

64461

50376
1992
315

N° D'ORDRE : 979

50376
1992
315

THESE

présentée par

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

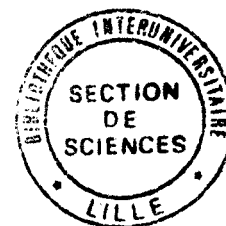
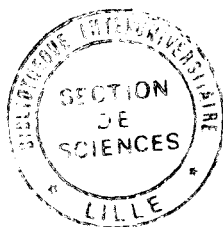
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Spectrochimie

par

Corinne FRAN CART-DELPRATO



SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYDI(ALCOXY)PHOSPHAZÈNES PORTEURS DE FONCTIONS ALCOOL

Soutenue le 2 octobre 1992 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM	D. HOUALLA	Président et Rapporteur
		Ph. POTIN	Rapporteur
		M. GLERIA	Examineur
		X. COQUERET	Examineur
		R. DE JAEGER	Examineur



À ma mère,

*à François,
à mon père,
à mon frère,
à ma famille,
avec toute mon affection .*

Ce travail a été effectué au laboratoire de spectrochimie Infrarouge et Raman à l'université des sciences et technologies de Lille , sous la direction de Monsieur le professeur R. De Jaeger que je tiens à remercier tout particulièrement . Qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son équipe et pour son aide tout au long de ce travail .

Je remercie également Monsieur Ph. Potin , chef du service polyphosphazènes au groupement de recherches de Lacq , pour sa collaboration et pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je voudrai aussi exprimer toute ma gratitude à Monsieur D. Houalla pour sa contribution à ce travail et pour avoir accepté de le juger .

Je tiens encore à remercier Messieurs M. Gléria et X. COQUERET pour leur participation à ce jury .

Que Messieurs B. Mouchel et P. Watkin , du service RMN de l'université , trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour leur aide et leur disponibilité .

J'adresse enfin mes plus vifs remerciements à Melle K. Kowalcski , M^{mes} C. Descamps et G. Petit , à l'ensemble des membres de l'équipe (V. Doyer , A. Lacherai , Y. Lemmouchi et Y. Hammoutou) et du personnel du laboratoire ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire .

Je remercie par ailleurs la société Elf Aquitaine pour son aide financière .

SOMMAIRE

AVANT PROPOS	1
INTRODUCTION	28
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES POLYMERES DE RÉFÉRENCES	32
A. LES HOMOPOLYMERES	33
I. Synthèses	33
I.1. Partie expérimentale générale	33
I.2. Synthèse du polydi(pentanoxy)phosphazène $[NP(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2]_n$ (II)	35
I.3. Synthèse du polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène $[NP(OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ (III)	35
I.4. Synthèse du polydi(méthoxyéthoxyéthoxy) phosphazène $[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ (IV)	36
II. Caractérisation	36
II.1. Polydi(pentanoxy)phosphazène (II)	36
II.2. Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (MEP) (III)	42
II.3. Polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (MEEP) (IV)	46
B. LES COPOLYMERES	52
I. Synthèses	52
I.1. Description générale des synthèses	52
I.2. Synthèses des poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-) phosphazènes $[NP(OCH_2CH_2CH_3)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$ (V) et (VI)	54
I.3. Synthèses des poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy)phos- phazènes $[NP(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$ (VI), (VIII) et (IX)	55

II. Caractérisation	56
II.1. Copolymères (propanoxy-,méthoxyéthoxy-) phosphazènes (V) et (VI)	56
II.2. Copolymères (pentanoxy-,méthoxyéthoxy-) phosphazène (VII),(VIII) et (IX)	66
C. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	74
CHAPITRE 2 : ETUDE DES VOIES D'ACCES DIRECTES AU POLY(HYDROXYETHOXY-,METHOXYETHOXY-)PHOSPHAZENE	83
A. REACTIONS DE COSUBSTITUTIONS PAR LES ALCOOLS EN PRESENCE D'UNE AMINE TERTIAIRE	84
I. Synthèses	86
I.1. Description générale	86
I.2. Essais de synthèses	86
II. Caractérisation des produits de réactions	87
B. REACTIONS DE COSUBSTITUTIONS PAR LES ALCOOLATES	95
I. Synthèses	95
I.1. Partie expérimentale	95
I.2. Essais de synthèse de $[NP(OCH_2CH_2OH)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$	99
II. Etude des produits obtenus	100
II.1. Caractérisation du monoéthylène glycolate de sodium	100
II.2. Caractérisation des produits obtenus dans les synthèses (XIV),(XV) et (XVI)	104
II.3. Caractérisation des produits obtenus dans la synthèse (XVII)	104
II.4. Caractérisation du produit obtenu dans la synthèse (XVIII)	115
III. Conclusion	115
C. CONCLUSION	116

CHAPITRE 3 : ESSAIS DE FONCTIONNALISATION PAR TRANSESTERIFICATION	118
I. Synthèses	118
I.1. Partie expérimentale générale	118
I.2. Essais de synthèse de $[NP(OCH_2CH_2OH)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$	119
II. Caractérisation des produits-Interprétations des résultats	120
III. Conclusion	124
CHAPITRE 4 : FONCTIONNALISATION INDIRECTE POUR OBTENIR UN POLY(HYDROXYETHOXY-,METHOXYETHOXY-)PHOSPHAZENE: REACTION AVEC L'IODOTRIMETHYLSILANE	127
A. LES HOMOPOLYMERES	129
I. Partie expérimentale	129
I.1. Description générale	129
I.2. Réaction de Me ₃ Sil avec le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III)	129
I.3. Réaction de Me ₃ Sil avec le polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV)	130
II. Etude des réactions - Caractérisation des produits obtenus	131
II.1. Etude de la réaction de Me ₃ Sil avec le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III)	131
II.2. Etude de la réaction de Me ₃ Sil avec le polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV)	147
III. Etude de la fonctionnalité	160
III.1. Evaluation du taux de fonctions OH	161
III.2. Réactivité des fonctions OH	171
B. LES COPOLYMERES	178
I. Partie expérimentale	179
I.1. Description générale	179
I.2. Réaction de Me ₃ Sil avec les copolymères	179
II. Etude des produits obtenus	180
II.1. Caractérisation des produits de réaction avec le poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VI)	180
II.2. Caractérisation des produits de réaction avec le poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VIII)	186

III. Etude de la fonctionnalité	191
III.1. Evaluation du taux de fonctions OH	191
III.2. Réactivité des fonctions OH	193
C. CONCLUSION	194
CHAPITRE 5 : FONCTIONNALISATION INDIRECTE : ETUDE D'AUTRES REACTIFS	197
I. Réactions reposant sur le même principe que Me ₃ SiI	198
I.1. Le triméthylchlorosilane	198
I.2. L'association triméthylchlorosilane/iodure de sodium dans l'acétonitrile	200
I.3. La combinaison méthyltrichlorosilane/iodure de sodium dans l'acétonitrile	202
II. Essais avec d'autres agents de coupure de la liaison RO-CH ₃	204
II.1. La combinaison phénylthiotriméthylsilane/iodure de tétrabutylammonium	204
II.2. La combinaison trifluorure de bore étherate/iodure de tétrabutylammonium	205
II.3. La combinaison trifluorure de bore étherate/éthane dithiol	206
II.4. La combinaison tribromure d'aluminium/éthanethiol	207
III. Conclusion	208
CONCLUSION	211
ANNEXES	

AVANT PROPOS

D'après Schick [1], les polymères sont "plus que tout autre matériau, le symbole du XXI^{ème} siècle". Leur importance grandissante est en effet telle qu'actuellement il nous paraît presque impossible de les imaginer absents de notre vie. Ils sont présents dans tous les domaines (aéronautique, automobile, maison, vêtements, ...).

Il y a 40 ans, personne ne pouvait prévoir l'essor considérable que prendrait le marché des polymères. Il s'agissait alors uniquement de produits spécialisés, réservés à la fabrication de fibres, de films, de revêtements ou encore de matières plastiques peu coûteuses, destinées à l'élaboration de produits de grande consommation [2].

Aujourd'hui, on se tourne plutôt vers la synthèse de matériaux de haute technologie. Il s'agit désormais de préparer des polymères ayant des propriétés très spécifiques et parfois très contraignantes, comme par exemple [3] :

- des matrices (ou des encapsulations) pour la libération contrôlée de médicaments ou de produits chimiques ,
- des biopolymères ou polymères synthétiques pour des applications biomédicales (prothèses, tubes médicaux,...)[4],
- des polymères conducteurs pour des électrolytes de batteries ou autres composants électriques ,
- des polymères ayant des propriétés optiques pour des applications dans l'optoélectronique ,
- des polymères résistants à haute température pour des utilisations dans l'espace ou dans d'autres environnements hostiles ,
- des polymères ultraorientés pour des matériaux possédant une résistance mécanique remarquable ,
- des polymères photosensibles pour la microlithographie
- des polymères inorganiques et organométalliques pour la conception de céramiques , ...

La plupart des polymères connus actuellement sont organiques, c'est à dire des macromolécules dont la chaîne est constituée d'une succession d'atomes de carbones liés entre eux ou séparés par des atomes d'oxygène ou d'azote (ex : polypropylène, polyoxyde d'éthylène, polyméthacrylate de méthyle, polyuréthane, polyamide, polyester, ...).

Toutefois, malgré cette très grande diversité, certaines propriétés leurs restent inaccessibles. En effet, ils représentent souvent un compromis par rapport aux propriétés du matériau "idéal" recherché ; la présence des atomes de carbone dans la structure des chaînes entraînant dans certains cas des inconvénients comme [4] :

- la perte de leurs propriétés en raison d'une réaction dans le temps avec l'oxygène ou l'ozone ,
- le dégagement de fumées toxiques lors de leur combustion ,
- leur dégradation sous l'action de rayonnements ultraviolet ou gamma ,
- un ramollissement à des températures quelquefois peu élevées ,
- un gonflement ou une dissolution dans certains solvants organiques, certaines huiles , ...

C'est pourquoi l'attention se porte maintenant sur des polymères comportant dans leur squelette des éléments minéraux. Les liaisons entre éléments minéraux sont en effet souvent plus longues, plus fortes et plus résistantes aux attaques que les liaisons carbone-carbone ; de plus leur présence dans la chaîne change les angles et les possibilités de torsions des liaisons constituant cet enchaînement. Ces propriétés entraînent pour ces polymères des changements dans la flexibilité de la chaîne, dans leur comportement vis à vis des réactifs chimiques, dans leur stabilité à haute température et dans les interactions avec les solvants [4] .

Actuellement, les efforts portent donc principalement sur le développement de cette chimie nouvelle et sur l'évaluation des possibilités et des limites de synthèse de ces nouvelles macromolécules. Si dans certains cas, tel celui des polysiloxanes (silicones), chimie et technologie de mise en oeuvre sont déjà bien au point, pour d'autres par contre, on en est seulement au stade du développement : c'est le cas des polyphosphazènes.

LES POLYPHOSPHAZENES

Les polyphosphazènes sont des polymères à chaîne minérale constituée d'une succession d'atomes de phosphore et d'azote reliés entre eux par une alternance de simples et doubles liaisons (figure 1). Chaque atome de phosphore porte deux groupements latéraux (X et X'), qui définissent les propriétés spécifiques de chaque polymère, alors que l'absence de substituant sur les atomes d'azote leur confère une grande flexibilité.

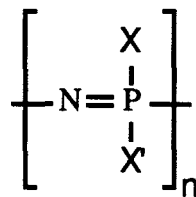


Figure 1 : structure des polyphosphazènes.

I. Historique

Il y a un siècle, Stokes découvrait la première synthèse de polyphosphazène qu'il décrivait comme une gomme minérale [5]. Il avait en fait préparé du polydi(chloro)phosphazène (I) par polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène ($[\text{NPCl}_2]_3$). Cependant, en raison de sa sensibilité à l'hydrolyse (réticulation) et de difficultés de synthèse (branchements pour des taux de conversion supérieurs à 50%) , son développement a longtemps été retardé [6] .

Ce n'est que dans les années 60 que la chimie des polyphosphazènes débute véritablement avec la synthèse par Allcock et Kugel du premier polyphosphazène soluble [7]. Ils obtiennent le polydi(chloro)phosphazène (I) linéaire en stoppant la polymérisation à un taux de conversion inférieur à 50% [8]. Les atomes de chlore furent ensuite remplacés par des groupements alcoxy ou phénoxy pour donner des poly(organo)phosphazènes stables thermiquement et hydrolytiquement [7,9-10].

Depuis, la synthèse de nouveaux polyphosphazènes n'a cessé de se développer (figure 2).

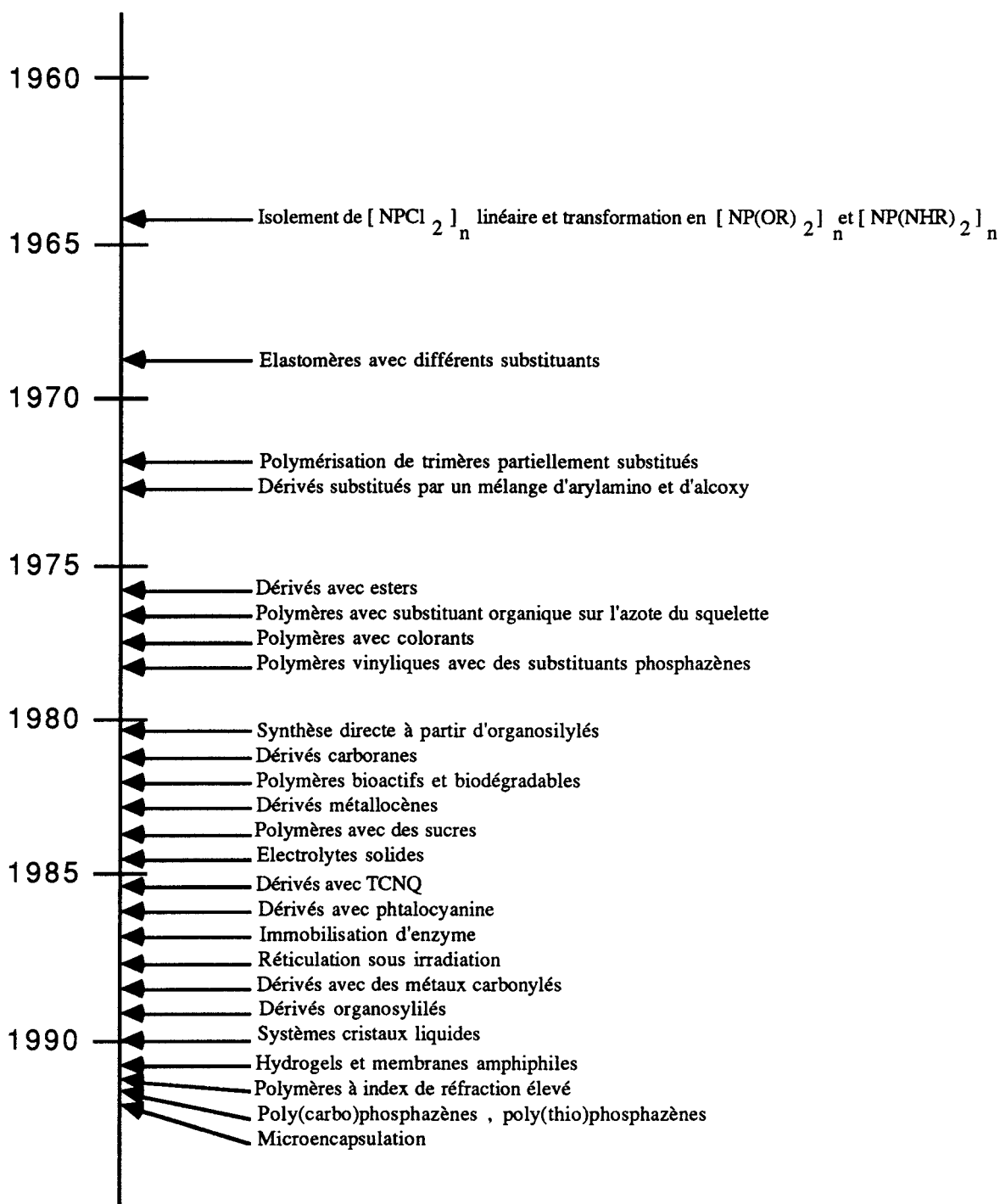


Figure 2 : développement dans le temps de la chimie des polyphosphazènes [3].

Depuis la commercialisation du premier élastomère phosphazène en 1970 par "Firestone Tire and Rubber Company", d'autres sociétés ont mis au point de nouveaux produits comme le EYPEL^R d' "Ethyl Corporation", l'ORGAFLEX^R d' "Atochem" ou le "PPZ" de "Idemitsu Petro. Chem. Co." L'augmentation incessante du nombre de publications et de brevets (figure 3) reflète bien l'importance de ce développement.

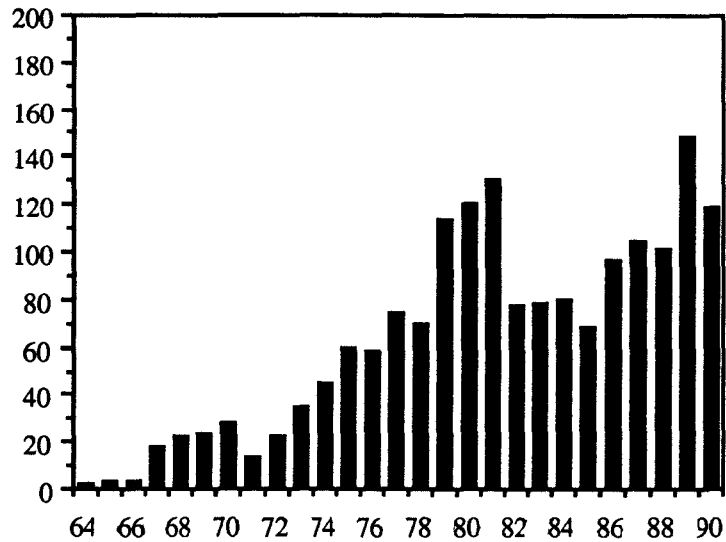


Figure 3 : Nombre de publications et de brevets concernant les polyphosphazènes [3].
(seulement pour les neuf premiers mois de 1990).

II. Synthèses et propriétés

Pratiquement toute la famille des polyphosphazènes peut être obtenue à partir d'un unique précurseur le polydi(chloro)-phosphazène (I). En effet, le remplacement des atomes de chlore dans (I) permet d'aboutir à toute une gamme de polymères selon le schéma représenté figure 4.

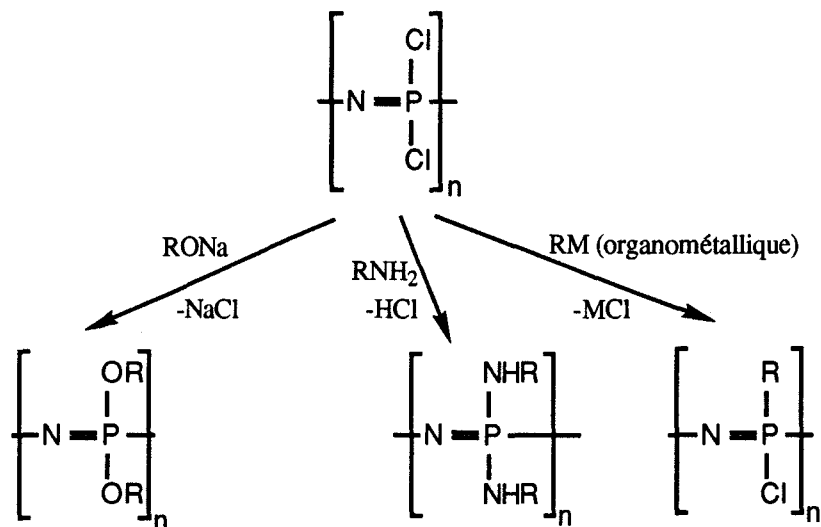
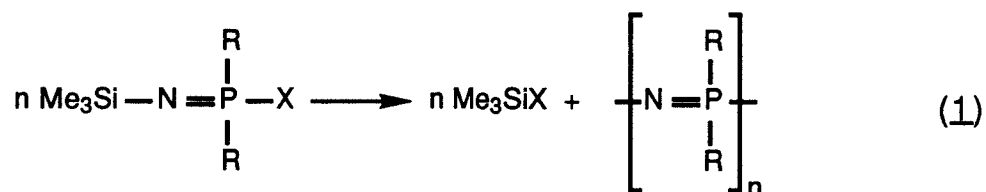


Figure 4 : Schéma des réactions du polydi(chloro)phosphazène (I).

D'autres voies d'accès aux poly(organo)phosphazènes ont cependant été étudiées :

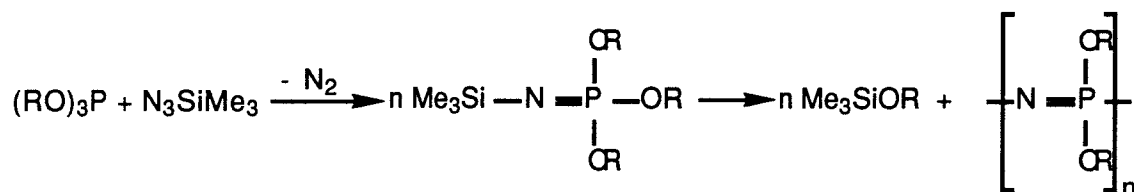
- la polymérisation d'un cyclotriphosphazène partiellement substitué [11] ,

- la polycondensation d'organosilylphosphazènes selon (1) :



Cette réaction est intéressante puisqu'elle donne accès directement aux poly(aryl) ou poly(alkyl)phosphazènes. (La substitution de $[\text{NPCl}_2]_n$ par les organométalliques s'accompagne toujours d'une dégradation de la chaîne [12]) .

- une autre polycondensation d'organosilylphosphazènes fait désormais l'objet d'une étude approfondie [85] :



Toutefois, la voie d'accès principale reste la réaction de substitution du polydi(chloro)phosphazène.

II.1 Synthèses du précurseur : le polydi(chloro)phosphazène (I)

Le polydi(chloro)phosphazène (I) peut être obtenu selon deux procédés (figure 5) :

- la polymérisation thermique de l'hexachlorocyclotriphosphazène , $[\text{NPCl}_2]_3$,
- la polycondensation du P-trichloro N-dichlorophosphorylmonophosphazène, P_2NOCl_5 .

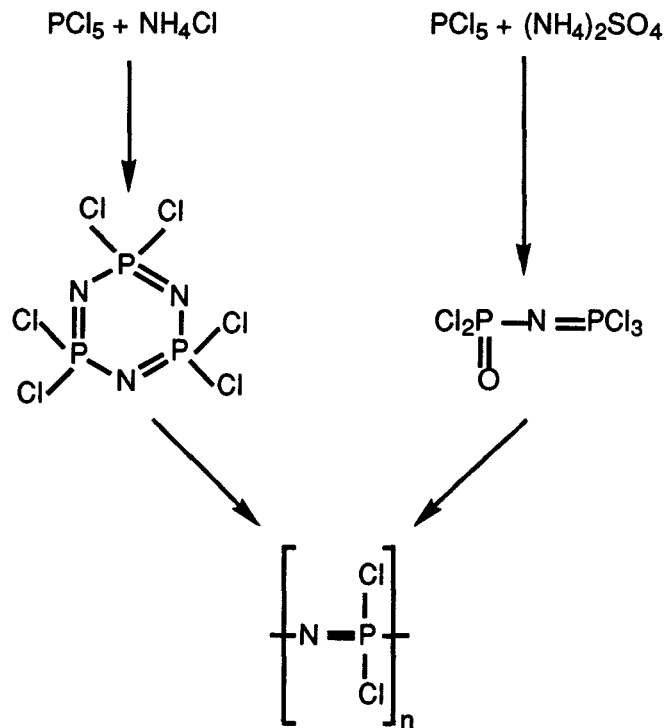


Figure 5 : Principales voies d'accès au polydi(chloro)phosphazène (I)

a) *Polymérisation thermique de $[\text{NPCl}_2]_3$*

Cette voie, qui est la plus étudiée [5,8], est à l'origine de la chimie des polyphosphazènes.

- Synthèse de $[\text{NPCl}_2]_3$

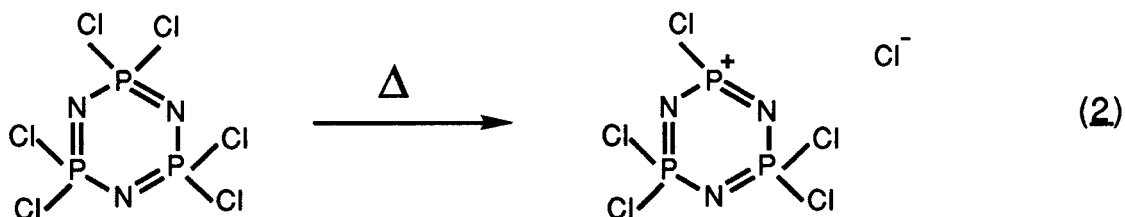
Il est obtenu par réaction du pentachlorure de phosphore sur le chlorure d'ammonium dans le tétrachloroéthane symétrique à 146°C. Selon Emsley et Udy, le meilleur rendement est obtenu en utilisant des proportions équimolaires et un temps de réaction de 4 heures [13-14]. Après une purification délicate, $[\text{NPCl}_2]_3$ se présente sous la forme d'un composé cristallin, blanc (PF=112-114°C). Il est désormais préparé à l'échelle industrielle.

- Polymérisation thermique

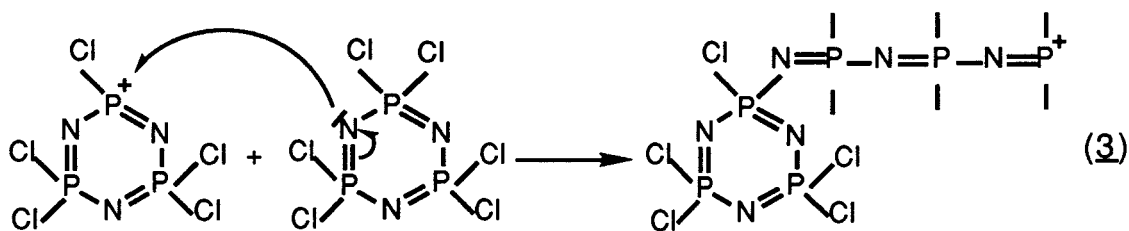
Elle se produit sous vide entre 250 et 300°C, selon la pureté du trimère. Elle est menée préférentiellement en masse avec des conversions inférieures à 75% pour éviter la formation de gels et de réticulats [15].

Le mécanisme suivant a été proposé [3,16] :

- l'étape d'initiation est l'ionisation du trimère selon (2) ,



- l'étape suivante consiste en l'attaque de l'ion phosphazonium formé par l'azote d'un autre cycle selon (3) ,



- la croissance des chaînes est ensuite très rapide.

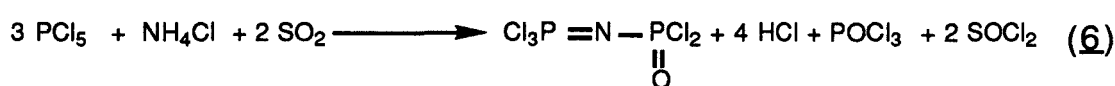
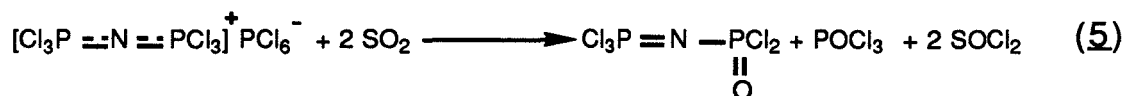
Cette voie de synthèse est utilisée à l'échelle industrielle par la société Ethyl Corporation (Etats-Unis).

b) Polycondensation de P_2NOCl_5

Cette autre voie de synthèse est plus récente. Elle a été découverte dans les années 80 par De Jaeger et Coll. [17] et a fait l'objet depuis de nombreuses études au laboratoire [18-19].

- Synthèse du monomère

L'étude menée par Desprez [18] a permis de déterminer la voie d'accès au P_2NOCl_5 la plus intéressante. Il s'agit de la réaction de PCl_5 avec NH_4Cl en présence de SO_2 [20] selon le schéma réactionnel suivant ((4) , (5) et (6)) :



La réaction (4) s'effectue tout d'abord avec des proportions stoechiométriques en PCl_5 et NH_4Cl pendant deux heures au reflux. Le $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ainsi formé est insoluble dans POCl_3 . Le milieu est ensuite refroidi à 10°C et le SO_2 introduit en excès de 10 % en maintenant la température en dessous de 15°C (5). En fin de réaction le milieu est totalement liquide et incolore.

Le monomère est isolé après élimination des produits volatils par passages dans un évaporateur à film mince puis purifié par distillation (bouilleur à 118°C , vide 0,35 Torr).

P_2NOCl_5 est un solide cristallin blanc (PF = 34°C et PE = 270°C). Il est préparé à l'échelle pilote par la société ATOCHEM.

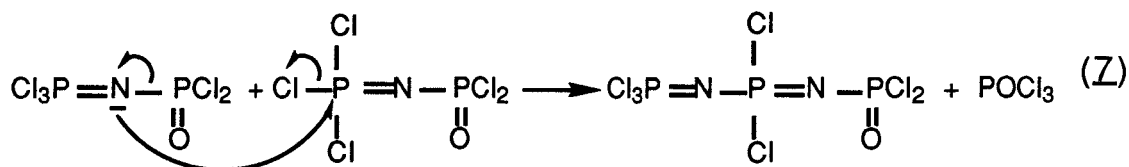
- Polycondensation

La réaction de polycondensation de P_2NOCl_5 se fait en deux étapes :

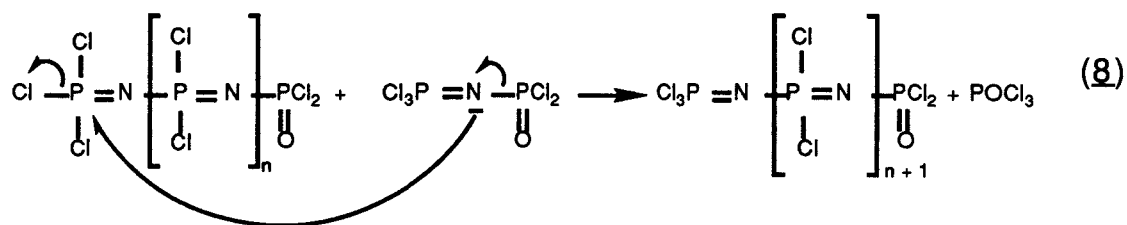
- tout d'abord, en masse, entre 240 et 280°C ;
- puis en solution dans du trichlorobenzène , dès cessation du dégagement de POCl_3 .

Une étude RMN du ^{31}P de cette réaction a permis de proposer le mécanisme suivant [19, 21] :

- dans un premier temps, attaque nucléophile du phosphore de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-$ dans P_2NOCl_5 par l'azote d'un autre monomère selon (Z)



- cette réaction est lente par rapport à la suivante qui concerne l'attaque du dimère puis des oligomères supérieurs par le monomère selon (8)



Les oligomères réagissant ensuite entre eux, il a été montré que ce mécanisme est intermédiaire entre une croissance des chaînes de types pas à pas et aléatoire.

Cette voie de synthèse est utilisée à l'échelle pilote depuis 1989 par la société ATOCHEM.

II.2. Synthèses et propriétés des poly(organo)phosphazènes

a) Synthèses

Comme nous l'avons dit plus haut, l'ensemble des poly(organo)phosphazènes peut être obtenu par remplacement des atomes de chlore dans $[\text{N}(\text{PCl}_2)]_n$ par des groupements organiques (figure 4).

Le polydi(chloro)phosphazène réagit en effet rapidement et complètement avec des nucléophiles comme les alcoolates de sodium (RONa) pour donner des poly(alcoxy)phosphazènes $([\text{NP}(\text{OR})_2]_n)$. Une large gamme de groupements alcoxy ou aryloxy peuvent ainsi être introduits : trifluoroéthoxy (1), éthoxy (2) ou phenoxy (3), ... (figure 6). L'une des limitations de ce procédé est la capacité de certains groupements latéraux à ralentir la substitution des atomes de chlore voisins pour des raisons d'encombrement stérique ce qui nécessite l'emploi de conditions plus sévères (ex : température élevée) [3].

De même, la réaction de (I) avec des amines (exemple : méthylamine, phénylamine) conduit à des poly(amino)phosphazènes ((4) et (5) figure 6) [3]. Dans ce cas aussi, l'encombrement stérique empêche parfois une substitution totale.

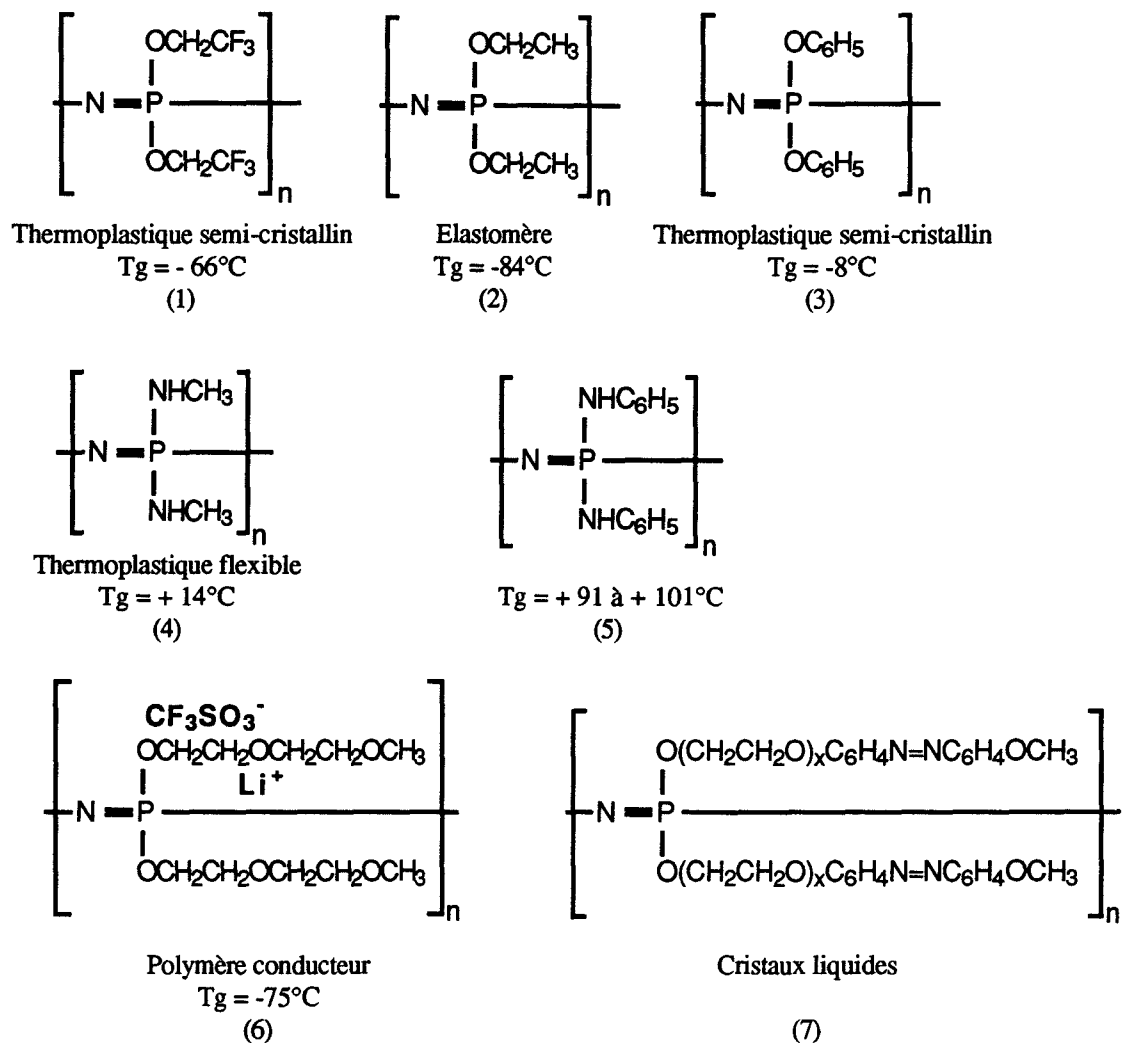


Figure 6 : Quelques poly(organo)phosphazènes

De plus, il est possible d'introduire deux (ou plus) groupements différents, soit simultanément, soit successivement (figure Z). (Ceci est plus particulièrement réalisé dans le cas où l'encombrement stérique d'un groupement ne lui permet pas de substituer tous les chlores).

Remarque :

La réaction de nucléophiles organométalliques, comme des réactifs de Grignard ou des organolithiés, avec (I) est en général plus difficile [22-23] et s'accompagne de réactions de coupure des liaisons du squelette [12].

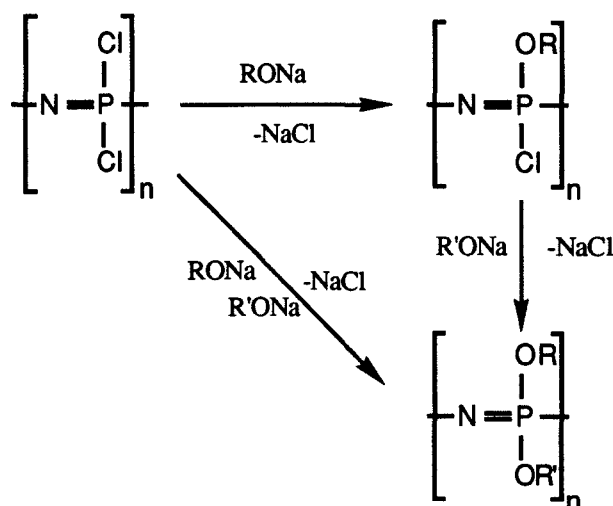


Figure 7 : Schéma de substitution par deux groupements différents.

b) Propriétés

La caractéristique remarquable de ce type de synthèse est qu'à partir d'un seul précurseur (I), on peut obtenir toute une série de polymères possédant des propriétés très diverses (figure 8).

Celles-ci sont en effet liées à la nature des substituants choisis.

Ainsi, on trouve des polyphosphazènes hydrophobes ou hydrosolubles, isolants électriques ou conducteurs, photodégradables ou photorésistants, résistants aux solvants ou pas, biocompatibles, actifs biologiquement, ... On recense actuellement plus de 300 polyphosphazènes différents [24].

Une propriété est cependant commune à toute cette famille : la flexibilité de la chaîne. Les substituants peu encombrants (ex figure 6 : alcoxy (1) (2)) conduisent à des températures de transition vitreuse (Tg) faibles (-60 à -100°C) alors que les groupements aromatiques (3) rigidifient la structure (Tg de -30°C à 0°C), et que certaines interactions (substituants aminés) font que certains polymères présentent des Tg allant de + 20°C (4) (5) à + 100°C.

Une autre caractéristique commune à tous ces polymères est leur comportement au feu [25]. Ils ont un indice d'oxygène élevé et brûlent en dégageant des fumées peu toxiques et non corrosives.

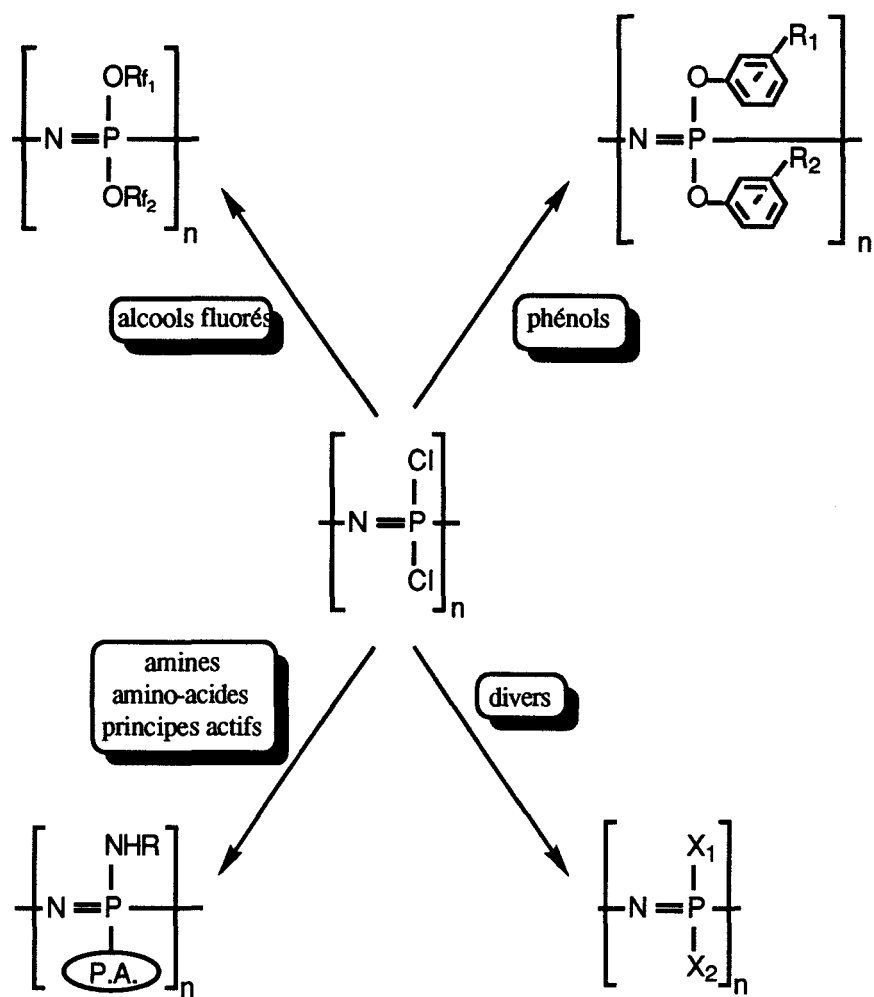


Figure 8 : Le polydi(chloro)phosphazène précurseur des poly(organo)phosphazènes

D'une façon générale, les polyphosphazènes peuvent être classés en 5 catégories [3, 19, 26] :

-1. les élastomères caoutchoutiques et les thermoplastiques semi-cristallins que sont en général les homopolymères poly(alcoxy) ou (aryloxy) ou (amino) phosphazènes (figure 6) (tableau 1). Ils trouvent des applications en tant que joints, membranes, mousses élastomères, conducteurs dans des batteries [28] ...

-2. les polyphosphazènes biocompatibles ou bioactifs (généralement des polyphosphazènes aminés) qui peuvent être :

- . insolubles dans l'eau et inertes biologiquement pour la fabrication des prothèses ,

- . insolubles dans l'eau mais possédant en surface des groupes biologiquement actifs [29-31] pour des compatibilités biologiques particulières ,

- . solubles dans l'eau et biodégradables [32-33] pour des utilisations en tant que matrices dans le cas d'implants [34],

- . solubles dans l'eau et portant des groupes actifs, permettant ainsi leur libération contrôlée [35-36] ,

- . amphiphiles opérant comme des membranes. Ce sont généralement des gels polymères qui se gonflent dans l'eau et peuvent alors libérer des principes actifs [37-38].

-3. les membranes (films et fibres) que sont principalement les poly(fluoroalcoxy)phosphazènes et certains poly(aryloxy) phosphazènes [39-41] ,

-4. les polyphosphazènes comportant des métaux de transition, soit coordonnés à l'atome d'azote de la chaîne [42], ou fixés directement au phosphore de la chaîne [45-46] ou encore liés au phosphore par l'intermédiaire d'un espaceur organique [43-44]. Ils sont utilisés comme conducteurs, comme catalyseurs, ...

-5. la dernière catégorie regroupe les polyphosphazènes présentant des propriétés de cristaux liquides [47-48] , les polycarbophosphazènes , les polythiophosphazènes [49-50], les réseaux de cycles phosphazènes [51] et les céramiques dérivant de phosphazènes [52].

Polymères	T _g (°C)	T _f (°C)	Forme physique à 25°C	Solvants
<i>Poly(alcoxy) et (aryloxy)phosphazènes</i>				
[NP(OMe) ₂] _n	-76		élastomère	méthanol
[NP(OEt) ₂] _n	-84		élastomère	alcools
[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] _n	-66	242	thermoplastique orientable flexible	acétone, THF
[NP(OCH ₂ C ₂ F ₅) ₂] _n	-25		thermoplastique flexible	CF ₃ COOEt
[NP(OCH ₂ CF ₂ H) ₂] _n			thermoplastique flexible	THF
[NP(OCH ₂ C ₃ F ₇) ₂] _n	-65	100	thermoplastique	fluorocarbones
[NP(OCH ₂ CF ₃)(OCH ₂ C ₃ F ₇)] _n	-77		élastomère	C ₂ F ₃ Cl ₃ -acétone
[NP(OCH ₂ C ₂ F ₅)(OCH ₂ C ₃ F ₇)] _n			thermoplastique flexible	
[NP(OCH ₂ (CF ₂) ₆ CF ₃) ₂] _n	-40			
[NP(OCH ₂ CF ₂ CF ₂ H)(OCH ₂ C ₆ F ₁₂ H)] _n	-60		élastomère	C ₂ F ₃ Cl ₃ -acétone
[NP(OC ₆ H ₅) ₂] _n	-8	390	thermoplastique formant des films	benzène
[NP(OC ₆ H ₄ F-p) ₂] _n	-14		thermoplastique formant des films	THF
[NP(OC ₆ H ₄ Cl-p) ₂] _n	4	365	thermoplastique formant des films	THF
[NP(OC ₆ H ₄ Cl-m) ₂] _n	-24	370	thermoplastique formant des films	THF, CHCl ₃
[NP(OC ₆ H ₄ Me-p) ₂] _n	0,3	340	thermoplastique formant des films	THF, CHCl ₃
[NP(OC ₆ H ₄ Me-m) ₂] _n	-25	348	thermoplastique formant des films	THF, CHCl ₃
[NP(OC ₆ H ₄ CF ₃ -m) ₂] _n	-35	330	thermoplastique	THF
[NP(OC ₆ H ₄ Et-p) ₂] _n	-18		thermoplastique	
[NP(OC ₆ H ₄ C ₆ H ₅)(OCH ₂ CF ₃)] _n	22	187		THF, DMSO
<i>Poly(amino)phosphazènes</i>				
[NP(NHMe) ₂] _n	14	140	thermoplastique flexible	eau
[NP(NHEt) ₂] _n	30		thermoplastique	acide dilué
[NP(NHPr) ₂] _n			thermoplastique flexible	CF ₃ CH ₂ OH
[NP(NHBu) ₂] _n			thermoplastique flexible	CF ₃ CH ₂ OH
[NP(NHMe) ₂] _n	-4		thermoplastique flexible	acide dilué
[NP(NC ₅ H ₁₀) ₂] _n	19		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NHEt ₂)(Cl)] _n			élastomère	benzène
[NP(NEt ₂)(NH ₂)] _n			verre	THF
[NP(NEt ₂)(NHMe)] _n	-106		thermoplastique flexible	THF
[NP(NEt ₂)(NHEt)] _n	-100		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NEt ₂)(NHPr)] _n	< -120		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NEt ₂)(NHBu)] _n	< -120		thermoplastique flexible	benzène
[NP(NHC ₆ H ₅) ₂] _n	91-101		verre	benzène
[NP(NHC ₆ H ₄ F-p) ₂] _n			verre	benzène, THF
[NP(NHC ₆ H ₄ F-m) ₂] _n	80		verre	benzène, THF
[NP(NHC ₆ H ₄ Cl-p) ₂] _n	85		verre	THF
[NP(NHC ₆ H ₄ Cl-m) ₂] _n	80		verre	acétone
[NP(NHC ₆ H ₄ Me-p) ₂] _n	97		verre	benzène-THF
[NP(NHC ₆ H ₄ Me-m) ₂] _n	76		verre	benzène-THF
[NP(NHC ₆ H ₄ Et-p) ₂] _n	88		verre	benzène-THF
[NP(NHC ₆ H ₄ Et-m) ₂] _n	61		verre	THF
[NP(NHC ₆ H ₄ Bu-p) ₂] _n	53		verre	benzène-THF
[NP(NHC ₆ H ₄ OMe-p) ₂] _n	92		verre	benzène-THF

T_g : Température de transition vitreuseT_m : Température de fusion microcristallineTableau 1 : T_g et aspects physiques de divers poly(organo)phosphazènes [27].

Les propriétés si variées des polyphosphazènes, principalement le comportement au feu et les implications médicales, ont naturellement attiré l'attention générale. Il est alors devenu intéressant, afin d'élargir encore le champ d'application de ces polymères, de les fonctionnaliser pour pouvoir par exemple les fixer à d'autres molécules. Les deux domaines principalement visés sont : d'une part le domaine biomédical, pour la fixation de principes actifs (c'est le cas de la plupart des exemples donnés en référence au point 2 ci-dessus), et d'autre part celui des nouveaux matériaux.

C'est ainsi que ces dernières années, de nombreux travaux ont porté sur la fonctionnalisation des polyphosphazènes.

II. La fonctionnalisation de polyphosphazènes

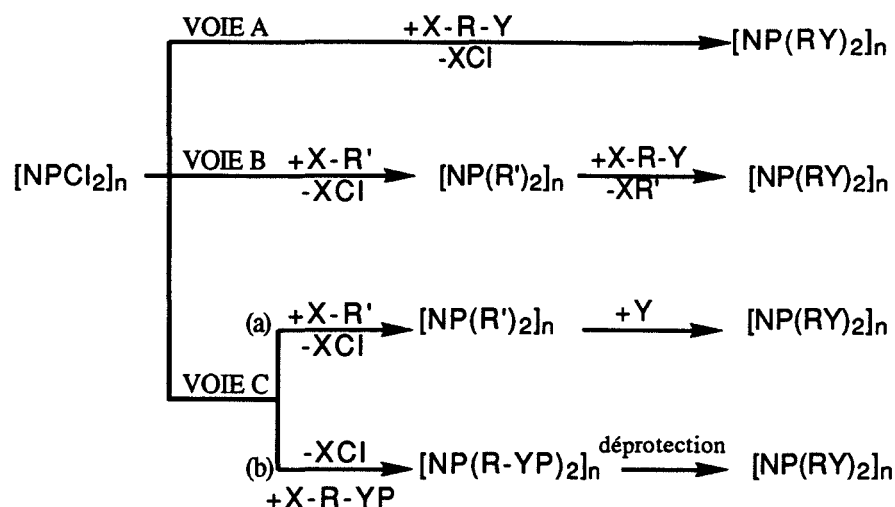
L'introduction de fonctions chimiques a toujours fait l'objet, en chimie macromoléculaire, de travaux importants [53]. En effet, elle permet d'obtenir des produits nouveaux ayant des propriétés physiques et chimiques particulières. Il s'agit généralement d'amener une réactivité chimique vis à vis d'autres molécules ou bien d'améliorer la compatibilité (en mélange) avec d'autres produits.

La fonctionnalisation de polyphosphazènes est elle aussi intéressante [54]. Elle peut en principe être réalisée selon trois voies principales. Le schéma de la figure 9 [55] les présente de façon générale. Nous verrons à la fin que ces fonctionnalisations peuvent aussi n'être que partielles.

En règle générale, on ne discutera que de l'introduction d'une seule fonction. Le raisonnement peut naturellement aussi être étendu à plusieurs fonctions.

Les trois voies de synthèse de poly(organo)phosphazènes fonctionnalisés (figure 9) se classent en fait en deux catégories :

- la voie directe (voie A),
- les voies indirectes (voies B et C).



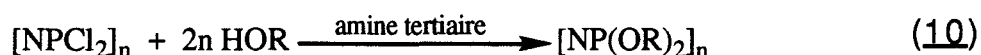
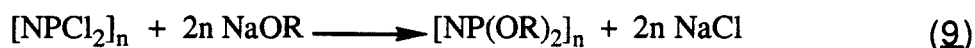
X et Y sont des fonctions réactives
P est une protection de la fonction Y

Figure 9 : Schéma représentant les différentes méthodes de fonctionnalisation des polyphosphazènes.

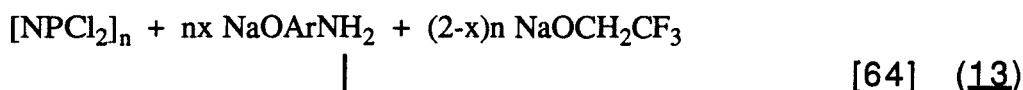
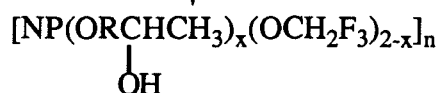
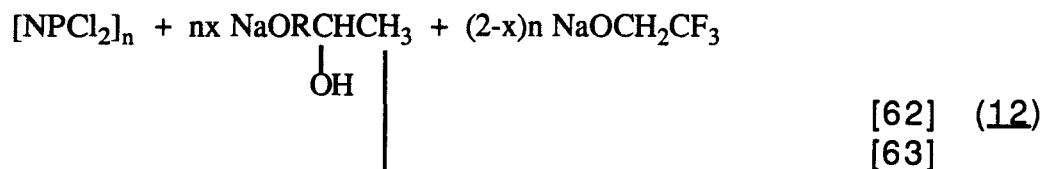
III.1. La voie directe

La voie A est en effet une méthode "directe" puisqu'elle permet d'obtenir directement le polymère fonctionnalisé à partir du polydi(chloro)phosphazène. Les atomes de chlore sont en fait substitués par un réactif di(ou multi)fonctionnel dont au moins une des fonctions est capable de réagir avec eux (X). La seconde (Y) (ou les autres), restant inchangée, sera la (ou les) fonction portée par le polymère.

Ce procédé a déjà fait l'objet de diverses études utilisant les méthodes classiques de substitution, soit par les alcoolates (9), soit par les alcools en présence d'amines tertiaires (10) qui sont désormais maîtrisées dans le cas de réactifs monofonctionnels (RX avec par exemple X = OH). [3][7-9][56-60].



De nombreux travaux concernent en effet la réaction de molécules difonctionnelles X-R-Y où X est une fonction alcool primaire (souvent transformée en fonction alcoolate) et Y une autre fonction ((11) (12) (13)) .



L'utilisation de réactifs difonctionnels symétriques, X=Y (ou réactivité de X = réactivité de Y par rapport aux chlores du $[\text{NPCl}_2]_n$) implique des risques de réticulation (exemple (14)).



C'est ce qui a conduit à rechercher des méthodes de fonctionnalisation indirectes.

III.2. Les voies indirectes

Il existe différentes méthodes permettant de contourner ce problème de réticulation. L'idée commune étant toutefois qu'il ne faut plus avoir de chlores réactifs sur la chaîne lorsque l'on fonctionnalise.

La première méthode consiste à faire réagir le réactif difonctionnel envisagé sur un poly(organo)phosphazène. Cette méthode est dite méthode de transestérification : c'est la voie B (figure 9).

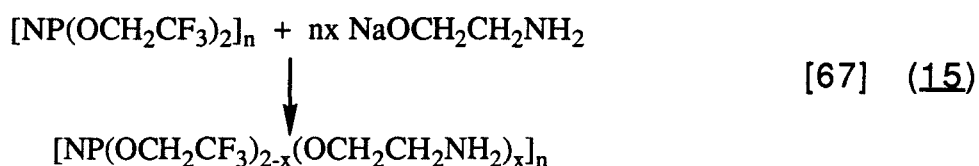
La seconde consiste, non plus à utiliser un réactif difonctionnel, mais plutôt à introduire par une voie détournée la fonction Y recherchée (voie C). Dans ce cas, il existe deux façons d'opérer :

- soit on forme d'abord un poly(organo)phosphazène qui est ensuite fonctionnalisé : c'est la voie C (a).

- soit on prépare un poly(organo)phosphazène avec un réactif difonctionnel dont une fonction a pu être protégée (non réactive vis à vis des chlores) laquelle par la suite peut être déprotégée : c'est la voie C (b).

a) La transestérification

Cette méthode a été plus particulièrement étudiée au Japon [66-69]. Les auteurs rapportent, par exemple, la réaction (15) qui se fait avec un rendement de transestérification de 97%.



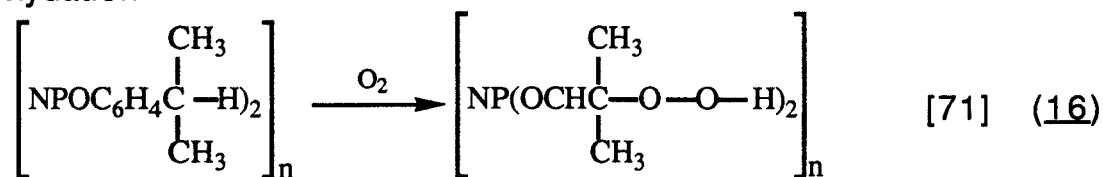
Toutefois, cette méthode n'a pas vraiment suscité un gros intérêt car elle se trouve limitée par le choix du groupement organique à transestérifier d'une part, et par celui du réactif difonctionnel utilisable d'autre part .

b) La fonctionnalisation simple de poly(organo)phosphazènes

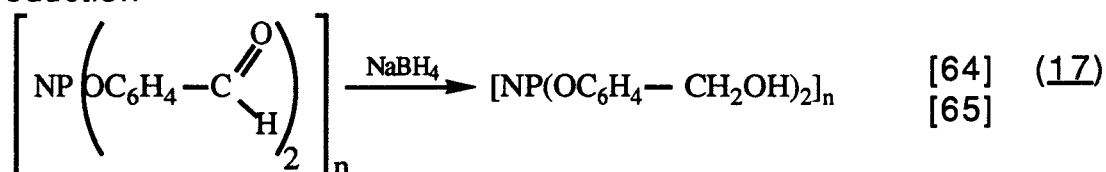
Cette méthode (voie C(a)) semble finalement la voie indirecte la plus évidente et la plus couramment étudiée. En fait, il s'agit d'une méthode analogue à celle utilisée dans le cas des polymères organiques [53][70]. En effet, beaucoup de fonctionnalisations comme la sulfonation, la nitration, la chlorométhylation,...., sont aujourd'hui exploitées pour produire des matrices polymères organiques d'intérêt industriel [55 et références s'y trouvant].

La plupart de ces réactions de fonctionnalisation sont applicables aux poly(organo)phosphazènes [36][61][64][65][71-75] à condition de choisir le substituant organique (R') adéquat ; c'est le cas par exemple pour les réactions (16) à (18) :

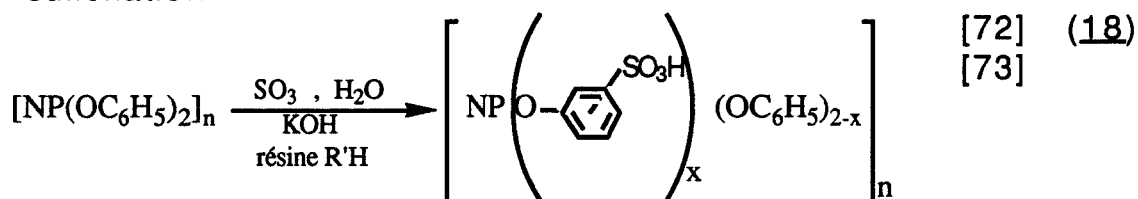
- oxydation



- réduction

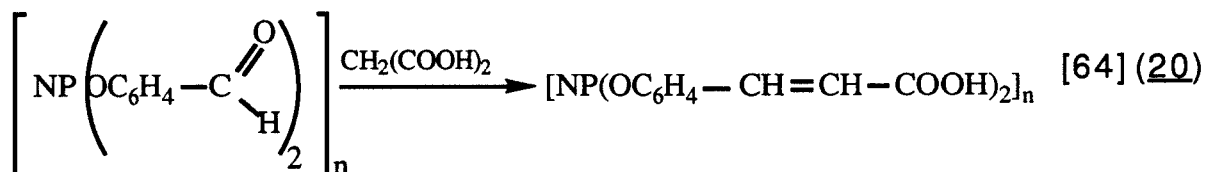
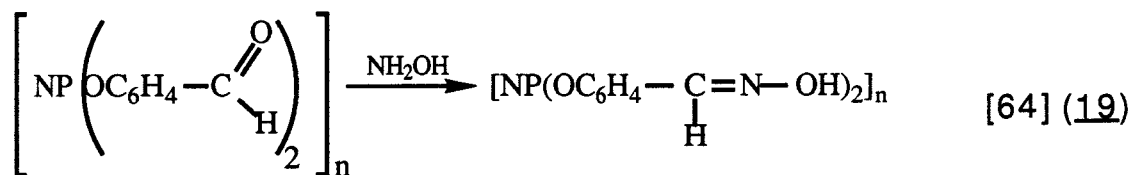


- sulfonation



Ces deux choix nécessaires (R' et Y) offrent malgré tout de larges perspectives. En effet, il est possible d'envisager par cette méthode toute une chimie des substituants (c'est à dire ne concernant pas la chaîne) qui en définitive fait tout l'intérêt, de la fonctionnalisation des polyphosphazènes.

