le doublet de doublets centré à $\delta = +16,3ppm$ (Tableau 5 et Figure 12) est attribué aux $-PCl_3$ terminaux couplés aux phosphores de $-PCl_2=N$ alors que le doublet de doublets centré à $\delta = -8,3ppm$ est attribué à ces mêmes phosphores couplés avec $=PCl_3$ ²⁶. Comme dans le cas des cations précédents $(Cl_3P=N-PCl_3)^+$ et $(Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_3)^+$, une équivalence stricte deux à deux des phosphores ou une pseudoéquivalence due à une dynamique rapide des modes de torsion permet d'interpréter le spectre.

TABLEAU 5 : Déplacements chimiques (δ) en ppm et constantes de couplage (J_{pp}) en Hz pour les composés $(Cl_3P=N-(PCl_2=N)_{n-1}-PCl_3)^+Cl^-$, PCl_6^- , $n=1,2,3$, dans le nitrométhane à température ambiante

Composés	$\delta_{1=1'}$	$\delta_{2=2'}$	J_{12}	$J_{12'=1'2}$
$Cl_3P \cdots N \cdots P_1, Cl_3^+$	+21,0			
$Cl_3P \cdots N \cdots P_2 Cl_2 \cdots N \cdots P_1, Cl_3^+$	+16,8	-8,4	43,9	
$Cl_3P \cdots N \cdots P_2 Cl_2 \cdots N \cdots P_2, Cl_2 \cdots N \cdots P_1, Cl_3^+$	+16,3	-8,3	27,5	16,6
PCl_6^-	-297,0			

II-8 - Comparaison entre les spectres RMN du ^{31}P des polydichlorophosphazènes linéaires du monomère au polymère

Contrairement à ce qui avait été proposé il y a quelques années, il n'est pas possible de tirer des renseignements des spectres RMN du ^{31}P des composés cycliques $(\text{NPCl}_2)_n$ du moins pour les cycles les plus petits, $n=3,4$ ^{29,39}, pour appréhender les propriétés spectroscopiques du polymère linéaire de haute masse $(\text{NPCl}_2)_n$. En effet, les déplacements chimiques des signaux RMN du ^{31}P ne sont pas dans le même domaine sauf pour les très grands cycles $n=5,6$ ²⁹. Ils sont la conséquence de structures différentes : un enchaînement cis-cis des entités $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ pour les composés cycliques⁴⁰⁻⁴⁵ et un enchaînement cis-trans pour le polymère $(\text{NPCl}_2)_n$ ⁴⁶⁻⁴⁹. Les résultats présentés dans ce chapitre sur la spectroscopie RMN du ^{31}P de chlorophosphazènes linéaires à chaînes courtes montrent que mis à part les effets des groupements terminaux $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $=\text{PCl}_3$, les déplacements chimiques des phosphores de groupements internes $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ se rapprochent du signal unique du polymère (-16ppm) quand la chaîne s'allonge. Cette analogie n'est pas surprenante compte tenu des structures établies récemment par radiocristallographie pour quelques composés à chaînes courtes^{25,28} et pour le polymère⁴⁸. En effet, un enchaînement cis-trans des entités $-\text{N}=\text{PCl}_2-$ a été mis en évidence pour quelques composés à chaînes courtes et le polymère. Les composés cationiques à courtes chaînes ont, quant à eux, des spectres RMN du ^{31}P difficilement comparables à leurs homologues moléculaires. En effet, hormis la charge positive qu'ils portent, leurs structures relèvent d'un enchaînement trans-trans tout au moins pour les composés à chaînes très courtes.

La spectroscopie RMN du ^{31}P à température variable apporte des informations uniques quant à la flexibilité de la torsion. Il est bien évident que la conformation cis-trans apparaît la plus probable en solution. Néanmoins, la barrière d'énergie à franchir pour passer à une conformation trans-trans n'est pas très élevée, cette barrière paraît la plus basse pour les groupements terminaux $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. L'estimation grossière par les mesures RMN

du ^{31}P en fonction de la température, 200cm^{-1} , est en accord avec les calculs théoriques de conformation pour le composé le plus simple $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ^{33,34}. Le déplacement chimique du groupement $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ varie peu avec la longueur de chaîne et se situe vers -11ppm à température ambiante. Cette valeur tend vers -9ppm à 223K . Par contre, le signal correspondant à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{}$ varie beaucoup en fonction de la longueur de chaîne ainsi que sa constante de couplage avec le phosphore le plus voisin. Les valeurs extrapolées pour le polymère permettent de proposer une mobilité quasi-nulle pour le groupement terminal $\text{Cl}_3\text{P}=\text{}$ alors que $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ semblerait garder une grande mobilité. En effet, les $\delta(\text{PCl}_3)$ tracés en fonction de $1/n$ à différentes températures concourent en un même point pour $n \rightarrow \infty$ alors que $\delta(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)$ tracés dans les mêmes conditions donnent des valeurs divergentes (Figure 13).

Par rapport aux travaux antérieurs publiés sur le comportement RMN ^{31}P des composés phosphazènes, le fait principal de cette étude est la mise en évidence de phénomène de coalescence pour deux composés à chaîne courte. Ces phénomènes témoignent de la flexibilité du squelette.

En conséquence, tous les spectres RMN au dessus de 250K présentent des signaux avec des déplacements chimiques et des constantes de couplage qui sont des valeurs moyennes des différents conformères. La bonne résolution des spectres vers les basses températures est attribuable à une diminution des largeurs à mi-hauteur mais aussi à une augmentation de la valeur des constantes de couplage $^4\text{J}_{\text{PP}}$ qui dépend également de la nature du solvant.

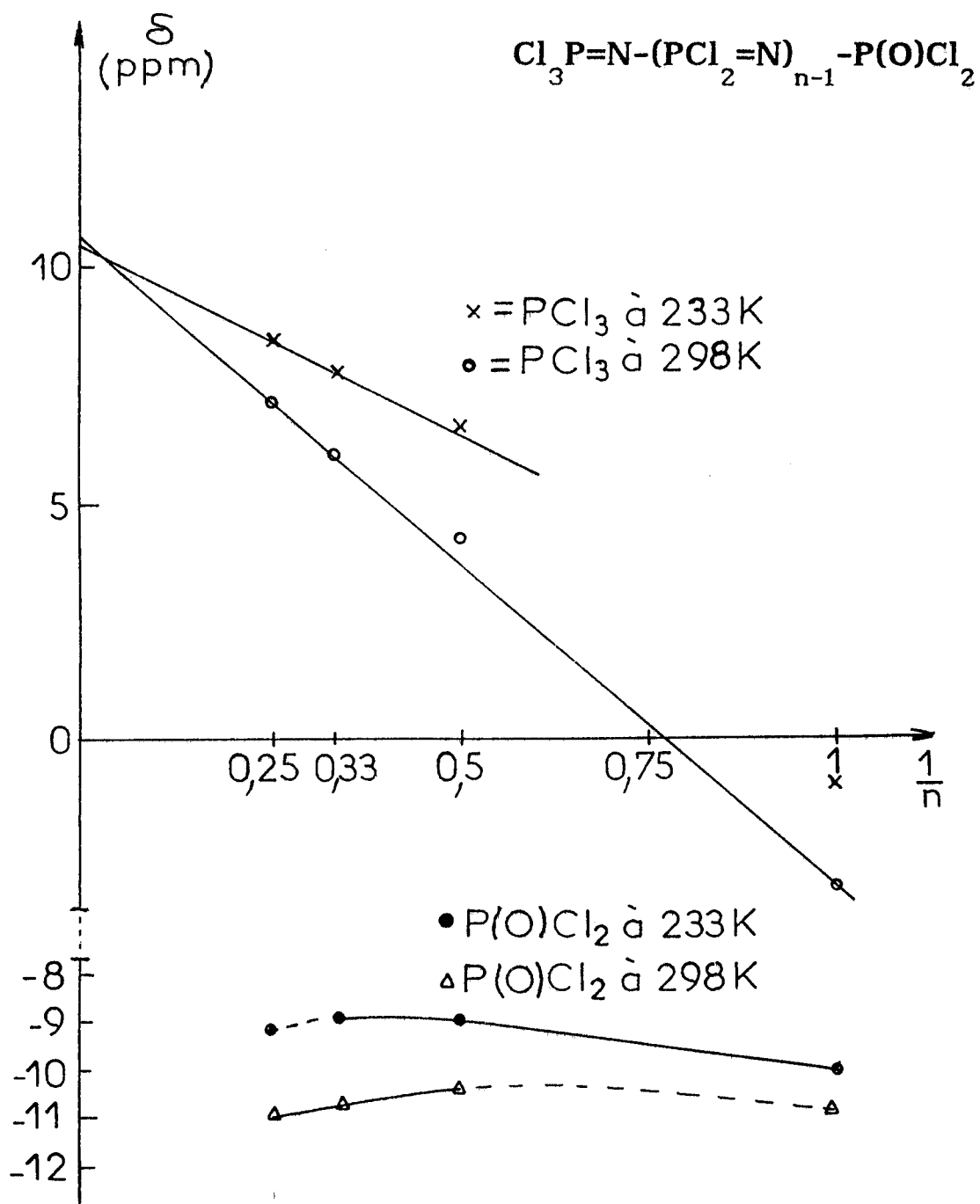


Figure 13 : Courbes des déplacements chimiques en RMN ^{31}P $\delta(\text{PCl}_3)$ et $\delta(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)$ en fonction de la longueur de chaîne (n) à différentes températures.

CHAPITRE III

CONFORMATION ET FLEXIBILITE DE POLYDICHLOROPHOSPHAZENES LINEAIRES
A CHAINES COURTES - ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN

Les études vibrationnelles les plus nombreuses et les plus complètes sur les composés chlorophosphazènes concernent les composés cycliques $(\text{NPCl}_2)_3$ ^{43,50,51} et $(\text{NPCl}_2)_4$ ⁴⁴.

Les composés linéaires à chaînes courtes n'ont fait l'objet que de quelques travaux exploratoires alors que le polydichlorophosphazène a été fort étudié avec toutefois un manque de données structurales sûres jusqu'à ces dernières années et peu ou pas d'information quant aux constantes de forces⁵².

Les résultats expérimentaux et théoriques ne sont pas satisfaisants à l'heure actuelle. Par contre, à notre connaissance aucune publication ne concerne la spectroscopie de vibration des molécules polydichlorophosphazènes en solution ou à l'état fondu. Il était donc du plus grand intérêt d'aborder cette étude pour préciser la conformation et la flexibilité des molécules à chaîne ouverte par une technique spectroscopique possédant une échelle de temps plus courte que la spectroscopie RMN. La diffusion Raman a été utilisée exclusivement en raison de la commodité d'échantillonnage par rapport à la spectroscopie infrarouge. En effet, le fait de travailler en tube de verre scellé préserve les échantillons des hydrolyses parasites qui malencontreusement polluent les solutions lors des transferts dans les cellules infrarouges. D'autre part, la symétrie moléculaire très basse des composés impose que les modes de vibration soient actifs à la fois en infrarouge et en Raman. Il y a donc peu de perte d'information en ne considérant que la diffusion Raman comme seule technique vibrationnelle dans le cas des polychlorophosphazènes.

III-1 - DENOMBREMENT DES VIBRATIONS

Le dénombrement des modes de vibration de la molécule isolée a été effectué sur la base des informations structurales disponibles pour quelques composés et pour les conformations stables de plus haute symétrie.

La symétrie la plus élevée est C_s dans le cas des composés moléculaires²⁵
 $Cl_3P=N-(PCl_2=N)_{n-1}-P(O)Cl_2$, C_{2v} dans le cas des composés cationiques^{25,28}
 $Cl_3P=N-(PCl_2=N)_{n-1}-PCl_3^+$ et O_h pour l'anion PCl_6^- ⁵³.

Les $3N-6$ modes de vibration interne se répartissent de la façon suivante (Tableau 6).

TABLEAU 6

Composé	Symétrie	Modes
$Cl_3P=O$	C_{3v}	$3A_1+E$
$Cl_3P=N-P(O)Cl_2$	C_s	$13A'+8A''$
$Cl_3P=N-PCl_2=N-P(O)Cl_2$	C_s	$20A'+13A''$
$Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_2=N-P(O)Cl_2$	C_s	$27A'+13A''$
$Cl_3P \cdots N \cdots PCl_3^+$	C_{2v}	$7A_1+4A_2+4B_1+6B_2$
$Cl_3P \cdots N \cdots PCl_2 \cdots N \cdots PCl_3^+$	C_{2v}	$11A_1+6A_2+7B_1+9B_2$
$Cl_3P \cdots N \cdots PCl_2 \cdots N \cdots PCl_2 \cdots N \cdots PCl_3^+$	C_{2v}	$14A_1+9A_2+9B_1+13B_2$
PCl_6^-	O_h	$A_{1g}+E_g+2T_{1u}+T_{2g}+T_{2u}$

Dans le groupe de symétrie moléculaire C_s , les vibrations de type A' correspondent à des vibrations symétriques par rapport au plan défini par le squelette $(PN)_n$ alors que les modes A'' correspondent à des vibrations antisymétriques par rapport à ce même plan.

Les modes A' et A'' sont actifs à la fois en absorption infrarouge et en diffusion Raman.

La distinction entre les modes A' et A'' est effectuée par des mesures de polarisation des raies Raman obtenues à l'état fondu. Dans le cas d'une torsion interne le plan de symétrie est détruit et la symétrie devient C_1 , les modes A' et A'' sont transformés en modes A tous polarisés. Dans le cas d'une torsion interne de 180° , le plan de symétrie est respecté et il n'y a pas de changement de l'appellation des modes de vibration.

Pour le groupe de symétrie moléculaire C_{2v} qui est le groupe de plus haute symétrie pour les cations dans une conformation trans-trans, quatre types de mode sont attendus, A_1 , A_2 , B_1 et B_2 . Tous ces modes sont actifs en diffusion Raman, alors que seuls les modes A_1 , B_1 et B_2 sont actifs en absorption infrarouge.

Les vibrations de type A_1 correspondent à des vibrations totalement symétriques.

Les mesures de polarisation des raies Raman en solution nous permettent de distinguer uniquement les modes A_1 qui sont totalement polarisés des autres modes (A_2 , B_1 et B_2) qui sont dépolarisés.

Dans le groupe de symétrie O_h , les modes attendus sont A_{1g} , E_g , T_{1u} , T_{2g} et T_{2u} . et T_{2u} , les modes A_{1g} , E_g et T_{2g} sont actifs en Raman tandis que T_{1u} est actif en infrarouge. Seuls les modes de type A_{1g} sont totalement polarisés. Les modes normaux de vibration de PCl_6^- sont représentés par la figure 14.

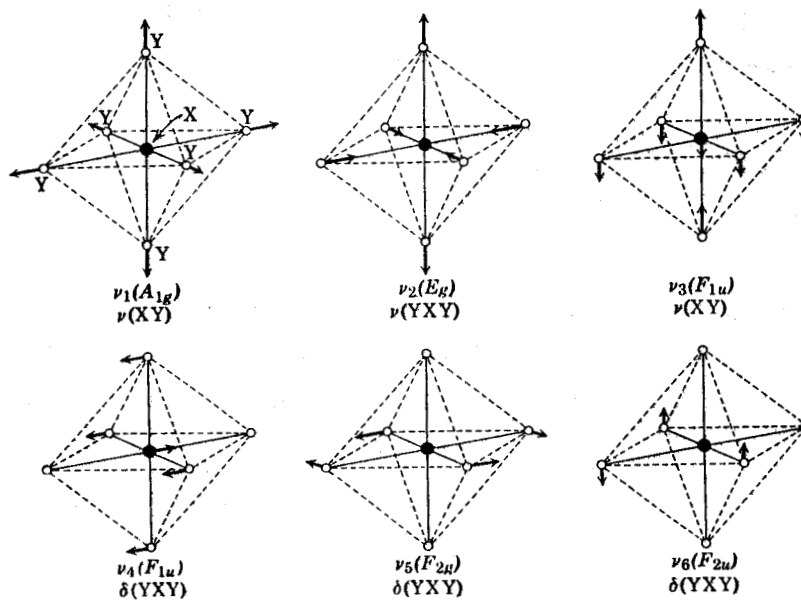


Figure 14 : Modes normaux de vibration de l'anion PCl_6^- 53

III-2 - ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION

Les spectres Raman obtenus pour les composés moléculaires à l'état fondu et pour les composés cationiques en solution sont présentés sur les figures 15 à 20., respectivement. Les tableaux 9 et 10 fournissent l'attribution qualitative des fréquences observées des modes normaux de vibration.

Comme critère principal d'attribution expérimental des raies Raman,

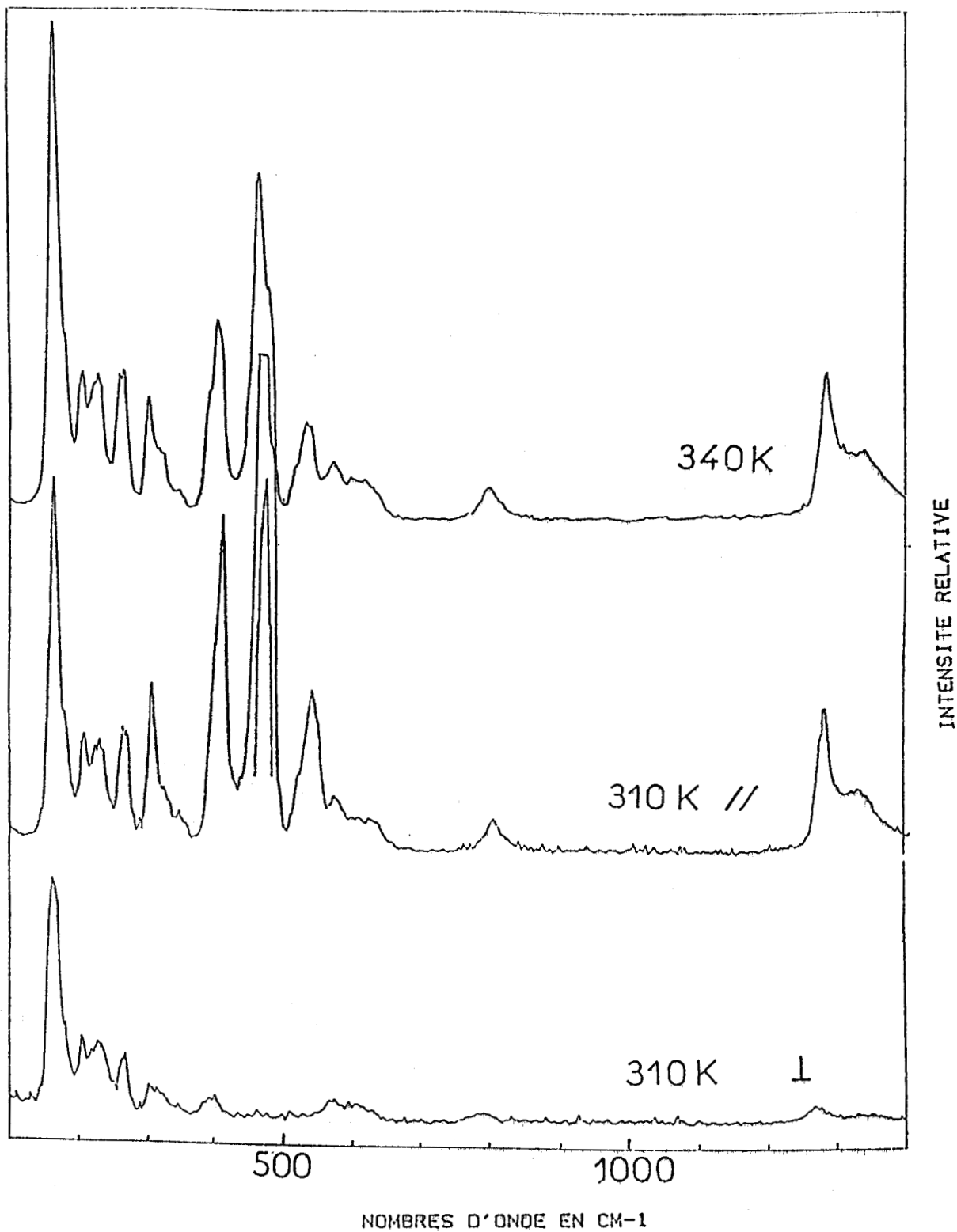


Figure 15 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état fondu) $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

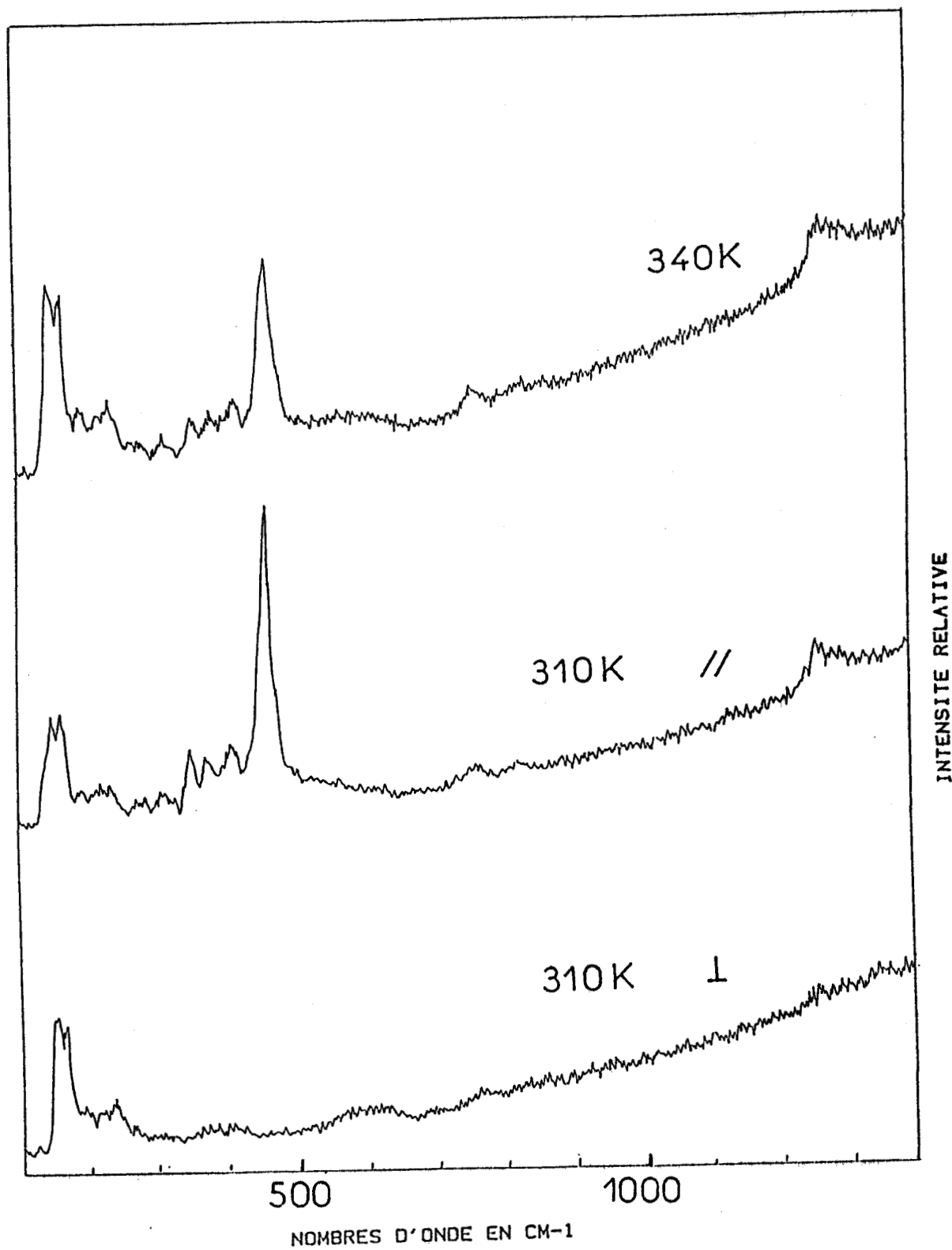


Figure 16 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état fondu) $\lambda_0 = 457,9\text{nm}$.

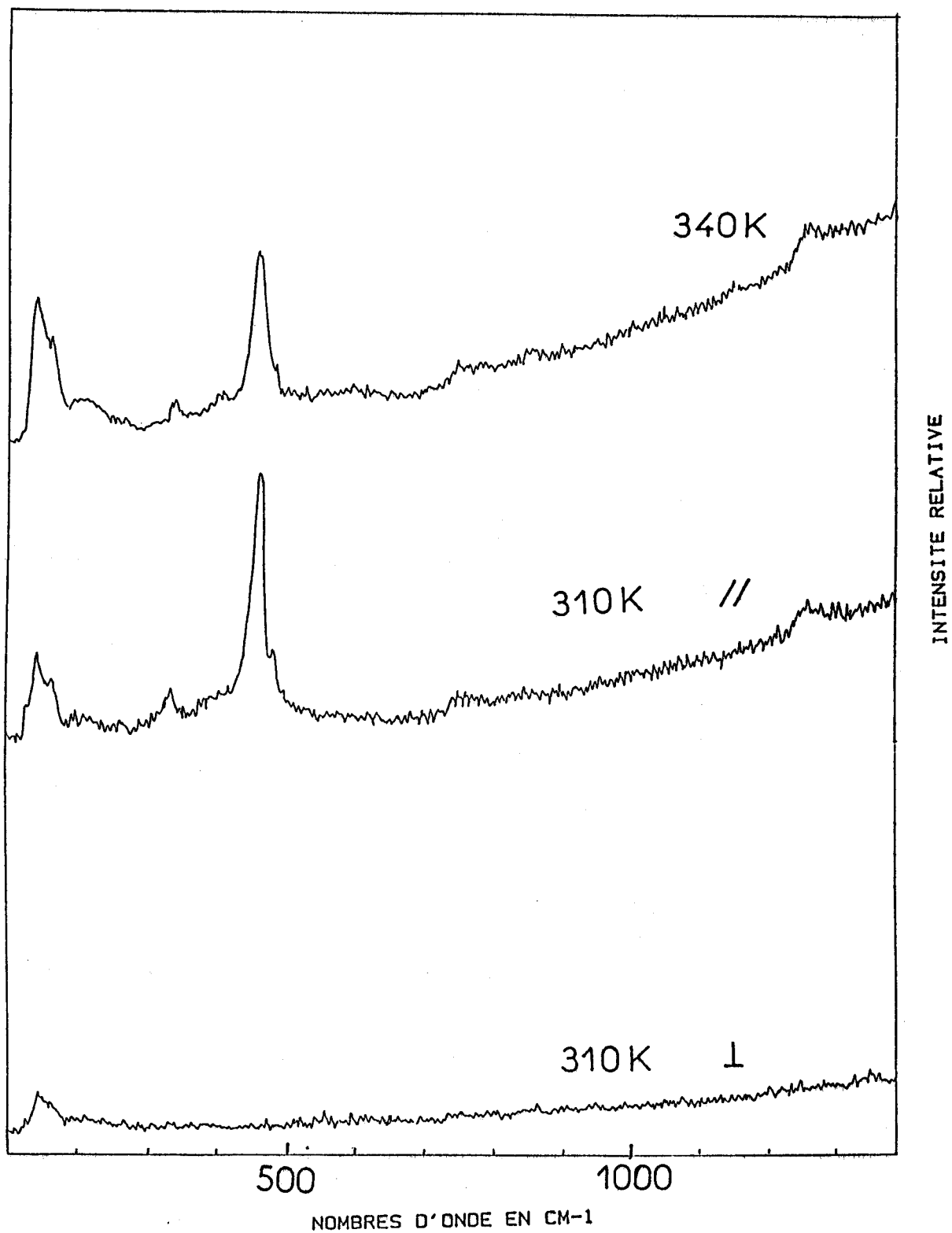


Figure 17 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état liquide)
 $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

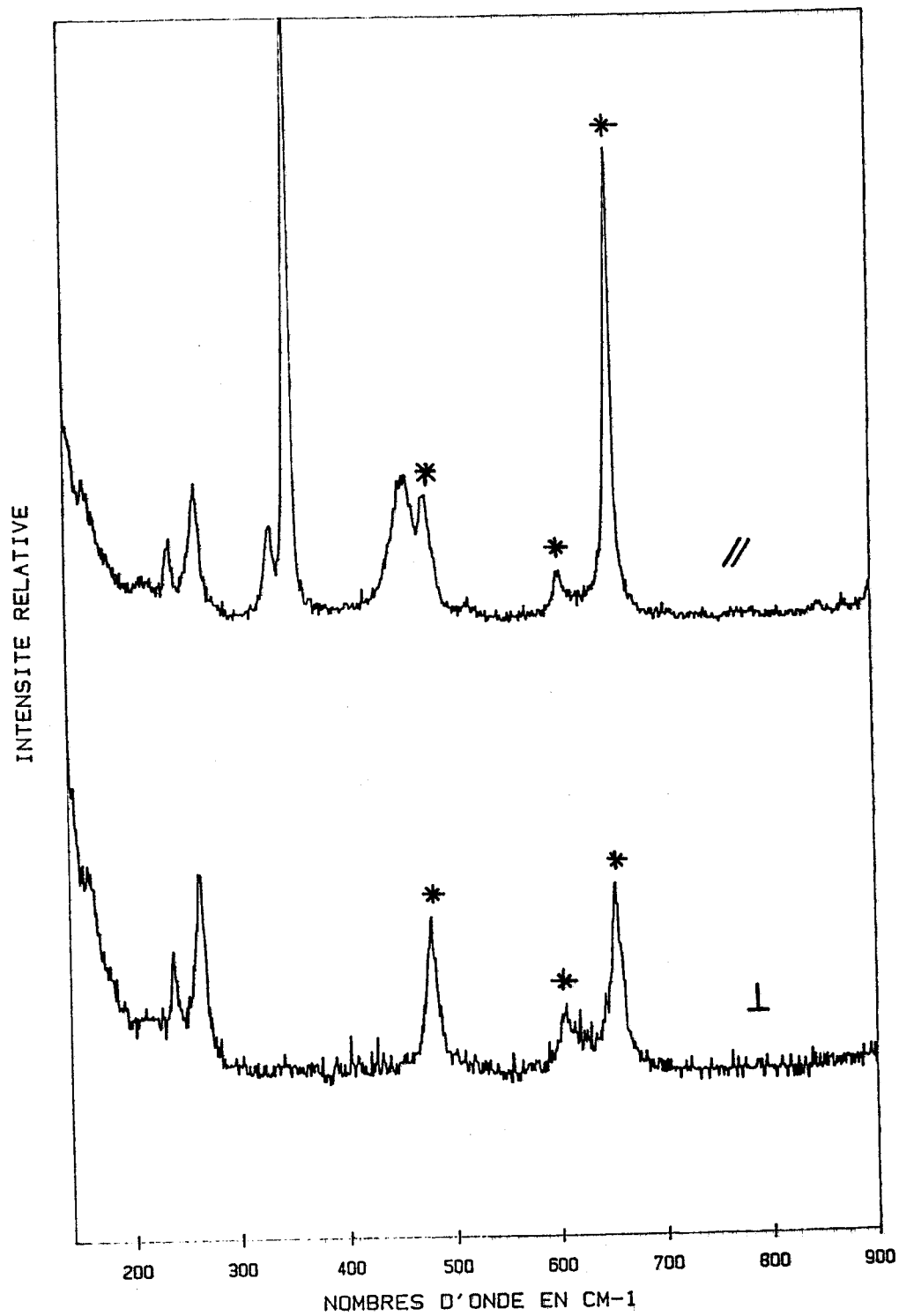


Figure 18 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3\text{PCl}_6^-$ (solutions dans le CH_3NO_2)
 $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$. * CH_3NO_2 .

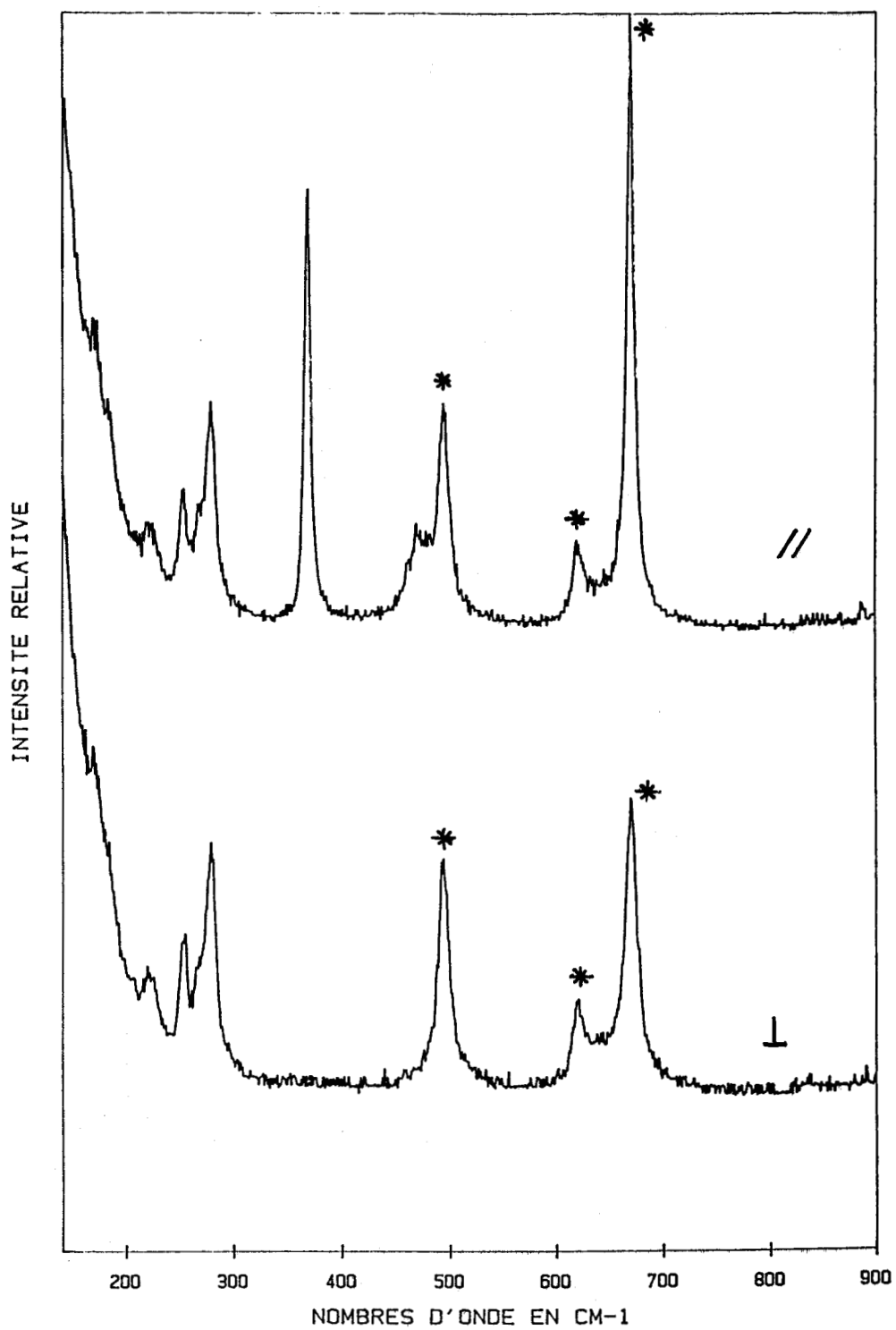


Figure 19 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ (solution dans le CH_3NO_2), $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$, * CH_3NO_2 .

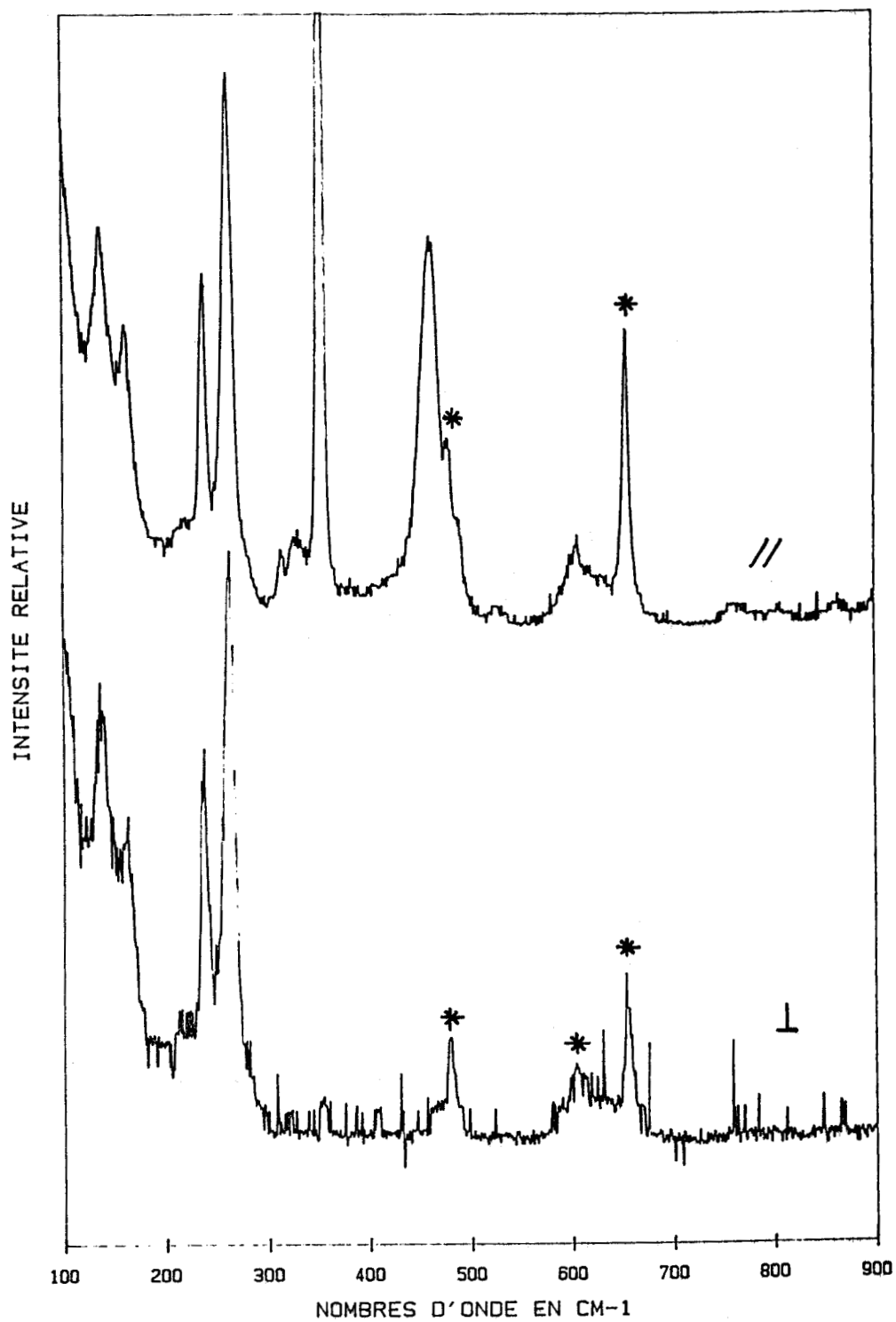
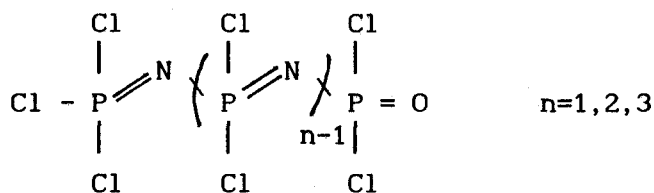


Figure 20 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ (solution dans le CH_3NO_2), $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$, * CH_3NO_2 .

TABLEAU 7 : Description approchée des modes normaux pour les composés



C_s

C_1

$\nu_s(\text{PCl}_3), \delta_s(\text{PCl}_3), \nu_a(\text{PCl}_3), \delta_a(\text{PCl}_3)$

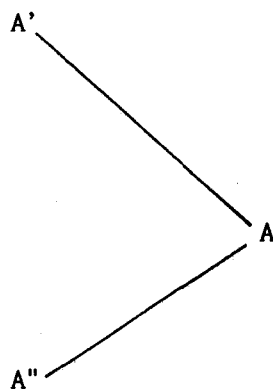
$\rho(\text{PCl}_3), \nu(\text{P=O}), \nu(\text{P=N}), \nu(\text{P-N})$

$\delta(\text{ClPCl}), \nu(\text{PCl}_2), \rho_w(\text{PCl}_2), \delta(\text{PNP})$

$t(\text{OPNP}), t(\text{ClPNP})$

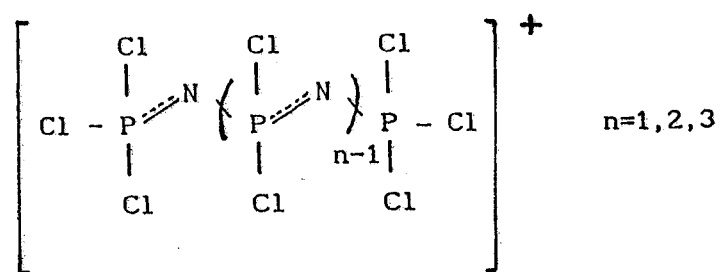
$\nu_a(\text{PCl}_3), \delta_a(\text{PCl}_3), \rho_t(\text{PCl}_3), \nu(\text{PCl}_2)$

$\rho_r(\text{PCl}_2), \rho(\text{PCl}_2), t(\text{OPNP}), t(\text{ClPNP})$



ν : élongation, δ : déformation, ρ : rocking, t : torsion, s : symétrique,
 a : antisymétrique

TABLEAU 8 : Description approchée des modes normaux pour les composés



$\nu_s(\text{PCl}_3), \delta_s(\text{PCl}_3), \nu_a(\text{PCl}_3), \delta_a(\text{PCl}_3)$

C_{2v}

$\rho(\text{PCl}_3), \nu_s(\text{PN}), \delta(\text{PNP}), \delta(\text{NPN})$

A_1

$\delta(\text{ClPCl}), \nu(\text{PCl}_2)$

$\nu_a(\text{PCl}_3), \delta_a(\text{PCl}_3), \rho(\text{PCl}_3), t(\text{ClPNP}), \rho(\text{PCl}_2)$

A_2

$\nu_a(\text{PCl}_3), \delta_a(\text{PCl}_3), \rho(\text{PCl}_3), \nu(\text{PCl}_2), \rho(\text{PCl}_2)$

B_1

$\nu_a(\text{PCl}_3), \delta_a(\text{PCl}_3), \rho(\text{PCl}_3), \nu_a(\text{PN}), t(\text{ClPNP}), \rho(\text{PCl}_2)$

B_2

ν : élongation, δ : déformation, ρ : rocking, t : torsion, s : symétrique,
 a : antisymétrique

TABLEAU 9 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) Raman de Cl₃P=N-(PCl₂=N)_{n-1}-P(O)Cl₂ (n=1, 2 et 3)

Composés				Attribution	
Cl ₃ P=N-P(O)Cl ₂		Cl ₃ P=N-PCl ₂ =N-P(O)Cl ₂		Cl ₃ P=N-(PCl ₂ =N) ₂ -P(O)Cl ₂	
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Pol	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Pol	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Pol
161F	dP	152F	dP	146F	} torsions
177ép	dP	164F	dP	167F	
205m	dP	194f	dP	195F	
232m	dP	222m	dP	200f	
261m	dP	235m	dP	217f	
267m	P	270f	dP	233f	
301F	P	286f	dP	244f	
317ép	P	319m	P	257f	
341f	P			269Tf	
390ép	P	355m	P	340m	
400F	P	379m	P		
457TF	P	418m	P		
473ép	P	458TF	P	457TF	
516ép	P	471ép	P	483ép	
532F	P	509Tf	P	500f	
568f	dP	530Tf	P		
610f	dP			600Tf	
785m	P	630Tf	dP	662Tf	
1269F	P	760m	P	750m	} ν PCl ₃ + ν PCl ₂
1324m	P	1255F	P	1250F	
		1375f	P		

Intensité : TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ;

Tf = très faible ; ep = épaulement

P = polarisé

dP = dépolarisé

TABLEAU 10 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) Raman de Cl₃P=N-(PCl₂=N)_{n-1}-PCl₃⁺PCl₆⁻ (n=1, 2 et 3)

Composés				Attribution		
Cl ₃ P=N-PCl ₃ ⁺ PCl ₆ ⁻		Cl ₃ P=N-PCl ₂ =N-PCl ₃ ⁺ PCl ₆ ⁻		Cl ₃ P=N-(PCl ₂ =N) ₂ -PCl ₃ ⁺ PCl ₆ ⁻		
$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Pol	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Pol	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Pol	
				139m	dP	} torsions
		143f	dP			
156f	dP					
		161Tf	dP	163m	dP	
170Tf	dP					} ρ PCl ₃ + ρ PCl ₂
				182Tf	dP	
209m	dP					} δ PCl ₆ ⁻
		218f	dP	218m	dP	
239m	dP	239F	dP	239F	dP	} δ _s PCl ₃ + δ _s PCl ₂
265f	dP					
279F	dP	265F	dP	264F	dP	} ν PCl ₆ ⁻
				315Tf	P	
		335m	P	329Tf	P	} δ _a PCl ₃ + δ _a PCl ₂
355TF	P	354TF	P	354TF	P	
455F	P	462F	P	462F	P	} ν _s PCl ₆ ⁻
				489m	P	
		517Tf	P			} δ PNP + δ NPN
				526Tf		
606m		607m		605m		} ν _a PCl ₃ + ν _a PCl ₂
830Tf		781Tf		764Tf		
				808Tf		} ν _s PN
		847Tf		860Tf		
						ν _a PN

Intensité : TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ;

Tf = très faible ; ep = épaulement

P = polarisé
dP = dépolarisé

nous avons utilisé l'état de polarisation de la diffusion Raman ainsi que l'analogie des spectres dans des séries homologues. De plus, la comparaison avec des molécules dont les structures sont les plus proches de celles des composés étudiés et dont le champ de force est connu, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(O)Cl}_2$ ⁵⁴, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P(S)Cl}_2$ ⁵⁵, $(\text{NPCl}_2)_3$ ^{43,51} et $(\text{NPCl}_2)_4$ ⁴⁴ donne une base rationnelle à une description en terme de vibration de groupe des modes normaux de vibration. Les tableaux 7 et 8 fournissent la description approchée par type de symétrie des vibrations normales en terme de vibration de groupe pour les deux séries de composés.

Vibrations du squelette (PN)

Les vibrations d'élongation ν des liaisons P=N et P-N du squelette sont attendues et observées dans la zone des moyennes fréquences 1400-700 cm^{-1} ^{56,57}. Les vibrations $\nu(\text{P=O})$ d'élongation du groupement terminal -P(O)Cl_2 sont également attendues et observées dans la même zone de nombre d'onde^{54,57}.

Les élongations $\nu(\text{P} \cdots \text{N})$ dans les composés ioniques sont mieux décrites en considérant $\nu_s(\text{P} \cdots \text{N})$ et $\nu_a(\text{P} \cdots \text{N})$, les élongations symétriques et antisymétriques compte-tenu de la symétrie moléculaire. Les intensités des raies Raman $\nu(\text{PN})$ sont toujours faibles et leur intensité diminuent relativement quand la longueur de chaîne augmente. Ce phénomène est particulièrement aigu pour les modes $\nu_a(\text{PN})$ qui sont rarement observés pour les composés cationiques⁵⁶.

Si l'approximation de la vibration de groupe permet de décrire correctement les vibrations d'élongation, il n'en est pas de même des modes de déformation angulaire δOPN , δPNP et δNPN qui sont probablement couplés avec les modes PCl . Il est néanmoins possible de proposer une attribution pour les modes où les déformations angulaires participent majoritairement aux modes normaux (Tableaux 6 et 7). Les raies Raman représentant ces modes de déformation du squelette sont faibles et observées vers 470-530 cm^{-1} , quant aux modes de torsion tNPNP , ils sont attendus vers les très basses fréquences mais aucune description cohérente n'a pu être proposée.

Vibrations P-Cl de la chaîne

La majeure partie de la diffusion Raman provient des transitions vibrationnelles des modes PCl des groupements $-PCl_2-$ de la chaîne ainsi que des groupements terminaux $-P(O)Cl_2$ et $=PCl_3$.

Les vibrations d'élongations ν_a et ν_s sont attendues et observées respectivement vers 600 et 450cm^{-1} alors que les vibrations de déformation δ_a et δ_s sont observées vers 300 et 200cm^{-1} . Les modes de rocking et de torsion sont attendus et observés vers 200 et 150cm^{-1} , respectivement (Tableaux 9 et 10). L'attribution des différents modes de vibration de $=PCl_3$ est effectuée par comparaison avec l'attribution proposée pour $P(O)Cl_3$ ⁵⁸. En particulier, les modes ν_s , δ_s et ρ ont des sections efficaces très importantes alors que les modes ν_a et δ_a ont des intensités relativement plus faibles. Il est très difficile de distinguer les modes de $=PCl_3$ de ceux des groupements $-P(O)Cl_2$ et de $-PCl_2-$, surtout pour les composés comportant des longueurs de chaînes importantes. Des calculs de champ de forces effectués récemment pour les molécules $CH_3-CH_2-P(O)Cl_2$ et $CH_3-CH_2-P(S)Cl_2$ permettent de situer les principales contributions des modes ν_a , ν_s , δ_a , δ_s et ρ de $P(O)Cl_2$ aux modes normaux par une simple analogie. De même la description des modes du groupement $-PCl_2-$ des phosphores du squelette est effectuée par comparaison avec les résultats obtenus sur les composés cycliques et confortés par des calculs de champ de forces^{51,52}.

Vibrations PCl de l'anion PCl_6^-

Dans le cas des composés cationiques, l'anion associé est parfois Cl^- mais aussi PCl_6^- selon les conditions de synthèses (Chapitre I).

Le spectre Raman de PCl_6^- est très intense et son attribution est très aisée^{53,59}. Les 3 modes ν_s , ν_a et δ actifs en diffusion Raman de PCl_6^- sont observés respectivement à 355 , 279 et 239cm^{-1} (Tableau 10). Néanmoins, la diffusion Raman intense de PCl_6^- masque parfois celle provenant de la chaîne phosphazène.

III-3 - STABILITE CONFORMATIONNELLE

La possibilité de coexistence en solution de conformères devrait produire un dédoublement des modes Raman relatif à chaque conformère. Ce phénomène, s'il existe doit être visible dans le cas du composé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ possédant la chaîne la plus courte car il présente le spectre le mieux résolu. Toutefois, à la température nécessaire pour fondre les composés, la résolution ne permet pas de séparer les bandes correspondant aux modes $\nu\text{P}=\text{N}$, $\nu\text{P}=\text{O}$ et $\nu\text{P}-\text{N}$ dont la largeur à mi hauteur laisse présager un doublet non résolu d'un mélange d'au moins deux conformères en équilibre rapide. Les nombres d'onde correspondant aux deux conformères sont vraisemblablement très proches. Une étude en température entre 310 et 340K ne permet pas de faire varier sensiblement le profil des bandes en modifiant la proportion relative des rotamères. De plus, la symétrie moléculaire de ces rotamères est probablement C_s , en effet, les spectres Raman polarisés obtenus en fonction de la température ne présentent pas de variation significative des taux de polarisation des modes Raman particulièrement des modes dépolarisés.

En résumé, il est probable qu'à l'état fondu il y ait un mélange de deux rotamères : le rotamère le plus stable de symétrie C_s dont la structure est proche de celle du solide²⁵ ainsi qu'un rotamère provenant d'une rotation de 180° autour de la liaison $\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. La barrière de rotation est probablement très faible comme prévue par l'étude de RMN du ^{31}P à basse température et des calculs préliminaires de stabilité conformationnelle^{33,34}, (Fig. 21).

Un phénomène analogue est probable pour le composé cationique $\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3^+$, mais la faible solubilité du composé ne permet pas d'obtenir des spectres avec une bonne résolution et un bon rapport signal/bruit pour les bandes $\nu\text{P} \cdots \text{N}$. Néanmoins les études de polarisation montrent qu'une majorité de modes dépolarisés en basses fréquences témoigne d'une symétrie C_{2v} pour le rotamère majoritaire possédant la structure éclipée du solide³⁸, (Fig. 22).

la molécule comportant trois atomes de phosphore $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($n=2$), il existe deux possibilités de rotation interne de la molécule autour des liaisons P-N. Comme dans le cas ($n=1$), on ne

● = O

● = N

● = P

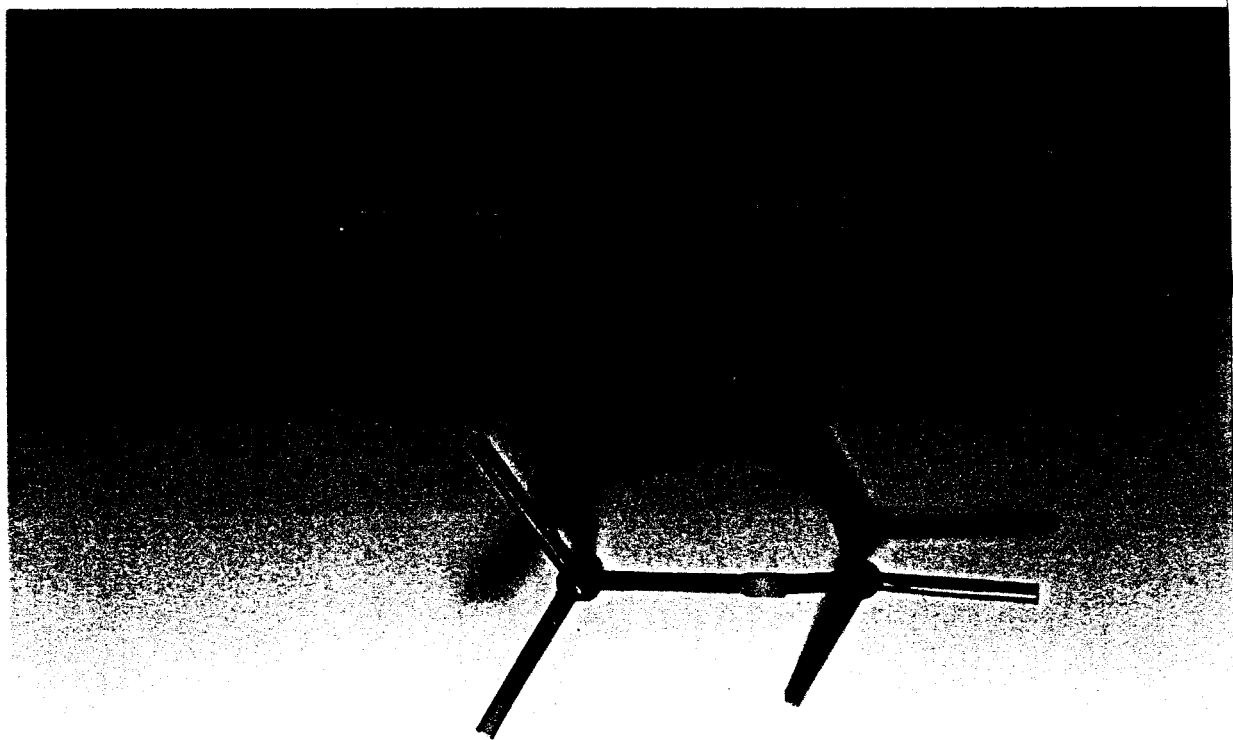


Figure 21 : Conformations possibles de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$

● = N
● = P

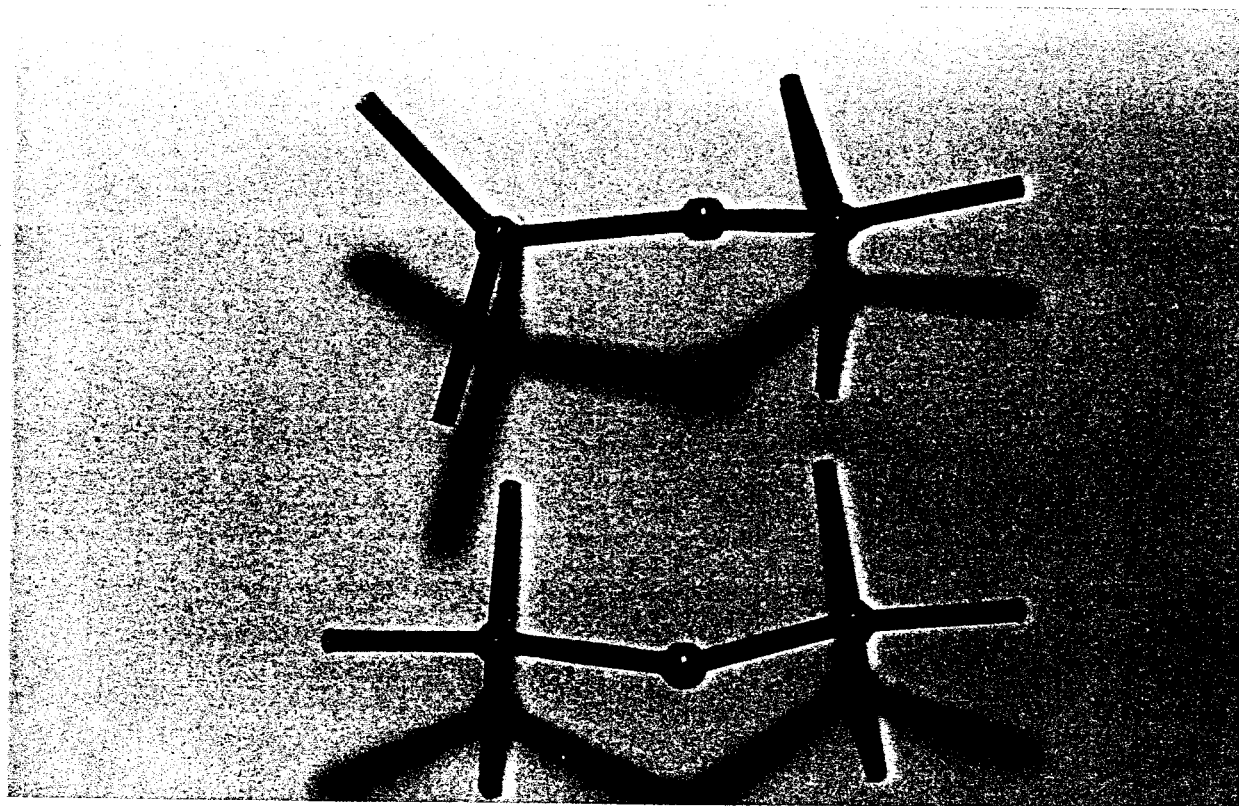


Figure 22 : Conformations possibles de $\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3^+$.

peut distinguer de doublet dans la bande attribuée à $\nu(\text{P}=\text{O})$, tout au plus un très net élargissement de la largeur à mi-hauteur.

De même, le nombre visible de modes $\nu(\text{P}-\text{N})$ et $\nu(\text{P}=\text{N})$ est multiplié par deux pour $n=2$ par rapport à $n=1$. Ce nombre élevé de ces modes provient de la différence de nature de liaisons chimiques PN dans le composé plutôt qu'un mélange de conformères. Le mélange de conformères se manifeste plutôt dans l'élargissement simultané des quatre bandes attribuées aux modes $\nu(\text{PN})$.

Une étude à température variable ne permet pas de faire varier sensiblement le profil des bandes ni les taux de dépolarisation en modifiant la proportion des différents conformères. La symétrie moléculaire la plus probable est C_s à la vue du nombre de modes dépolarisés.

Le mélange des conformères possédant un plan de symétrie contenant le squelette (PN) est donc probable, les espèces majoritaires étant l'isomère cis-trans et l'isomère trans-trans, (Fig. 23).

Un raisonnement analogue permet pour l'homologue cationique de conclure à l'existence d'un mélange de conformères à la température ambiante, (Fig. 24).

Dans le cas de la molécule comportant quatre atomes de phosphore $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($n=3$), il existe trois possibilités de rotation interne de la molécule autour des liaisons P-N conduisant à 6 conformères de symétrie C_s . La grande largeur à mi-hauteur de la bande attribuée à $\nu(\text{P}=\text{O})$ laisse supposer un mélange de conformères. Le nombre et la largeur des bandes $\nu(\text{PN})$ ne permet plus une interprétation même qualitative des spectres dans cette zone. Par contre, la mesure des taux de dépolarisation montre que la symétrie moléculaire implique un plan de symétrie pour les différents conformères. La structure de ces conformères résulte de différents enchaînements cis-trans ou trans-trans des entités $-\text{N}=\text{PCl}_2-$ dans la molécule par l'intermédiaire d'une rotation interne de 180° autour des liaisons P-N, la conformation la plus stable étant l'enchaînement cis-trans analogue à celui du polymère, (Fig. 25).

Un comportement analogue est vraisemblable pour l'homologue cationique $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3^+$ à la différence près que l'isomère le plus stable est l'isomère trans-trans d'après la structure de l'état solide²⁵,

● = O
● = N
● = P

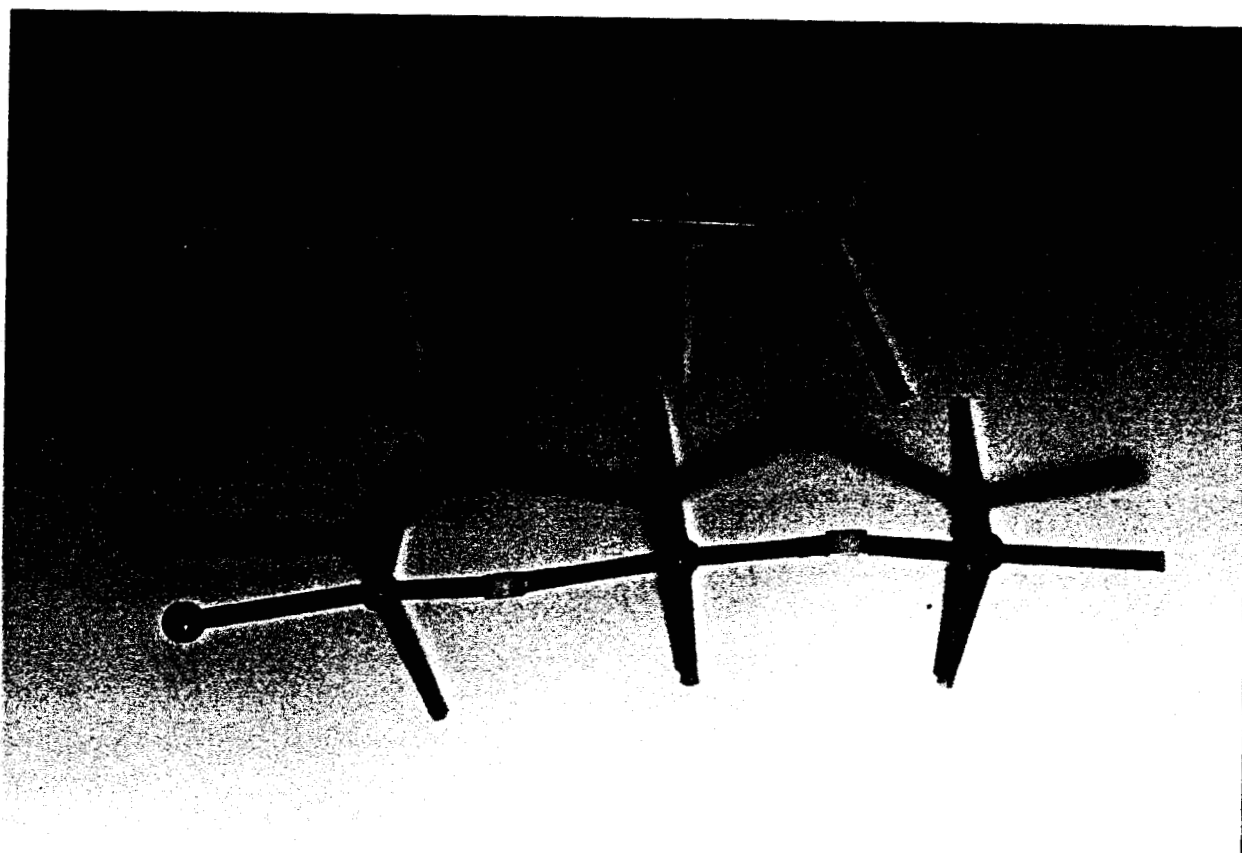


Figure 23 : Conformations cis-trans et trans-trans de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

● = N

● = P

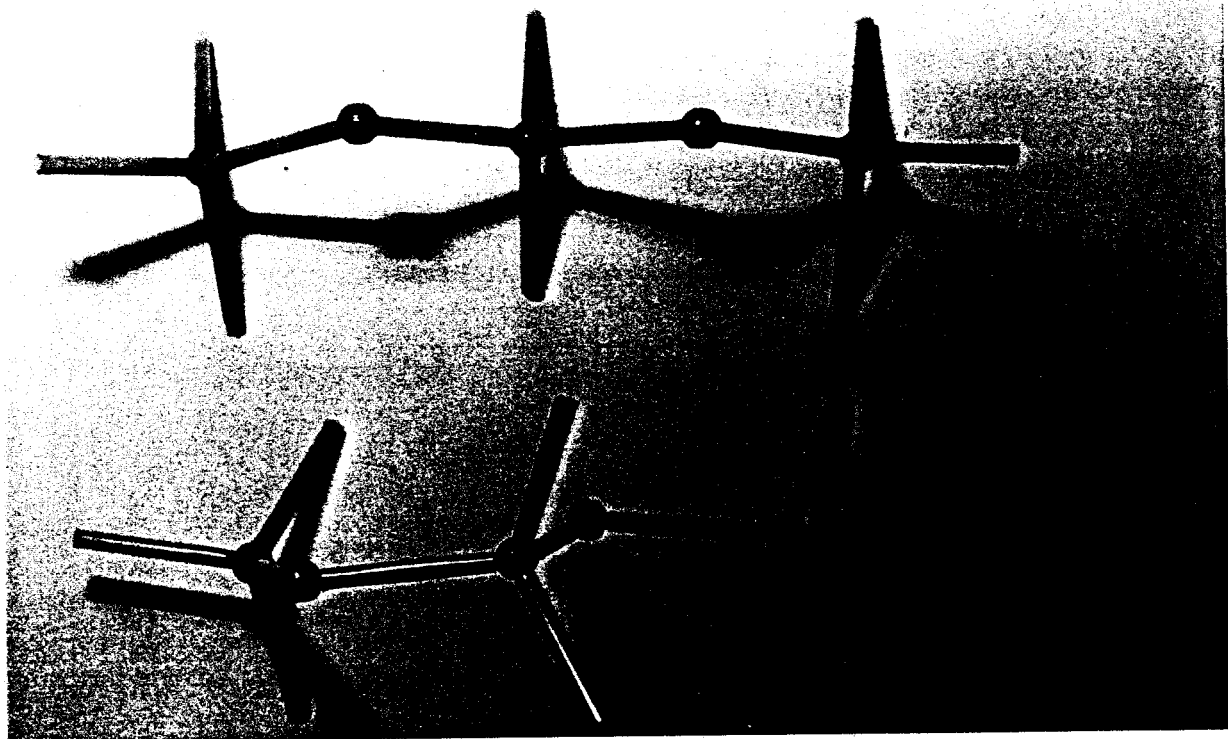


Figure 24 : Conformations cis-trans et trans-trans de $\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_2\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3^+$.

● = O
● = N
● = P

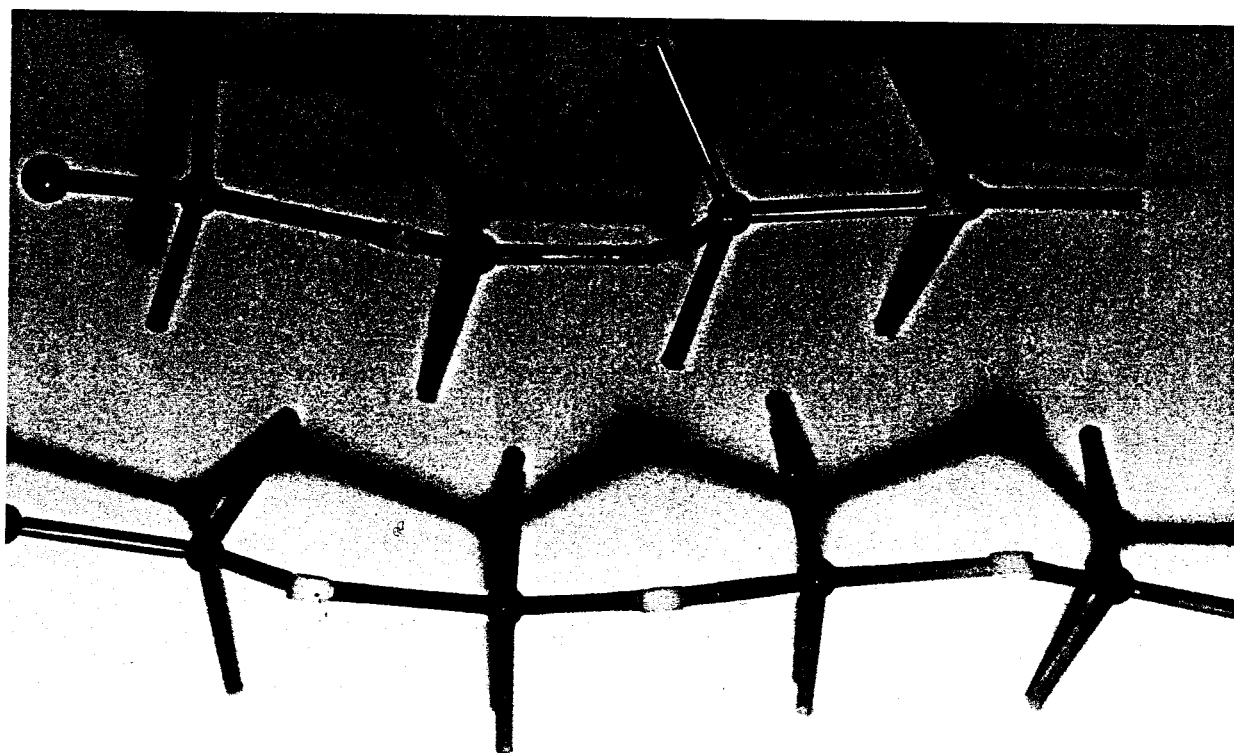


Figure 25 : Conformations cis-trans et trans-trans
de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

● = N
● = P

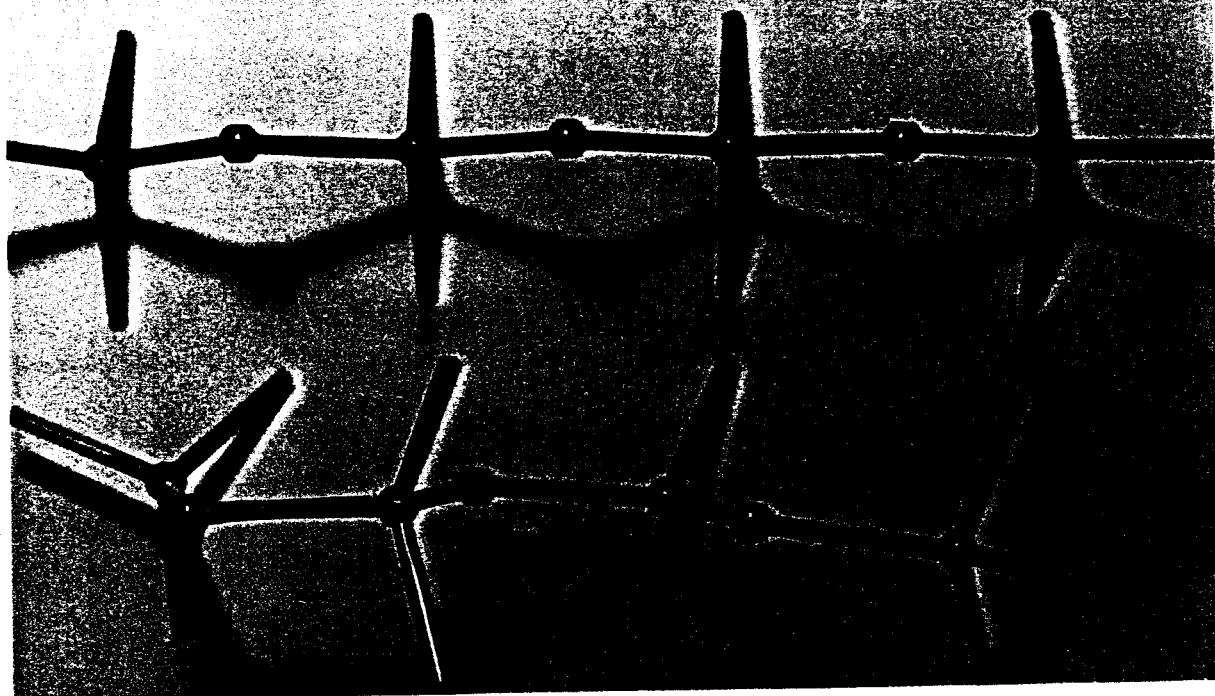


Figure 26 : Conformations cis-trans et trans-trans
de $\text{Cl}_3\text{P}\dots\text{N}\dots\text{PCl}_2\dots\text{N}\dots\text{PCl}_2\dots\text{N}\dots\text{PCl}_3^+$.

(Fig. 26). Les spectres Raman des oligomères de plus haute masse ($n > 3$) sont de pauvre qualité, handicapés par une forte fluorescence parasite et une pureté approximative des composés. Le spectre Raman en solution du polymère $(N\text{PCl}_2)_n$, quant à lui, n'est pas interprétable compte tenu de la forte fluorescence parasite. On peut toutefois constater que les spectres Raman ont une complexité croissante au fur et à mesure de l'allongement de la chaîne (n^2), la similitude entre les composés cationiques et moléculaires augmente d'ailleurs avec le nombre n .

L'intensité relative des bandes attribuées aux modes $\nu(\text{PN})$ diminue fortement avec la longueur de chaîne. Cette diminution apparente vient du fait qu'un nombre important de modes résulte de la dynamique de torsion des molécules. La mobilité autour des liaisons P-N est responsable de la flexibilité du squelette (PN) des composés phosphazènes.

Nous avons tenté d'établir une relation entre les nombres d'onde des modes $\nu(\text{P=O})$ et $\nu(\text{P-N})$ et la longueur de chaîne n . A cet effet, nous avons reporté les valeurs de $\nu(\text{P=O})$ et $\nu(\text{P-N})$ en fonction de $1/n$ (n : nombre de motif $(N\text{=PCl}_2)$). Malgré le faible nombre de points expérimentaux une corrélation linéaire est constatée dont l'extrapolation pour $n \rightarrow \infty$ permet de postuler un nombre d'onde théorique pour $\nu(\text{P=O})$ et $\nu(\text{P-N})$ correspondant à une chaîne infinie, à savoir respectivement 1240 et 733cm^{-1} , (Fig. 27).

Il est à noter que les valeurs de $\nu(\text{P=O})$ et $\nu(\text{P-N})$ ne tiennent pas compte des différents conformères en équilibre rapide mais représente une valeur moyenne pour le groupement terminal $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et une entité $-\text{N}=\text{PCl}_2-$ du coeur de la molécule.

L'étude vibrationnelle permet de tirer quelques conclusions quant à la géométrie des conformères en solution ou à l'état fondu. La géométrie la plus probable du squelette phosphazène pour la série des composés moléculaires est une géométrie plane avec un enchaînement cis-trans. Le passage très aisé par rotation de 180° autour d'une liaison P-N mène à une structure plane avec un ou des enchaînements trans-trans.

La différence d'énergie entre la conformation la plus stable cis-trans et celles résultant des torsions internes n'a pu être mesurée par une étude à température variable. En effet, les caractéristiques vibrationnelles sont trop proches et les domaines de température utilisables

bien trop étroits pour atteindre ces valeurs qui sont probablement très basses. Une forme gauche avec une structure non plane paraît très improbable pour tous les composés de la série.

Inversement pour les composés cationiques, la conformation la plus probable est une conformation plane avec un enchaînement trans-trans. Le passage à un enchaînement cis-trans plan apparaît aussi aisé que pour les composés moléculaires. La forme gauche n'apparaît pas majoritaire pour les composés de la série étudiée.

La différence de comportement conformationnel entre les deux séries semble de nature électronique par la présence de la charge positive. Cette différence de comportement s'estompe avec un accroissement de la longueur de chaîne.

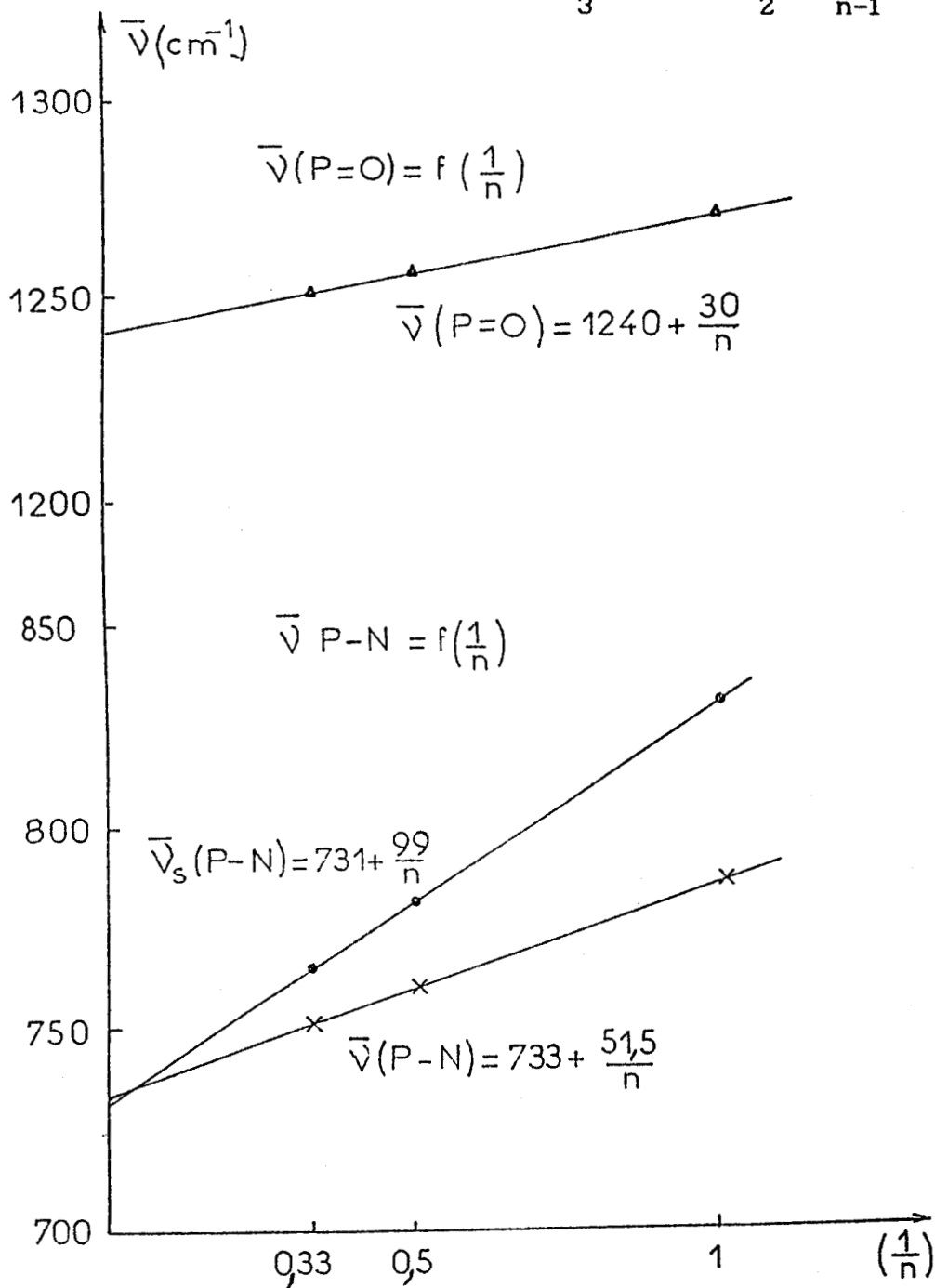
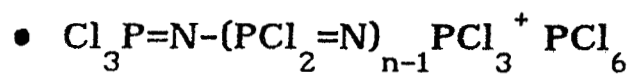
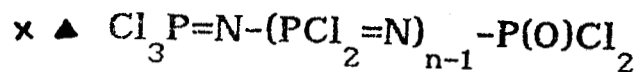


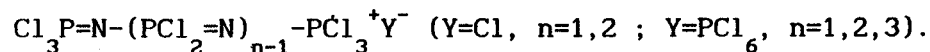
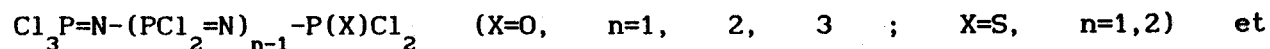
Figure 27 : Corrélation entre les nombres d'onde des modes $\nu_s\text{P-N}$, $\nu\text{P-N}$ et $\nu\text{P=O}$ en fonction de la longueur de chaîne (n).

CHAPITRE IV

POLYDICHLOROPHOSPHAZENES LINEAIRES A CHAINES COURTES ETUDE VIBRATIONNELLE A L'ETAT SOLIDE

Les études par spectroscopies RMN du ^{31}P et de ^{15}N et diffusion Raman ont montré que, en solution et à l'état fondu, les polydichlorophosphazènes à chaînes courtes présentaient diverses conformations en équilibre rapide, même à des températures relativement basses. La cristallisation permet de figer la conformation la plus stable des composés. La détermination par radiocristallographie de la structure de quelques polydichlorophosphazènes à chaînes courtes permet de donner une base structurale sûre à l'étude vibrationnelle de l'état solide.

A notre connaissance, à l'heure actuelle aucune étude vibrationnelle complète n'a été réalisée pour les molécules polydichlorophosphazènes à l'état solide, par contre il existe des travaux assez complets concernant les polydichlorophosphazènes cycliques $(\text{NPCl}_2)_3^{43,50,51,60}$ et $(\text{NPCl}_2)_4^{44,61}$. Dans ce chapitre, l'étude vibrationnelle par diffusion Raman pour les deux séries de composés synthétisés a été réalisée à l'état solide, à température ambiante et à basse température afin de donner une attribution cohérente des modes de vibration des conformations privilégiées des composés de structures radiocristallographiques connues ainsi qu'une bonne hypothèse sur la structure des conformations les plus stables des composés dont la structure radiocristallographique est inconnue,



IV-1 - STRUCTURE ET DENOMBREMENT

IV-1-1 - Composés moléculaires $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}-\text{P}(\text{X})\text{Cl}_2$ ($\text{X}=\text{O},\text{S}$)

Les structures établies par radiocristallographie sur monocristal ont été réalisées seulement pour les composés avec $\text{X}=\text{O}$ et $n=1,2$ ²⁵.

Le monomère $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ cristallise dans un système monoclinique, avec huit molécules par maille, le groupe d'espace est $\text{P}2_1/n$. Les données cristallographiques sont données dans le tableau 11. La figure 28 représente la structure moléculaire des deux molécules différentes de la maille.