Ainsi ce procédé a aussi permis d'effectuer, par exemple, les réactions (19) à (21) :



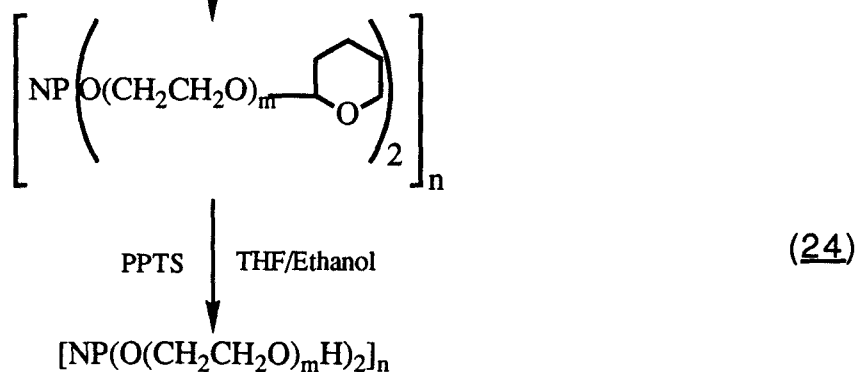
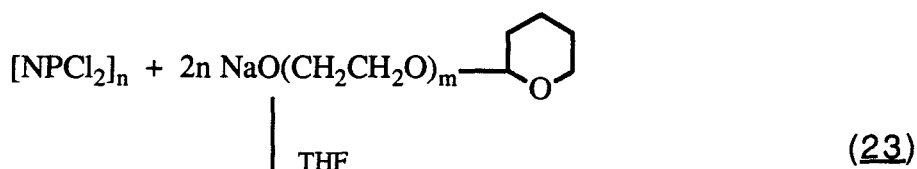
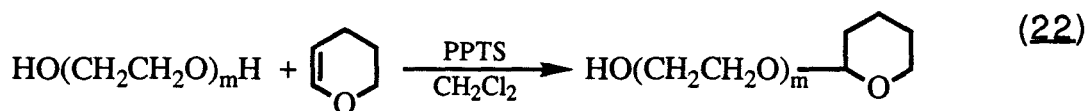
La fonctionnalisation par étapes successives permet finalement de couvrir une large gamme de produits (par exemple, le $[\text{NP}(\text{OArNH}_2)_2]_n$ de la réaction (20) a été obtenu par réduction du $[\text{NP}(\text{OArNO}_2)_2]_n$ préparé lui-même simplement par réaction de NaOArNO_2 sur (I) [61]) [71-79].

c) La fonctionnalisation par passage par un intermédiaire protégé

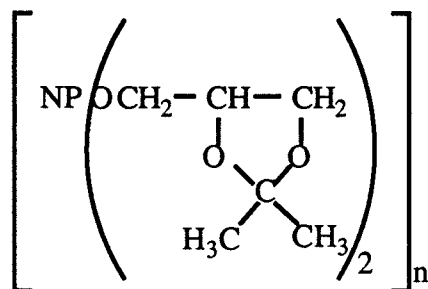
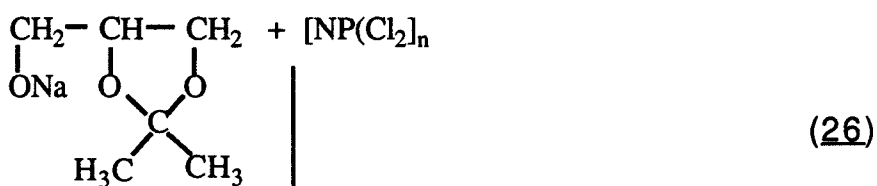
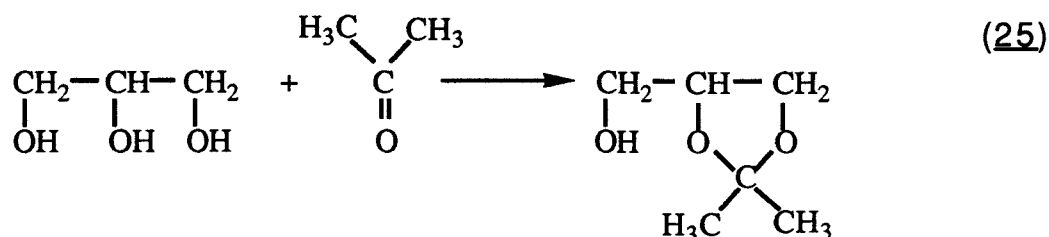
Cette méthode de synthèse (voie C (b)) s'inspire largement des acquis de la chimie organique. Le principe repose sur la protection (P) préalable de la fonction (Y) que l'on veut introduire sur le polymère. Cette fonction doit pouvoir être déprotégée dans des conditions ne modifiant pas le polymère (tout particulièrement la chaîne phosphazène, mais aussi les éventuels autres substituants).

Cette procédure a fait l'objet jusqu'à présent de quelques travaux portant principalement sur les fonctions alcools. On peut citer par exemple :

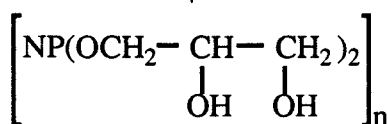
- exemple 1 [80] (avec $m=2$ ou 3) :



- exemple 2 [81] :



20% CH_3COOH

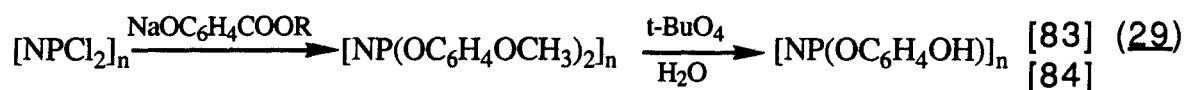
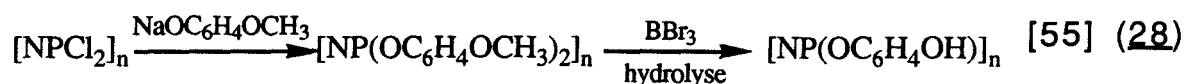


Le même procédé peut être appliqué en remplaçant le glycérol par du glucose pour donner un polyphosphazène glucosylé [82] (dans ce cas, on introduit un cosubstituant dès le départ en raison de l'encombrement stérique du glucose) .

Il existe encore certaines réactions pouvant être considérées comme à la limite des deux voies C (a) et (b). Il s'agit en fait de réactions faites sur des substituants (R') qui permettent de générer la fonction recherchée. Ce n'est pas vraiment la voie C (a) puisque l'on n'apporte pas la fonction Y mais ce n'est pas non plus

une réaction de la voie C (b) puisqu'il n'y a pas véritablement de réaction de protection (P) du réactif difonctionnel de départ.

Exemples :



Toutefois, nous les classerons plutôt dans cette dernière catégorie (voie C (b)).

L'ensemble des procédures ont été généralement décrites ici dans le cas d'homopolymères pour des raisons évidentes de simplification de méthodes déjà suffisamment complexes. Toutefois, il est nécessaire d'ajouter que toutes ces méthodes peuvent naturellement être étendues à des copolymères.

On peut, par exemple, essayer de préparer un copolymère de type $[\text{NP}(\text{RY})_x(\text{R}'')_{2-x}]_n$. Il suffit tout simplement d'ajouter une étape de synthèse au début (voies A,B ou C) ou intermédiairement (avant l'étape de fonctionnalisation) (voie C) et même dans certains cas opérer directement en mélange (voies A,B et C) il s'agira en fait de la réaction de $\text{R}''\text{X}$ avec $[\text{NPCl}_2]_n$.

Dans certains cas (voie B et C) , une deuxième étape partielle permet aussi d'aboutir au copolymère recherché dans le cas où $\text{R}'' = \text{R}'$ ou R-YP .

En définitive, il apparaît clairement que les polyphosphazènes présentent un énorme potentiel de fonctionnalisation. Etant donnée la diversité des voies pouvant être mise en oeuvre, toutes les opportunités leur semblent ouvertes. Ils pourront presque, à eux seuls, couvrir toute l'étendue des possibilités accordées aujourd'hui à l'ensemble des polymères organiques [3].

- [1] J. Schick, *Sciences et Avenir*, n° spécial hors série n° 65 ; 52.
- [2] E. Baer, *Pour la Science*, n° spécial 110, 115 (1986).
- [3] J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West ; *Inorganic Polymers* ; Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA (1992).
- [4] J. Jozefonvicz, M. Jozefonvicz ; *Sciences et Avenir*, n° spécial hors série n° 65 ; 66.
- [5] H.N. Stokes ; *Amer. Chem. J.* ; **19**, 782 (1987).
- [6] H.R. Penton ; *Inorganic and Organometallic polymers* ; **21**, 277 (1988).
- [7] H.R. Allcock, R.L. Kugel ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **87**, 4216 (1965).
- [8] H.R. Allcock ; *Phosphorus Nitrogen Compounds* ; Academic Press ; New York (1972).
- [9] H.R. Allcock, R.L. Kugel, K.J. Valan ; *Inorg. Chem.* ; **5**, 1709 (1966).
- [10] H.R. Allcock, R.L. Kugel ; *Inorg. Chem.* ; **5**, 1716 (1966).
- [11] H.R. Allcock ; *Makromol., Chem., Makromol. Sump.* ; **6**, 101 (1986).
- [12] H. Neilson, R. Hani, G.M. Scheide, W.G. Wettermark, P. Wisian-Neilson, R.R. Ford, A.K. Roy ; *Inorg. and Organometallic Polymers* ; **22**, 283 (1988).
- [13] J. Emsley, P.B. Udy ; *Inorg. Phys. Thoor.* (1970).
- [14] J. Emsley, P.B. Udy ; *J. Chem. Soc.* ; A, 3025 (1970).
- [15] G.L. Hagnauer ; *J. Macromol. Sci. Chem.* ; **A 16** (1) 385 (1981).
- [16] H.R. Allcock, R.J. Best ; *Can. J. Chem.* ; **42**, 447 (1964).
- [17] R. De Jaeger, M. Heloui, E. Puskaric ; *U.S. Patent 4 544 536* (1985).
- [18] A. Desprez ; *Thèse, Lille* (1983).
- [19] G. D'Halluin ; *Thèse, Lille* , n° d'ordre 431 (1989).
- [20] M. Becke-Goehring, E. Fluck ; *Angew. Chem. Int. Edit.* ; **6**, 28 (1962).
- [21] G. D'Halluin, R. De Jaeger, J.P. Chambrette, Ph. Potin ; *Macromolecules* ; **25** (4), 1254 (1992).
- [22] H.R. Allcock, C.T-W. Chu ; *Macromolecules* ; **12**, 551 (1979).
- [23] H.R. Allcock, D.B. Patterson, T.L. Evans ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **99**, 6085 (1977).
- [24] H.R. Allcock ; *Sci. Prog., Oxf.* ; **66**, 355 (1980).
- [25] . M. Hubin, Ph. Potin ; *Plastiques modernes et élastomères* ; 34 (1990).
 . *Pour la Science* ; **139**, 17 (1989).
 . R. Wolf, M. Sanchez ; *La recherche* ; **103**, 894 (1979).
- [26] H.R. Allcock ; *Inorganic and organometallic polymers* ; 250 (1988).

- [27] H.R. Allcock ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* ; **16**, 147 (1977).
- [28] P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P.E. Austin, H.R. Allcock ; *Polym. Mat. Sci. Eng.* ; **53**, 118 (1985).
- [29] T.X. Neenan, H.R. Allcock ; *Biomaterials* ; **3** (2) , 78 (1982).
- [30] H.R. Allcock, W.C. Hymer, P.E. Austin ; *Macromolecules* ; **16** (9), 1401 (1983).
- [31] H.R. Allcock, S. Kwon ; *Macromolecules* ; **19**, 1502 (1986).
- [32] C.T. Laurencin, H.J. Koh, T.X. Neenan, H.R. Allcock, R.S. Langer, *J. Biomed. Mat. Res.* ; **21**, 1231 (1987).
- [33] H.R. Allcock, T. J. Fuller, D.P. Mack , K. Matsumira, K.M. Smetz ; *Macromolecules* ; **10**, 824 (1977).
- [34] C. Mougin ; *DEA* ; Lille (1992).
- [35] H.R. Allcock, P.E. Austin, T.X. Neenan ; *Macromolecules* ; **15**, 689 (1982).
- [36] H.R. Allcock, T. Neenan, W.C. Kassa ; *Macromolecules* ; **15**, 693 (1982).
- [37] H.R. Allcock, M. Gebura, S. Kwon, T.X. Neenan ; *Biomat.* ; **19**, 500 (1988).
- [38] H.R. Allcock, S. Kwon, G.H. Riding, R.J. Fitzpatrick, J.L. Benett ; *Biomat.* ; **19**, 509 (1988).
- [39] J.J. Beres, N.S. Schneider, C.R. Desper, R.E. Singler ; *Macromolecules* ; **12**, 566 (1979).
- [40] H.R. Allcock, M.N. Mang, A.A. Dembeck, K.J. Wynne ; *Macromolecules* ; **22**, 4179 (1989).
- [41] M. Kojima, J.H. Magill ; *Makromol. Chem.* ; **186**, 649 (1985).
M. Kojima, J.H. Magill ; *Polymer* ; **26**, 1971 (1985).
- [42] H.R. Allcock, R.W. Allen, J.P. O'Brien ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **99**, 3984 (1977).
- [43] H.R. Allcock, I. Manners, M.N. Mang, M. Pauwez ; *Inorg. Chem.* ; **29**, 522 (1990).
- [44] H.R. Allcock, T.J. Fuller, T.L. Evans ; *Macromolecules* ; **13**, 1325 (1980).
- [45] H.R. Allcock, P.P. Greiger, L.J. Wagner, M.Y. Bernheim ; *Inorg. Chem.* ; **21**, 716 (1981).
- [46] H.R. Allcock, L.J. Wagner, M.L. Levin ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **105**, 1321 (1983).
- [47] J.J. Beres, N.S. Schneider, C.R. Desper, R.E. Singler ; *Macromolecules* ; **12**, 566 (1979).
- [48] H.R. Allcock , C. Kim ; *Macromolecules* ; **22**, 2596 (1989).
- [49] . I. Manners, G. Renner, O. Nuyken, H.R. Allcock ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **111**, 5478 (1989).
. I. Manners; XII^e Congrès International du Phosphore; Toulouse (1992).

- [50] J.A. Dodge, I. Manners, H.R. Allcock, G. Renner, O. Nuyken ; J. Am. Chem. Soc. ; **112**, 1268 (1990).
- [51] R.G. Rice et Coll. ; Fr. Patent 1 450 474 (1966).
- [52] H.R. Allcock, G.S. Mc. Donnell, G.H. Riding, I. Manners ; in Press.
- [53] D.C. Sherrington, P. Hodge; "Syntheses and separations using fonctionnal polymers"; J. Wiley; New York (1988).
- [54] M. Gleria; Chem. Ind. (Milan), suppl. to the n°11; **70**, 15 (1988).
- [55] A. Medici, G.Fantin, P. Pedrini, M. Gleria, F. Minto ; Macromolecules ; in Press.
- [56] W.L. Hergenrother , A.F.Halassa ; U.S. Patent 4 247 680 (1981).
- [57] H. M. Li , E.D. Hornbaker. ; U.S. Patent 4 264 531 (1981).
- [58] R.G. Rice , Faurote , Geib. ; U.S. Patent 3 313 774 (1967).
- [59] W.L. Hergenrother , A. F. Halassa. ; U.S. Patent 4 179 553 (1979).
- [60] W.L. Hergenrother; Eur. Patent Appl. 9 640 (1980).
- [61] H.R Allcock, P.E. Austin; Macromolecules; **14**, 1616 (1981).
- [62] Reynard, Rose; U.S. Patent ; 3 948 820 (1976).
- [63] Reynard, Gerber; U.S. Patent ; 4 006 125 (1977).
- [64] . M. Gleria, S. Lora, F. Minto, L. Busilini, G. Paolucci ; Chim. Ind. (Milan); **63**, 719 (1981) .
. Reynard, Rose; U.S. Patent; 3 844 983 (1974).
- [65] K. Inowe, H. Nitta, T. Tanigaki; Makromol. Chem. Rapid. Commun; **11**, 467 (1990).
- [66] T. Matsuki, N. Saiki; Chem. Abst.; **109**, 193 831 x (1988).
- [67] T. Matsuki, N. Saiki; Chem. Abst.; **109**, 74 190 c (1988).
- [68] T. Matsuki, N. Saiki; Chem. Abst.; **109**, 171 151 y (1988).
- [69] T. Matsuki, N. Saiki; Chem. Abst.; **109**, 171 153 a (1988).
- [70] K. Takemoto, Y. Inaki, R.M. Ottembrite; "fonctionnal monomers and polymers. Procedures, synthesis, applications"; Marcel Dekker; New york (1977).
- [71] M. Gleria, A. Bolognesi, W. Porzio, M. Catellani, S. Destri; G. Audisio; Macromolecules; **20** (3), 469 (1987).
- [72] E. Montoneri, M. Gleria, G. Ricca, G. Pappalardo; Makromolec. Chem.; **190**, 191 (1989).
- [73] E. Montoneri, M. Gleria, G. Ricca, G. Pappalardo; J. Macromol. Sci. Chem.; **A26** (4), 645 (1989).
- [74] H.R. Allock, P.E. Austin, T.F. Rabowsky; Macromolecules; **14**, 1622 (1981).
- [75] H.R. Allcock, W.C. Hymer, P.E. Austin ; Macromolecules; **16**, 1401 (1983).
- [76] P. Wisian-Neilson, L.M. Huang; Polym. Prep. (A.C.S. Div. Polym. Chem.); **31** (2), 428 (1990).
- [77] R. Neilson, P. Wisian-Neilson; Chem. Rev.; **88**, 541 (1988).

- [78] P. Wisian-Neilson, R.R. Ford; *Macromolecules*; **22**, 72 (1989).
- [79] T.L. Evans, T.J. Fuller, H.R. Allcock; *J. Am. Chem. Soc.*; **101**, 242 (1979).
- [80] H.R. Allcock, C. Kim; *Macromolecules*; **24**, 2846 (1991).
- [81] H.R. Allcock, S. Kwon; *Macromolecules*; **21** 1980 (1988).
- [82] H.R. Allcock, S.R. Pucher; *Macromolecules*; **24**, 23 (1991).
- [83] H.R. Allcock, S. Kwon; *Macromolecules*; **22**, 75 (1989).
- [84] S. Cohen, M.C. Bano, K.B. Visscher, M. Chow, H.R. Allcock, R. Langer; *J. Amer. Chem. Soc.*; **112**, 7832 (1990).
- [85] . K. Matyjaszewski , R. Montague , J. Dauth , O. Nuyken ; *J. Polym. Sc. , part A : Polym. Chem. ; 30 , 813 (1992).*
. K. Matyjaszewski , M. Cypryk , J. Dauth , R. Montague , M. White ; *Makromol. Chem. , Macromol. Symp. ; 54/55 , 13 (1992).*
. K. Matyjaszewski ; *J. Organometal. Polym. ; 2 (1), 5 (1992).*
. R. Montague , K. Matyjaszewski ; *J. Am. Chem. Soc.*; **112**, 6721 (1990).
. K. Matyjaszewski , J. Dauth , R. Montague , C. Reddick , M. White ; *Am. Chem. Soc. , Polym. Preprints ; 32 (1), 305 (1991).*

INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans l'avant propos , l'obtention de poly(organo)phosphazènes fonctionnalisés est donc devenue l'un des principaux axes de recherche dans le domaine des polyphosphazènes.

Il s'agit de synthétiser des polymères aux propriétés particulières , souvent capables de réagir avec d'autre molécules , et ainsi de former de nouveaux produits .

Si le domaine biomédical en est l'un des domaines phares (en raison de l'inertie biologique de la chaîne phosphazène et de la compatibilité , voire même de l'activité , biologique que l'on peut apporter avec les divers types de groupements fixés au phosphore), il reste par ailleurs un vaste champ d'exploration reposant sur une caractéristique principale de ces polymères : leur résistance au feu et, lorsqu'ils brûlent , le peu de fumées non toxiques et non corrosives qu'ils dégagent .

Cette propriété particulièrement intéressante en font des produits de choix pour améliorer la tenue au feu des polymères organiques existants et pour créer de nouveaux matériaux ignifuges. Ce projet ambitieux est tout à fait réalisable grâce à la très grande diversité de propriétés qu'ils peuvent avoir en fonction des substituants introduits .

La fonctionnalisation des polyphosphazènes est donc le moyen de concrétiser ces objectifs . En effet , l'introduction de fonctions sur la chaîne permet de former des macromolécules pouvant aboutir à des matériaux par elles-mêmes , ou bien se mélanger à ceux existant .

L'une des fonctions les plus intéressantes est la fonction alcool , plus spécialement la fonction alcool primaire plus réactive.

Cette fonction peut en effet , non seulement apporter à elle-seule des propriétés remarquables (par exemple : un taux relativement faible de OH , fixé à un produit insoluble dans l'eau , peut le rendre hydrosoluble) , mais encore une réactivité importante : pratiquement toutes les réactions organiques communément offertes aux alcools sont alors envisageables avec le polymère fonctionnalisé (ex : réaction avec une fonction isocyanate) .

L'objectif de ce travail était l'obtention d'un poly(alcoxy)phosphazène fonctionnalisé par des fonctions alcools primaires sur un groupement alcoxy- le plus court possible et porteur d'une seule de ces fonctions . Ce polymère devait en effet présenter la température de transition vitreuse la plus basse possible (d'où un substituant de type alcoxy) , ne pas contenir d'halogènes (pour des raisons de réglementation des produits retardateurs de flamme) et par la suite pouvoir facilement réticuler avec des agents de réticulation courants (ex : diisocyanates , diamines ...) en laissant le minimum de fonctions alcools libres (d'où une seule fonction alcool par substituant) .

Nous avons donc choisi de préparer le poly(hydroxyéthoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazène , $[NP(OCH_2CH_2OH)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$.

Jusqu'à présent , peu de travaux de ce type ont été réalisés . Des polymères fonctionnalisés par des fonctions alcools secondaires ont été cités [1] (cf avant propos (12)) , de même que d'autres polyphosphazènes substitués par des groupements porteurs de plusieurs fonctions alcools primaires et secondaires (glycérol [2] , glucose [3]) (cf avant propos (26)(27)) . Le seul polyphosphazène véritablement fonctionnalisé par une fonction similaire à celle recherchée est celui préparé par Allcock et Coll. [4] , le $[NP(O(CH_2CH_2O)_mH)_2]_n$ (m = 2 ou 3) , qu'il obtient selon la voie C (b) de la figure 9 de l'avant propos (réactions (21) (22)) .

Pour atteindre notre objectif , nous avons dû mettre en oeuvre les diverses voies de fonctionnalisation décrites dans l'avant propos (figure 9) , et pour celà différents homopolymères et copolymères de référence (qui serviront par la suite aussi de produits de départ) ont dus être préparés . Ces préparations et les caractèrisations correspondantes font l'objet du chapitre 1 .

Nous avons ensuite commencé par explorer la voie d'accès directe (voie A , figure 9) au polymère fonctionnalisé par réaction du réactif difonctionnel (HOROH) , soit en présence d'une amine tertiaire , soit après formation d'un alcoolate (chapitre 2).

Les résultats obtenus ne s'étant pas avérés concluants , nous avons dû alors nous tourner vers les voies indirectes : tout d'abord la voie B (figure 9) , qui concerne la transestèrification d'un poly(alcoxy)phosphazène (chapitre 3) , puis vers la voie C (b) , qui repose sur la modification chimique du groupement méthoxyéthoxy-fixé sur la chaîne .(C'est cette voie qui justifie l'utilisation du cosubstituant méthoxéthoxy-) (chapitre 4) . Cette méthode peut être étendue à d'autres composés . Finalement nous testerons d'autres réactifs devant eux-aussi théoriquement modifier le groupement $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (chapitre 5) .

Remarque : Les produits préparés sont numérotés dans leur ordre d'apparition dans le texte . Une annexe rassemble leurs numéros , noms et symbolisation .

- [1] . Reynard , Rose ; U.S. Patent 3 948 820 (1976).
 . Reynard , Gerber ; U.S. Patent 4 006 125 (1977).
- [2] H.R. Allcock , S. Kwon ; *Macromolecules* ; **21** , 1980 (1988).
- [3] H.R. Allcock , S. R. Pucher ; *Macromolecules* ; **22** , 75 (1989).
- [4] H.R. Allcock , C. Kim ; *Macromolecules* ; **24** , 2846 (1991).

CHAPITRE 1

*SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS
DES POLYMERES DE RÉFÉRENCES*

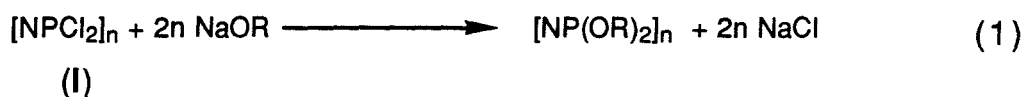
Ce travail a nécessité la préparation de divers poly(alcoxy)phosphazènes selon les méthodes classiques de synthèse employées pour ce type de polymère .

Dans ce chapitre , nous allons donc décrire les synthèses et les caractérisations des homopolymères et des copolymères qui serviront par la suite à la fois de références et de produits de départ pour différentes manipulations .

A. LES HOMOPOLYMERES

I. Synthèse

Les homopolymères de type "alcoxyphosphazène" ($[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$) sont généralement obtenus en substituant les atomes de chlore du polydi(chloro)phosphazène ($[\text{NPCl}_2]_n$) (I) par des groupements alcoxy- par réaction des alcoolates correspondants selon (1) [1,2,3].



L'alcoolate de sodium est préparé préalablement par réaction de l'alcool (ROH) sur le sodium ou son hydrure.

I.1. Partie expérimentale générale

Le montage utilisé est représenté figure 1 .

A l'alcool en solution dans du tétrahydrofurane, on ajoute le sodium par fractions à température ambiante. (Dans certains cas, l'alcoolate est formé par ajout au goutte à goutte de l'alcool sur de l'hydrure de sodium en suspension dans du tétrahydrofurane.) Le milieu est ensuite porté au reflux (66°C) jusqu'à disparition totale du sodium.

Le mélange est ensuite ramené à la température ambiante et la solution de polydi(chloro)phosphazène (I) dans le tétrahydrofurane (10% en masse) est ajoutée à l'alcoolate au goutte à goutte. Dès la fin de l'ajout, l'ensemble est chauffé au reflux pendant 24 heures.

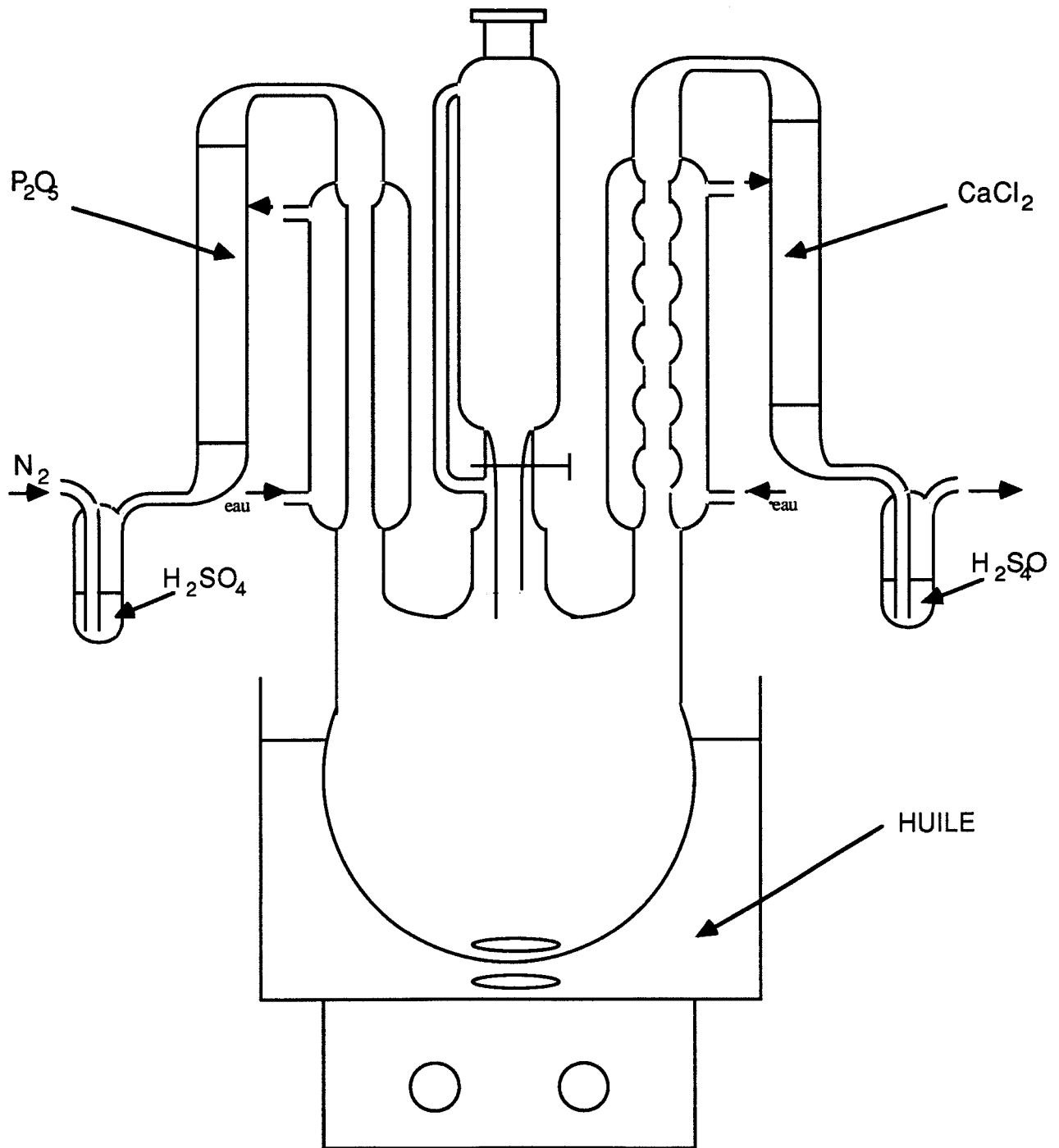


Figure 1 : Schéma du montage utilisé pour les réactions de substitution

Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est neutralisé lentement avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique afin de transformer l'alcoolate résiduel en alcool et NaCl. Le mélange ainsi obtenu est ensuite concentré par évaporation partielle puis ajouté à de l'heptane ou de l'éther de pétrole pour précipiter le polymère.

Ce dernier est alors purifié par dialyse pendant 8 jours dans le cas où il est soluble dans l'eau ; dans le cas inverse, il est reprecipité plusieurs fois du tétrahydrofurane dans l'eau. La disparition du sel (NaCl) des eaux de lavages successifs est, dans tous les cas, suivie par test au nitrate d'argent. L'homopolymère est enfin séché par passage de sa solution dans le tétrahydrofurane sur une colonne de tamis moléculaire, puis isolé par évaporation sous vide statique (0,1 Torr).

1.2. Synthèse du polydi(pentanoxy)phosphazène [NP(OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)₂]_n (II).

Le pentanolate de sodium est préparé par réaction de 53,6 g de pentanol (0,61 mole) ajoutés au goutte à goutte à une suspension de 16,5 g d'hydruure de sodium (NaH à 60 % dans une huile minérale ; 0,41 mole) dans du benzène. Le polydi(chloro)phosphazène (I) (18,5 g ; 0,16 mole) est mis en solution dans du benzène.

Le polydi(pentanoxy)phosphazène est purifié par reprecipitation.

Il se présente sous la forme d'une gomme brune (25,2 g ; 0,11 mole).

Le rendement de la réaction est de 72 %.

1.3. Synthèse du polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène [NP(OCH₂CH₂OCH₃)₂]_n (MEP) (III).

Le méthoxyéthanolate de sodium est obtenu par réaction de 101,4 g de méthoxyéthanol (1,33 mole) avec 39,7 g de sodium (1,73 mole). L'excès de sodium n'ayant pas réagi est enlevé avant l'ajout

de 48,3 g de $[\text{NPCl}_2]_n$ (I) (0,42 mole) en solution dans du tétrahydrofurane.

Le polymère est purifié par dialyse.

Le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) est isolé sous la forme d'une huile brune (69 g ; 0,35 mole).

Le rendement de la réaction est de 85 %.

I.4. Synthèse du polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$ (MEEP) (IV).

26,4 g de sodium (1,1 moles) sont ajoutés à 157 g de méthoxyéthoxyéthanol (1,3 moles). Le polydi(chloro)phosphazène (I) (57 g ; 0,49 mole) est ajouté en solution dans du benzène.

La purification est faite par dialyse.

Le polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV) est obtenu sous la forme d'une huile brune.

Le rendement de la réaction est de l'ordre de 70 % .

II. Caractérisation

Les polymères ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire du ^{31}P , du ^{13}C et du ^1H , spectroscopie infrarouge, viscosimétrie et analyse élémentaire.

II.1. Polydi(pentanoxy)phosphazène (II).

- RMN du ^{31}P

Le spectre du polymère en solution dans le THF est représenté figure 2 (spectre a)(*) . Il ne comporte qu'un singulet centré sur $\delta = - 6,2$ ppm. Ce signal unique est caractéristique d'une substitution totale des atomes de chlore du polydi(chloro)phosphazène (I) . Allcock cite un signal à $\delta = - 8,4$ ppm pour une solution de ce polymère dans le 1,4-dioxane [4].

(*) Tous les spectres RMN du ^{31}P ont été réalisés sur un spectromètre Bruker WP80 opérant à 32,4 MHz dans les conditions décrites en annexe .

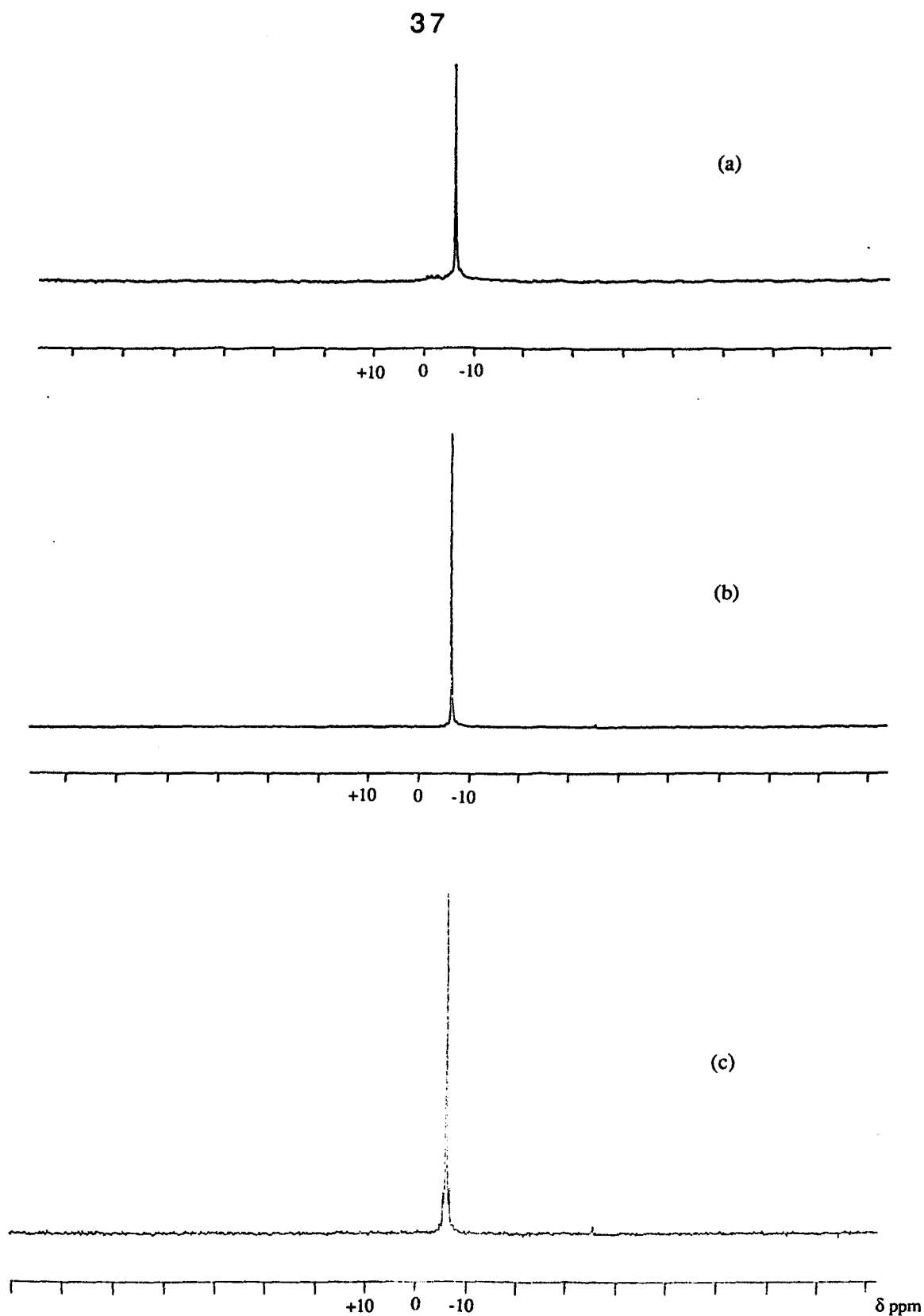


Figure 2 : Spectres RMN du ^{31}P de

(a) Polydi(pentanoxy)phosphazène (II)

(b) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) (MEP)

(c) Polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV) (MEEP)

en solution dans le tétrahydrofurane .

- RMN du ^{13}C

Nous avons fait figurer dans le tableau 1, les déplacements chimiques et les attributions des signaux relevés dans le cas du pentanol (à titre de référence) et dans celui du polydi-(pentanoxy)phosphazène (figure 3a et b)(^{*}) .

HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃			[NP(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂] _n		
δ(ppm)		attributions	δ(ppm)		attributions
62,7	(s)	HOCH ₂	67,2	(m)	POCH ₂
32,7	(s)	CH ₂	30,2	(s)	CH ₂
28,4	(s)	CH ₂	28,3	(s)	CH ₂
22,8	(s)	CH ₂	22,9	(s)	CH ₂
14,2	(s)	CH ₃	14,4	(s)	CH ₃

Tableau 1 : RMN du ^{13}C . Pentanol. Polydi(pentanoxy)phosphazène (II).

On remarque un glissement d'environ 5 ppm vers les champs faibles du signal représentatif du carbone en α de l'oxygène lorsque l'on passe de l'alcool au polymère (figure 3). (Les déplacements chimiques des autres signaux restent sensiblement constants).

- RMN du ^1H

Le spectre du pentanol (figure 4a)(^{**}) présente les signaux répertoriés dans le tableau 2. Ils nous permettent l'attribution de ceux observés pour le polydi(pentanoxy)phosphazène (figure 4b) (tableau 2).

On remarque un déplacement des signaux vers les champs faibles lorsque l'on passe de l'alcool (a) au polymère (b) . Cet écart est d'autant plus important que le proton concerné est proche du phosphore (figure 4) .

(^{*}) Tous les spectres RMN du ^{13}C ont été réalisés sur un spectromètre Bruker WP80 opérant à 20,15MHz dans les conditions décrites en annexe .

(^{**}) Tous les spectres RMN du ^1H ont été réalisés sur un spectromètre Bruker WP 400 opérant à 400,13 MHz dans les conditions décrites en annexe .

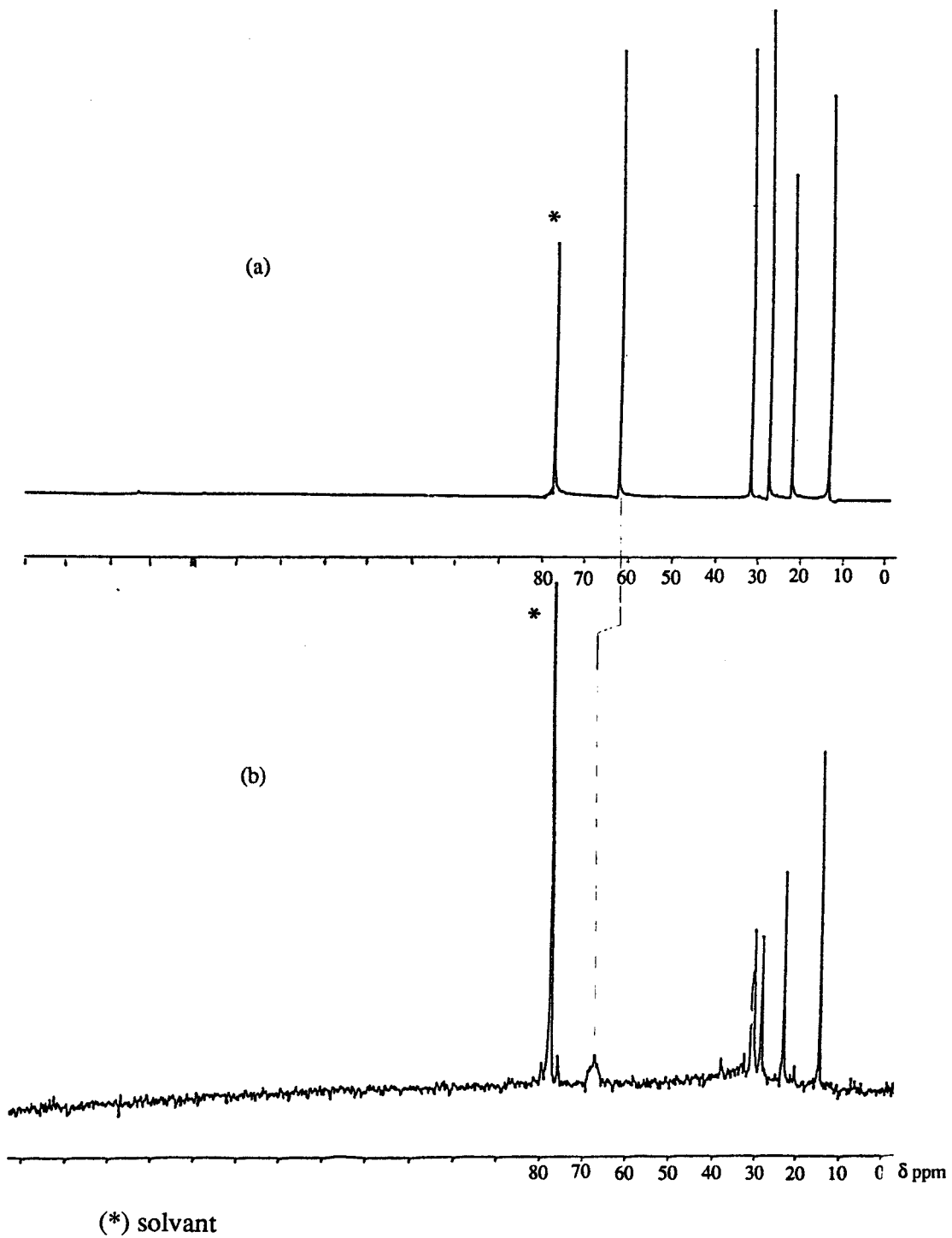


Figure 3 : Spectres RMN du ^{13}C de
(a) Pentanol
(b) Polydi(pentanoxy)phosphazène (II)
en solution dans CHCl_3 .

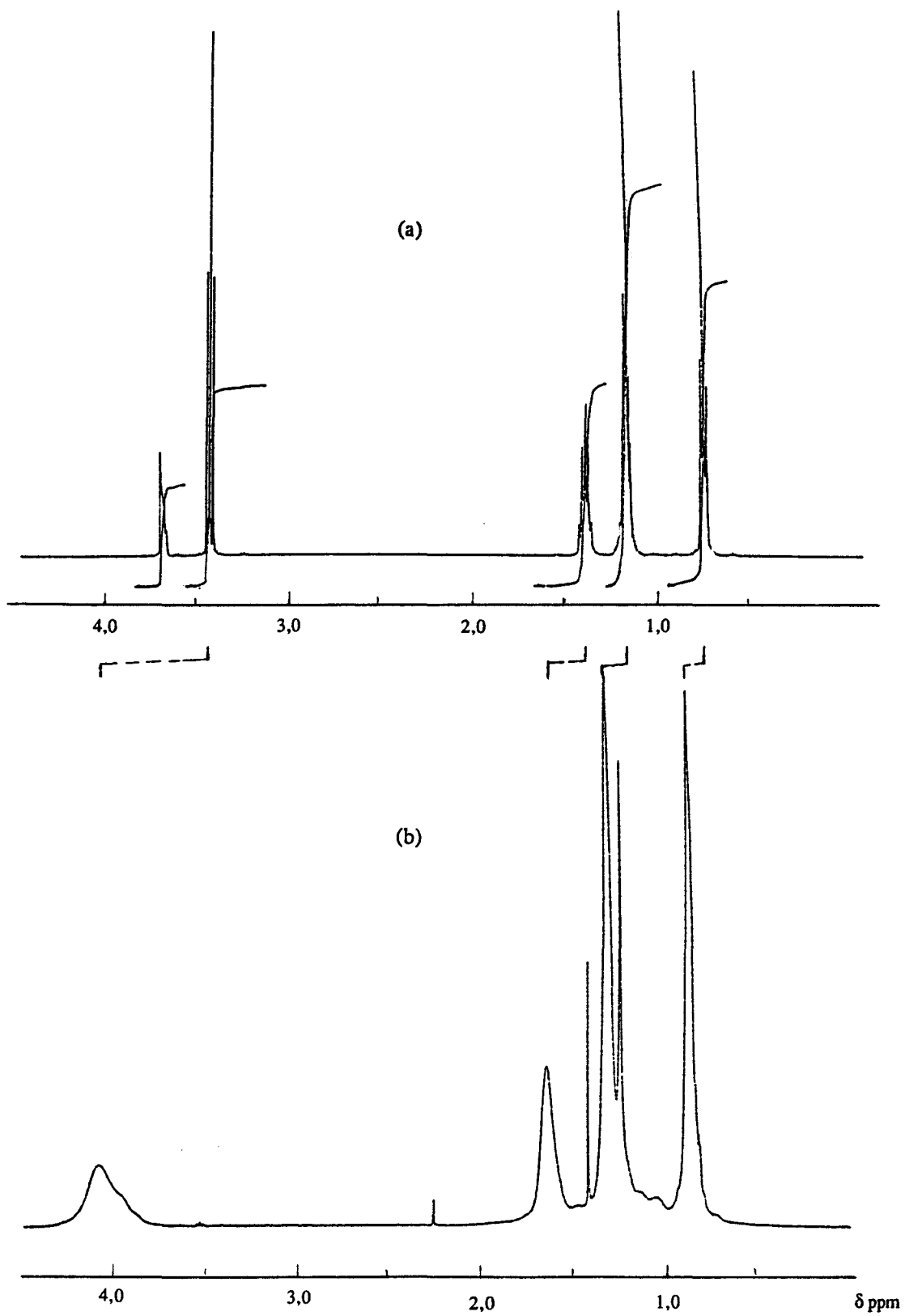


Figure 4 : Spectres RMN du ^1H de

(a) Pentanol

(b) Polydi(pentanoxy)phosphazène (II)

dans CDCl_3 .

en solution dans CDCl ₃ HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃				[NP(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂] _n			
δ (ppm)		attributions	I	δ (ppm)		attributions	I
3,71	(s)	OH	1H	-	-	-	-
3,44	(t) ³ J _{HCC} H=7Hz	CH ₂ OH	2H	4,07	(m)	POCH ₂	3H
1,42	(t)(t) ³ J _{HCC} H=7Hz	CH ₂	2H	1,65	(s)	CH ₂	4H
1,19	(m)	CH ₂ CH ₂	4H	1,31	(s)	CH ₂ CH ₂	6,8H
0,77	(t) ³ J _{HCC} H=7Hz	CH ₃	3H	0,88	(s)	CH ₃	6,8H

Tableau 2 : RMN du ¹H . Pentanol. Polydi(pentanoxy)phosphazène (II).

- Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge est représenté figure 17a . La présence des bandes à 1340-1239 cm⁻¹(P=N) ; 1045,968 cm⁻¹ (P-O-C) et 750 cm⁻¹ (P-N) atteste de la formation d'un polyphosphazène. Une étude plus détaillée de ce spectre figure à la fin de ce chapitre (partie C).

- Viscosimétrie

La viscosité intrinsèque de ce polymère a été mesurée (*). Elle est de 185 ml/g.

(*) Les conditions générales de mesures sont décrites en annexe .

II.2. Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (MEP) (III).

- RMN du ^{31}P

Le spectre du polymère est représenté figure 2b . Il comporte un singulet unique centré sur $\delta = - 6,2$ ppm, en accord avec une substitution totale des atomes de chlore du polydi(chloro)-phosphazène (I). Allcock lui attribue, en solution dans le tétrahydrofurane, un déplacement chimique $\delta = - 8,0$ ppm [3].

- RMN du ^{13}C

Le spectre du méthoxyéthanol (figure 5a) comporte 3 singulets dont l'interprétation figure dans le tableau 3. Les signaux observés dans le cas du MEP (III) (figure 5b) peuvent alors être attribués comme proposé dans le même tableau.

HOCH ₂ CH ₂ OCH ₃			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n		
$\delta(\text{ppm})$		attributions	$\delta(\text{ppm})$		attributions
75,4	(s)	C H ₂ OCH ₃	74,0	(s)	C H ₂ OCH ₃
62,3	(s)	C H ₂ OH	67,9	(s)	PO C H ₂
59,4	(s)	O C H ₃	60,9	(s)	O C H ₃

Tableau 3 : RMN du ^{13}C . Méthoxyéthanol.

Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (MEP) (III).

Ces attributions sont en accord avec celles proposées par Allcock et Coll. [3].

On remarque cette fois un déplacement de l'ensemble des signaux lorsque l'on passe de l'alcool au polymère (figure 5). Ce déplacement est d'autant plus important que le carbone correspondant est plus proche du phosphore.

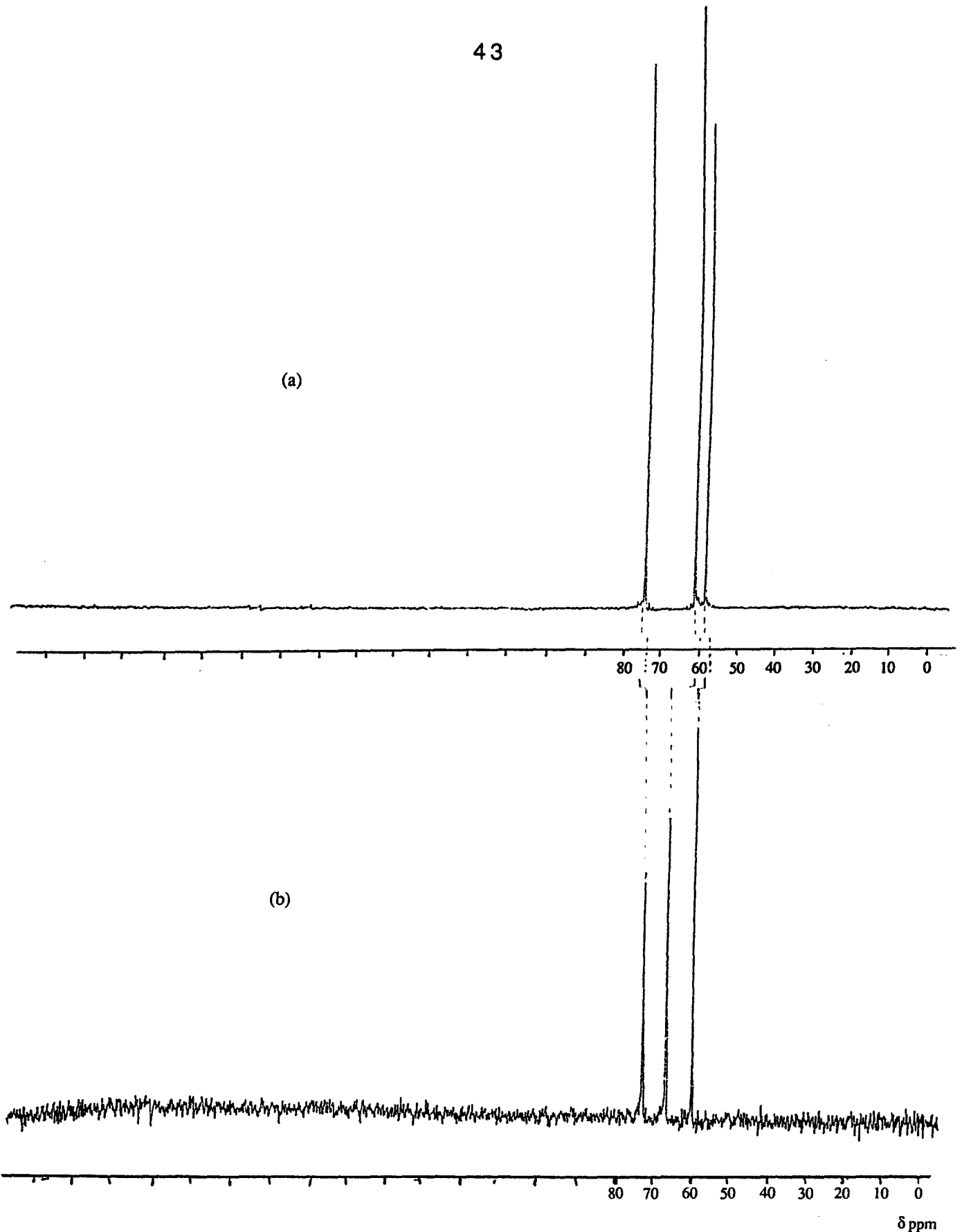


Figure 5 : Spectres RMN du ^{13}C de
(a) Méthoxyéthanol
(b) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III)
en solution dans H_2O .

- RMN du ^1H

Dans le tableau 4 figurent les déplacements chimiques, la multiplicité et les attributions des signaux observés dans le cas du méthoxyéthanol (figure 6a) et du MEP (III) (figure 6b) (*).

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$				$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$			
$\delta(\text{ppm})$		attributions	I	$\delta(\text{ppm})$		attributions	I
3,70	(t) $^3\text{J}_{\text{H}0\text{CH}}=5,6\text{Hz}$	OH	0,9H	-	-	-	-
3,31	(t)(d) $^3\text{J}_{\text{HCCH}_2}=5\text{Hz}$ $^3\text{J}_{\text{HCOH}}=5,6\text{Hz}$	CH_2OH	2H	4,04	(t) $\text{J}_{\text{HC-CH}_2}=5\text{Hz}$	POCH_2	4H
3,11	(t) $^3\text{J}_{\text{HCCH}_2}=5\text{Hz}$	CH_2OCH_3	2H	3,52	(t) $\text{J}_{\text{HC-CH}_2}=5\text{Hz}$	CH_2OCH_3	4,2H
3,00	(s)	OCH_3	3,3H	3,31	(s)	OCH_3	6H

Tableau 4 : RMN du ^1H . Méthoxyéthanol. MEP (III).

Une interprétation similaire a été proposée par Allcock et Coll. [3]. Un déplacement des signaux vers les champs faibles par rapport au méthoxyéthanol se remarque ici aussi; l'écart est de plus en plus important à mesure que le proton concerné se rapproche du phosphore (figure 6).

- Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge est représenté figure 14c. Les principales bandes attestant de la formation du MEP (III) sont les suivantes : $1330, 1240 \text{ cm}^{-1}$ (P=N) ; $1045, 961, 800 \text{ cm}^{-1}$ (P-O-C) et 748 cm^{-1} (P-N).

(*) La présence de polytétrahydrofurane sera expliquée en remarque à la page 65.

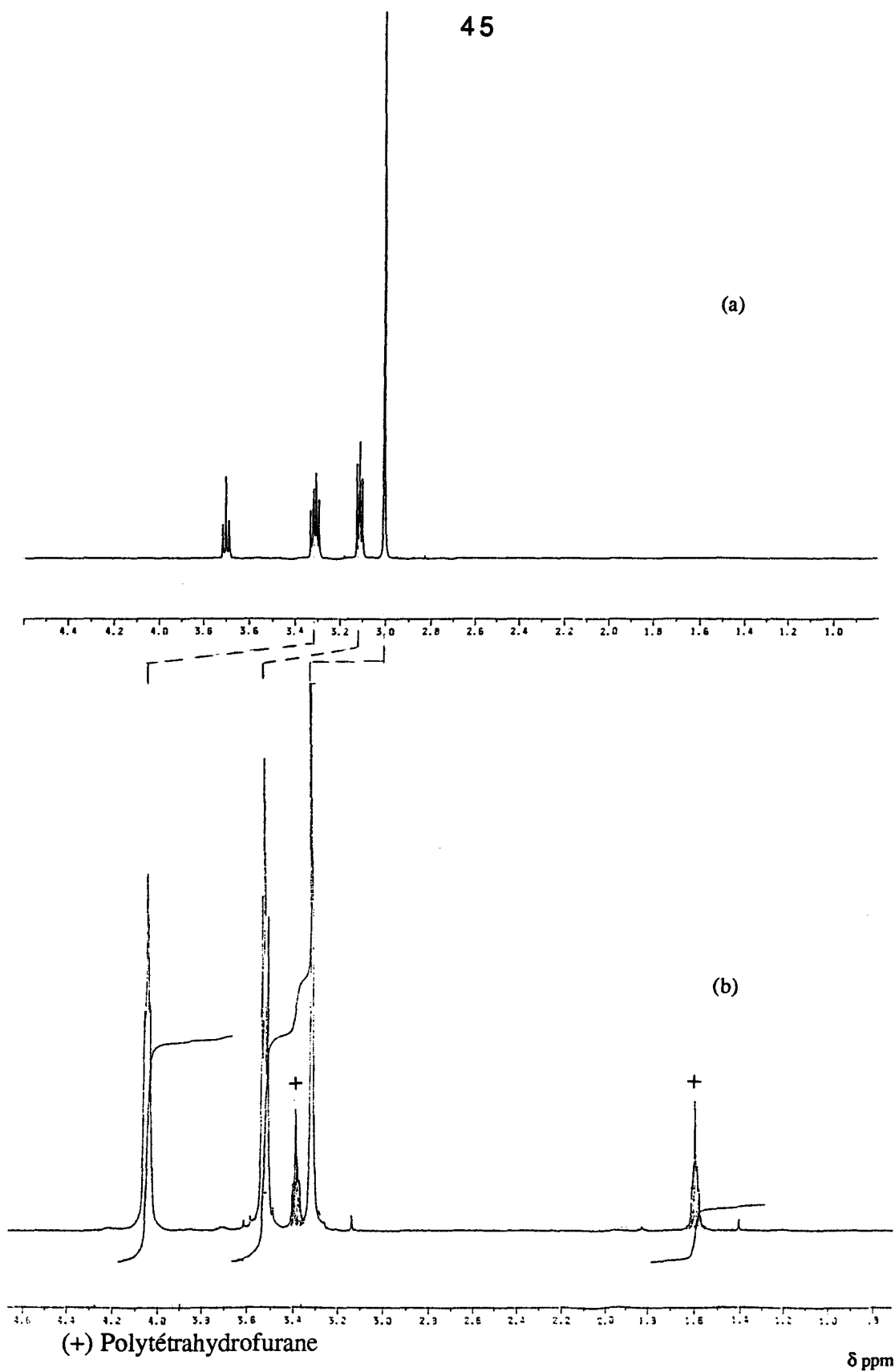


Figure 6 : Spectres RMN du ^1H de
 (a) Méthoxyéthanol
 (b) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III)
 en solution dans CDCl_3 .