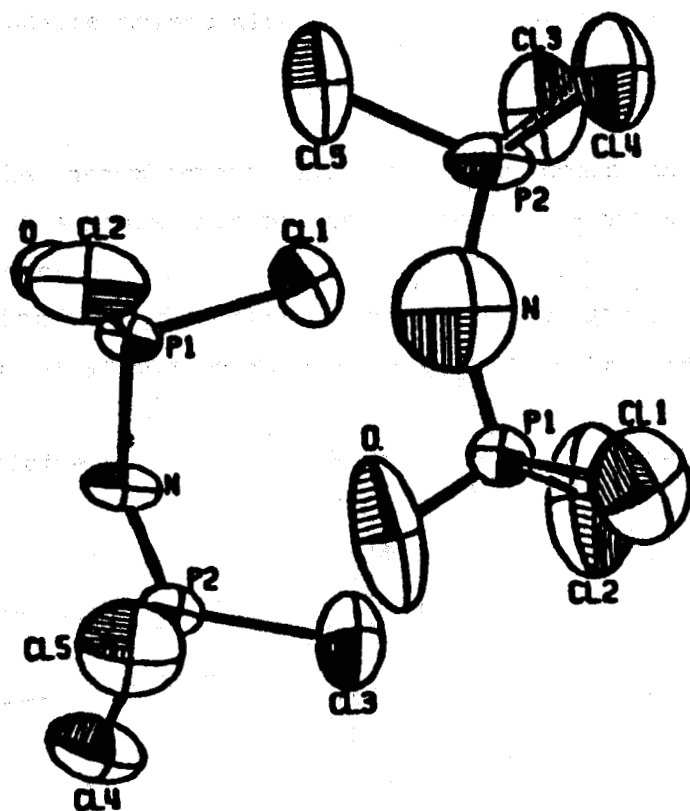
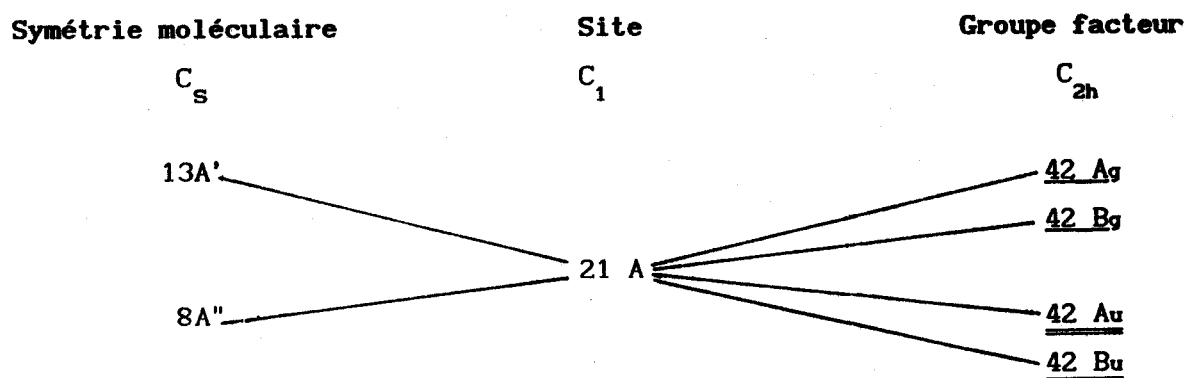


Figure 28 : Structure moléculaire de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ à l'état solide. ²⁵

En utilisant la méthode du groupe facteur pour le dénombrement des modes de vibration à l'état solide, théoriquement $42A_g+42B_g+42A_u+42B_u$ modes internes sont attendus, ainsi que $12A_g+12B_g+11A_u+10B_u$ modes optiques externes, déduction faite des modes acoustiques A_u+2B_u .

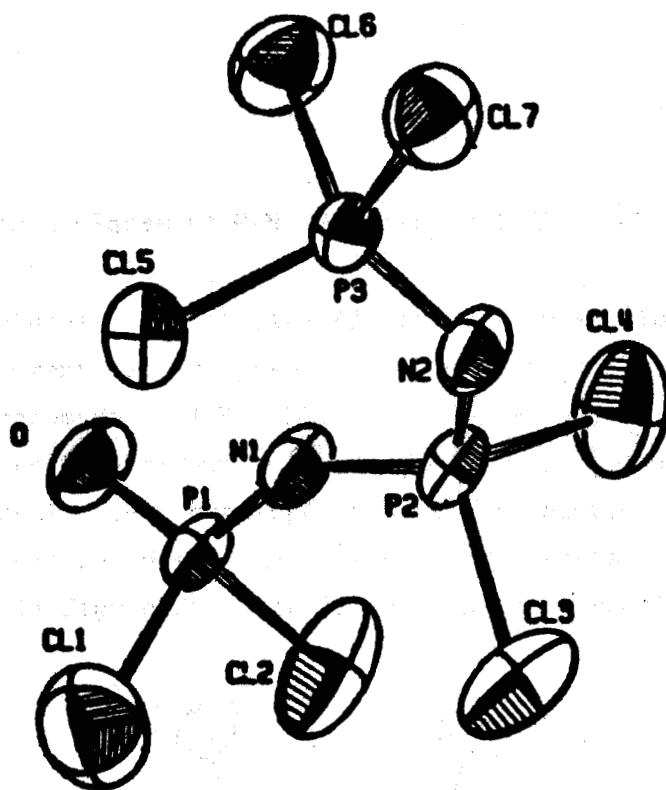
Le diagramme de corrélation entre le groupe de symétrie de la molécule isolée, le groupe de site et le groupe facteur est donné ci-après.



— : Actif en Raman

== : Actif en IR

Le groupe d'espace du dimère, $Cl_3P=N-PCl_2=N-P(O)Cl_2$ proposé par la littérature est P_1 avec deux molécules par maille. Ces deux caractéristiques étant incompatibles, nous proposons comme groupe d'espace $P\bar{1}$. Les données cristallographiques sont données dans le tableau 11. La figure 29 représente la structure la molécule dans le cristal.



25

Figure 29 : Structure moléculaire de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ à l'état solide.

Le dénombrement théorique des modes de vibration dans le cristal relève 66 A modes internes de vibration, 9 modes optiques externes et 3 modes acoustiques.

Le diagramme de corrélation entre le groupe de symétrie de la molécule isolée, le groupe de site et le groupe facteur est donné ci-dessous.

Symétrie moléculaire	Site	Groupe facteur
C_s	C_1	C_1
20 A'	33 A	33 A_g
13 A''		33 A_u

Pour les composés de type $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, aucune étude radiocristallographique n'a été effectuée jusqu'à présent. Le dénombrement a donc été effectué sur la même base structurale que celle des composés oxygénés.

Composés	Système cristallin	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	Z	Groupe d'espace
$Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ 25	monoclinique	8,050	19,562	11,392	90	102,35	90	8	$P2_1 / C_{2h}^5$
	triclínique	6,087	8,566	12,561	106,66	90,40	94,70	2	$P\bar{1} = C_1$
$Cl_3P=N-PCl_2^+ PCl_6^-$ 38	monoclinique	11,692	20,898	15,872	90	119,00	90	8	$P2_1/C_{2h}^5$
	orthorhombique	10,2102	17,482	13,804	90	90	90	4	$P_{nam} = D_{2h}^{16}$
$Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_2=N-PCl_3^- PCl_6^-$ 25	orthorhombique	10,2102	17,482	13,804	90	90	90	4	$P_{nam} = D_{2h}^{16}$
	orthorhombique	10,2102	17,482	13,804	90	90	90	4	$P_{nam} = D_{2h}^{16}$

Tableau 11 : Données cristallographiques pour quelques composés de type $Cl_3P=N(PCl_2=N)_{n-1}P(O)Cl_2$,

et $Cl_3P=N(PCl_2=N)_{n-1}PCl_3^+ PCl_6^-$

IV-1-2 - Composés ioniques $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3^+\text{Y}^-$ ($\text{Y}=\text{Cl}, \text{PCl}_6$)

Les études radiocristallographiques disponibles jusqu'à présent concernent uniquement deux composés de la série avec $n=1,3$ et $\text{Y}=\text{PCl}_6$.

Le monomère $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ cristallise dans un système monoclinique, avec huit molécule par maille, le groupe d'espace est $\text{P}2_1/\text{c}$. Le tableau 11 fournit les données cristallographiques de la molécule. La structure moléculaire des deux cations différents dans le cristal est représentée par la figure 30. Elle indique une conformation plan éclipée.

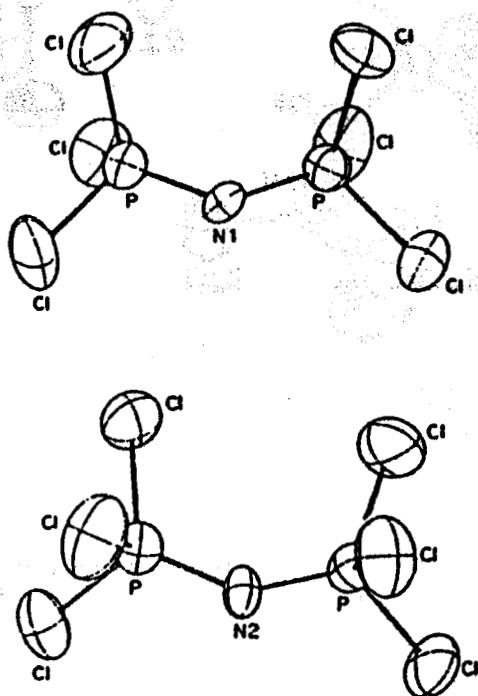
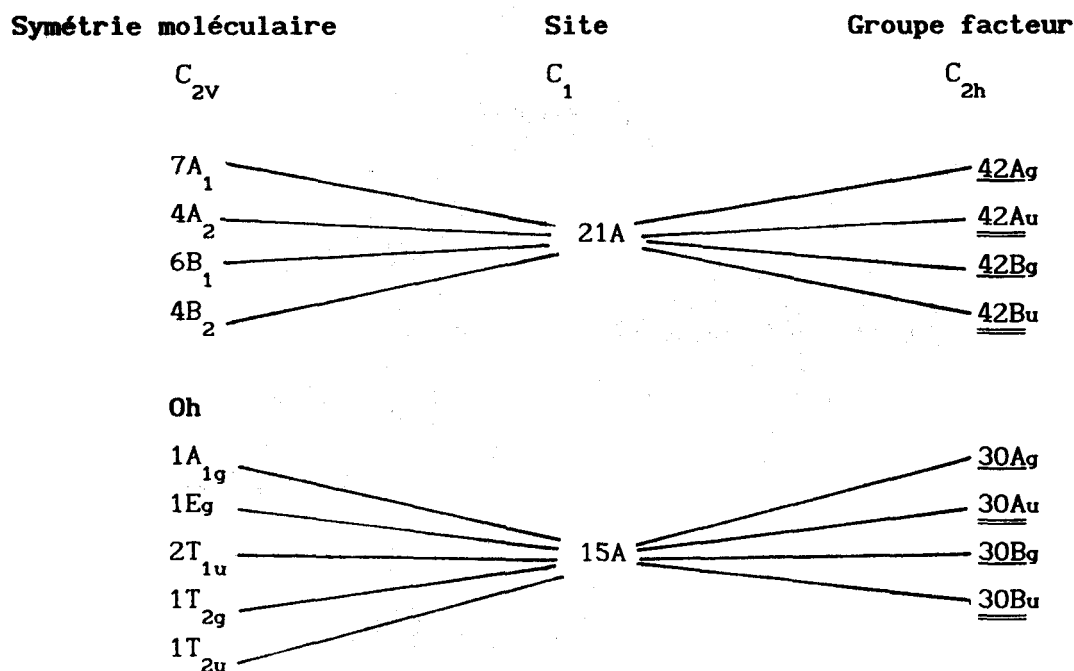


Figure 30 : Structure moléculaire de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+$ à l'état solide. 38

La méthode du groupe facteur nous permet de dénombrer les modes de vibration dans le cristal. Théoriquement $72\text{A}_g+72\text{B}_g+72\text{A}_u+72\text{B}_u$ modes internes de vibration sont attendus, dont $42\text{A}_g+42\text{B}_g+42\text{A}_u+42\text{B}_u$ pour le cation et

30A_g+30B_g+30A_u+30B_u pour l'anion, ainsi que 24A_g+24B_g+23A_u+22B_u modes optiques externes, déduction faite des modes acoustiques A_u+2B_u.

Le diagramme de corrélation entre le groupe de symétrie de la molécule isolée, le groupe de site et le groupe facteur est donné ci-dessous :



— : Actif en Raman

== : Actif en IR

Le trimère Cl₃P=N-PCl₂=N-PCl₂=N-PCl₃⁺PCl₆⁻ cristallise dans un système orthorhombique avec quatre molécules par maille, le groupe d'espace est Pnma. Le tableau 11 fournit les données cristallographiques du composé. La structure moléculaire de la paire d'ions dans le cristal est représentée par la figure 31. Le cation possède une conformation trans-trans.

Les modes de vibration dans le cristal ont été dénombrés par la méthode du groupe facteur. Théoriquement, on obtient 33A_g+27B_{1g}+33B_{2g}+27B_{3g}+27A_u+33B_{1u}+27B_{2u}+33B_{3u} modes internes de vibration dont 23A_g+23B_{1g}+22B_{2g}+22B_{3g}+22A_u+22B_{1u}+23B_{2u}+23B_{3u} pour le cation et 10A_g+10B_{1g}+5B_{2g}+3B_{3g}+5A_u+5B_{1u}+10B_{2u}+10B_{3u} pour l'anion. Les modes externes se répartissent en 6A_g+6B_{1g}+6B_{2g}+6B_{3g}+6A_u+5B_{1u}+5B_{2u}+5B_{3u}, déduction faite des modes acoustiques B_{1u}+B_{2u}+B_{3u}.

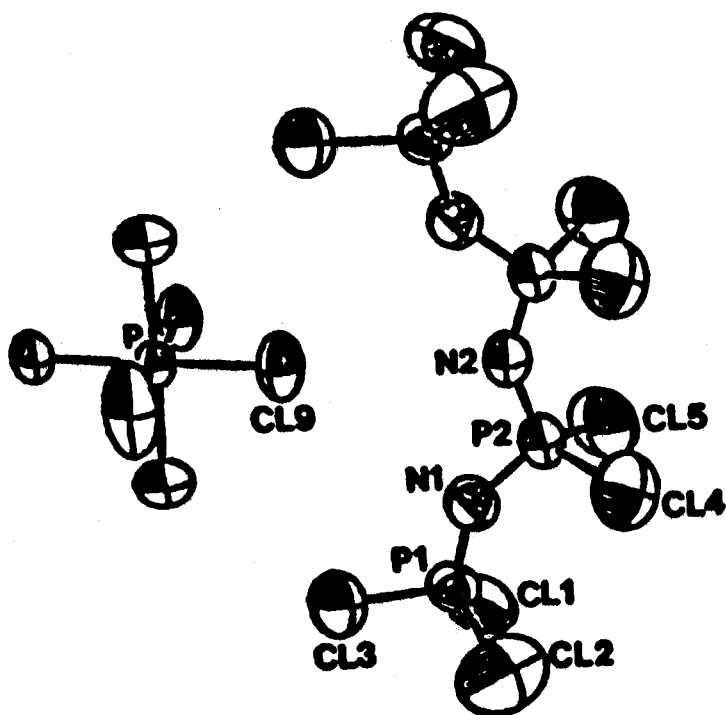
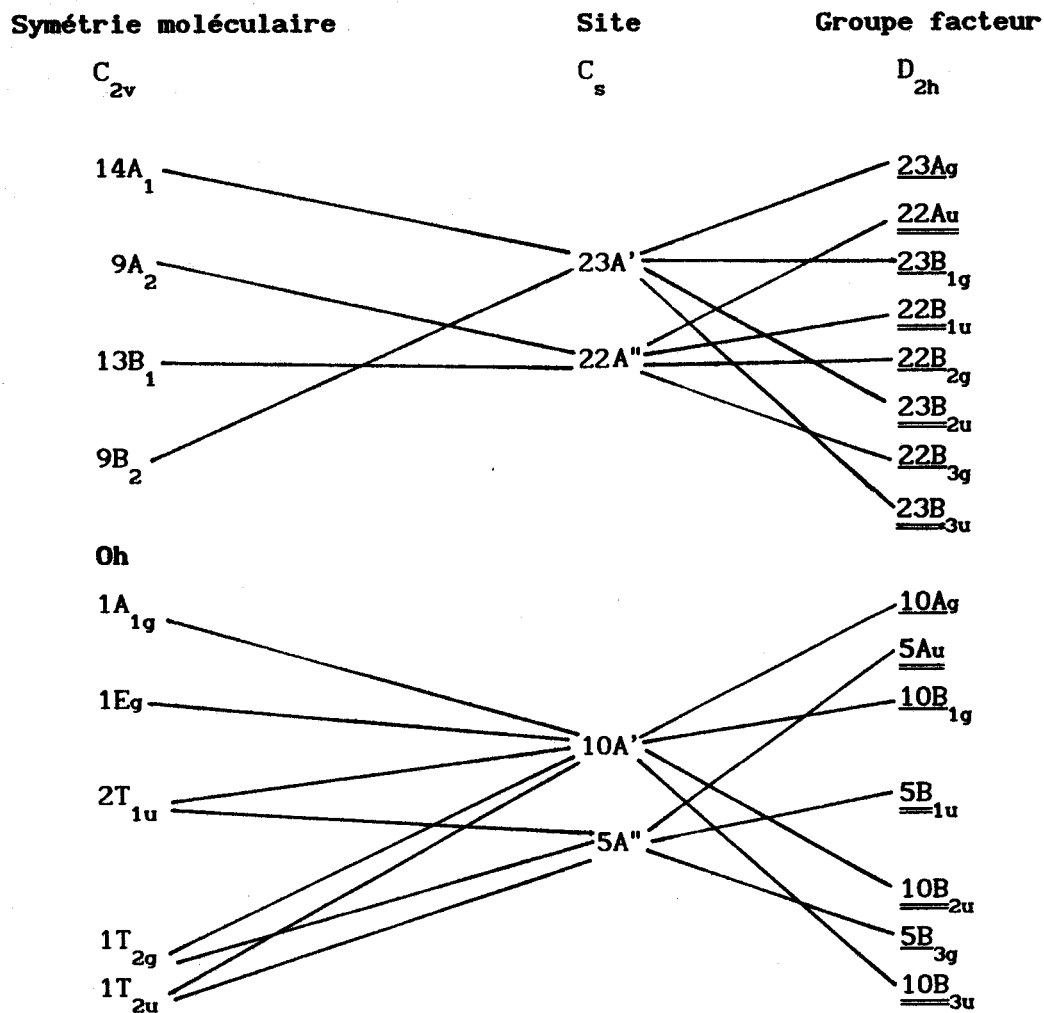


Figure 31 : Structure moléculaire de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ à l'état solide. ²⁵

Le diagramme de corrélation est donné ci-après



— : Actif en Raman

== : Actif en IR

IV-2 - ATTRIBUTION DES MODES DE VIBRATION

Les spectres Raman obtenus à température ambiante et à basse température sont présentés sur les figures 32 à 44, alors que les tableaux 12 à 15 fournissent l'attribution des fréquences observées des modes normaux de vibration. L'attribution à l'état solide tient compte de l'attribution à l'état liquide décrite dans le chapitre précédent ainsi que de la comparaison

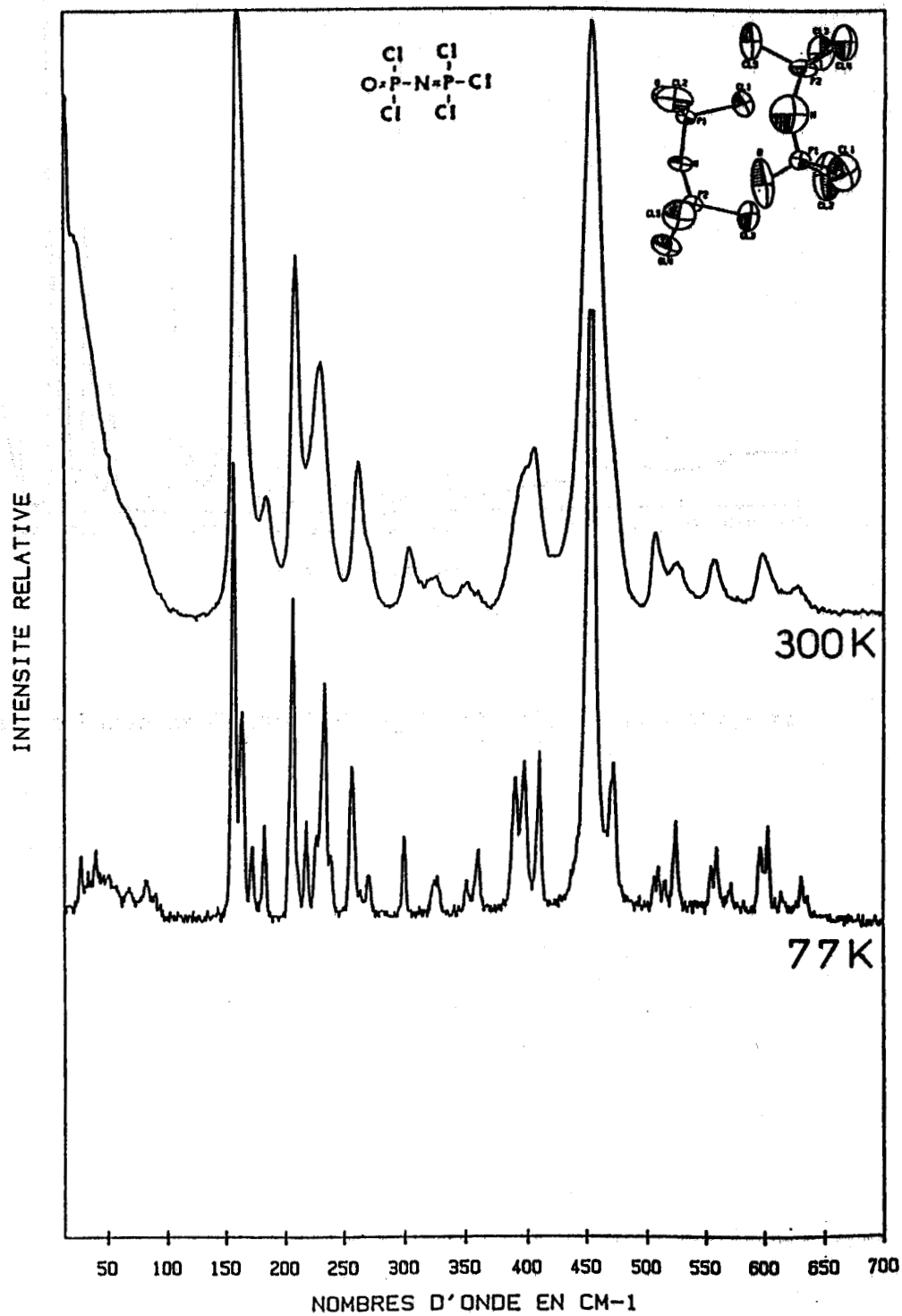


Figure 32 : Spectres Raman de basses fréquences de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état solide) $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$.

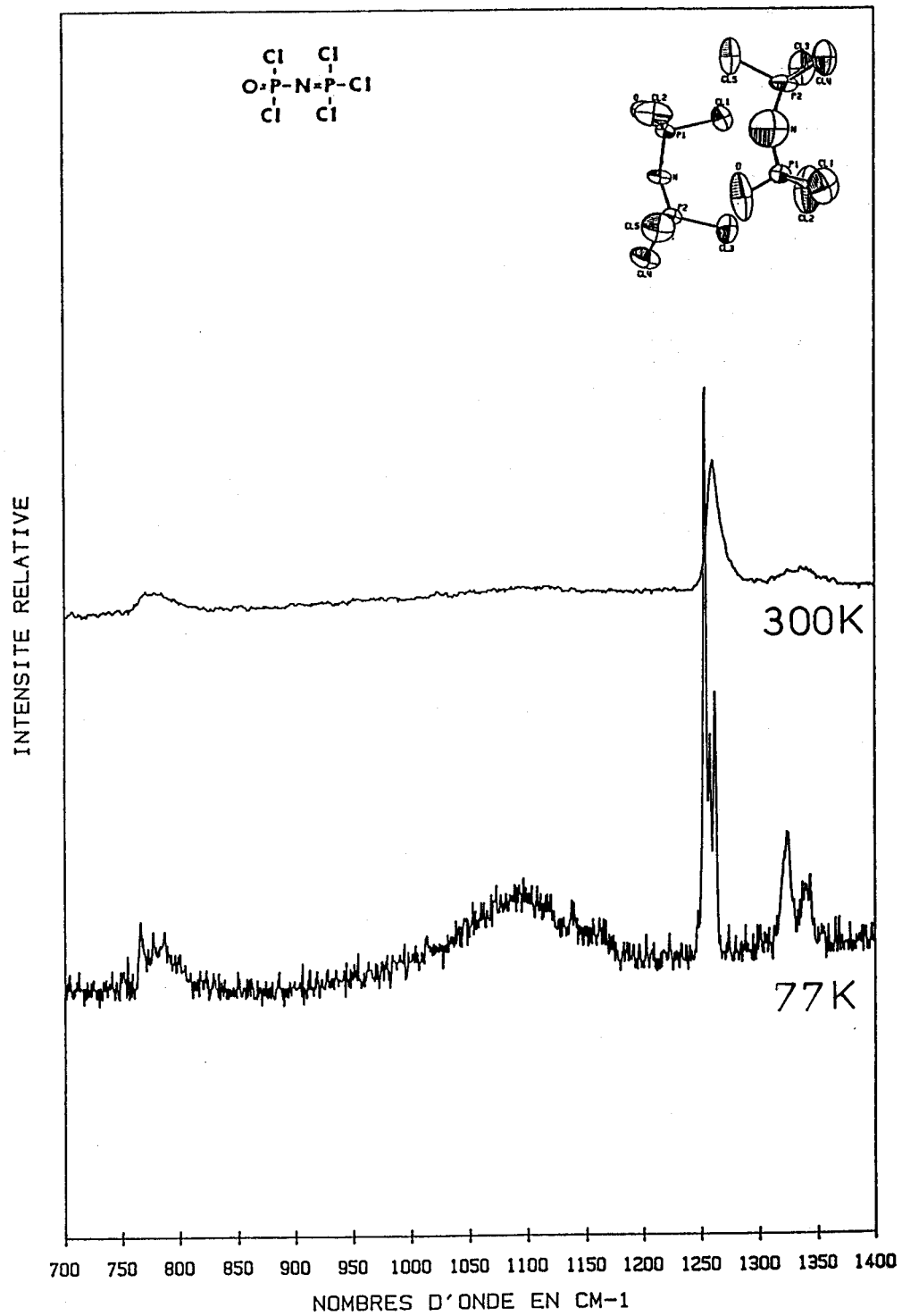


Figure 33 : Spectres Raman de moyennes fréquences de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état solide) $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$.

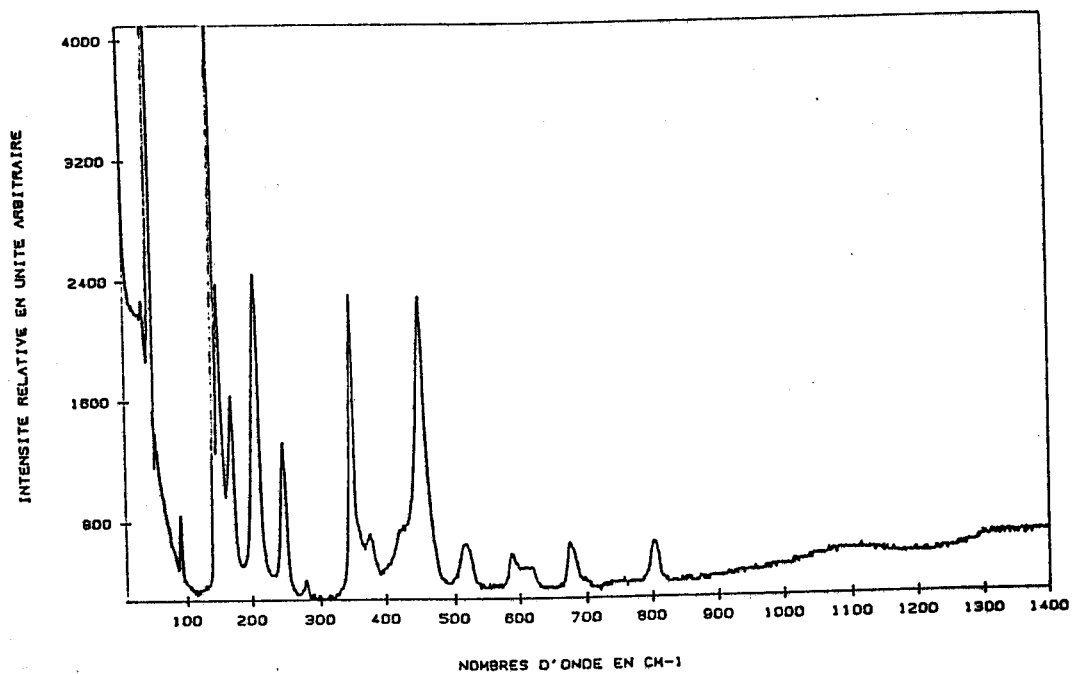


Figure 34 : Spectre Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ (état solide) $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

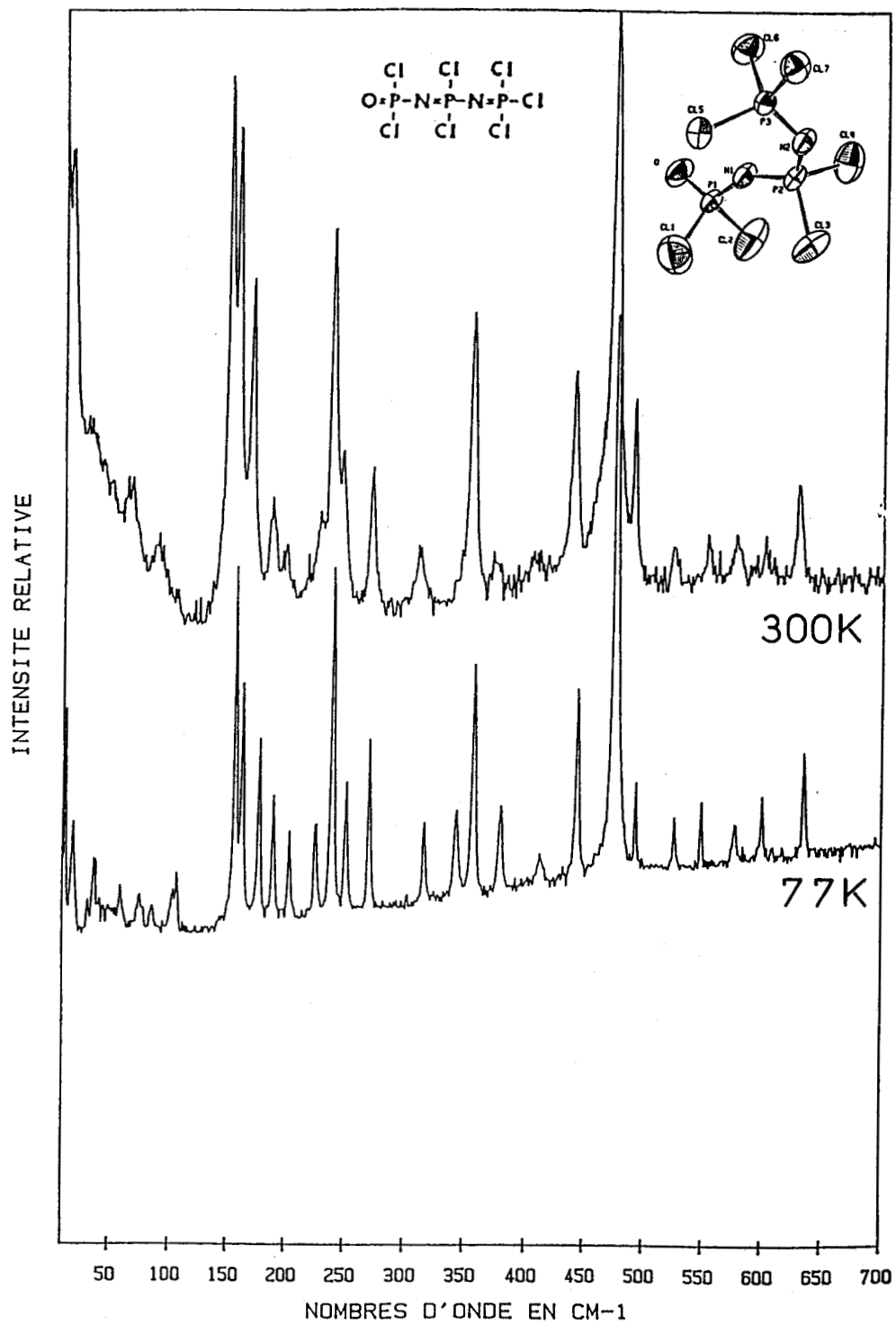


Figure 35 : Spectres Raman de basses fréquences de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état solide) $\lambda_0 = 488 \text{ nm}$.

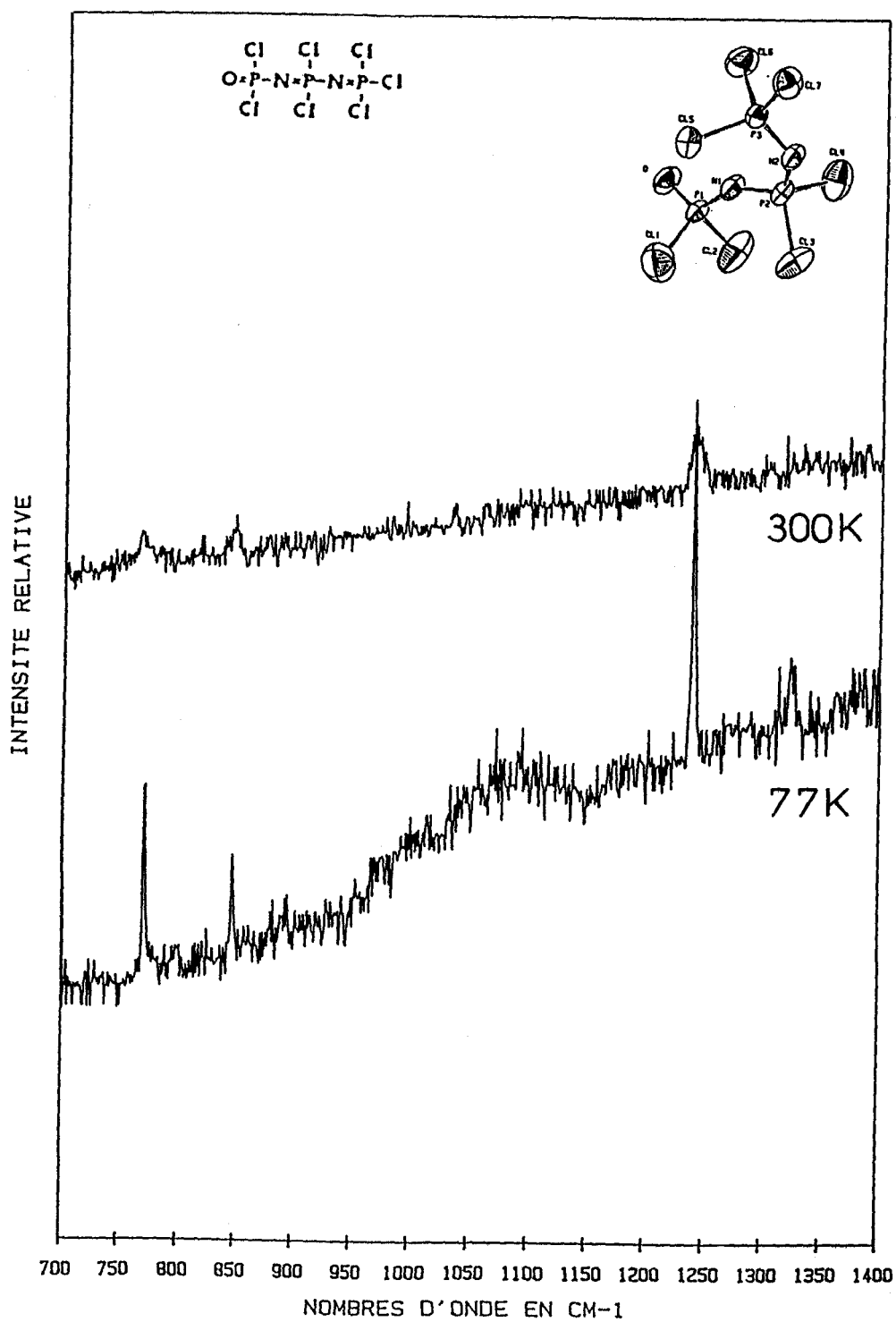


Figure 36 : Spectres Raman de moyennes fréquences de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état solide) $\lambda_e = 488 \text{ nm}$.

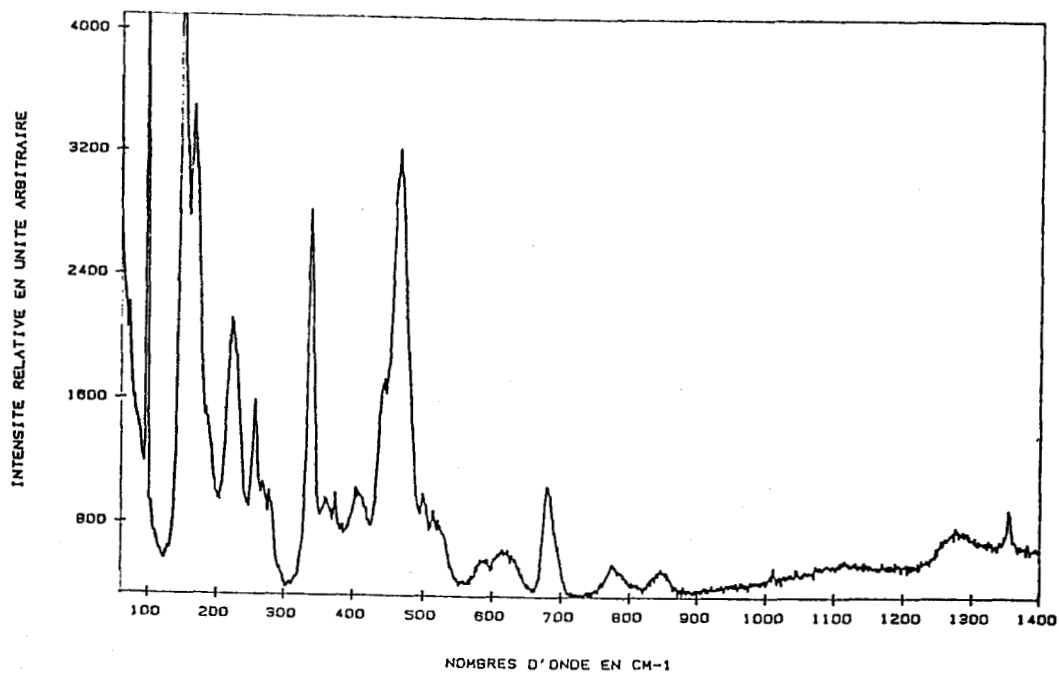


Figure 37 : Spectre Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ (état solide) $\lambda_0 = 457,9\text{nm}$.

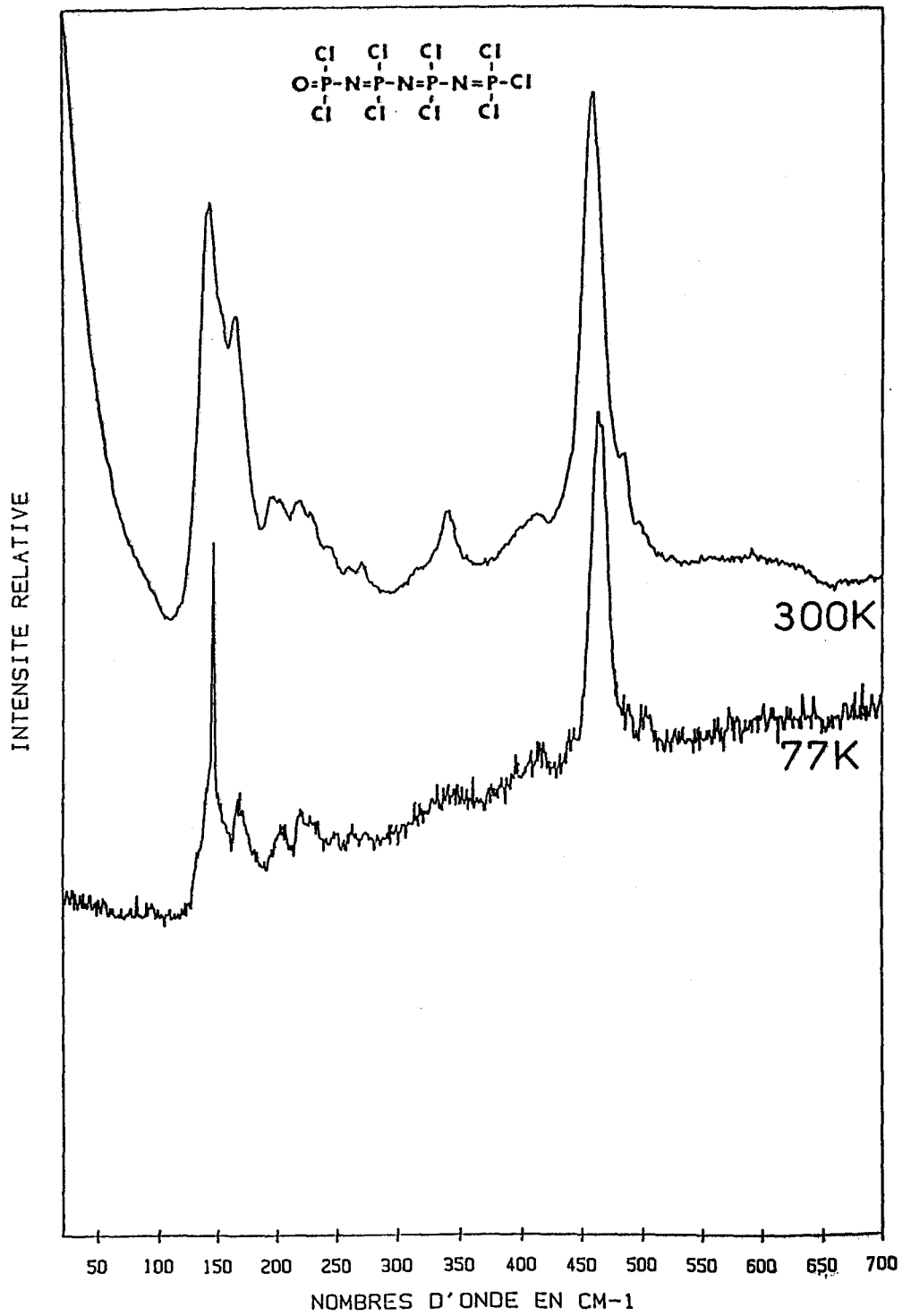


Figure 38 : Spectres Raman de basses fréquences de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (états liquide et solide) $\lambda_0=457,9\text{nm}$.