Une étude plus détaillée de ce spectre figure à la fin de ce chapitre (partie C).

- Viscosimétrie

La viscosité intrinsèque du polymère a été déterminée (*). Elle est de 97 ml/g.

- Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire (tableau 5) sont en accord avec l'obtention du polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) même s'ils montrent que la purification par dialyse nécessite des temps très longs pour obtenir une élimination complète du sel (2,48 % de Cl résiduels au bout de 8 jours de dialyse).

produits		% C	% H	% P	% N	% Cl
[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n (III)	calculé	36,92	7,18	15,90	7,18	0
	trouvé	37,28	7,10	13,81	6,21	2,48
[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n (IV)	calculé	42,40	7,77	10,95	4,95	0
	trouvé	42,72	8,06	10,52	4,96	<400ppm

Tableau 5 : Analyse élémentaire des polymères (III) et (IV).

II.3. Polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (MEEP) (IV).

- RMN du ³¹P

La figure 2c, représentant le spectre du polymère, ne présente qu'un singulet centré sur $\delta = - 6,2$ ppm, caractéristique d'une substitution totale. Allcock propose un déplacement chimique $\delta = - 7,7$ ppm pour le MEEP en solution dans le tétrahydrofurane [3].

(*) Les conditions sont décrites en annexe.

- RMN du ^{13}C

Le spectre du méthoxyéthoxyéthanol est représenté figure 7a. Il comprend les cinq singulets répertoriés dans le tableau 6. L'interprétation du spectre du polymère (IV) (figure 7b) en est alors déduite (tableau 6).

HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n		
δ(ppm)		attributions	δ(ppm)		attributions
73,1	(s)	C H ₂ CH ₂ OH	-	-	-
72,3	(s)	} C H ₂ C H ₂ OCH ₃ *	72,6	(s)	} POCH ₂ C H ₂ } C H ₂ C H ₂ OCH ₃ *
70,6	(s)		70,8	(s)	
61,9	(s)	C H ₂ OH	65,5	(s)	POCH ₂
59,2	(s)	O CH ₃	59,4	(s)	O CH ₃

*Les carbones CH₂CH₂OCH₃ ne peuvent être attribués avec certitude.

Tableau 6 : RMN du ^{13}C . Méthoxyéthoxyéthanol. (MEEP) (IV).

Ces attributions concordent avec celles proposées par Allcock et Coll. [3].

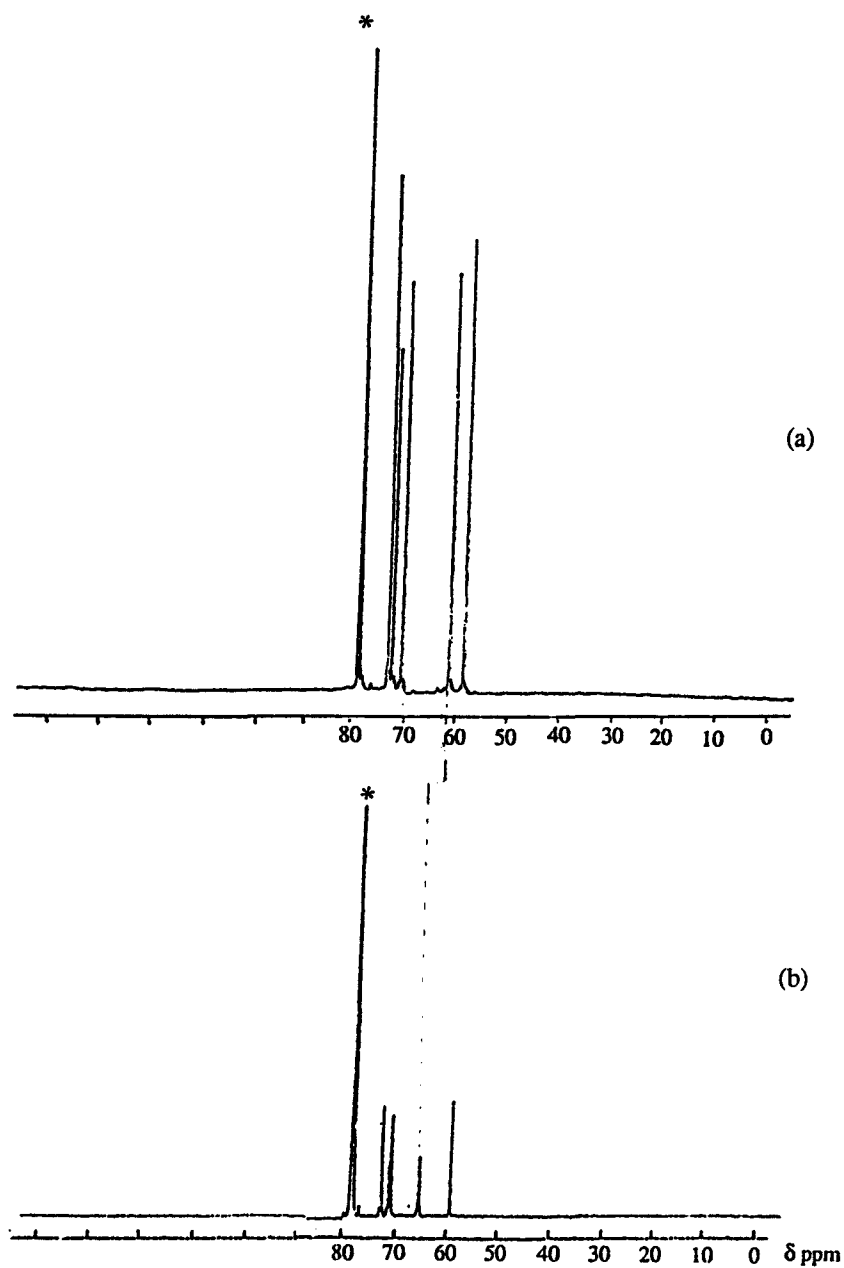
On observe une variation importante du déplacement chimique, par rapport à l'alcool, du carbone en α du phosphore (figure 7).

- RMN du ^1H

Le spectre du méthoxyéthoxyéthanol (figure 8a) comporte l'ensemble des signaux présentés dans le tableau 7. Dans ce même tableau, nous avons regroupé les déplacements chimiques et les attributions de ceux observés dans le cas du polymère (figure 8b).

Cette interprétation est conforme à celle proposée par Allcock et Coll. [3].

Le déplacement des signaux vers les champs faibles, de plus en plus important à mesure que le type de protons concerné se rapproche du phosphore (figure 8), conforte ces attributions.



(*) Solvant

Figure 7 : Spectres RMN du ^{13}C de
(a) Méthoxyéthoxyéthanol
(b) Polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV) (MEEP)
en solution dans CHCl_3 .

HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃				[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n			
δ(ppm)		attributions	I	δ(ppm)		attributions	I
3,60	(t) ³ J _{H₀CH} =5,7Hz	OH	1H	-	-	-	-
3,33	(t)(d) ³ J _{H_CCH} =5Hz ³ J _{H_COH} =5,7Hz	CH ₂ OH	2H	3,99	(s)	POCH ₂	4H
3,27	(m)	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	1,9H	3,56	(s)	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	7H
3,20	(m)	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	3,7H	3,44	(s)	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	3,8H
3,00	(s)	OCH ₃	2,8H	3,28	(s)	OCH ₃	5,6H

Tableau 7 : RMN du ¹H. Méthoxyéthoxyéthanol. MEEP (IV).

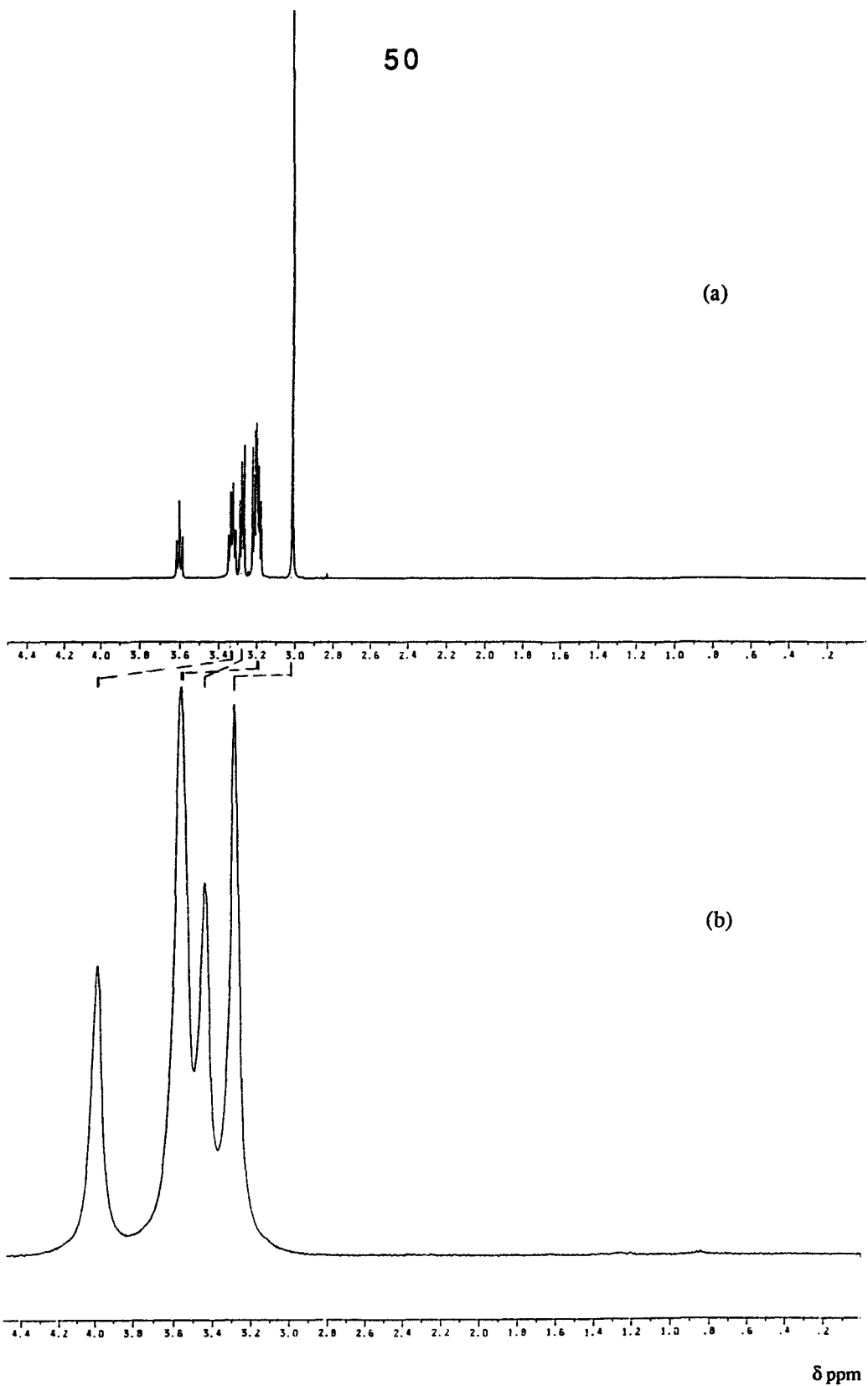
- Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge (figure 15b) est rigoureusement identique à celui du MEP (III) hormis une bande apparaissant à 1109 cm⁻¹ que nous attribuons donc au groupement CH₂-O-CH₂.

Une étude plus détaillée est relatée à la fin de ce chapitre.

- Analyse élémentaire

Elle concorde (tableau 5) avec la formation du MEEP (IV) et met en évidence une meilleure purification que pour le MEP (taux de Cl résiduel inférieur à 400 ppm).



(+) Polytétrahydrofurane

Figure 8 : Spectres RMN du ^1H de
 (a) Méthoxyéthoxyéthanol
 (b) Polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV) (MEEP)
 en solution dans CDCl_3 .

- Viscosimétrie et GPC

La viscosité intrinsèque de ce polymère est $[\eta] = 49 \text{ ml/g}$ (*).

Sa masse molaire en poids a été déterminée par GPC à partir d'une solution aqueuse. La valeur est donnée par rapport à l'éthylène glycol :

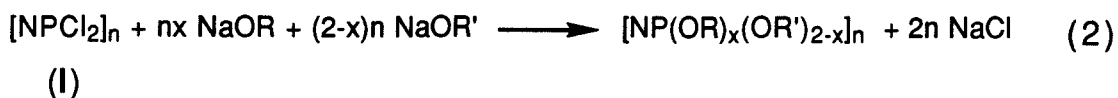
$$\overline{M_w} = 159\,200 \text{ avec } I = 1,45 .$$

(*) Les conditions de mesure sont décrites en annexe .

B. LES COPOLYMERES

I. Synthèse

Les copolymères de type $[NP(OR)_x(OR')_{2-x}]_n$ sont obtenus en substituant les atomes de chlore du polydi(chloro)phosphazène (I) par les alcoolates de sodium selon la réaction (2).



Dans tous les cas, les alcoolates sont préparés séparément par réaction de l'alcool sur du sodium ou de l'hydrure de sodium.

La réaction de substitution peut ensuite être réalisée soit directement avec le mélange des deux alcoolates, soit par réactions successives de chacun des alcoolates [3-4] (cf avant propos : figure Z).

I.1. Description générale des synthèses.

Le montage utilisé (figure 1) et la synthèse des alcoolates ont été décrits préalablement.

La réaction de substitution est réalisée selon deux procédés .

- Premier procédé

Les alcoolates sont mélangés à température ambiante et la solution de polydi(chloro)phosphazène (I) dans le tétrahydrofurane (10 à 20 % en masse) leur est ajoutée au goutte à goutte. Dès la fin de l'ajout, l'ensemble est porté au reflux 24 heures.

- Deuxième procédé

A la solution de polydi(chloro)phosphazène (I) dans le tétrahydrofurane (moins de 5 % en masse), on ajoute au goutte à goutte la suspension du premier alcoolate à température ambiante. Après chauffage pendant 24 heures au reflux et retour à la température ambiante, la solution du deuxième alcoolate est à son tour ajoutée au goutte à goutte. L'ensemble est de nouveau porté au reflux pour 24 heures.

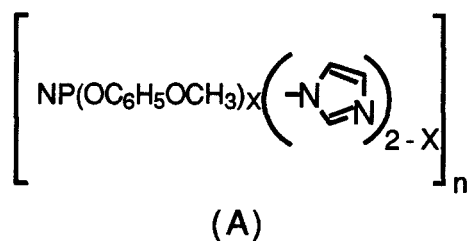
Quelle que soit la méthode de substitution employée, le polymère est isolé et purifié de la façon suivante.

Après retour à la température ambiante, le milieu est neutralisé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée. Le solvant est alors évaporé partiellement et le mélange visqueux ainsi obtenu ajouté à de l'heptane afin de précipiter le polymère. Ce dernier est ensuite reprécipité plusieurs fois du tétrahydrofurane dans l'eau. La disparition du sel (NaCl) des eaux de reprécipitation est suivie par test au nitrate d'argent. Le copolymère est finalement séché par passage de sa solution dans le tétrahydrofurane sur une colonne de tamis moléculaire, puis isolé par évaporation du solvant sous vide statique (0,1 Torr) à température ambiante.

Le deuxième procédé présente plusieurs avantages a priori par rapport au premier :

- il permet une meilleure répartition des substituants le long de la chaîne.
- il évite toute compétitivité entre alcoolates de réactivités différentes. En effet, dans le cas de la substitution par un mélange d'alcoolates, c'est leur réactivité relative qui détermine leurs taux de substitution respectifs.

Cette seconde méthode est cependant plus difficile à mettre en oeuvre car elle s'accompagne de risques de gélification lors de l'ajout du premier alcoolate. Ce phénomène non expliqué a déjà été signalé par Laurencin et Coll. dans la synthèse du copolymère A [5]. Il ne peut s'agir d'une réticulation puisque par la suite le polymère redevient soluble.



Dans le cas des synthèses décrites ici, le phénomène s'est parfois produit.

1.2. Synthèses des poly(propanoxy-, méthoxyéthoxy)-phosphazènes (V) et (VI).

Deux copolymères, notés (V) et (VI), ont été préparés. Leurs synthèses diffèrent par le mode d'obtention et le taux respectif des alcoolates.

Le méthoxyéthanolate de sodium est toujours obtenu par ajout de sodium par fractions à du méthoxyéthanol en solution dans du tétrahydrofurane.

Dans le cas de (V), le propanolate de sodium est préparé par addition de sodium à une solution de propanol dans le tétrahydrofurane ; et pour (VI), par addition de propanol à une suspension d'hydrure de sodium dans le tétrahydrofurane.

Dans chaque cas, la solution de polydi(chloro)phosphazène (I) dans le tétrahydrofurane (10 à 20 % en masse) est ensuite ajoutée au mélange des deux alcoolates.

Les quantités de réactifs employées sont reportées dans le tableau 8.

	Synthèse de $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		Synthèse de $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
produits	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Sodium	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Na	$[\text{NPCl}_2]_n$
(V)	116 g (1,93 mole)	Na	9,1 g (0,12 mole)	2,3 g (0,10 mole)	47,4 g (0,41 mole)
		19,7g (0,86mole)			
(VI)	61,8 g (1,03 mole)	NaH (60% dans huile minérale)	56,7 g (0,74 mole)	9,5 g (0,41 mole)	48,3 g (0,42 mole)
		30,3 g (0,76 mole)			

Tableau 8 : Réactifs utilisés pour les synthèses des copolymères (V) et (VI).

1.3. Synthèses des poly(pentanoxy-, méthoxyéthoxy)-phosphazènes (VII), (VIII) et (IX).

Trois copolymères ont été préparés, notés (VII), (VIII) et (IX).

Dans chaque cas, le pentanolate de sodium est obtenu par addition de pentanol au goutte à goutte à une suspension d'hydrure de sodium (à 60 % dans une huile minérale) dans du tétrahydrofurane.

Le méthoxyéthanolate de sodium est préparé par ajout de sodium par fractions à une solution de méthoxyéthanol dans du tétrahydrofurane.

La synthèse du copolymère (VII) est conduite selon le premier procédé décrit précédemment.

Les copolymères (VIII) et (IX) sont synthétisés selon la seconde méthode. Le méthoxyéthanolate est toujours ajouté en dernier.

Les quantités mises en oeuvre sont décrites dans le tableau 9.

produits	Synthèse de $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		Synthèse de $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$		
	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	NaH (60% dans huile minérale)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Na	$[\text{NPCl}_2]_n$
(VII)	48,1 g (0,55 mole)	13,6 g (0,34 mole)	41,8 g (0,55 mole)	10 g (0,43 mole)	35 g (0,30 mole)
(VIII)	47,6 g (0,54 mole)	13,8 g (0,34 mole)	42,9 g (0,56 mole)	10,3 g (0,45 mole)	36,8 g (0,32 mole)
(IX)	88,2 g (1 mole)	52,1 g (1,3 mole)	41,1 g (0,54 mole)	20,6 g (0,89 mole)	93,5 g (0,81 mole)

Tableau 9 : Réactifs utilisés pour les synthèses des copolymères (VII), (VIII) et (IX).

II. Caractérisation

Ces copolymères ont été caractérisés par spectroscopie RMN du ^{31}P , du ^{13}C et du ^1H , spectroscopie infrarouge et mesure de leur viscosité intrinsèque.

II.1. Copolymères (propanoxy-, méthoxyéthoxy)-phosphazènes (V) et (VI).

- RMN du ^{31}P

Les spectres, représentés figure 9 (a et b), ne comportent qu'un singulet à $\delta = -5,0$ ppm. L'environnement électronique des atomes de phosphore est en effet identique qu'ils soient porteurs de groupements propanoxy- et/ou méthoxyéthoxy-. Ce résultat est

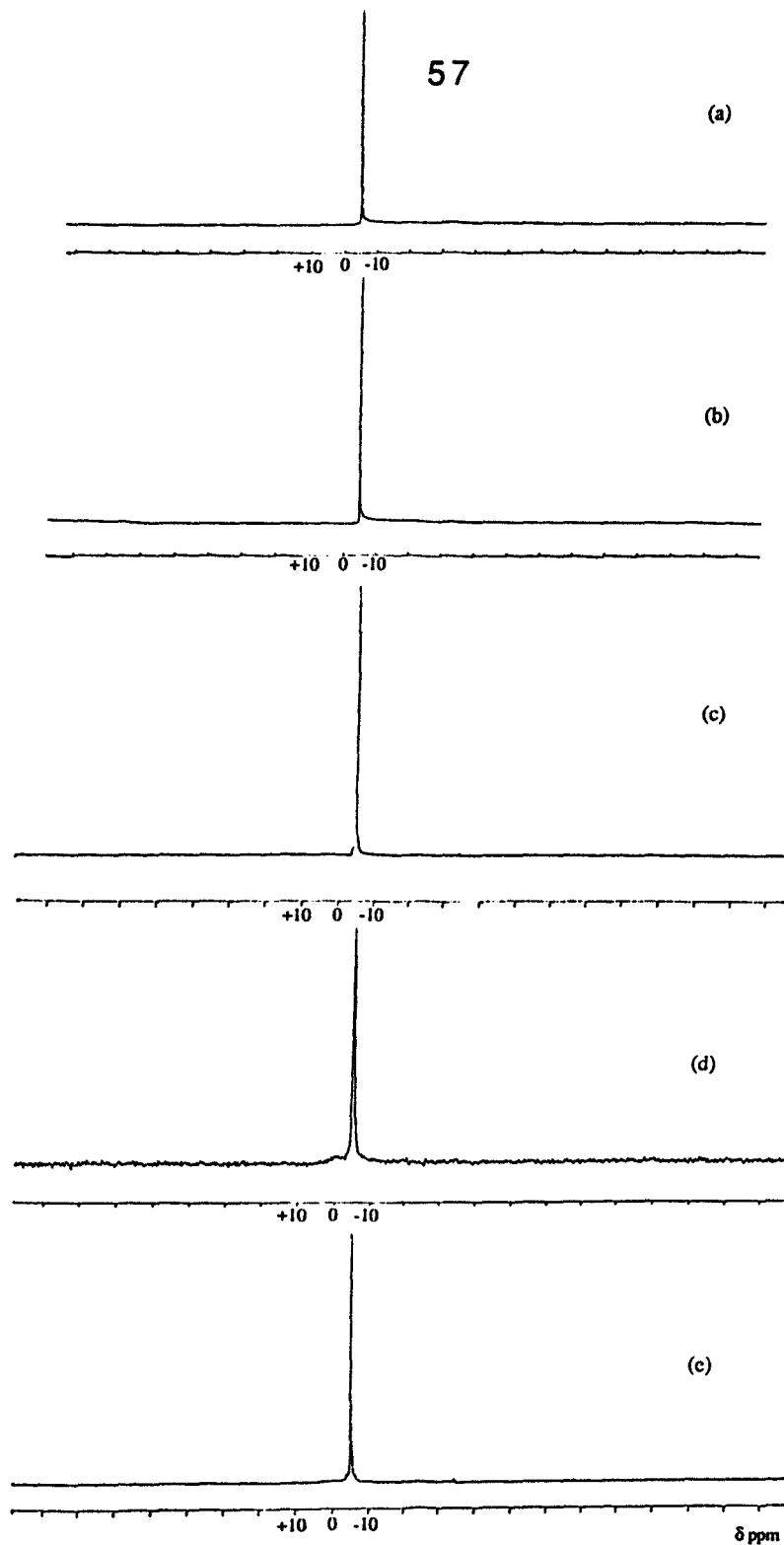


Figure 9 : Spectres RMN du ^{31}P de

- (a) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (V)
 - (b) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VI)
 - (c) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VII)
 - (d) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VIII)
 - (e) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (IX)
- en solution dans CHCl_3 .

similaire à ceux obtenus pour les copolymères $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_x (\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{2-x}]_n$ [3], $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_x (\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{2-x}]_n$ [3] ou $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_x (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-x}]_n$ [3].

- RMN du ^{13}C

Nous avons regroupé dans le tableau 10 les déplacements chimiques et les attributions des signaux obtenus dans le cas du propanol (figure 10a), du polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) et des copolymères (V) et (VI) dont les spectres sont représentés figure 10 (b et c).

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$ (III)		$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_x (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-x}]_n$ (V) et (VI)		
$\delta(\text{ppm})$		$\delta(\text{ppm})$		$\delta(\text{ppm})$		attributions
-	-	74,0	(s)	72,5	(s)	CH_2OCH_3
-	-	-	-	67,4	(s)	$\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
-	-	67,9	(s)	65,0	(s)	$\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
64,2	(s)	-	-	-	-	CH_2OH (propanol)
-	-	60,9	(s)	59,1	(s)	OCH_3
25,9	(s)	-	-	24,2	(s)	CH_2CH_3
10,2	(s)	-	-	10,8	(s)	CH_2CH_3

Tableau 10 : RMN du ^{13}C . Propanol. MEP (III).

Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazènes (V) et (VI).

Ces résultats confirment bien la formation de copolymères (propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazènes. On retrouve en effet les signaux caractéristiques à la fois des groupements propanoxy- et méthoxyéthoxy-.

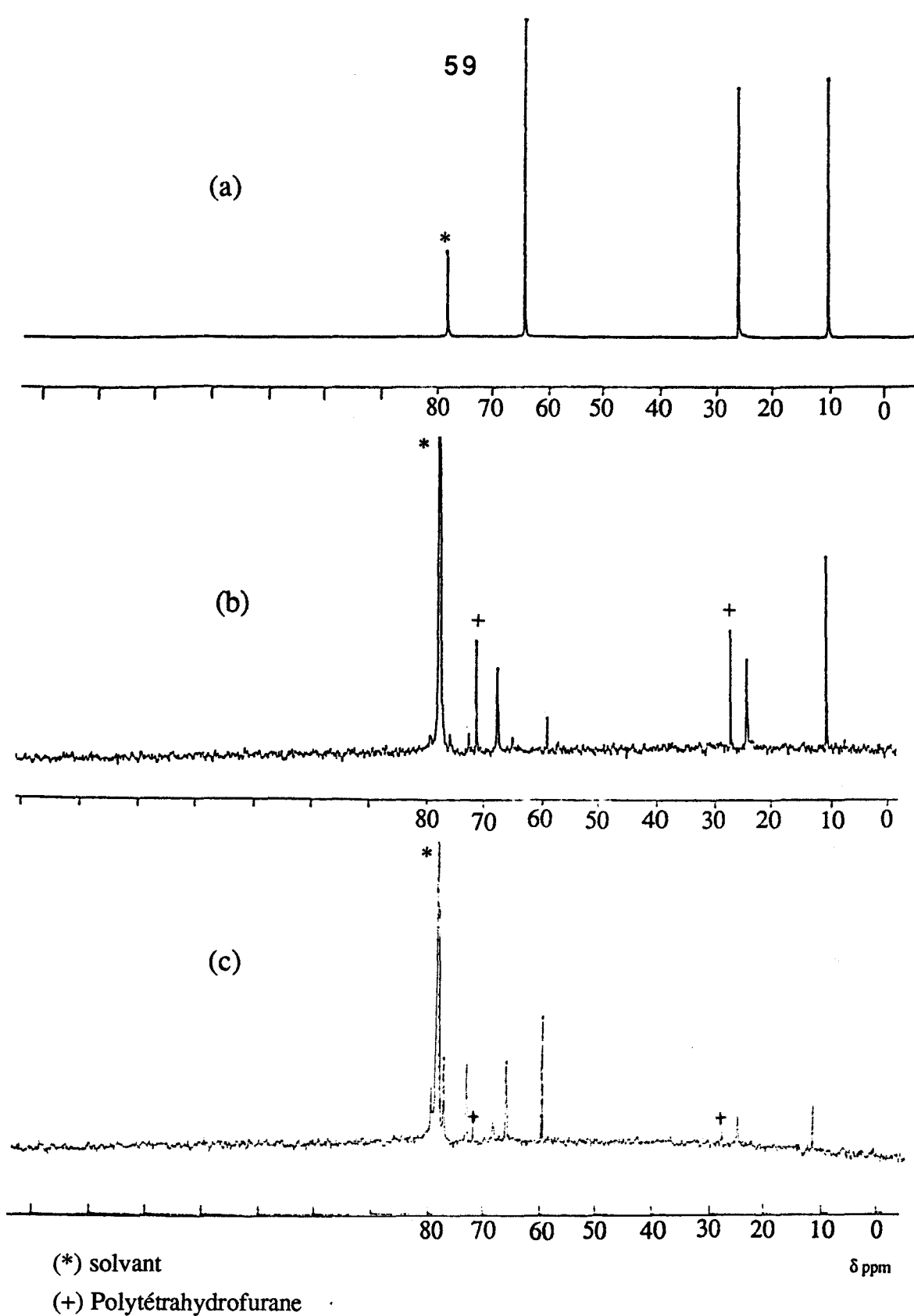


Figure 10 : Spectres RMN du ^{13}C de

(a) Propanol

(b) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (V)

(c) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VI)

en solution dans CHCl_3 .

- RMN du ^1H

Dans le tableau 11 sont regroupés les déplacements chimiques et les interprétations des signaux observés pour le propanol (figure 11a) , le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) et les copolymères (V) et (VI) (figure 11 , b et c).

Ces résultats, qui confirment de nouveau la formation de copolymères (propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazènes, peuvent cette fois être exploités de façon quantitative, ce qui nous permet de déterminer les taux de substitution en groupements propanoxy- et méthoxyéthoxy-. Ces derniers sont calculés de la façon suivante.

Aux signaux bien distincts à $\delta = 4,05$ ppm et $\delta = 3,86$ ppm (figure 11) correspondent respectivement les protons de type méthylène en α de l'oxygène dans les groupements $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ et $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Il est donc possible en mesurant leurs intégrations de calculer le rapport R .

$$R = \frac{I(\delta=4,05 \text{ ppm})}{I(\delta=4,05 \text{ ppm}) + I(\delta=3,86 \text{ ppm})}$$

Ce rapport permet de déterminer les pourcentages respectifs de chaque substituant. Ramené à deux substituants, il nous donne donc les valeurs de x dans $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{2-x}]_n$.

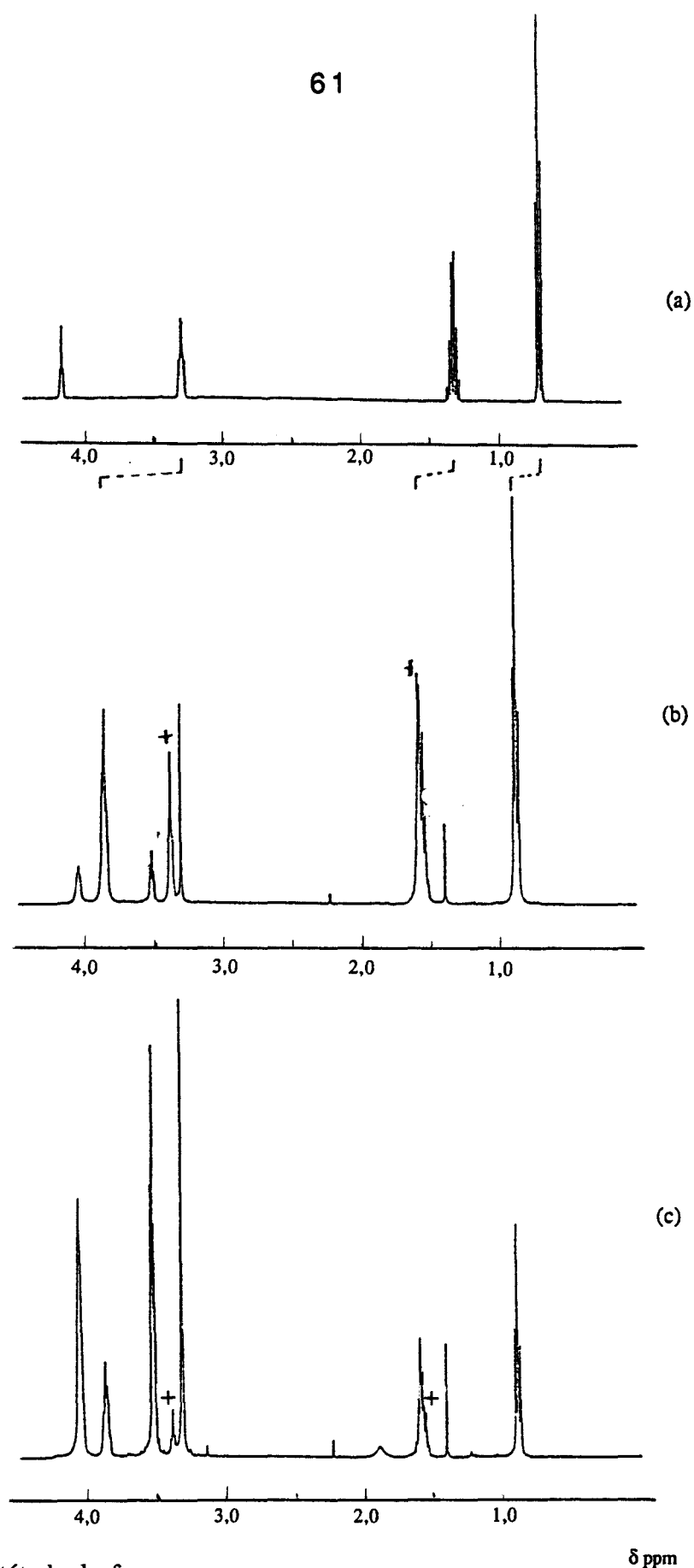
Les résultats de ce calcul figurent dans le tableau 12.

Dans ce tableau, se trouvent également les résultats d'un calcul similaire fait à partir des signaux représentatifs des groupements méthylène CH_2OCH_3 et CH_2CH_3 (x_1) et de ceux correspondants aux groupements méthyle (x_2).

$$x_1 = 2 \left(\frac{I(\delta=3,53 \text{ ppm})}{I(\delta=3,53 \text{ ppm}) + I(\delta=1,58 \text{ ppm})} \right)$$

et

$$x_2 = 2 \left(\frac{I(\delta=3,32 \text{ ppm})}{I(\delta=3,32 \text{ ppm}) + I(\delta=0,89 \text{ ppm})} \right)$$



(+) Polytétrahydrofurane

Figure 11 : Spectres RMN du ^1H de

(a) Propanol

(b) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (V)

(c) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VI)

en solution dans CDCl_3 .

HOCH ₂ CH ₂ CH ₃			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _x (OCH ₂ CH ₂ CH ₃) _{2-x}] _n						
						(V)			(VI)			
δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	attributions
4,18	(t) (J=5Hz)	1H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	CH ₂ OH
-	-	-	4,04	(t) (J=5Hz)	4H	4,05	(s)	0,8H	4,06	(s)	2,9H	POCH ₂ CH ₂ OCH ₃
-	-	-	-	-	-	3,86	(t) (J=6Hz)	3,2H	3,87	(t) (J=6Hz)	1,1H	POCH ₂ CH ₂ CH ₃
3,32	(m)	2H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	CH ₂ OH (propanol)
-	-	-	3,52	(t) (J=5Hz)	4,2H	3,53	(t) (J=5Hz)	0,7H	3,53	(t) (J=5Hz)	2,9H	CH ₂ OCH ₃
-	-	-	3,31	(s)	6H	3,32	(s)	0,9H	3,33	(s)	3,8H	OCH ₃
1,35	(m)	1,9H	-	-	-	1,58	(m)	3,2H	1,59	(m)	1,1H	CH ₂ CH ₃
0,70	(t) (J=7Hz)	3,1H	-	-	-	0,89	(t) (J=7Hz)	4,7H	0,90	(t) (J=7Hz)	1,7H	CH ₂ CH ₃

Tableau 11 : RMN du ¹H. Propanol. MEP (III). poly(propanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazènes (V) et (VI).

produits	[NPCl ₂] _n (mole)	composition de la solution de propanolate		composition de la solution de méthoxyéthanolate		x _i établis par RMN du ¹ H		
		HOCH ₂ CH ₂ CH ₃ résiduel (mole)	NaOCH ₂ CH ₂ CH ₃ (mole)	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ résiduel (mole)	NaOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ (mole)	x	x ₁	x ₂
(V)	1	2,63	2,10	0,04	0,25	0,38	0,36	0,32
(VI)	1	0,65	1,82	0,80	0,99	1,44	1,46	1,38

Tableau 12 : Composition molaire en réactifs rapportés à une mole de [NPCl₂]_n (I) (soit à deux atomes de Cl à substituer) et rapports x, x₁ et x₂ établis par RMN du ¹H.

La valeur la plus juste est cependant donnée par x en raison de la présence possible de polytétrahydrofurane résiduel qu'il s'est avéré impossible à séparer du copolymère phosphazène ($\delta = 3,32$ ppm et $\delta = 1,58$ ppm).

Les formules globales des deux copolymères formés sont donc les suivantes :



Remarques :

*Première remarque : Le tableau 12 confirme la plus grande réactivité du méthoxyéthanolate par rapport au propanolate, car bien qu'étant dans les deux cas en excès de $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, on constate que la totalité du méthoxyéthanolate a réagi .

*Deuxième remarque : Il apparait aussi dans les deux cas que le nombre de groupements méthoxyéthoxy- fixés est supérieur à celui du nombre de moles d'alcoolates correspondant ; cela est particulièrement net dans le cas du copolymère (VI) ($0,99 < 1,44$). Comme il est peu vraisemblable que le méthoxyéthanol soit plus réactif que le propanolate vis à vis du $[\text{NPCl}_2]_n$ (I), il faut donc admettre l'intervention de l'équilibre (3).



Dans ce cas, le nombre maximum de groupements $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ susceptibles d'être fixés (ramené à deux atomes de chlore) est de 1,79 (résultat expérimental 1,44).

Le méthoxyéthanolate est plus réactif que le pentanolate puisque l'équilibre est nettement déplacé vers la droite malgré l'excès de pentanol.

*Troisième remarque : La présence de polytétrahydrofurane est liée à la qualité du polymère chloré de départ. Ce dernier est isolé du solvant utilisé pour sa préparation (trichlorobenzène) par réprécipitation dans le n-heptane, puis mis en solution dans le tétrahydrofurane. A ce stade, il peut subsister du monomère (P_2NOC1_5) dont le produit d'hydrolyse est le di(dichlorophosphoryl)imide ($HN(POCl_2)_2$). Or, il a été montré [6] que des traces de ce dernier initiaient la polymérisation du tétrahydrofurane. Pour éviter cette formation, il serait donc nécessaire soit d'effectuer plusieurs réprécipitations, soit de réaliser la synthèse du copolymère dans un autre solvant tel que le toluène par exemple.

- Spectroscopie infrarouge

Leurs spectres sont représentés figure 16 (a et b). La présence des bandes à $1330-1240\text{ cm}^{-1}$ (P=N), $1050,1000,960\text{ cm}^{-1}$ (P-O-C) et 750 cm^{-1} (P-N) attestent de la formation d'un poly(alcoxy)phosphazène.

Une étude plus détaillée de ces spectres figure à la fin de ce chapitre.

On peut toutefois déjà remarquer que l'augmentation du taux de groupements propanoxy (de (VI) vers (V)) renforce le caractère hydrophobe du copolymère ; puisque la bande à $\nu = 3500\text{ cm}^{-1}$, probablement attribuable aux vibrations $\nu_{(O-H)}$ de l'eau, diminue.

- Viscosimétrie

Leur viscosité intrinsèque est mesurée dans le tétrahydrofurane (à 1% en poids de LiBr) à 30°C .

(V) $[\eta] = 150\text{ ml/g}$

(VI) $[\eta] = 90\text{ ml/g}$.

II.2. Copolymère (pentanoxy-, méthoxyéthoxy)-phosphazènes (VII), (VIII) et (IX).

- RMN du ^{31}P

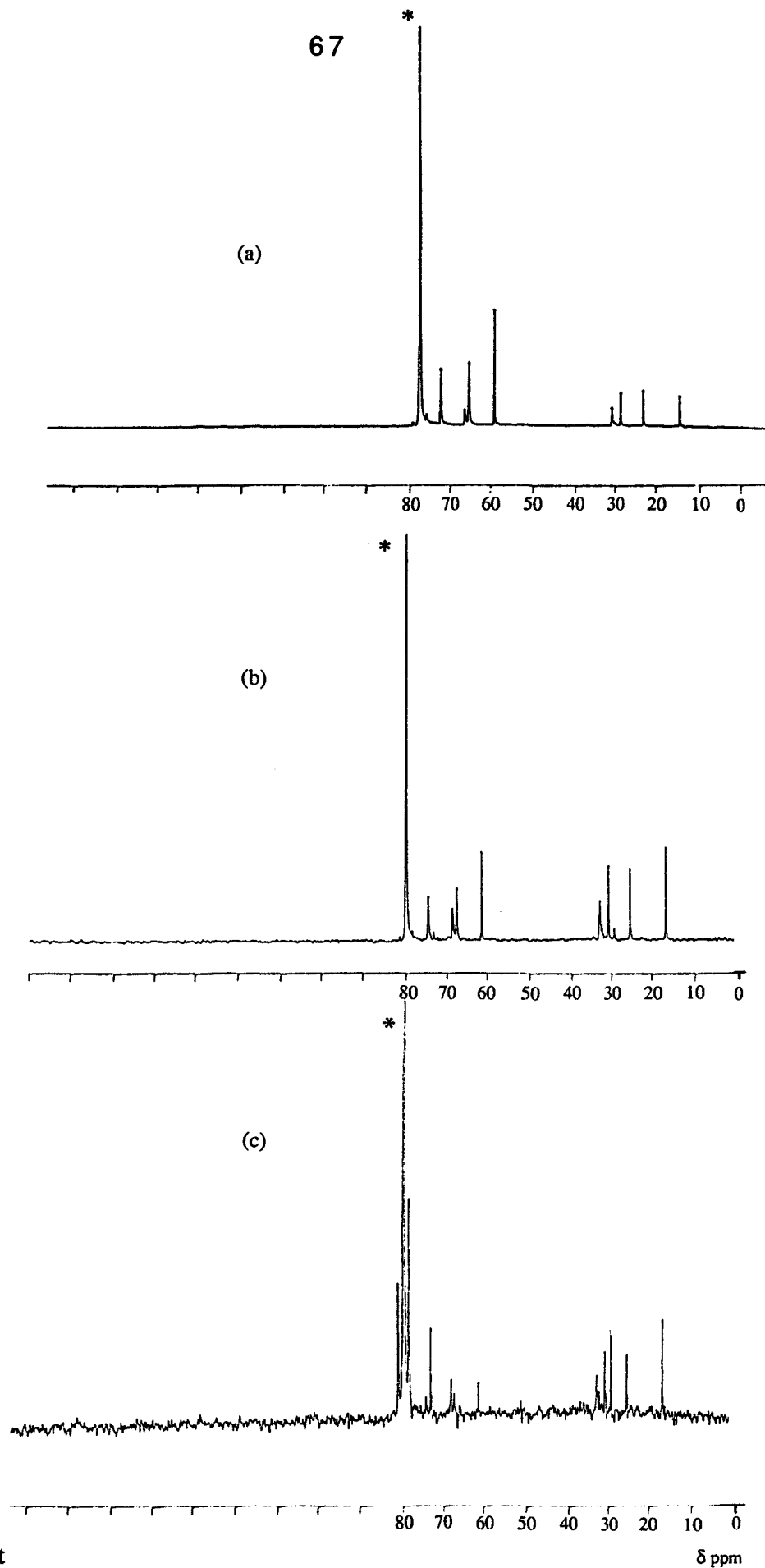
Les spectres, représentés figure 9 (c,d et e), ne comportent qu'un singulet à $\delta = - 5$ ppm. Comme pour les poly(propanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazènes (V) et (VI), l'environnement électronique des atomes de phosphore est en effet identique qu'ils soient porteurs de $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ et/ou $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

- RMN du ^{13}C

Nous avons regroupé dans le tableau 13, les déplacements chimiques et les attributions des signaux obtenus pour le polydi(pentanoxy)phosphazène (II), le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) et les poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazènes (VII), (VIII) et (IX) dont les spectres sont représentés figure 12 (a,b et c).

[NP(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂] _n (II)		[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n (III)		[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _x (OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) _{2-x}] _n (VII),(VIII) et (IX)		attributions
δ (ppm)		δ (ppm)		δ (ppm)		
-	-	74,0	(s)	72,4	(s)	CH ₂ OCH ₃
66,0	(s)	-	-	66,3	(s)	POCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
-	-	67,9	(s)	65,3	(s)	POCH ₂ CH ₂ OCH ₃
-	-	60,9	(s)	59,1	(s)	OCH ₃
31,0	(s)	-	-	30,7	(s)	CH ₂
28,8	(s)	-	-	28,5	(s)	CH ₂
23,2	(s)	-	-	23,0	(s)	CH ₂
14,6	(s)	-	-	14,5	(s)	CH ₂ CH ₃

Tableau 13 : RMN du ^{13}C . Polydi(pentanoxy)phosphazène (II).MEP (III). poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazènes (VII), (VIII) et (IX).



(*) Solvant

δ ppm

Figure 12 : Spectres RMN du ^{13}C de

(a) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy)phosphazène (VII)

(b) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy)phosphazène (VIII)

(c) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy)phosphazène (IX)

en solution dans CHCl_3 .

Ces résultats confirment la formation de copolymères (pentanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazènes puisqu'on retrouve à la fois les signaux caractéristiques des groupements pentanoxy-, et méthoxyéthoxy-.

- RMN du ^1H

Le tableau 14 rassemble les signaux et leurs interprétations, obtenus pour le polydi(pentanoxy)phosphazène (II), le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) et les poly(pentanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazènes (VII), (VIII) et (IX). (figure 13 a,b et c).

Ces résultats peuvent cette fois encore être exploités quantitativement ce qui nous permet de déterminer les taux de substitution en groupements pentanoxy- et méthoxyéthoxy- comme dans le cas des copolymères (propanoxy-, méthoxyéthoxy-) phosphazènes (V) et (VI).

On peut ainsi calculer le même rapport x que précédemment.

$$x = 2 \left(\frac{I(\delta=4,04 \text{ ppm})}{I(\delta=4,04 \text{ ppm}) + I(\delta=3,88 \text{ ppm})} \right)$$

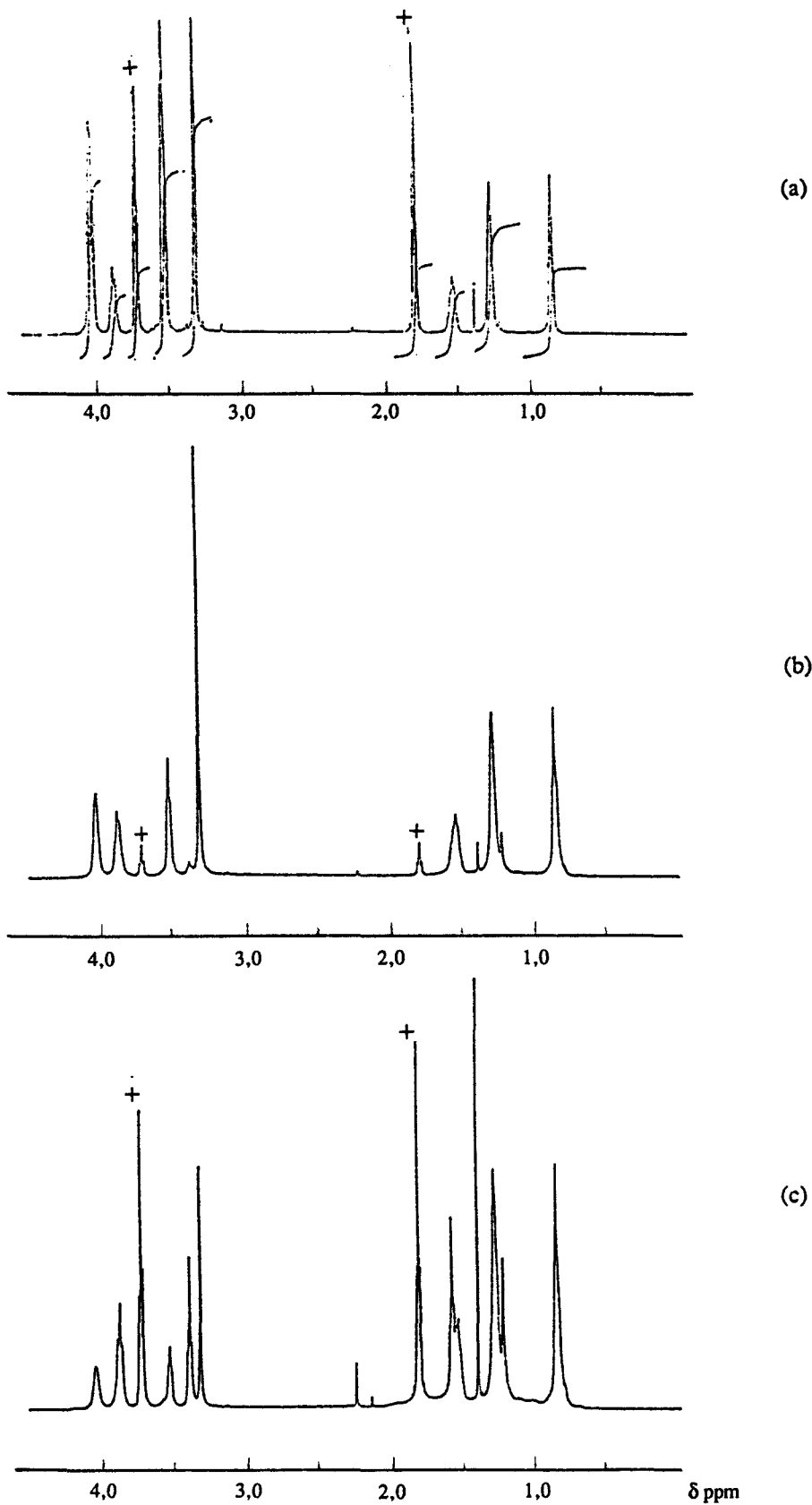
De la même façon, des rapports x_1 et x_2 similaires à ceux des copolymères (V) et (VI) sont établis.

$$x_1 = 2 \left(\frac{I(\delta=3,52 \text{ ppm})}{I(\delta=3,52 \text{ ppm}) + I(\delta=1,55 \text{ ppm})} \right)$$

et

$$x_2 = 2 \left(\frac{I(\delta=3,31 \text{ ppm})}{I(\delta=3,31 \text{ ppm}) + I(\delta=0,86 \text{ ppm})} \right)$$

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau 15.



(+) Polytétrahydrofurane

Figure 13 : Spectres RMN du ^1H de

(a) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy)phosphazène (VII)

(b) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy)phosphazène (VIII)

(c) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy)phosphazène (IX)

en solution dans CDCl_3 .

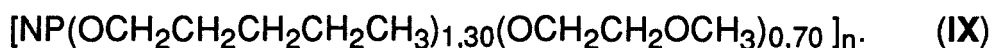
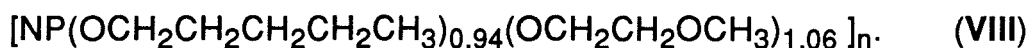
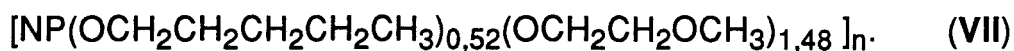
[NP(O(CH ₂) ₄ CH ₃) ₂] _n (II)			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂] _n (III)			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _x (O(CH ₂) ₄ CH ₃) _{2-x}] _n (VII)			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _x (O(CH ₂) ₄ CH ₃) _{2-x}] _n (VIII)			[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _x (O(CH ₂) ₄ CH ₃) _{2-x}] _n (IX)			attributions
δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	
-	-	-	4,04	(s)	4H	4,03	(s)	2,95	4,03	(s)	2,1	4,03	(s)	1,4	POCH ₂ CH ₂ OCH ₃
4,07	(s)	3H	-	-	-	3,88		1,05	3,88		1,9	3,88	(t) (J=5Hz)	2,6	POCH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃
-	-	-	3,52	(t) (J=5 Hz)	4,2H	3,52	(t) (J=5Hz)	3,1	3,52	(t) (J=5Hz)	2,2	3,52	(t)	1,4	CH ₂ OCH ₃
-	-	-	3,31	(s)	6H	3,31	(s)	4	3,31	(s)	3,1	3,31	(s)	1,7	OCH ₃
1,65	(s)	4H	-	-	-	1,56	(m)	1,1	1,56	(m)	2,4	1,56	(m)	3,1	CH ₂
1,31	(s)	6,8H	-	-	-	1,29	(s)	2,2	1,29	(s)	4	1,29	(s)	5,8	CH ₂ CH ₂
0,88	(s)	6,8H	-	-	-	0,87	(s)	1,5	0,87	(s)	3,5	0,87	(s)	6	CH ₂ CH ₃

Tableau 14 : RMN du ¹H. Polydi(pentanoxy)phosphazène (II). MEP (III). Poly(pentanoxy-, méthoxyéthoxy)-phosphazènes (VII), (VIII) et (IX).

produits	[NPCl ₂] _n (mole)	composition de la solution de pentanolate		composition de la solution de méthoxyéthanolate		[NP(OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) _x (O(CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₃) ₂] _n		
		HO(CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₃ résiduel (mole)	NaO(CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₃ (mole)	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ résiduel (mole)	NaOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ (mole)	x	x ₁	x ₂
(VII)	1	0,68	1,13	0,38	1,44	1,48	1,46	1,46
(VIII)	1	0,61	1,09	0,37	1,41	1,06	0,96	0,94
(IX)	1	0	1,23	0	0,67	0,70	0,60	0,43

Tableau 15 : Composition molaire en réactifs rapportés à une mole de [NPCl₂]_n (I) (soit à deux atomes de Cl à substituer) et rapports x, x₁ et x₂ établis par RMN du ¹H.

Les formules globales des copolymères formés sont donc les suivantes :



Remarques :

* Première remarque : Dans le cas du copolymère (VII), on constate que, comme pour les poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazènes (V) et (VI), non seulement tout le méthoxyéthanolate a réagi mais qu'ici aussi le taux de groupements méthoxyéthoxy- fixés est supérieur à celui du nombre de moles d'alcoolate correspondant. (1,48 > 1,44).

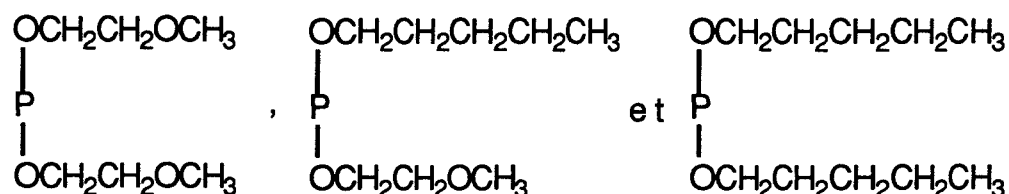
Le méthoxyéthanolate est donc plus réactif que le pentanolate. L'équilibre (4) est déplacé dans le sens de la formation de méthoxyéthanolate.



* Deuxième remarque : Le second procédé de synthèse (ajout des alcoolates en deux étapes à $[\text{NPCl}_2]_n$ (I)) permet de fixer le taux de substitution en groupements pentanoxy- (rendement de l'ordre de 80%), le complément étant assuré par les groupements méthoxyéthoxy- (copolymères (VIII) et (IX)).

* Troisième remarque : Cet avantage de pouvoir fixer le taux de substituants souhaités n'est pas finalement réservé uniquement au second procédé. En effet, étant donnée la différence de réactivité entre les deux alcoolates ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ et $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) vis à vis du $[\text{NPCl}_2]_n$ (I), c'est la quantité de méthoxyéthanolate (à condition de ne pas avoir d'excès de méthoxyéthanol) qui déterminera, lors de la première méthode, le taux en groupements $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

* Quatrième remarque : Par contre, il n'est pas possible de juger de l'effet du second procédé sur la distribution des substituants le long de la chaîne puisque la RMN du ^{31}P ne permet pas de différencier les motifs :



- Spectroscopie infrarouge

Le spectre du copolymère (VIII) est représenté figure 17b. Il présente les bandes caractéristiques des poly(alcoxy)phosphazènes à $\nu = 1230\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ (P=N) , 1100 et 960 cm^{-1} (P-O-C) , 750 cm^{-1} (P-N) et 650 cm^{-1} (PNP et NPN) .

L'étude spectrale complète est détaillée en fin de chapitre.

Toutefois, on peut ici encore remarquer que l'augmentation du taux de pentanoxy- (de (VII) vers (IX)) renforce le caractère hydrophobe du copolymère puisque la bande , caractéristique probablement de la vibration O-H de l'eau ($\nu = 3500\text{ cm}^{-1}$) , diminue.

C. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La caractérisation par spectroscopie infrarouge des polyphosphazènes (II à IX) que nous avons synthétisés est regroupée ici.

Sur la figure 14 , sont rassemblés les spectres du polydi(chloro)phosphazène (I) , du méthoxyéthanol et du polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) .

Nous remarquons la disparition de la bande à 3421 cm^{-1} due à la vibration d'élongation $\nu_{\text{O-H}}$ de la fonction alcool lorsque l'on passe du méthoxyéthanol au MEP (III). La bande à 3520 cm^{-1} dans ce dernier est due à la présence d'eau résiduelle.

Par analogie aux travaux de Allcock [1,7], nous pouvons attribuer à la large bande apparaissant à $1239\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ l'élongation $\nu_{\text{P=N}}$ et à celle à 748 cm^{-1} l'élongation $\nu_{\text{P-N}}$ [8]. Ces bandes se retrouvent dans $(\text{NPCl}_2)_n$ (I).

Par ailleurs, les travaux de Lemmouchi [9], nous permettent de faire correspondre aux bandes moyennes et fortes vers 500 et 550 cm^{-1} les modes de déformation angulaire δ_{PNP} et δ_{NPN} et à celle faible à 632 cm^{-1} la déformation du squelette δ_{NPO} .

Les bandes intenses apparaissant à 1045 cm^{-1} et 968 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations d'élongation $\nu(\text{P})\text{-O-C}$ [8,10]. La bande à 1122 cm^{-1} présente à la fois dans le spectre du méthoxyéthanol et dans celui du MEP (III), est attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{\text{asC-O}}$ dans CH_2OCH_3 [11].

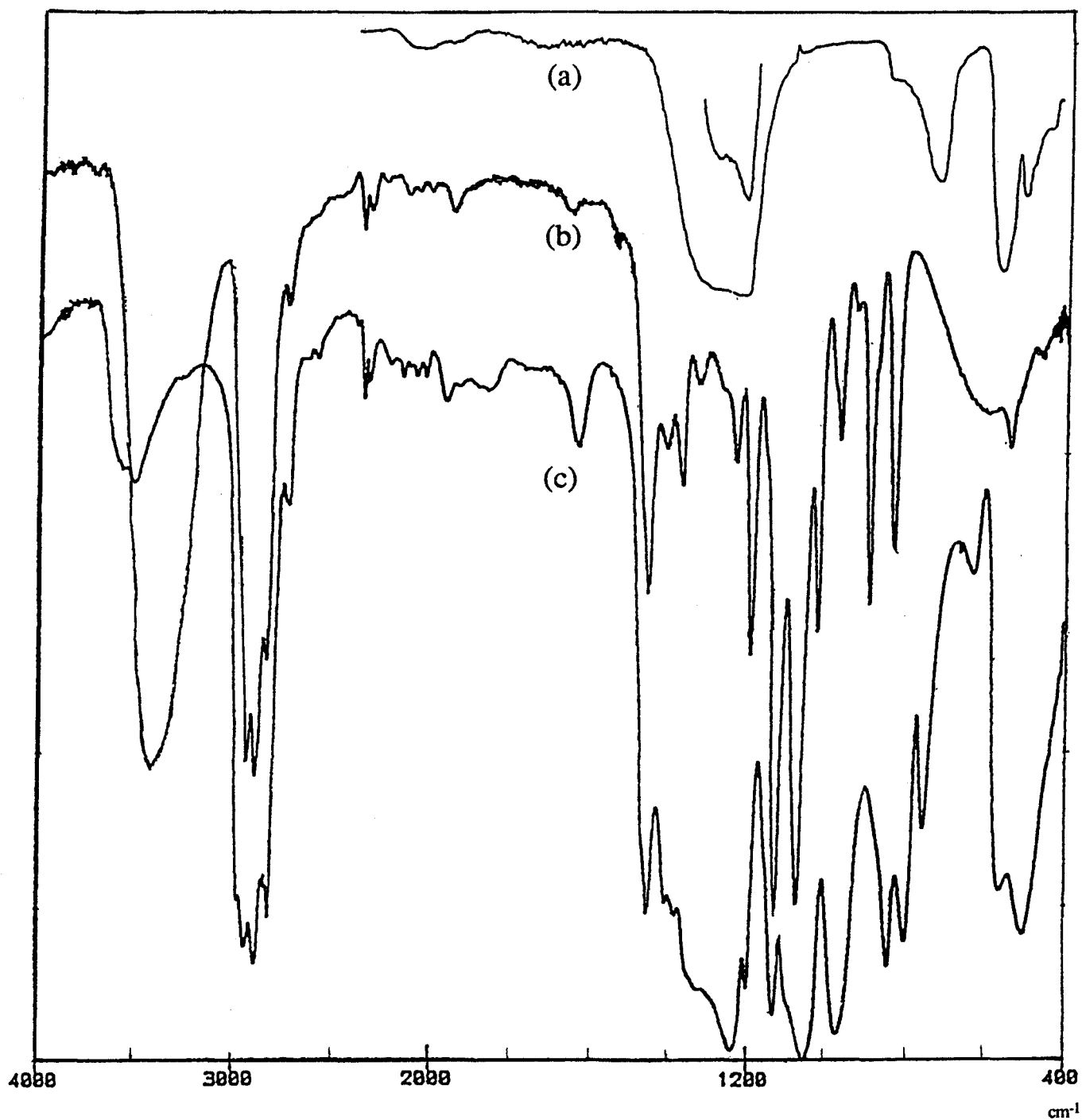


Figure 14 : Spectres infrarouges de

(a) Polydi(chloro)phosphazène (I)

(b) Méthoxyéthanol

(c) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) (MEP).

Nous avons de même superposé les spectres des polymères MEP (III) et MEEP (IV) (figure 15). La seule différence notable réside dans l'apparition d'une bande très intense à 1109 cm^{-1} dans le MEEP (celle vers 1120 cm^{-1} reste très intense mais apparaît cette fois sous la forme d'un épaulement). Nous la relierons à la présence dans le MEEP du groupement CH_2OCH_2 et l'attribuons donc à l'élongation $\nu_{\text{as}}\text{C-O}$ dans celui-ci.

Sur la figure 16, sont réunis les spectres des copolymères (propanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazènes (V) et (VI) et celui du polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III).

Le caractère hydrophobe du groupement propanoxy- est mis en évidence par la diminution de la bande OH de l'eau vers 3520 cm^{-1} lorsque l'on passe du MEP (III) au copolymère (V).

L'attribution de la bande à 1122 cm^{-1} à la vibration d'élongation $\nu_{\text{as}}\text{C-O}$ dans CH_2OCH_3 est confirmée puisqu'elle diminue avec le taux de groupements méthoxyéthoxy- (du MEP vers le copolymère (V)).

Par ailleurs, on remarque dans le domaine des vibrations d'élongation $\nu(\text{P})\text{-O-C}$ des modifications particulières dans le cas des copolymères. En effet, lorsque l'on passe du MEP aux copolymères comportant des taux en substituants propanoxy- de plus en plus importants, on note que l'intensité de la vibration à 1045 cm^{-1} reste constante alors que celle de la bande à 960 cm^{-1} diminue et qu'une bande supplémentaire apparaît à 1000 cm^{-1} . En se basant sur les travaux de Corbridge [10], on peut attribuer ces différentes absorptions aux modes ν_s et ν_{as} du motif (P)-O-C dans $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ et $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, soit $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (1050 et 1000 cm^{-1}), $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (1050 et 960 cm^{-1}) dans les copolymères.

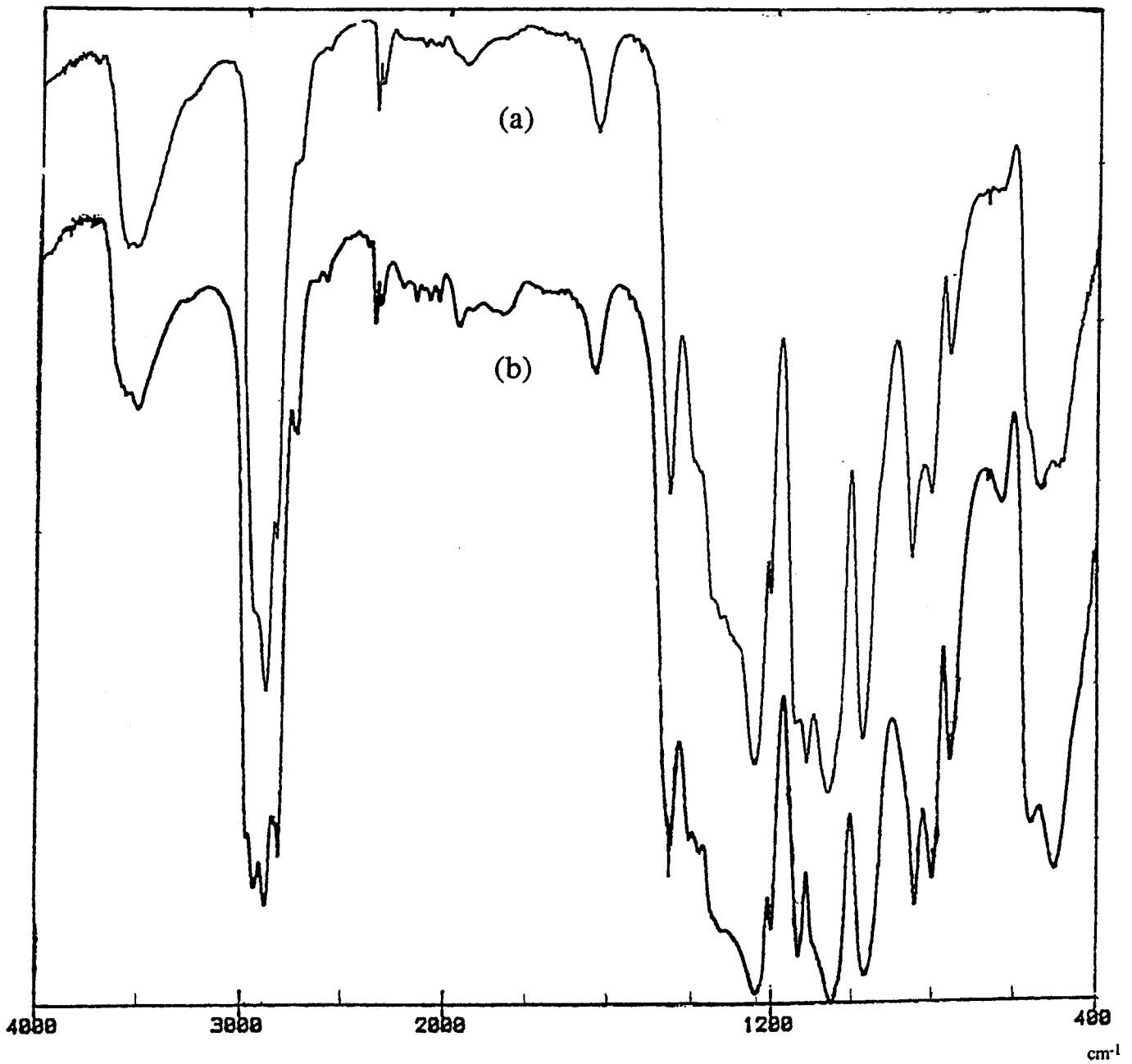


Figure 15 : Spectres infrarouges de

(a) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) (MEP)

(b) Polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV) (MEEP)

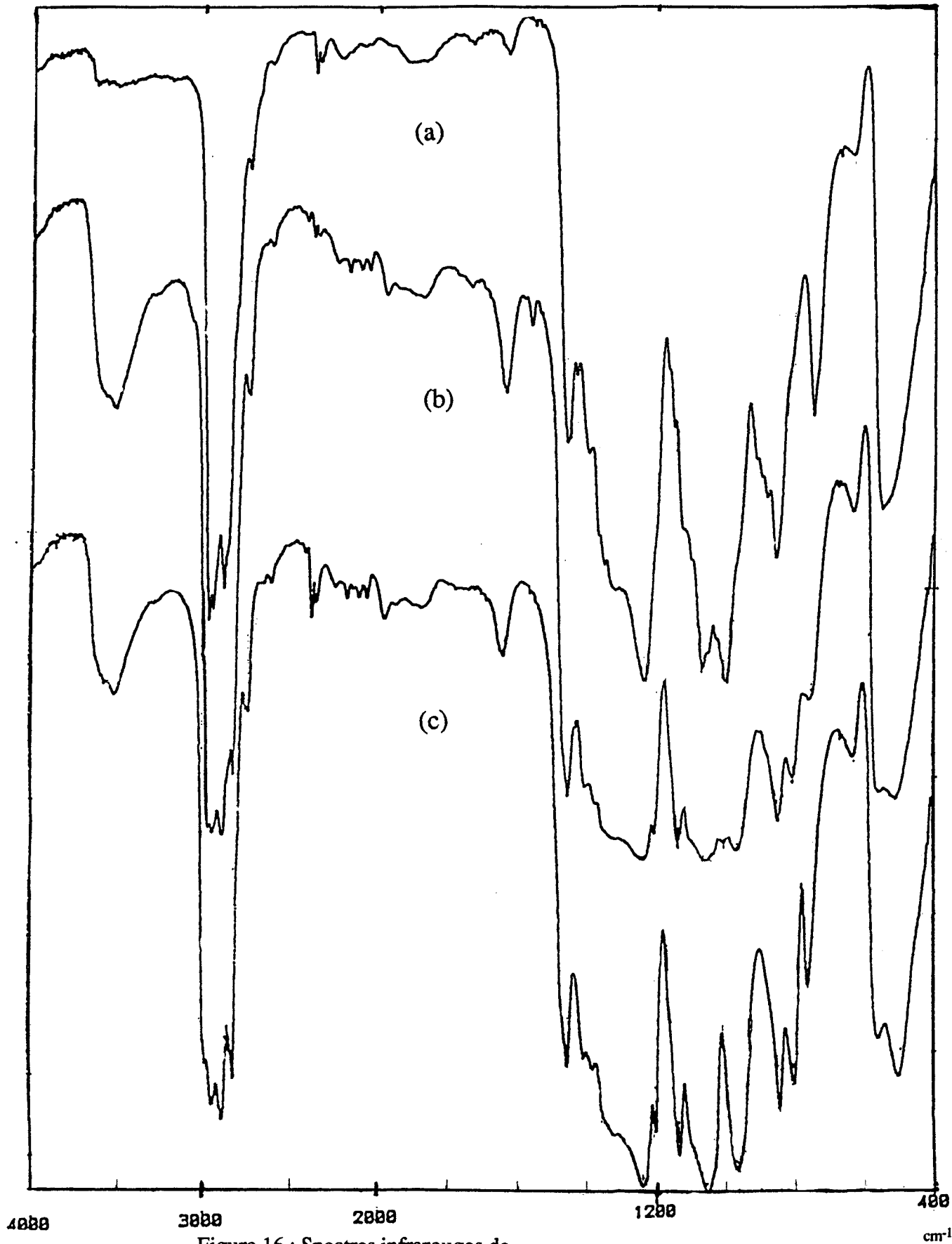


Figure 16 : Spectres infrarouges de

- (a) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (V)
- (b) Poly(propanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VI)
- (c) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) (MEP)

L'examen des spectres fait également apparaître une diminution de l'intensité de la bande à 800 cm^{-1} (comparable à celle relevée dans le cas de la bande à 1122 cm^{-1}) lorsque la teneur en fonctions éthers diminue. Cette observation nous conduit à l'attribuer à l'élongation symétrique $\nu_s\text{C-O-C}$.

La bande à 840 cm^{-1} présente dans tous les spectres pourrait alors correspondre à la vibration $\nu\text{P-O-(C)}$.

La superposition des spectres du polydi(pentanoxy)-phosphazène (IV), du copolymère (pentanoxy-, méthoxyéthoxy-) phosphazène (VIII) et du MEP (III) (figure 17) conduit aux mêmes conclusions.

La bande à 1120 cm^{-1} ne disparaît pas totalement lorsque l'on passe du MEP (III) au poly(dipentanoxy)phosphazène (II) car le groupement pentanoxy- présente une légère absorption à cet endroit (cf pentanol dans le tableau 16).

Pour le copolymère, dans le domaine des vibrations d'élongation ν_s et ν_{as} (P)-O-C ($1050\text{-}960\text{ cm}^{-1}$), on constate que les bandes relatives aux groupements $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ et $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ se différencient (respectivement 1000 cm^{-1} et 960 cm^{-1}) comme dans le cas des copolymères (propanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazènes. Dans les homopolymères (II) et (III), on retrouve uniquement les deux mêmes bandes d'absorption vers 1050 et 960 cm^{-1} .

En ce qui concerne les évolutions des bandes à 3520 , 800 et 840 cm^{-1} , elles sont identiques à celles observées précédemment.

Toutes ces observations nous amènent à proposer l'ensemble des attributions regroupées dans le tableau 16 pour les homopolymères (II), (III) et (IV).

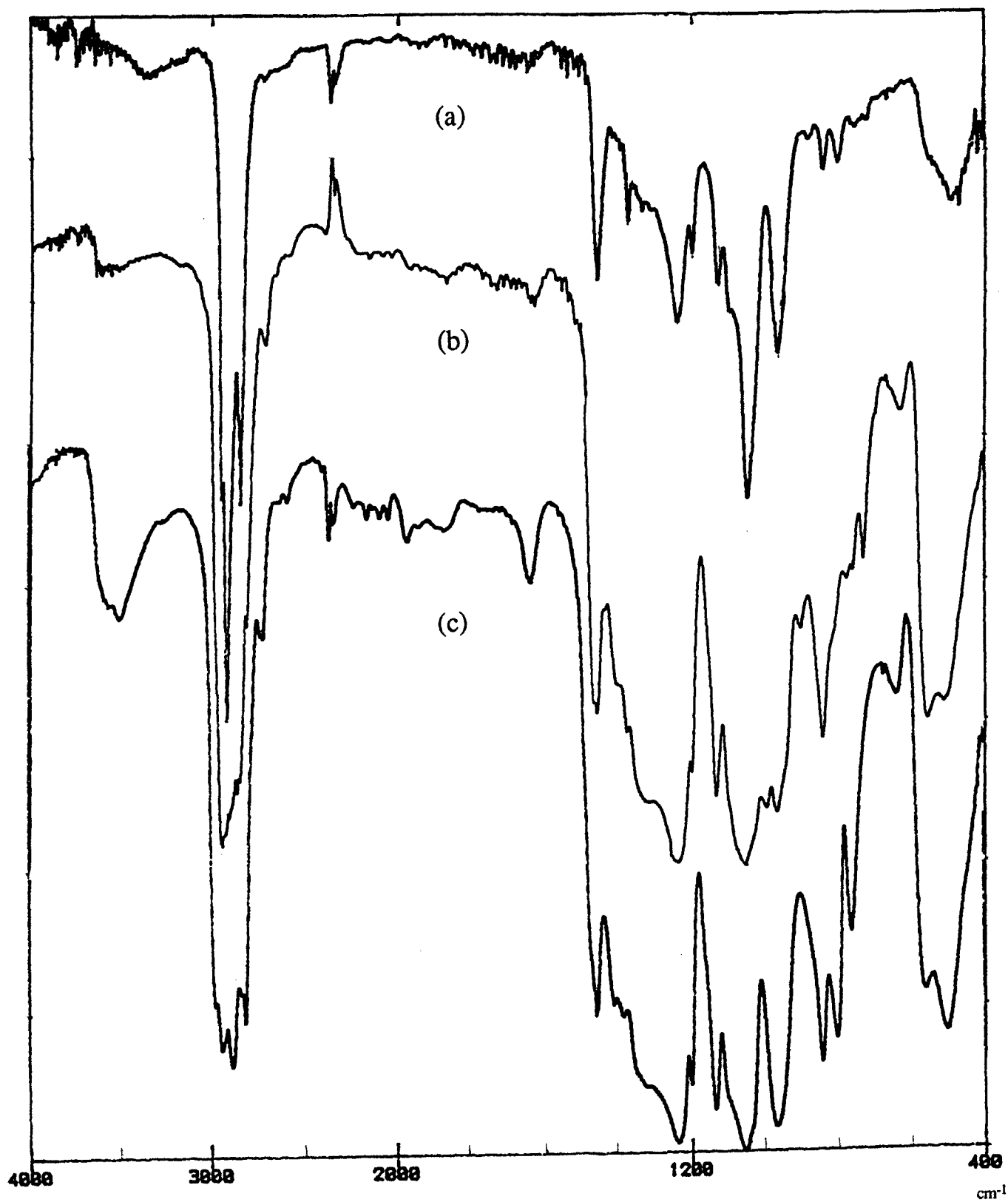


Figure 17 : Spectres infrarouges de

- (a) Polydi(pentanoxy)phosphazène (II)
- (b) Poly(pentanoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (VIII)
- (c) Polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (III)

pentanol	méthoxy -éthanol	méthoxy -éthoxy- éthanol	polydi- (pentanoxy)- phosphazène(II)	MEP (III)	MEEP (IV)	attributions alcools	attributions polymères
				3520f	3538f		vHO-H (eau)
3324TF	3421TF	3416TF				vRO-H	
2961 TF	2935 TF	2935 TF	2948 F	2974 F	2935 F	} { v _{as} et v _s CH ₂ , CH ₃	} { v _{as} et v _s CH ₂ , CH ₃
2857 F	2727 F	2740 F	2844 F	2826 F	2727 F		
		1652f		1638			
1464F	1464M	1460M	1458M	1458F	1460F	} { δ _s CH ₂ δ _{as} CH ₃ δ OCH ₂	} { δ _s CH ₂ , δ _{as} CH ₃ δ OCH ₂
1380M			1381m			δ _s CH ₃	
	1380f	1352M					
1342Tf	1329f		1340 M	1330 TF	1350TF	} { ωC-H de CH ₂ OH	} { v P=N
		1303m					
1239Tf	1239f	1245M	1239 F	1239 F	1239TF		
1200Tf	1194M	1200M	1200f	1200F	1200F		
1116m			1123m				
	1122 TF	1129 TF		1122F	1128TF	v _{as} C-OCH ₃	v _{as} C-OCH ₃
		1100 TF			1109TF	v _{as} C-OCH ₂	v _{as} C-OCH ₂
1071M			1097				
1055TF	1064 TF	1064 TF				v _{as} C-OH	
			1045TF	1045TF(br)	1050TF(br)		} { vP-O-CH ₂
1006F	1011M	1019TF					
981M	966m	981M	968M	961TF(br)	959TF		
		931F					
890M	890M	887F					
830tf	832M	845F	826f	839F	842M		
			800f	800F	803M		v _s C-O-C
787							
			750Tf	748M	758M		vP-N
729M						r CH ₂	
				632f	632Tf		δ NPO
658(br)	608(br)	574 M				} { δ _{as} OH (alcool pur)	} { δ PNP δ NPN
		535 (br)					
	543			561F	541M		
				491M			
			500		497m		

Tableau 16 : Attributions des bandes d'absorption infrarouge des poly(alcoxy)phosphazènes (II), (III) et (IV).

- [1] H.R. Allcock, R.I. Kugel, K.J. Valan; *Inorg. Chem.* ; **5**, 1709 (1966) .
- [2] R.E. Singler, G.L. Hagnauer, R.W. Sicka; *J. Am. Chem. Soc.* ; **9**, 143 (1984) .
- [3] H.R. Allcock, P.E. Austin, T.X. Neenan, J.T. Sisko, P.M. Blonski, D.F. Shriver; *Macromolecules* ; **19**, 1508 (1986) .
- [4] H.R. Allcock, M.S. Connolly, J.T. Sisko, S. Shall; *Macromolecules* ; **21**, 323 (1988) .
- [5] C.T. Laurencin, H.J. Koh, T.X. Neenan, H.R. Allcock, R. Langer; *J. Biomed. Mat. Res.* ; **21**, 1231 (1987) .
- [6] T. Abou Chakra , Thèse , Lille , n° d'ordre 585 (1983).
- [7] H.R. Allcock; *Phosphorus Nitrogen Compounds*; Academic Press ; New York (1968).
- [8] H. Szymanski; *Progress in infrared spectroscopy (vol. 2)*; Plenum Press; New York (1964) .
- [9] Y. Lemmouchi, Thèse , Lille , n° d'ordre 691 (1991) .
- [10] D. Corbridge; *Topics in phosphorus chemistry*; **6**, 635 (1969) .
- [11] H. Szymanski; *Interpreted infrared spectra (vol. 3)* ; Plenum Press; New York (1967)

CHAPITRE 2

*ETUDE DES VOIES D'ACCES DIRECTES AU
POLY(HYDROXYETHOXY-,METHOXYETHOXY-)PHOSPHAZENE*

La première voie de synthèse (voie A, figure 9), permettant l'obtention d'un poly(organo)phosphazène de type $[NP(OROH)_x(OR')_{2-x}]_n$, est la cosubstitution des atomes de chlore du polydi(chloro)phosphazène (I) par un réactif difonctionnel (HOROH) et un réactif monofonctionnel (R'OH) selon (5).



Le diol choisi est l'éthylène glycol ($HOCH_2CH_2OH$) car il est le diol aliphatique le plus simple et le plus courant. Ces critères ont été définis en fonction de l'objectif à atteindre, à savoir :

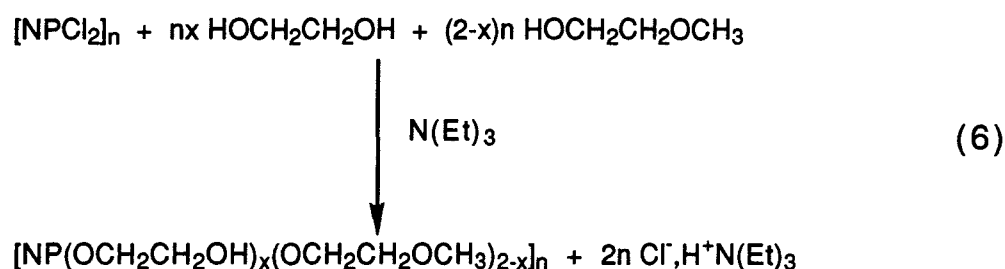
- le polymère recherché doit être porteur de fonctions alcools primaires.
- une deuxième fonction alcool est nécessaire afin de former la liaison P-O-C, elle doit donc être au moins aussi réactive que la précédente d'où une autre fonction alcool primaire.
- les polyphosphazènes désirés devant avoir des températures de transition vitreuses les plus basses possibles ; les substituants seront de types alcoxy [1] d'où un diol aliphatique.

Le cosubstituant employé est le méthoxyéthanol ($HOCH_2CH_2OCH_3$). En effet, l'homopolymère correspondant (III) est une huile parfaitement caractérisée (chapitre 1) dont la T_g est basse ($-75^\circ C$) [1]. De plus, nous verrons par la suite que l'interprétation des résultats obtenus ici est confirmée de façon décisive par comparaison à ceux obtenus avec un produit modèle préparé selon une autre méthode nécessitant l'emploi de ce substituant (chapitre 4).

Les réactions de substitution directe de (I) par ces deux alcools sont de deux types : la substitution en présence d'une amine tertiaire et celle par leurs alcoolates.

A. REACTIONS DE COSUBSTITUTIONS PAR LES ALCOOLS EN PRESENCE D'UNE AMINE TERTIAIRE

Les copolymères de type $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$ (MEPOH) peuvent théoriquement être préparés en substituant les atomes de chlore de (I) par les alcools en présence d'une amine tertiaire (la triéthylamine par exemple) selon la réaction (6) [2-6].



L'amine tertiaire, en jouant le rôle de capteur de protons, catalyse la réaction.

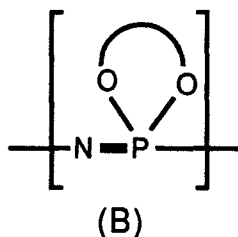
Ce procédé de synthèse, reconnu comme limitant les réactions secondaires indésirables [5][6], a en effet été employé fréquemment lors de réactions de substitution avec des réactifs difonctionnels [7].

De nombreuses réactions de diols sur des chlorophosphazènes ont ainsi été étudiées.

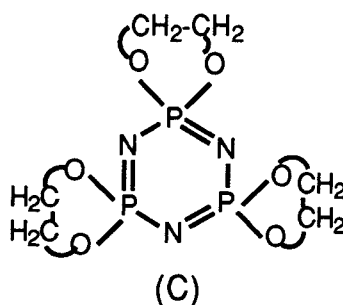
La réaction de diols aromatiques, avec le trimère ou le tétramère cyclique $[\text{NPCI}_2]_3$ ou 4 [4], aboutit à la formation de cyclophosphazènes porteurs de groupements aryloxy ayant une fonction alcool libre capable de réagir avec divers agents de réticulation, toutefois, les ponts O-Ar-O entre cycles phosphazènes, même s'ils sont peu nombreux, sont toujours présents.

Dans le cas de diols aliphatiques en 1,2 ou 1,3 (porteurs d'une fonction alcool primaire et d'une fonction alcool secondaire) réagissant sur le polydi(chloro)phosphazène (I), Hergenrother et

Coll. [6] montrent que pour une substitution réalisée avec des quantités stoechiométriques (soit une fonction alcool pour un chlore), il y a cyclisation (produit de type (B)) sans réticulation. Par contre si l'alcool est introduit en large excès (4 moles de OH pour 1 mole de Cl), il n'a plus cyclisation. Une cosubstitution avec un monoalcool peut aussi empêcher celle-ci.



Par ailleurs, Alkubaisi et Coll. [8] ont étudié la réaction de l'éthylène glycol avec le trimère cyclique $[\text{NPCI}_2]_3$. Dans les conditions stoechiométriques (1 mole de OH pour une mole de Cl, ils isolent uniquement le dérivé "spiro" (C). (avec un rendement de 20%).



Etant donné ces divers résultats, nous pouvons donc espérer en cosubstituant le polydi(chloro)phosphazène (I) par un monoalcool ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$) en présence d'un très large excès d'éthylène glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), obtenir le polymère recherché.

I. Synthèses

La réaction de substitution (6) peut être réalisée soit directement avec le mélange des deux alcools, soit par réactions successives avec chacun des alcools.

I.1 Description générale

Le montage utilisé a déjà été présenté figure 1.

Deux méthodes ont donc été utilisées :

- Première méthode

A la solution de polydi(chloro)phosphazène (I), de méthoxyéthanol et d'éthylène glycol dans le tétrahydrofurane, on ajoute au goutte à goutte la triéthylamine à température ambiante. L'ensemble est ensuite chauffé au reflux pendant 24 heures.

- Deuxième méthode

A la solution de polydi(chloro)phosphazène (I) et de méthoxyéthanol, on ajoute au goutte à goutte la triéthylamine à température ambiante. On chauffe au reflux pendant 24 heures. Après retour à la température ambiante, au polymère partiellement substitué, on ajoute l'éthylène glycol puis au goutte à goutte la triéthylamine. Finalement, l'ensemble est de nouveau porté au reflux pendant 24 heures.

I.2. Essais de synthèses

Différentes réactions en une seule ou en deux étapes ont donc été effectuées.

Les quantités de réactifs employées sont présentées dans le tableau 17.

synthèses	[NPCl ₂] _n	Première étape			Deuxième étape	
		Méthoxyéthanol	Ethylène glycol	Triéthylamine	Ethylène glycol	Triéthylamine
(X)	9,0 g (0,08 mole)	11,9 g (0,16 mole)	6,3 g (0,10 mole)	21,8 g (0,22 mole)	-	-
(XI)	9,2 g (0,08 mole)	10,7 g (0,14 mole)	10 g (0,16 mole)	21,7 g (0,22 mole)	-	-
(XII)	7,2 g (0,07 mole)	11,2 g (0,15 mole)	-	16 g (0,16 mole)	5,5 g (0,09 mole)	6 g (0,06 mole)
(XIII)	9,8 g (0,08 mole)	10,9 g (0,14 mole)	-	13,7 g (0,14 mole)	10,3 g (0,16 mole)	9,9 g (0,1 mole)

Tableau 17: Réactifs utilisés dans les synthèses des produits (X) à (XIII).

II. Caractérisation des produits de réactions

Dans tous les cas, à l'issue des réactions, on sépare une phase solide et une phase liquide, cette dernière après évaporation du solvant donne un liquide brun. Les quantités respectives de chacune sont présentées dans le tableau 18 . Elles vont être étudiées séparément.

Synthèses	Phase solide	Phase liquide après élimination du solvant
(X)	12,7 g	12 g
(XI)	17,7 g	7,8 g
(XII)	13,4 g	13 g
(XIII)	10 g	12,3 g

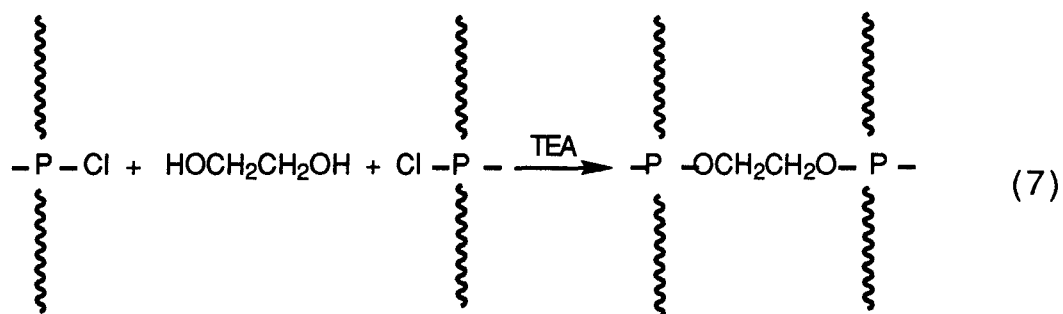
Tableau 18 : Phases isolées à l'issue des synthèses par les alcools en présence de triéthylamine.

- Phase solide

Dans les synthèses (X), (XII) et (XIII), les solides isolés se présentent sous la forme d'une poudre blanche dont le spectre infrarouge (exemple figure 18b) est identique à celui du chlorhydrate de triéthylamine de référence (figure 18a). Sa formation prouve que les chlores du polydi(chloro)phosphazène ont réagi.

Dans la synthèse (XI), la phase solide a l'aspect d'une gomme. Son spectre infrarouge (figure 19b) présente en plus des bandes caractéristiques du chlorhydrate de triéthylamine (figure 19a) d'autres pouvant être attribuées à une chaîne phosphazène (à $\nu = 1230-1240 \text{ cm}^{-1}$ (P=N), $\nu = 960 \text{ cm}^{-1}$ (P-O-C) et $\nu = 530 \text{ cm}^{-1}$ (P-N-P)). On peut donc supposer qu'il s'agit d'un mélange de chlorhydrate de triéthylamine et d'un polymère insoluble. Pour les séparer, on procède à un lavage à l'éther diéthylique .

A l'issue de ce lavage, on obtient une gomme blanche dont le spectre infrarouge (figure 19c) se caractérise principalement par une diminution importante des absorptions relatives au chlorhydrate de triéthylamine et par l'exaltation de celles situées vers $\nu = 980$ et 1680 cm^{-1} . Ces dernières bandes apparaissent également dans un spectre de polydi(chloro)phosphazène réticulé [9] . Cette gomme étant insoluble dans les solvants organiques, il s'agit donc probablement d'un polymère réticulé dont la formation peut s'expliquer par la réaction des deux fonctions alcools d'une même molécule d'éthylène glycol selon (7) .



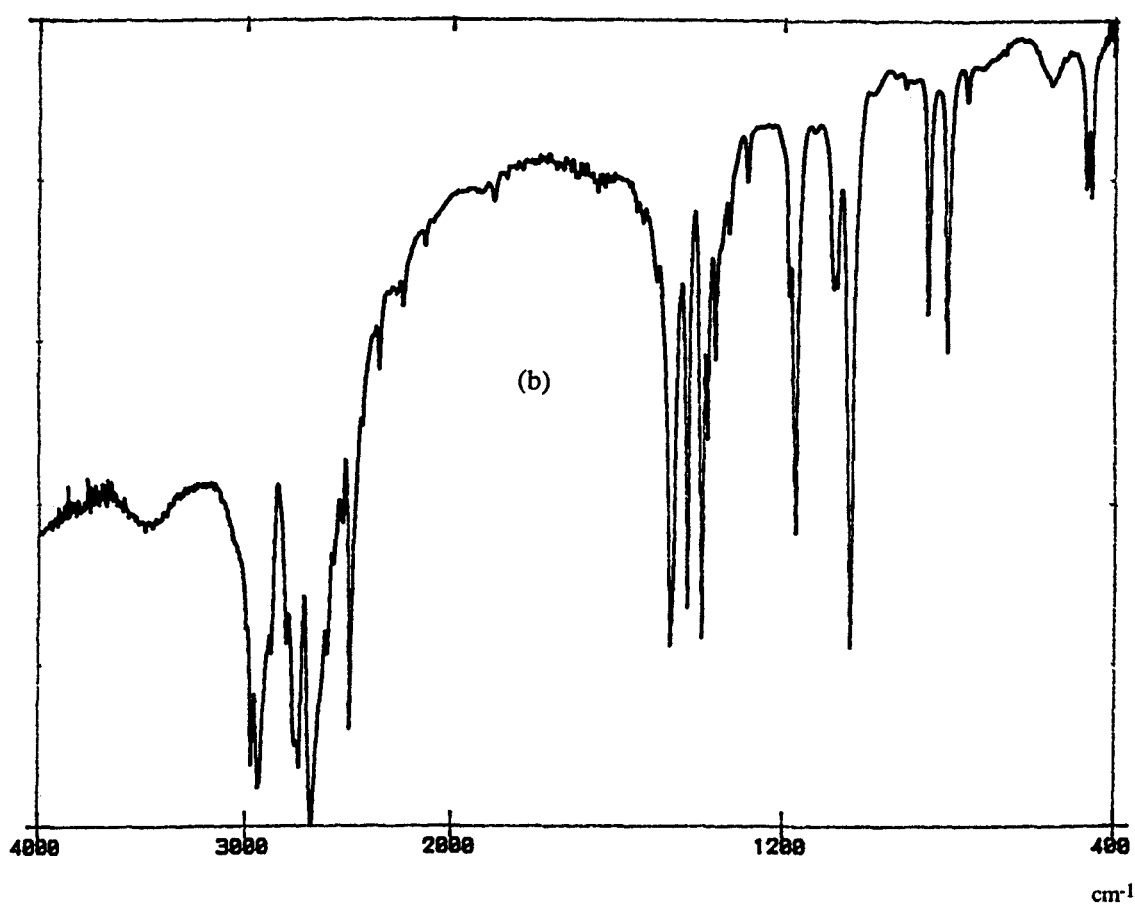
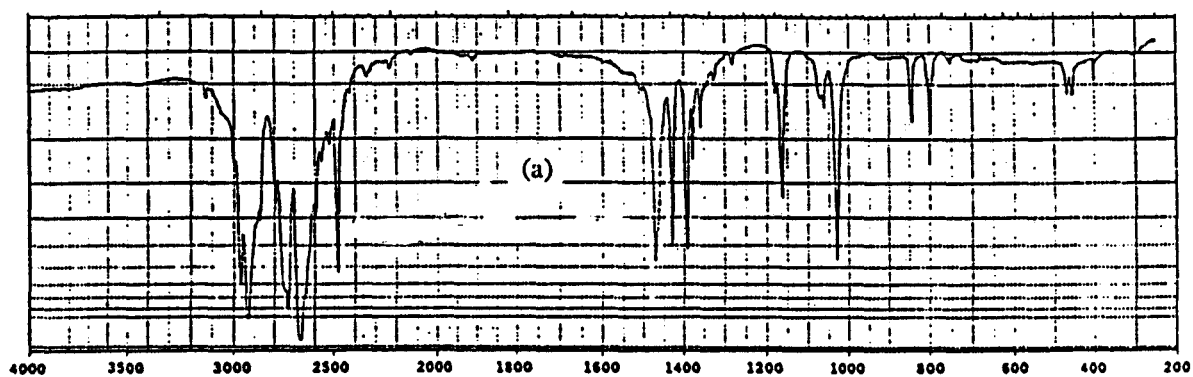


Figure 18 : Spectres infrarouges de
(a) Chlorhydrate de triéthylamine de référence
(b) Phase solide de la synthèse (XIII)

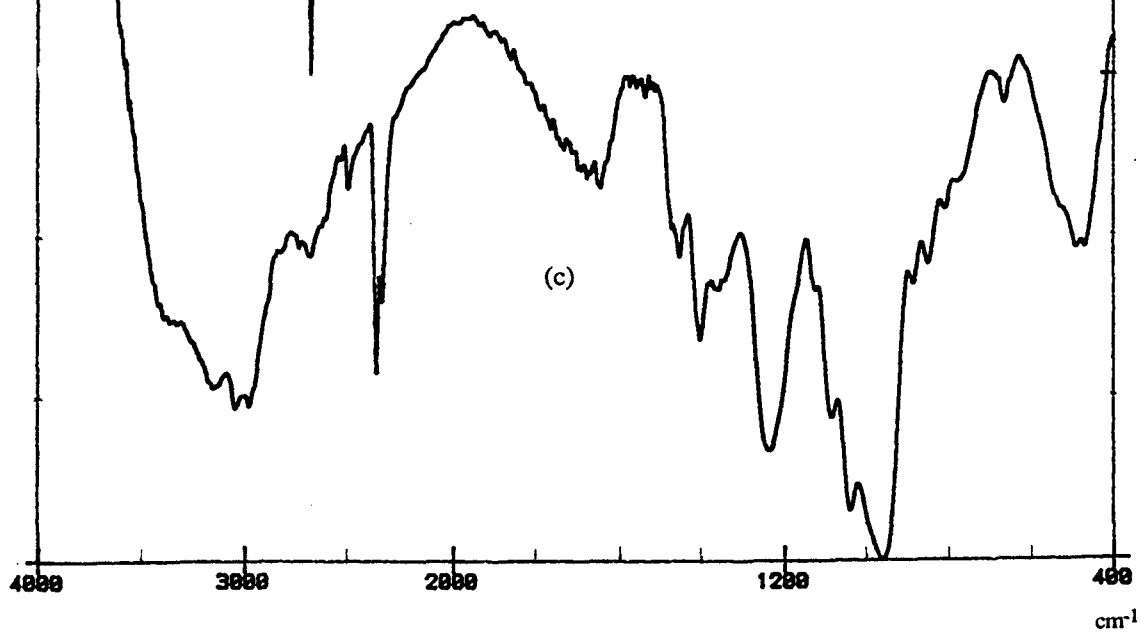
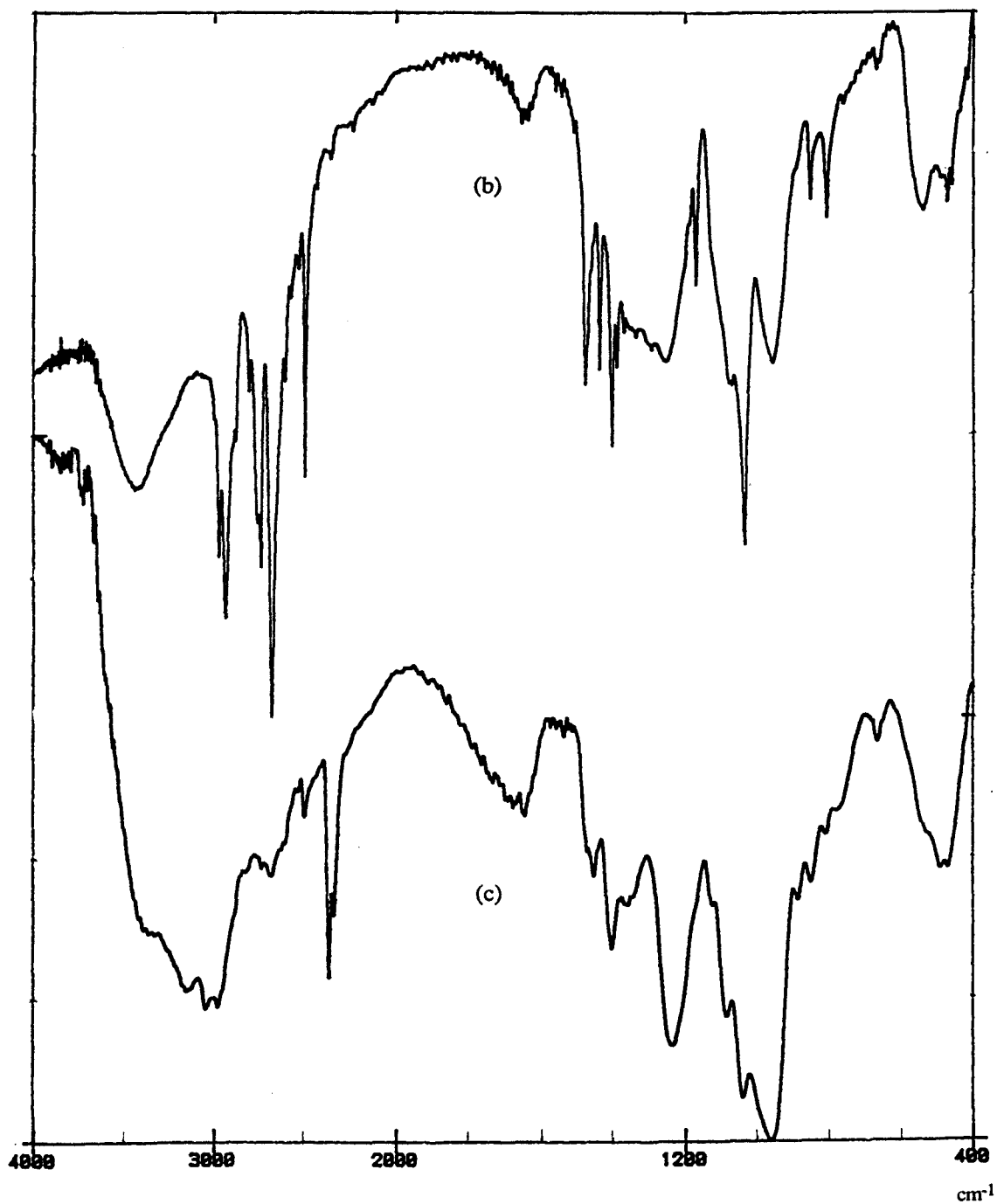
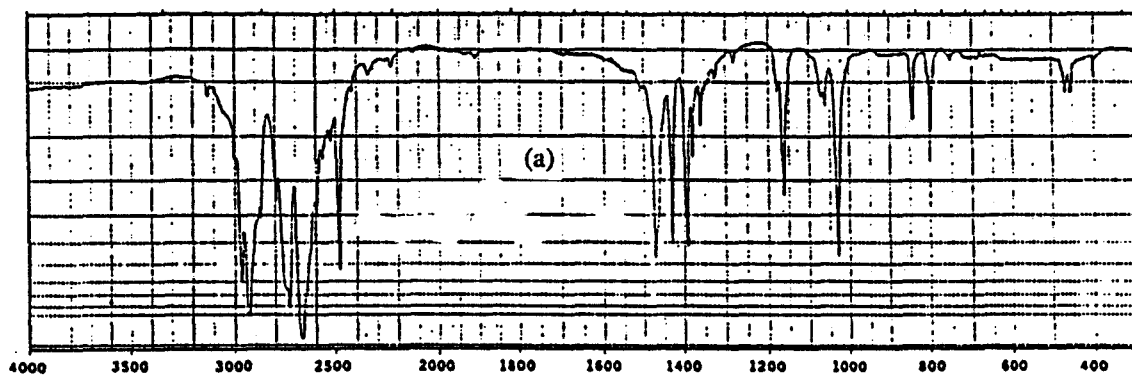


Figure 19 : Spectres infrarouges de

(a) Chlorhydrate de triéthylamine de référence

(b) Fraction insoluble de la synthèse (XI)

(c) Fraction insoluble de la synthèse (XI) après lavage à l'éther

Il faut noter que la réaction (7) ne se produit que dans le cas de la synthèse (XI), c'est à dire lorsque le méthoxyéthanol est en défaut par rapport aux atomes de chlore du polydi(chloro)phosphazène (tableau 19) et alors que le diol est présent dans le milieu réactionnel dès le début de la synthèse.

Synthèses	[NPCl ₂] _n (mole)	Méthoxyéthanol	Ethylène glycol	Méthode
(X)	1	2,00	1,25	une étape
(XI)	1	1,75	2,00	
(XII)	1	2,14	1,28	deux étapes
(XIII)	1	1,75	2,00	

Tableau 19 : Rapports des réactifs introduits ramenés à 1 mole de [NPCl₂]_n introduit.

Remarques :

Lors de la synthèse (X), faite en une étape, on ne forme pas de polymère réticulé, ceci bien que l'éthylène glycol soit présent dès le début. Cela met en évidence la plus grande réactivité du méthoxyéthanol.

Il en est de même pour la synthèse (XIII) faite en deux étapes. Dans ce cas, il faut admettre que lors de l'introduction du diol, la concentration et la réactivité des atomes de chlore résiduels sont trop faibles pour entraîner la réticulation.

- Phase liquide

Les spectres infrarouges des liquides obtenus lors des différentes synthèses sont sensiblement identiques (exemple figure 20b). Ils s'interprètent comme correspondant à la superposition des spectres d'un polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (figure 20a) et de l'éthylène glycol (figure 20c). (Les bandes intenses vers $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être

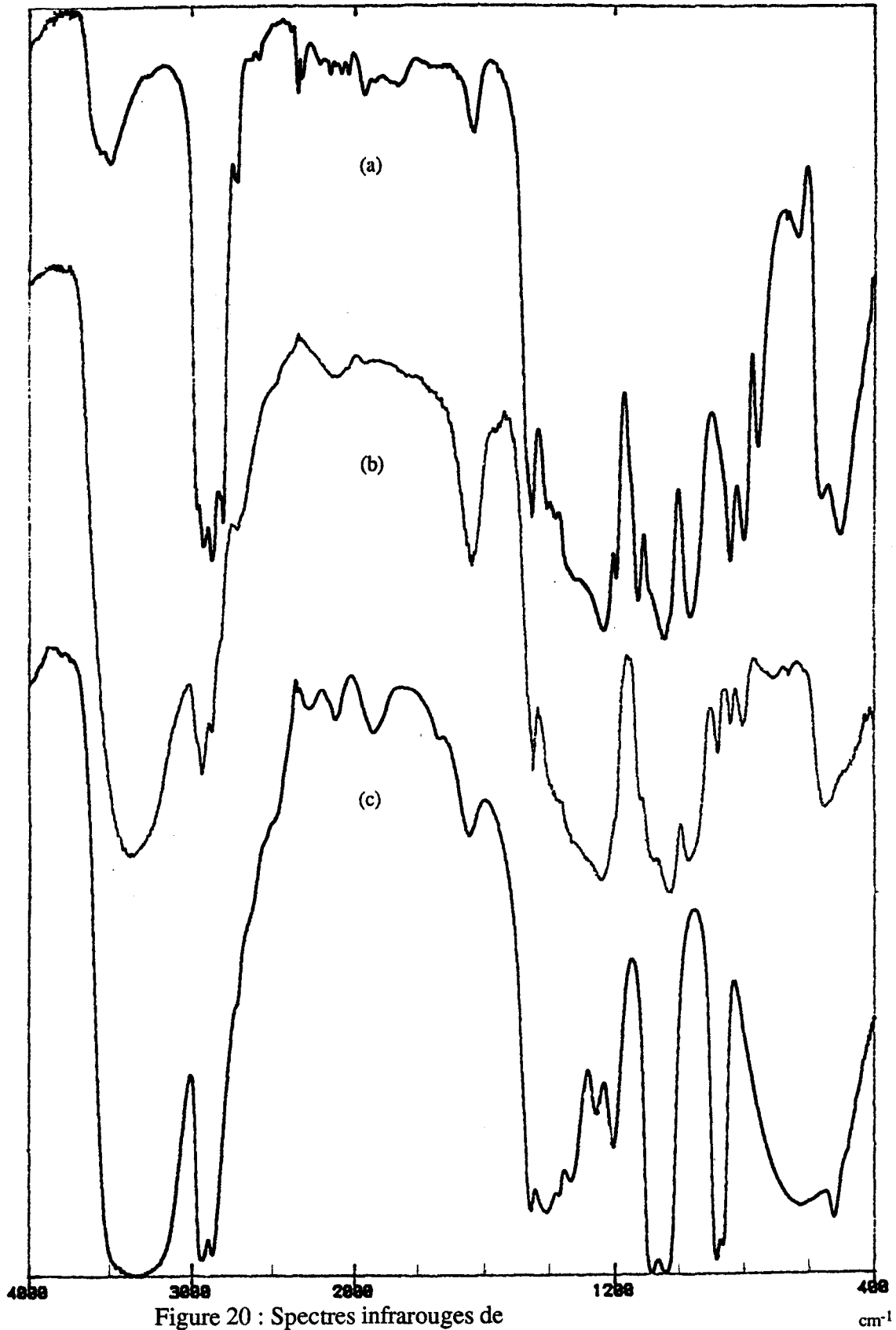


Figure 20 : Spectres infrarouges de

(a) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) (MEP)

(b) Phase liquide de la synthèse (XIII)

(c) Ethylène glycol

attribuées respectivement aux vibrations d'élongation ν_{O-H} et ν_{C-O} dans l'éthylène glycol; celles à $\nu = 1230-1340 \text{ cm}^{-1}$ et 960 cm^{-1} pouvant l'être aux vibrations $\nu_{P=N}$ et ν_{P-O-C} dans la chaîne phosphazène).

La présence du diol est logique, l'évaporation à la température ambiante du solvant (tétrahydrofurane) étant à ce stade la seule opération de purification ayant été effectuée.

Même si, au vu de ces spectres, la présence de fonctions alcools sur la chaîne ne peut pas être écartée, ce type de synthèse n'est pas envisageable pour atteindre le but fixé, ceci pour deux raisons essentielles :

- d'une part, l'élimination totale de l'éthylène glycol résiduel s'avère extrêmement difficile
- d'autre part, la caractérisation par RMN du ^{31}P des différentes huiles fait toujours apparaître deux singulets situés vers $\delta = + 1,8 \text{ ppm}$ (figure 21)

Il existe donc au moins deux types d'environnement pour les atomes de phosphore. Or, nous verrons par la suite (chapitre 4) que le spectre d'un poly(hydroxyéthoxy, méthoxyéthoxy)phosphazène (MEPOH) ne présente toujours qu'un singulet quel que soit son taux en fonction hydroxy.

Les essais de purification par dialyse de ces différents produits se sont également révélés inefficaces puisque dans ce cas, on obtient des composés insolubles dans le chloroforme et l'acétone à l'inverse des MEPOH ; et dont les spectres RMN du ^{31}P présentent de nombreux signaux laissant présager une dégradation du polymère.

En conclusion, cette méthode ne nous permet pas de former le polyphosphazène fonctionnalisé recherché.

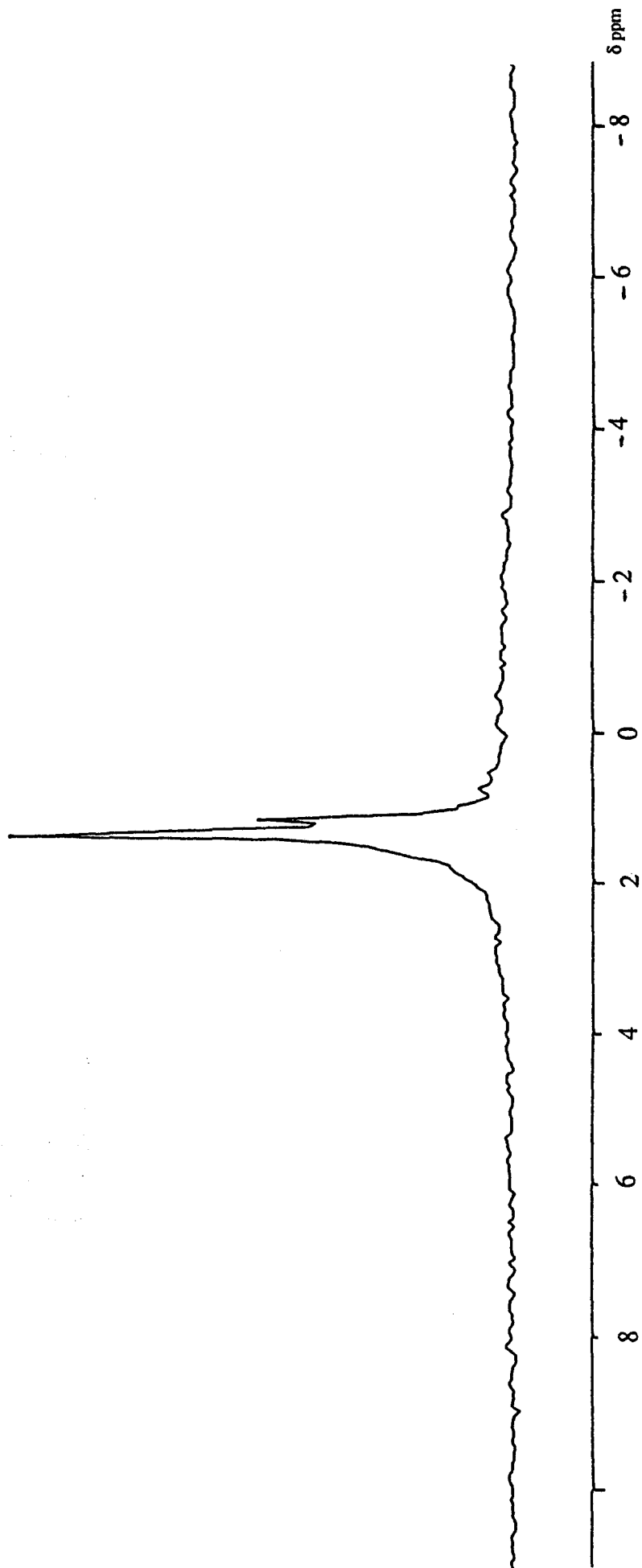
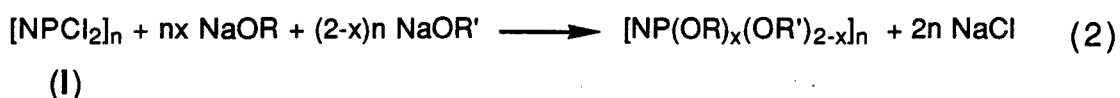


Figure 21 : Spectre RMN du ^{31}P de la phase liquide de la synthèse (XI)
en solution dans du THF

B. REACTIONS DE COSUBSTITUTIONS PAR LES ALCOOLATES

I. Synthèses

La préparation d'un copolymère de type $[NP(OCH_2CH_2OH)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$ (noté MEPOH) peut en théorie se faire aussi par substitution des atomes de chlores du polydi(chloro)phosphazène (I) par les alcoolates selon la réaction (2) [chapitre 1 . partie B] .



I.1. Partie expérimentale

Si le méthoxyéthanolate de sodium ($NaOCH_2CH_2OCH_3$) est préparé facilement par réaction du sodium sur le méthoxyéthanol en solution dans du tétrahydrofurane [chapitre 1 . partie A] , il n'en est pas de même pour le monoéthylène glycolate de sodium ($NaOCH_2CH_2OH$) .

En effet , la symétrie de la molécule d'éthylène glycol implique une équiréactivité des deux fonctions alcools . C'est pourquoi les méthodes de synthèses classiques des alcoolates de sodium ne permettent pas d'obtenir le monoéthylène glycolate seul mais un mélange d'alcool , de dialcoolate et de monoalcoolate . Par contre , la préparation mise au point par Gattow [10][11] permet d'obtenir exclusivement $NaOCH_2CH_2OH$.

Le montage utilisé est représenté figure 22. Le monoalcoolate est formé par réaction du sodium sur de l'éthylène glycol dans l'ammoniac liquide à sa température d'ébullition ($-33^\circ C$) .