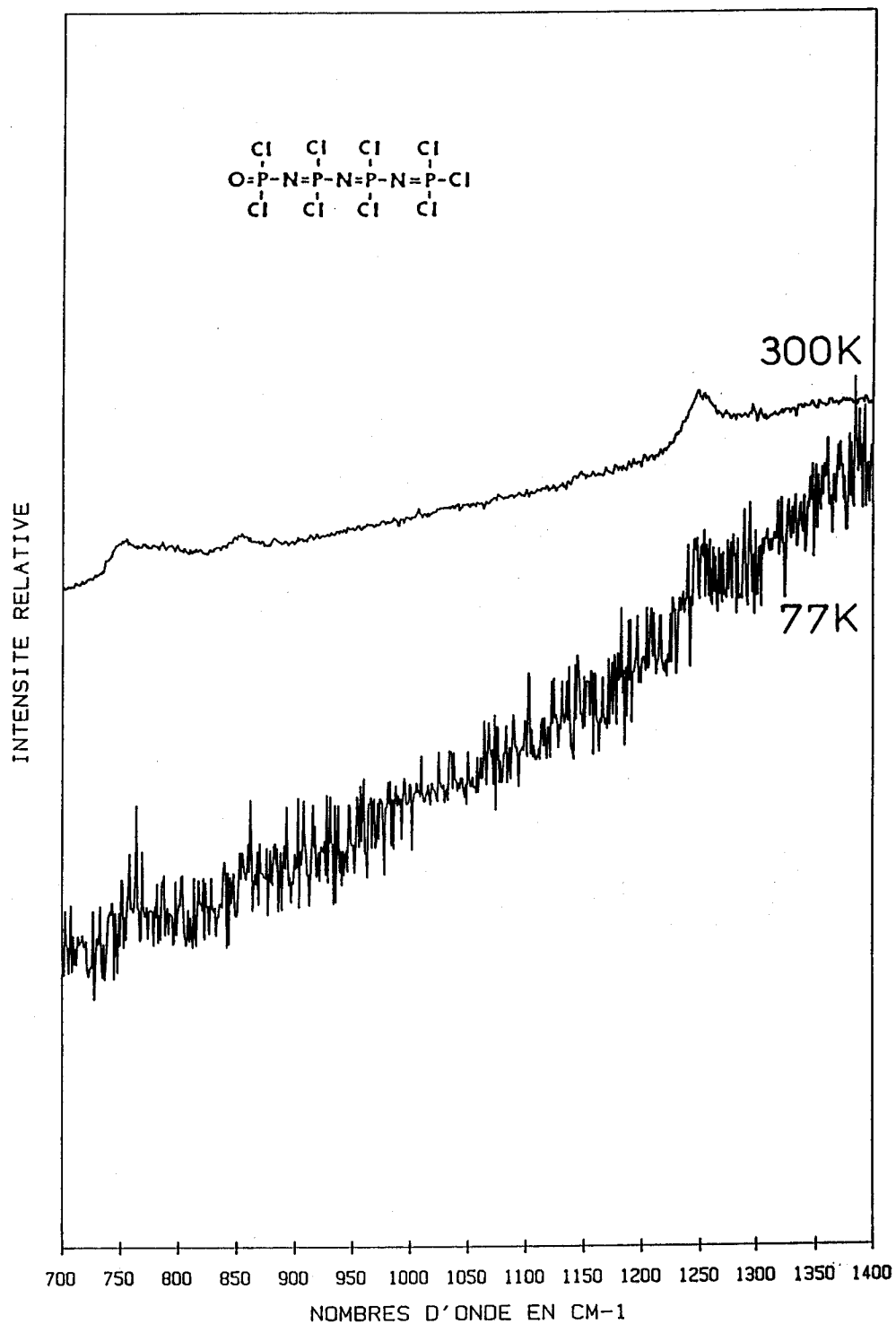


Figure 39 : Spectres Raman de moyennes fréquences de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (états liquide et solide) $\lambda_0=457,9\text{nm}$.

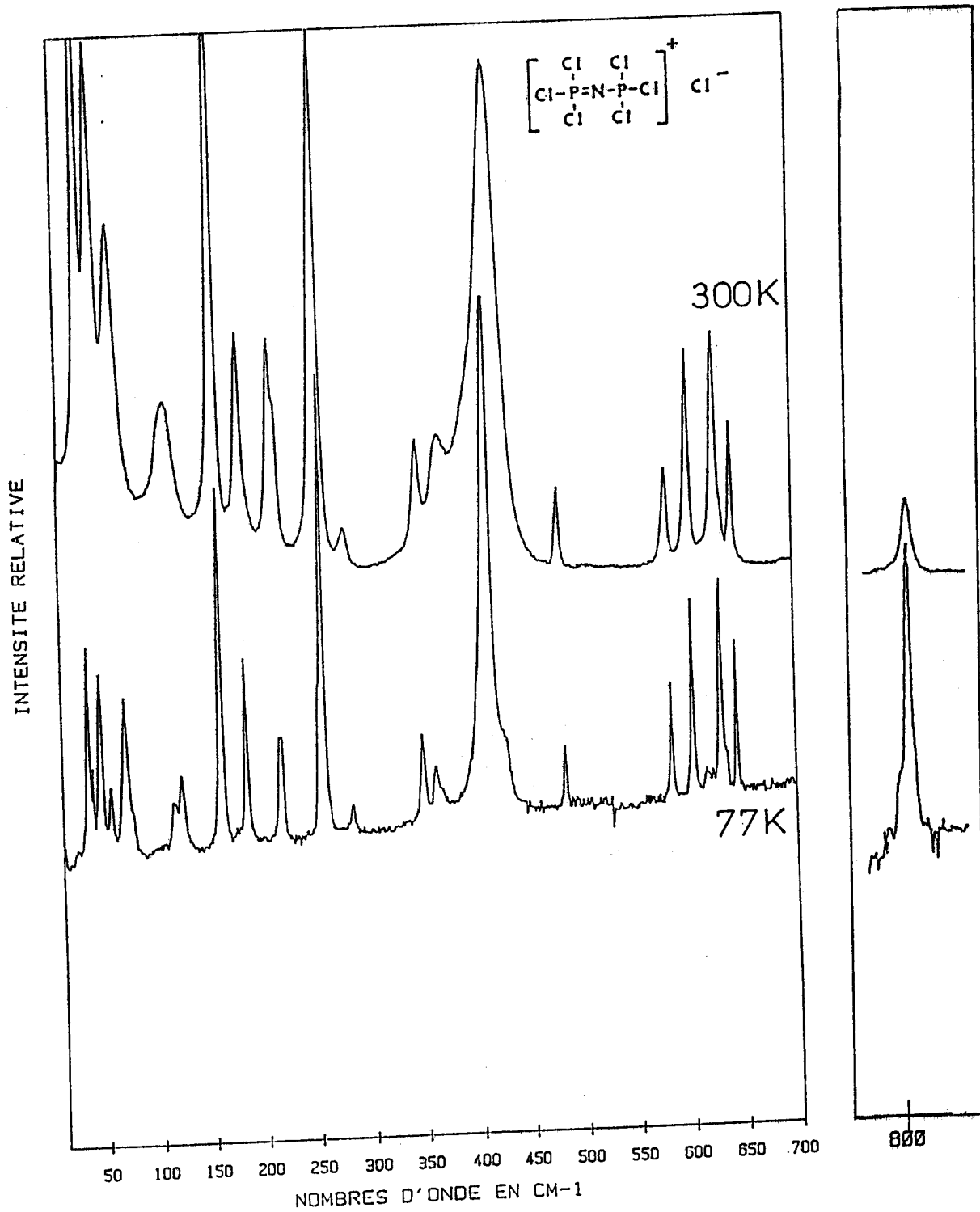


Figure 40 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ (état solide) $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

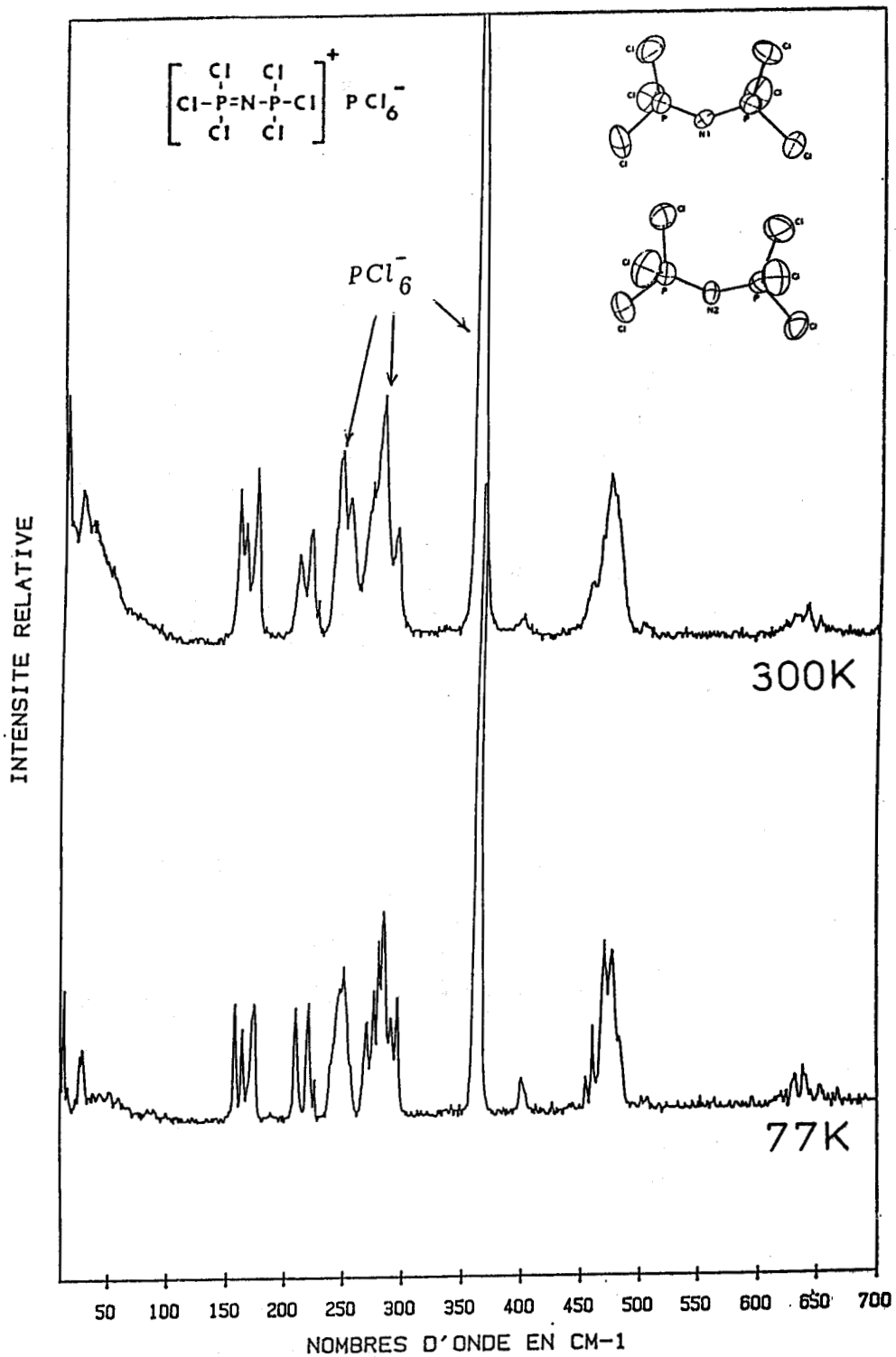


Figure 41 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+ \text{PCl}_6^-$ (état solide) $\lambda_0 = 457,9\text{nm}$.

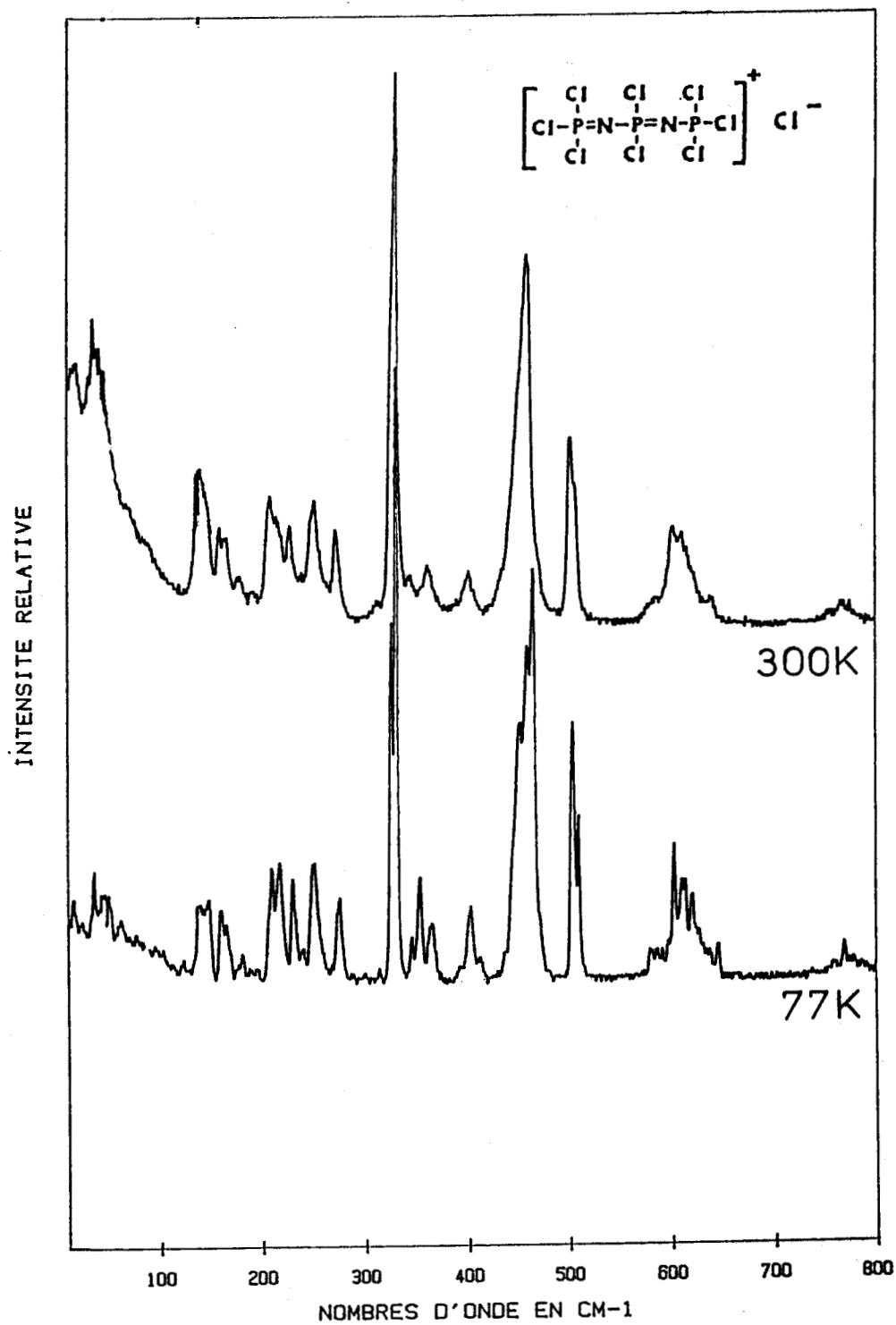


Figure 42 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ (état solide)
 $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

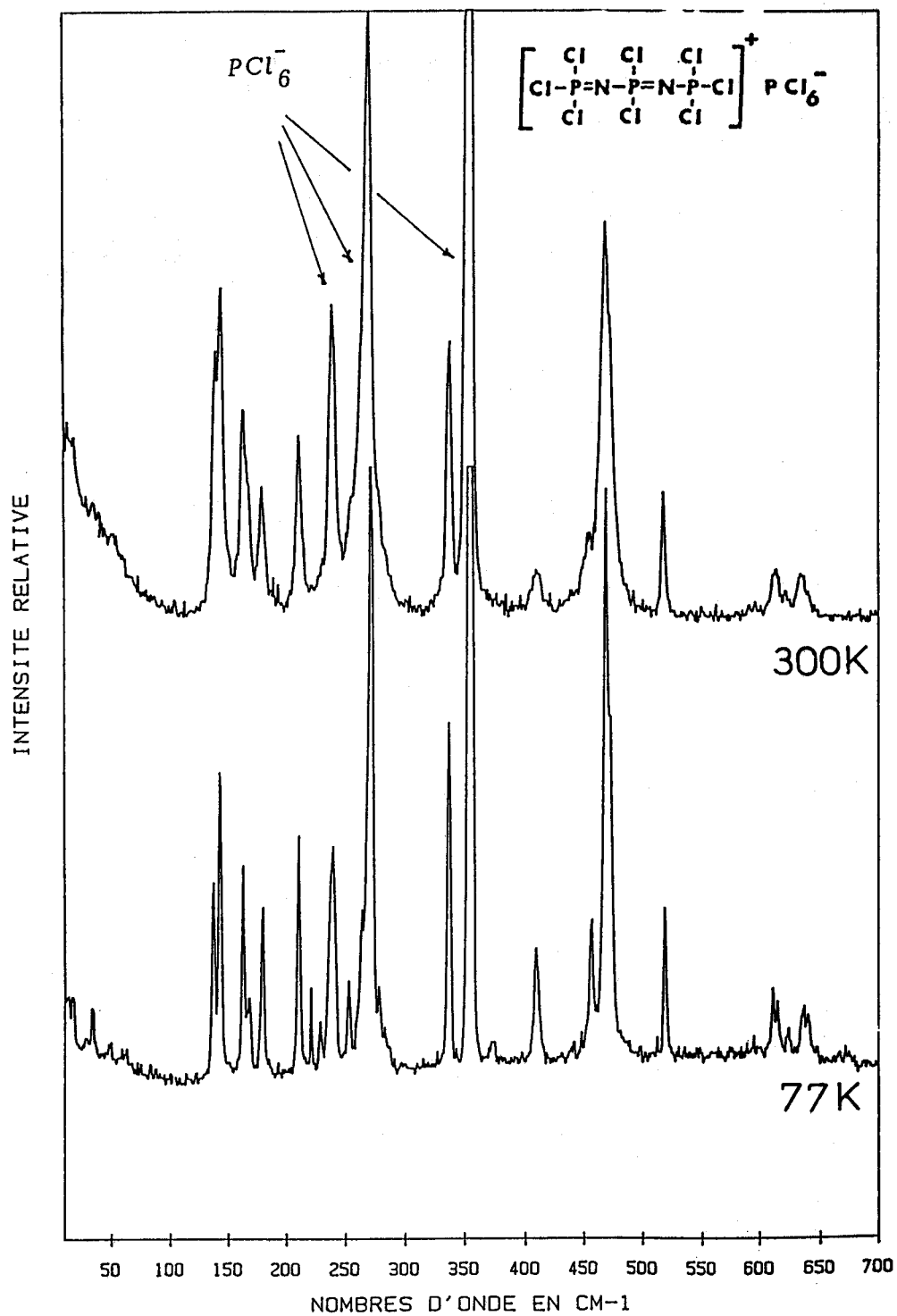


Figure 43 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ (état solide).

$\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

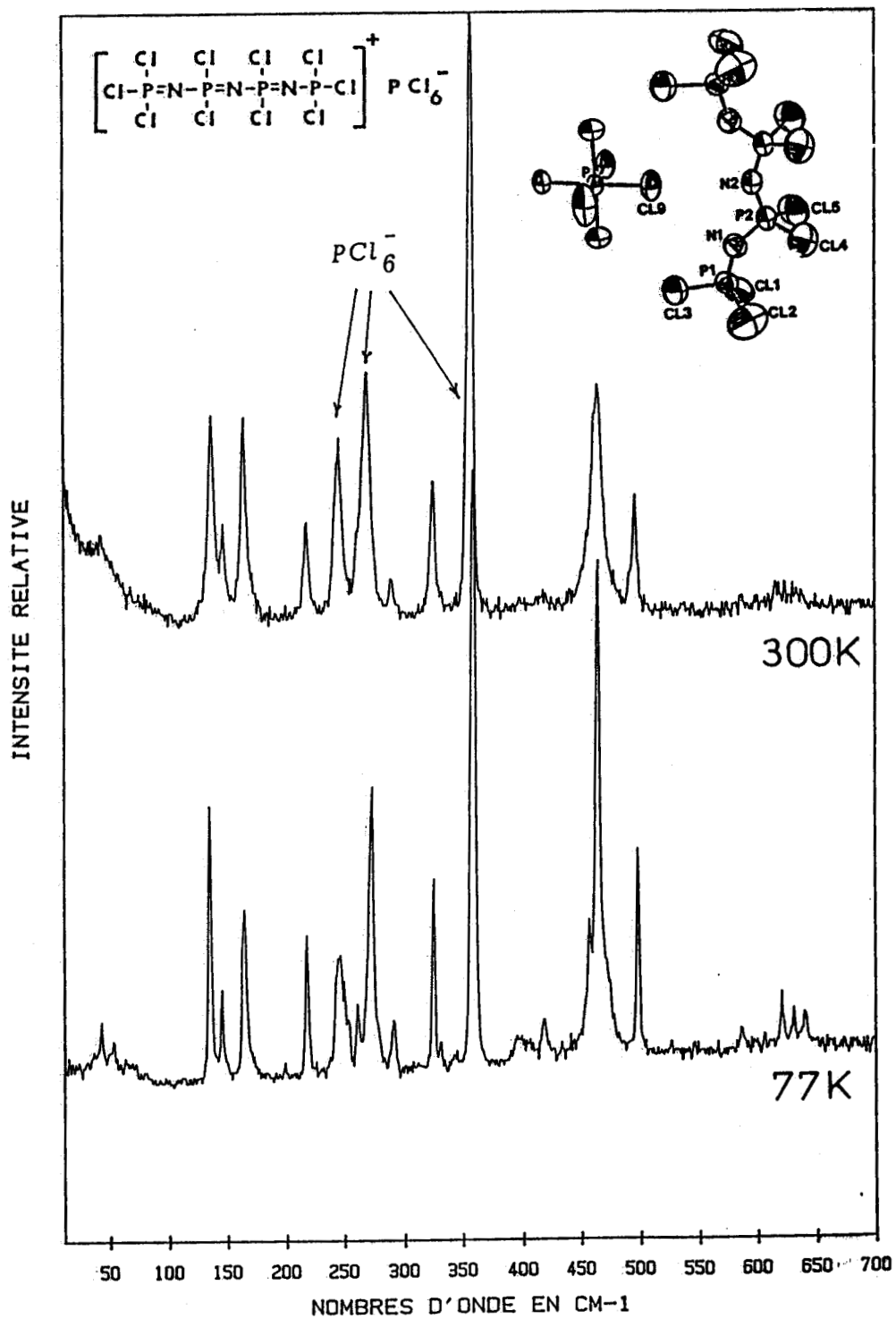


Figure 44 : Spectres Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ (état solide)
 $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

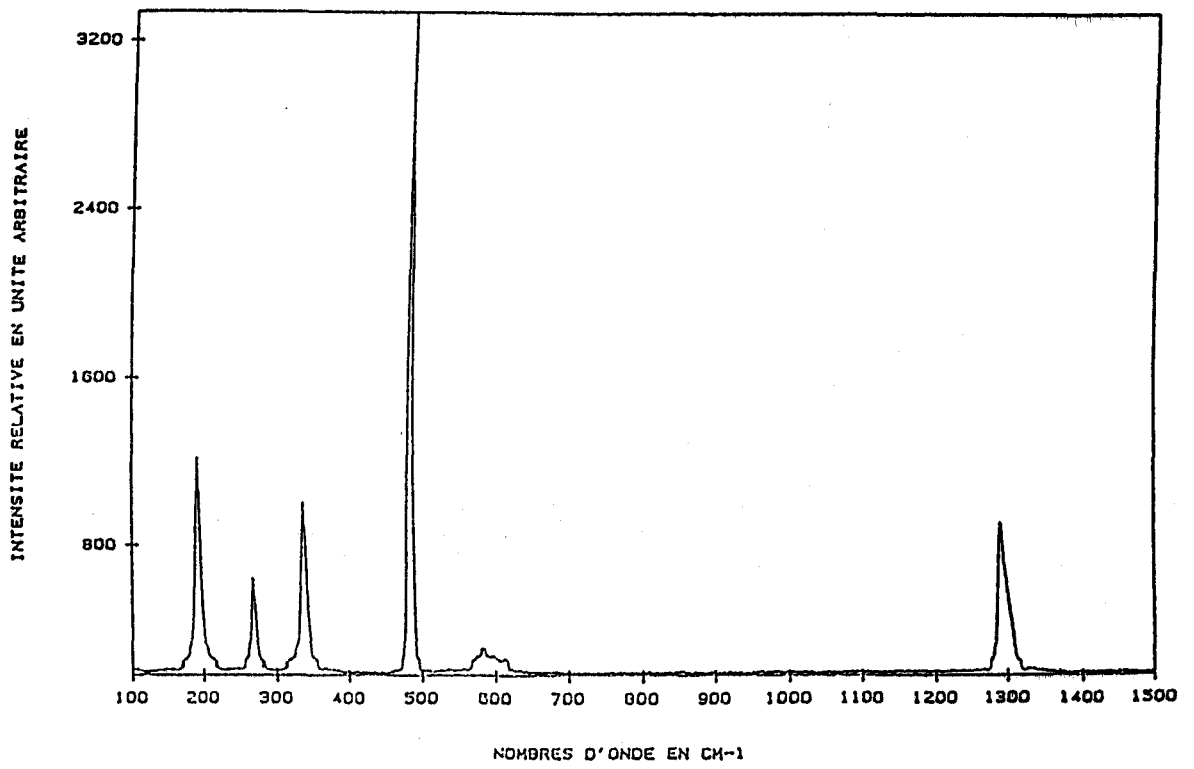


Figure 45 : Spectre Raman de $P(O)Cl_3$ (état liquide) $\lambda_0 = 457,9$ nm.

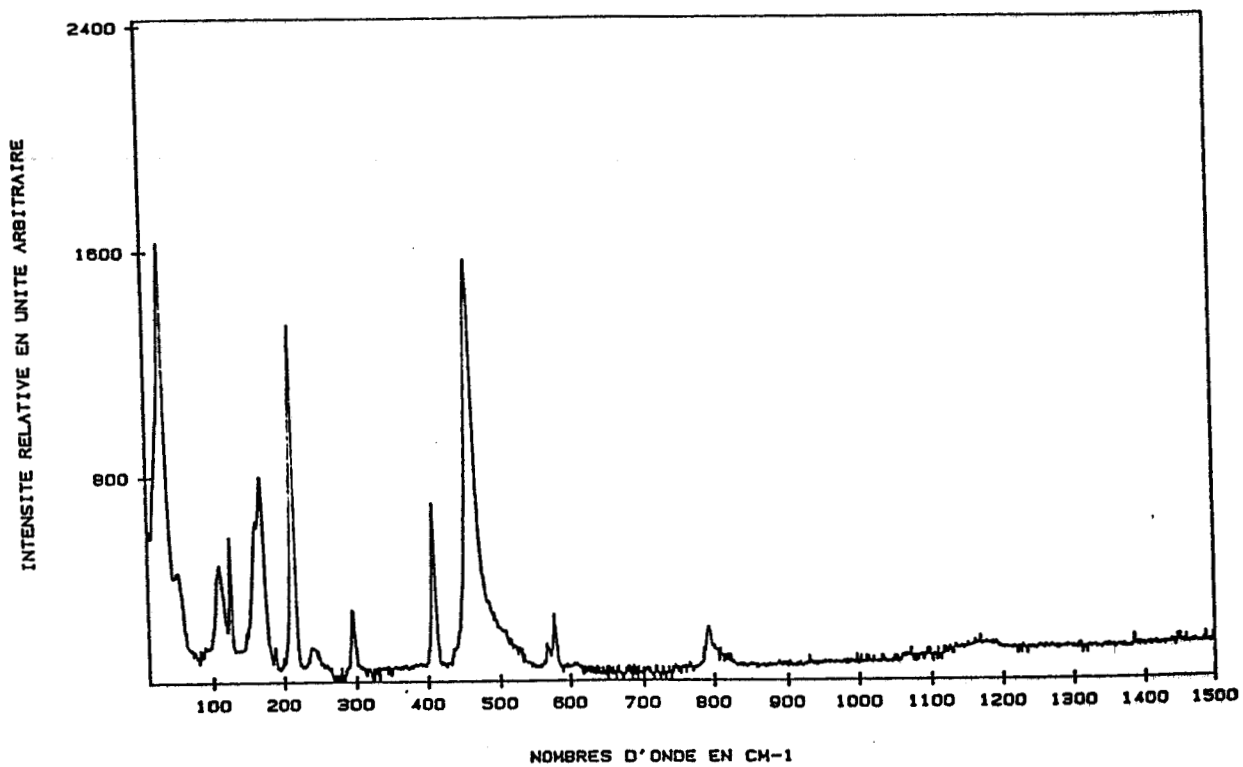


Figure 46 : Spectre Raman de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P-NH-P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (état solide) $\lambda_0 = 406,7 \text{ nm}$.

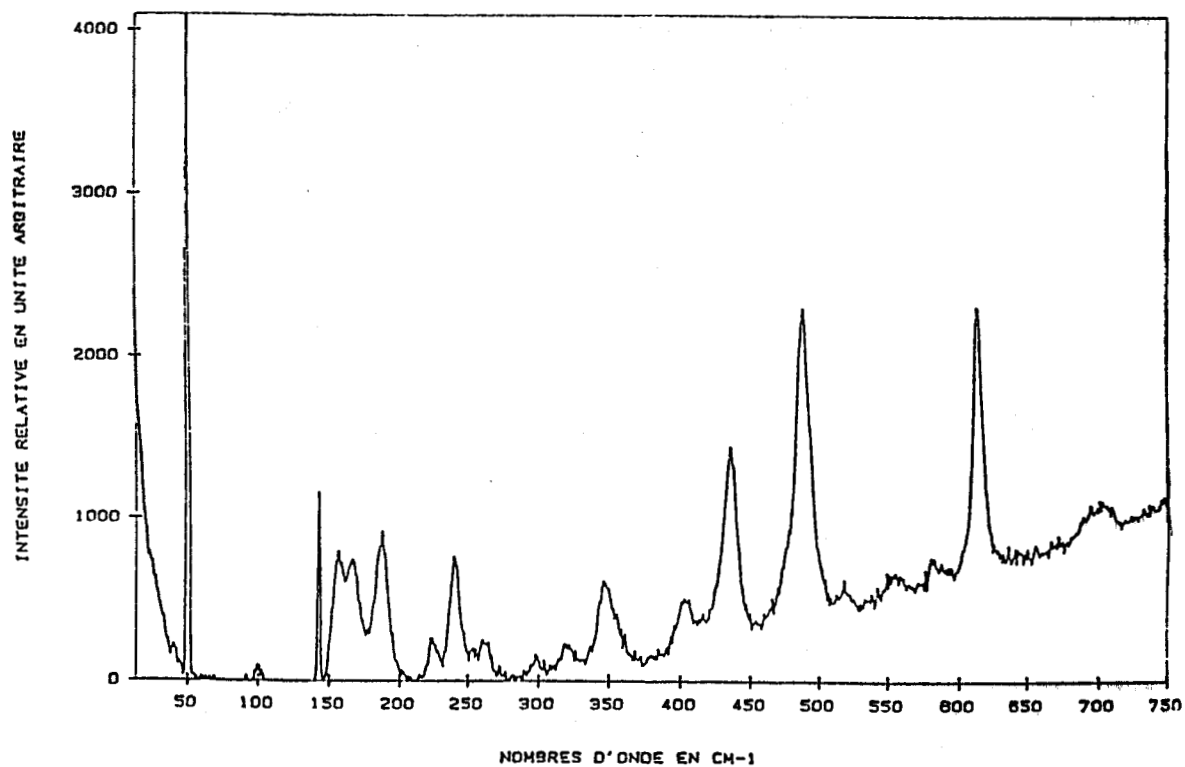


Figure 47 : Spectre Raman de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (état solide)
 $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$.

TABLEAU 12 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$) Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_{n-1}\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $n=1, 2, 3$ à 77K

Composés			Attribution
n=1	n=2	n=3	
	12F		Modes de réseau
	17f		
28Tf	30Tf		
34Tf	35f		
40Tf			
58Tf	57Tf		
67Tf	73Tf		
82Tf	83Tf		
	101f		
	104f		
		132ép	torsions
	142Tf	141ép	
		146F	
157TF	154TF	155ép	
164F	160F		
		169m	
172m	175F		
182m	187m		
206F	201m	203f	$\rho\text{PCl}_2 + \rho\text{PCl}_3$
211ép			
218m		219m	
	224m		
227m			
234F		232m	
239m	237TF		
	249m	249m	$\delta_s\text{PCl}_2 + \delta_s\text{PCl}_3$
257F			
263Tf		263f	
	268F		
270f		274f	
299m			
325f	314m		$\delta_a\text{PCl}_2 + \delta_a\text{PCl}_3$
327f			
341m			
351f	355TF	347f	
357ép			
360f			
	379m	377m	
390m			
398m			
407ép			$\nu_s\text{PCl}_2 + \nu_s\text{PCl}_3$
410m	409f	413f	
454TF	441F	440f	
	473TF	464TF	

471m			}	$\delta\text{PNP} = \delta\text{NPN}$
507Tf	491m	489f		
510Tf		504m		
516Tf				
523ép	523m		}	$\nu_a \text{PCl}_2 + \nu_a \text{PCl}_3$
525m				
	546m			
554f				
559f		563Tf		
571Tf	574m			
597f	597Tf			
603f				
614Tf				
631Tf	632m	630Tf		
637Tf				
766m	770m	764Tf	}	$\nu\text{P-N}$
777m				
787m				
	846f	862Tf		
1253TF	1237m	1247f	}	$\nu\text{P=O}$
1258F				
1262F				
1324m	1323Tf		}	$\nu\text{P=N}$
1339m				
1343m				

TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, Tf : très faible, ép : épaulement, ν : élongation, δ : déformation, ρ : rocking, s : symétrique, a : antisymétrique

TABLEAU 13 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$) Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_{n-1}\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$, $n=1, 2$ à 77K

Composés		Attribution
n=1	n=2	
56Tf	66f 79ép	} Modes de réseau
151F	150TF 159TF	
171m 208TF	164F 178m 216m 219m 228ép	} $\rho\text{PCl}_3 + \rho\text{PCl}_2$
248m	251m 264m 273m	
279Tf	277ép	} $\delta_a\text{PCl}_3 + \delta_a\text{PCl}_2$
349F 359ép	331TF 353m 364m	
378f	397m 405m	} $\delta\text{PNP} + \delta\text{NPN}$
424m	438m 446ép 459TF	
453TF	494m 507m 520m	} $\nu\text{P}=\text{S}$
517	580m	
588f 610f 677m	613F 674F	} $\nu\text{P}=\text{N}$
803m	768m 840m	
1304Tf	1270F 1347f	} $\nu\text{P}=\text{N}$

TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, Tf : très faible,

TABLEAU 14 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$) Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_{n-1}\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$, $n=1$,
2 à 77K

Composés		Attribution
n=1	n=2	
24Tf	17f	} Modes de réseau
36m	20Tf	
	41f	
47m		
56f	55f	
70m	67f	
76ép		
115f		} Torsions
122f		
160F	153F	
	165m	
	170m	
184m	186f	} $\rho\text{Cl}_3 + \rho\text{Cl}_2$
	200Tf	
	215m	
218m		
	223m	
	235m	} $\delta_s\text{PCl}_3 + \delta_s\text{PCl}_2$
	244Tf	
259Tf	255m	
	279m	
285Tf		
	304Tf	} $\delta_a\text{PCl}_3 + \delta_a\text{PCl}_2$
	319Tf	
	332TF	
	337TF	
350f	351f	
362f	359m	
	370m	
394ép	398f	
	408m	} $\nu_s\text{PCl}_3 + \nu_s\text{PCl}_2$
411TF	417f	
427ép		
	443ép	
	458TF	
	465TF	
	470TF	
	476ép	



484f	509TF 515F	}	$\delta\text{PNP} + \delta\text{NPN}$
584m	585f 590f		
604F	603ép 608m 615m 619m	}	$\nu_{\text{a}}\text{PCl}_3 + \nu_{\text{a}}\text{PCl}_2$
631F	626m 632ép		
645m	642ép 651f		
808m	774f		

TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, Tf : très faible, ép : épaulement,

TABLEAU 15 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$) Raman de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_{n-1}\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$,
 $n=1, 2, 3$ à 77K

n=1	Composés n=2	n=3	Attribution
24f	11Tf 27Tf		} Modes de réseau
48f	32Tf 46Tf 59Tf	37f 48f 63Tf	
	137m 142F	130m 141m	} Torsions
152F 159m 169F	161m 166f	160m	
	178m		} $\rho\text{PCl}_3 + \rho\text{PCl}_2$
205m 216m 221Tf	209F 219f 227Tf	195Tf 213m	
235ép 242ép			
246F	238F	242m	δPCl_6^-
	249f	245m 248f 256f	} $\delta_s\text{PCl}_3 + \delta_s\text{PCl}_2$
265m 272m	262ép		
276F	270TF	269F	νPCl_6^-
280F	277f 282Tf		
286m 291m		286f	
		320 325Tf 337Tf	
	335F		
360TF	353TF	354TF	$\nu_s\text{PCl}_6^-$

395f	371Tf	394f	}	$\delta_a \text{PCl}_3 + \delta_a \text{PCl}_2$
398ép	407m			
		413f	}	$\nu_s \text{PCl}_3 + \nu_s \text{PCl}_2$
449Tf	439Tf			
	446Tf			
455m	455m	452m		
465TF	467TF	460TF		
472F				
477ép	471ép	493m	}	$\delta \text{PNP} + \delta \text{NPN}$
500Tf	516m			
		583Tf	}	$\nu_a \text{PCl}_3 + \nu_a \text{PCl}_2$
	597Tf			
	609f	601Tf		
614Tf	613f	616Tf		
626Tf	622Tf	627Tf		
635Tf	635f	635Tf		
	638f			
647Tf				
	673Tf			
	784Tf	767Tf		
834Tf				

TF : très forte, F : forte, m : moyenne, f : faible, Tf : très faible, ép : épaulement,

avec les molécules modèles $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$ (figure 45) $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NH}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (figure 46) et $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (figure 47). L'attribution tient compte également des résultats issus d'un calcul de champ de force pour quelques composés phosphorés comportant les fonctions terminales $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ décrites dans la littérature, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ⁵⁴ et $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ⁵⁵.

L'attribution des modes de vibration est effectuée en séparant les modes du squelette (PN) des modes des substituants PCl , $\text{P}(\text{O})$ et $\text{P}(\text{S})$.

Dans le cas des solides cristallisés, la finesse des raies permet de distinguer parfois les couplages intermoléculaires et les effets de site.

Dans quelques cas, les raies Raman correspondant aux vibrations du réseau sont observées mais en général elles sont faibles sauf pour $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$. Les effets du champ cristallin sont généralement très faibles, de l'ordre du cm^{-1} , et ne sont perçus qu'avec une haute résolution et à basse température. Par contre, dans les cas de différents sites, cet effet de site est parfois de l'ordre de 10cm^{-1} et il est parfaitement visible à basse température (Figures 32 et 33). Tous les spectres présentés dans ce chapitre pourraient être interprétés en supposant l'effet du cristal comme négligeable et en considérant uniquement l'aspect moléculaire.

Pour les composés moléculaires, si la majorité des vibrations observées à l'état solide sont dans les mêmes domaines de nombre d'onde qu'en solution, la finesse de certains modes $\nu\text{P}=\text{O}$, $\nu\text{P}=\text{N}$, $\nu\text{P}-\text{N}$ et νPCl_3 par rapport aux spectres correspondants en solution sont caractéristiques d'une seule conformation stabilisée à l'état solide. Il est à signaler toutefois que dans le cas du trimère $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, liquide à température ambiante, les spectres à basse température sont avant tout caractéristiques d'une "solution gelée".

Dans le cas de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, à température ambiante, un seul mode $\nu\text{P}=\text{O}$ est observé et les modes $\nu\text{P}=\text{N}$ et $\nu\text{P}-\text{N}$ sont caractérisés par des bandes larges. Le mode δPNP est masqué, quant à lui, par la diffusion intense due aux modes νPCl_3 et $\nu\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

L'élargissement des modes P-Cl attribués aux groupements $-PCl_3$ et $-P(O)Cl_2$ ne permet pas de vérifier le dénombrement théorique de la molécule dans une symétrie moléculaire C_s . A 77K, les modes $\nu P=O$, $\nu P=N$ et $\nu P-N$ se dédoublent visiblement avec un début de résolution de l'effet du cristal dans la région $\nu P=O$, $\nu P=N$ et $\nu P-N$.

La diminution de la largeur à mi-hauteur des modes $\nu_s PCl_3$ et $\nu_s P(O)Cl_2$ sous l'influence de la température permet la mise en évidence du mode δPNP à $470cm^{-1}$.

Les deux types de site moléculaire mis en évidence par radiocristallographie à 223K sont responsables du dédoublement visible sur les modes $\nu P=O$, $\nu P=N$ et $\nu P-N$. Les bandes les plus intenses sont attribuées aux modes $\nu_s PCl_3$, $\nu_s P(O)Cl_2$, $\delta_s PCl_3$, $\delta_s P(O)Cl_2$ et $t(ClPNP)$ (Tableau 12 et Figure 32 et 33). L'apparition à basse température des raies Raman de réseau en dessous de $100cm^{-1}$ indique bien une structure organisée pour le composé mais leur nombre n'a pu être exploité et comparé au nombre théorique.

Le spectre du dérivé soufré, $Cl_3P=N-P(S)Cl_2$, permet de conforter notre attribution. En effet, les spectres des dérivés oxygénés et soufrés sont très semblables, mis à part quelques glissements de fréquences, le mode $\nu P=S$ à $677cm^{-1}$ remplaçant le mode $\nu P=O$ à $1250cm^{-1}$ (Tableau 13 et Figure 34).

Dans le cas de $Cl_3P=N-PCl_2=N-P(O)Cl_2$ à température ambiante, la majeure partie des bandes Raman sont visibles (Figure 35 et 36 et Tableau 12). Elles sont néanmoins mieux mises en évidence à basse température avec une finesse des raies bien caractéristique d'une seule conformation de symétrie moléculaire C_s^{25} . Un seul mode $\nu P=O$ est bien en accord avec un seul type de molécule dans le cristal²⁵. Le dédoublement des modes $\nu P=N$ et $\nu P-N$ correspond à deux liaisons différentes P=N et à deux liaisons différentes P-N dans la molécule du dimère. Le mode δPNP , qui apparait quant à lui unique, est observé à $471cm^{-1}$. Le mode δNPN peut être attribué à la bande observée vers $523cm^{-1}$.

Mis à part le mode $\nu P=S$ à $674cm^{-1}$, remplaçant le mode $\nu P=O$, le spectre du dérivé soufré, $Cl_3P=N-PCl_2=N-P(S)Cl_2$ est analogue à celui du dérivé oxygéné (Figure 37 et Tableau 13).

La présence d'un groupement $-PCl_2=$ dans le dimère est caractérisé par une bande intense supplémentaire vers $355cm^{-1}$ attribuée au mode $\delta_s PCl_2$. Le spectre des bandes Raman dues au réseau n'est pas interprétable raisonnablement étant donnée sa complexité.

Dans le cas du trimère, $Cl_3P=N-(PCl_2=N)_2-P(O)Cl_2$, le spectre du solide obtenu en gelant à 77K le composé liquide à température ambiante ne présente aucune caractéristique supplémentaire par rapport à celui du composé liquide. Les bandes larges sont le résultat d'un mélange de conformères déjà présents en milieu liquide (Tableau 12 et Figure 38 et 39).

Pour les composés ioniques, les spectres Raman à l'état solide sont beaucoup plus significatifs que ceux obtenus en solution. En effet, les bandes Raman masquées par celles du solvant sont mises en évidence à l'état solide et les largeurs à mi-hauteur des bandes sont plus faibles, ce qui permet d'effectuer une attribution plus complète et plus cohérente des spectres.

L'étude du composé $Cl_3P=N-PCl_3^+$ avec Cl^- comme anion permet d'obtenir un spectre intense et bien résolu, alors que pour le même composé avec PCl_6^- comme anion le spectre est beaucoup plus complexe compte tenu des huit molécules par maille³⁸. Toutefois, mis à part les bandes intenses dues à l'anion PCl_6^- et les dédoublements des bandes par effet de site, les spectres sont analogues et seront interprétés conjointement.

Les modes $\nu_a P-N$ et $\nu_s P-N$ sont représentés par des bandes d'intensités relativement faibles et difficiles à interpréter. La bande la plus intense attribuée à $\nu_s P-N$ est observée vers $805cm^{-1}$ dans le cas de Cl^- et vers $830cm^{-1}$ dans celui de PCl_6^- avec alors une très faible intensité. La déformation angulaire δPNP se caractérise par une bande d'intensité moyenne située à 484 et $477cm^{-1}$ pour les composés avec Cl^- et PCl_6^- , respectivement. Les spectres Raman sont dominés par les bandes intenses attribuées au mode $\nu_a PCl_3$, $\nu_s PCl_3$, $\delta_s PCl_3$ et ρPCl_3 (Tableaux 14, 15 et Figures 40, 41).

La qualité du spectre de $Cl_3P=N-PCl_3^+Cl^-$, dès la température ambiante, nous permet d'attribuer la totalité des bandes observées par comparaison avec le spectre de $Cl_3P=O$. En effet, le mode $\nu_4(E)$ de $Cl_3P=O$ (C_{3v}) induit quatre bandes dans le composé étudié qui sont effectivement observées

entre 600 et 650cm^{-1} (Tableau 14 et Figure 40). De même, les modes intenses à 411cm^{-1} et faible à 427cm^{-1} sont issus du mode $\nu_1(A_1)$ dans $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$. Ils correspondent aux couplages intramoléculaires des deux modes d'élongation symétrique des deux entités $-\text{PCl}_3$ du composé. Par une même analogie, on retrouve le nombre de modes attendus pour le composé dans les zones de nombre d'onde analogues aux modes $\nu_5(E)$ et $\nu_3(A_1)$ de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$ et attribuées aux modes de déformation δ_s et δ_a de $-\text{PCl}_3$. Il est à signaler que les deux bandes observées à 115 et 122cm^{-1} sont attribuées aux deux modes de torsion attendus $t(\text{ClPNP})$. Le spectre Raman obtenu dans la région $0-100\text{cm}^{-1}$ de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ est très caractéristique. Il témoigne d'une structure très bien organisée dans le cristal et il met en évidence trois bandes à température ambiante qui se séparent en six bandes sur le spectre obtenu à 77K .

La structure cristalline³⁸ du composé avec PCl_6^- comme anion complique fortement les spectres et il est difficile de comparer le nombre de bandes observées avec le nombre de modes théoriques actifs en diffusion Raman. Cependant, le changement de nature de l'anion provoque un glissement général d'environ 30cm^{-1} vers les hautes fréquences.

Dans le cas du dimère, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+$, les spectres sont plus complexes (Figure 42 et 43). Une étude détaillée, comme dans le cas précédent, ne peut pas être réalisée. La présence d'un motif supplémentaire $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ dans la chaîne se caractérise par l'apparition de deux bandes intéressantes : la première vers 335cm^{-1} , d'intensité forte, attribuée à δPCl_2 , la deuxième, faible, vers 774 et 786cm^{-1} , attribuée à $\nu\text{P-N}$ pour les composés avec Cl^- et PCl_6^- comme anion, respectivement.

Les modes δNPN et δPNP sont caractérisés par deux bandes d'intensité moyenne situées vers $500-520\text{cm}^{-1}$ mieux mises en évidence à basse température.

Le spectre du trimère, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_2-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$, est très proche de celui du dimère, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ (Figures 43 et 44). Deux bandes attribuables aux modes $\nu\text{P-N}$ sont visibles alors que trois sont attendues. De même, une seule bande correspondant aux modes δPNP et δNPN est observée à 493cm^{-1} . Comme dans le cas du paragraphe précédent, $n=2$, il n'est pas possible de comparer le nombre de modes attendus avec l'expérience compte-tenu de la complexité des spectres. Toutefois, la présence de groupements $-\text{PCl}_2=$

supplémentaires induit une bande d'intensité moyenne à 337cm^{-1} attribuée à δPCl_2 (Tableau 15 et Figure 44).

DISCUSSION

Les spectres Raman caractéristiques de l'état solide des polydichloro-phosphazènes à chaînes courtes sont généralement bien résolus et typiques d'une structure bien organisée pour les deux séries de composés moléculaires et ioniques.

Les effets de site et parfois de champ cristallin sont mis en évidence sur certains modes caractéristiques $\nu\text{P}=\text{O}$, $\nu\text{P}=\text{N}$ et $\nu\text{P}-\text{N}$ du squelette polyphosphazène ainsi que parfois sur les modes $\nu_a\text{PCl}_3$, $\nu_s\text{PCl}_3$ et $\delta_s\text{PCl}_3$ des substituants.

Les spectres des composés moléculaires ne sont pas très résolus à température ambiante. Cela tient à des températures de fusion très basses, de l'ordre de 310K, mais les bandes retrouvent des largeurs à mi-hauteur du même ordre de grandeur que celles des composés ioniques à basse température. Dans le cas du composé moléculaire ($n=3$) liquide à température ambiante, un abaissement brutal de température a pour effet de "geler" la solution et le spectre, dans ce cas, reste caractéristique de l'état liquide.

Alors que les spectres des solides cristallisés sont relatifs à une même conformation pour un composé, les spectres des phases liquides sont caractéristiques d'un mélange de conformations qui se matérialise sur les spectres par des bandes multiples dans la région des $\nu\text{P}=\text{O}$, $\nu\text{P}=\text{N}$ et $\nu\text{P}-\text{N}$, bandes généralement non résolues.

Selon les déterminations radiocristallographiques, l'enchaînement cis-trans des motifs $-\text{PCl}_2=\text{N}-$ est privilégié dans les composés moléculaires avec une structure plane pour le squelette $(\text{PN})_n$. Une question se pose : Cette conformation plane est-elle la conséquence d'effets électroniques intramoléculaires dans le squelette ou d'un effet imposé par le réseau cristallin. Des considérations structurales²⁵ montrent que les interactions entre le doublet libre de l'atome d'azote et les atomes de chlore du phosphore

situés trois liaisons plus loin permettent de stabiliser une conformation plane cis-trans. Les atomes de chlore impliqués dans ces interactions de type Van der Waals sont les vecteurs des interactions de l'orbitale 2Pz de l'azote avec les orbitales d du phosphore. Il est à signaler qu'un effet stérique des groupements latéraux joue un rôle même pour des petits substituants comme le chlore. Cet effet stérique est particulièrement renforcé pour des substituants encombrants²⁵.

La cristallographie ne permet pas de distinguer par les longueurs de liaisons une simple d'une double liaison PN dans les composés polydichloro-phosphazènes à chaînes courtes. Toutefois, elles sont mieux distinguées dans les composés substitués²⁵. L'interprétation des résultats de l'étude vibrationnelle a été effectuée en supposant la présence de doubles et simples liaisons alternées. Cette hypothèse est confortée par la grande différence dans les fréquences entre $\nu_{P=N}$ et ν_{P-N} .

En définitive, il est difficile d'affirmer ou d'infirmer la présence d'un système délocalisé pour le squelette $(PN)_n$. La flexibilité de la chaîne par rotation autour des liaisons P-N et par déformation des angles PNP et NPN est peu en accord avec un système fortement délocalisé.

L'enchaînement trans-trans des motifs $-PCl_2=N-$ a été mis en évidence dans un composé cationique ($n=3$) par radiocristallographie²⁵. Cette conformation semble la conséquence d'un effet électrostatique dans le cristal. En effet, un changement de nature de l'anion provoque des glissements importants de fréquence pour un même cation ($n=1$). L'influence électrostatique sur les modes vibrationnels est trop intense pour comparer valablement les composés moléculaires et ioniques homologues avec des conformations différentes, respectivement cis-trans et trans-trans.

L'effet électrostatique diminue relativement avec la longueur de chaîne et l'analogie entre composés moléculaires et ioniques homologues se renforce quoique l'influence des groupements terminaux $-P(O)Cl_2$ et $=PCl_3$ soit encore notable pour $n=3$.

Il est loin d'être évident que la conformation trans-trans reste privilégiée pour les composés cationiques à chaînes plus longues ($n > 3$). En effet, la structure du polymère de haute masse $(NPCl_2)_n$ met en évidence une structure quasi plane pour le squelette $(PN)_n$ avec un enchaînement cis-trans des motifs $-(PCl_2=N)_n-$.

Les oligomères moléculaires à chaînes courtes présentent ce type de structure dès $n=2$ et constituent le meilleur modèle structural et vibrationnel du polymère de haute masse.

CHAPITRE V

POLYPHOSPHAZENES LINEAIRES A LONGUES CHAINES
ETUDE VIBRATIONNELLE

Les polyphosphazènes linéaires sont actuellement abondamment étudiés du point de vue synthèses⁶²⁻⁷⁶, propriétés⁷⁷⁻¹⁰⁷ et applications¹⁰⁸⁻¹¹⁹. Le squelette linéaire non carboné (-P=N-) confère en effet à ce large domaine de polymères des propriétés mécaniques⁸³⁻⁸⁷ et ignifuges¹⁰³⁻¹⁰⁷ uniques. D'autre part, le choix des groupements latéraux liés à la chaîne principale permet de moduler ces propriétés selon les besoins à satisfaire^{88,90}.

La caractéristique commune la plus importante de toute la famille des polyphosphazènes est à notre sens la flexibilité du squelette (PN)_n. Cette dernière est évidemment modulée par la nature des groupements latéraux qui peuvent limiter les degrés de liberté de mouvement de la chaîne¹²⁰⁻¹²².

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié les propriétés conformationnelles et vibrationnelles des polydichlorophosphazènes à chaînes courtes. Afin de relier ces propriétés à celles des polyphosphazènes à chaînes longues, nous nous sommes intéressés à l'étude vibrationnelle par diffusion Raman et absorption infrarouge du polydichlorophosphazène linéaire de haute masse (-N=PCl₂-)_n, (PDCP)^{64,68,70} ainsi qu'à deux polyorganophosphazènes : un polyalcoxyphosphazène (-N=P(OCH₂CF₃)₂-)_n, (PDFP)^{64,72-76} et un polyaryloxyphosphazène (-N=P(OC₆H₅)₂-)_n, (PDPP)^{64,72-76}. Les investigations spectroscopiques ont été effectuées à l'état solide dans un large domaine de température compatible avec les limitations technologiques afin de suivre des éventuels changements de phases. Mise à part une étude récente en spectroscopie RMN solide du ³¹P par la technique de rotation à l'angle magique^{123,124}, la spectroscopie de vibration est la seule technique spectroscopique facilement utilisable pour suivre le comportement des polyphosphazènes dans un large domaine de température.

Les spectroscopies infrarouge et Raman permettent de compléter ainsi les résultats des études thermiques, de diffraction X^{48,125,126} et de morphologie¹²⁷⁻¹²⁹ qui abondent maintenant dans ce domaine.

V-1 - SYNTHÈSES

V-1-1 - Polydichlorophosphazène PDCP 12

Il existe trois procédés essentiels de synthèse (Schéma 2).

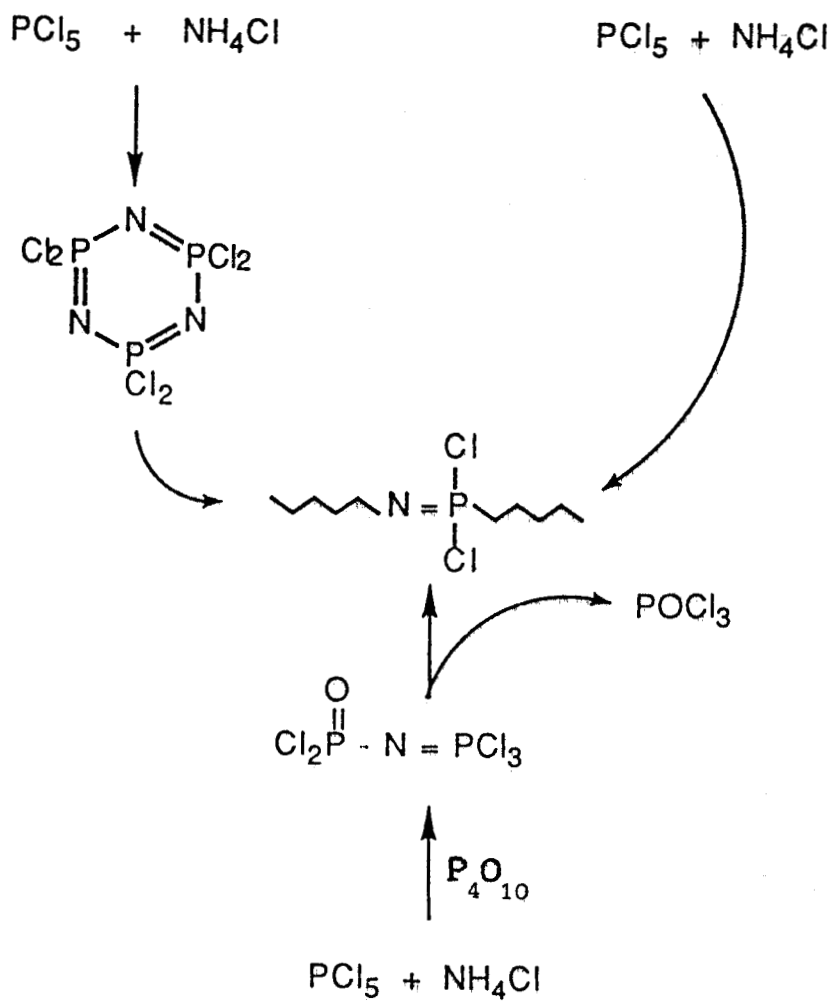
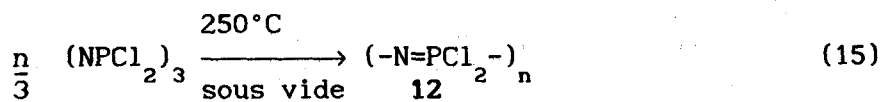


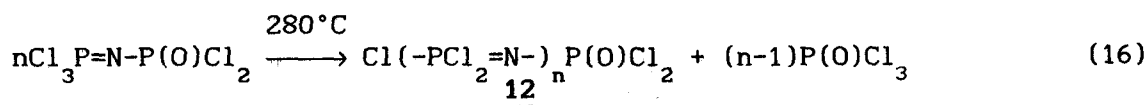
Schéma 2 : Voies d'accès au polydichlorophosphazène.

Le premier procédé consiste à polymériser thermiquement les oligomères de type $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_n\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ ⁶⁸. Il mène à des polymères de faibles poids moléculaires, souvent impurs ou réticulés et nécessite des étapes délicates d'extraction par solvants. Ce procédé n'a pas été utilisé dans ce travail.

Le second procédé qui a été proposé par Stockes⁶² puis optimisé par Allcock^{63,64} concerne la polymérisation thermique de $(\text{NPCl}_2)_3$ selon (15).



La troisième voie de synthèse est celle préconisée par De Jaeger ecoll.⁶⁹⁻⁷¹ qui consiste à polycondenser le monomère, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ selon (16)



La troisième voie de synthèse donne toujours un produit légèrement noirâtre qu'il est difficile de purifier pour obtenir un produit rigoureusement blanc. La diffusion Raman est toujours "noyée" dans une intense lumière parasite attribuée à une émission de fluorescence intense d'un produit de dégradation du solvant en présence de $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ en très faible proportion. Pour notre étude par diffusion Raman, la voie de synthèse n°2 a donné un produit dont le spectre Raman est d'une qualité acceptable pour un échantillon fraîchement préparé. La masse moléculaire moyenne en poids (\bar{M}_w) est de l'ordre de 4×10^6 g/mole.

V-1-2 - Polyorganophosphazènes

A partir du polydichlorophosphazène, il est possible d'obtenir divers composés par substitution des atomes de chlore portés par le phosphore^{64,75,76}. Le schéma (3) donne les principaux composés obtenus par ce procédé ainsi que leurs propriétés essentielles. Les deux dérivés substitués étudiés par spectroscopie vibrationnelle ont été synthétisés par des méthodes

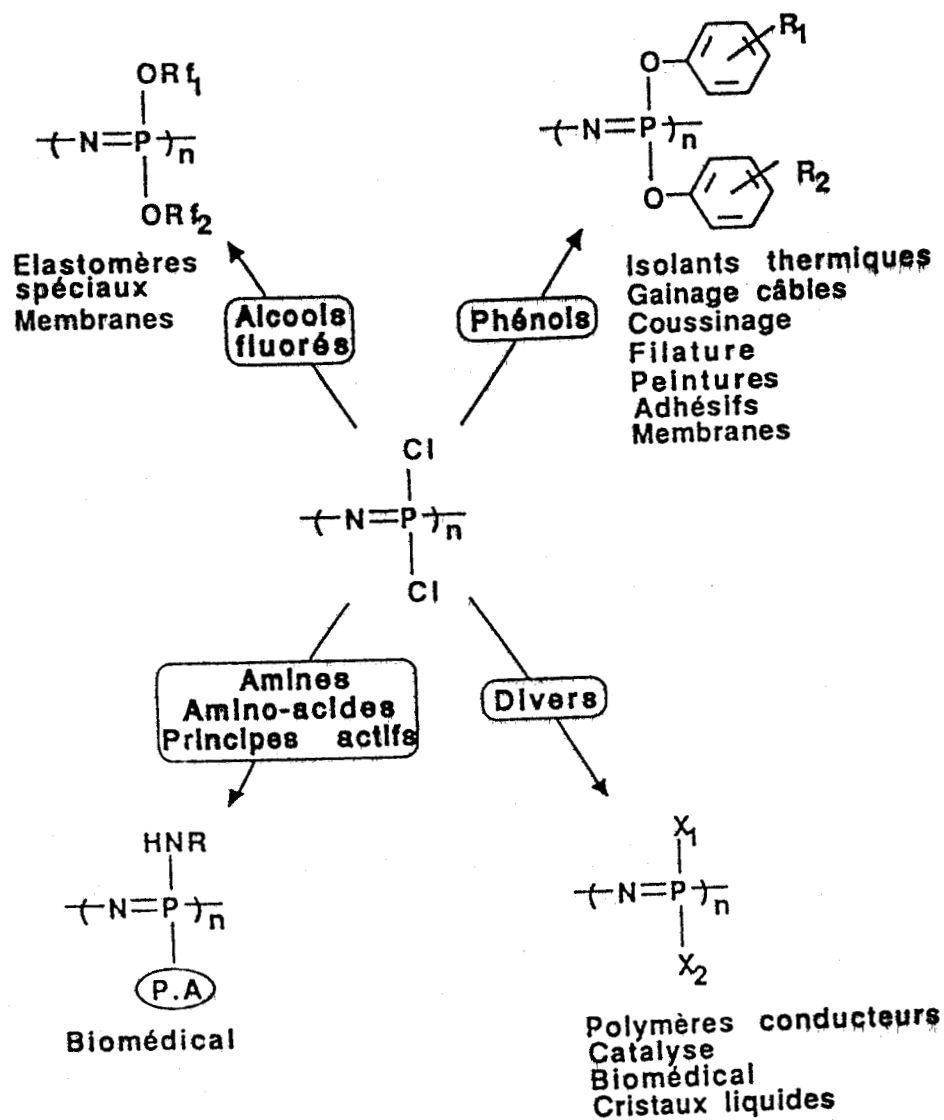
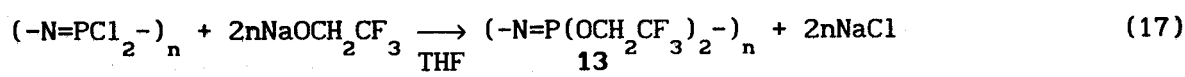


Schéma 3 : Voies d'accès au polyorganophosphazènes et leurs applications.

bien connues et souvent utilisées au laboratoire^{64,76}. Le détail de la mise en oeuvre de ces méthodes est donné à la fin de ce chapitre.

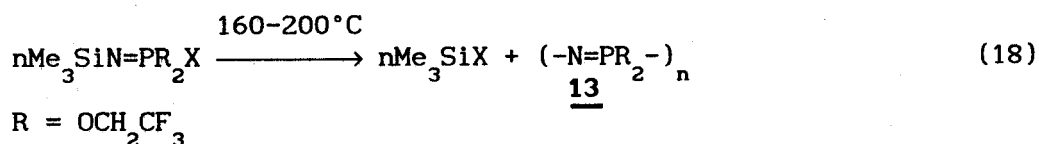
V-1-2a - Polyditrifluoroéthoxyphosphazène (PDFP) 13

13 est obtenu par substitution des atomes de chlore dans 12 par NaOCH₂CF₃ selon la réaction (17).



13 se présente sous forme d'une poudre blanche.

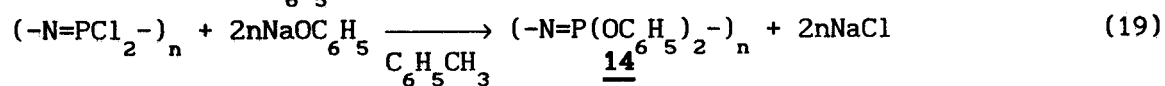
Un autre procédé décrit dans la littérature permet d'obtenir 13 par polycondensation des organosilylphosphazènes⁷²⁻⁷⁴ selon (18)



La voie de synthèse correspondant à la réaction (17) donne un produit dont la pureté est excellente pour les études par diffusion Raman. La masse moléculaire \bar{M}_w est estimée à $0,9 \times 10^6$ g/mole.

V-1-2b - Polydiphenoxyphosphazène (PDPP) 14

14 est obtenu par la réaction (19) identique à (17), NaOCH₂CF₃ étant remplacé par NaOC₆H₅



14 se présente sous forme d'une poudre blanche. La pureté du produit est compatible avec les études par diffusion Raman. La masse moléculaire \bar{M}_w est estimée à $0,9 \times 10^6$ g/mole.

V-2 - CONFORMATION DES POLYPHOSPHAZENES EN SOLUTION

La conformation du polydichlorophosphazène (PDCP) a été l'objet de nombreuses études tant à l'état solide^{48,130} qu'en solution^{84,131}. Si à l'état solide la conformation du PDCP est définitivement établie par radiocristallographie⁴⁸, elle est encore soumise à beaucoup de controverses pour la macromolécule en solution.

En effet, si les études conformationnelles théoriques^{84,131} s'accordent à reconnaître comme plus probable un enchaînement plan cis-trans du squelette $(-P=N-)_n$, elles s'accordent également à reconnaître l'existence d'une faible barrière énergétique entre les possibles conformations. La caractéristique essentielle du squelette phosphazène apparaît donc résider dans la liberté de torsion autour de la liaison (PN).

La nature des substituants $-OCH_2CF_3$ et $-OC_6H_5$ perturbe peu l'énergie conformationnelle et la conformation cis-trans correspond toujours à un minimum d'énergie comme pour le PDCP. Toutefois, les autres minima prévus par le calcul apparaissent accessibles avec des barrières énergétiques très modérées. Contrairement au PDCP et PDPP qui présentent des minima énergétiques très larges, le PDPP présente des minima très étroits avec des barrières énergétiques plus élevées ($\sim 3\text{Kcal/mole}$)⁸⁷. L'encombrement stérique du groupement phénolate est la cause probable de cette caractéristique. Si les calculs tiennent compte des conformations des substituants, il est alors possible de donner une estimation grossière de la conformation interne des substituants⁸⁴ (Figures 45, 46).

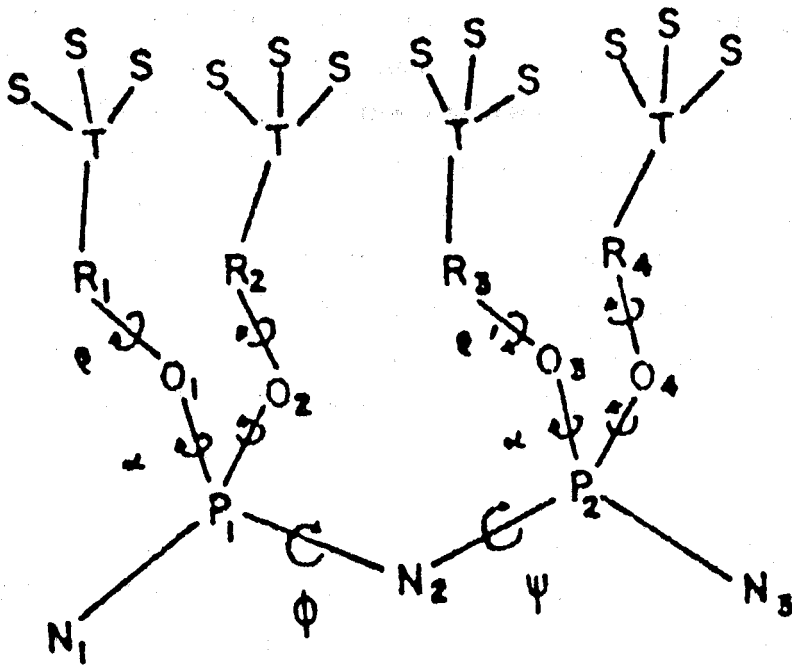


Figure 48 : Conformation de $\{N=P(OCH_2CF_3)_2\}_n$.

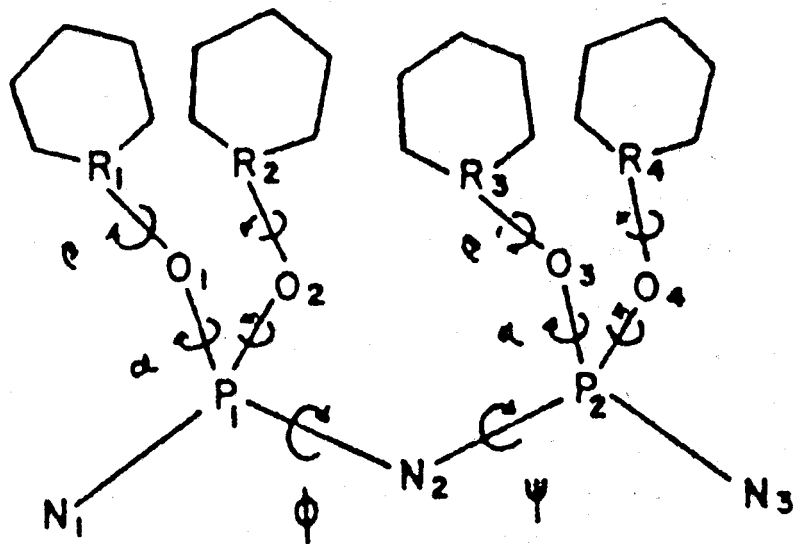


Figure 49 : Conformation de $\{N=P(OC_6H_5)_2\}_n$.

Il n'existe que peu de preuves expérimentales de la dynamique de torsion des macromolécules phosphazéniques. Les divers résultats expérimentaux obtenus concernent la spectroscopie RMN qui, bien que constituant une méthode de caractérisation indispensable de ces macromolécules en solution, ne permet cependant pas de déterminer les conformations privilégiées.

A partir des trois polymères synthétisés, nous avons effectué une caractérisation aussi complète que possible par RMN du ^{31}P , du ^1H , du ^{13}C , du ^{19}F et de ^{15}N à température ambiante. Il est à signaler que dans le cas de PDCP l'obtention du spectre RMN de ^{15}N en abondance naturelle constitue une première dans le domaine.

Le spectre RMN du ^{31}P du PDCP obtenu à température ambiante dans le benzène présente un seul singulet à $\delta = -16\text{ppm}$ (Figure 50). Cette valeur du déplacement chimique traduit la quasi équivalence de tous les atomes de phosphores. Il est à signaler que les signaux RMN du ^{31}P des phosphores non terminaux dans les oligomères possèdent des valeurs de déplacement chimiques analogues, ce qui semble en accord avec des enchainements cis-trans dans les deux cas.

Le spectre RMN de ^{15}N du PDCP obtenu en abondance naturelle dans le benzène présente un massif unique centré à $\delta = -255,2\text{ppm}$ (Figure 51). Il n'a pas été possible d'obtenir des renseignements expérimentaux concernant les dynamiques intra et intermoléculaire en solution¹³².

Le spectre RMN du ^{31}P du PDFP en solution dans l'acétone présente un seul singulet à $\delta = -6,6\text{ppm}$ (Figure 52).

Le spectre RMN du ^1H du PDFP dans l'acétone présente un quadruplet centré à $\delta = +4,55\text{ppm}$ (Figure 53). Il est caractéristique du substituant $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ sans conformation privilégiée.

Le spectre RMN du ^{19}F découplé du proton obtenu dans l'acétone à température ambiante présente un seul singulet à $\delta = -64,41\text{ppm}$ (Figure 54) alors que le spectre couplé présente un triplet attribuable au couplage $^{19}\text{F}-^1\text{H}$ avec une constante de couplage $^3J_{\text{HCCF}} = 8,2\text{Hz}$ (Figure 55).

Tous les substituants $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ apparaissent comme quasi équivalents à température ambiante.

Le spectre RMN du ^{13}C découplé du proton obtenu en solution dans l'acétone met en évidence deux quadruplets : le premier centré à $\delta = +125\text{ppm}$ est attribué au groupement $-\text{CF}_3$, le deuxième à $\delta = +65\text{ppm}$ au groupement $-\text{CH}_2-$

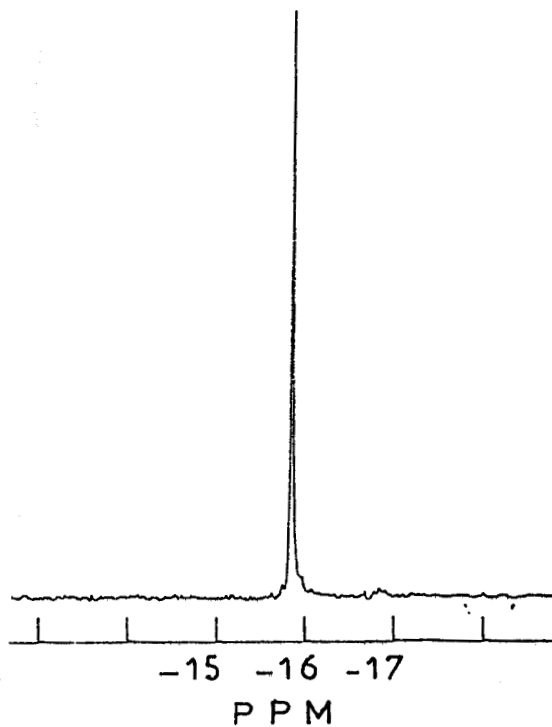


Figure 50 : Spectre RMN du ^{31}P du $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$ dans le C_6H_6 .

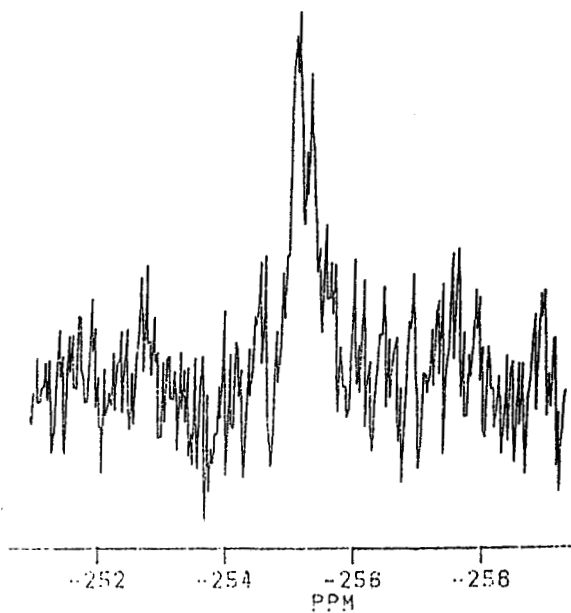


Figure 51 : Spectre RMN du ^{15}N en abondance naturelle du $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$ dans le C_6D_6 .

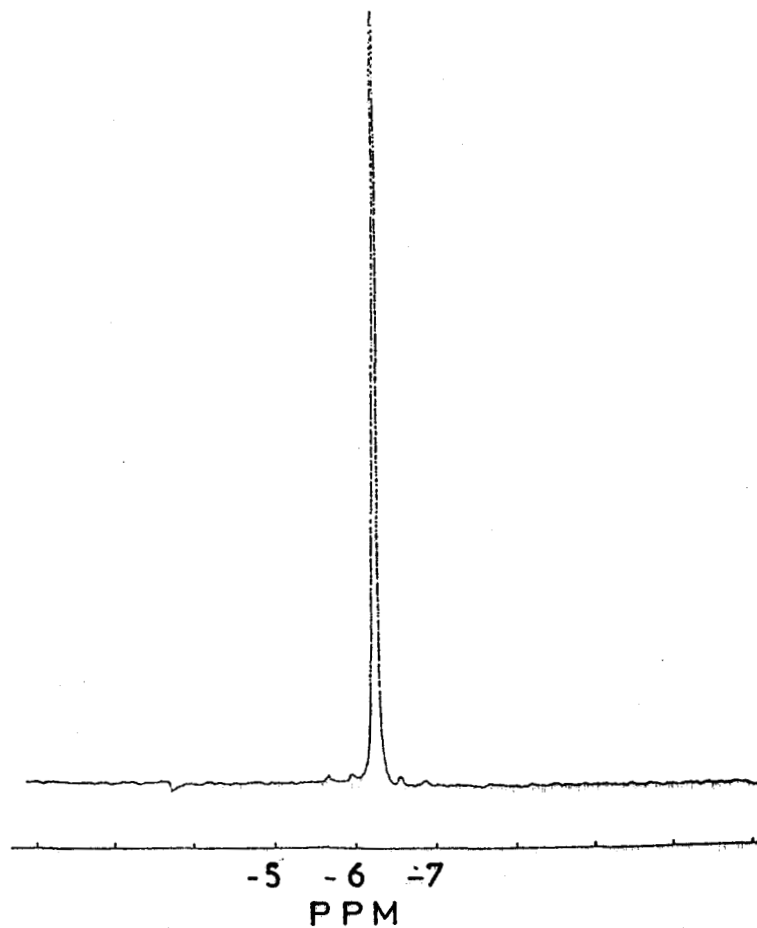


Figure 52 : Spectre RMN du ^{31}P du $\text{-(N=P(OCH}_2\text{CF}_3)_2\text{)}_n\text{-}$ dans l'acétone.

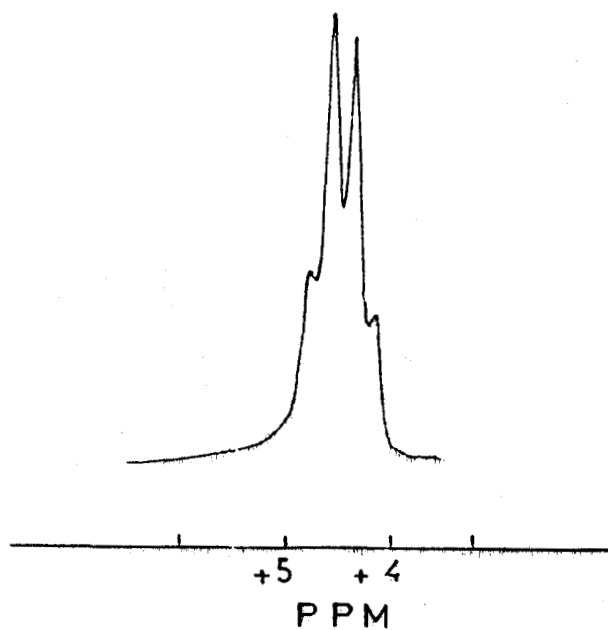


Figure 53 : Spectre RMN du ^1H du $\text{-(N=P(OCH}_2\text{CF}_3)_2\text{)}_n\text{-}$ dans l'acétone.

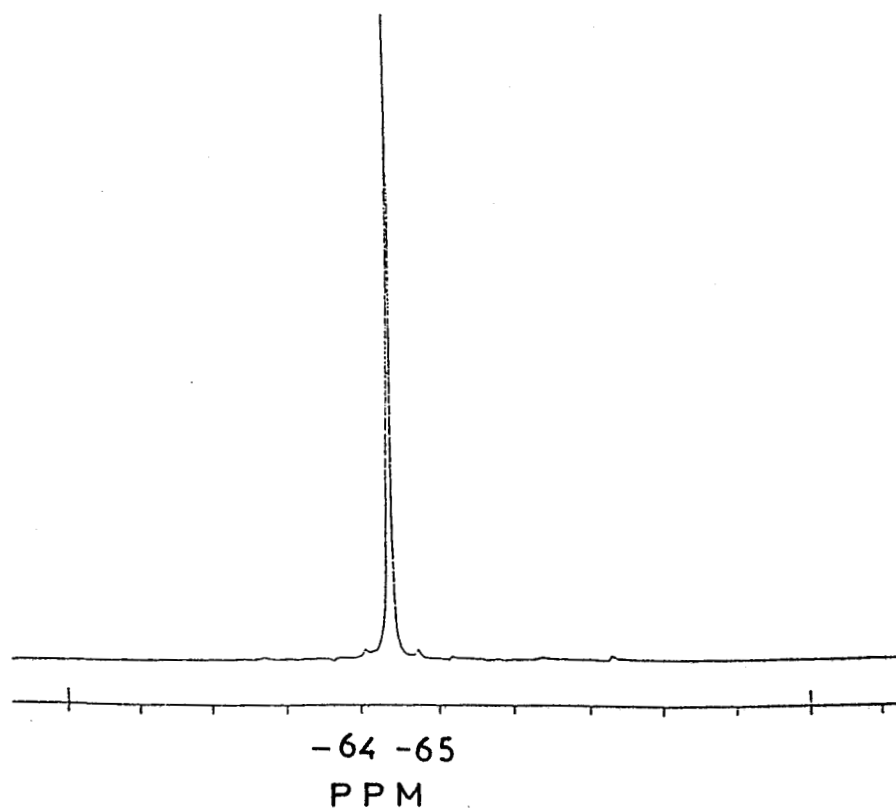


Figure 54 : Spectre RMN du ^{19}F découplé du ^1H du $(\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)_n$ dans l'acétone.