A 25 g d'éthylène glycol (0,4 mole) en solution dans l'ammoniac liquide sont ajoutés par fractions 9,4 g de sodium (0,4 mole) ; la disparition de la coloration bleue indique la fin de la

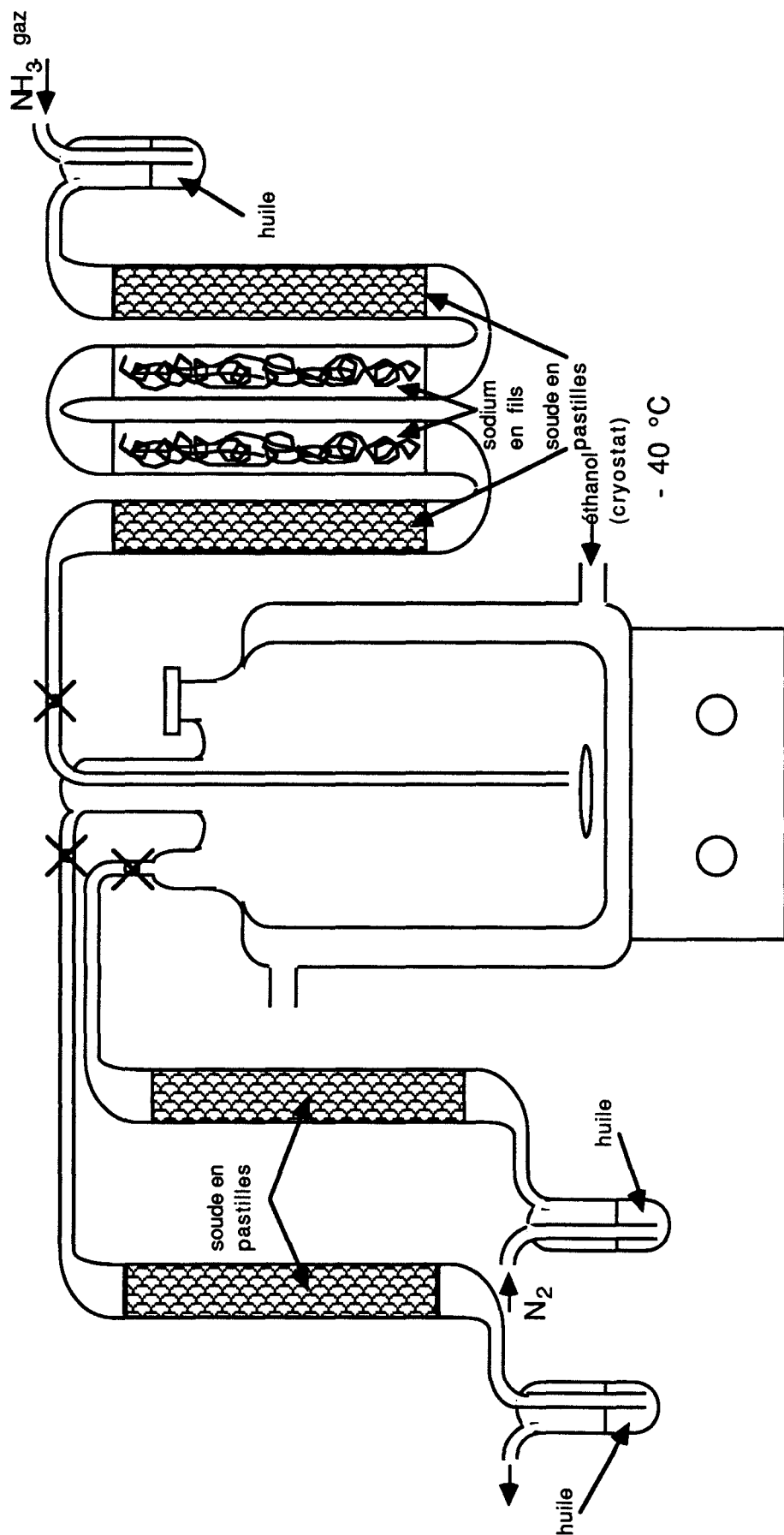


Figure 22 : Schéma du montage utilisé pour la synthèse du monoéthylène glycolate

réaction . Après évaporation de l'ammoniac , le monoéthylène glycolate de sodium est isolé sous la forme d'une poudre blanche . Il est ensuite purifié par lavage à l'ammoniac liquide (montage représenté figure 23) et finalement séché sous courant d'azote . On obtient 28 g de $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (0,33 mole) . Le rendement de la réaction est de 82 % .

Le montage utilisé pour la réaction de substitution a déjà été représenté figure 1.

A la solution de polydi(chloro)phosphazène (I) dans le tétrahydrofurane (5% en masse) est ajoutée au goutte à goutte la solution de méthoxyéthanolate dont on a enlevé l'éventuel excès de sodium . Cet ajout est effectué très lentement afin d'éviter la gélification du milieu qui peut se produire lorsque l'on ajoute un alcoolate à $[\text{NPCI}_2]_n$ [chapitre 1 , partie B] . Le mélange réactionnel est ensuite chauffé pendant 24 heures au reflux (66°C) puis refroidi à la température ambiante .

Le monoéthylène glycolate de sodium est alors ajouté et l'ensemble est de nouveau porté au reflux pendant 6 heures .

Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est neutralisé lentement avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique afin de transformer les alcoolates de sodium résiduels en alcool et NaCl . Le polymère est enfin isolé par ajout de ce mélange partiellement évaporé à de l'heptane et lorsque cela est possible, purifié par dialyse en solution aqueuse pendant 8 jours. Après lyophilisation, le produit se présente généralement sous la forme d'une gomme brune.

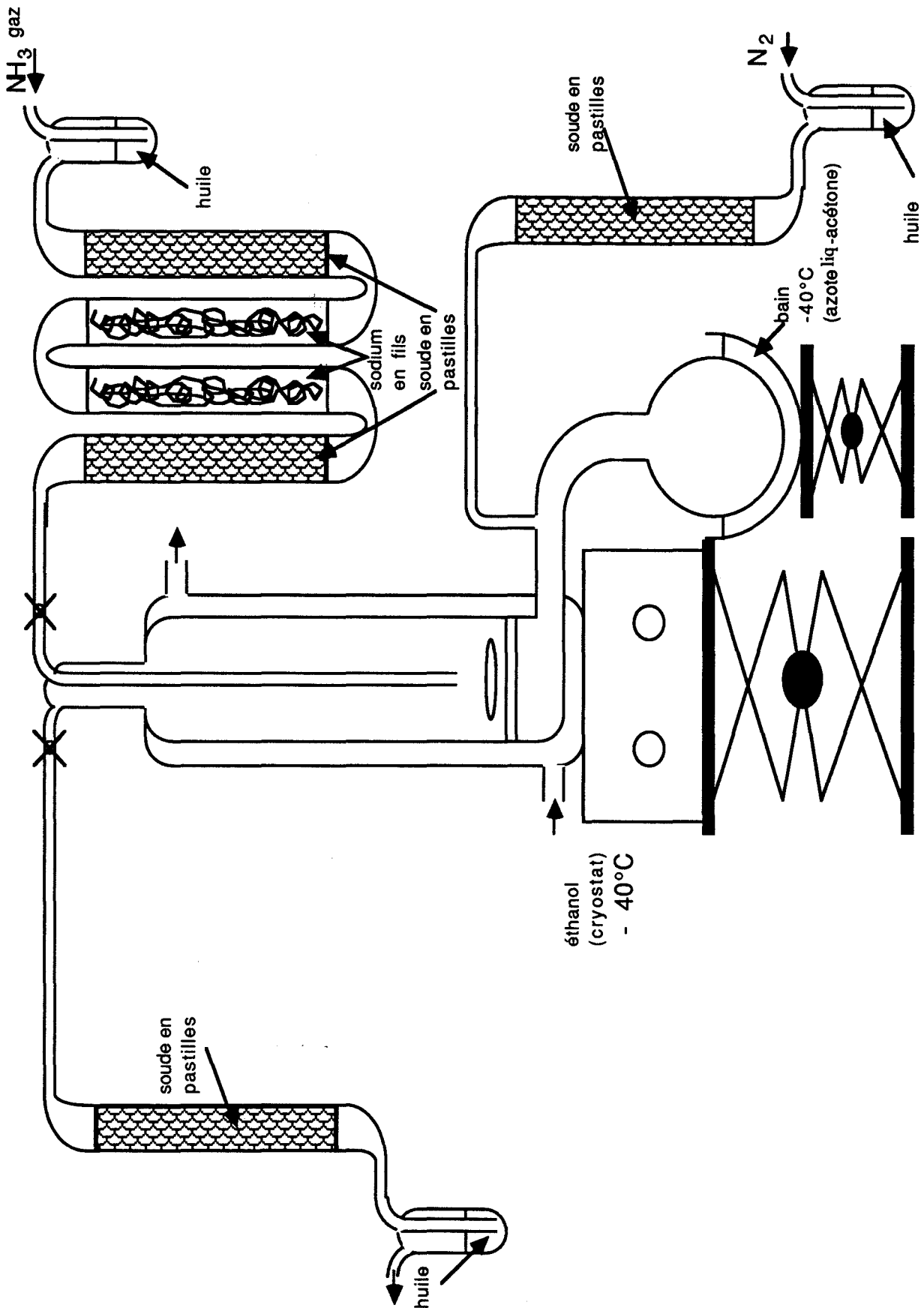


Figure 23 : Schéma du montage utilisé pour le lavage à l'ammoniac liquide du monoéthylène glycolate

1.2. Essais de synthèse de $[NP(OCH_2CH_2OH)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$

Afin de limiter les risques de réticulation (formation de liaisons - P - OCH₂CH₂O - P - entre chaînes phosphazènes) dus à l'utilisation du réactif difonctionnel NaOCH₂CH₂OH, les synthèses sont toujours réalisées en deux étapes.

En effet, la première étape permet de bloquer la majorité des sites réactifs de [NPCl₂]_n (I) en les faisant réagir avec le monoalcoolate NaOCH₂CH₂OCH₃. Ainsi, lors de la deuxième étape, le monoéthylène glycolate de sodium est en présence d'un minimum de chlores résiduels. De plus, en l'introduisant en large excès par rapport à ces chlores, on diminue encore ces risques.

Différents essais ont été réalisés en faisant varier les taux de méthoxyéthanolate et de monoéthylène glycolate de sodium introduits.

Les quantités de réactifs utilisés sont rassemblées dans le tableau 20.

Synthèses	Synthèse de NaOCH ₂ CH ₂ OCH ₃			[NPCL ₂] _n
	NaOCH ₂ CH ₂ OH	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	Na	
(XIV)	2,5 g (0,03 mole)	13,7 g (0,18 mole)	7,8 g (0,34 mole)	10 g (0,09 mole)
(XV)	20,1 g (0,24 mole)	25,5 g (0,33 mole)	9,9 g (0,43 mole)	19,2 g (0,16 mole)
(XVI)	10 g (0,12 mole)	27,6 g (0,36 mole)	7,2 g (0,31 mole)	22,5 g (0,19 mole)
(XVII)	10,8 g (0,13 mole)	9 g (0,12 mole)	2,3 g (0,10 mole)	9,9 g (0,09 mole)
(XVIII)	21,7 g (0,26 mole)	12,7 g (0,17 mole)	7,2 g (0,31 mole)	19,7 g (0,17 mole)

Tableau 20 : Réactifs utilisés dans les synthèses (XIV) à (XVIII).

Dans les deux premières synthèses ((XIV) et (XV)), le méthoxyéthanolate de sodium est introduit en quantité stoechiométrique par rapport aux atomes de chlore à substituer (tableau 21). En supposant que la réaction n'est pas totale(*) , on espère ainsi laisser des traces de chlores résiduels le long de la chaîne phosphazène, susceptibles de réagir avec le monoéthylène glycolate de sodium. Pour les autres essais, la quantité de méthoxyéthanolate de sodium introduite a progressivement été diminuée (tableau 21).

Synthèses	[NPCl ₂] _n (mole)	Composition de la solution de méthoxyéthanolate		
		NaOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ (mole)	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ (mole)	NaOCH ₂ CH ₂ OH (mole)
(XIV)	1	2,09	0	0,34
(XV)	1	2,03	0	1,45
(XVI)	1	1,87	0,26	0,61
(XVII)	1	1,39	0,22	1,51
(XVIII)	1	0,98	0	1,52

Tableau 21 : Composition molaire en réactifs introduits rapporté à une mole de [NPCl₂]_n (soit à deux atomes de chlore).

II. Etude des produits obtenus

II.1. Caractérisation du monoéthylène glycolate de sodium

Le monoéthylène glycolate de sodium obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche qui est caractérisée par RMN du ¹H et spectroscopie infrarouge.

(*) L'introduction d'un minimum de fonctions alcool justifiait cette procédure .

- RMN du ^1H

Les spectres de l'éthylène glycol et du monoéthylène glycolate de sodium sont représentés figure 24 (a et b respectivement).

L'éthylène glycol dans le méthanol deutérié présente deux singulets à $\delta = 3,79$ ppm (CH_2O) et $\delta = 5,39$ ppm (OH). Un singulet à $\delta = 4,97$ ppm atteste de la présence d'eau résiduelle.

Dans le cas du monoéthylène glycolate de sodium, on retrouve bien à $\delta = 3,80$ ppm le signal caractéristique des protons CH_2O . Le signal représentatif du proton de la fonction alcool (à $\delta = 6,43$ ppm) se déplace vers les champs faibles. On note bien une diminution de son intensité par rapport aux protons de type méthylène. On peut remarquer ici l'absence d'eau dans le milieu.

- Spectroscopie infrarouge

La comparaison des spectres infrarouges de l'éthylène glycol (a) et du monoéthylène glycolate de sodium (b) (figure 25) permet de remarquer que le passage de (a) vers (b) s'accompagne principalement de :

- la diminution de la bande de vibration $\nu_{\text{O-H}}$ vers $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$
- la modification de la forme des bandes dans le domaine d'absorption caractéristique des vibrations d'élongation ν_{as} et ν_{s} CH_2 ($\nu = 2850\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$) plus particulièrement la diminution d'une des deux bandes très fortes dans l'éthylène glycol.
- la diminution des bandes vers $\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$ (ω_{CH} et δ_{OH}), $\nu = 1070 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-O}}$ dans CH_2OH).

Ces remarques vont bien dans le sens de la formation de monoéthylène glycolate.

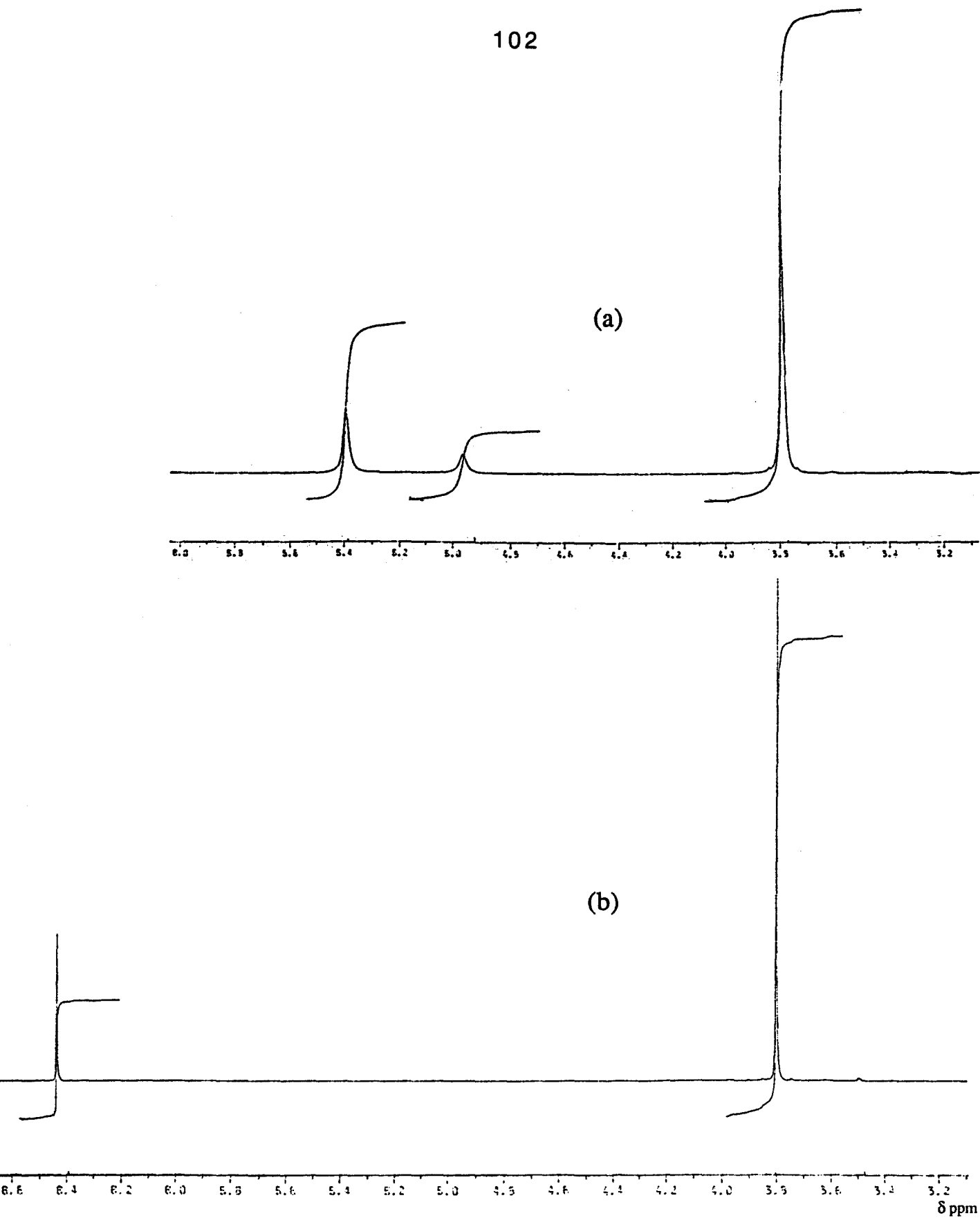


Figure 24 : Spectres RMN du ^1H de
(a) Ethylène glycol
(b) Monoéthylène glycolate
en solution dans CD_3OD .

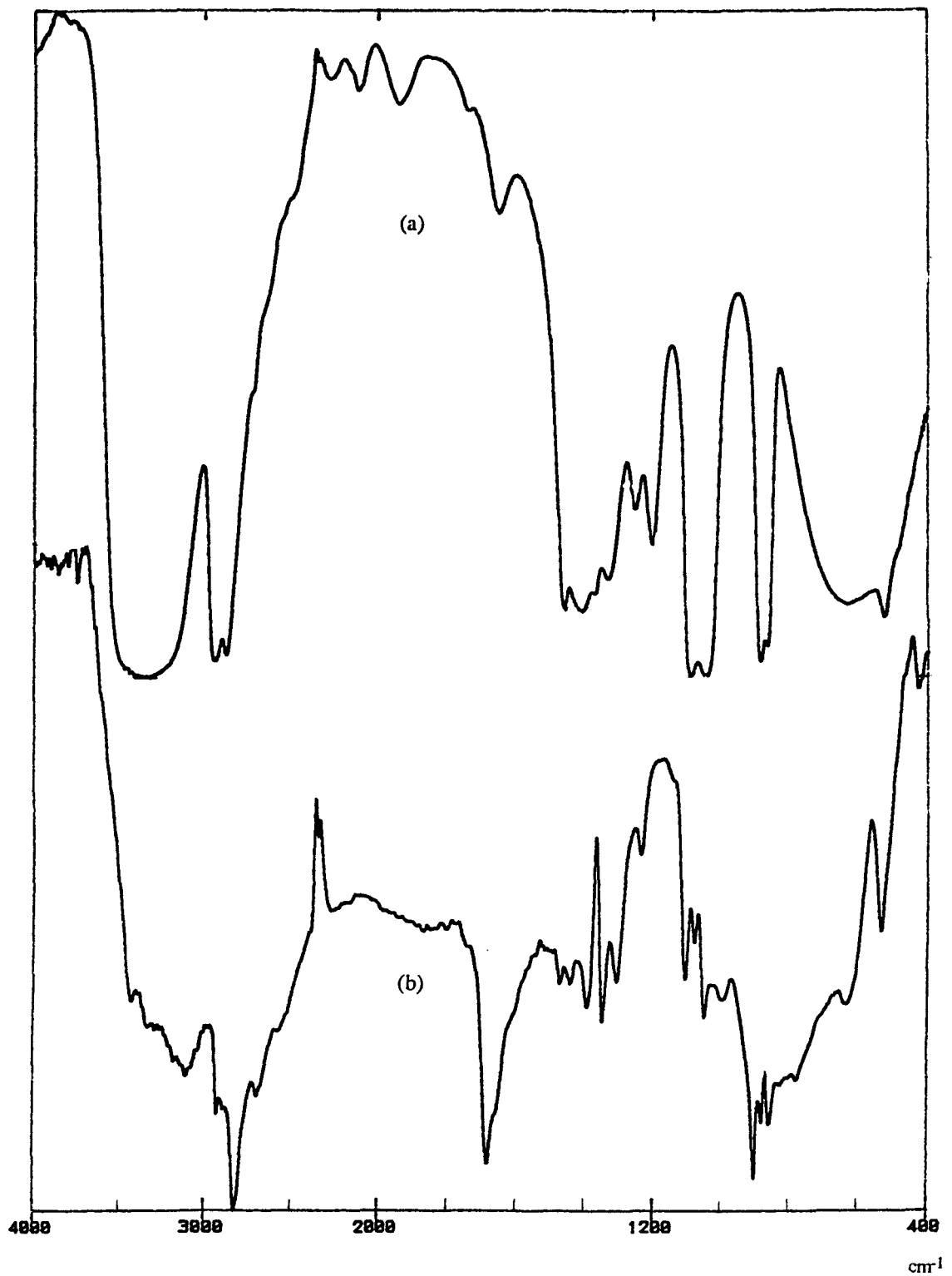


Figure 25 : Spectres infrarouges de
(a) Ethylène glycol
(b) Monoéthylène glycolate

II.2. Caractérisation des produits obtenus dans les synthèses (XIV),(XV) et (XVI).

Dans ces trois cas, nous avons finalement isolé une huile brune qui présente toutes les caractéristiques de l'homopolymère polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (MEP).

En effet, que ce soit en RMN du ^{31}P , du ^{13}C ou du ^1H , les spectres sont identiques à ceux obtenus pour le MEP (figures 26,27 et 28).

Comme nous le verrons dans le chapitre 4, un copolymère du type $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]$ (noté MEPOH), se différencie du MEP :

- en RMN du ^1H , par la présence d'un signal à $\delta = 3,7$ ppm caractéristique des protons CH_2OH . Ce signal est absent des spectres des produits obtenus ici.

- en RMN du ^{13}C , par l'apparition des signaux caractéristiques des carbones $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Les spectres des huiles isolées ici en sont exempts.

En spectroscopie infrarouge, les spectres (figure 29) sont identiques à celui du MEP . On note en particulier l'absence de la bande d'absorption $\nu_{\text{O-H}}$ des fonctions alcools à $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$.

II.3. Caractérisation des produits obtenus dans la synthèse (XVII)

Dans ce cas, lors de la mise en solution aqueuse de la gomme obtenue en vue de la dialyse, on obtient deux phases : une solution et un gel.

La solution est dialysée 8 jours, puis concentrée à sec. Le polymère ainsi obtenu est remis en solution dans du

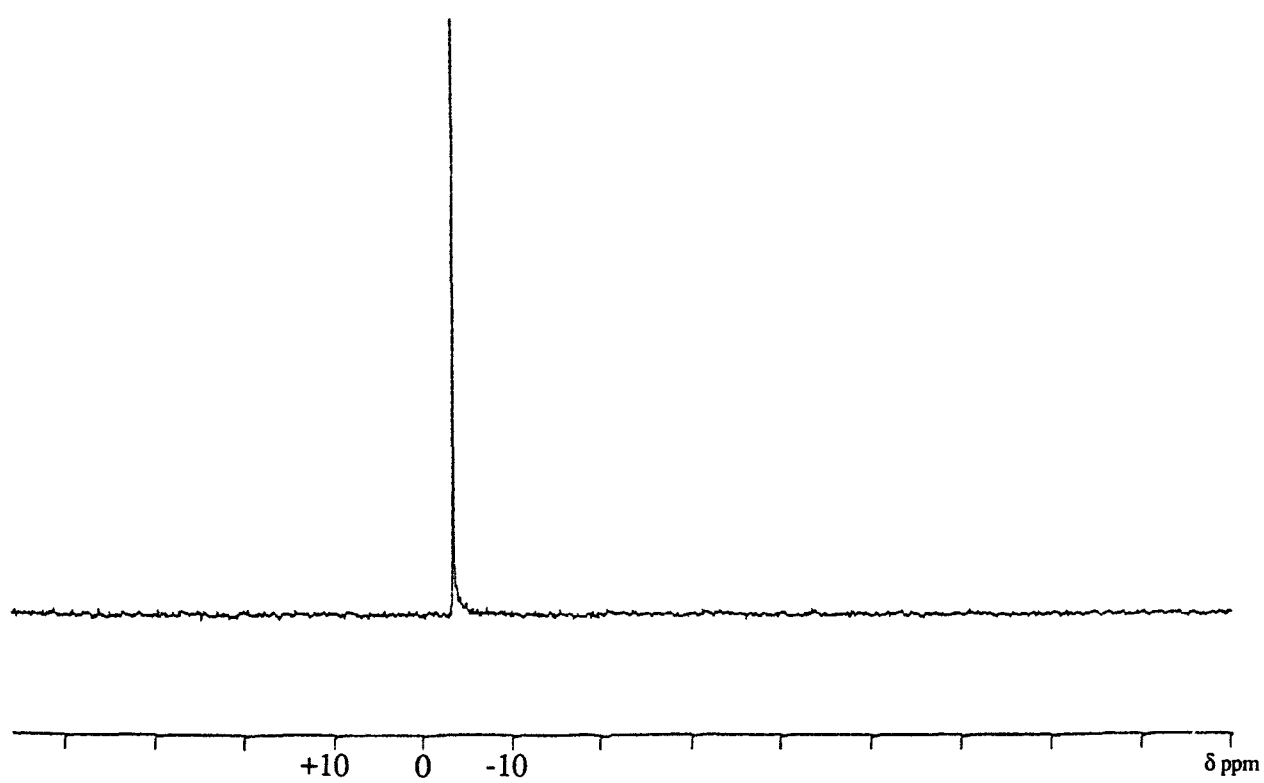


Figure 26 : Spectre RMN du ^{31}P du produit de la synthèse (XV)
en solution dans l'eau

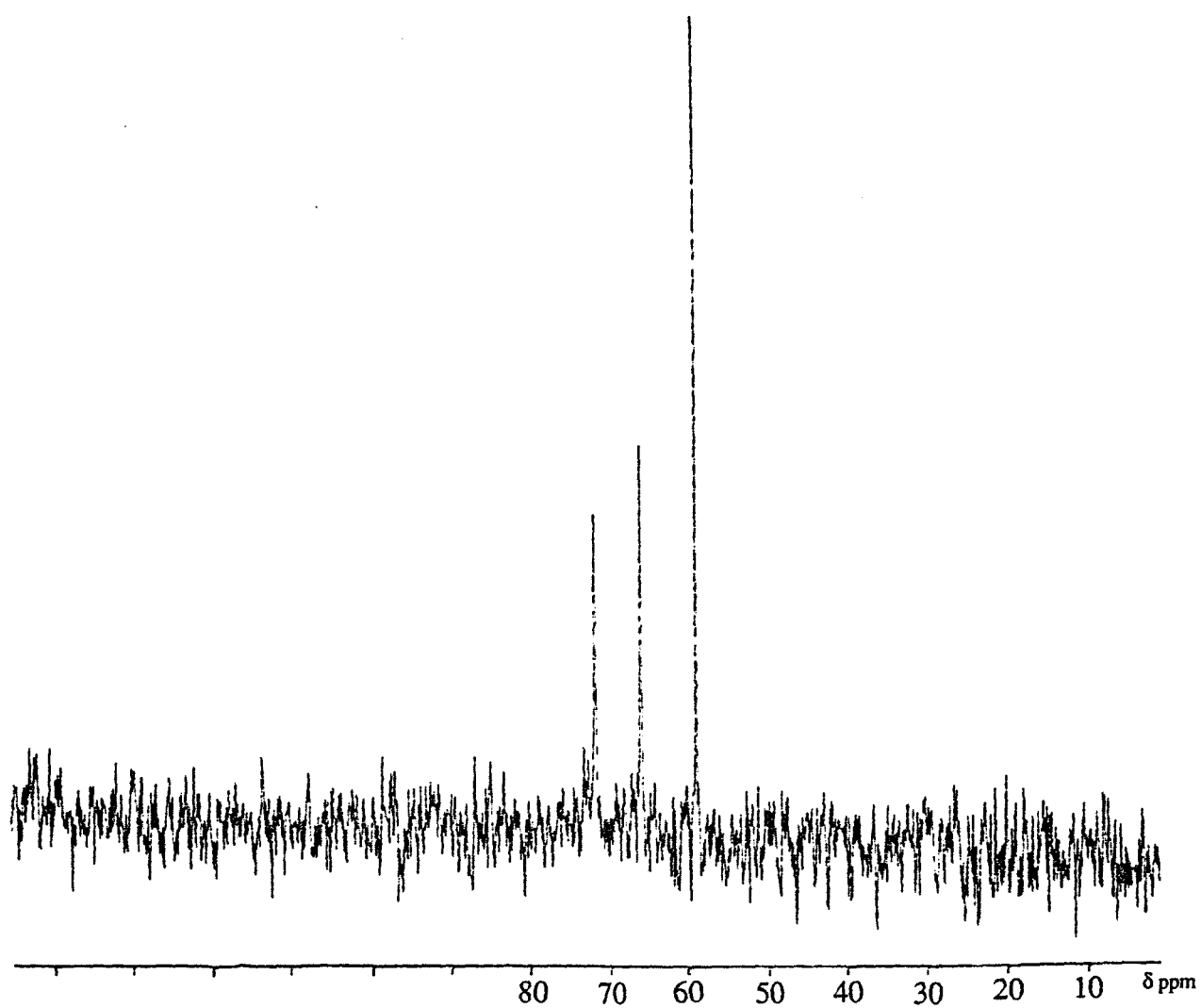


Figure 27 : Spectre RMN du ^{13}C du produit de la synthèse (XIV)
en solution dans l'eau

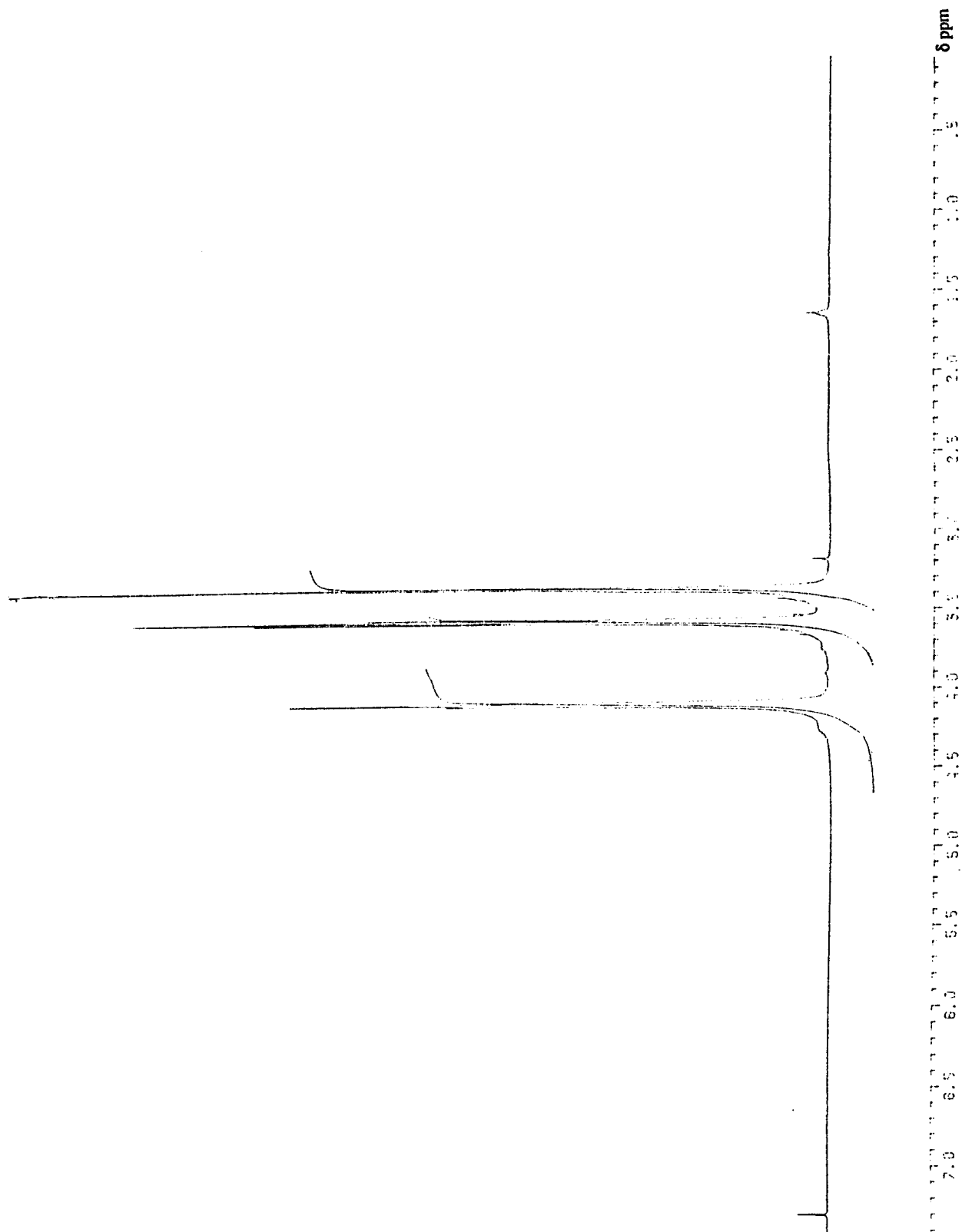


Figure 28 : Spectre RMN du ^1H du produit de la synthèse (XV)
en solution dans CDCl_3 .

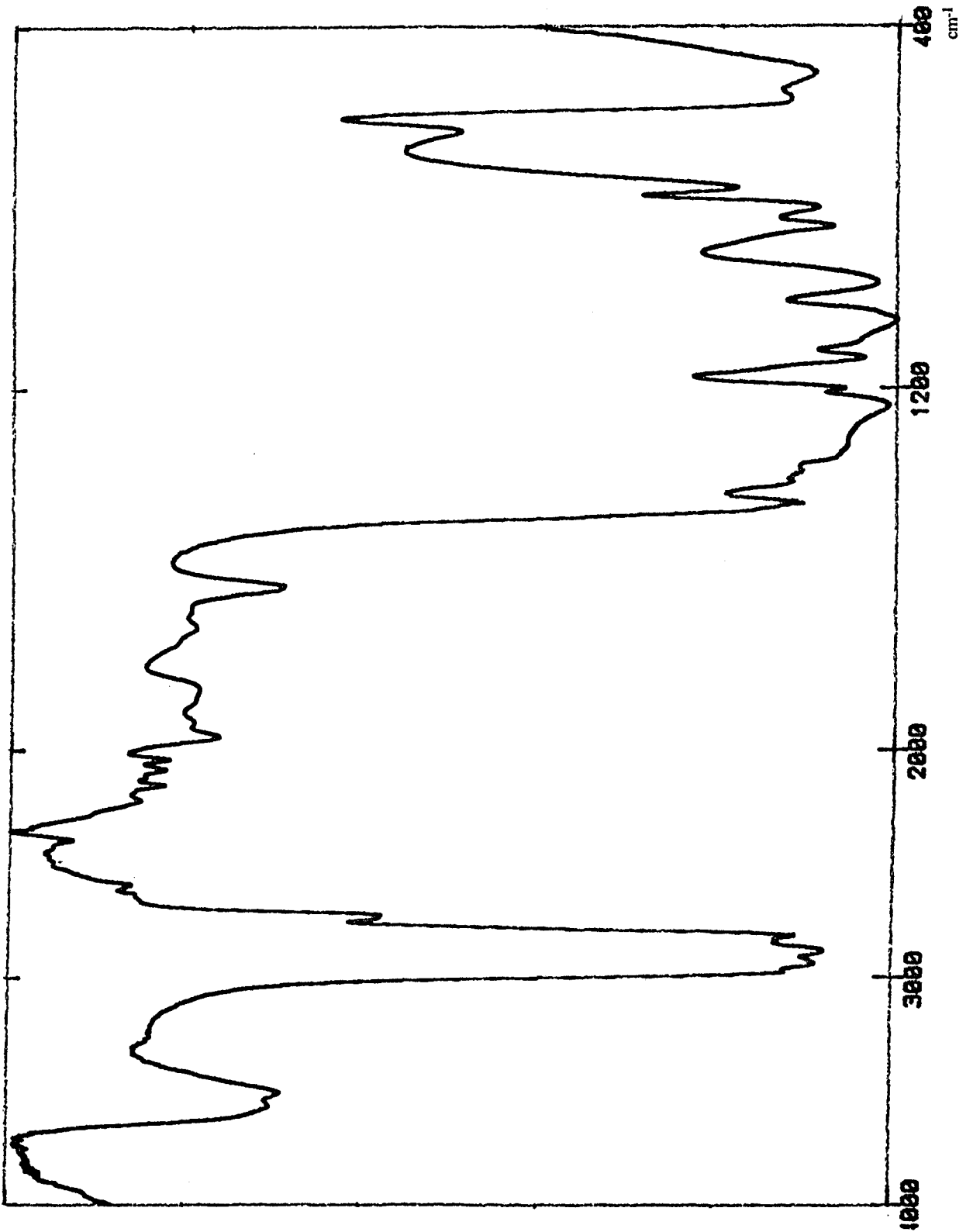


Figure 29 : Spectre infrarouge du produit de la synthèse (XV)

tétrahydrofurane. Cette solution est évaporée partiellement puis ajoutée à de l'éther de pétrole. On obtient alors une phase huileuse brune laquelle est mise en solution dans du chloroforme, séchée par passage sur une colonne de tamis moléculaire puis finalement isolée par évaporation complète du chloroforme. On obtient 1,2 g d'une gomme brune.

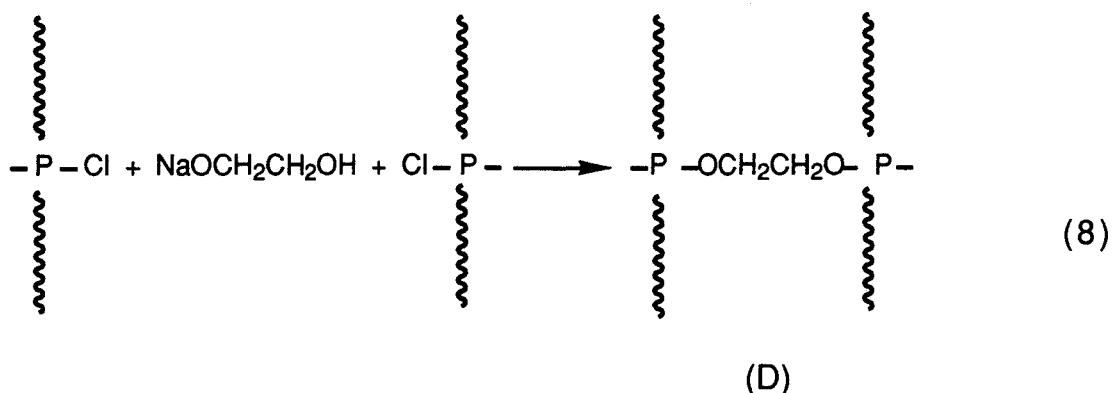
Le gel, quant à lui, est séché sous vide (0,1 Torr) en présence d'anhydride phosphorique. Il se présente finalement sous la forme d'une gomme brune (4 g) insoluble dans tous les solvants.

Ce gel est uniquement caractérisé par spectroscopie infrarouge alors que la gomme soluble est analysée par RMN du ^{31}P , du ^1H et spectroscopie infrarouge.

** Caractérisation du gel*

Ce gel se gonfle dans l'eau mais reste insoluble.

Son spectre infrarouge (figure 30) comporte les bandes d'absorption caractéristiques d'un poly(alcoxy)phosphazène soit à $\nu = 1230\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$ (P=N), $\nu = 1050$ et 960 cm^{-1} (P-O-C). Il s'agit probablement d'un polymère réticulé par pontages de type (D) selon la réaction (8).



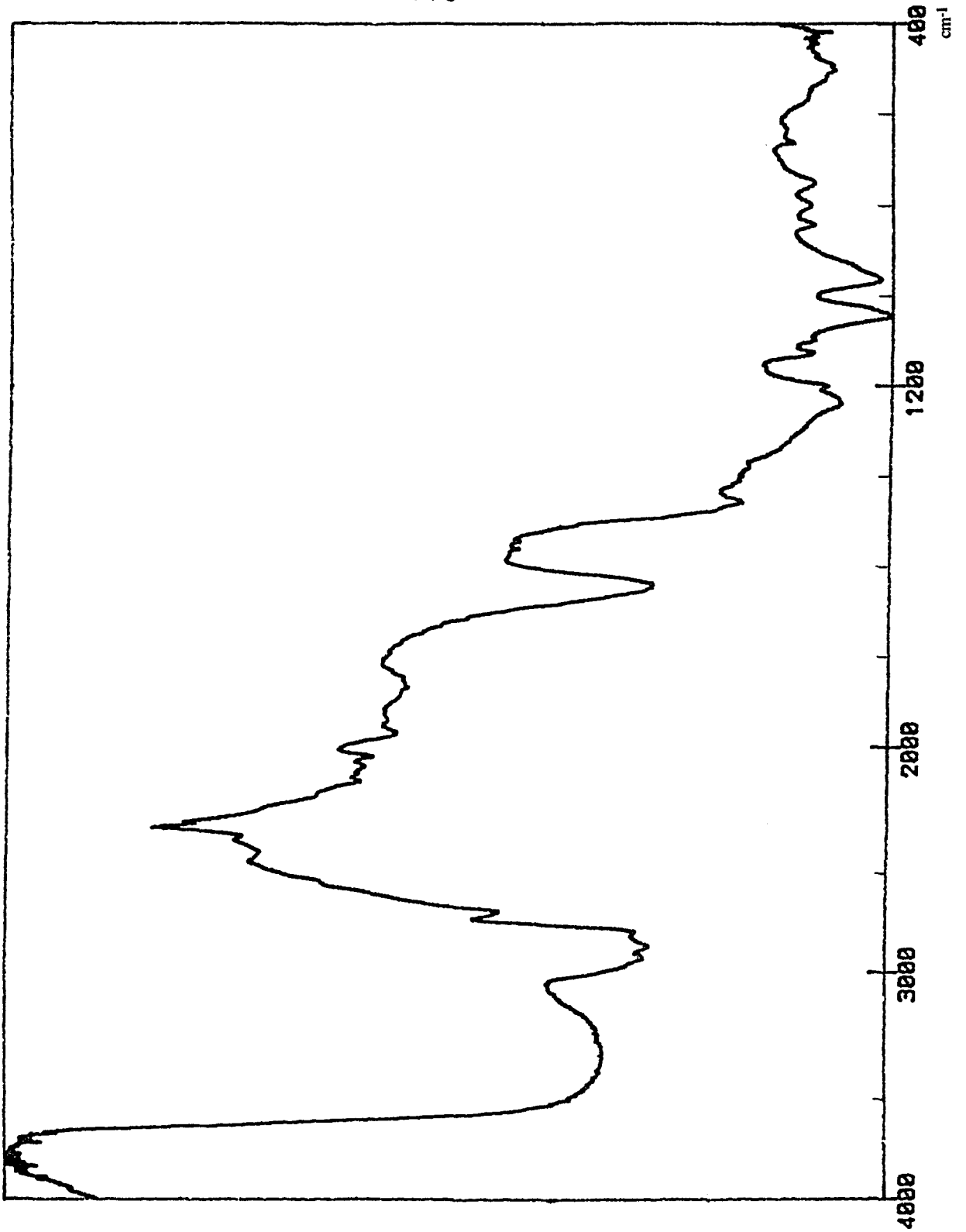


Figure 30 : Spectre infrarouge du gel de la synthèse (XVIII)

* *Caractérisation de la gomme soluble*

- RMN du ^{31}P

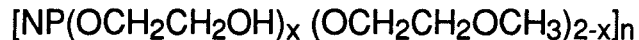
Elle se caractérise par un singulet à $\delta = - 5,0$ ppm.

- RMN du ^1H

Son spectre (figure 31b) présente en plus des signaux du MEP (figure 31a), le signal à $\delta = 3,71$ ppm caractéristique des protons CH_2OH d'un MEPOH comme nous le verrons dans le chapitre 4 (figure 31c).

Les signaux qui sont relevés ici sont donc interprétés de la même façon qu'au chapitre 4 (tableau 22).

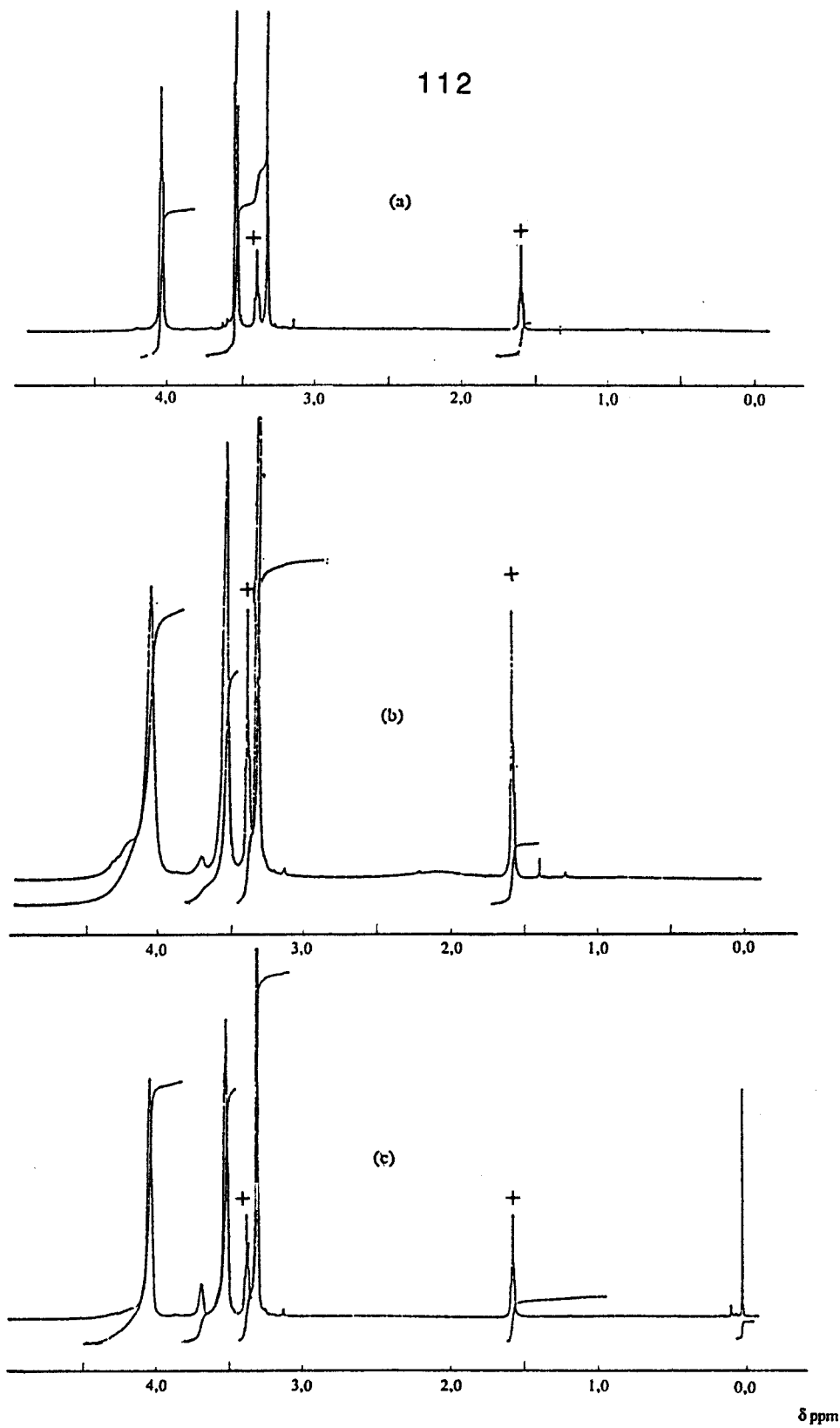
Il s'agit bien ici d'un MEPOH du type :



δ (ppm)	attributions	I
4,06	POCH_2	4,4
3,71	CH_2OH	0,4
3,55	CH_2OCH_3	3,6
3,33	OCH_3	4,6

Tableau 22 : RMN du ^1H . Gomme soluble de la synthèse (XVII).

On remarque bien entendu que la somme des intégrations des signaux à $\delta = 3,71$ ppm et $\delta = 3,55$ ppm correspondant aux protons POCH_2CH_2 est sensiblement égale à celle du signal à $\delta = 4,06$ ppm représentatif des protons POCH_2 .



(+) Polytétrahydrofurane

Figure 31 : Spectres RMN du ^1H de

(a) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (**III**) (MEP)

(b) Gomme soluble de la synthèse (**XVIII**)

(c) Poly(hydroxyéthoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (MEPOH1)
en solution dans CDCl_3 .

Comme nous le verrons en détail dans le chapitre 4, l'exploitation quantitative des spectres RMN du ^1H des MEPOH nous permet d'évaluer le taux de fonctions OH sur le polymère soit x dans $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x (\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$.

En effet, le calcul du rapport d'intensité des signaux caractéristiques des protons CH_2OH ($\delta = 3,71$ ppm) et des protons CH_2OCH_3 ($\delta = 3,55$ ppm) ramené à deux substituants nous donne la valeur de x .

$$x = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,71 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,71 \text{ ppm}) + I(\delta = 3,55 \text{ ppm})} \right)$$

On trouve $x = 0,18$.

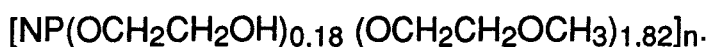
- Spectroscopie infrarouge

La figure 32 rassemble les spectres du MEP (a) et de la gomme (b). L'apparition d'une bande à $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$, tout à fait similaire à celle notée pour les MEPOH (chapitre 4) (c), peut être observée lorsque l'on passe du spectre (a) au spectre (b).

Cette bande est attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{\text{O-H}}$ d'une fonction alcool ce qui confirme que le produit obtenu ici est bien un MEPOH.

L'interprétation du reste du spectre est la même que celle exposée pour le MEP au chapitre 1 (partie C).

Cette synthèse aboutit à la formation d'une part d'un polymère réticulé et d'autre part d'un polymère porteur de fonctions alcools du type recherché soit :



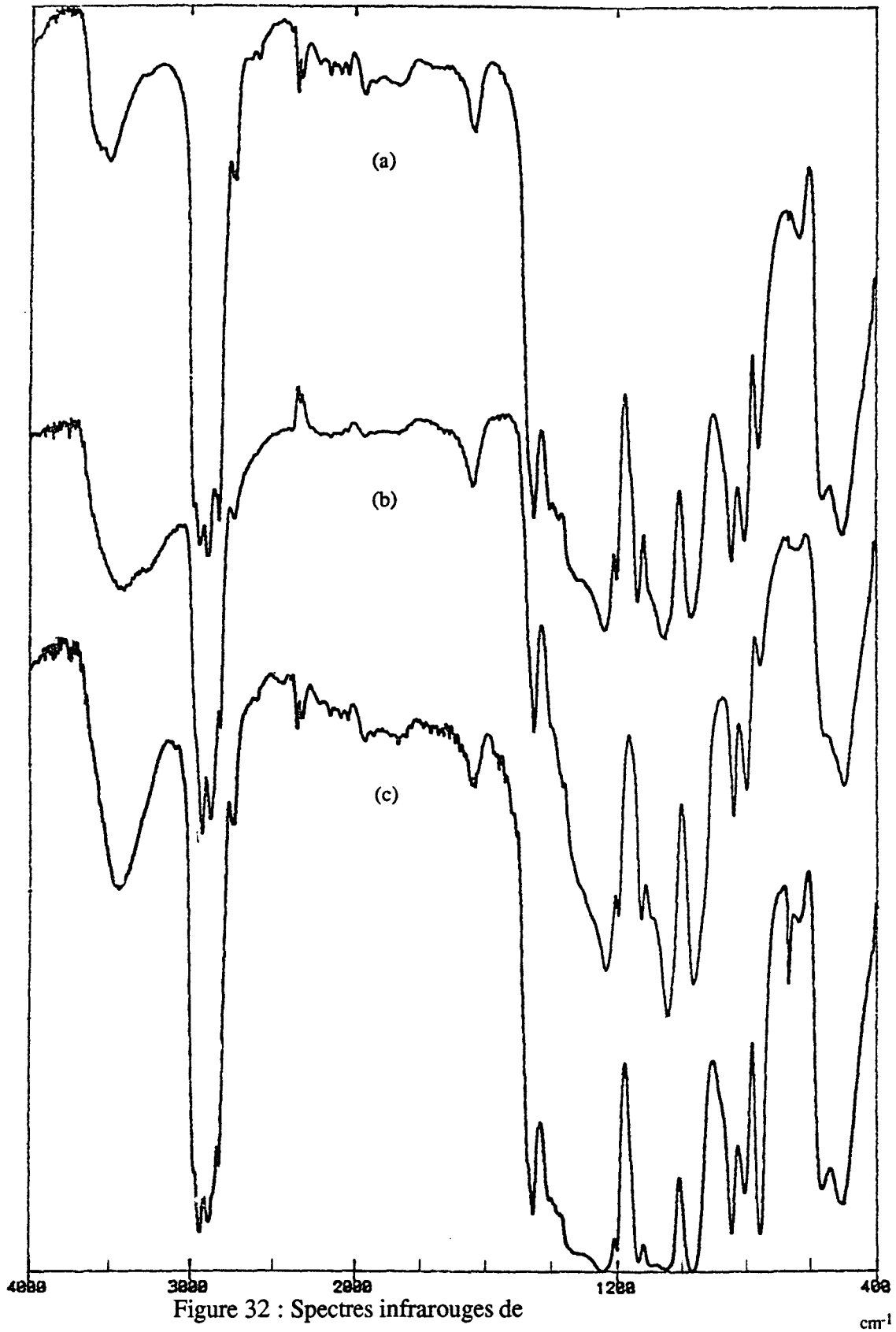


Figure 32 : Spectres infrarouges de

(a) Polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) (MEP)

(b) Gomme soluble de la synthèse (XVIII)

(c) Poly(hydroxyéthoxy-,méthoxyéthoxy-)phosphazène (MEPOH1)

II.4. Caractérisation du produit obtenu dans la synthèse (XVIII)

Dans ce cas, nous isolons uniquement un gel similaire à celui obtenu dans la synthèse (XVII).

Il se gonfle dans l'eau mais reste insoluble.

On suppose donc qu'ici nous obtenons un polymère réticulé.

III. Conclusion

Cette méthode de cosubstitution par les alcoolates n'est donc pas très adaptée à la formation de poly(hydroxyéthoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazène (MEPOH).

En effet, si dans un cas (synthèse (XVII)), nous sommes parvenus à le préparer, il n'était présent qu'accompagné d'une grande quantité de polymère réticulé.

Dans tous les autres cas, nous avons obtenu soit du MEP, soit du polymère réticulé.

C.CONCLUSION

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons démontré que les réactions de l'éthylène glycol et du méthoxyéthanol en présence d'amine tertiaire sur (I) donnaient lieu à des réactions très complexes qui ne nous permettent pas d'isoler un poly(hydroxyméthoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazène (MEPOH).

Par la suite, l'étude de la cosubstitution de $[\text{NPCl}_2]_n$ par le monoéthylène glycolate et le méthoxyéthanolate de sodium nous a permis de constater que selon le taux de glycolate, les produits obtenus étaient :

- soit du polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène seul
- soit un poly(organo)phosphazène réticulé seul,
- soit un polyorganophosphazène réticulé accompagné d'un peu de poly(hydroxyméthoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazène.

Dans ce dernier cas, cette réaction se révèle peu intéressante étant donné son faible rendement et l'importance du sous produit réticulé.

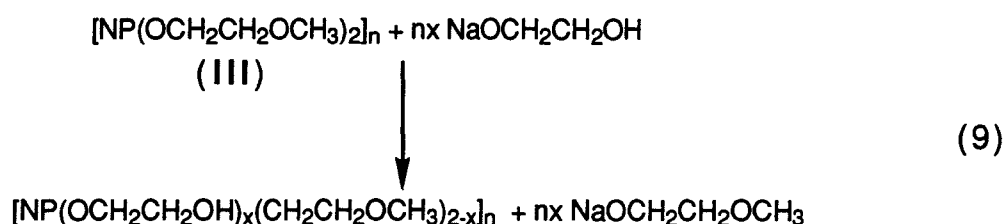
C'est pourquoi nous nous tournons alors vers les fonctionnalisations dites indirectes.

- [1] H.R. Allcock, M.S. Connolly, J.T. Sisko, S. Shall ; *Macromolecules*; **21** , 323 (1988).
- [2] W.L. Hergenrother , A. F. Halassa ; U.S. Patent ; 4 247 680 (1981).
- [3] H.M. Li , E.D. Hornbaker ; U.S. Patent ; 4 264 531 (1981).
- [4] Rice, Faurote, Geib; U.S. Patent ; 3 313 774 (1967).
- [5] Hergenrother, Halasa ; U.S. Patent ; 4 179 553 (1979).
- [6] Hergenrother ; Eur. Patent Appl.; 9 640 (1980).
- [7] Reynard , Rose ; U.S. Patent; 3 948 820 (1976).
- [8] A.H. Alkubaisi, H.G. Parkes, R.A. Shaw; *Heterocycles*; **28** (1) , 347 (1989).
- [9] M. Heloui , Thèse , Lille , n° d'ordre 908 (1981).
- [10] G. Gattow, J. Berg ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* ; **407** ,319 (1974) .
- [11] G. Gattow, U. Gerwarth ; *Z. Anorg. Allg. Chem.* ; **357** ,78 (1968) .

CHAPITRE 3

*ESSAIS DE FONCTIONNALISATION PAR
TRANSESTERIFICATION*

Une deuxième voie de synthèse (voie B , figure 9) permettant l'obtention de poly(organo)phosphazènes de type $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$ (MEPOH) consiste à remplacer une partie des groupements alcoxy- du polydi(méthoxyéthoxy) phosphazène (MEP) (III) par le monoéthylène glycolate de sodium par transestérification selon (9).



Ce procédé a déjà été employé avec le monoéthylène glycolate de sodium. Matsuki et Coll. signalent avoir remplacé 88 % des groupements trifluoroéthoxy- dans $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$ par $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [1]. De plus, ces mêmes auteurs sont, semble-t'il, parvenus à transestérifier le $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$ par $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ avec un rendement de 21 % [2].

L'avantage de cette méthode serait qu'elle élimine tout risque de réticulation. En effet, l'absence de chlores réactifs sur la chaîne phosphazène permet d'éviter les réactions de pontage auxquelles nous étions confrontés dans les synthèses classiques (chapitre 2).

I.Synthèse

I.1. Partie expérimentale générale.

Le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (MEP (III) est préparé selon la méthode décrite au chapitre 1 (partie A).

La synthèse du monoéthylène glycolate de sodium a déjà été présentée dans le chapitre 2 (partie B).

Le montage utilisé pour la réaction de transestérification est celui représenté figure 1.

La solution de MEP (III) dans le tétrahydrofurane (20 % en masse) est ajoutée au goutte à goutte au monoéthylène glycolate de sodium en suspension dans du tétrahydrofurane (10 % en masse) à la température ambiante. L'ensemble est chauffé au reflux (66 °C) pendant 4 heures puis refroidi à la température ambiante.

Le milieu réactionnel est ensuite neutralisé lentement avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique. Après évaporation partielle, ce mélange est ajouté à de l'heptane afin de précipiter le polymère. Il est finalement purifié par dialyse en solution aqueuse pendant 8 jours et lyophilisé.

1.2. Essais de synthèse de $[NP(OCH_2CH_2OH)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$

Deux essais ont été effectués avec différents taux de monoéthylène glycolate de sodium.

Les quantités de réactifs utilisées sont rassemblées dans le tableau 23.

Produits	MEP (III)	NaOCH ₂ CH ₂ OH	$\frac{NaOCH_2CH_2OH}{OCH_2CH_2OCH_3}$
(XIX)	30,8 g (0,16 mole)	9,9 g (0,12 mole)	0,37
(XX)	20 g (0,10 mole)	17 g (0,20 mole)	0,99

Tableau 23 : Réactifs utilisés pour les synthèses des produits (XIX) et (XX).

II. Caractérisation des produits - Interprétation des résultats.

Les produits obtenus ont été caractérisés par RMN du ^{31}P , du ^1H et spectroscopie infrarouge.

- RMN du ^{31}P

Les spectres des produits (XIX) et (XX) en solution aqueuse ne comportent qu'un singulet à $\delta = - 3,3$ ppm (figure 33) ce qui concorde à la fois avec le MEP (III) ou un polydi(méthoxy-éthoxy)phosphazène dont une partie des groupements méthoxy- ont été remplacés par des groupements hydroxy- par réaction avec Me_3Si (chapitre 4 , MEPOH).