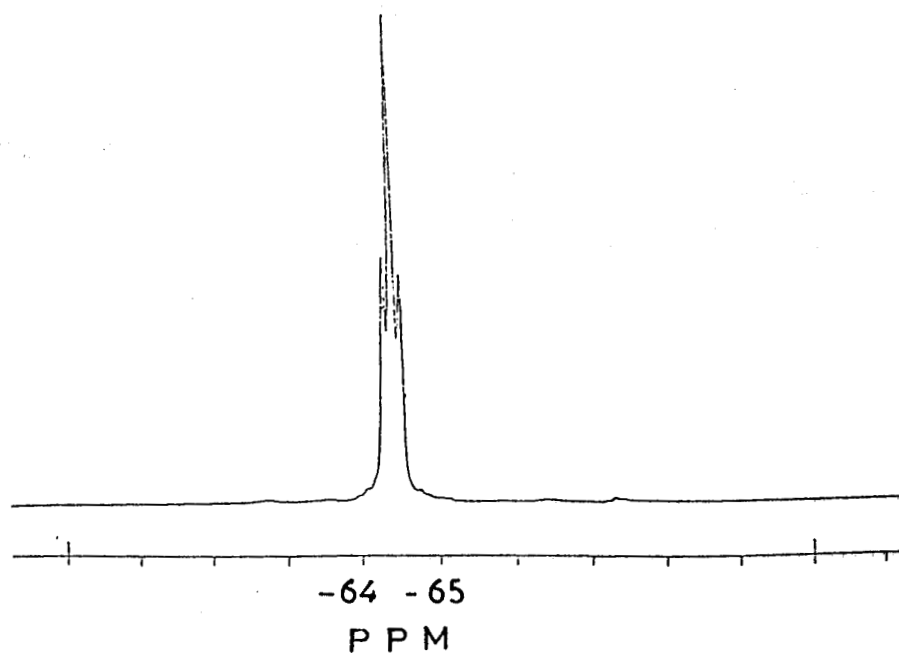


Figure 55 : Spectre RMN du ^{19}F couplé du ^1H du $(\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)_n$ dans l'acétone.

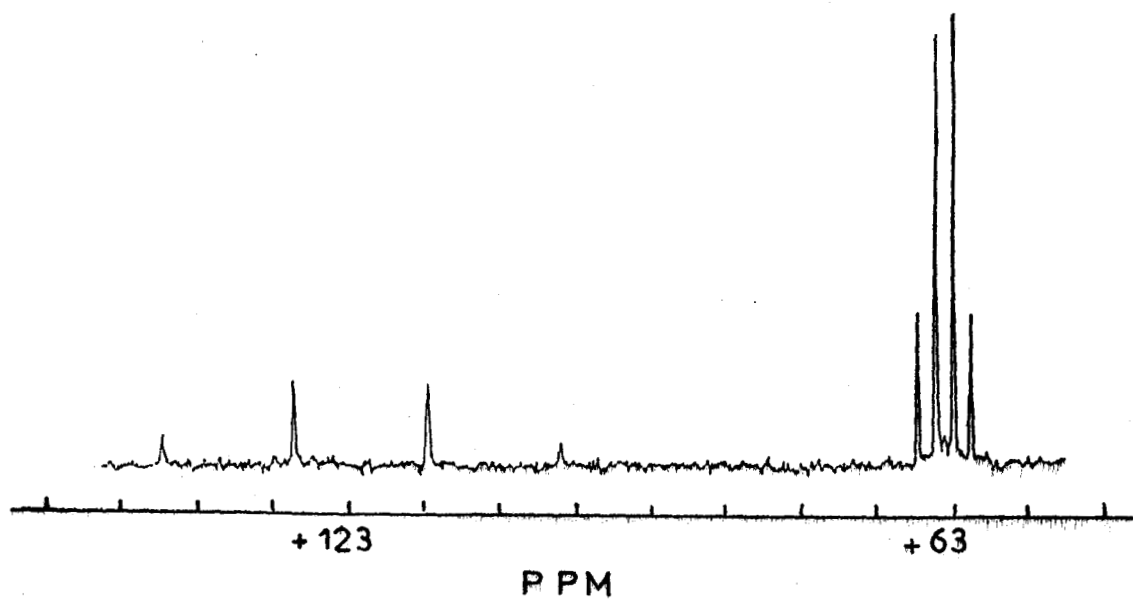


Figure 56 : Spectre RMN du ^{13}C découplé du ^1H du $\text{fN=P(OCH}_2\text{CF}_3)_2\text{f}_n$ dans l'acétone.

(Figure 56). Les constantes de couplage $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ du premier et du second ordre ont pour valeur respectivement $^1J_{\text{CF}}=276,5\text{Hz}$ et $^2J_{\text{CCF}}=36,7\text{Hz}$.

Le spectre RMN du ^{31}P du PDPP obtenu dans le benzène présente un singulet à $\delta=-18,6\text{ppm}$, en accord avec les valeurs publiées⁶⁴.

Le spectre RMN du ^1H obtenu dans CDCl_3 présente un massif large à $\delta=+8,8\text{ppm}$ caractéristique des substituants $-\text{C}_6\text{H}_5$.

Tous les calculs conformationnels antérieurs à 1987 sont basés sur des données structurales obtenues à partir d'oligomères cycliques. Ils supposent entre autre que les deux liaisons (PN) sont équivalentes et égales. En fait, une analyse fine par radiocristallographie⁴⁸ met en évidence deux longueurs de liaisons différentes. Une conclusion analogue a été déduite récemment de résultats de relaxation diélectrique⁸⁶ obtenus sur des solutions très diluées de PDFP et de PDPP. La composante parallèle du moment dipolaire par unité (PN) est estimée à 6,7 Debye, ce qui traduit une forte polarisation des liaisons (PN).

L'étude vibrationnelle en solution des trois polymères, PDCP, PDFP et PDPP, n'a pas abouti à des résultats très significatifs. En effet, la solubilité relativement faible des composés dans des solvants non absorbants dans l'infrarouge n'a pas permis d'enregistrer des spectres valables pour ces polymères. Cette limitation est encore plus restrictive pour les études par diffusion Raman qui se heurtent de plus au problème de la fluorescence. Nous avons donc reporté notre intérêt sur les études vibrationnelles à l'état solide.

V-3 - STRUCTURE ET TRANSITIONS DE PHASE

Le PDCP cristallise à température ambiante sous contrainte⁴⁸. La détermination la plus précise de la structure cristalline et moléculaire est relativement récente⁴⁸ bien que les premiers travaux datent d'environ cinquante ans¹³². Aucun désordre structural n'est à invoquer pour interpréter les résultats de diffraction X. La conformation du PDCP est du type glissement à partir d'un enchaînement cis-trans des entités (PN). L'angle PNP (131°) est plus ouvert que l'angle NPN (115°). Les longueurs des deux liaisons PN sont différentes 1,67 et 1,44 Å, respectivement pour les simples et doubles liaisons. La conformation par glissement est de type $(\text{T}'-\overset{\circ}{\text{C}}-\bar{\text{T}}', \bar{\text{C}}')_n$ avec des angles de rotation internes de 175° (T') et de 31° (C')⁴⁸.

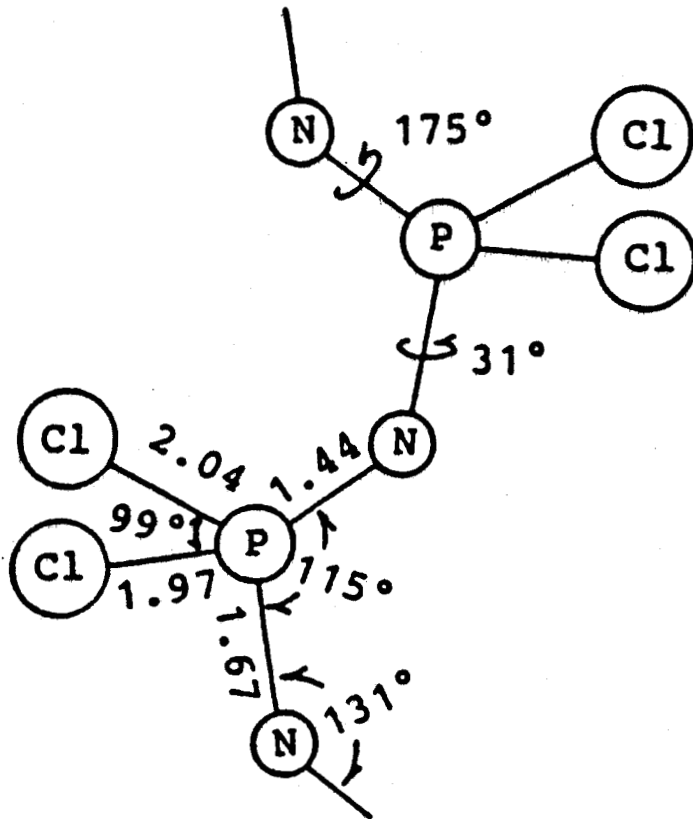


Figure 57 : Structure moléculaire de $(N=PCl_2)_n$ à l'état solide.

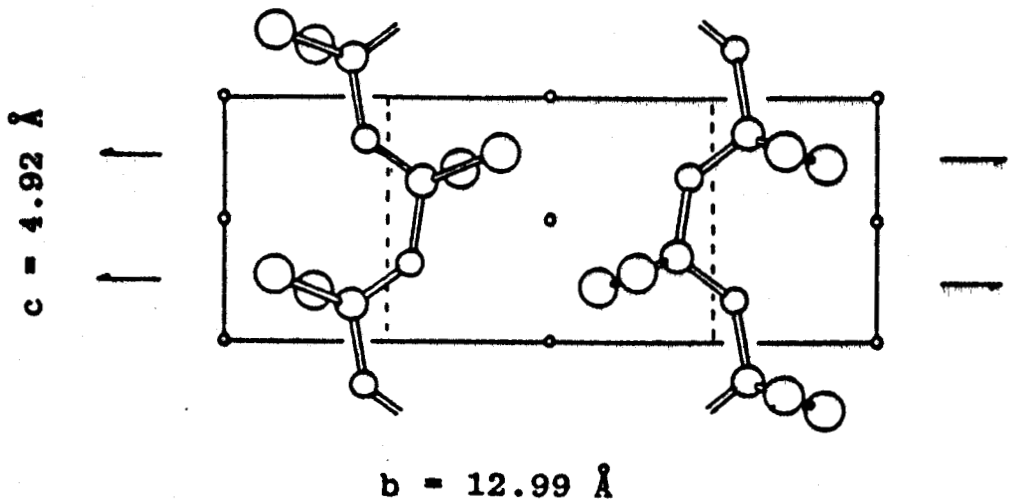


Figure 58 : Structure cristalline de $(N=PCl_2)_n$.

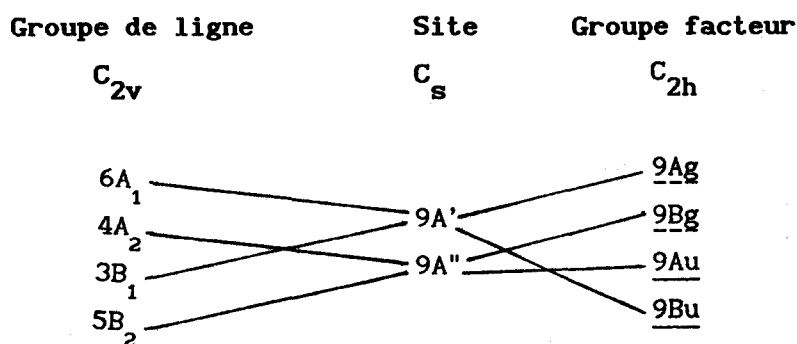
La molécule peut être considérée comme issue d'une conformation plane cis-trans déformée. La conformation plane cis-trans peut être dans certains cas une bonne approximation de la structure moléculaire (Figure 57). La structure cristalline est schématisée dans la figure 58.

PDCP cristallise dans le système monoclinique avec des paramètres de maille : $a=5,98\text{\AA}$, $b=12,99\text{\AA}$, $c=4,92\text{\AA}$ et $\beta=111,7^\circ$. La maille cristalline contient deux fragments de chaînes possédant chacune deux entités monomères $-\text{N}=\text{PCl}_2-$. Le groupe d'espace est $P2_1/c$.

Le dénombrement des modes de vibration de la macromolécule isolée a été effectué sur la base d'une symétrie C_{2v} pour la chaîne $(-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{N}=\text{PCl}_2-)_n$. Théoriquement, $6A_1+4A_2+3B_1+5B_2$ modes internes de vibration sont attendus. Tous ces modes sont actifs en diffusion Raman, alors que seuls les modes A_1 , B_1 et B_2 sont actifs en absorption infrarouge.

La méthode du groupe facteur nous permet de dénombrer les modes de vibration dans le cristal. Théoriquement, $9A_g+9B_g+9A_u+9B_u$ modes internes de vibration sont attendus, ainsi que $3A_g+3B_g+2A_u+B_u$ modes optiques externes, déduction faite des modes acoustiques A_u+2B_u .

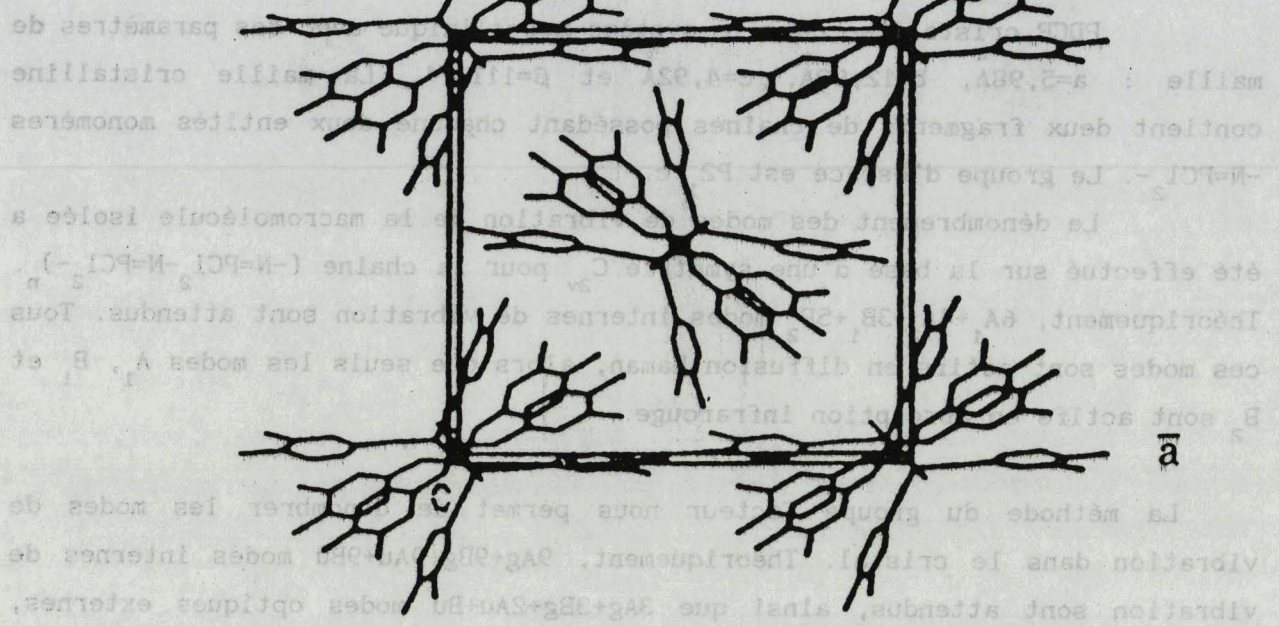
Le diagramme de corrélation entre le groupe de ligne, le groupe de site et le groupe facteur est donné ci dessous.



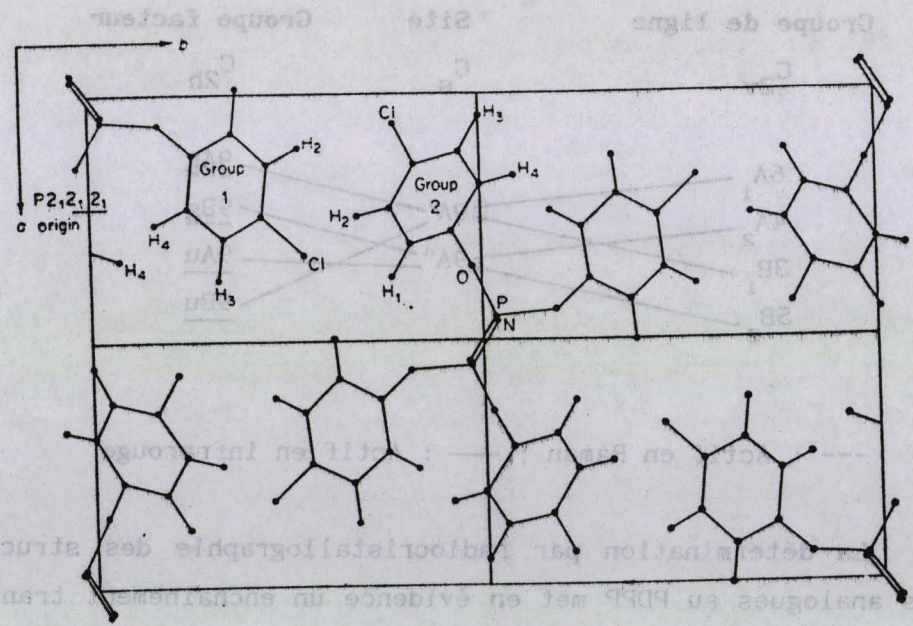
--- : Actif en Raman ; — : Actif en infrarouge

La détermination par radiocristallographie des structures de deux composés analogues au PDPP met en évidence un enchaînement trans-trans-trans-cis-trans-trans-trans-cis du squelette $(\text{PN})_n$ dans le poly-di-(2,4-diméthylphenoxy)phosphazène)¹³⁴ ainsi qu'un enchaînement cis-trans dans le poly(di-(p-chlorophenoxy)phosphazène)¹³⁵. Cette différence de structure résulte,

La molécule peut être considérée comme issue d'une conformation plane cis-trans éformée. La conformation plane cis-trans peut être dans certains cas une approximation de la structure moléculaire (Figure 57). La structure cristalline est schématisée dans la Figure 58.



134
 Figure 59 : Structure cristalline de $\left(\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)_2 \right)_n$.

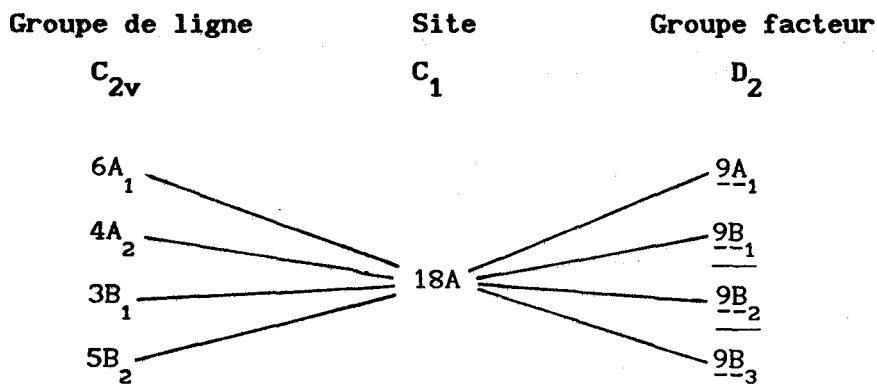


135
 Figure 60 : Structure cristalline de $\left(\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2 \right)_n$.

semble-t-il, d'une contrainte imposée par l'arrangement coplanaire des groupements diméthylphénoxy dans le cristal. Nous avons effectué le dénombrement théorique des modes de vibration du PDFP et du PDPP sur la base des structures cristallines des dérivés diméthylphénoxy et chlorophénoxy (Figures 59, 60). Ce dénombrement a été effectué plus pour démontrer l'influence de changement de conformation sur le nombre de modes du squelette que pour espérer observer expérimentalement tous les modes. Le manque de données cristallographiques précises pour les composés étudiés ne permet pas d'effectuer un dénombrement théorique complet comme pour le PDCP pour les modes de vibration dans le cristal.

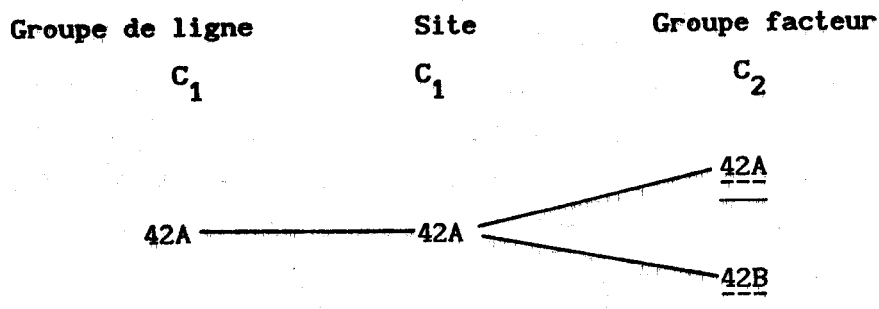
Le dénombrement des modes de vibration du squelette de la macromolécule isolée a été effectué sur la base d'une symétrie C_{2v} et C_1 en considérant les substituants $-OCH_2CF_3$ et $-OC_6H_5$ comme des groupements ponctuels représentés par l'oxygène pontant $-O-$, soit $(-N=PO_2-N=PO_2-)_n$ dans le cas du poly-di-(p-chlorophénoxy)phosphazène) ou $(-N=PO_2-N=PO_2-N=PO_2-N=PO_2-)_n$ dans le cas du poly(di-(3,4-diméthylphénoxy)phosphazène).

Le diagramme de corrélation entre le groupe de ligne, le groupe de site et le groupe facteur dans le cas du poly(di-(p-chlorophénoxy)phosphazène) est donné ci-dessous.



--- : Actif en Raman ; — : Actif en infrarouge

Le diagramme de corrélation entre le groupe de ligne, le groupe de site et le groupe facteur dans le cas du poly(di-(3,4-diméthylphénoxy)phosphazène) est donné ci-après.



--- : Actif en Raman ; — : Actif en infrarouge

Beaucoup de travaux font état des diverses transitions de phases qui se produisent dans les polyphosphazènes en fonction de la température¹²⁰⁻¹²⁹. En effet, les propriétés thermiques et physiques dépendent beaucoup de la nature des phases en présence⁹⁰. Les polyphosphazènes présentent tous une transition vitreuse dont la température T_g dépend de la nature des substituants^{120,121}. Deux autres transitions du premier ordre s'opèrent à plus haute température : T_1 la température de transition vers la phase mésophase et T_m la température de fusion (Tableau 16)

TABLEAU 16 : Température (K) des transitions de phases du PDCP, du PDFP et du PDPP

Polymère	T_g	T_1	T_m
PDCP	210		623
PDFP	207	353	515
PDPP	265	386	663

V-4 - ETUDE VIBRATIONNELLE

Attribution des modes de vibration

Les spectres infrarouges et Raman des trois polymères étudiés PDCP, PDFP et PDPP concernent exclusivement la phase cristalline contenant des faibles proportions de phase amorphe. En effet, le stockage des composés à une température proche de 0°C pendant quelques semaines permet la cristallisation des polymères, même si leurs transitions vitreuses s'effectuent à des températures bien plus basses^{136,137} (Tableau 16).

Les spectres infrarouges et Raman obtenus à température ambiante ou à basse température sont présentés sur les figures 61 à 73. Les tableaux 17 et 18 fournissent la tentative d'attribution des fréquences observées des modes normaux de vibration.

L'attribution des modes normaux de vibration du polydichlorophosphazène est basée sur l'analogie des spectres du PDCP avec ceux des oligomères chlorophosphazènes linéaires. Certains résultats des calculs de champs de force réalisés pour les oligomères cycliques^{43,44,51} ont été également utilisés pour l'attribution. Il est à noter toutefois que les oligomères cycliques ne sont pas de bons modèles de structure pour les polymères de hautes masses.

Dans le cas des polyphosphazènes substitués, PDFP et PDPP, l'attribution des modes normaux de vibration internes aux substituants a été effectuée par simple comparaison avec les spectres des molécules $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ pour le PDFP (Figures 66, 67) et $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ pour le PDPP (Figures 72, 73).

L'attribution est effectuée en séparant si possible les modes du squelette $(\text{PN})_n$ des modes des substituants P-Cl, P-O et ceux des groupements $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ et $-\text{OC}_6\text{H}_5$.

Un spectre infrarouge significatif de PDCP n'a pu être obtenu compte tenu de la sensibilité du composé à l'atmosphère et des difficultés d'échantillonnage.

Le spectre Raman obtenu pour PDCP à température ambiante est dominé par deux bandes très intenses à 132 et 450 cm^{-1} attribuées respectivement à des déformations de type ClPNP et $\nu_s \text{PCl}_2$ (Figure 61).

Les modes $\nu_a \text{PCl}_2$ sont représentés par des bandes de faibles

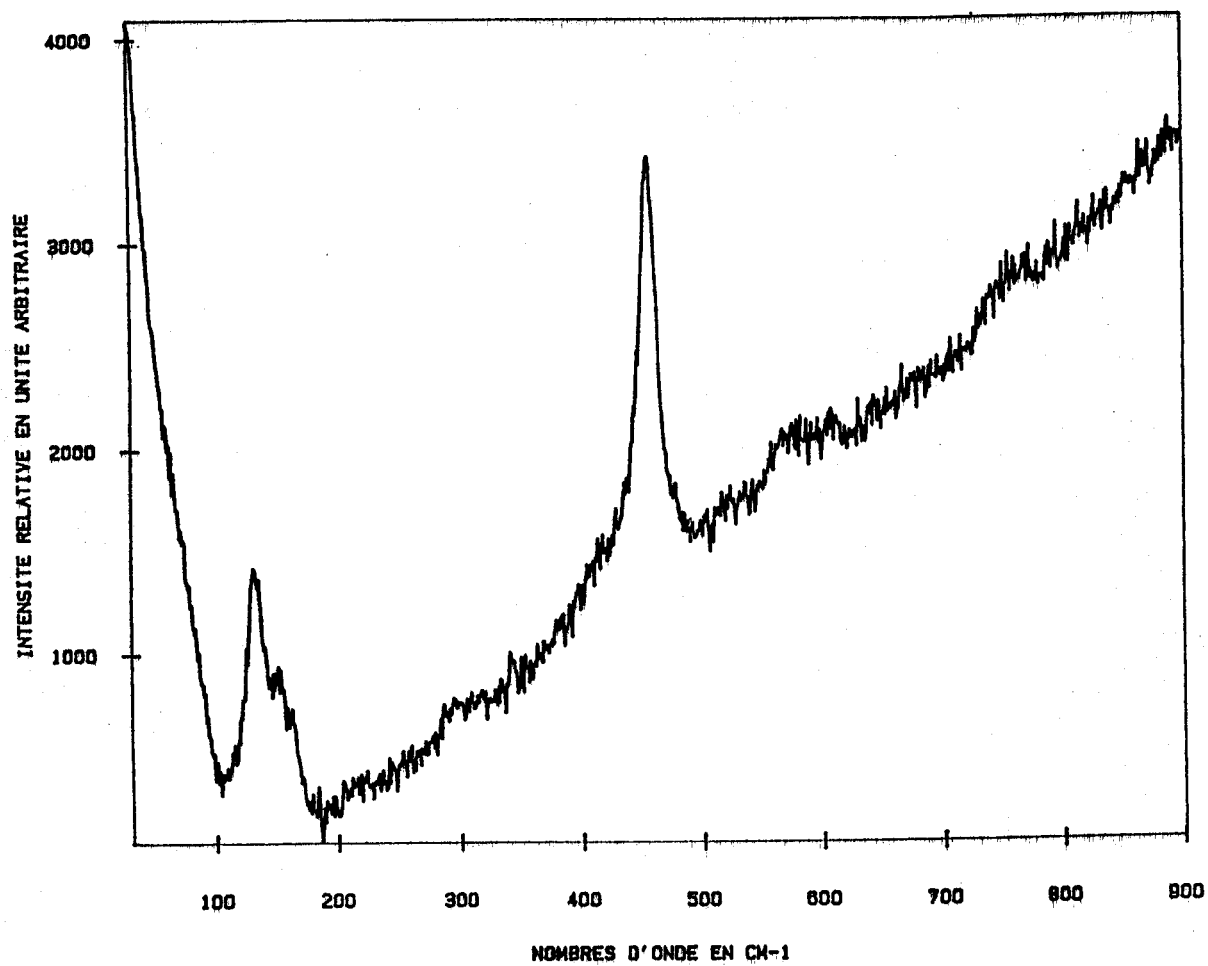


Figure 61 : Spectre Raman de $(N=PCl_2)_n$ (état solide) $\lambda_0 = 406,7$ nm.

intensités vers 600cm^{-1} .

Le mode $\nu\text{P-N}$ est représenté par deux bandes faibles et mal résolues vers 740 et 766cm^{-1} . La largeur de ces deux bandes est probablement due aux effets de site et cristal qui donnent théoriquement quatre modes $\nu\text{P-N}$ actifs en Raman qui peuvent être localisés à 737 , 748 , 762 et 774cm^{-1} . Par contre, le mode $\nu\text{P=N}$ n'a pas été mis en évidence sur les spectres Raman à cause de la forte fluorescence parasite dans la région $1000-1500\text{cm}^{-1}$.

Les modes δPNP et δNPN sont représentés quant à eux par des bandes très faibles et larges entre 550 et 600cm^{-1} .

Il est à remarquer une très grande similitude des valeurs de nombre d'onde entre PDCP et les oligomères linéaires (Chapitres III et IV) pour des modes normaux de vibration analogues.

Les spectres Raman obtenus dans le cas des polymères substitués, PDFP et PDPP, montrent bien l'absence des raies correspondant aux modes de déformation CIPN et d'élongation $\nu_{\text{a}}\text{PCl}_2$ et $\nu_{\text{s}}\text{PCl}_2$. Par contre, on observe bien sur les spectres Raman et infrarouge l'apparition des bandes correspondant aux modes $\nu\text{P-O}$ et δNPO en plus des bandes attribuables aux modes internes des substituants $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ et $-\text{OC}_6\text{H}_5$.

Dans le cas du PDFP, les spectres Raman obtenus à température ambiante et à basse température ne présentent aucune différence remarquable entre eux, sauf la diminution de la largeur à mi-hauteur à basse température (Figures 62, 63).

Le mode de squelette $\nu\text{P=N}$ est représenté par un massif Raman d'intensité moyenne, ainsi que par une absorption infrarouge intense vers 1300cm^{-1} . Il est possible d'observer un dédoublement du mode $\nu\text{P=N}$ sur le spectre infrarouge et sur le spectre Raman à basse température malgré un rapport signal/bruit défavorable. Ce dédoublement à 1303 et 1310cm^{-1} est attribué au groupe de ligne de symétrie C_{2v} , l'effet de site et de cristal n'est pas détecté dans le cas du PDFP. Une observation analogue peut être effectuée dans la région du mode $\nu\text{P-N}$ où deux bandes sont mises en évidence à 886 et 901cm^{-1} sur les spectres Raman et infrarouges.

Les modes de déformation du squelette δNPO sont attribués aux bandes Raman de moyenne intensité à 623 et 688cm^{-1} par comparaison avec les spectres de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et du PDCP. Ces modes sont représentés par des bandes d'absorption infrarouge de faibles intensités.

Les modes de déformation angulaires δPNP et δNPN sont attribués d'une manière analogue aux bandes intenses en absorption infrarouge à 566 et

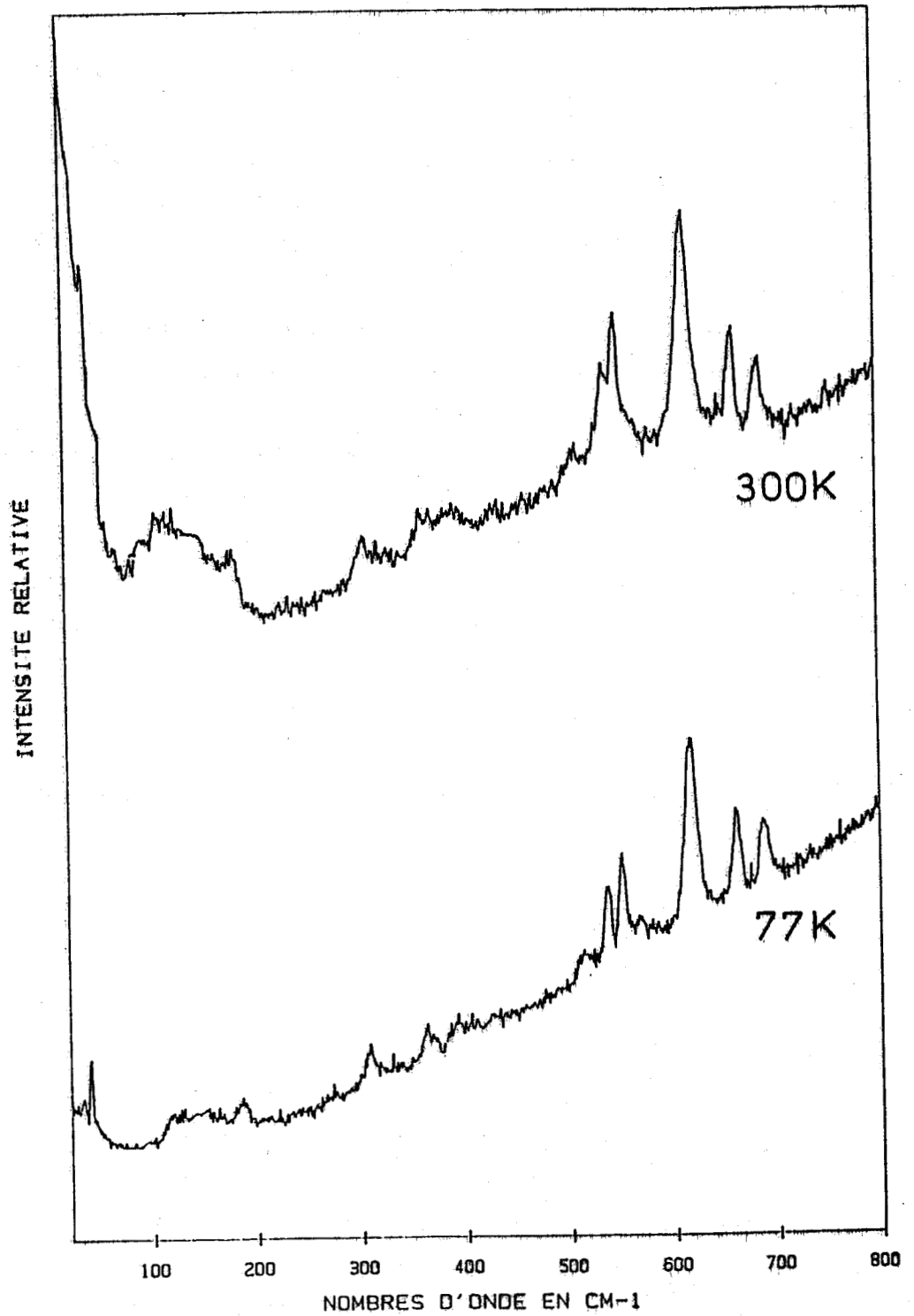


Figure 62 : Spectres Raman de basses fréquences de $(N=P(OCH_2CF_3)_3)_n$ (état solide) $\lambda_0 = 457,9$ nm.

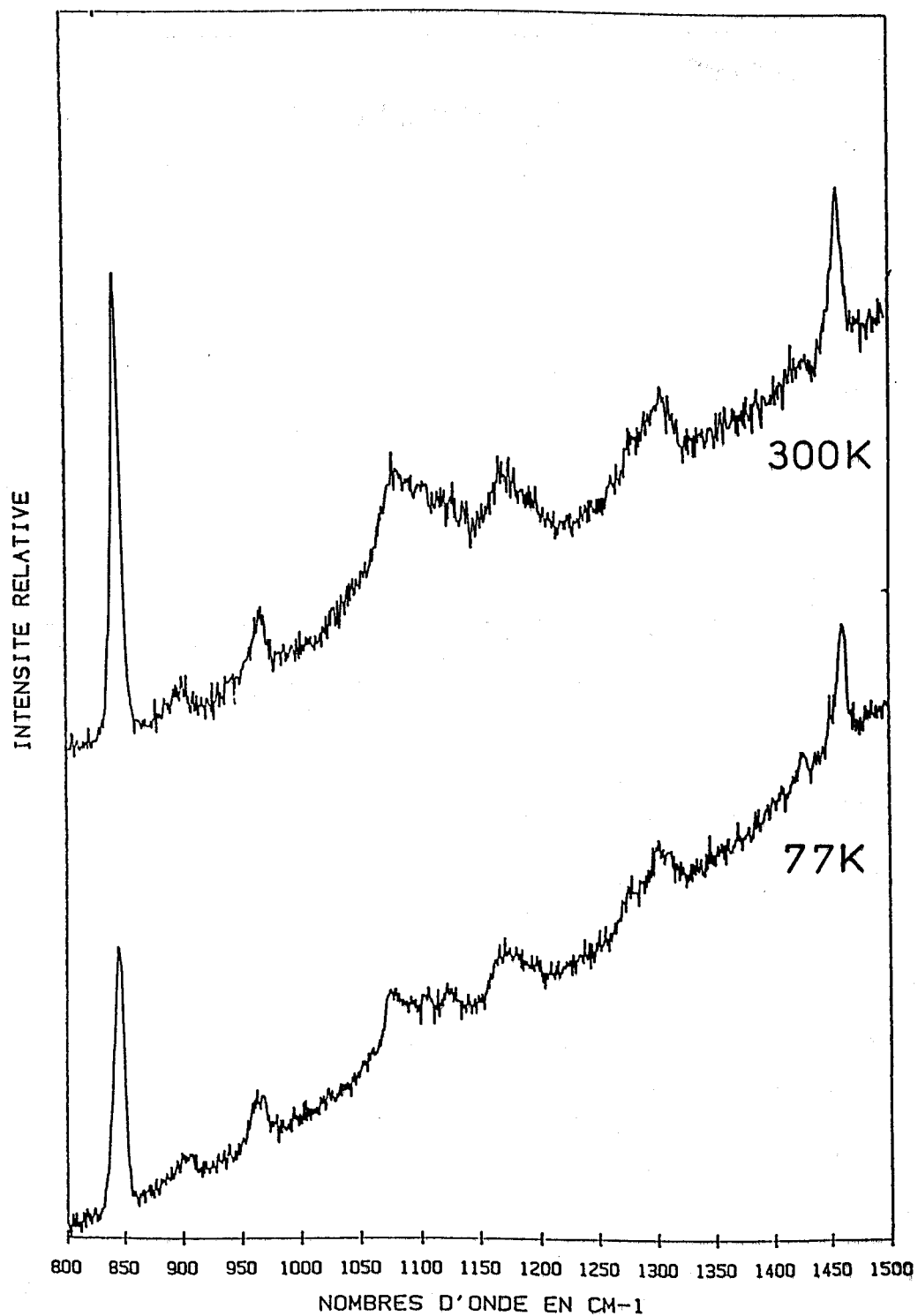
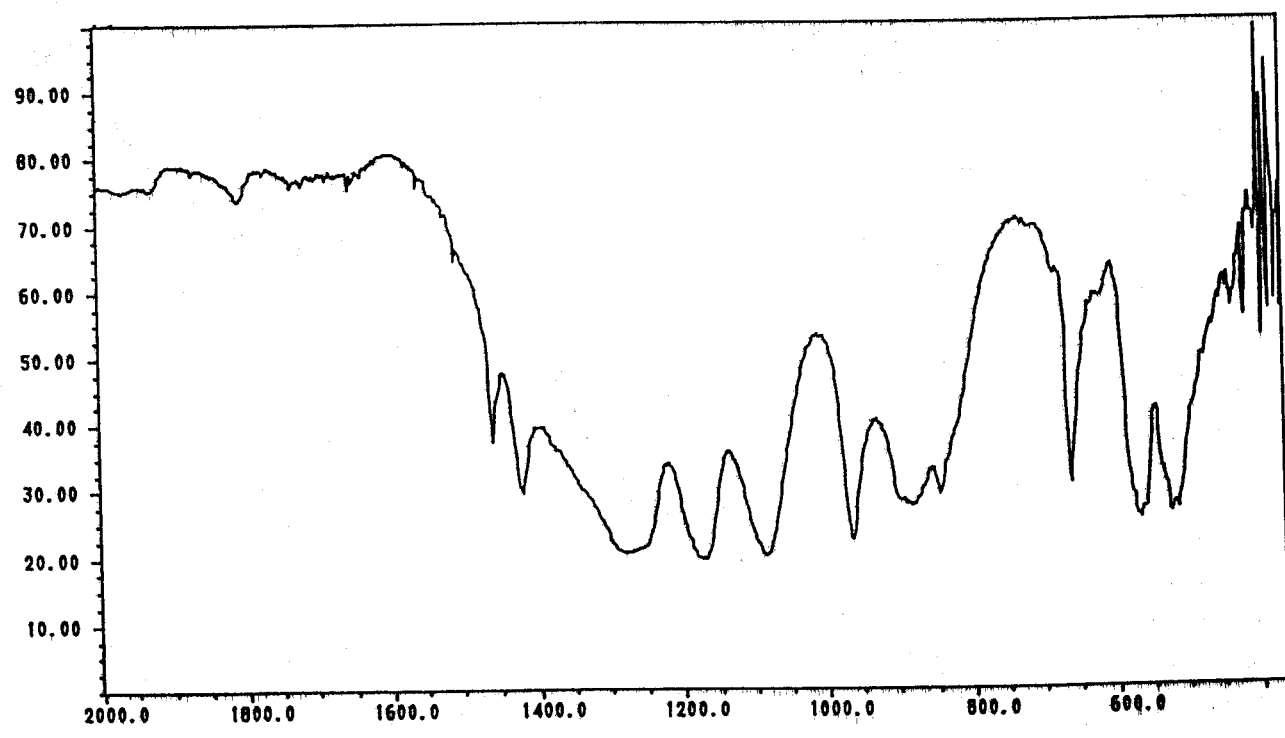
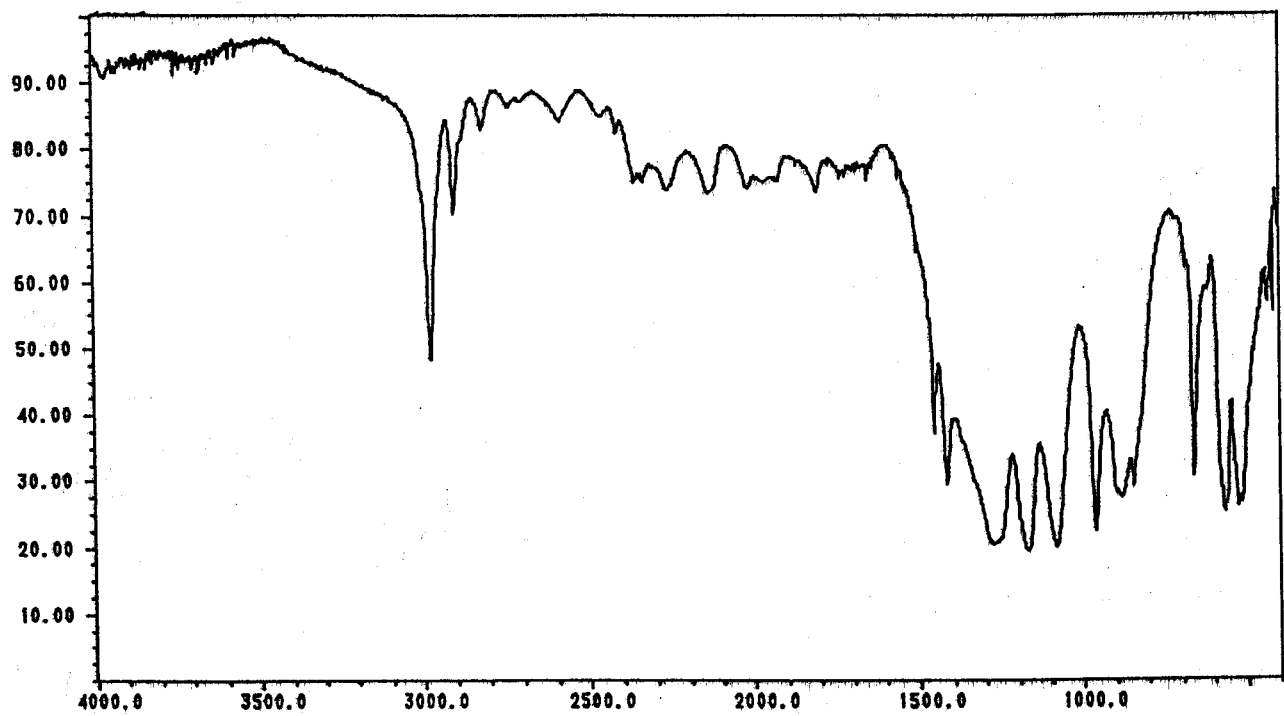


Figure 63 : Spectres Raman de moyennes fréquences de $(N=P(OCH_2CF_3)_2)_3n$ (état solide) $\lambda_0 = 457,9$ nm.



Wavenumber (cm-1)

Figure 64 : Spectres IR de $\{N=P(OCH_2CF_3)_3\}_n$ (état solide).

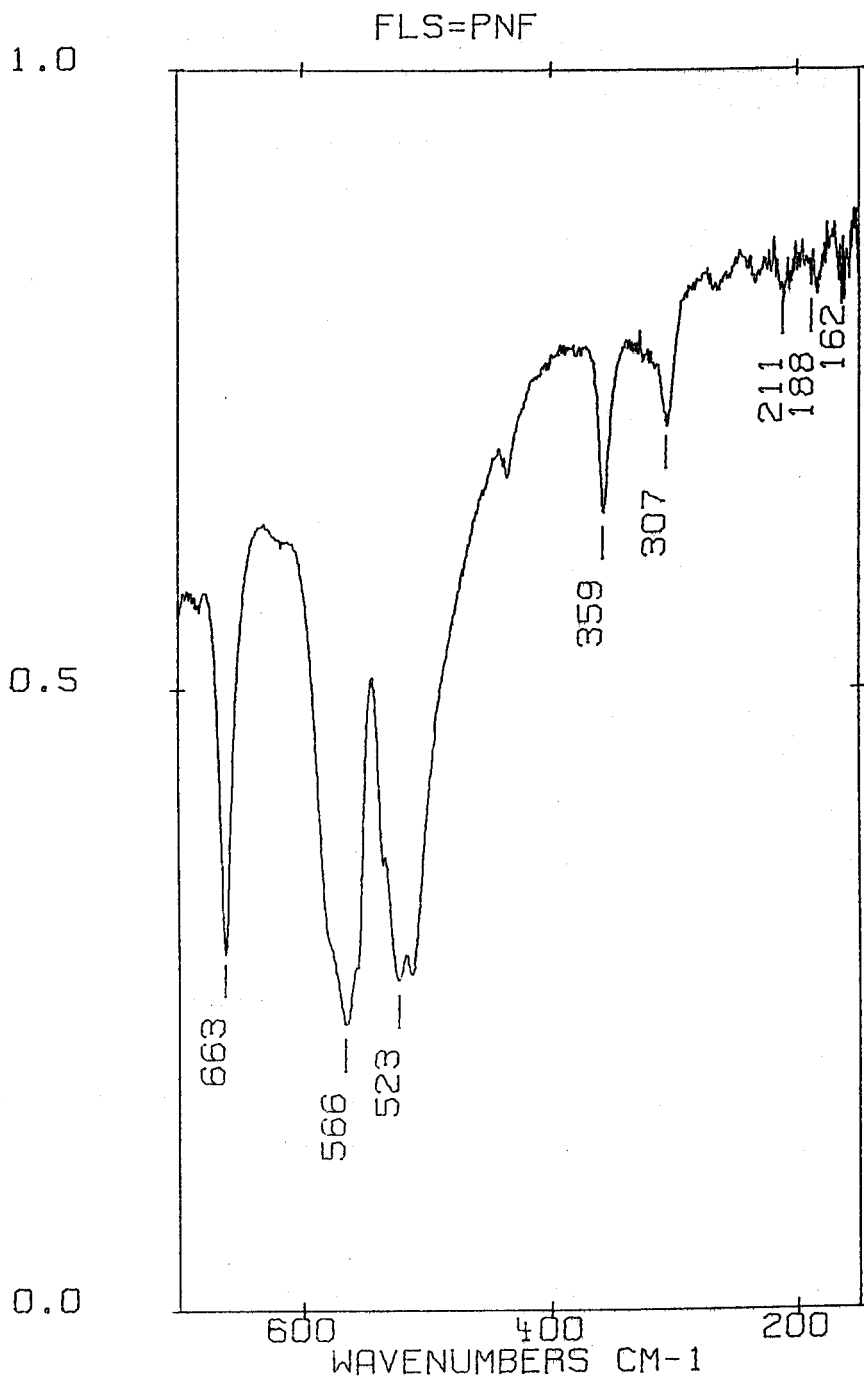


Figure 65 : Spectres IR de basses fréquences de $(N=P(OCH_2CF_3)_2)_n$ (état solide).

TABLEAU 17 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$) infrarouge et Raman de PDPF
 $(-\text{N}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2)_n$

IR	Raman	Attribution
2980		$\nu_a \text{CH}_2$
2900		$\nu_s \text{CH}_2$
1462f	1462m	δCH_2
1429m	1429f	
1303TF	1303f	$\nu \text{P}=\text{N}$
1279TF	1279Tf	wagging CH_2
1173TF	1173m	Twisting CH_2
1128TF	1128f	$\delta_a \text{CF}_3$
1108TF	1108f	$\nu \text{C}-\text{O}$
1080TF	1080m	$\nu \text{P}-\text{O}$
964F	964f	νCC
901TF	901f	$\nu \text{P}-\text{N}$
886TF	886ép	
846TF	846TF	$\nu_s \text{CF}_3$
688Tf	688f	Déformations du squelette NPO
662F	662f	ρCH_2
623Tf	623m	Déformation du squelette NPO
566F	566f	Déformations du squelette NPN, PNP
550ép	550Tf	δCCO
537m	537f	$\delta_a \text{CF}_3, \delta_s \text{CF}_3$
514m	514f	Déformations du squelette NPN, PNP
423f	423Tf	
	392Tf	
359m	359f	ρCF_3
307f	307f	} Torsions de squelette COPN, PNPO
187f	187f	
	130f	

Intensités : TF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, Tf = très faible, ép = épaulement

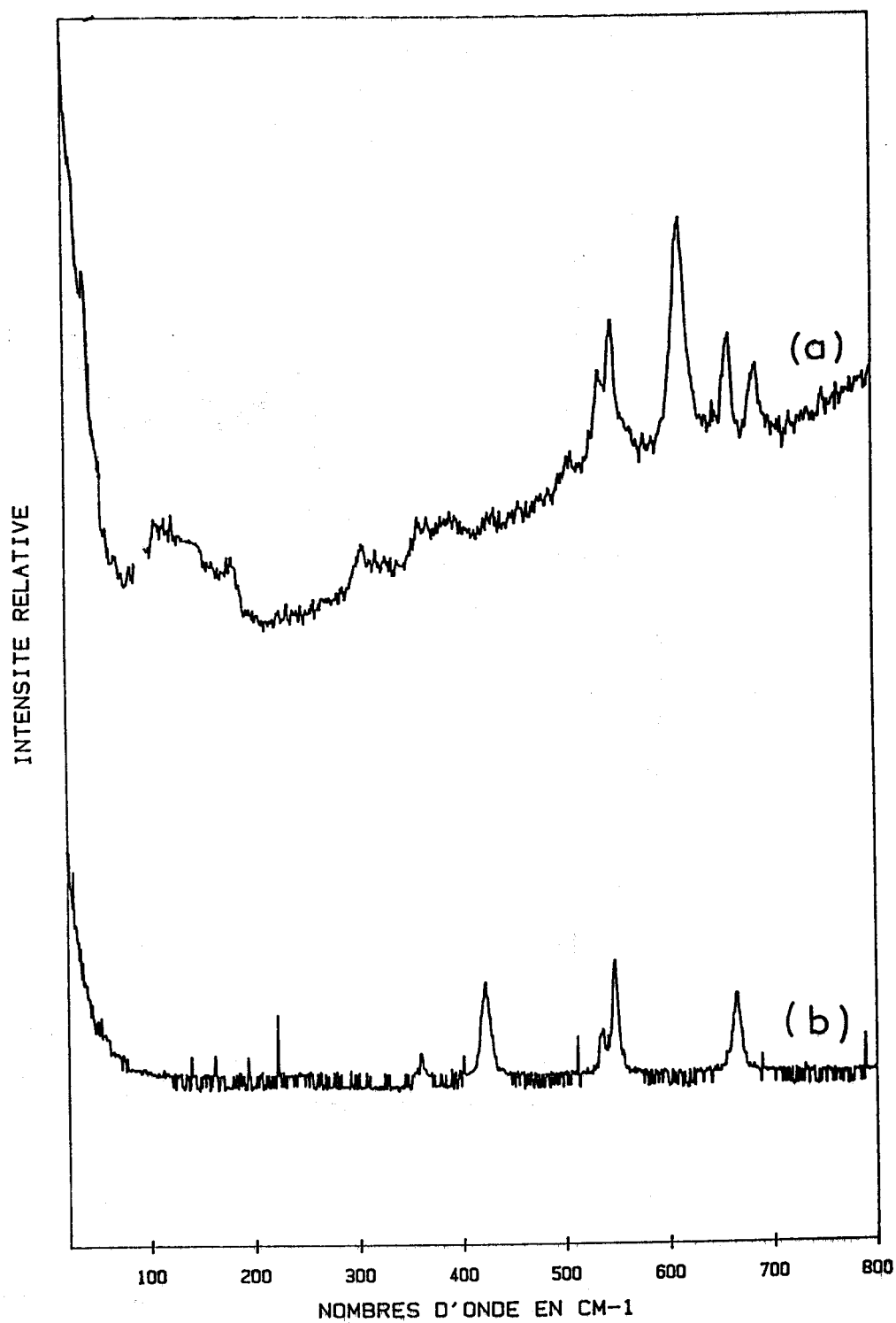


Figure 66 : Spectres Raman de basses fréquences de $\{N=P(OCH_2CF_3)_2\}_n$
 et CF_3CH_2OH
 (a) = $\{N=P(OCH_2CF_3)_2\}_n$
 (b) = CF_3CH_2OH

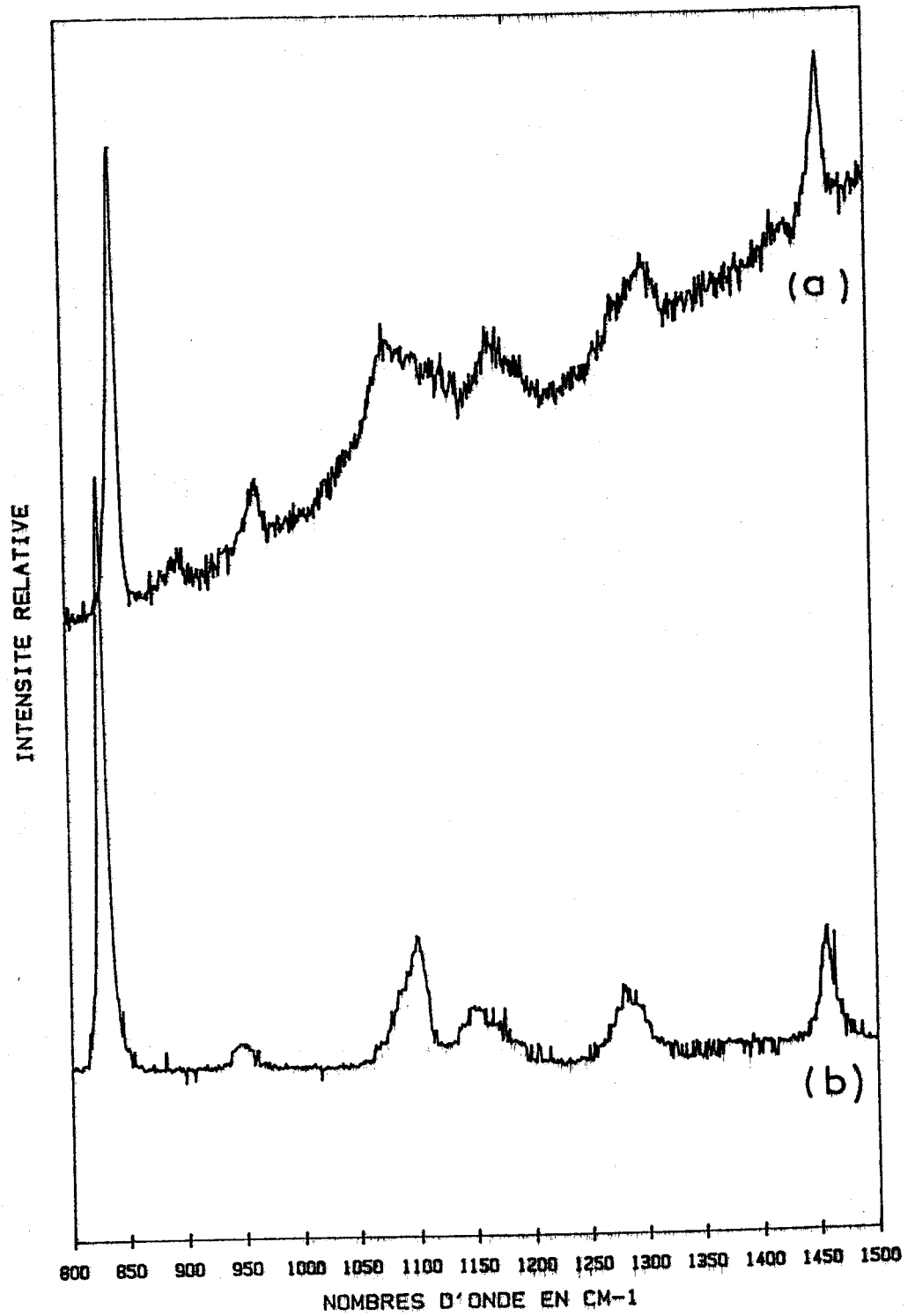


Figure 67 : Spectres Raman de moyennes fréquences de $\{N=P(OCH_2CF_3)_2\}_n$
 et CF_3CH_2OH
 (a) = $\{N=P(OCH_2CF_3)_2\}_n$ (état solide)
 (b) = CF_3CH_2OH (état liquide)

514cm^{-1} . Ces bandes sont observables également en diffusion Raman avec des intensités très faibles. L'intensité des modes infrarouges permet d'apprécier un dédoublement supplémentaire (Figure 64). Ce dédoublement est attribuable à un effet de site et de cristal.

Les modes $\nu\text{P-O}$ sont attribués au massif centré à 1080cm^{-1} .

Les modes internes du groupement $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ sont observés sur les spectres infrarouge comme sur les spectres Raman à des valeurs de nombre d'onde analogues à celles relevées pour le composé $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, mis à part les vibrations caractéristiques du groupement $-\text{OH}$ (Figures 66, 67). En effet, sur les spectres de PDFP, on observe la disparition des bandes correspondant aux déformations δOH et γOH situées à 1370 et 423cm^{-1} respectivement.

L'attribution de ces modes est effectuée par comparaison des spectres de PDFP avec ceux de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Les modes caractéristiques, ainsi que leur attribution, sont donnés dans le tableau 17.

Il est à noter que les bandes de très basses fréquences observées en diffusion Raman peuvent être attribuées à des modes de torsions de la chaîne ainsi qu'à certains modes externes.

La finesse de quelques bandes infrarouges correspondant aux modes internes ρCH_2 , ρCF_3 et $\nu_s\text{CF}_3$ du groupement $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ permet de conclure à la quasi équivalence des deux groupements $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ portés par l'atome du phosphore dans le PDFP à l'état solide.

Dans le cas de PDPP le spectre Raman obtenu à basse température pour les basses fréquences est beaucoup plus significatif que celui obtenu à température ambiante (Figure 68).

Le mode de squelette $\nu\text{P=N}$ est représenté par une bande Raman de très faible intensité à 1313cm^{-1} . La faible intensité et le rapport signal/bruit défavorable ne mettent pas en évidence un dédoublement clair de ce mode, même à basse température. L'absorption infrarouge intense correspondante observée ne peut également être résolue en deux contributions.

Le mode $\nu\text{P-N}$ est représenté par une large bande Raman de faible intensité, ainsi que par une absorption infrarouge intense vers 917cm^{-1} . Un dédoublement de ce mode peut être observé sur le spectre infrarouge et sur le spectre Raman à basse température. Ce dédoublement est attribué à la nature de l'enchaînement cis-trans de groupe de ligne C_{2v} .

Les modes de déformation de squelette δNPO sont attribués aux bandes Raman de forte intensité à 637cm^{-1} par comparaison avec les spectres de $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ et du PDCP. Ces modes sont représentés par des bandes d'absorption infrarouge

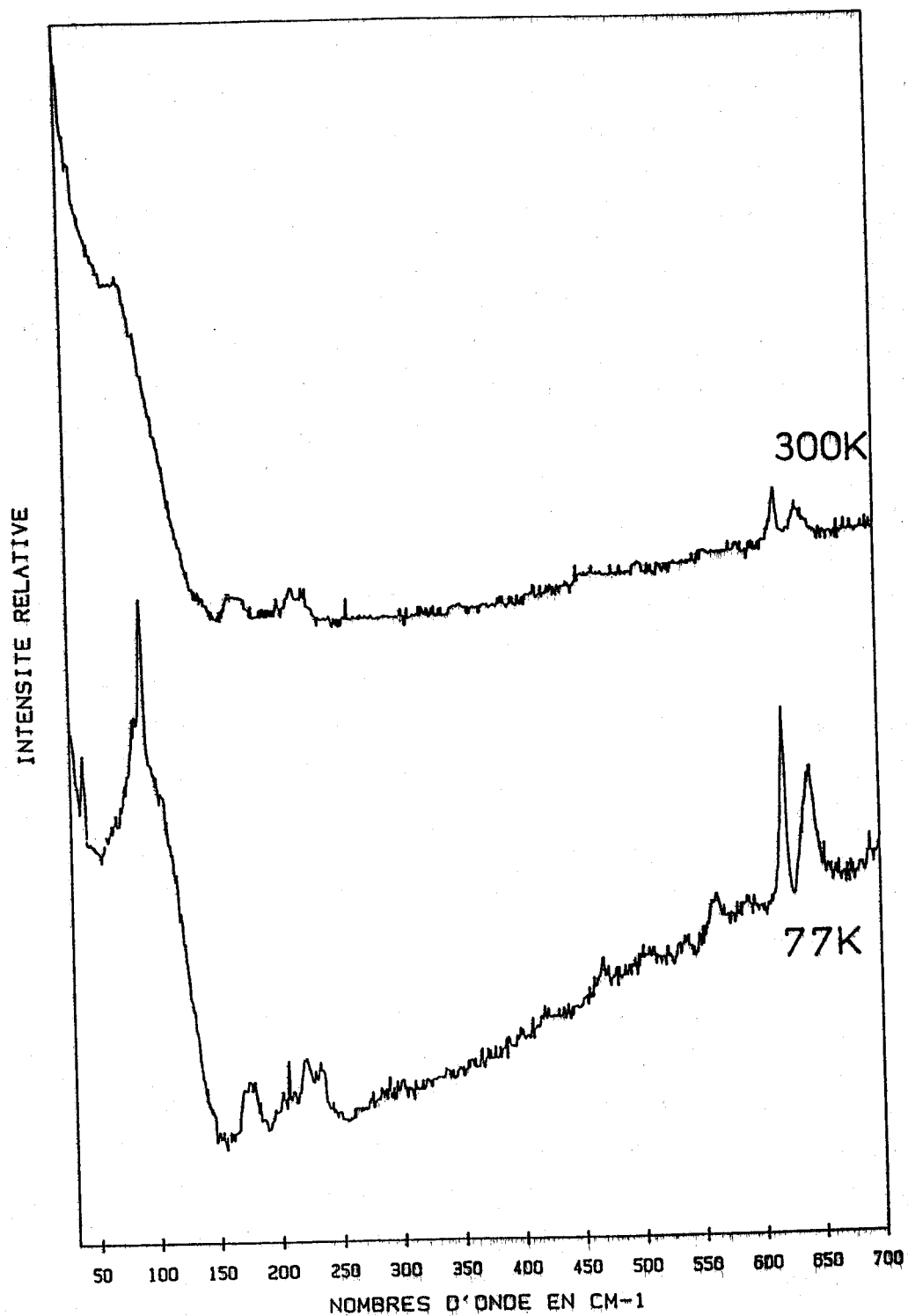


Figure 68 : Spectres Raman de basses fréquences de $(N=P(OC_2H_5)_3)_n$
 (état solide) $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$

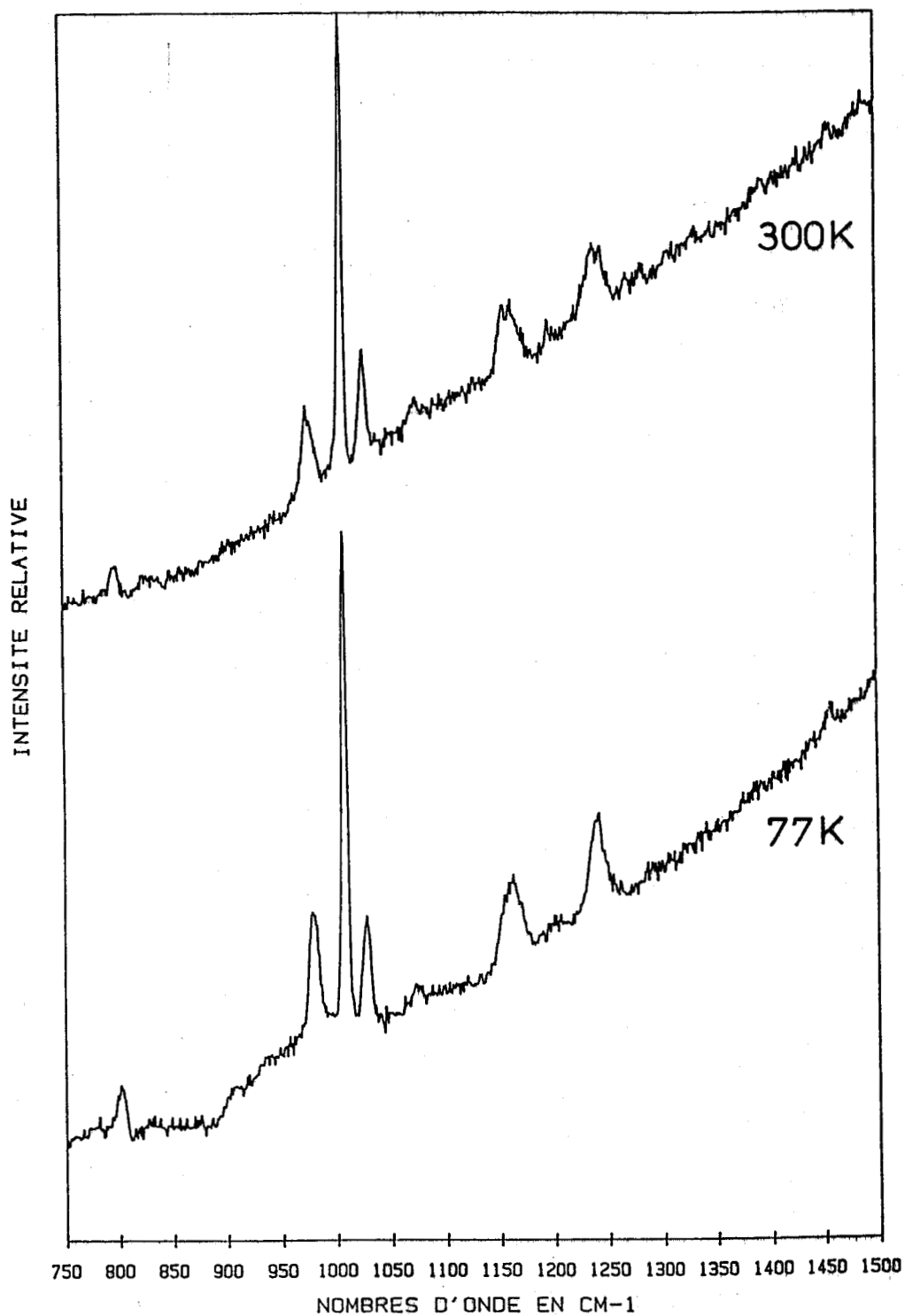


Figure 69 : Spectres Raman de moyennes fréquences de $(N=P(OC_6H_5)_2)_n$
 (état solide) $\lambda_0 = 457,9 \text{ nm}$

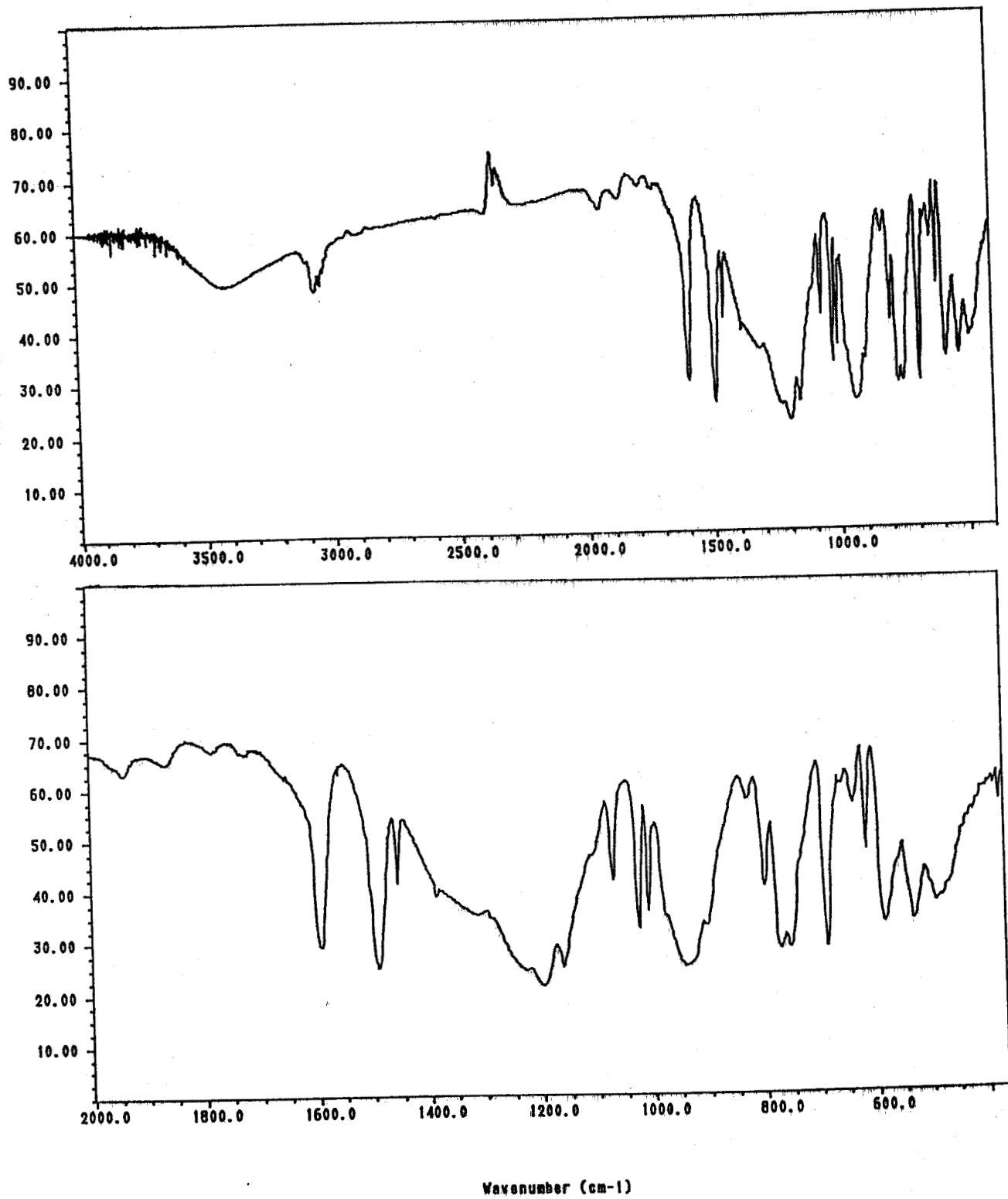


Figure 70 : Spectres IR de $(N=P(OC_6H_5)_2)_n$ (état solide)

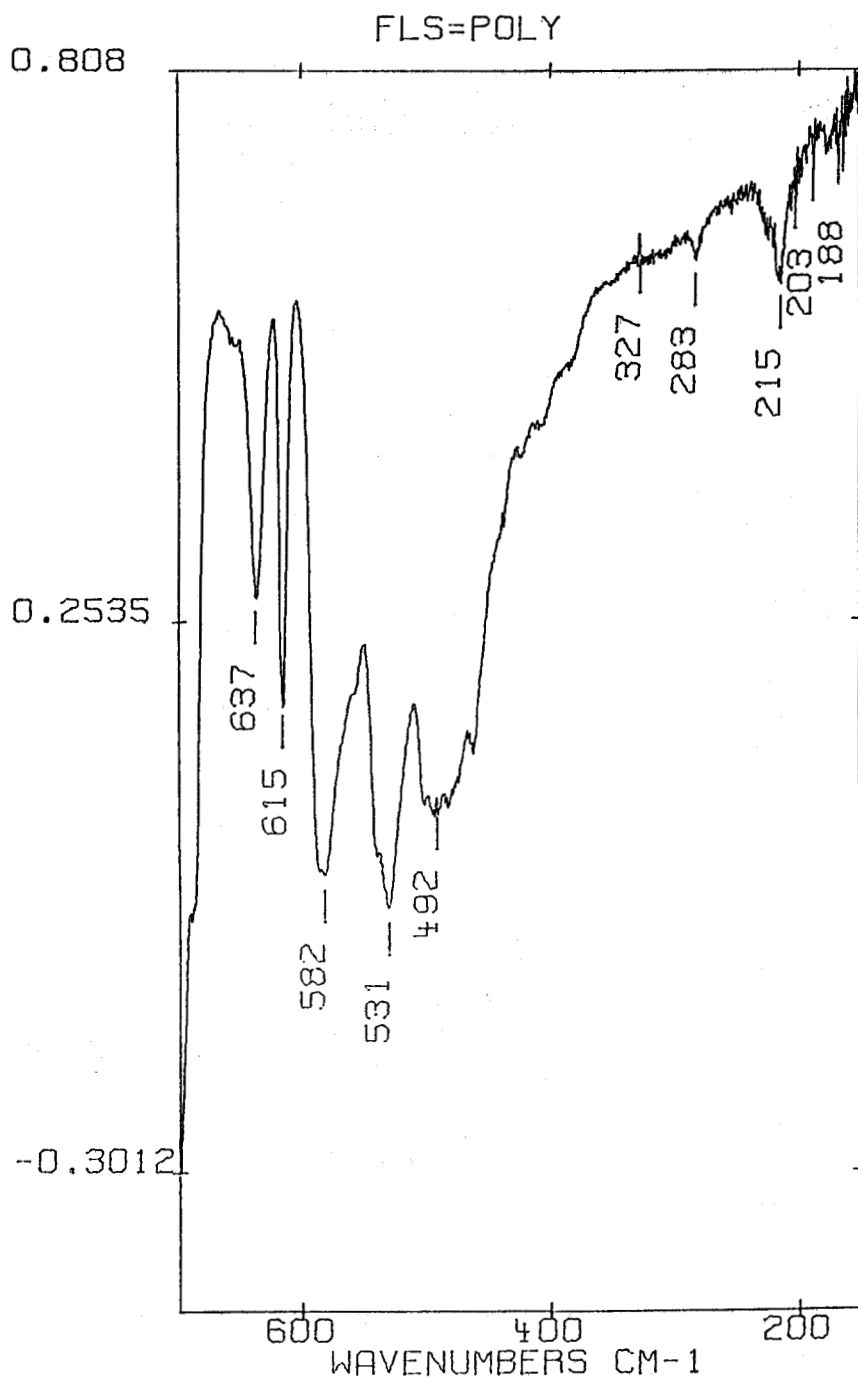


Figure 71 : Spectres IR de basses fréquences de $(N=P(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_n$ (état solide)

TABLEAU 18 : Nombre d'onde ($\bar{\nu}\text{cm}^{-1}$) infrarouge et Raman de PBPP
 $(-\text{N}=\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2)_n$

IR	Raman	Attribution
3069m		2, $\nu_{\text{a}}\text{C-H}$ (phényl)*
3042f		7b, $\nu_{\text{s}}\text{C-H}$ (phényl)*
2389Tf		
1938f		
1864Tf		
1729Tf		
1591TF		8b, νCC (phényl)*
1493TF		19a, νCC (phényl)*
1454m	1454f	19b, νCC (phényl)*
1313TF	1313Tf	$\nu\text{P}=\text{N}$
1241TF	1241m	13, νcycle (phényl)*
1202TF	1202Tf	
1190TF	1190Tf	
1159TF	1159m	9a, $\delta\text{C-H}$ (phényl)*
1069F	1069Tf	18b, $\nu\text{C-O}$ (phényl)*
1024F	1024m	18a, $\delta\text{C-H}$ (phényl)*
1008TF	1008TF	12, δcycle (phényl)*
979F	979m	$\nu\text{P-O}$
933TF	933Tf) $\nu\text{P-N}$
904TF	904Tf	
829f	829Tf	10a, $\gamma\text{C-H}$ (phényl)*
801F	801f	1, $\nu\text{C-C}$ (phényl)*
779TF	779Tf	
758F		11, $\delta\text{C-H}$ (phényl)*
688TF	688Tf	4, δCC (phényl)*
637m	637TF	Déformations du squelette, δNOP , δPOC
617m	617F	6b, δCC (phényl)*
587F	587f) Déformations du squelette PNP, NPN
562Tf	562m	
531F	531f	6a, δCC (phényl)*
492TF	492Tf	16b, δCC (phényl)*
468F	468f	
425F	425Tf	
283f	283f) Torsions du squelette OPNP, COPN
	232f	
215f	215f	
203Tf	203f	
180Tf	180f	
	67m) Modes de réseau
	41f	
	28Tf	

Intensités : TF = très forte, F = forte, m = moyenne, f = faible, Tf = très faible, ép = épaulement

*G. Varsanyi, Assignments for vibrational spectra of benzene derivatives, vol. 1, Adam Hilger, London, 1967

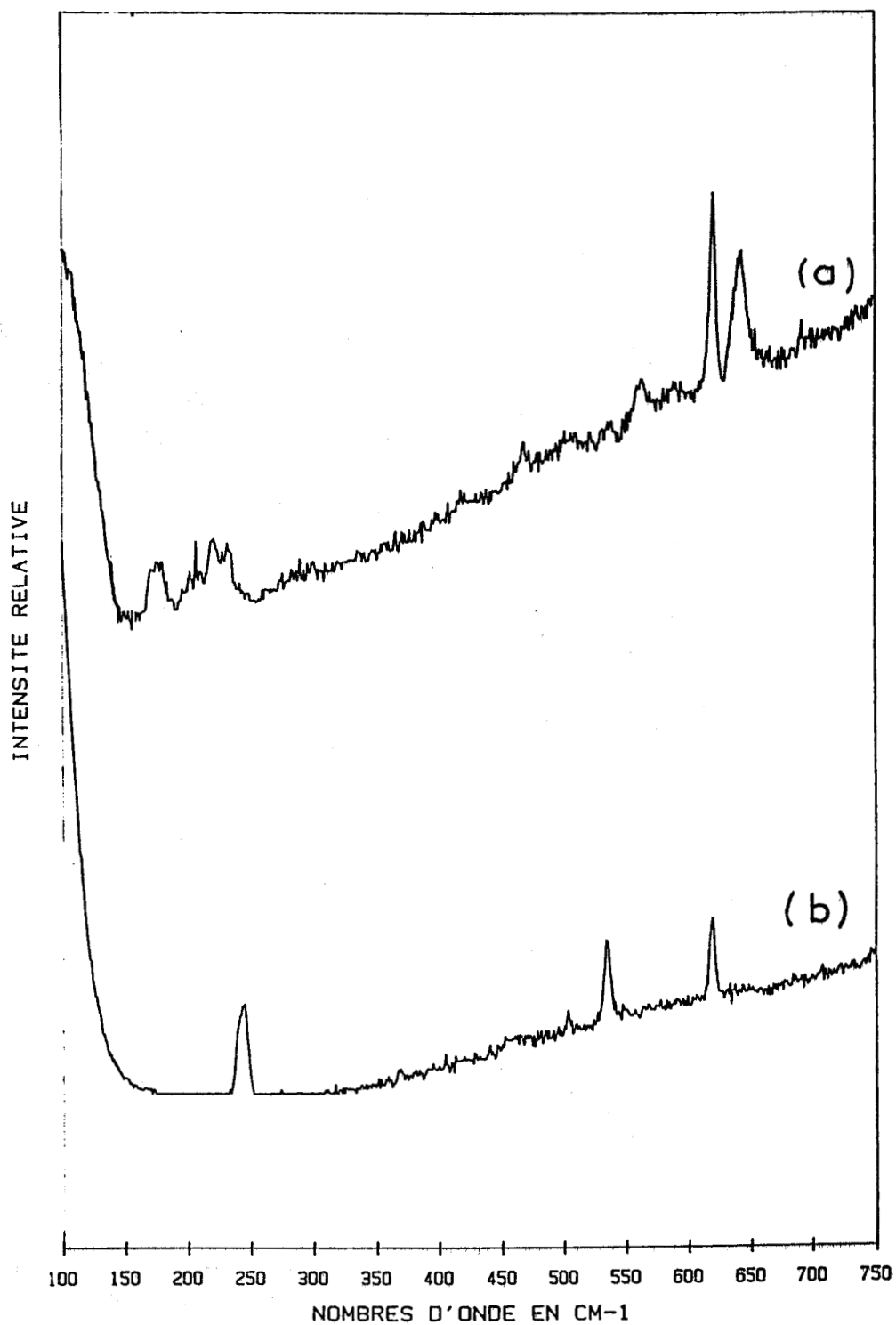


Figure 72 : Spectres Raman de basses fréquences de $(N=P(OC_6H_5)_2)_n$
 et de C_6H_5OH
 (a) = $(N=P(OC_6H_5)_2)_n$ (état solide)
 (b) = C_6H_5OH (état solide)

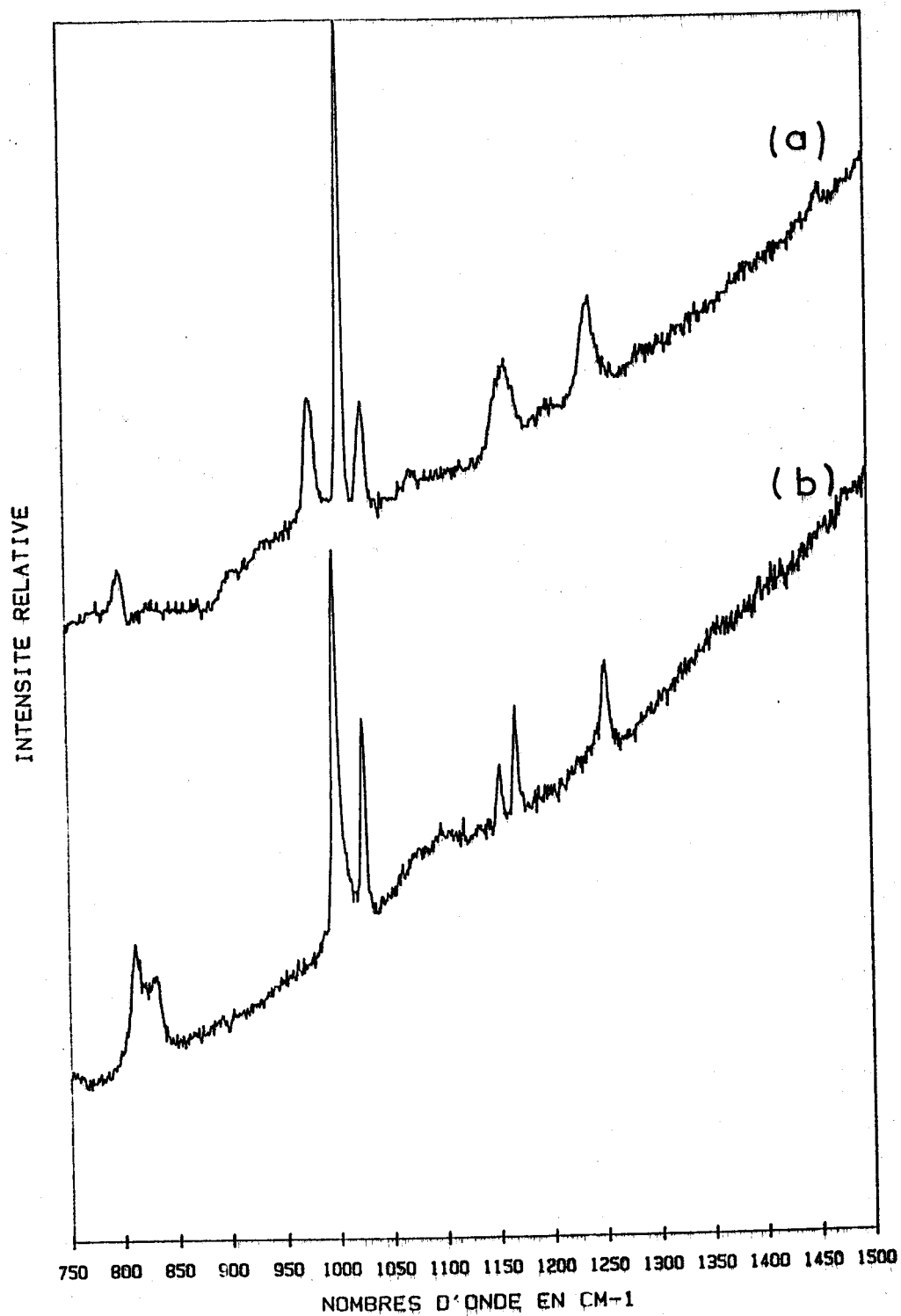


Figure 73 : Spectres Raman de moyennes fréquences de $\{N=P(OC_6H_5)_2\}_n$
 et de C_6H_5OH
 (a) = $\{N=P(OC_6H_5)_2\}_n$ (état solide)
 (b) = C_6H_5OH (état solide)

de moyenne intensité de même nombre d'onde.