La RMN du ^{31}P ne permet donc pas de conclure à l'efficacité ou non de la transestérification.

- RMN du ^1H

Les déplacements chimiques et l'interprétation des signaux observés pour les produits (XIX) et (XX) (figure 34) et le produit de référence MEP (III) sont rassemblés dans le tableau 24 .

(XIX)			(XX)			(III)		
δ (ppm)		I	δ (ppm)		I	δ (ppm)		I
4,08	(t) J=4,5 Hz	4H	4,05	(t) J=4,5 Hz	4H	4,05	(t) J=4,5 Hz	4H
3,56	(t) J = 5 Hz	4H	3,53	(t) J=5 Hz	4H	3,53	(t) J=5Hz	4H
3,35	(s)	5,4H	3,32	(s)	5,2H	3,32	(s)	5,2H

Tableau 24 : RMN du ^1H . Produits (XIX) et (XX). MEP (III) .

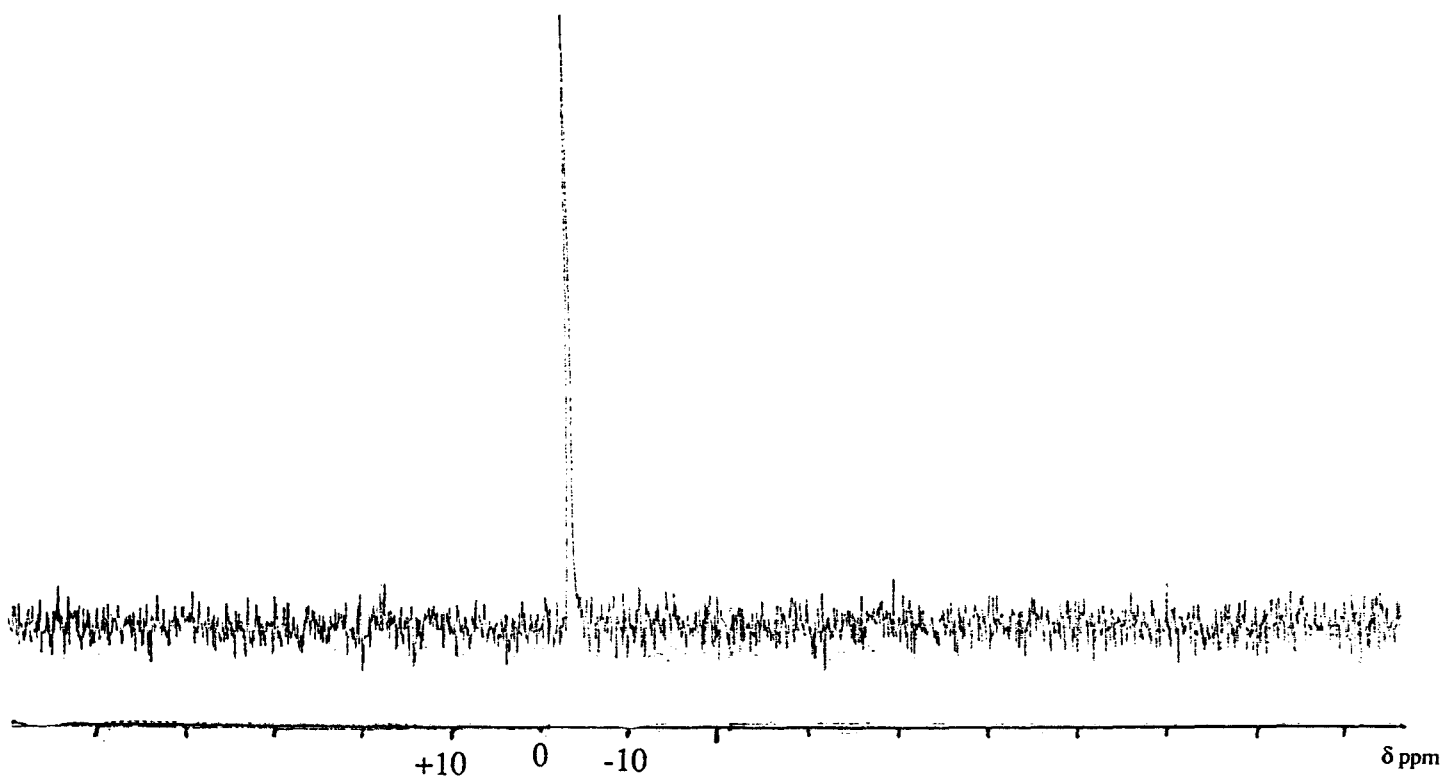


Figure 33 : Spectre RMN du ^{31}P du polymère de la synthèse (XIX)
en solution dans l'eau .

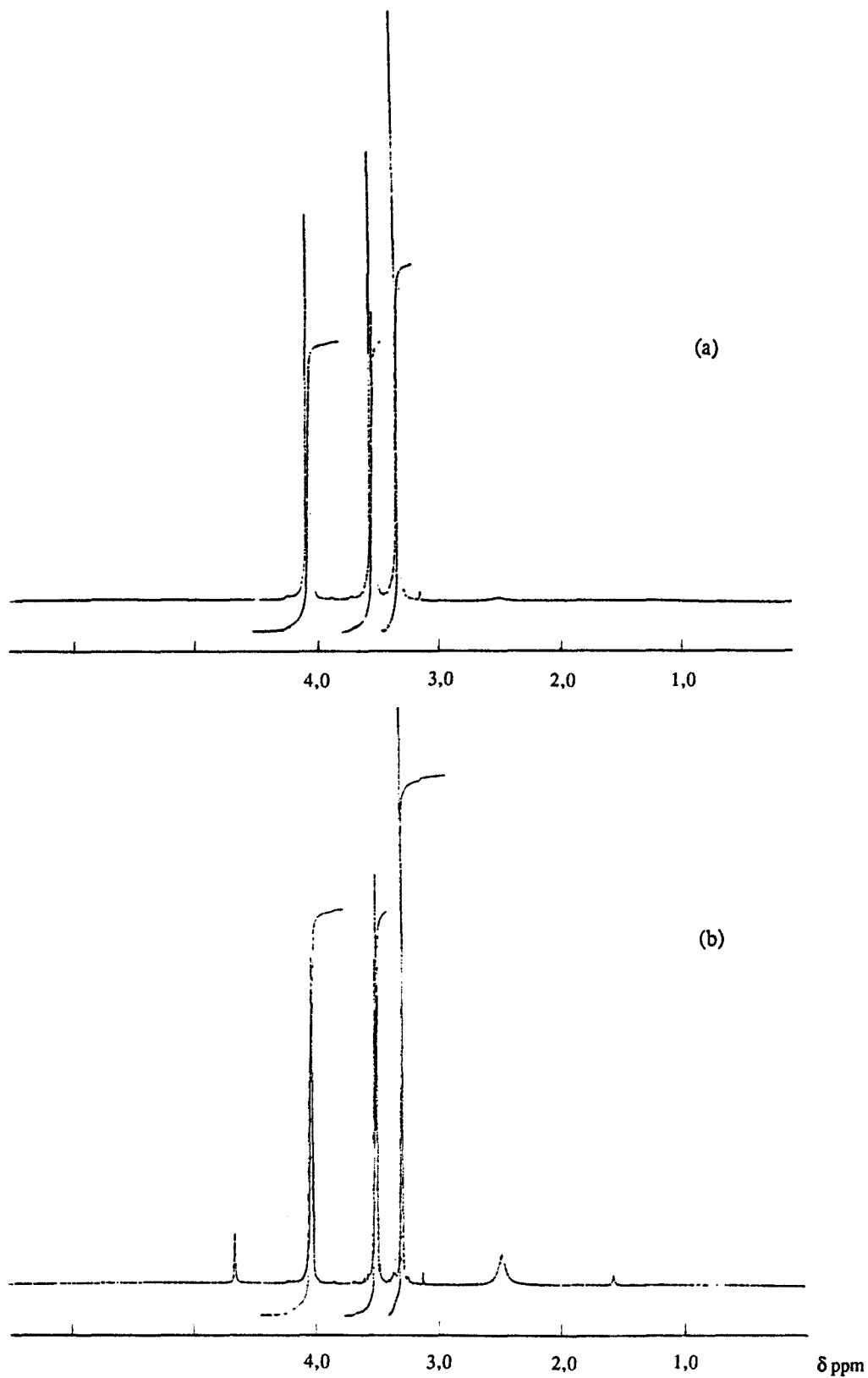


Figure 34 : Spectres RMN du ^1H de
(a) Polymère de la synthèse (XIX)
(b) Polymère de la synthèse (XX)
en solution dans CDCl_3 .

La quantité de monoéthylène glycolate introduite (tableau 25) devait permettre la transestérification d'un taux de groupements méthoxyéthoxy- au moins aussi important que dans le cas du MEPOH1(x=0,21 ; chapitre 4) (tableau 41) .

	MEP (III) (mole)	NaOCH ₂ CH ₂ OH (mole)	m
(XIX)	1	0,75	1,74
(XX)	1	1,97	1,77
MEP (III)	-	-	1,71

Tableau 25 : Composition molaire des mélanges réactionnels ramené à une mole de MEP (III) et rapports m établis par RMN du ¹H.

Ces spectres permettent une évaluation quantitative du taux de groupements méthoxy- (CH₃O-) présents dans les polymères.

En effet, aux signaux à $\delta = 3,32$ ppm et $\delta = 4,05$ ppm correspondent respectivement les protons de OCH₃ et POCH₂. Il est donc possible en mesurant leurs rapports d'intégrations de calculer le nombre m de groupements méthoxy- par atome de phosphore . Il est donné par :

$$m = 2 \left(\frac{2}{3} \frac{I(\delta=3,32\text{ppm})}{I(\delta=4,05\text{ppm})} \right)$$

On remarque que les valeurs de m (tableau 25) calculées pour les polymères (XIX) et (XX) ne sont pas inférieures à celles obtenues pour l'homopolymère de départ (MEP(III)) (*) .

Il n'y a donc pas eu transestérification des groupements méthoxyéthoxy- du MEP(III) par le monoéthylène glycolate.

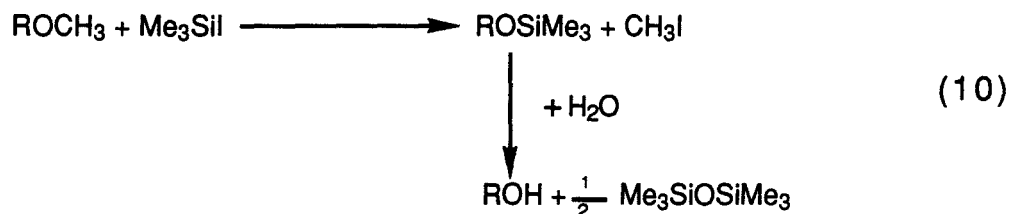
(*) Dans certains cas , la qualité du polydi(méthoxyéthoy)phosphazène est telle que le rapport m n'est pas égal à 2 . Nous ferons à chaque fois référence au MEP ayant réellement servis au cours de la manipulation étudiée .

- [1] Matsuki T., Saiki N. ; Chem. Abst. ; **109**, 171 153a (1988)
- [2] Matsuki T., Saiki N. ; Chem. Abst. ; **109**, 193831x (1988)

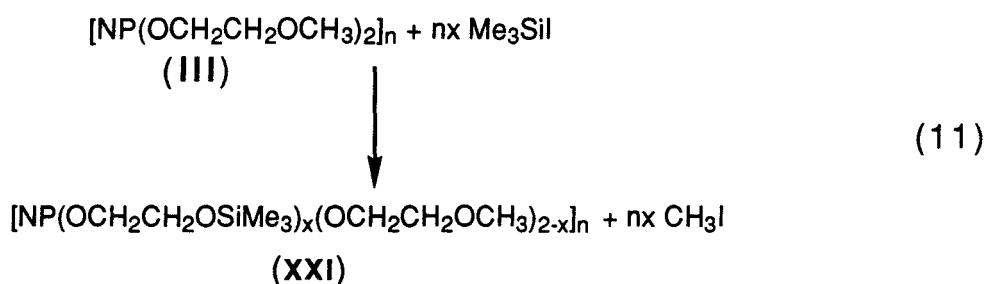
CHAPITRE 4

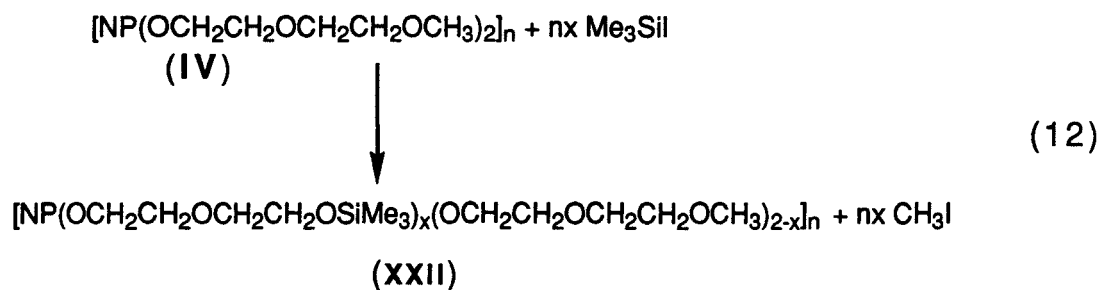
FONCTIONNALISATION INDIRECTE POUR OBTENIR UN
POLY(HYDROXYETHOXY-,METHOXYETHOXY-)PHOSPHAZÈNE :
REACTION AVEC L'IODOTRIMETHYLSILANE

La dernière voie de synthèse à explorer (voie C , figure 9) pour l'obtention de polymères porteurs de fonctions alcools primaires est indirecte. Elle résulte de la modification chimique des substituants. Parmi toutes les méthodes citées dans la littérature, la réaction (10) semblait tout particulièrement intéressante.



Le triméthylsilylure (Me₃SiI) présente en effet l'avantage d'être un agent de coupure des liaisons éthers ou esters très sélectif [1-7]. Il est sans action sur les doubles et triples liaisons, les fonctions amines, cétones et sur les groupements aromatiques halogénés [8-9]. De plus, il est capable de rompre sélectivement la liaison RO-CH₃ en présence par exemple d'autres fonctions éthers ou esters [5,8-9]. Ce résultat était donc prometteur , Me₃SiI étant susceptible de rompre les liaisons CH₂O-CH₃ sans toucher ni aux liaisons P-O-C (11) ni à d'éventuelles autres liaisons éthers (12).





L'hydrolyse des intermédiaires silylés (XXI) et (XXII) ainsi obtenus, devait donc permettre de former les fonctions alcools souhaitées.

A. LES HOMOPOLYMERES

I. Partie expérimentale

Les réactions de silylation-hydrolyse des homopolymères ont été réalisées selon le mode opératoire général décrit ci-après.

I.1. Description générale

L'installation utilisée est le montage classique représenté figure 1 (chapitre 1) (l'ampoule d'ajout est graduée à 0,1 ml près).

A une solution anhydre du polymère à traiter (5-10 % en masse dans le chloroforme) est ajouté au goutte à goutte à température ambiante le triméthyliodosilane . L'ensemble est chauffé à 30-35°C pendant 3 jours. Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est évaporé à sec sous vide (0,1 Torr), ce qui permet d'éliminer l'iodure de méthyle formé. Le polymère silylé intermédiaire , isolé puis caractérisé , est ensuite remis en solution dans du chloroforme puis hydrolysé pendant une heure environ avec un large excès d'eau. Cette solution est finalement séchée par passage sur une colonne de tamis moléculaire 4A. Le polymère final est enfin isolé par élimination de CHCl_3 sous vide statique (0,1 Torr).

I.2. Réaction de Me_3SiI avec le polydi(méthoxyéthoxy)-phosphazène (III).

Une étude de la réaction du MEP avec différents taux de Me_3SiI a été réalisée. Les divers essais effectués tous à partir du même polymère sont décrits dans le tableau 26 .

Le taux de Me₃SiI introduit est calculé par rapport à la concentration totale en groupements -O-CH₃. Ramené à deux de ces substituants, il nous donne la valeur de x₀ dans [NP(OCH₂CH₂OH)_{x₀}(OCH₂CH₂OCH₃)_{2-x₀}]_n en supposant une réaction totale. En fait, le rendement en produit final est de l'ordre de 90 %, celui de coupure des liaisons O-CH₃ avoisinant les 100 %.

essais	MEP introduit	Me ₃ SiI introduit	eau	x ₀	masse de produit obtenu	produit final
1	9,94 g (0,051 mole)	1,5 ml (0,011 mole)	1 ml (0,05 mole)	0,21	9,50 g	MEPOH 1
2	10,3 g (0,052 mole)	3 ml (0,022 mole)	2 ml (0,11 mole)	0,42	8,48 g	MEPOH 2
3	9,10 g (0,046 mole)	3 ml (0,022 mole)	2 ml (0,11 mole)	0,48	7,56 g	MEPOH 3
4	9,48 g (0,048 mole)	4,5 ml (0,033 mole)	3 ml (0,17 mole)	0,69	8,93g	MEPOH 4
5	9,02 g (0,046 mole)	7 ml (0,051 mole)	4 ml (0,22 mole)	1,11	8,97 g	MEPOH 5

Tableau 26 : Réactifs utilisés dans les réactions MEP + Me₃SiI.

I.3. Réaction de Me₃SiI avec le polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)-phosphazène (IV) .

Plusieurs essais, avec différents taux de MeSiI, ont été réalisés sur cet homopolymère. Le tableau 27 répertorie l'ensemble de ces essais en fonction de x₀.

essais	MEEP introduit	Me ₃ SiI introduit	eau	x0	masse de produit obtenu	produit final
1	39,7 g (0,14 mole)	5 ml (0,036 mole)	3 ml (0,17 mole)	0,26	35 g	MEEPOH 1
2	23,7 g (0,08 mole)	5 ml (0,036 mole)	3 ml (0,17 mole)	0,43	19,7 g	MEEPOH 2
3	19,9 g (0,07 mole)	5 ml (0,036 mole)	3 ml (0,17 mole)	0,51	16,4 g	MEEPOH 3
4	19,8 g (0,07 mole)	6 ml (0,044 mole)	2 ml (0,11 mole)	0,63	17,3 g	MEEPOH 4
5	21,6 g (0,08 mole)	8 ml (0,058 mole)	3 ml (0,17 mole)	0,76	16,3 g	MEEPOH 5
6	51 g (0,18 mole)	25 ml (0,183 mole)	15,3 g MEEPOSiMe ₃ (0,045 mole) 6 ml eau (0,3 mole)	1,02	9,8 g	MEEPOH 6

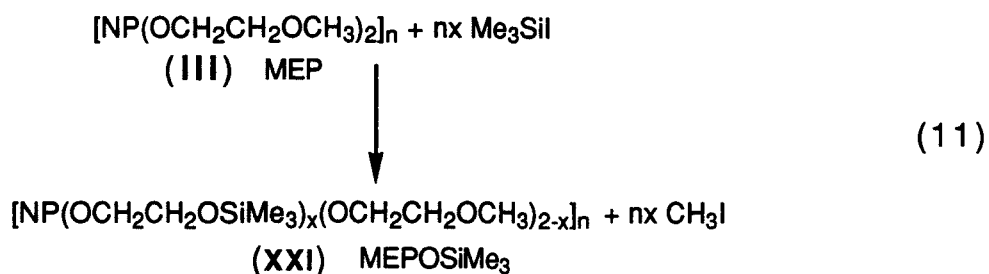
Tableau 27 : Réactifs utilisés dans les réactions MEEP + Me₃SiI.

II. Etude des réactions. Caractérisation des produits obtenus.

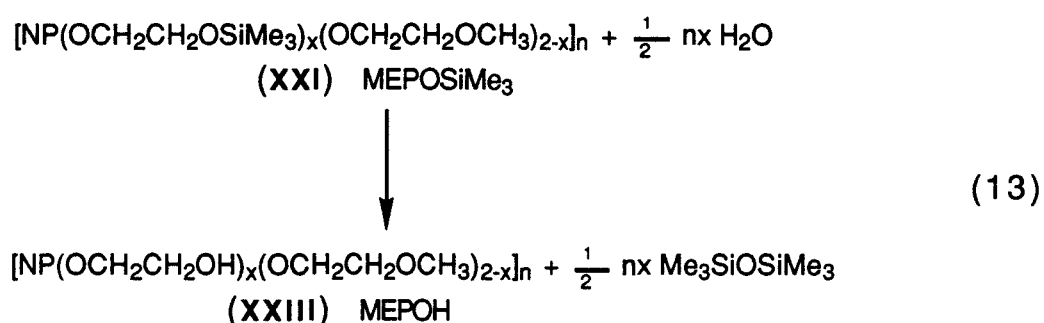
II.1. Etude de la réaction de Me₃SiI avec le polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène (III) .

La réaction de silylation-hydrolyse du MEP se déroule en deux étapes.

Dans la première, la réaction avec le triméthylsilylène aboutit théoriquement à la formation du polymère intermédiaire silylé (XXI), noté MEPOSiMe₃, selon la réaction (11) rappelée ici .



Dans la deuxième, ce polymère silylé (XXI) est hydrolysé pour conduire au polymère porteur de fonctions alcools (XXIII) noté MEPOH, selon la réaction (13).



L'étude des produits intermédiaires (MEPOSiMe₃) et finaux (MEPOH) obtenus avec différents taux de Me₃Sil (cf. 1.2) confirmera ce schéma réactionnel.

a) Caractérisation des MEPOSiMe₃.

Nous avons rassemblé ici les caractérisations par RMN du ³¹P, du ¹³C, du ¹H et spectroscopie infrarouge des polymères MEPOSiMe₃ (1 à 5).

- RMN du ³¹P

Leurs spectres ne comportent qu'un unique singulet vers $\delta = -6$ ppm (tableau 28). Ceci tient au fait que l'environnement électronique d'un phosphore porteur de groupements OCH₂CH₂OCH₃ et/ou OCH₂CH₂OSiMe₃ reste identique. Toutefois on remarque que lorsque le taux de Me₃Sil augmente (de 1 vers 5), le signal se déplace légèrement vers les champs forts.

Produits	δ (ppm)
MEP	(s) -6,0
MEPOSiMe ₃ 1	(s) -6,1
MEPOSiMe ₃ 2	(s) -6,2
MEPOSiMe ₃ 3	(s) -6,1
MEPOSiMe ₃ 4	(s) -6,3
MEPOSiMe ₃ 5	(s) -6,4

Tableau 28 : RMN du ³¹P. MEP. MEPOSiMe₃ (1 à 5).

Ce signal en RMN du ³¹P n'est donc pas incompatible avec la structure copolymère de $[NP(OCH_2CH_2OSiMe_3)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$ (MEPOSiMe₃).

- RMN du ¹³C

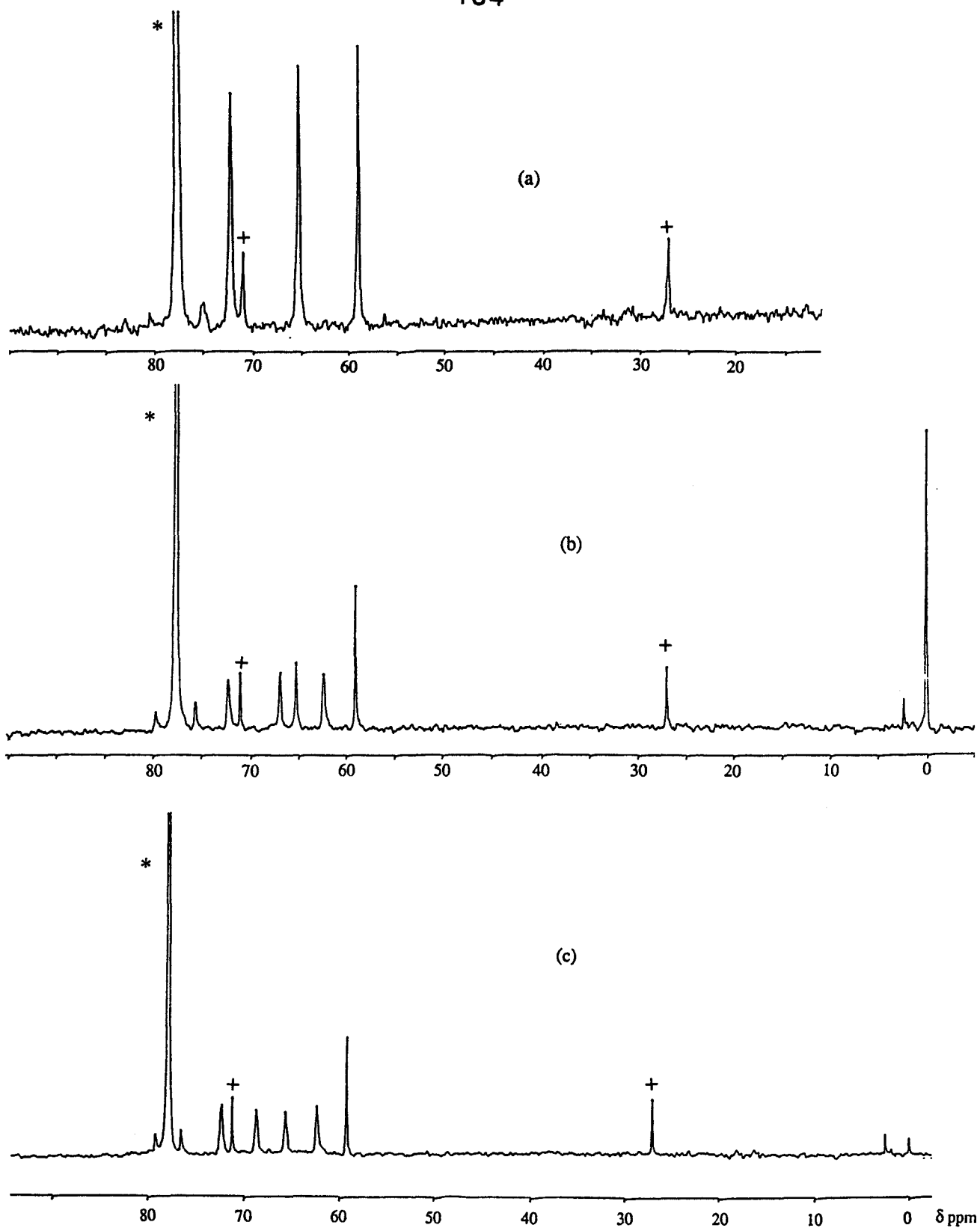
Les spectres (exemple figure 36b) comportent en plus des signaux déjà présents dans celui du MEP de départ (figure 36a) trois nouveaux singulets à $\delta = 67,1$ ppm; 62,4 ppm et 0,1 ppm.

Même si la RMN du ¹³C ne nous permet pas ici une évaluation quantitative des contributions relatives de chacun des différents types de carbone, nous remarquons toutefois que ces trois nouveaux signaux sont de plus en plus importants à mesure que le taux de Me₃SiI introduit augmente.

Le singulet à $\delta = 0,1$ ppm correspond aux carbones du groupement triméthylsiloxane.

Les deux autres singulets peuvent être attribués aux atomes de carbones CH₂OSiMe₃ ($\delta = 67,1$ ppm) et POCH₂CH₂OSiMe₃ ($\delta = 62,4$ ppm) ce qui est en accord avec la structure proposée pour le MEPOSiMe₃.

Cette interprétation (reprise dans le tableau 29) sera confirmée lors de la caractérisation des polymères finaux MEPOH (cf. b).



(*) Solvant

(+) Polytétrahydrofurane

Figure 36 : Spectres RMN du ^{13}C de

(a) MEP

(b) MEPOSiMe₃ 5

(c) MEPOH 5

en solution dans CHCl_3 .

MEP(III)			MEPOSiMe ₃ 5			MEPOH 5		
δ (ppm)		attributions	δ (ppm)		attributions	δ (ppm)		attributions
72,3	(s)	CH₂OCH₃	72,3	(s)	CH₂OCH₃	72,2	(s)	CH₂OCH₃
-	-	-	67,1	(s)	CH₂OSi(CH₃)₃	68,7	(s)	CH₂OH
65,4	(s)	POCH₂CH₂OCH₃	65,4	(s)	POCH₂CH₂OCH₃	65,7	(s)	POCH₂CH₂OCH₃
-	-	-	62,4	(s)	POCH₂CH₂OSiMe₃	62,3	(s)	POCH₂CH₂OH
59,1	(s)	OCH₃	59,1	(s)	OCH₃	59,1	(s)	OCH₃
-	-	-	0,1	(s)	OSi(CH₃)₃	-	-	-

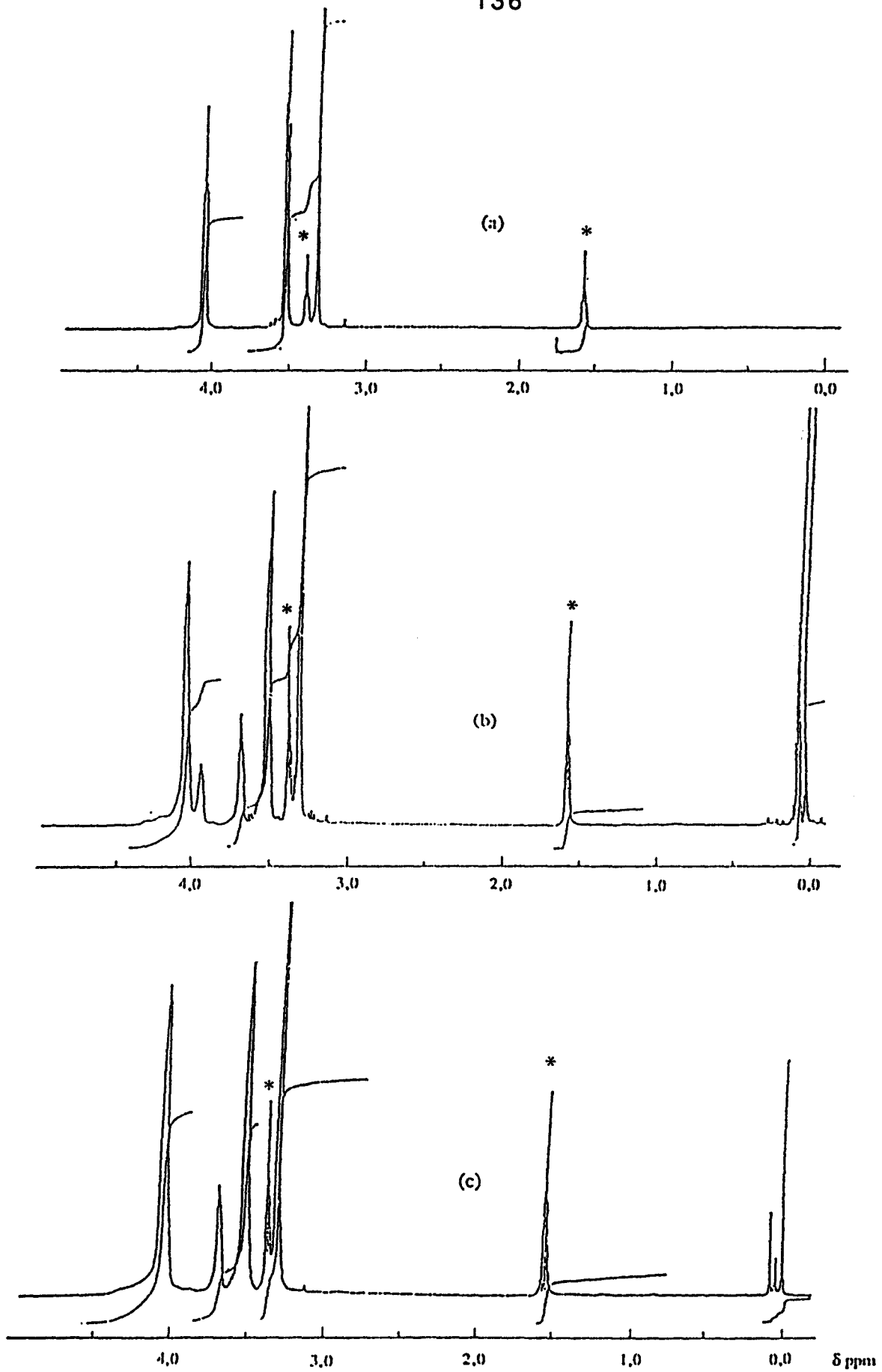
Tableau 29 : RMN du ¹³C. MEP. MEPOSiMe₃ 5. MEPOH 5.

Nous remarquons que le remplacement d'un groupement OCH₃ par un groupement OSiMe₃ provoque un déplacement des signaux vers les champs forts d'autant plus important que le carbone concerné est proche du radical triméthylsilane.

- RMN du ¹H

La comparaison de leurs spectres (exemple figure 37b) avec celui du MEP de départ (figure 37a) met en évidence l'apparition de trois nouveaux singulets (à $\delta = 3,95$ ppm; $3,69$ ppm et $0,08$ ppm) associée à une diminution des signaux déjà présents dans le MEP .

Au signal à $\delta = 0,08$ ppm ne peut correspondre que le groupement OSi(CH₃)₃ .



(*) Polytétrahydrofurane

Figure 37 : Spectres RMN du ^1H de

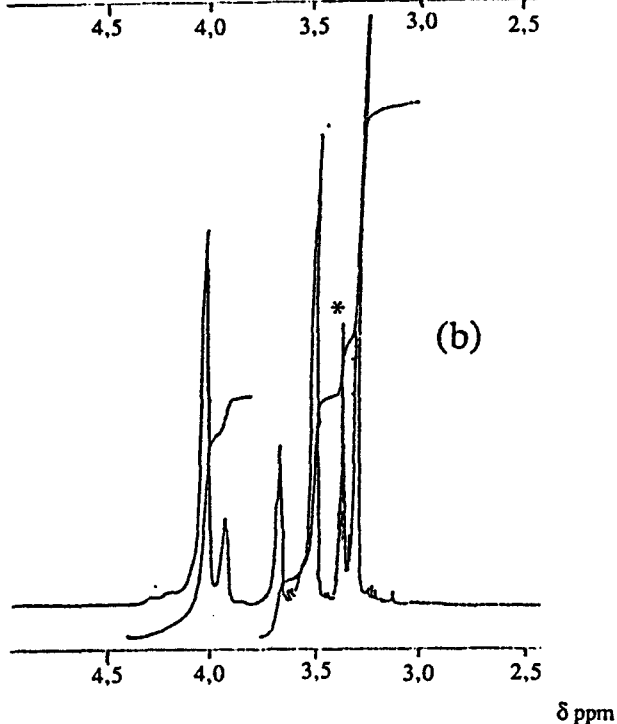
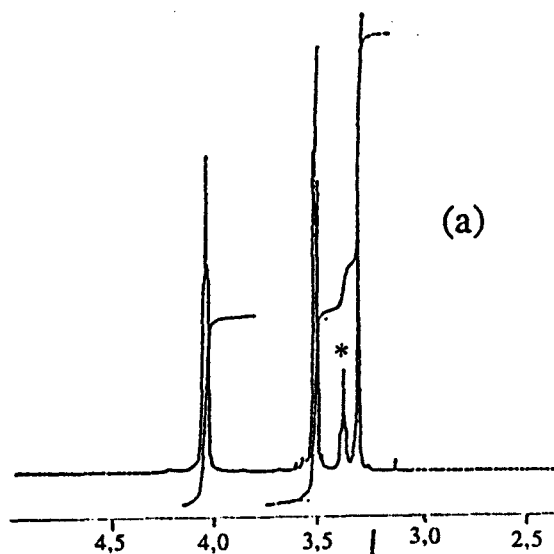
(a) MEP

(b) MEPOSiMe₃ 3

(c) MEPOH 3

en solution dans CDCl_3 .

Une étude de l'évolution de ces signaux en fonction du taux de Me_3SiI introduit permet de remarquer :



- que ceux à $\delta = 3,95$ ppm et $\delta = 3,69$ ppm augmentent avec ce dernier alors que les sommes des intégrations des pics à $\delta = 4,05$ ppm et $\delta = 3,95$ ppm d'une part, $\delta = 3,65$ ppm et $\delta = 3,53$ ppm d'autre part, restent égales.

- que celui à $\delta = 3,32$ ppm caractéristique des protons de OCH_3 diminue lorsque Me_3SiI introduit augmente.

Figure 37^{bis} : Extrait des spectres RMN du ^1H de
 (a) MEP
 (b) MEPOSiMe₃ 3
 en solution dans CDCl_3 .
 (*) Polytétrahydrofurane

Ces observations, valables pour tous les polymères étudiés, nous amènent donc aux attributions suivantes : $\delta = 3,95$ ppm ($\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$), $\delta = 3,69$ ppm ($\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$) et $\delta = 0,08$ ppm ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$).

Elles confirment bien la formation des copolymères $[NP(OCH_2CH_2OSiMe_3)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$ (tableau 30) .

δ (ppm)	MEP(III)			MEPOSiMe ₃ 3			MEPOH 3		
		attributions	I		attributions	I		attributions	I
4,05	(t)	POCH ₂ CH ₂ OCH ₃	4	(s)	POCH ₂ CH ₂ OCH ₃	3,4	(s)	POCH ₂	4
3,95	-	-	-	(s)	POCH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	0,6	-	-	-
3,69	-	-	-	(s)	CH ₂ OSiMe ₃	1	(s)	CH ₂ OH	1
3,53	(t)	CH ₂ OCH ₃	4,2	(s)	CH ₂ OCH ₃	3	(s)	CH ₂ OCH ₃	2,8
3,32	(s)	OCH ₃	6	(s)	OCH ₃	3,8	(s)	OCH ₃	3,6
0,08	-	-	-	(s)	OSi(CH ₃) ₃	2,4	-	-	-

Tableau 30 : RMN du ¹H . MEP . MEPOSiMe₃ 3. MEPOH 3 .

Remarques :

Le remplacement d'un groupement OCH₃ par un groupement OSiMe₃ provoque un déplacement des signaux vers les champs forts d'autant plus important que le proton concerné est proche du groupement modifié.

Le taux relatif de chacun des substituants (x et 2-x) peut facilement être établi pour chaque copolymère MEPOSiMe₃ directement à partir de l'exploitation quantitative de son spectre RMN du ¹H .

En effet , le rapport d'intégration des signaux caractéristiques des protons POCH₂CH₂OSiMe₃ ($\delta = 3,95$ ppm) et POCH₂CH₂OCH₃ ($\delta = 4,05$ ppm) ; ramené à deux substituants nous donne la valeurs de x dans $[NP(OCH_2CH_2OSiMe_3)_x(OCH_2CH_2OCH_3)_{2-x}]_n$.

$$x_1 = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,95 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,95 \text{ ppm}) + I(\delta = 4,05 \text{ ppm})} \right)$$

Les résultats de ce calcul figurent dans le tableau 31 .

Dans ce même tableau se trouvent également les résultats d'un calcul similaire fait à partir des signaux représentatifs des protons $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ et CH_2OCH_3 (x_2) .

$$x_2 = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,69 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,69 \text{ ppm}) + I(\delta = 3,53 \text{ ppm})} \right)$$

Il est encore possible d'atteindre x de deux autres façons :

- en calculant le rapport des intégrations relatives aux groupements OCH_3 et POCH_2 :

$$x = 2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{I(\delta = 3,32 \text{ ppm})}{I(\delta = 4,05 \text{ ppm})} \right)$$

- et en calculant le rapport des intégrations des signaux représentatifs de $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ et OCH_3 :

$$x = 2 \left(\frac{I(\delta = 0,08 \text{ ppm})}{I(\delta = 0,08 \text{ ppm}) + 3 I(\delta = 3,32 \text{ ppm})} \right)$$

Cependant la valeur la plus significative est donnée par x_2 car dans ce cas , les signaux sont bien distincts , ils ne sont pas perturbés par la présence éventuelle de polytétrahydrofurane (*) caractérisé par deux multiplets à $\delta = 3,40$ et $1,60$ ppm , celui à $\delta = 3,40$ ppm chevauchant en partie le singulet caractéristique de OCH_3 . De plus , l'intégration du signal représentant les protons de $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ peut se trouver altérée .

Nous admettrons donc pour les polymères isolés , la structure $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)_{x_2}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x_2}]_n$.

(*) La présence de polytétrahydrofurane dans nos produits est liée à la synthèse du polymère de départ (présence d'une impureté dans le $[\text{NPCI}_2]_n$, cf troisième remarque page 65 du chapitre 1).

	MEPOSiMe ₃			MEPOH	
	x0	x1	x2	x3	x4
MEP	0	-	-	0	0,28
1	0,21	0,10	0,22	0,21	0,33
2	0,42	0,18	0,36	0,32	0,55
3	0,48	0,30	0,50	0,54	0,80
4	0,69	0,58	0,78	0,78	1,06
5	1,11	0,72	1,04	1,04	1,26

Tableau 31 : Rapports x_i établis pour les MEP, MEPOSiMe₃ et MEPOH .

- Spectroscopie infrarouge

La figure 38 rassemble , à titre d'exemple , les spectres du MEP de départ (a) et du MEPOSiMe₃ (b) .

On remarque que le passage de (a) à (b) s'accompagne d'une exaltation des trois bandes d'absorption à $\nu = 1240 \text{ cm}^{-1}$, 839 cm^{-1} et 740 cm^{-1} ; le reste du spectre restant identique .

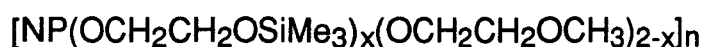
Cette augmentation d'intensité est due à la formation des groupements $-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, les domaines de fréquence considérés étant respectivement ceux des modes de déformation symétrique du groupement méthyle et des modes de vibration d'élongation $\nu_{\text{Si-CH}_3}$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [10-12] .

L'interprétation des autres bandes d'absorption a déjà été détaillée lors de l'étude du MEP dans le chapitre 1 (tableau 16).

Remarque : la bande apparaissant vers $\nu = 3403 \text{ cm}^{-1}$ dans (b) peut être attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{\text{O-H}}$ des fonctions alcools susceptibles de se former lors de la prise du spectre (les groupements OSiMe_3 étant facilement hydrolysables) .

- Conclusion

Le polymère intermédiaire formé , MEPOSiMe₃ , est bien de type :



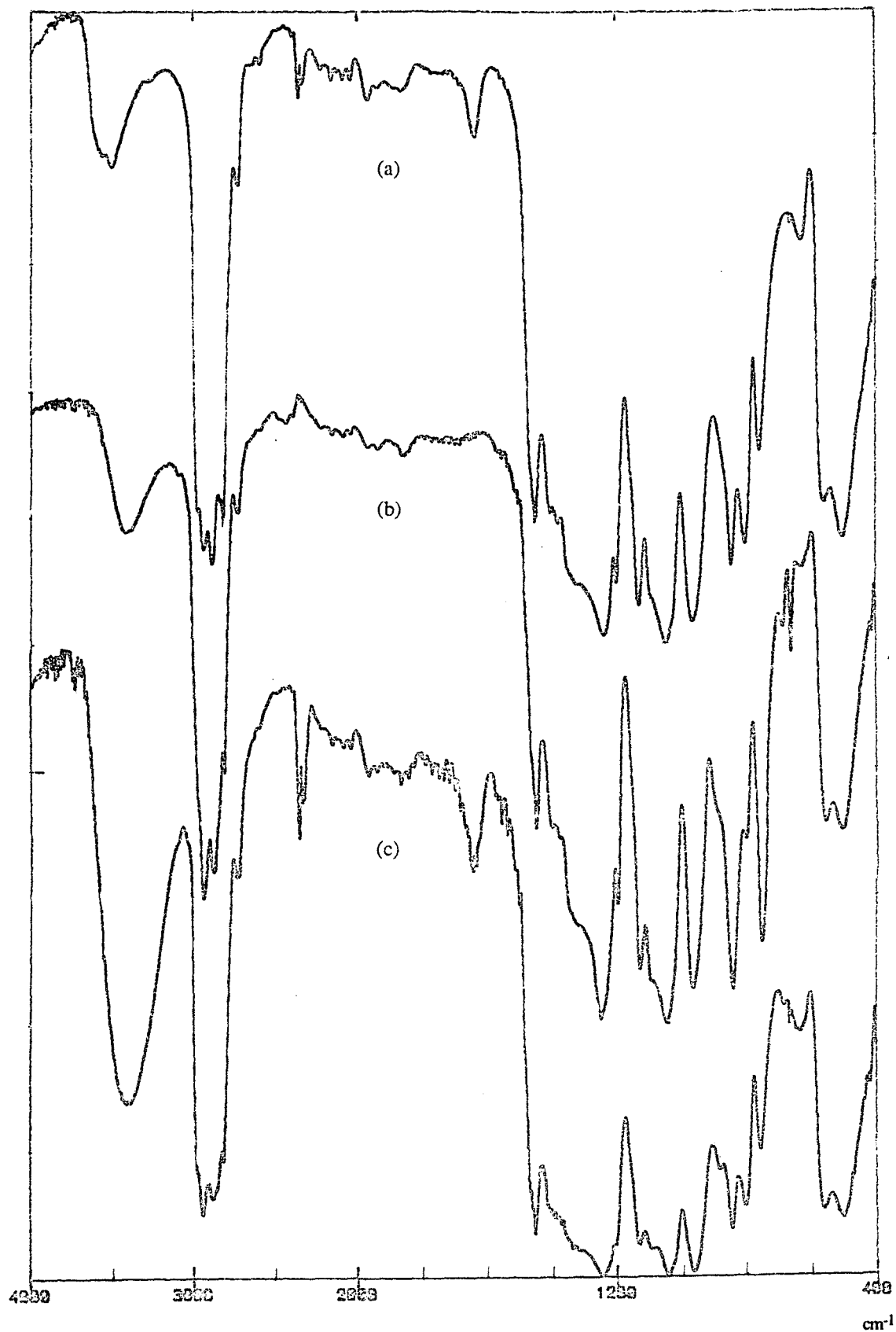


Figure 38 : Spectres infrarouges de

- (a) MEP
- (b) MEPOSiMe₃ 3
- (c) MEPOH 3

Remarque : Un essai réalisé en vase clos sur 1,5 g de MEP (0,08 mole) dans CDCl_3 avec un excès de Me_3SiI (2,5 ml ; 0,018 mole) , permet de mettre en évidence , par RMN du ^1H de la solution réactionnelle , la formation de CH_3I grâce à l'apparition d'un singulet à $\delta = 2,02$ ppm . L'excès de Me_3SiI encore présent dans le milieu se caractérise par un singulet à $\delta = 0,66$ ppm .

Ceci nous permet d'affirmer que la réaction mise en jeu est bien la réaction (11) .

b) Caractérisation des MEPOH .

Les polymères MEPOH ont été caractérisés par RMN du ^{31}P , du ^{13}C , du ^1H , spectroscopie infrarouge et mesure de leur viscosité intrinsèque .

- RMN du ^{31}P

Sur les spectres n'apparaît qu'un singulet dont le déplacement chimique glisse vers les champs faibles à mesure que le taux de Me_3SiI introduit augmente (tableau 32) . Cette variation est inverse de celle observée dans le cas des MEPOSiMe_3 , et plus importante .

produits	δ (ppm)
MEP	(s) - 6,0
MEPOH 1	(s) - 5,9
MEPOH 2	(s) - 5,5
MEPOH 3	(s) - 4,9
MEPOH 4	(s) - 3,9
MEPOH 5	(s) - 3,4

Tableau 32 : RMN du ^{31}P . MEP . MEPOH .

Ce signal est compatible avec la formation du copolymère $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$.

- RMN du ^{13}C

La figure 36 et le tableau 29 nous permettent de comparer le spectre du MEP de départ (a) , à ceux du MEPOSiMe₃ 5 (b) et du MEPOH 5 (c) .

Il apparaît clairement que le signal à $\delta = 0,1$ ppm dans le MEPOSiMe₃ 5 est inexistant dans le MEP de départ et dans le MEPOH5 . Les deux autres signaux apparus dans l'intermédiaire (à $\delta = 67,1$ ppm et $\delta = 62,3$ ppm) subsistent dans le polymère final .

L'interprétation proposée dans le tableau 29 peut ainsi être confirmée .

En effet , le groupement OSiMe₃ disparaît lors de l'hydrolyse d'où la disparition du signal à $\delta = 0,1$ ppm . Les deux autres signaux subsistants , peuvent alors être attribués à CH₂OH ($\delta = 68,7$ ppm) et CH₂CH₂OH ($\delta = 62,3$ ppm) . On remarque que le signal du carbone fonctionnalisé se déplace vers les champs faibles alors que celui du carbone voisin reste stable .

Comme dans le cas des MEPOSiMe₃ , l'intensité de ces deux signaux est d'autant plus importante que le taux de Me₃SiI introduit est grand .

- RMN du ^1H

La figure 37 représente les spectres RMN du ^1H des MEP (a) , MEPOSiMe₃ (b) et MEPOH (c) . Le tableau 30 regroupe les valeurs des déplacements chimiques des signaux correspondants .

En comparant ces spectres , nous observons que deux des trois signaux apparus dans le spectre du MEPOSiMe₃ 3 ont disparu dans celui du MEPOH 3 .

Le signal à $\delta = 0,1$ ppm , attribué (tableau 30) aux protons OSi(CH₃)₃ , disparaît lorsque l'on passe au polymère final MEPOH . L'hydrolyse selon (13) a donc bien lieu .(Le signal observé dans ce domaine est probablement attribuable à du Me₃SiOSiMe₃ résiduel).

Le signal à $\delta = 3,69$ ppm , apparu dans le spectre du MEPOSiMe₃ , est toujours présent dans celui du MEPOH . Ayant été attribué aux protons CH₂OSiMe₃ dans le MEPOSiMe₃ , il peut donc être caractéristique des protons CH₂OH dans le polymère final (c) . (Les protons CH₂OH dans le méthoxyéthanol se caractérisent par un signal à $\delta = 3,33$ ppm) . Par ailleurs , plus le taux de Me₃SiI augmente , plus son intensité est grande et plus celles des signaux représentatifs des protons CH₂OCH₃ ($\delta = 3,53$ ppm et $\delta = 3,32$ ppm) diminuent .

Le singulet à $\delta = 3,95$ ppm dans le spectre de l'intermédiaire (b) disparaît au profit du signal à $\delta = 4,05$ ppm dans le spectre du MEPOH (tableau 30) . Il faut donc admettre que dans le MEPOSiMe₃, il est possible de différencier les protons des groupements POCH₂CH₂OSiMe₃ ($\delta = 3,95$ ppm) et POCH₂CH₂OCH₃ ($\delta = 4,05$ ppm) alors que dans le MEPOH , les protons des groupements POCH₂CH₂OH et POCH₂CH₂OCH₃ possèdent le même déplacement chimique . Le remplacement du groupement méthyle par un groupement triméthylsilane dans CH₂CH₂OCH₃ modifie donc plus fortement l'environnement électronique des protons méthylènes que celui de OCH₃ par OH .

Ces constatations sont en accord avec les interprétations proposées dans le tableau 30 .

Pour chacun des polymères MEPOH , il est possible de calculer directement à partir de leurs spectres RMN du ¹H , les taux respectifs de chacun des substituants -OCH₂CH₂OH et CH₂CH₂OCH₃ .

En effet , en calculant les rapports d'intensité entre les signaux caractéristiques des protons de CH₂OH ($\delta = 3,69$ ppm) et ceux de CH₂OCH₃ ($\delta = 3,53$ ppm) et en les ramenant à deux substituants , on obtient la valeur de x dans [NP(CH₂CH₂OH)_x(CH₂CH₂OCH₃)_{2-x}]_n que nous noterons x₃ .

$$x_3 = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,69 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,69 \text{ ppm}) + I(\delta = 3,53 \text{ ppm})} \right)$$

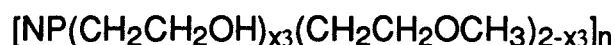
Les résultats figurent dans le tableau 31 .

Dans ce même tableau , se trouvent aussi les pourcentages en groupements OCH_3 par rapport aux motifs (POCH_2) . Ils sont donnés par :

$$x_4 = 2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{I(\delta = 3,32 \text{ ppm})}{I(\delta = 4,05 \text{ ppm})} \right)$$

Le rapport le plus significatif est cependant donné par x_3 car la mesure de l'intégration du signal des protons OCH_3 ($\delta = 3,32$ ppm) , intervenant dans le calcul de x_4 , peut être altérée comme dans le cas du MEP par la présence de l'un des signaux du polytétrahydrofurane ($\delta = 3,36$ ppm) .

Les polymères finaux isolés (MEPOH) seront donc représentés par :



On peut déjà remarquer que les résultats des calculs effectués à partir des spectres des polymères MEPOSiMe₃ (x_2) et MEPOH (x_3) sont identiques ce qui prouve que la réaction (13) est bien totale .

- Spectroscopie infrarouge

Les spectres du MEP de départ (a) , du MEPOSiMe₃ (b) et du MEPOH (c) sont rassemblés figure 38 .

Les groupements $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ayant disparu lors de la réaction d'hydrolyse , les bandes dont l'intensité avait augmenté lors du passage à l'intermédiaire silylé (b) ($\nu = 1240 \text{ cm}^{-1}$, 839 cm^{-1} et 748 cm^{-1}) reviennent dans le produit final (c) à leur intensité de départ (a) .

Par contre , trois nouvelles bandes apparaissent à $\nu = 3403 \text{ cm}^{-1}$, 1096 cm^{-1} et 888 cm^{-1} . Ces absorptions sont donc liées à la formation des groupements CH_2OH .

En effet , elles s'interprètent de la façon suivante . La bande à $\nu = 3403 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation $\nu_{\text{O-H}}$ de la fonction alcool ; à laquelle sont associées les bandes à $\nu = 1096 \text{ cm}^{-1}$ et 888 cm^{-1} représentatives respectivement de la vibration d'élongation asymétrique $\nu_{\text{asC-O}}$ et de la vibration d'élongation symétrique $\nu_{\text{sC-O}}$ dans CH_2OH [11,13-14].

- Viscosimétrie

Les viscosités intrinsèques des polymères MEPOH ont été mesurées dans les conditions décrites en annexe .

Les valeurs obtenues ($[\eta]$) sont rassemblées dans le tableau 33 .

produits	$[\eta]$ (ml/g)
MEP	91
MEPOH 1	25
MEPOH 2	14
MEPOH 3	10
MEPOH 4	12
MEPOH 5	16

Tableau 33 : Viscosités intrinsèques . MEP . MEPOH (1 à 5) .

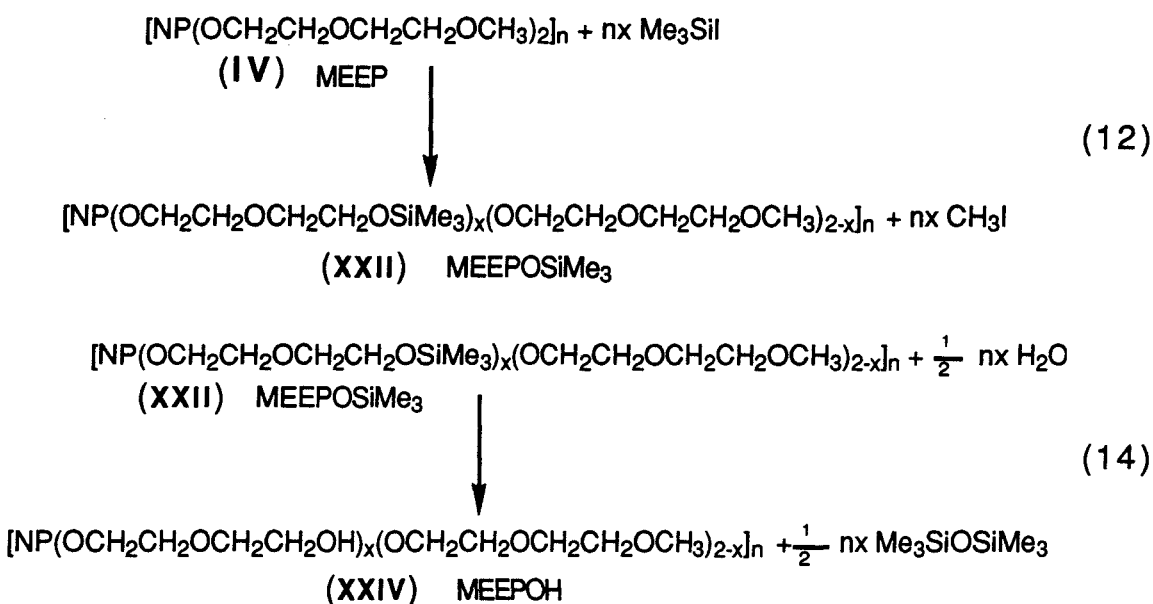
On remarque une diminution progressive de la viscosité intrinsèque à mesure que le taux de fonctionnalisation augmente ce qui caractérise une dégradation de la chaîne .

Mais , on notera surtout la chute brutale de cette viscosité lorsque l'on passe d'un polymère non fonctionnalisé à un polymère hydroxylé . Ceci semble montrer des comportements en solution dans CHCl_3 très différents pour le MEP et un quelconque MEPOH .

Cette diminution de la viscosité intrinsèque lorsque l'on augmente le taux de fonctions OH peut donc aussi être en partie due à ce comportement et dans ce cas la dégradation de la chaîne phosphazène serait moins importante qu'il n'y paraît .

II.2. Etude de la réaction de Me₃Sil avec le polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène (IV)

La réaction de silylation-hydrolyse se déroule donc en deux étapes : formation de l'intermédiaire silylé (XXII), noté MEEPOSiMe₃, selon (12), suivie de son hydrolyse selon (14) pour donner le polymère porteur de fonctions alcools (XXIV), noté MEEPOH.



L'étude des produits (XXII) et (XXIV) obtenus par réaction du MEEP avec différents taux de Me₃Sil confirmera ces hypothèses.

a) Caractérisation des MEEPOSiMe₃.

Les polymères intermédiaires isolés ont été caractérisés par RMN du ³¹P, du ¹H, du ¹³C et par spectroscopie infrarouge.

- RMN du ³¹P

Leurs spectres ne comportent qu'un unique singulet vers δ = -6 ppm (tableau 34) .

Produits	δ (ppm)
MEEP	(s) -6,2
MEEPOSiMe ₃ 1	(s) -6,2
MEEPOSiMe ₃ 2	(s) -6,0
MEEPOSiMe ₃ 3	(s) -6,0
MEEPOSiMe ₃ 4	(s) -6,1
MEEPOSiMe ₃ 5	(s) -5,9
MEEPOSiMe ₃ 6	(s) -6,2

Tableau 34 : RMN du ³¹P . MEEP . MEEPOSiMe₃ (dans CHCl₃)

L'environnement électronique d'un phosphore porteur de groupements -OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃ et/ou OCH₂CH₂OCH₂CH₂OSiMe₃ reste identique. Le signal reste sensiblement constant quand le taux de Me₃Sil introduit augmente.

- RMN du ¹³C

Leurs spectres (exemple figure 39b) comportent en plus des signaux déjà présents dans celui du MEEP de départ (figure 39a), trois nouveaux singulets à $\delta=72,9$ ppm; 62,3 ppm et 0,08 ppm.