Les modes de déformations angulaires δ PNP et δ NPN sont attribués aux modes intenses en absorption infrarouge à 587 et 562 cm^{-1} . Ces bandes sont observables également en diffusion Raman avec des intensités très faibles. Aucun dédoublement n'a été détecté sur ces modes, ce qui permet de conclure que les effets de site et de cristal sont négligeables.

Les modes ν P-O sont attribués au massif centré à 979 cm^{-1} .

Les modes internes du groupement $-\text{OC}_6\text{H}_5$ sont observés sur les spectres infrarouges comme sur les spectres Raman (Figures 68 à 71) à des valeurs de nombre d'onde analogues au composé $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ mis à part les vibrations caractéristiques du groupement -OH. En effet, sur les spectres de PDPP on observe la disparition des bandes correspondant aux déformations δ OH et γ OH situées à 1153 et 244 cm^{-1} respectivement, (Figures 72, 73).

L'attribution de ces modes est donnée dans le tableau 18.

La finesse de quelques bandes infrarouges correspondant aux modes internes ν C-O, δ C-H et δ cycle du groupement $-\text{OC}_6\text{H}_5$ permet de conclure à la quasi équivalence des deux groupements $-\text{OC}_6\text{H}_5$ portés par l'atome du phosphore dans le PDPP à l'état solide.

DISCUSSION

La valeur du déplacement chimique du signal unique en RMN du ^{31}P du PDCP se situe dans le domaine des déplacements chimiques des phosphores non terminaux des oligomères de type $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$. Cette analogie n'est pas surprenante compte tenu des structures établies récemment par radiocristallographie pour PDCP⁴⁸ et quelques oligomères²⁵.

La valeur des déplacements chimiques relatifs aux polymères substitués PDFF et PDPP montre que la nature des substituants influe grandement, beaucoup plus qu'un changement de structure éventuel. En effet la valeur relevée pour le PDPP se situe dans le même domaine que celle observée pour le dimère substitué où un enchaînement cis-trans a été démontré²⁵.

Les résultats de RMN du ^{31}P obtenus à température ambiante ne peuvent être valablement interprétés sans tenir compte de la mobilité torsionnelle du squelette. En effet, dans l'hypothèse d'une structure rigide un enchaînement cis-trans conduit à deux signaux en RMN du ^{31}P

vraisemblablement proches mais qui deviennent quasi équivalents compte tenu de la flexibilité du squelette.

La majorité des modes de vibration observés dans le cas du PDCP sont dans le même domaine de nombre d'onde que ceux observés dans le cas des oligomères linéaires à chaînes courtes. Cela permet de conclure que les oligomères linéaires sont de bons modèles pour interpréter les propriétés vibrationnelles et conformationnelles du PDCP. La structure cis-trans de tous les composés moléculaires, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ du dimère au polymère est la raisoessentielle de l'analogie spectrale. Les propriétés vibrationnelles des molécules à chaînes courtes sont donc tout à fait transférables au polymère de haute masse PDCP ($n \rightarrow \infty$).

La comparaison entre les valeurs de nombre d'onde des modes caractéristiques du squelette $(\text{PN})_n$ dans les trois polymères étudiés montre une différence notable des valeurs de fréquences pour les modes $\nu\text{P}=\text{N}$ et $\nu\text{P}-\text{N}$ alors que les modes δPNP et δNPN sont observés dans la même zone de fréquence. La différence entre les valeurs de nombre d'onde correspondant aux modes $\nu\text{P}=\text{N}$ et $\nu\text{P}-\text{N}$ est due probablement à la nature des groupements portés par l'atome du phosphore.

Dans le cas des polymères substitués, PDFP et PDPP, l'étude vibrationnelle montre bien l'existence de simples et doubles liaisons (PN) par la présence de modes d'élongation caractéristiques des liaisons $\text{P}=\text{N}$ et $\text{P}-\text{N}$ malgré des valeurs équivalentes de distances données par des études de radiocristallographie des polymères substitués^{134,135}.

La présence de dédoublement visible sur les modes $\nu\text{P}=\text{N}$ et $\nu\text{P}-\text{N}$ montre que l'enchaînement cis-trans est la base structurale commune aux trois polymères étudiés. En effet, une étude récente du PDCP par radiocristallographie⁴⁸ montre bien la présence de deux valeurs de distance (PN) différentes pour le PDCP. De plus une étude par relaxation diélectrique⁸⁶ montre également la présence d'une alternance de simples et doubles liaisons (PN) dans le PDPP.

La structure électronique proposée pour le PDCP qui a été déduite d'un calcul de type SCF-CO⁴⁸ (Self Consistent Field - Crystal Orbital) analogue à la méthode CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap) tient

compte uniquement des électrons de valence¹³⁷. Cette étude met en évidence quelques propriétés électroniques du PDCP : la conformation cis-trans est énergétiquement la plus stable, les liaisons (PN) sont polarisées et les interactions entre les orbitales $3d\pi$ du phosphore et $2p\pi$ de l'azote ne sont pas négligeables. Il est à noter que la polarisation de la liaison (PN) est en accord avec la forte absorption infrarouge des modes d'élongation P=N et P-N.

L'énergie de la bande HOMO π (High Occupied Molecular Orbital) dépend de la nature des substituants portés par l'atome de phosphore, tandis que la bande LUMO π^* (Low Unoccupied Molecular Orbital) dépend essentiellement de la nature du squelette¹³⁸. Ces dernières caractéristiques peuvent être utilisées pour obtenir des propriétés électriques par dopage^{139,140}.

Des valeurs très basses de transition vitreuse, T_g , pour les polyphosphazènes semblent indiquer une grande flexibilité de ces polymères associée à la plasticité. Ces valeurs de T_g sont en outre très dépendantes de la nature des substituants. A notre avis, il est fort improbable d'imputer la flexibilité de la chaîne à une facile transformation cis-trans \rightarrow trans-trans dans la phase cristalline. Par contre, dans le cas de la phase amorphe, cette transformation est toujours possible. La finesse des bandes Raman caractéristiques des substituants et leurs faibles variations en fonction de la température n'apportent aucune preuve de la mobilité de ces substituants dans la phase cristalline dans le domaine de température étudié. La mobilité du substituant $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ est toutefois invoquée dans le PDFP bien au dessous de la transition thermotropique T_1 à partir de résultats de RMN du ^{31}P à l'état solide¹²⁴.

V-5-PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Synthèse de $(-N=PCl_2-)_n$

a - Par polymérisation thermique de $(NPCl_2)_n$

15,5g (0,044 mole) de $(NPCl_2)_3$ sont introduits dans un tube en pyrex de 20mm de diamètre et 2,5mm d'épaisseur. Ce tube est scellé sous un vide de l'ordre de 0,01 Torr, puis porté à 260°C. Le contenu de ce tube qui devient liquide est agité régulièrement jusqu'à obtention d'un milieu très visqueux. Après refroidissement à température ambiante, le tube est ouvert et le produit est lavé par du n-hexane pour éliminer les traces de $(NPCl_2)_3$ résiduel. La gomme obtenue est redissoute dans le benzène puis reprécipitée dans le n-heptane. Le produit final se présente sous forme d'une pâte incolore qui est enfin séchée sous vide.

b - Par polycondensation de $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$

182,4g (0,677 mole) de monomère, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ sont introduits dans le réacteur qui a préalablement été porté à la température de réaction 245°C. Cette opération constitue le temps $t=0$ de la polycondensation. Après cessation de dégagement de $P(O)Cl_3$, le degré de conversion est de 95%. La température est ensuite portée à 280°C et le réacteur est soumis à un courant d'azote sec jusqu'à arrêt du nouveau dégagement de $P(O)Cl_3$. Le degré de conversion est alors d'environ 98,8%. Après l'ajout de trichlorodiphényl (TCDP) (171,05g), le polycondensat est maintenu à 280°C et l'évolution de la réaction est contrôlée par prise d'échantillon et mesure de la viscosité intrinsèque.

Le traitement du polymère est le même que précédemment (1-a).

$(-N=PCl_2-)_n$ est soluble dans le benzène, le THF, le TCB, le dichlorobenzène et le nitrométhane, insoluble dans l'éther, le n-hexane et le n-heptane.

RMN du ^{31}P (p.118), RMN du ^{15}N (p.118), Raman (p.129)

2 - Synthèse de $(-N=P(OCH_2CF_3)_2)_n$

Dans un ballon de 2cl, contenant 140ml de THF et 26,6g (1,15 mole) de sodium, on fait tomber goutte à goutte 189g (1,89 mole) de trifluoroéthanol CF_3CH_2OH . Bien que cette réaction soit exothermique, il est nécessaire de chauffer pour mener cette étape à son terme. L'étape suivante consiste à substituer les atomes de chlore de $(-N=PCl_2)_n$ par les radicaux trifluoroéthoxy (OCH_2CF_3) . Pour cela, on ajoute la solution benzénique de polydichlorophosphazène (10,5% en masse) à l'alcoolate préparée précédemment. L'ajout terminé, on chauffe à reflux pendant 16 heures. Après refroidissement, de l'acide chlorhydrique est ajouté au milieu réactionnel jusqu'à neutralisation afin d'éliminer l'excès de trifluoroéthanolate. Du benzène est également ajouté pour favoriser la précipitation de $(-N=P(OCH_2CF_3)_2)_n$.

Le mélange réactionnel est ensuite filtré et le solide obtenu lavé abondamment à l'eau distillée pour éliminer le NaCl formé puis à l'éthanol pour éliminer les traces d'eau. La poudre obtenue après séchage sous vide est enfin redissoute dans l'acétone puis reprécipitée dans l'eau. Cette opération est renouvelée après avoir séché le polymère sous vide. Le traitement se termine par une précipitation dans le benzène ayant pour but d'éliminer les oligomères. Le polymère résiduel est enfin séché sous un vide statique de 0,5Torr. PBFP est soluble dans l'acétone, le THF, l'éthylacétone, l'éthylèneglycol, le diméthyléther et le méthyléthyl cétone. Il est insoluble dans le diéthyléther, le dioxane, l'éthanol et les hydrocarbures aromatiques ou aliphatiques. Il est insensible à l'eau l'alcool, l'acide acétique glacial et la pyridine.

RMN du ^{31}P (p.119), RMN du ^{19}F (p.120), RMN du ^{13}C (p.120), RMN du 1H (p.121), Raman (p.131,132), IR (p.133,134)

3 - Synthèse de $(-N=O(PC_6H_5)_2)_n$

Une solution de $(-N=PCl_2)_n$ (116g) dans le benzène (500ml) est ajoutée sous une agitation rigoureuse à une solution de phénolate de sodium préparée à partir de 325g (3,5 mole) de C_6H_5OH et 70g (3,04 mole) de Na dans 700ml de THF.

Le mélange est chauffé à reflux pendant quatre heures puis laissé

sous agitation continue à 25°C pendant soixante heures. Une partie des solvants THF et benzène est évaporée par distillation puis remplacée par le dioxane. Le mélange est porté de nouveau à reflux pendant seize heures et maintenu à 25°C pendant vingt heures. Un prélèvement montre que la substitution est incomplète à ce stade de la réaction. Le solvant est donc évaporé par distillation, remplacé par du xylène et le mélange réactionnel porté de nouveau à reflux pendant douze heures et à 25°C pendant seize heures.

Après réaction le mélange pâteux est dilué par du benzène et de l'acide chlorhydrique est ajouté pour rendre le milieu acide avant précipitation dans le n-heptane. Après filtration, le solide obtenu est lavé par l'acétone et par un grand volume d'eau pour éliminer le NaCl formé. Les traces d'eau sont éliminées par lavage à l'acétone.

Le polymère obtenu est redissout dans le benzène à chaud puis reprécipité dans le n-heptane. Cette opération est renouvelée en remplaçant le benzène par le dioxane et le n-heptane par l'eau. Le polymère est enfin lavé par l'acétone puis séché sous vide. $(-N=P(OC_6H_5)_2)_n$ est soluble dans le benzène, le toluène, le dioxane, le chloroforme et le THF, insoluble dans l'acétone, l'éthanol, l'hexane et l'eau.

Raman (p.139,140), IR (p.141,142).

CONCLUSION

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire permet d'apporter des conclusions qui pourront être utilisables pour une interprétation des spectres de RMN et de vibration de tout composé phosphazène.

La synthèse de deux séries de composés polydichlorophosphazènes à chaînes linéaires de longueur variable a permis une interprétation rationnelle des propriétés vibrationnelles et conformationnelles de tous les composés polydichlorophosphazènes du monomère au polymère.

La mise en évidence de phénomène de coalescence en spectroscopie RMN du ^{31}P démontre la facile flexibilité du squelette $(\text{PN})_n$ même à des températures relativement basses.

La spectrométrie de vibration confirme la symétrie des conformères les plus stables en solution et à l'état fondu. La géométrie la plus probable du squelette phosphazène pour la série des composés moléculaires $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_n\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ est une géométrie plane avec un enchaînement cis-trans. Au contraire, pour les composés cationiques, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(-\text{PCl}_2=\text{N}-)_n\text{PCl}_3^+$, la conformation la plus probable est une conformation plane avec un enchaînement trans-trans. Le passage de la conformation cis-trans à trans-trans apparaît très facile, toutefois la forme gauche n'est pas majoritaire pour les deux séries de composés étudiés. La différence de comportement conformationnel entre les deux séries semble de nature électronique par la présence de la charge positive. Cette différence de comportement s'estompe avec un accroissement de la longueur de chaîne.

L'étude des propriétés vibrationnelles des deux séries de composés à chaînes courtes donne les principales caractéristiques vibrationnelles expérimentales pour les composés dans leur conformation la plus stable sur la base de résultats radiocristallographiques récents. La cohérence des résultats permet de transférer les propriétés vibrationnelles des oligomères linéaires à chaîne courte au polydichlorophosphazène dans la phase cristalline. Les oligomères moléculaires constituent les modèles les

plus proches du polymère polydichlorophosphazène de haute masse, ce qui n'est pas le cas des oligomères cycliques.

La comparaison des propriétés vibrationnelles et RMN de deux organopolyphosphazènes de haute masse au polydichlorophosphazène permet de conclure à la similitude de la géométrie du squelette $(PN)_n$ pour les trois composés dans les phases cristallines.

La nature des substituants permet de moduler la flexibilité de la macromolécule essentiellement dans la phase amorphe.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

SPECTROSCOPIE RMN

Les spectres RMN de caractérisation ont été obtenus sur un spectromètre Bruker WP 80.

Les spectres RMN en fonction de la température ont été réalisés sur spectromètre BRUKER WP 400.

Pour le signal de Lock, nous avons utilisé soit capillaire concentrique (8 mm pour le ^{31}P , le ^{15}N et le ^{13}C , et 3 mm pour le et le ^{19}F) contenant D_2O soit le solvant deutérié lui même.

Les références utilisées sont : le H_3PO_4 85% pour le ^{31}P ; le TMS pour ^{13}C et le ^1H ; le CH_3NO_2 pour ^{15}N et le CFCl_3 pour le ^{19}F .

Les spectres découplés du proton en ^{13}C et ^{19}F ont été obtenus pdécouplage en large bande (Broad-Band).

La convention utilisée est : champ faible : δ positif

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

	^1H (SF=80,131MHz)	^{31}P (SF=32.442MHz)	^{13}C (SF=20.15MHz)	
SW (Hz)	1602	5000*	5000	fenêtre spectrale
AQT(sec)	2,55	0,819	0,819	temps d'acquisition
PW(sec) (90°)	3.(Ns=1)	7(NS=1)	7(NS=1)	fenêtre Pulse
OFFSET 1 (Hz)	3000 (QF)	7680(QN)	20900(QN)	fréquence de champ à balayage.
OFFSET 1 (Hz)	0	1600(BB)	1600 (BB)	fréquence de champ à découpler
RD (sec)	0	1	1	temps d'attente.
SR(Hz)	1112,5(TMS)	7755(H_3PO_4)	19015,7(TMS)	

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

* Pour détecter le phosphore hexacoordiné (PCl_6^-) qui est à champ très fort, augmente SW (12000 Hz)

MICROANALYSE

Les analyses des éléments P,N,Cl,O,Si des produits synthétisés ont été faites après conditionnement en atmosphère inerte au service central microanalyse du CNRS, Vernaison.

SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker IFS 113V travaillant par transformée de Fourier. Les échantillons sont pastillés dans le KBr pour le domaine 4000-400 cm^{-1} dans le polyéthylène pour le domaine 600-100 cm^{-1} .

Dans certains cas, nous avons utilisé la technique de transmission travers un fin film de polymère. D'autre part, il a été nécessaire dans deux cas particuliers d'employer la technique par réflexion diffuse après dispersion dans KBr.

SPECTROMETRIE RAMAN

Les spectres Raman ont été obtenus soit avec un appareil Dilor RT 30 à triple monochromateur soit un appareil à triple monochromateur de type Coderg T.800. Ces derniers sont équipés d'un microordinateur et d'un système d'accumulation des spectres. Les radiations excitatrices sont celles d'un laser à Argon ionisé et celles d'un krypton ionisé: 488,0 ; 457,9 ; et 406,7nm.

Les spectres Raman des échantillons hygroscopiques ont été enregistrés dans des tubes scellés.

Les spectres à l'état fondu ont été enregistrés à l'aide d'une cellule chauffante ($T \leq 150^\circ\text{C}$).

Les spectres à basse température ont été enregistrés dans une cellule travaillant à la température de l'azote liquide.

Les spectres en solution ont été enregistrés en utilisant des solutions concentrées dans le CH_3NO_2 .

La technique classique de mesure de polarisation a été utilisée.

Un exemple des paramètres utilisés pour l'excitation des spectres Raman est donné ci-après.

OPERATOR	LEMMOUCHI	EXCIT.LINE(nm)	4880	SPECT.SLIT WIDTH(cm-1)	1.2
DATE	29/11/88	LASER POW.(mW)	200	CM-1 BY STEP	1
SAMPLE	P3N2OCL7	SPECTRUM FROM	-150	SCANNING SPEED(cm-1/mn)	32
NUMBER	83	TO (cm-1)	-10	OPT.TIME CONSTANT(s)	1.0
SCANS	1	SLIT WIDTH(μm)	120	TIME CONSTANT(s)	.5
REMARK	SOLIDE A B T				

BIBLIOGRAPHIE

1. - J. EMESBY, J. MOORE and P.B. UDY, J. Chem. Soc., 1, 2863 (1971).
2. - M.B. GOEHRING, W. GELGMANN and W. GROETZE, Z. Anorg. Allg. Chem., 326, 218 (1963).
3. - W. HANBOLD and M.B. GOEHRING, Z. Anorg. Allg. Chem., 352, 113 (1967).
4. - M.B. GOEHRING and W. LEHR, Chem. Ber., 94, 1591 (1961).
5. - M.B. GOEHRING, Angew. Chem., 73, 246 (1961).
6. - M.B. GOEHRING and E. FLUCK, Inorg. Syn., 8, 94 (1966).
7. - M. LEHR and SCHWARZ, Z. Anorg. Allg. Chem., 363, 43 (1968).
8. - M.B. GOEHRING and E. FLUCK, Angew. Chem., 74, 382 (1962).
9. - M.B. GOEHRING and W. LEHR, Z. Anorg. Allg. Chem., 325, 287 (1963).
- 10 - M.B. GOEHRING and W. LEHR, Z. Anorg. Allg. Chem., 327, 128 (1964).
- 11 - L. RIESEL, G. PICH and C. RUBY, Z. Anorg. Allg. Chem., 430, 227 (1977).
- 12 - M.B. GOEHRING, T. MANN and H. EULER, Chem. Ber., 94, 193 (1961).
- 13 - C. REICHARDT, "Solvents and effects in organic chemistry", VCH Edition (1988).
- 14 - Inv : V.S. YAKUBORRICH, I.V. LEBEDEVA, A. YA. YAKUBOVICH, N.I. SHVESTOV, Chem. Abstr. 64, 11397 d (1967).
- 15 - E.J. KAHLER, US Patent 2, 925, 320 (1960) Chem. Abstr. 54, 15592 (1958).
- 16 - L.P. ZHURAVLEVA, M.A. GRINYK and A.V. KIEQ NOC, Zh. Obshch. Kim., 35, 998 (1965). Chem. Abstr., 63, 9799 (1965).
- 17 - US Patent 3. 231 327 (1966) F.M. Corp. Inv. L. SEGLIN, M.R. LUTZ and H. STAUZE, Chem. Abstr., 64, 10810 (1966).
- 18 - A.A. KHODAK, V.A. GILYAROV, IZV. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 4, 924 (1979).
- 19 - H.W. ROESKY, Chem. Ber., 103, 694 (1970).
- 20 - E. FLUCK, R. HOSH, A.K. ZIOCKTA, Z. Anorg. Allg. Chem., 474, 105 (1981).
- 21 - L. RIESEL and SOMIESKI, Z. Anorg. Allg. Chem., 411, 152 (1975).
- 22 - E. FLUCK, Z. Anorg. Allg. Chem., 315, 180 (1962).
- 23 - H.W. ROESKY, Chem. Ber., 105, 1439 (1972).
- 24 - V. BEWERT, V. KIENER? G.W. NSCH, P. Ger., De P2 234 733, Chem. Abstr., 81, (10), 51 776n.
- 25 - H.R. ALLCOCK, N.M. TOLLEFSON, R.A. ARCUS and R.R. WHITTLE, J. Am. Chem. Soc., 107, 5166 (1985).
- 26 - E.F. MORAN, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1405 (1968).

- 27 - G.B. WEHRENALP and A. KOWALSKI, Chem. Abstr. 20356e (1961) US Patent 2975028 (1961).
- 28 - W.L. GROENEVELD, J.H. VISSER and A.M.J.H. SEUTER, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 245 (1958).
- 29 - L.G. LUND, N.L. PADDOCK, J.E. PROCTOR et H.T. SEARLE, J. Chem. Soc. 2542, (1960).
- 30 - B. THOMAS, D. SCHELLER and G. GROSSMANN, Z. Anorg. Allg. Chem., 489, 126, (1982).
- 31 - G. SCHELLING, C.W. RABANAR and W. LEHR, Z. Naturforsch., 37b, 38 (1982).
- 32 - M.M. CRUTCHFIELD, C.H. DUNGAN, J.H. LETCHER, V. MARK and J.R. WAZER, "³¹P NMR" in "Topics in phosphorus chemistry"; M. GRAYSON and E.J. GRIFFITH ; Eds Interscience, New York, 1967, vol. 5.
- 33 - C. GLIDWELL, J. Mol. Str., 69, 265 (1980).
- 34 - C. GLIDWELL, Inorg. Chem. Acta, 53, L 231 (1981).
- 35 - A. JOHN, B. THOMAS, A. PFUTZNER and G. GROSSMANN, Z. Anorg. Chem., 511, 7 (1984).
- 36 - E. FLUCK, Z. Anorg. Allg. Chem., 320, 64 (1963).
- 37 - G. SCHILLING, C.W. RABANER and W. LEHR, Z. Naturforsch., 37b, 1489 (1982).
- 38 -R. FAGGANI, R.J. GILLESPIE, J.P. SAWYER and J.D. TYRER, Acta. Cryst. B36, 1014 (1980).
- 39 - W.F. DEUTSCH, H.G. PARKES and R.A. SHAW, Magn. Res. Chem., vol. 26, 571 (1988).
- 40 - A. WILSON, and D.E. CORROLE, J. Chem. Soc., 2548 (1960).
- 41 - P. DE SANTIS, E. GIGLIO, and A. RIPAMONTI, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 249 (1960).
- 42 - E. GIGLIO, F. POMPA and A. RIPAMONTI, J. Polym. Sci., 59, 293 (1962).
- 43 - P.C. PAINTER, Z. ZARIAN and M.M. COLEMAN, Appl. Spectros., 36, 265 (1982).
- 44 - J. ZARIAN, P.C. PAINTER and M.M. COLEMAN, Appl. Spectros., 36, 272 (1982)
- 45 - R.H. BOYD and L. KENSER, J. Am. Chem. Soc., 4248 (1977).
- 46 - H.R. ALLCOCK, R.W. ALLEN and J.J. MEISTER, Macromolecules, 9, 950 (1975).
- 47 - K. TANAKA, S. YAMASHITA and T. YAMABE, Macromolecules, 19, 2062 (1986).
- 48 - Y. CHATANI and K. YATSUYAMAGI, Macromolecules, 20, 1042 (1987).
- 49 - E. SAIZ, J. Polym. Sci. Part B, poly. phys., 25, 1565 (1987).
- 50 - I.C. HISATSUME, Spect. Acta., 21, 1899 (1965).
- 51 - JP. HUVENNE, G. VERGOTEN, P. LEGRAND, J. Mol. Str., 63, 47 (1980).

- 52 - MM. COLEMAN, J. ZARIAN and P.C. PAITNER, *Appl. Spectros.*, 36, 277 (1982).
- 53 - NAKAMOTO, "Infrared spectroscopy of inorganic coordination compounds",
J. Wiley Interscience, New York, p. 118.
- 54 - J.R. DURIG, G. JAMES and T.J. HIZER, *J. Raman Spectrosc.*, 21, 155
(1990)
- 55 - J.R. DURIG and T.J. HIZER, *J. Raman Spectrosc.*, 18, 415 (1987).
- 56 - R. BAUMGARTNERE, W. SAWODYN, and J. GOUBON, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 340,
246 (1955).
- 57 - H.W. ROESKY and E. NIECKE, *Z. Natur.*, 24b, 1101 (1969),
- 58 - NAKAMOTO, "Infrared spectroscopy of inorganic coordination compounds",
J. WILEY Interscience, New York, p. 114.
- 59 - I.R. BEATTIE, T. GILSON, K. LIVINGSTON, V. FAWCETT and G.A. OZIN, *J.*
Chem. Soc., (A), 712 (1967).
- 60 - U. STAHLBERG and S. STEGER, *Spectrochimica Acta*, 23 A, 627 (1967).
- 61 - V. VARMA, J.R. FERNANDES and CNR RAO, *J. Mol. Str.*, 189, 403, (1989).
- 62 - N.S. STOKES, *Am. Chem. J.*, 19, 782 (1987).
- 63 - H.R. ALLCOCK and R.L. KUGEL, *Brevet US 3370020* (1968).
- 64 - H.R. ALLCOCK, *Phosphorus-Nitrogen compounds*, Academic Press, New York
(1972).
- 65 - G.L. HAGNAUER, *J. Macromol., Sci., Chem.*, A, 16, 385 (1981).
- 66 - M.S. SONNETT, G.L. HAGNAUER, R.L. SINGLER and G. DAVIES, *Macromolecules*,
22, 4235 (1989).
- 67 - A.N. MUJUMDAR, S.G. YOUNG, R.L. MERKER and J.H. MAGILL, *Macromolecules*,
23, 14 (1990).
- 68 - E.D. HORNBAKER and H.M. LI, *Brevet US 4198381* (1978).
- 69 - R. DE JAEGER, M. HELOUI and E. PUSKARIC, *Brevet F 2466435* (1981).
- 70 - M. HELOUI, R. DE JAEGER, E. PUSKARIC and J. HEUBEL, *Makromol. Chem.*, 183,
113 (1982).
- 71 - T. ABOUCHKRA, R. DE JAEGER, *Brevet F 2548652* (1985).
- 72 - P.W. NEILSON and R.H. NEILSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2848 (1980),
- 73 - R.H. NEILSON and P.W. NEILSON, *Chem. Rev.*, 88, 541 (1988).
- 74 - R.H. NEILSON, R. HANI, G.M. SCHEIDE, U.G. WATTERMAR, P.W. NEILSON,
R.R. FORD and A.K. ROY, *Inorg. and organometallic polymers*, 22, 283
(1988).
- 75 - H.R. ALLCOCK and R.L. KUGEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4216 (1965).
- 76 - H.R. ALLCOCK, R.L. KUGEL, and K.J. VALAN, *Inorg. Chem.*, 5, 1709 (1966).

- 77 - H.R. ALLCOCK, J.L. DESORCIE and G.H. RIDING, *Polyhedron*, 6, 119 (1987).
- 78 - T. MATSUKI and N. SAKI, *Brevets Jp* 63/22843, *Jp* 63/35627, *Jp* 63/61024 (1986), *Ep* 0286709 (1988).
- 79 - H.R. ALLCOCK, T. RAKOWSKY and P.E. AUSTIN, *Macromolecules*, 14, 1622 (1981).
- 80 - H.R. ALLCOCK, W.C. HYMER and P.E. AUSTIN, *Macromolecules*, 16, 1401 (1983).
- 81 - E. MONTONERI, M. GALERIA, G. RICCA and G. PAPPALARDE, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A26, 646 (1989).
- 82 - H.R. ALLCOCK and S. KWON, *Macromolecules*, 22, 75 (1989).
- 83 - D.P. CRAIG, N.C. PADDOCK, *Nonbenzenoid Aromatics Academic New York* (1971).
- 84 - H.R. ALLCOCK, R.W. ALLEN and J.J. MEISTER, *Macromolecules*, 9, 950 (1976).
- 85 - H.R. ALLCOCK, *Inorg. and organometallic polymers*, 250 (1988).
- 86 - S. USAKI, K. ADACHI and T. KOTAKA, *Macromolecules* 21, 153 (1988).
- 87 - R.W. ALLEN and H.R. ALLCOCK, *Macromolecules*, 9, 956 (1976).
- 88 - H.R. ALLCOCK, M.S. CONNOLY, J.T. SISKO and S. AL-SHALL, *Macromolecules*, 21, 323 (1988).
- 89 - R.E. SINGLER, G.L. HAGNAUER and R.W. SICKA, *ACS Symposium*, 193, 229, (1982).
- 90 - H.R. ALLCOCK, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 147 (1977).
- 91 - P.M. BLONSKY, D.E. SHRIVER, P.E. AUSTIN and H.R. ALLCOCK, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 53, 118 (1985).
- 92 - T.X. NEENAN and H.R. ALLCOCK, *Biomaterials*, 3, 78 (1982).
- 93 - H.R. ALLCOCK, T.J. FULLER, D.P. MACK, K. MATSUMURA and K.M. SMELTZ, *Macromolecules*, 10, 824 (1977).
- 94 - C.W.J. GROLLEMAN, A.C. DEVISSER and J.G.C. WOLKE, *J. controlled release*, 3, 143 (1986).
- 95 - H.R. ALLCOCK, W.J. COOK and D.P. MACK, *Inorg. Chem.*, 11, 2584 (1972).
- 96 - H.R. ALLCOCK, P.E. AUSTIN, T.X. NEENAN, J.T. SISKO, P.M. BLONSKY and D.F. SHRIVER, *Macromolecules*, 19, 1508 (1986).
- 97 - H.R. ALLCOCK, P.E. AUSTIN and T.X. NEENAN, *Macromolecules*, 15, 689 (1982).
- 98 - H.R. ALLCOCK, and T.J. FULLER, *Macromolecules*, 13, 1338 (1980).
- 99 - H.R. ALLCOCK and P.E. AUSTIN, *Macromolecules*, 14, 1616 (1981).
- 100 - H.R. ALLCOCK, R.W. ALLEMAND, and J.P. O'BRIEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3984 (1977).

- 101 - H.R. ALLCOCK, and T.X. NEENAN, *Macromolecules*, 19, 1495 (1986).
- 102 - C. KIM and H.R. ALLCOCK, *Macromolecules*, 20, 1726 (1987).
- 103 - E.J. QUINN, B.M. ALTHONSE, Ph. POTIN, *Symp. Chem. and Comb. Toxicity, MARM Millersville (PA)* (May 1988).
- 104 - A. WILSON and J.C. FABRICS, 7, 233 (1978).
- 105 - J.E. THOMPSON and R.W. SICKA, *Brevet US 3 994 838* (1976).
- 106 - R.E. SINGLER, G.L. HAGNAUER and N.S. SCHNEIDER, *Polym. News*, 5, 1709 (1978).
- 107 - J.C. VICIC and K.A. REYNARD, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 3185 (1977).
- 108 - K.A. REYNARD, R.W. SICKA, J.E. THOMPSON and S.H. ROSE, "Polyphosphazenes Foams" *Contract Naval Ship Command N 00024-73-C-5474 June NTIS AD-A 009 425.*
- 109 - R.L. DIECK, A.B. MAGNUSSON and E.J. QUINN, *Brevet US 4 119670* (1978).
- 110 - J.E. THOMPSON, J.W. WITTMANN and K.A. REYNARD, "Open-cell Fire Resistant Foams", *contract n° NAS9-14717, April 1976 NTIS N76-27424.*
- 111 - K.A. REYNARD, J.C. VICIC, "Polyphosphazenes wire Covering", *contract Naval Ship Engineering Center n° N 00024-75-C-4402, June 1976, NTIS AD-A 028872.*
- 112 - T.C. PATERSON, "Phosphazenes wire and cable insulation", *contract Naval Sea Systems command n° N-00024-78-C-4644, November 1980, OTIC selected A 091410.*
- 113 - B.E. ADAMS, R.D. HENNEL and E.J. QUINN, *Brevet US 4145479* (1979).
- 114 - A.K. CHATTOPIASHYAY, R.L. HINRICKS and S.H. ROSE, *J. Coat. Technol.*, 51, 87 (1979).
- 115 - R.E. SINGLER, R.A. WILLINGHAM, C. FRIEDRICH, L. BOSIO, E.D.T. ATKINS and R.W. LENZ, *A.C.S. Polym. Prepr.*, 30, 491 (1989).
- 116 - C.W.R. WADE, S. GOURLAY, R. RICE, A. HEGGLI, R.E. SINGLER and J. WHITE, *Organometallic Polymers*, Ed. Academic Press, New York (1978), p. 283.
- 117 - G.L. GETTLEMAN, J.M. NARGO, P.H. GEBERT, L.L. FARRIS, R.J. LEBOEUF and R. H. RAWIS, *Polym. Sci. Technol.*, 35, 55 (1987).
- 118 - C.A. ALLEN, R.R. Mc CAFFREY, D.G. CUMMINGS and A.E. GREY, *Brevet US 4 749 489* (1988).
- 119 - F. SUZUKI, K. ONOZOTO, H. YAEGASHI and T. MASUKO, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 2197 (1987).
- 120 - H.R. ALLCOCK, M.S. CANNOLBY, J.T. SISKO and S. AL-SHALI, *Macromolecules*, 21, 323 (1988).
- 121 - H.R. ALLCOK, M.N. MANG and A.A. DEMBEK, *Macromolecules*, 22, 4179 (1989).

- 122 - A.H. DI EDUARDO, F. ZITOMER, D. STUETZ, R.E. SINGLER and D. MACAINE, Org. Coat. Prep., 36, 737 (1976).
- 123 - M. RINAUDO and A. DOMARD, Macromolecule, 10, 721 (1977).
- 124 - J.H. MAGILL, Macromolecules, 22, 2549 (1989).
- 125 - N.S. SCHNEIDER, D.C. DESPER and R.E. SINGLER, J. Appl. Polym. Sci., 20, 3087 (1976).
- 126 - T. MASUKO, R.L. SIMEONE, J.H. MAGILL, and D.J. PLAZEK, Macromolecules, 17, 2857 (1984).
- 127 - M. KOJIMA, W. KLUGE and J.H. MAGILL, Macromolecules, 17, 1422 (1984).
- 128 - T.P. RUSSEL, D.P. ANDERSON, R.H. STEIN, C.R. DESPER, J.J. BERES and N.S. SCHNEIDER, Macromolecules, 17, 1795 (1984).
- 129 - M. KAJIMA, J.H. MAGILL, Macromol. Chem., 186, 649 (1985).
- 130 - H.R. ALLCOCK, R.A. ARCUS, and E.J. STROH, Macromolecules, 13, 919 (1980).
- 131 - J. LUQUE, J. SANTAMARIA, and J.J. FREIRE, J. Chem. Phys., 91, 584 (1989).
- 132 - K.H. MAYER, W. LOTMER, and G.W. PANKOW, Helv. Chem. Acta, 19, 930 (1936).
- 133 - C.W. BURKHART, P.C. GILLETTE and J.B. LANDO, J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed. 21, 2349 (1983).
- 134 - S.M. BISHOP, and I.H. HALL, Br. Poly. J., 6, 193 (1974).
- 135 - W.T. FERRAR, A.S. MARSHALL and J. WHITE FIELD, Macromolecules, 20, 317, (1987).
- 136 - D.C. SUN and J.H. MAGILL, Polymer, 28, 1243 (1987).
- 137 - A. IMAMURA and H. FUJITA, J. Chem. Phys., 61, 117 (1974).
- 138 - Y. AAKI, E. WANTANABE and A. IMAMURA, J. Mol. Str., 188, 321 (1989).
- 139 - R.A. WHELLER, R. HOFFMANN and J. STRAHLE, J. Am. Chem. Soc., 108, 5381, (1986).
- 140 - K.M. ABRAHAM, M. ALAMGIR and R.K. REYNOLDS, J. Electrochim., 136, 3576 (1989).



Les polyphosphazènes sont une alternative aux polymères organiques en tant que matériaux thermostables et ignifuges en particulier. Leur intérêt économique futur est cautionné par le nombre croissant de travaux qui leur sont consacrés. Les propriétés particulières de cette classe de polymères sont essentiellement dues à la nature du squelette phosphazène $(P=N)_n$.

Le premier objectif de notre travail a été d'isoler des intermédiaires réactionnels chlorophosphazènes mis en jeu dans la réaction de polycondensation du N-dichlorophosphoryl P-trichloromonophosphazène vers le polydichlorophosphazène.

L'étude conformationnelle et vibrationnelle utilisant les spectroscopies RMN du ^{31}P , de ^{15}N et la diffusion Raman en fonction de la température démontrent la facile flexibilité du squelette $(PN)_n$ dans tous les composés, du monomère au polymère.

L'étude vibrationnelle à l'état solide des molécules phosphazènes linéaires à chaînes courtes : $Cl_3P=N$ $(PCl_2=N)_{n-1}P(O)Cl_2$ et $Cl_3P=N$ $(PCl_2=N)_{n-1}PCl_3^+ Y^-$ ($n=1,2,3$; $Y=PCl_6, Cl$) permet de transférer leurs propriétés vibrationnelles au polymère de haute masse, $(PCl_2=N)_n$. Le polydichlorophosphazène est le composé de base pour la synthèse des polyorganophosphazènes.

La nature des substituants organiques permet de moduler la flexibilité du squelette $(PN)_n$ dans les dérivés substitués. Deux exemples de polyorganophosphazènes ont été étudiés par les spectrométries infrarouge et Raman.

Mots clés : phosphazène - polyphosphazène - chlorophosphazène - polydichlorophosphazène - polydiphenoxyphosphazène - polyditrifluoroéthoxyphosphazène. Spectroscopies RMN ^{31}P et RMN ^{15}N . Spectroscopie infrarouge - Spectroscopie Raman. Conformation.