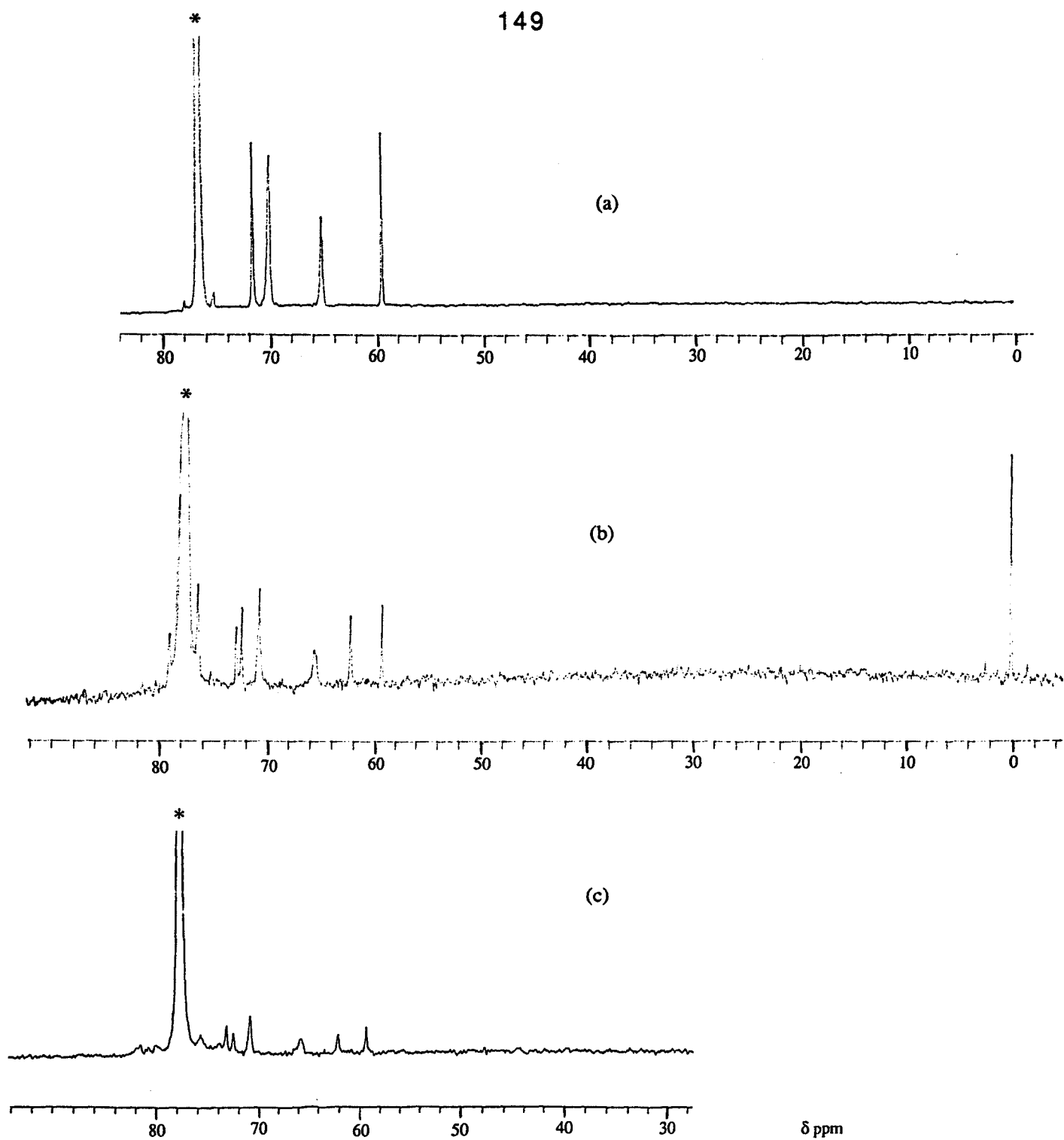
Ces trois nouveaux signaux, comme dans le cas de MEPOSiMe₃ (II.2.a), sont d'autant plus importants que le taux de Me₃Sil introduit est grand.

Le singulet à $\delta=0,08$ ppm est attribuable aux carbones de OSi(CH₃)₃.

Les deux autres sont représentatifs des carbones POCH₂CH₂OCH₂CH₂OSiMe₃.

Nous remarquons que le remplacement d'un groupement OCH₃ par un groupement OSiMe₃ provoque un déplacement des signaux. On peut supposer que ce glissement est d'autant plus important que le carbone concerné est proche du groupement modifié. Nous proposons donc d'attribuer à $\delta=62,3$ ppm le carbone de CH₂OSiMe₃ et celui à $\delta=72,9$ ppm à OCH₂CH₂OSiMe₃.

Cette interprétation résumée dans le tableau 35, sera confirmée lors de la caractérisation des polymères finaux MEEPOH .



(*) Solvant

Figure 39 : Spectres RMN du ^{13}C de

(a) MEEP

(b) MEEPOSiMe₃ 6

(c) MEEPOH 6

en solution dans CHCl_3 .

MEEP(IV)		MEEPOSiMe ₃ 6		MEEPOH 6	
δ (ppm)	attributions	δ (ppm)	attributions	δ (ppm)	attributions
-	-	(s)72,9	CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	(s)73,2	CH ₂ CH ₂ OH
(s)72,6 (s)70,8	POCH ₂ CH ₂ } CH ₂ CH ₂ OCH ₃	(s)72,4 (s)70,8	POCH ₂ CH ₂ } CH ₂ CH ₂ OCH ₃	(s)72,5 (s)70,8	POCH ₂ CH ₂ } CH ₂ CH ₂ OCH ₃
(s)65,5	POCH ₂	(s)65,5	POCH ₂	(s)65,7	POCH ₂
-	-	(s)62,3	CH ₂ CH ₂ OSiMe ₃	(s)62,0	CH ₂ CH ₂ OH
(s)59,4	OCH ₃	(s)59,3	OCH ₃	(s)59,3	OCH ₃
-	-	(s)0,09	OSi(CH ₃) ₃	-	-

Tableau 35 : RMN du ¹³C . MEEP . MEEPOSiMe₃6 . MEEPOH6- RMN du ¹H

La figure 40 rassemble les spectres du MEEP de départ (a) et d'un MEEP OSiMe₃ (b), à titre d'exemple.

On remarque l'apparition d'un signal à δ=0,1 ppm et la diminution de l'intégration de celui représentatif des protons OCH₃ à δ=3,33 ppm ; alors que ni celle du singulet des protons POCH₂ (δ=4 ppm), ni globalement celle des signaux dans le domaine δ=3,66 ppm à 3,49 ppm, ne varie.

Par ailleurs, lorsque le taux de Me₃Sil introduit augmente, le signal à δ=0,1 ppm devient de plus en plus intense alors que l'intensité du singulet à δ=3,33 ppm diminue.

Ces observations sont valables pour tous les MEEPOSiMe₃.

Le nouveau signal à δ=0,1 ppm ne peut être attribué qu'aux protons OSi(CH₃)₃.

Ces résultats (tableau 36) confirment donc la formation de [NP(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OSiMe₃)_x(OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃)_{2-x}]_n.

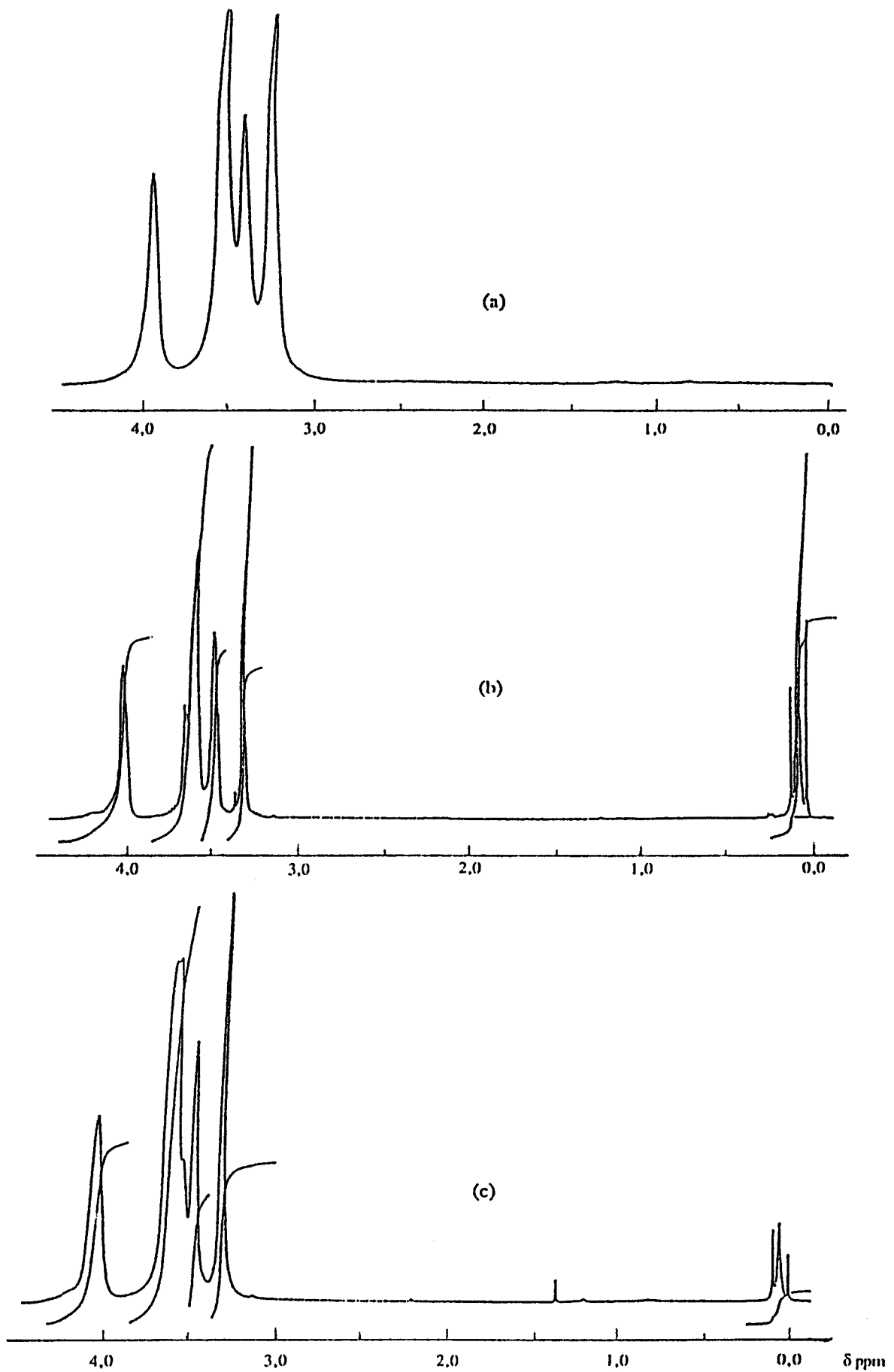


Figure 40 : Spectres RMN du ^1H de

(a) MEEP

(b) MEEPOSiMe₃ 4

(c) MEEPOH

en solution dans CDCl_3 .

MEEP			MEEPOSiMe ₃ 4			MEEPOH 4		
δ (ppm)	attributions	I	δ (ppm)	attributions	I	δ (ppm)	attributions	I
3,99	POCH ₂ CH ₂ OCH ₃	4	4,03	POCH ₂	4	4,05	POCH ₂	4
3,56	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	7	3,66	POCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	7,8	3,61	POCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	9,2
			3,60			3,55		
3,44	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	3,8	3,49			3,8		
3,28	OCH ₃	5,6	3,33	OCH ₃	3,4	3,32	OCH ₃	3,6
-	-	-	0,1	OSi(CH ₃) ₃	3,6	-	-	-

Tableau 36 : RMN du ¹H . MEEP . MEEPOSiMe₃ 4. MEEPOH 4 .

Remarque :

Le fait que , globalement , le rapport d'intégration entre les signaux du domaine $\delta = 3,66$ ppm à $3,49$ ppm , et le signal à $\delta = 4,03$ ppm ne varie pas et que la diminution de l'intensité du signal des protons OCH₃ est proportionnelle à l'augmentation de celle des protons OSi(CH₃)₃ prouve que la liaison CH₂-O-CH₂ n'est pas coupée, ce qui met en évidence la sélectivité de la réaction (12) .

A la différence du MEP (II.1.) , il n'est pas possible ici de différencier les protons CH₂OCH₂CH₂OCH₃ par spectroscopie RMN . C'est pourquoi l'exploitation quantitative de ces spectres , nous permettant d'évaluer le taux de remplacement des groupements OCH₃ par OSiMe₃ , ne peut se faire qu'à partir des signaux caractéristiques des protons OCH₃ , OSi(CH₃)₃ et POCH₂ .

En effet nous pouvons calculer les rapports des intégrations relatives

- aux groupements OCH₃ et POCH₂ .
- aux groupements OCH₃ et OSi(CH₃)₃ .

Ils nous donnent respectivement accès à x_1 et x_2 en les rapportant à deux substituants .

$$x_1 = 2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{I(\delta = 3,33 \text{ ppm})}{I(\delta = 4,03 \text{ ppm})} \right)$$

et

$$x_2 = 2 \left(\frac{I(\delta = 0,1 \text{ ppm})}{I(\delta = 0,1 \text{ ppm}) + 3 I(\delta = 3,33 \text{ ppm})} \right)$$

Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau 37 . Leur signification reste purement qualitative puisque :

- l'intégration du signal des protons $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ n'est pas tout à fait exacte (groupement très sensible à l'hydrolyse) .

- l'intégration correspondant au singulet des protons de OCH_3 dans le polymère de départ n'est pas exacte . Elle correspond à 2,8H au lieu de 3H . Cette différence peut s'expliquer par la présence initiale de fonctions CH_2OH (cf partie III.1.) .

		MEEPOSiMe ₃		MEEPOH
	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃
MEP	0	-	-	0,16
1	0,26	0,45	0,12	0,32
2	0,43	0,53	0,27	0,46
3	0,51	0,73	0,39	0,62
4	0,63	0,88	0,52	0,87
5	0,76	1,04	0,73	0,96
6	1,02	0,98	0,87	1,07

Tableau 37 : Rapports x_i établis par RMN du ^1H .

- spectroscopie infrarouge

Sur la figure 41, sont représentés les spectres infrarouge du MEEP de départ (a) et d'un MEEPOSiMe₃ (b) .

Comme dans le cas du MEP (II.1) , on observe que le passage à l'intermédiaire silylé (b) s'accompagne d'une exaltation des bandes

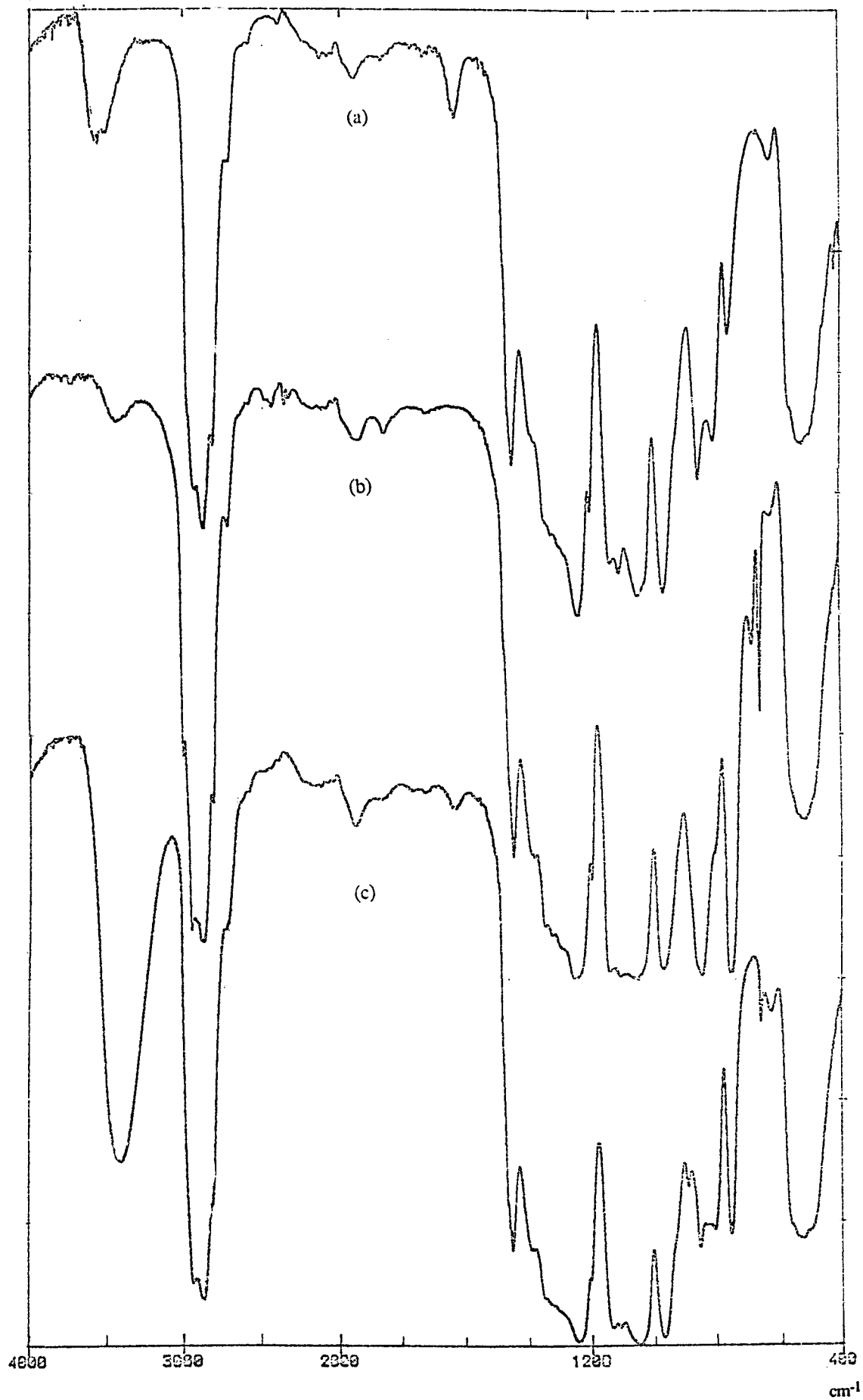


Figure 41 : Spectres infrarouges de
(a) MEEP
(b) MEEPOSiMe₃ 6
(c) MEEPOH 6

à $\nu = 1239 \text{ cm}^{-1}$, 842 cm^{-1} et 758 cm^{-1} , le reste du spectre restant inchangé .

Les interprétations de ces augmentations d'intensité sont donc les mêmes que dans le cas du MEP ; soient : $\nu = 1239 \text{ cm}^{-1}$ (δ_{CH_3}) , 842 cm^{-1} et 758 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-CH}_3}$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) .

Le reste du spectre a déjà été interprété dans le chapitre 1 (tableau 16) .

b) Caractérisation des MEEPOH .

Les polymères MEEPOH ont également été caractérisés par RMN du ^{31}P , du ^{13}C , du ^1H , spectroscopie infrarouge , analyses élémentaires , viscosimétrie et GPC .

- RMN du ^{31}P

Comme pour le MEP , les spectres comportent un singulet unique dont le déplacement chimique glisse vers les champs faibles à mesure que le taux de Me_3SiI introduit au départ augmente (tableau 38) . (Ce glissement est toutefois moins important que pour le MEP ce qui peut s'expliquer par la plus grande distance entre OH et le phosphore) .

Produits	δ (ppm)
MEEP	(s) -6,2
MEEPOH 1	(s) -6,0
MEEPOH 2	(s) -6,0
MEEPOH 3	(s) -5,8
MEEPOH 4	(s) -5,7
MEEPOH 5	(s) -5,6
MEEPOH 6	(s) -5,6

Tableau 38 : RMN du ^{31}P . MEEP . MEEPOH (1 à 6) (dans CHCl_3)

- RMN du ^{13}C

Sur la figure 39 , sont rassemblés les spectres du MEEP de départ (a) , d'un MEEPOSiMe₃ (b) et d'un MEEPOH (c) .

On observe que deux des trois singulets apparus dans l'intermédiaire (b) subsistent , ce qui est encore comparable aux observations faites dans le cas du MEP (II.1.) , d'où les interprétations suivantes :

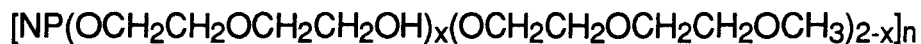
- à $\delta = 0,09$ ppm correspondent les atomes de carbones du groupement OSi(CH₃)₃ (groupement hydrolysé pour passer au polymère final (c)) .

- les deux autres singulets à $\delta = 62,0$ ppm et $\delta = 73,2$ ppm peuvent être attribués aux carbones CH₂CH₂OH . Comme dans le cas de l'intermédiaire , nous proposons les attributions précises du tableau 10 en nous basant sur leur déplacement qui est d'autant plus important que le carbone concerné est proche de la fonction modifiée .

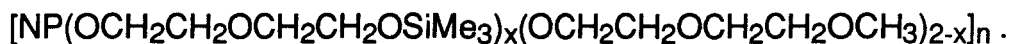
Remarque :

Ces deux signaux à $\delta = 62,0$ ppm et $73,2$ ppm sont de plus en plus importants à mesure que le taux de Me₃Sil introduit est grand .

Ces résultats confirment bien la formation de



par passage par l'intermédiaire :



- RMN du ^1H

Les spectres du MEEP de départ (a) , d'un MEEPOSiMe₃ (b) et d'un MEEPOH (c) sont rassemblés figure 40 . Les déplacements chimiques des signaux observés figurent dans le tableau 36 .

On remarque la disparition du signal à $\delta = 0,1$ ppm , inexistant dans le MEEP de départ (a) mais apparu dans l'intermédiaire . Ceci confirme leur attribution dans le tableau 36 .

L'intensité du signal à $\delta = 3,32$ ppm (c) , caractéristique des protons OCH_3 , reste identique à celle observée sur l'intermédiaire (b) et donc plus faible que celle correspondante dans le polymère de départ (a) . Par ailleurs , l'intensité du signal à $\delta = 4,05$ ppm et globalement celle des signaux dans le domaine $\delta = 3,61$ ppm à $3,48$ ppm , restent constantes dans tous les spectres . Ces deux remarques prouvent une fois de plus que seule la liaison O-CH_3 a été rompue , $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ n'ayant pas été touchée .

D'autre part , on note que plus le taux de Me_3SiI introduit augmente , plus l'intensité du signal des protons OCH_3 ($\delta = 3,32$ ppm) diminue .

Ces observations , valables pour tous les MEEPOH , nous amènent aux interprétations du tableau 36 .

Comme nous l'avons déjà dit lors de la caractérisation des MEEPOSiMe_3 , la seule évaluation du taux de fonctions O-CH_3 remplacées par OH possible à partir des spectres RMN du ^1H des produits ne peut se faire que par calcul sur les intégrations caractéristiques des protons OCH_3 et POCH_2 . On peut alors de façon similaire à l'intermédiaire (x_1) , calculer le rapport x_3 .

$$x_3 = 2 \times \left(1 - \frac{2}{3} \frac{I(\delta = 3,32 \text{ ppm})}{I(\delta = 4,05 \text{ ppm})} \right)$$

Les résultats de ce calcul figurent dans le tableau 37 .

Leurs signification n'est que qualitative car en raison du chevauchement des pics dans le domaine $\delta = 3,3$ à $3,6$ ppm , leurs intégrations ne sont pas rigoureusement exactes .

- Spectroscopie infrarouge

Les spectres du MEEP de départ (a) , d'un MEEPOSiMe₃ (b) et d'un MEEPOH (c) sont rassemblés sur la figure 41 .

Il apparaît clairement que les bandes qui se trouvaient exaltée dans l'intermédiaire (b) par rapport au produit de départ (a), retrouvent leurs intensités initiales dans le polymère final (c).

Le reste du spectre est dans l'ensemble identique à celui du polymère de départ dont l'interprétation a déjà été détaillée dans le chapitre 1 (tableau 16) .

- Analyses élémentaires

Les résultats des analyses élémentaires des MEEPOH sont présentés dans le tableau 39 .

La présence de Cl dans les produits finaux (valeurs expérimentales) ne peut s'expliquer que par des restes de solvant (CHCl₃). En tenant compte de la présence de chloroforme , nous pouvons calculer des valeurs corrigées .

Les valeurs théoriques ont été établies sur la base de :

$$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{x_3}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x_3}]_n$$

- Viscosimétrie

Les viscosité intrinsèques des polymères MEEPOH ont été mesurées (*) .

Les valeurs obtenues ($[\eta]$) figurent dans le tableau 40 .

On remarque une diminution progressive mais faible de la viscosité intrinsèque du polymère à mesure que le taux de fonctionnalisation augmente .

(*) Les conditions de mesure sont décrites en annexe .

produits		%C	%H	%N	%P	%Cl
MEEP	calculée	42,40	7,77	10,95	4,95	0
	expérimentale	42,72	8,06	10,52	4,96	<400 ppm
MEEPOH 1	calculée	41,71	7,67	5,03	11,13	0
	expérimentale	40,65	7,62	4,48	9,94	2,03
	corrigée	41,36	7,78	4,58	10,17	0
MEEPOH 2	calculée	41,39	7,62	5,06	11,21	0
	expérimentale	41,14	7,69	4,57	10,78	1,36
	corrigée	41,62	7,80	4,64	10,95	0
MEEPOH 3	calculée	41,08	7,57	5,10	11,29	0
	expérimentale	39,16	7,30	4,68	10,08	4,44
	corrigée	40,69	7,64	4,93	10,61	0
MEEPOH 4	calculée	40,57	7,50	5,16	11,42	0
	expérimentale	38,93	7,36	4,47	10,13	2,21
	corrigée	39,66	7,53	4,58	10,39	0
MEEPOH 5	calculée	40,30	7,46	5,19	11,49	0
	expérimentale	37,44	7,06	4,60	10,38	3,23
	corrigée	38,47	7,29	4,77	10,77	0
MEEPOH 6	calculée	39,96	7,41	5,23	11,57	0
	expérimentale	36,88	7,21	4,44	10,22	3,31
	corrigée	37,91	7,46	4,61	10,61	0

Tableau 39 : Analyses élémentaires . MEEP . MEEPOH .

produits	$[\eta]$ (ml/g) (CHCl ₃)	\overline{M}_w * (eau)	I
MEEP	49	159.200	1,45
MEEPOH 1	52	103.100	1,15
MEEPOH 2	48	211.600	1,78
MEEPOH 3	43	82.700	1,28
MEEPOH 4	38	65.300	1,32
MEEPOH 5	37	145.300	1,78
MEEPOH 6	36	-	-

* Deux valeurs semblent aberrantes MEEPOH 2 et 5 .

Tableau 40 : Viscosité intrinsèque et GPC . MEEP . MEEPOH .

La différence notable par rapport au cas du MEP, est que cette fois on n'observe pas de chute brutale de la viscosité lorsque l'on passe du MEEP à un MEEPOH .

- GPC

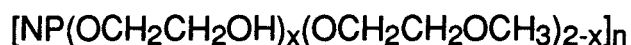
Leurs masses molaires en poids ont été déterminées par GPC à partir d'une solution aqueuse . Les valeurs sont données par rapport à l'éthylène glycol dans le tableau 40 .

Dans l'ensemble , on observe une diminution de cette masse molaire à mesure que le taux de fonctionnalisation augmente . Ce traitement provoque donc une dégradation de la longueur de chaîne du polymère .

Ce phénomène est généralement observé lors des modifications chimiques des substituants dans les poly(organo)phosphazènes . Par exemple , Gléria note que le passage de $[NP(OC_6H_4OCH_3)_2]_n$ à $[NP(OC_6H_4OH)_2]_n$ (par réaction avec BBr_3) fait chuter la masse molaire moyenne en poids du polymère de 2.500.000 à 190.000 [15] .

III. Etude de la fonctionnalité .

La caractérisation des produits obtenus par réaction de silylation-hydrolyse des polydi(méthoxyéthoxy)phosphazènes et polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazènes a permis de mettre en évidence la formation de copolymères porteurs de fonctions alcools de types :



et



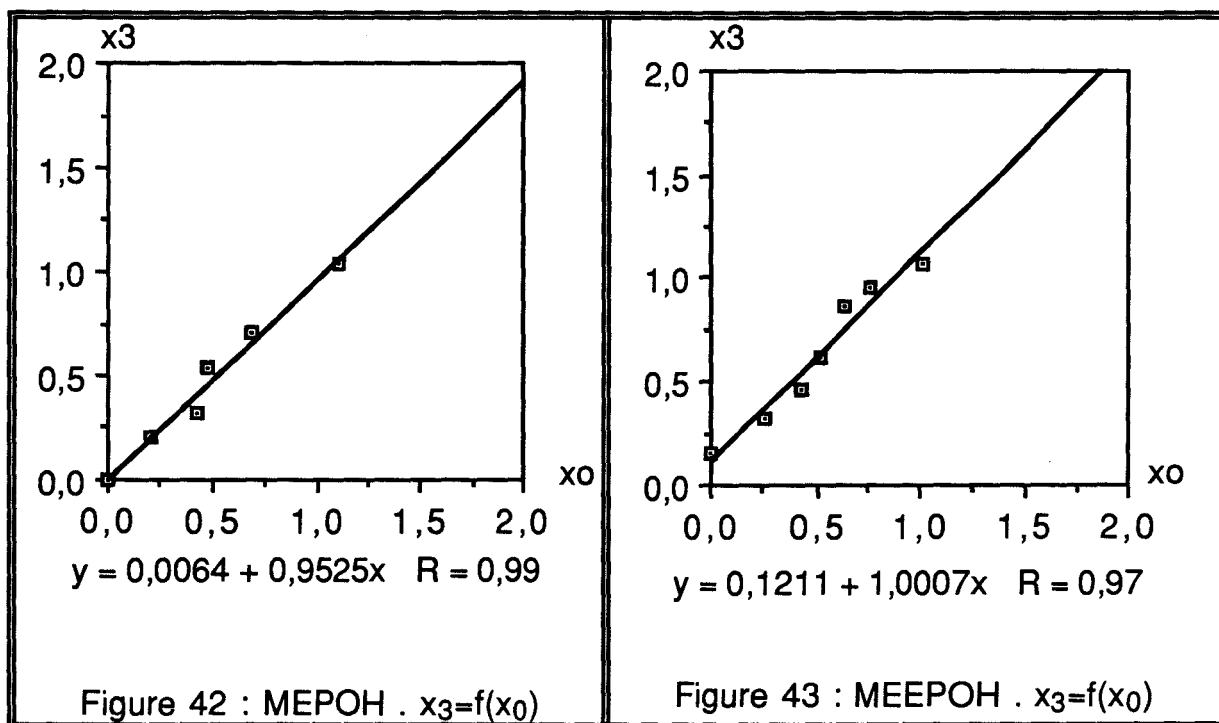
La partie qui suit est consacrée à l'évaluation du taux de fonctionnalisation ainsi qu'à une première approche de la réactivité de cette fonction alcool .

III.1. Evaluation du taux de fonctions OH .

a) Par RMN du ^1H

L'étude des spectres RMN du ^1H des MEPOH et MEEPOH a montré qu'il était possible de faire une première évaluation du taux de fonctionnalisation par le calcul des rapports x_3 (*) (cf II.1. et 2. ; tableaux 31 et 37) .

Dans les figures 42 et 43 sont représentées les variations de x_3 en fonction de x_0 (**) respectivement pour les MEPOH et les MEEPOH.



(*) Dans le cas des MEPOH , x_3 est calculé à partir des rapports d'intégration des signaux caractéristiques des protons CH_2OH et CH_2OCH_3 ; dans celui des MEEPOH , il est établi à partir des rapports des intégrations des signaux caractéristiques des protons OCH_3 et POCH_2 .

(**) x_0 est représentatif du taux de Me_3Si introduit (cf page 130) .

On constate qu'il existe une bonne corrélation entre le taux de Me_3Si introduit (x_0) et le taux de fonctions OH fixées sur les polymères (x_3). La pente de la droite étant voisine de 1, cela signifie que le rendement de la réaction de coupure de O-CH₃ par Me_3Si est proche de 100%.

On peut remarquer dans le cas du MEEP, que la droite $x_3 = f(x_0)$ ne passe pas par l'origine. Nous reviendrons sur ce fait dans ce qui suit.

Une confirmation de ces résultats nous est apparue indispensable; et c'est la raison pour laquelle nous avons recherché une autre technique d'identification et d'évaluation de ces fonctions alcools.

Les méthodes classiques de dosage chimique des fonctions OH dans les polymères sont basées sur leur réaction avec l'anhydride phtalique [16], l'anhydride acétique [17-20] ou le phénylisocyanate [21]. Dans notre cas ces méthodes se sont révélées inadaptées même si, nous le verrons par la suite, la réactivité de ces fonctions OH vis à vis des fonctions anhydres d'acides et isocyanates ne sont pas à mettre en doute. En effet, les résultats abhorrants que nous obtenons (trop élevés ou incalculables) sont plutôt liés aux conditions opératoires de ces dosages (dans certains cas étape en température probablement trop élevée, dans d'autres, catalyseur peut être mal adapté).

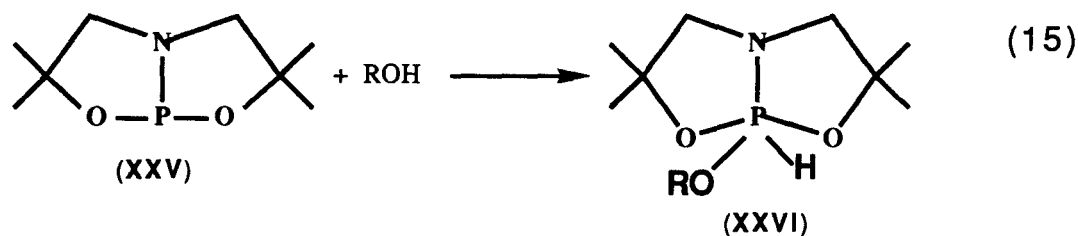
Nous nous sommes alors tourné vers une méthode plus originale faisant appel à la RMN du ³¹P.

b) Par RMN du ^{31}P

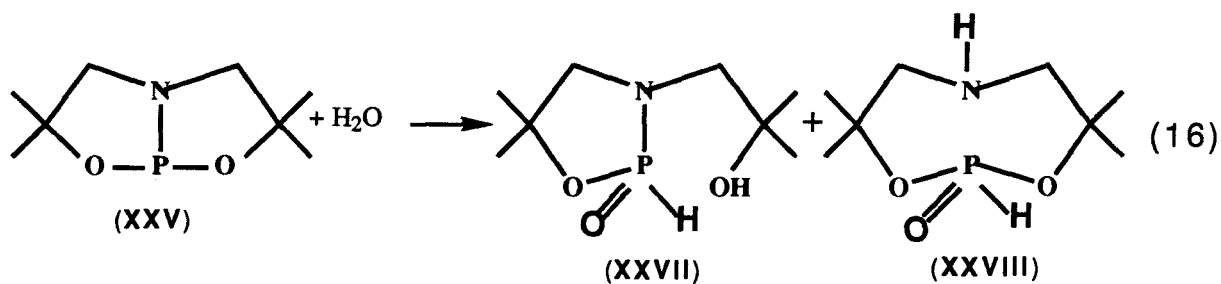
Cette méthode repose sur l'utilisation d'un réactif très particulier : le 3,3,7,7-tétraméthyl 2,8-dioxane 5-aza 1-phospha^{III} bicyclo(3,3,0)octane (**XXV**) . Ce bicyclophosphane qui a été synthétisé par Houalla et Coll. a fait l'objet de plusieurs études [22-23] . Notre attention s'est portée vers ce produit en raison de sa réactivité très spécifique vis à vis des fonctions OH .

Il présente , en effet , la particularité de conduire à des produits de réaction différents selon le type de fonctions OH avec lequel il réagit .

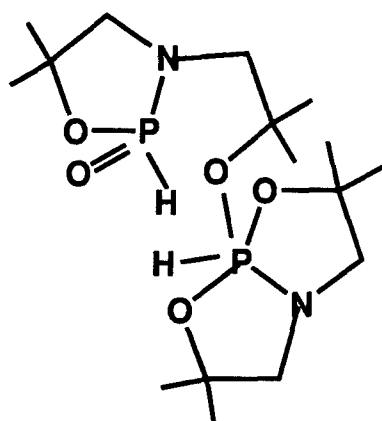
L'addition des alcools à (**XXV**) (bicyclophosphane) conduit à un bicyclophosphorane de type (**XXVI**) de façon quasi immédiate selon la réaction (15).



Par contre en présence d'eau , (**XXV**) réagit selon (16) avec formation de (**XXVII**) et (**XXVIII**) .



(**XXVII**) s'additionnant alors sur (**XXV**) pour donner le composé (**XXIX**) .

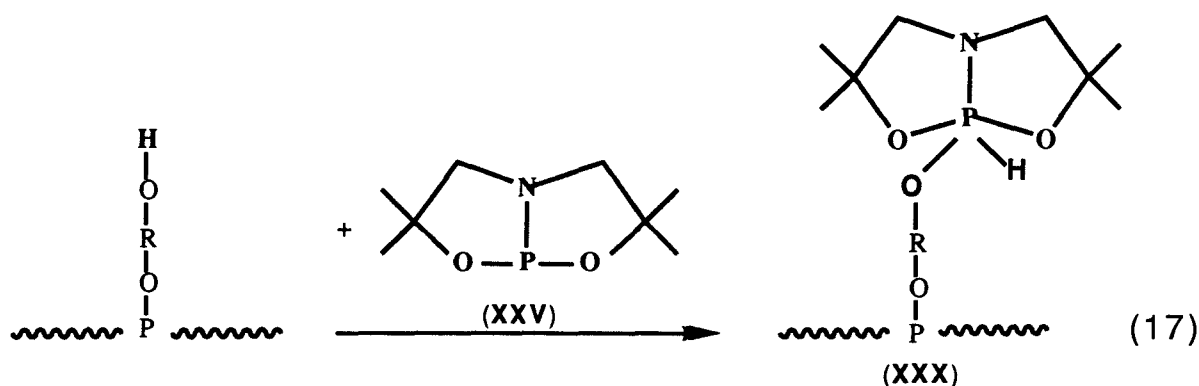


(XXIX)

Tous les produits obtenus dans ces réactions présentent en RMN du ^{31}P des déplacements chimiques bien distincts . L'évaluation quantitative du taux de fonctions alcools apparaît donc possible .

Nous avons résumé sur la figure 44 , l'ensemble des réactions mises en jeu ainsi que les déplacements chimiques en RMN du ^{31}P des produits susceptibles de se former .

Si l'on se réfère à (15) , la réaction de (XXV) sur les extrémités OH présentes dans les MEPOH ou les MEEPOH doit conduire à la formation d'un copolymère de type (XXX) selon (17) .



Une solution concentrée de bicyclophosphane dans le chloroforme (spectre figure 45) ou le toluène a donc été ajoutée directement dans le tube RMN à une solution diluée du polymère à doser . On se place toujours en excès de (XXV) afin de s'assurer que toutes les fonctions OH puissent réagir .

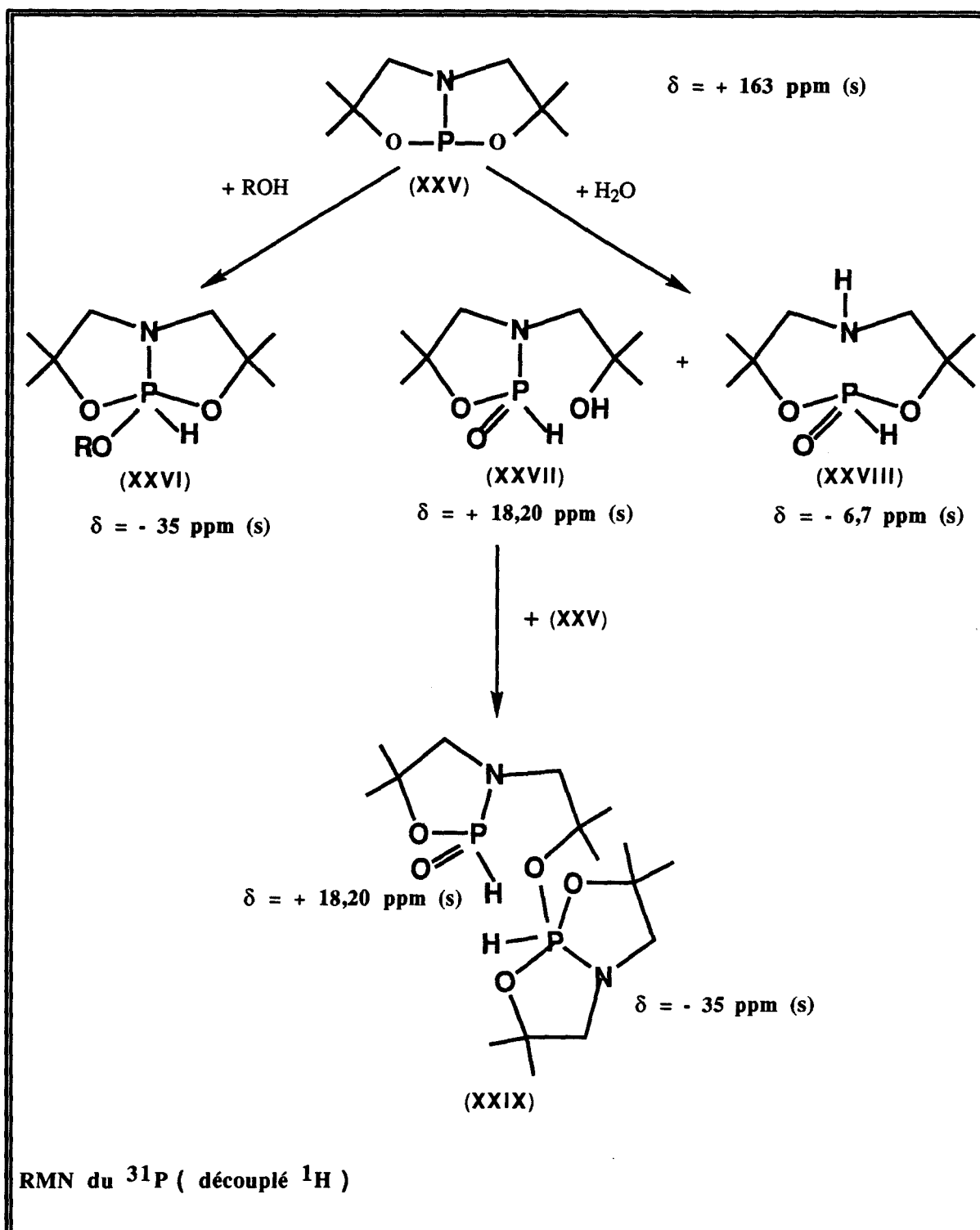
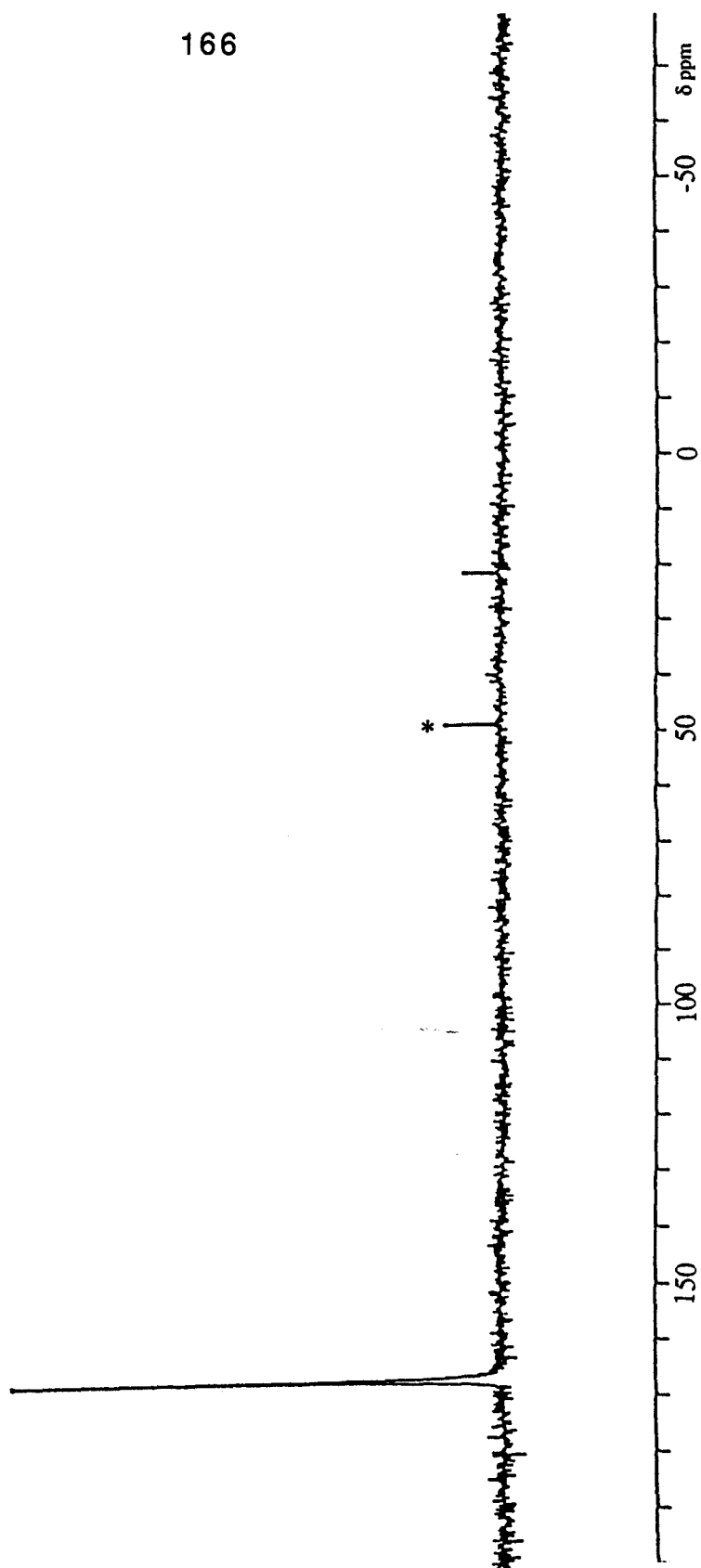


Figure 44 : Schéma des réactions de (XXV) avec l' eau et les alcools .



(*) Produit d'oxydation de (XXV)

Figure 45 : Spectre RMN du ^{31}P du
3,3,7,7-tétraméthyl 2,8-dioxane 5-aza 1-phospha^{III} bicyclo(3,3,0)octane (XXV)
(bicyclophosphane) en solution dans CHCl_3 .

Les spectres obtenus pour la série des MEPOH sont représentés sur la figure 46 et ceux pour la série des MEEPOH figure 47 .

Les signaux à $\delta = +165$ ppm , $\delta = +18,20$ ppm , $\delta = -6$ ppm et $\delta = -35$ ppm sont représentatifs respectivement des atomes de phosphore dans (XXV) résiduel , (XXVIII) , la chaîne phosphazène et (XXVI) dans (XXX) (c'est à dire fixé sur un groupement latéral du polymère) .

L'exploitation quantitative de ces spectres permet d'établir le taux en fonctions alcools dans le polymère .

En effet les intégrations des signaux à $\delta = -35$ ppm et $\delta = -6$ ppm étant représentatives du nombre d'atomes de phosphore sous la forme de (XXVI) dans (XXX) et de ceux présents dans la chaîne , ce taux est donné par le rapport x_p .

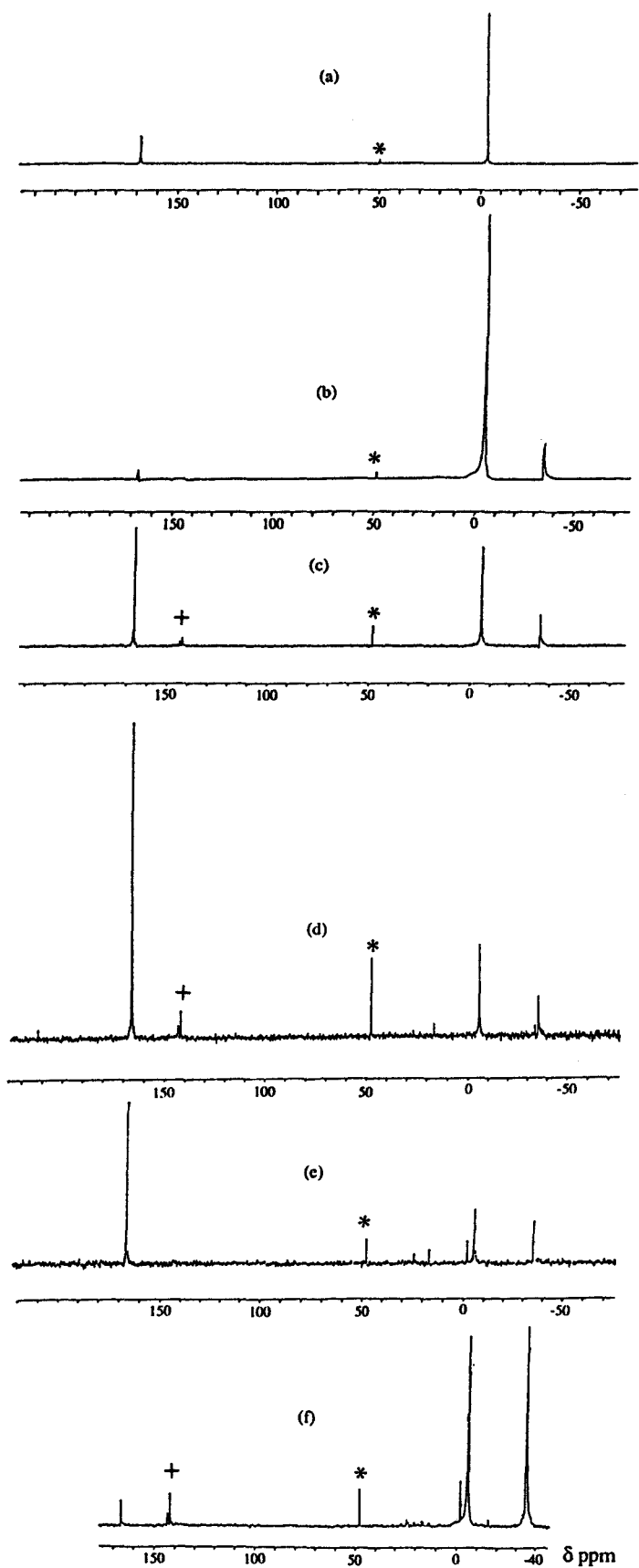
$$x_p = \frac{I(\delta = -35 \text{ ppm})}{I(\delta = -6 \text{ ppm})}$$

Un tel calcul a été effectué pour tous les polymères synthétisés MEPOH et MEEPOH . Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 41 .

Essais	x_p	
	MEPOH	MEEPOH
0	0	0,09
1	0,18	0,22
2	0,68	0,56
3	0,36	0,70
4	0,92	0,70
5	1,18	0,96

Tableau 41 : valeurs de x_p pour les MEP. MEEP . MEPOH . MEEPOH .

Nous avons également représenté figures (48) et (49) les variations de x_p en fonction du taux de Me_3Si introduit (x_0) .



(*) Produit d'oxydation de (XXV)

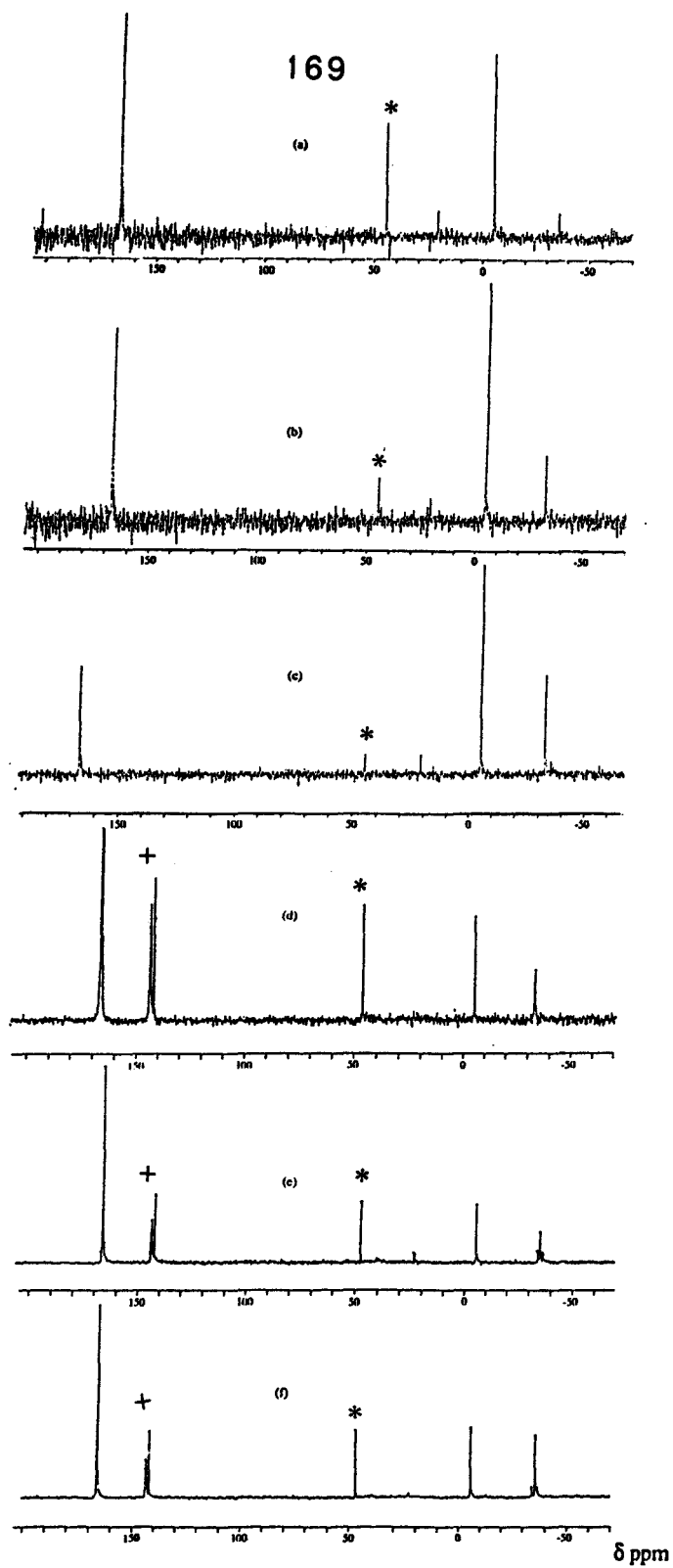
(+) Oligomères de (XXV)

Figure 46 : Spectres RMN du ^{31}P de

(a) MEP

(b) à (f) MEPOH (1 à 5)

en solution dans CHCl_3 .



(*) Produit d'oxydation de (XXV)

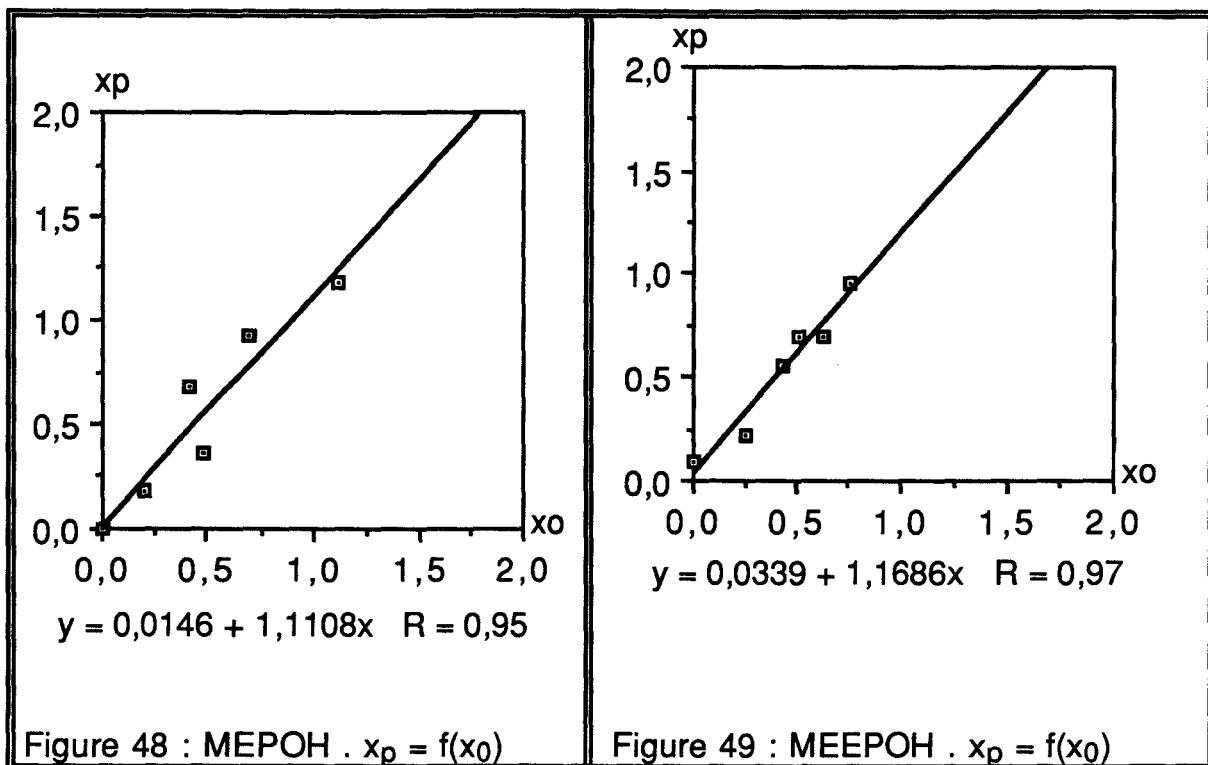
(+) Oligomères de (XXV)

Figure 47 : Spectres RMN du ^{31}P de

(a) MEEP

(b) à (f) MEEPOH (1 à 5)

en solution dans le toluène .



Remarques :

On constate dans le cas de la série des MEEP , l'existence dans le polymère de départ d'un signal faible à $\delta = -35$ ppm ce qui conduit à admettre la présence initiale d'un faible taux de fonctions alcools .

La même remarque a déjà été faite lors de l'étude des spectres RMN du ^1H (cf a) . Toutefois , il est intéressant de constater que dans le cas de l'alcool de départ (le méthoxyéthanol) , le rapport des intégrations relatives des signaux RMN du ^1H dans OCH_3 et OCH_2 est également inférieur à $\frac{3}{2}$ (ce qui n'est pas le cas dans celui du méthoxyéthanol) .

Avec les figures (50) et (51) , nous comparons les valeurs obtenues par RMN du ^{31}P et RMN du ^1H ($x_p = f(x_3)$) .

La corrélation entre ces deux valeurs est bonne dans le cas des MEEPOH , un peu moins dans celui des MEPOH .

Afin de déterminer si toutes les chaînes phosphazènes sont impliquées dans le réseau, on procède à un lavage à l'eau du gel formé. Une étude par RMN du ^{31}P des solutions nous permet de constater :

- dans le cas des gels issus de MEEPOH, l'absence systématique de phosphore. Toutes les chaînes semblent engagées dans le réseau, elles comportent donc toutes à priori des fonctions OH (sauf si certaines chaînes sont seulement emprisonnées dans le réseau).
- dans le cas des gels issus de MEPOH, la présence de traces de phosphore. Ceci prouve que les chaînes ne sont pas toutes engagées dans le réseau. Nous pouvons alors supposer que certaines ne sont pas fonctionnalisées.

Nous avons ensuite isolé le gel lavé afin de pouvoir le caractériser par spectroscopie infrarouge.

La comparaison de son spectre (figure 52b) à ceux du MEP (a) et de l'hexaméthylène diisocyanate (c) montre qu'il comporte les bandes d'absorption de chacun de ces composés (la DMF a pratiquement été totalement éliminée lors du lavage).

De cette comparaison, on peut tirer quatre conclusions :

- La bande d'absorption la plus intense de l'hexaméthylène diisocyanate à $\nu = 2300 \text{ cm}^{-1}$, attribuable à la vibration $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ dans $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ [25], est absente dans le spectre du gel.
- On remarque par contre la présence de la bande à $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ présente à la fois dans les polyuréthanes [25] et dans l'hexaméthylène diisocyanate que l'on peut attribuer à la vibration $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cette vibration se situe à $\nu = 1260 \text{ cm}^{-1}$ dans le diméthylformamide).

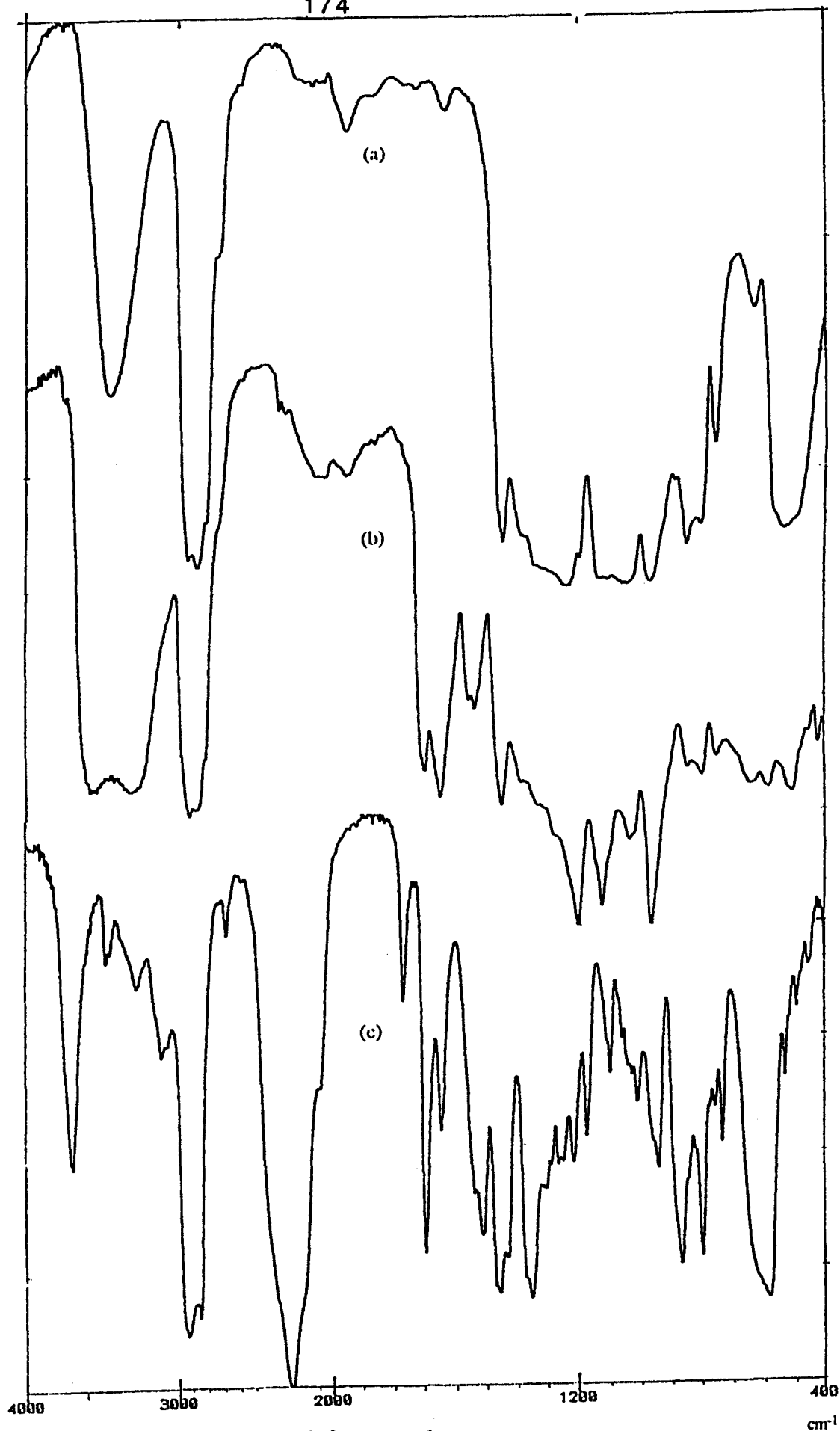


Figure 52 : Spectres infrarouges de

(a) MEEPOH 3

(b) gel (lavé à l'eau) obtenu après réticulation du MEEPOH 3 avec l'hexaméthylène diisocyanate

(c) Hexaméthylène diisocyanate

- On note aussi l'existence d'une bande à $\nu = 1200 \text{ cm}^{-1}$ que l'on retrouve aussi dans les polyuréthanes à laquelle peut correspondre la vibration $\nu_{\text{C-O}}$ dans $-\text{C-O-CH}_2-$.

- Alors que le spectre du MEEPOH présente dans le domaine $\nu = 3000-4000 \text{ cm}^{-1}$ une bande $\nu_{\text{C-OH}}$ centrée sur 3420 cm^{-1} , celui du réticulat présente dans le même domaine deux bandes centrées sur $\nu = 3500$ et 3300 cm^{-1} . La première ($\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$) qui se trouve dans le spectre d'un MEEP hydraté peut être attribuée à $\nu_{\text{O-H}}$ dans H_2O (cf. chapitre 1) (*). La seconde, également présente dans le spectre d'un polyuréthane, est attribuable à la vibration $\nu_{\text{N-H}}$ dans

les groupements
$$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CH}_2-$$

Ces quatre constatations sont donc en accord avec la formation de réticulats de type (E).

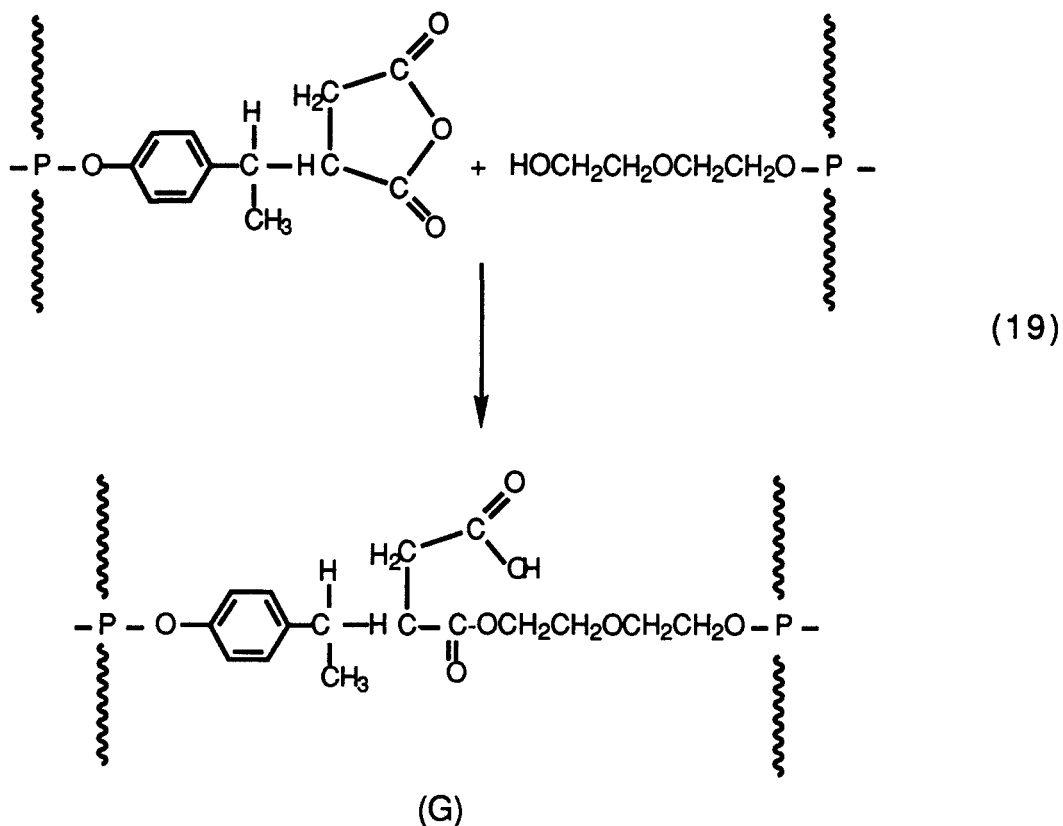
b) Réaction avec un anhydride d'acide.

La réactivité de ces fonctions alcools a aussi été utilisée dans d'autres travaux effectués au laboratoire [26].

En effet, des essais de réticulation avec un autre poly(organo)phosphazène fonctionnalisé par des fonctions anhydride d'acide ont pu être réalisés.

Il s'agissait de la réaction entre un copolymère poly(diphénoxy-,éthylphénoxy-)phosphazène sur lequel des groupements "anhydrides succiniques" avaient été greffés (F) selon la méthode mise au point par Gléria et Coll. [27] et un MEEP : on s'attend à la réaction d'estérification (19).

(*) Un gel séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique, et qui se présente alors sous la forme de grains blancs, se transforme en une sorte de gelée au contact de l'air.



Dans un tube fermé, nous avons introduit 1 ml de solution (à 10% en masse dans CH_2Cl_2) de chacun des polymères. Après 24 heures, on note en effet une augmentation de la viscosité et au bout d'une semaine nous obtenons une gomme insoluble.

Son spectre infrarouge (figure 53 b), après élimination du dichlorométhane, comporte toutes les bandes des deux polymères de départ (figure 53 a et c). De plus, on remarque que l'absorption à $\nu = 1785 \text{ cm}^{-1}$, qui correspond à la vibration du groupement anhydride succinique greffé, est nettement plus faible que celle correspondante dans (F). De même, la bande caractéristique des fonctions esters à $\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$ est présente alors qu'elle ne l'était pas sur les spectres des polymères de départ.

Ces résultats peuvent donc bien s'interpréter en supposant la formation de ponts entre chaîne de type (G).

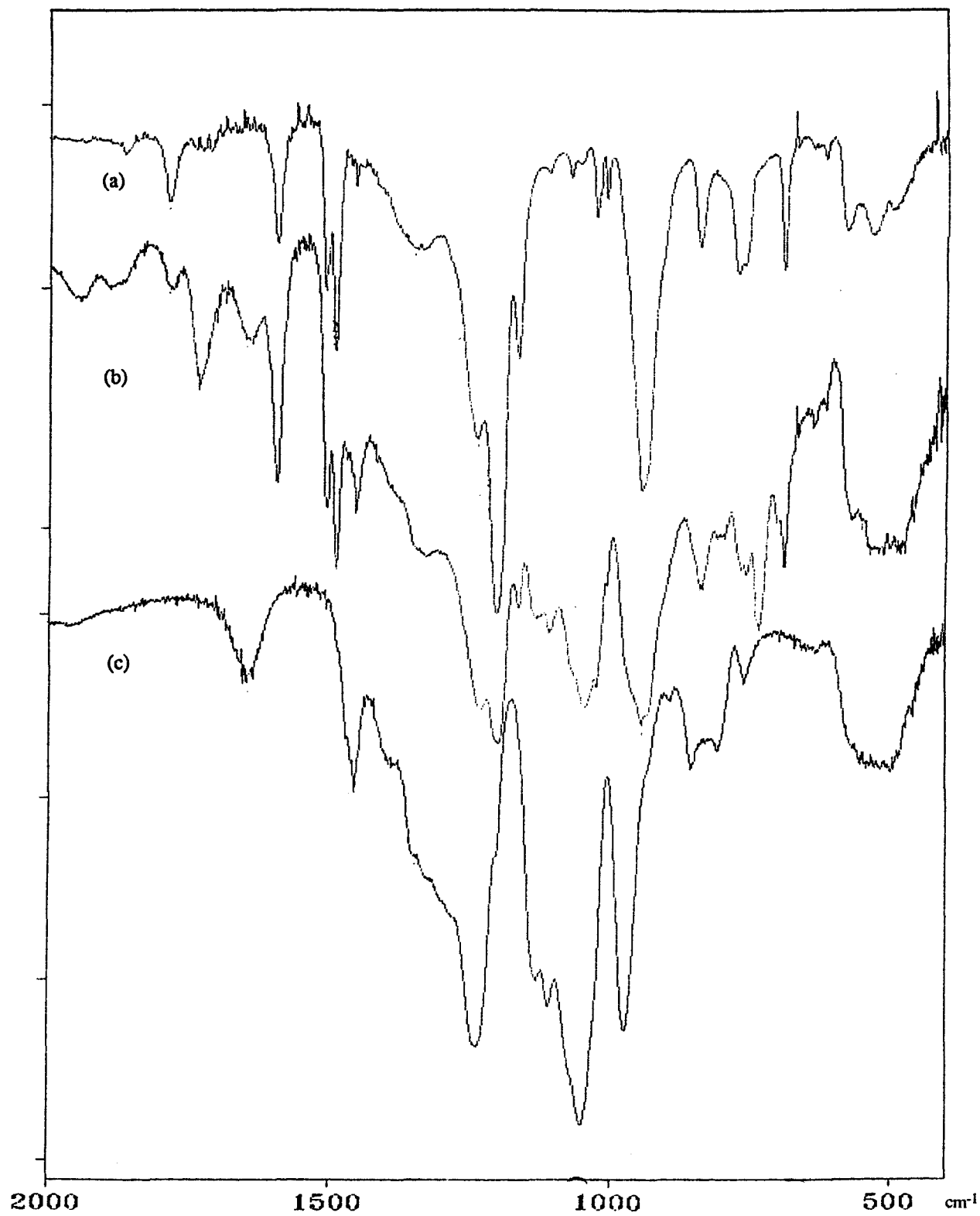


Figure 53 : Spectres infrarouges de

- (a) Polyphosphazène fonctionnalisé par de l'anhydride succinique
- (b) Gel obtenu après réticulation de MEEPOH 4 avec le polyphosphazène fonctionnalisé par de l'anhydride succinique
- (c) MEEPOH 4

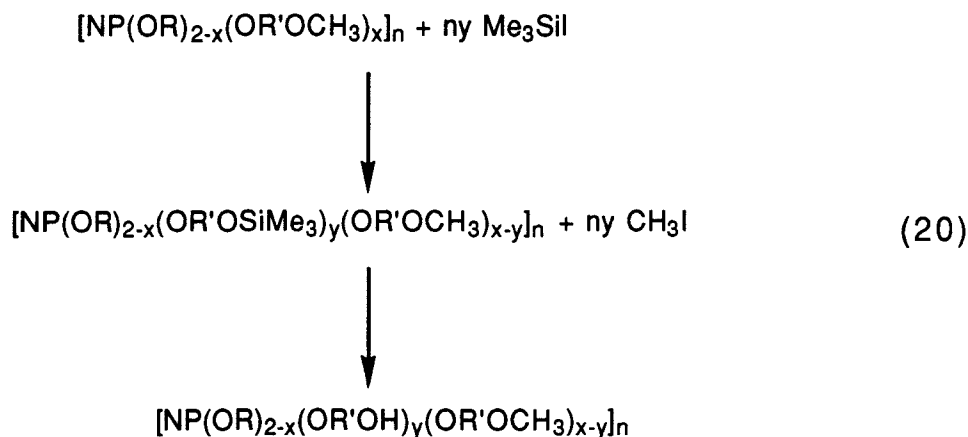
B. LES COPOLYMERES

Nous avons montré précédemment qu'il était possible de remplacer les fonctions méthoxy- dans les homopolymères $[NP(OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ (MEP) et $[NP(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2]_n$ (MEEP) par des fonctions alcools .

En jouant sur la quantité d'agent de coupure introduit (Me_3SiI), toute une gamme de polymères avec différents taux de fonctions hydroxy- a pu être ainsi préparée . Il a donc été démontré qu'il était possible de moduler ce taux dans le cas d'homopolymères porteurs de groupements méthoxy- terminaux .

Il était alors intéressant d'envisager la présence de cosubstituants OR permettant d'accéder à des poly(organo) phosphazènes dont les propriétés sont très variées selon R . En effet , dans ce cas , la fonctionnalisation de polymères de types $[NP(OR)_{2-x}(OR'OCH_3)_x]_n$ devrait déboucher sur un éventail très large de produits .

Dans ce chapitre , nous allons nous intéresser à la réaction de "silylation-hydrolyse" de tels copolymères , selon le schéma réactionnel suivant (20) :



Nous avons choisi deux exemples dans lesquels $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ et $R' = \text{CH}_2\text{CH}_2$ (soient les copolymères (VI) et (VIII) dont les synthèses sont décrites dans le chapitre 1) .

I. Partie expérimentale

I.1 Description générale

Dans le cas du copolymère (pentanoxy-,méthoxyéthoxy-) phosphazène (VIII) , les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées dans celui des homopolymères (partie A).

Pour le copolymère (propanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazène (VI) , la procédure suivie diffère en ce sens que la réaction de silylation est ici réalisée par ajout de la totalité du Me_3SiI en boîte à gants puis poursuite de la réaction à température ambiante et en vase clos . L'hydrolyse du polymère intermédiaire est effectuée en solution dans du tétrahydrofurane . Le reste de la manipulation est identique à ce qui a été décrit précédemment .

I.2. Réaction de Me_3SiI avec les copolymères

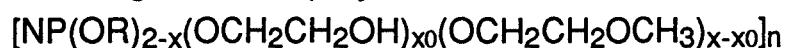
Les quantités de réactifs utilisées figurent dans le tableau 42. x représente toujours le taux en groupements méthoxyéthoxy- dans le polymère de départ:



avec $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Me_3SiI est introduit en défaut par rapport aux groupements méthoxyéthoxy- présents dans le milieu ($x_0 < x$) .

En supposant une réaction totale , on peut calculer le taux de fonctionnalisation global du polymère final :



avec $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ou $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

R	copolymère de départ	x	copolymère introduit	Me ₃ SiI introduit	eau	x ₀	produit obtenu
CH ₂ CH ₂ CH ₃	(VI)	1,44	44,5 g (0,24 mole)	15 ml (0,11 mole)	9 ml (0,5 mole)	0,46	COPOH(VI)
(CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₃	(VIII)	1,06	13,0 g (0,063 mole)	5 ml (0,036 mole)	2 ml (0,11 mole)	0,57	COPOH(VIII)

Tableau 42 : Réactifs utilisés dans les réactions des copolymères avec Me₃SiI

II. Etude des produits obtenus

II.1. Caractérisation des produits de réaction avec le poly(propanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazène (VI)

Le polymère intermédiaire (COPOSiMe₃(VI)) est caractérisé uniquement par RMN du ¹H et du ³¹P .

Le polymère final (COPOH(VI)) est analysé par RMN du ³¹P , du ¹H et spectroscopie infrarouge .

- RMN du ³¹P

Le COPOSiMe₃ (VI) et le COPOH (VI) se caractérisent principalement par un singulet vers $\delta = - 4,5$ ppm . On remarque la présence d'un signal faible vers $\delta = - 1,0$ ppm dans le spectre de l'intermédiaire lequel disparaît lorsque l'on passe à celui du polymère final (tableau 43) .

Comme dans le cas des homopolymères (partie A) , les atomes de phosphore de la chaîne phosphazène sont tous équivalents .

produits	δ (ppm)	
	(VI)	-
COPOSiMe ₃ (VI)	(s) faible -1,0	(s) -4,8
COPOH (VI)	-	(s) -4,5
(VIII)	-	(s) -5,0
COPOSiMe ₃ (VIII)	(s) faible -1,0	(s) -5,2
COPOH (VIII)	-	(s) -3,5

Tableau 43 : RMN du ³¹P des copolymères et des produits de leurs réactions avec Me₃Si.

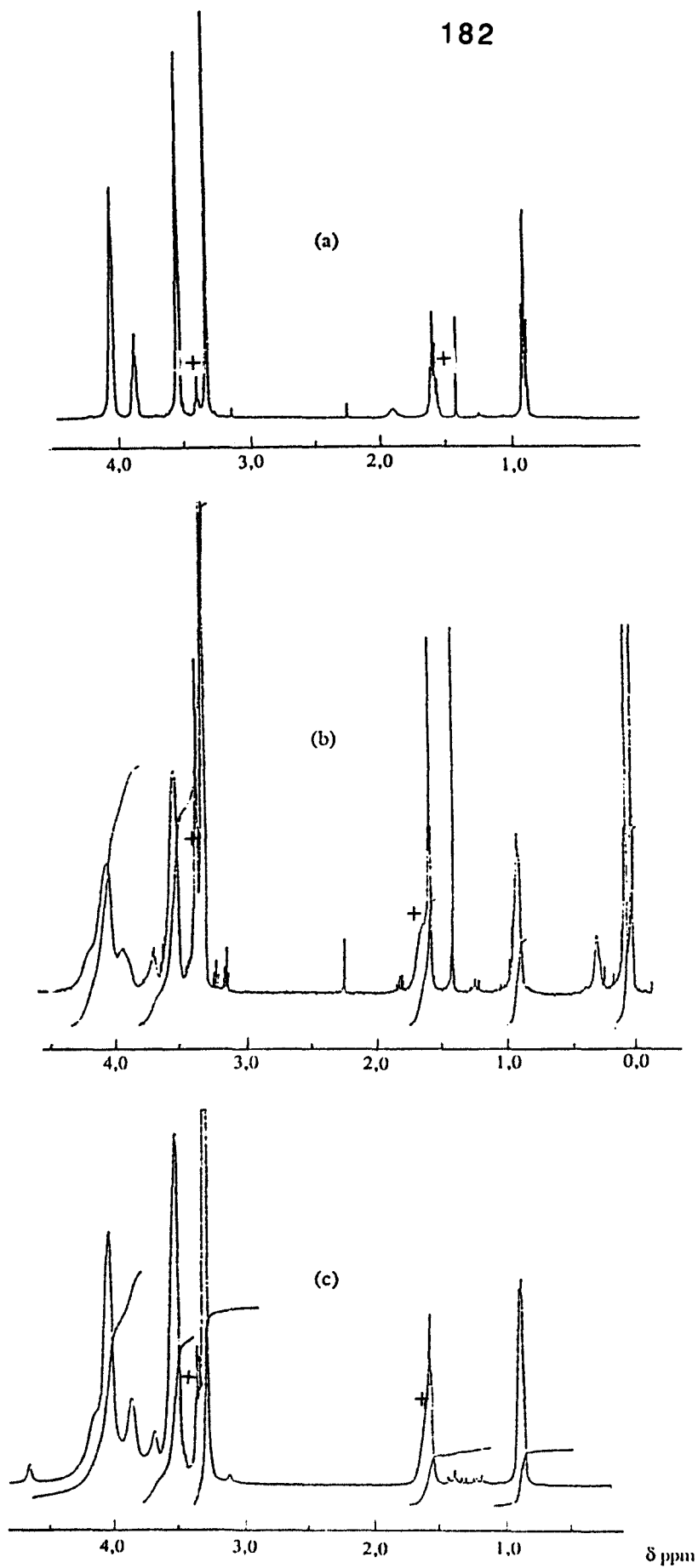
- RMN du ¹H

Sur la figure 54 , sont rassemblés les spectres des polymères de départ (VI) (a) , intermédiaire COPOSiMe₃ (VI) (b) et final COPOH (VI) (c) .

Par analogie aux résultats obtenus dans le cas du MEP (partie A ; tableau 30), nous pouvons proposer les interprétations du tableau 44 .

Le passage à l'intermédiaire silylé s'accompagne sur le spectre RMN du ¹H du polymère (b) de l'apparition de deux signaux à $\delta = 3,72$ ppm et $\delta = 0,05$ ppm. Ils sont tout à fait comparables à ceux observés lors du passage du MEP au MEPOSiMe₃ (tableau 30). La présence du signal à $\delta = 3,90$ ppm attribuables aux protons POCH₂ du groupement propanoxy- ne nous permet pas de remarquer l'apparition d'un signal identique à celui relevé dans le cas du MEPOSiMe₃ à $\delta = 3,95$ ppm qui est caractéristique des protons POCH₂CH₂OSiMe₃. Par contre, on remarque bien la diminution de l'intensité du signal à $\delta = 3,35$ ppm représentatif des protons du groupement méthoxy (OCH₃).

La réaction d'hydrolyse conduit finalement à un produit dont le spectre (c) est identique au spectre (b) mis à part la disparition du signal à $\delta = 0,05$ ppm (protons OSi(CH₃)₃) . Ceci justifie la



(+) Polytétrahydrofurane

Figure 54 : Spectres RMN du ^1H de

(a) COP (VI)

(b) COPOSiMe₃ (VI)

(c) COPOH (VI)

en solution dans CDCl_3 .

réaction d'hydrolyse proposée dans le schéma réactionnel (20) et rappelle les résultats du MEP.

COP(VI)				COPOSiMe ₃ (VI)				COPOH (VI)			
δ (ppm)	attribution	I _x	I _y	δ (ppm)	attribution	I _x	I _y	δ (ppm)	attribution	I _x	I _y
4,06	POCH ₂ CH ₂ O	2	-	4,09	POCH ₂ CH ₂ O	2	-	4,03	POCH ₂ CH ₂ O	2	-
3,87	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	-	2	3,95	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	-	2	3,85	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	-	2
-	-	-	-	3,72	CH ₂ OSiMe ₃	0,3	-	3,67	CH ₂ CH	0,3	-
3,53	CH ₂ OCH ₃	2	-	3,56	CH ₂ OCH ₃	1,75	-	3,51	CH ₂ OCH ₃	1,6	-
3,33	OCH ₃	2,6	-	3,35	OCH ₃	2	-	3,30	OCH ₃	2	-
1,59	CH ₂ CH ₃	-	1,9	1,60	CH ₂ CH ₃	-	2	1,56	CH ₂ CH ₃	-	2,4
0,9	CH ₂ CH ₃	-	3	0,96	CH ₂ CH ₃	-	3,2	0,87	CH ₂ CH ₃	-	2,6
-	-	-	-	0,05	OSi(CH ₃) ₃	1,1	-	-	-	-	-

I_x : intégrations relatives des protons dans le groupement méthoxyéthoxy-.

I_y : intégrations relatives des protons dans le groupement propanoxy-.

Tableau 44 : RMN du ¹H (VI) - COPOSiMe₃ (VI) - COPOH (VI)

De même que pour l'homopolymère, il est possible de déterminer le taux de fonctions en calculant les rapports d'intégration entre le signal caractéristique de la fonctionnalisation (δ = 3,7 ppm) et ceux correspondants aux protons dans POCH₂.

Nous déterminons alors la valeur de x_i dans



(R' = SiMe₃ ou H ; i = 1 ou 2)

Ces calculs sur les polymères intermédiaires et finaux sont :

- dans l'intermédiaire : x₁

$$x_1 = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,72 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,95 \text{ ppm}) + I(\delta = 4,09 \text{ ppm})} \right)$$

- dans le final : x_2

$$x_2 = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,67 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,85 \text{ ppm}) + I(\delta = 4,03 \text{ ppm})} \right)$$

Les résultats de ces calculs sont rassemblés dans le tableau 45 .

La valeur de $(2-x)$, caractéristique du taux en groupements propanoxy (et devant rester inchangée à chaque étape de la réaction de "silylation-hydrolyse"), est toujours calculée sur la base du rapport des intégrations des protons POCH_2 à $\delta = 4,05 \text{ ppm}$ et $\delta = 3,90 \text{ ppm}$.

R	x_0	Copolymère de départ				Intermédiaire				Final			
		nom	x_i	x	2-x	nom	x_1	x-x ₁	2-x	nom	x_2	x-x ₂	2-x
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,46	(VI)	O	1,44	0,56	COPOSiMe ₃ (VI)	0,24	1,34	0,42	COPOH (VI)	0,23	1,37	0,40
$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,57	(VIII)	O	1,06	0,94	COPOSiMe ₃ (VIII)	0,49	0,57	0,94	COPOH (VIII)	0,35	0,75	0,90

Tableau 45 : Rapport x_i établis à partir des spectres RMN du ^1H .

- Spectroscopie infrarouge

Les spectres du copolymère de départ (VI) (a) et du COPOH (VI) sont représentés sur la figure 55 .

Le spectre du polymère final est identique à celui du polymère de départ hormis une bande $\nu_{\text{O-H}}$ à 3500 cm^{-1} qui apparaît relativement intense dans le COPOH (VI) et qui confirme la formation de fonctions hydroxy-.

L'interprétation du spectre du copolymère (VI) est présentée au chapitre 1 (partie C).

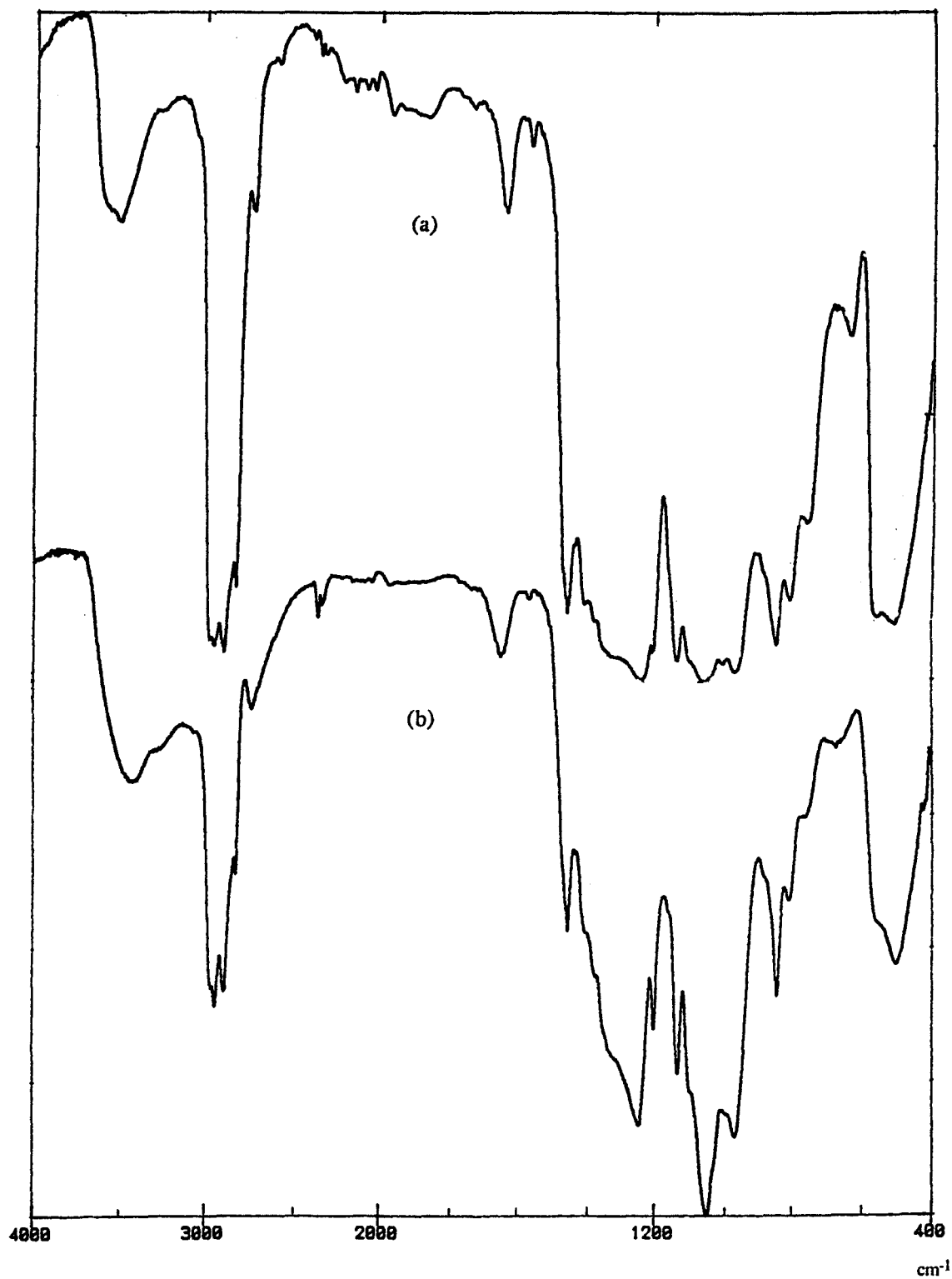
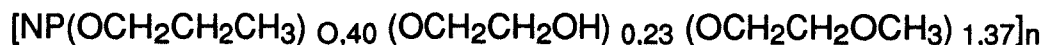


Figure 55 : Spectres infrarouges de
(a) COP (VI)
(b) COPOH (VI)

En conclusion, nous avons donc préparé ici un polymère COPOH (VI) de formule globale :



II.2. Caractérisation des produits de réaction avec le poly(pentanoxy-, méthoxyéthoxy-) phosphazène (VIII).

Le polymère intermédiaire (COPOSiMe₃ (VIII)) est analysé par spectroscopie RMN du ³¹P, du ¹H et infrarouge.

Le polymère final (COPOH (VIII)) est, quant à lui, caractérisé par RMN du ³¹P, du ¹H et spectroscopie infrarouge .

- RMN du ³¹P

Ces deux polymères se caractérisent principalement par un singulet à $\delta = -5,2$ ppm et $\delta = -3,5$ ppm (respectivement pour l'intermédiaire et le final) (tableau 43). On remarque que le passage à un COPOH s'accompagne ici d'un déplacement du signal vers les champs faibles. Par ailleurs, on note ici aussi la présence d'un signal faible à $\delta = -1,0$ ppm dans le spectre de l'intermédiaire qui disparaît lorsque l'on passe au polymère final.

- RMN du ¹H

La figure 56 comporte les spectres des polymères de départ (VIII) (a), intermédiaire (COPOSiMe₃ (VIII)) (b) et final (COPOH (VIII)) (c).

Comme dans le cas du copolymère (propanoxy-, méthoxyéthoxy-)phosphazène (II.1), on peut proposer, grâce à l'étude faite sur le MEP (partie A) , les interprétations du tableau 46 .

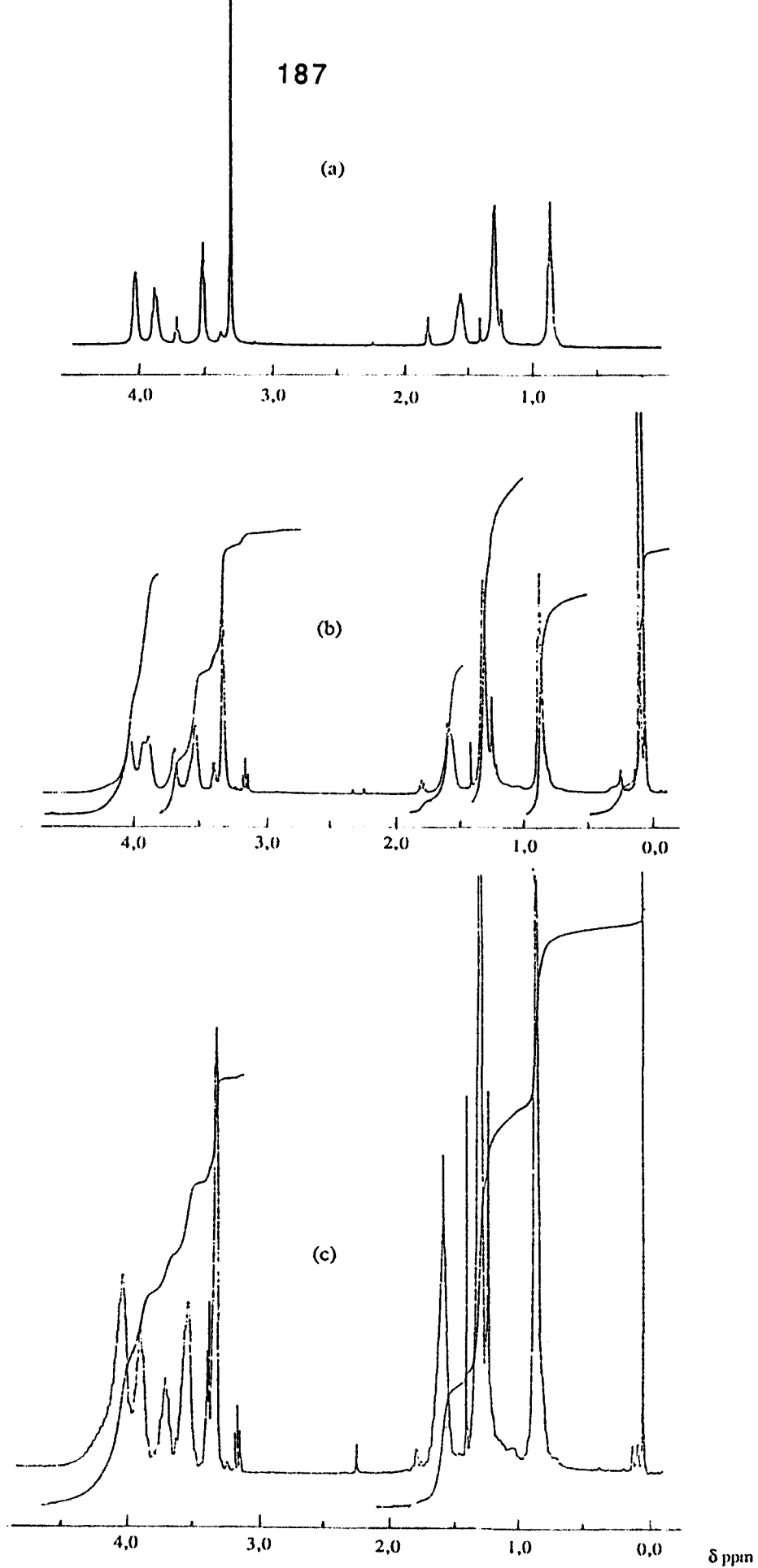


Figure 56 : Spectres RMN du ^1H de

(a) COP (VIII)

(b) COPOSiMe₃ (VIII)

(c) COPOH (VIII)

On remarque que le passage à l'intermédiaire silylé (de (a) vers (b)) se caractérise par l'apparition de deux signaux supplémentaires à $\delta = 3,69$ ppm et $\delta = 0,08$ ppm alors que les intensités relatives des signaux à $\delta = 3,52$ ppm et $\delta = 3,31$ ppm diminuent.

COP(VIII)				COPOSiMe ₃ (VIII)				COPOH(VIII)			
δ (ppm)	attribution	I _x	I _y	δ (ppm)	attribution	I _x	I _y	δ (ppm)	attribution	I _x	I _y
4,03	POCH ₂ CH ₂ O	2	-	4,04	POCH ₂ CH ₂ O	2	-	4,04	POCH ₂ CH ₂ O	2	-
3,88	POCH ₂ CH ₂ CH ₂	-	1,6	3,90	POCH ₂ CH ₂ CH ₂	-	2	3,89	POCH ₂ CH ₂ CH ₂	-	2
-	-	-	-	3,69	CH ₂ OSiMe ₃	0,9	-	3,72	CH ₂ OH	0,6	-
3,52	CH ₂ OCH ₃	2,1	-	3,52	CH ₂ OCH ₃	1,3	-	3,53	CH ₂ OCH ₃	1,2	-
3,31	OCH ₃	3	-	3,31	OCH ₃	1,7	-	3,32	OCH ₃	1,5	-
1,55	CH ₂	-	2	1,59	CH ₂	-	2,3	1,59	CH ₂	-	2,3
1,28	CH ₂ CH ₂	-	3,4	1,30	CH ₂ CH ₂	-	4,5	1,30	CH ₂ CH ₂	-	4,1
0,86	CH ₂ CH ₃	-	3	0,88	CH ₂ CH ₃	-	3,9	0,87	CH ₂ CH ₃	-	3,6
-	-	-	-	0,08	OSi(CH ₃) ₃	2,5	-	-	-	-	-

I_x : intégrations relatives des protons dans le groupement méthoxyéthoxy-.

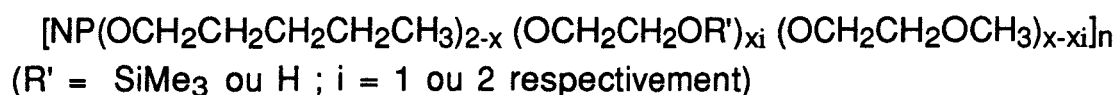
I_y : intégrations relatives des protons dans le groupement pentanoxy-.

Tableau 46 : RMN du ¹H (VIII). COPOSiMe₃ (VIII). COPOH (VIII)

Par la suite, l'hydrolyse de groupements OSiMe₃ se traduit sur le spectre par la disparition du signal à $\delta = 0,08$ ppm (de (b) vers (c)) alors que les autres signaux restent identiques à ceux observés pour l'intermédiaire (leurs intensités sont inchangées).

Ces remarques confirment bien les interprétations proposées (tableau 46).

L'exploitation quantitative de ces spectres va nous permettre, comme dans le cas du poly(propanoxy-, méthoxyéthoxy-) phosphazène (VI), d'évaluer le taux de fonctionnalisation donné par x_i dans :



Les calculs sont similaires à ceux du II.1, soit :

- dans l'intermédiaire : x_1

$$x_1 = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,69 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,90 \text{ ppm}) + I(\delta = 4,04 \text{ ppm})} \right)$$

- dans le final : x_2

$$x_2 = 2 \left(\frac{I(\delta = 3,72 \text{ ppm})}{I(\delta = 3,89 \text{ ppm}) + I(\delta = 4,04 \text{ ppm})} \right)$$

Les résultats figurent dans le tableau 45 .

Le taux en groupements pentanoxy- ((2-x)) est toujours déterminé grâce au rapport des intégrations relatives aux signaux des protons POCH₂ de chaque type de substituants .

- Spectroscopie infrarouge

La figure 57 rassemble les spectres des polymères de départ (VIII) (a), intermédiaire (COPOSiMe₃ (VIII)) (b) et final (COPOH (VIII)) (c).

Comme dans le cas du MEP (partie A), on remarque que le passage à l'intermédiaire silylé (de (a) vers (b)) se caractérise par l'exaltation des bandes à $\nu = 1240 \text{ cm}^{-1}$, 840 cm^{-1} et 750 cm^{-1} , qui reviennent, après hydrolyse (de (b) vers (c)), à leurs intensités de départ (a).

La seule différence observée, entre le spectre du polymère de départ (a) et celui du final (c), est encore l'apparition d'une bande relativement intense à $\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration d'élongation $\nu_{\text{O-H}}$.

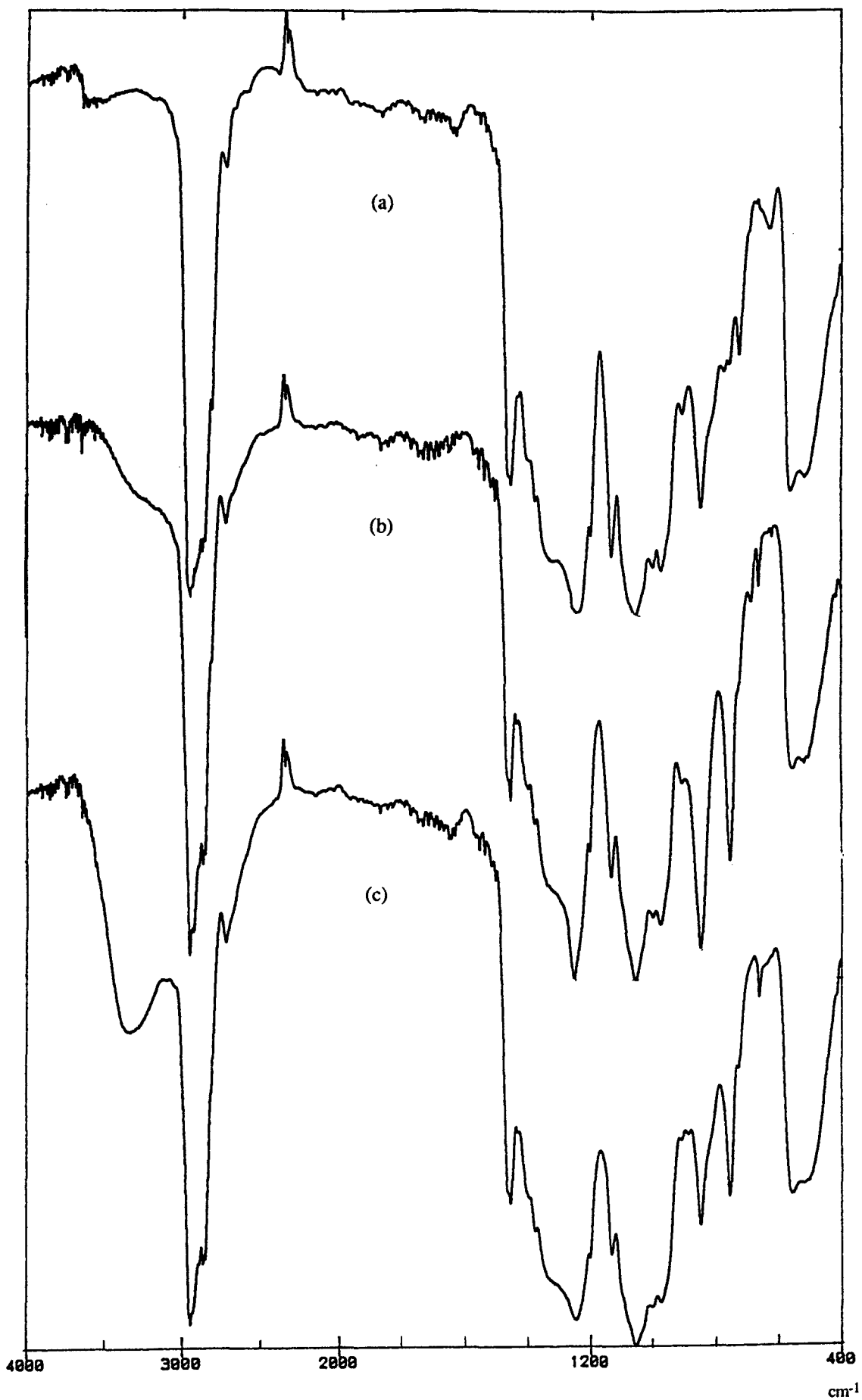
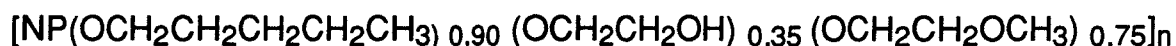


Figure 57 : Spectres infrarouges de
(a) COP (VIII)
(b) COPOSiMe₃ (VIII)
(c) COPOH (VIII)

En définitive, nous avons obtenu ici le COPOH (VIII) de formule :



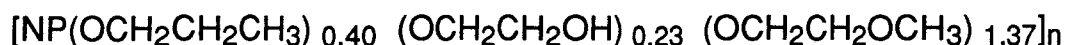
III. Etude de la fonctionnalité

III.1. Evaluation du taux de fonctions OH .

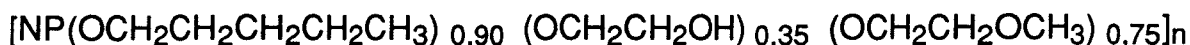
Comme nous l'avons vu dans le cas des homopolymères (partie A. III), le taux de fonctionnalisation x peut être évalué, soit directement par l'étude du spectre RMN du ^1H du produit (x_2), soit par l'exploitation du spectre RMN du ^{31}P de ce polymère après réaction avec le bicyclophosphane (XXV) (x_p).

a) Par RMN du ^1H

Lors de la caractérisation des produits obtenus, nous avons pu établir la formule globale de chacun des polymères formés que nous rappelons ici (le taux de fonctions OH est donné par x_2).



et



	COPOH		
	x_0	x_2	x_p
(VI)	0,46	0,23	0,15
(VIII)	0,35	0,35	0,28

Tableau 47 : Rapports x_i dans les copolymères.

On remarque que contrairement aux homopolymères pour lesquels le rendement de la réaction de fonctionnalisation était voisin de 100%, il n'est dans le cas de copolymères que de l'ordre de 50% (tableau 47).

Une étude plus approfondie serait nécessaire pour déterminer plus exactement l'influence jouée par le cosubstituant R.

Toutefois, cette méthode peut être considérée comme efficace puisqu'elle aboutit au type de polymère recherché. Même si le cosubstituant intervient sur le rendement de la réaction, le mécanisme de silylation hydrolyse n'est pas remis en cause. Pour être exploitable, cette méthode nécessite cependant l'établissement de la corrélation existant entre le taux de Me_3SiI introduit et celui des fonctions OH fixées pour une nature de cosubstituant donnée.

b) Par RMN du ^{31}P

Le principe de ce dosage a été largement détaillé dans la partie A (III.1). Il peut facilement être transposé aux copolymères. Ainsi, de la même façon que pour les homopolymères, on peut calculer x_p .

$$x_p = \frac{I(\delta = -35 \text{ ppm})}{I(\delta = -6 \text{ ppm})}$$

Les résultats de ce calcul sont présents dans le tableau 47 .

Ils sont comme pour les homopolymères légèrement inférieurs à ceux obtenus par RMN du ^1H . En tout état de cause ils confirment la présence de fonctions OH sur le copolymère formé.

III.2. Réactivité de la fonction OH

Comme dans le cas des homopolymères, nous avons réalisé des essais de réticulation par réaction avec un diisocyanate.

Dans les deux cas, nous avons obtenu un gel confirmant encore la présence de fonctions OH sur les chaînes et la formation des réticulats de type (E) .

C. CONCLUSION

Nous avons montré ici l'efficacité de la réaction de "silylation-hydrolyse" qui nous permet de fonctionnaliser divers polymères tels :

- le MEP (III)
- le MEEP (IV)
- Les COP (VI) et (VIII).

Une étude approfondie de cette réaction sur les MEP et MEEP a démontré la relation directe entre le taux de Me_3Si introduit et le taux de OH formées.

L'évaluation du taux de fonctionnalisation a pu être effectuée non seulement par RMN du ^1H mais encore par RMN du ^{31}P grâce à l'utilisation d'un réactif original le "bicyclophosphane".

La réactivité de la fonction OH a été utilisée pour former des gels avec des diisocyanates ou d'autres phosphazènes fonctionnalisés par de l'anhydride.

Une étude plus approfondie de ces gels devrait permettre de mieux dominer le phénomène de gélification.

- [1] L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, F.C. Whitmore; *J. Am. Chem. Soc.* ; **68**, 2282 (1946) .
- [2] M.E. Jung, M.A. Lyster; *J. Org. Chem.* ; **42** (23), 3761 (1977) .
- [3] M.E. Jung, M.A. Lyster; *J. Am. Chem. Soc.* ; **99** (3), 968 (1976) .
- [4] T.L. Ho, G.A. Olah; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*;**15** (12) ,774 (1976) .
- [5] J. Minamikawa, A. Brossi; *Tetrahedron Letters*; **34**, 3085 (1978) .
- [6] U. Kruerke; *Chem. Ber.*; **95**, 174 (1962) .
- [7] W.C. Groutas, D. Felker; *Synthesis*; 861 (1980) .
- [8] M.V. Bhatt, U.S. Kulkarni; *Synthesis*; 249 (1983) .
- [9] G.A. Olah, N.S. Narang ; *Tetrahedron*; **38**(15), 2225 (1982) .
- [10] R. Anderson, B. Arkles, G.L. Larson; *Silicon compounds, Register and review*; Petrarch Systems; Karlsruhe (1987).
- [11] A.B.F. Duncan, W. Gordy, R.N. Jones, F.A. Matsen, C. Sandorfy, W. West; *Chemical Application of Spectroscopy*; Interscience; London (1956) .
- [12] A.D. Cross; *An introduction to practical infrared spectroscopy (2nd)*; Butterworths; London (1964) .
- [13] H. Szymanski; *Interpreted infrared spectra (vol.3)*; Plenum Press; New York (1967) .
- [14] R.M. Silverstein, C.G. Bassler, T.C. Morrill; *Spectrometric identification of organic compounds (3rd)*;Wiley Int. Ed.;New York (1974) .
- [15] A. Medici, G. Fantin, P. Pedrini, M. Gleria, F. Minto; *Macromolecules*; in press .
- [16] Norme NF T 52-112 (déc. 85) .
- [17] Norme NF T 60-213 (déc. 68) .
- [18] Norme NF T 60-200 (mars 68) .
- [19] Norme NF T 60-204 (déc. 68) .
- [20] Norme ATO 8001-A .
- [21] L.J. Buccei, B. Malofski; *Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*; **20**(1), 492 (1979) .
- [22] D. Houalla, F.H. Osman, M. Sanchez, R. Wolf; *Tetrahedron Letters*;**35**, 3041 (1977) .

- [23] B. Duthu, D. Houalla, R. Wolf; Phosphorus, Sulfur and Silicon; **51/52**, 61 (1990) .
- [24] H.R. Allcock, S. Kwon ; Macromolecules ; **21**, 1980 (1988).
- [25] H.W. Siesler, K. Holland-Moritz ; Infrared and Raman spectroscopy of polymers, vol. 4 ; Marcel Dekker Inc. ; New York (1980).
- [26] V. Doyer, DEA, Lille (1992).
- [27] M. Gleria ; Communication personnelle .

CHAPITRE 5

*FONCTIONNALISATION INDIRECTE :
ETUDE D'AUTRES REACTIFS*

Les réactions de rupture des liaisons OCH_3 ont fait l'objet de nombreux travaux [1].

Certaines méthodes reposent sur le même principe que la réaction de "silylation-hydrolyse" avec Me_3SiH que nous venons d'appliquer. Il s'agit en fait d'utiliser des réactifs silylés plus économiques ou encore plus sélectifs mais qui sont généralement plus limités dans leurs applications [2-4].

D'autres emploient des agents de coupure très particuliers dont souvent les mécanismes d'action ne sont pas encore maîtrisés ni totalement élucidés [5-23].

Nous avons donc envisagé les possibilités d'application à nos polymères, de réactifs appartenant à ces deux classes de produits.

Il s'avérait que certains d'entre eux pouvaient éventuellement être efficaces sur les poly(alcoxyméthoxy)phosphazènes, et nous permettre d'atteindre le but recherché (à savoir fonctionnaliser un polyphosphazène par des groupements hydroxy-) [24-34].

Nous allons décrire dans cette partie les sept autres agents (ou combinaison de réactifs) de coupure que nous avons testés (dans des rapports molaires généralement tels que l'on remplacerait 50% des groupements OCH_3) .

I. Réactions reposant sur le même principe que Me₃Sil.

Parmi les méthodes envisagées ici, on trouve naturellement celles qui utilisent Me₃SiCl. Le triméthylchlorosilane est en effet un réactif beaucoup moins coûteux que Me₃Sil mais aussi moins réactif. Cette différence de réactivité va devoir être compensée soit en chauffant, soit en le combinant avec d'autres réactifs [24-27].

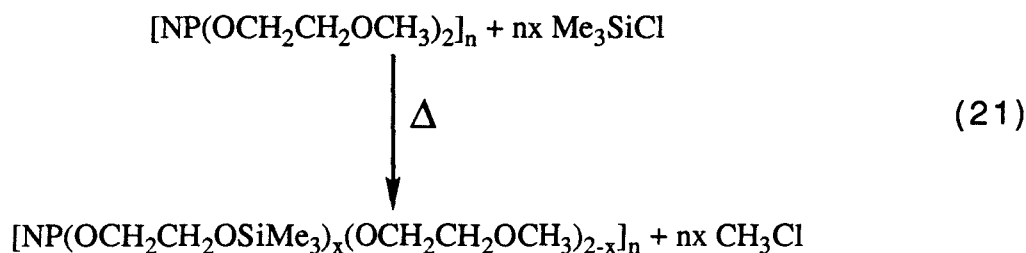
D'autres dérivés silylés seront testés tels que MeSiCl₃ [30] ou encore C₆H₅SiMe₃ [28-29].

Les essais réalisés avec ces produits sont décrits ci-dessous.

Le montage utilisé est toujours celui représenté figure 1 (chapitre 1).

I.1. Le triméthylchlorosilane (Me₃SiCl).

Par analogie avec la réaction de Me₃Sil sur le MEP, nous envisageons donc la réaction (21) faite avec Me₃SiCl à chaud(*) .



- Partie expérimentale

A 30 g de MEP (0,15 mole) en solution dans 500 millilitres de chloroforme, on ajoute un large excès de Me₃SiCl (50 ml) puis on chauffe au reflux pendant 7 jours en ajoutant chaque jour environ 5 millilitres de Me₃SiCl afin de compenser les pertes possibles par évaporation.

Le milieu est ensuite évaporé (élimination des sous-produits volatils) puis remis en solution dans du chloroforme. A cette

(*) Une étude de l'effet de Me₃SiCl sur le MEP à 25-30°C a montré l'absence de toute réaction.

solution , on ajoute quelques millilitres d'eau puis on la sèche par passage sur une colonne de tamis moléculaire 4A .

Après évaporation complète de cette solution , on isole une poudre brune .

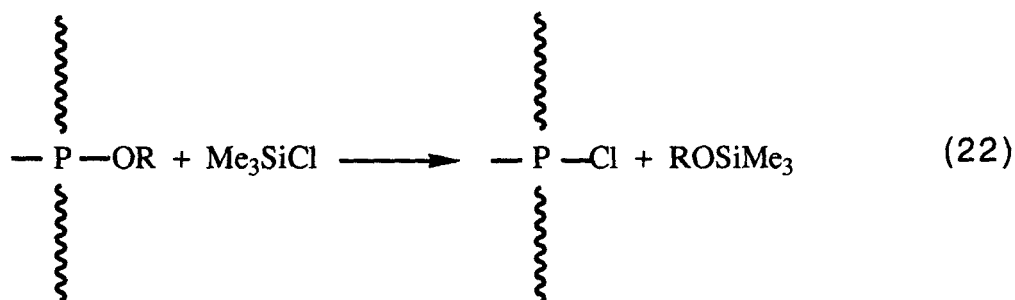
- Caractérisation du produit obtenu

Le spectre RMN du ^{31}P montre l'existence de plusieurs types d'environnements pour le phosphore . On relève en effet 3 signaux larges à $\delta = -0,3$ ppm , $\delta = -10,1$ ppm et $\delta = -17,6$ ppm ; le second d'entre eux étant majoritaire .

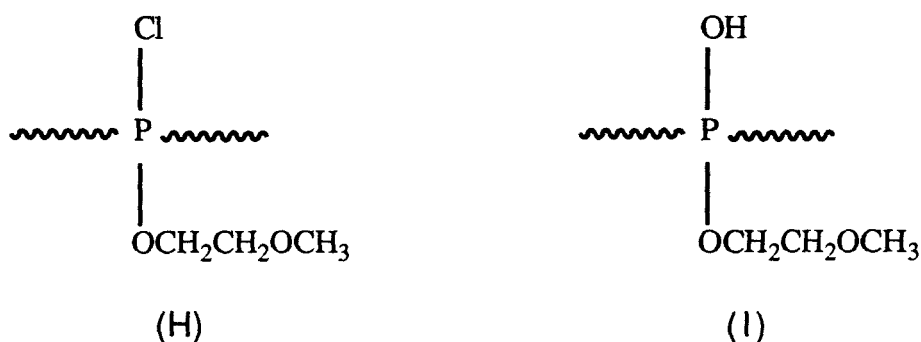
Le spectre RMN du ^1H , par contre , est comparable à celui du MEP de départ .

Il semble donc dans ce cas que nous ayons des réactions de coupure de liaisons P-O-C .

Le signal à $\delta = -17,6$ ppm en RMN du ^{31}P étant analogue à celui relevé pour un polydi(chloro)phosphazène , on peut penser à une réaction du type (22) .



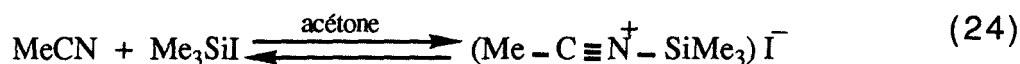
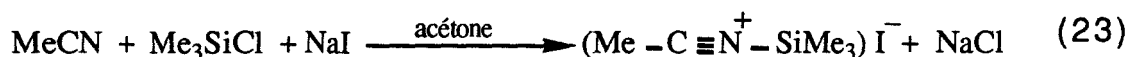
Aux signaux relevés à $\delta = -10,1$ ppm et $\delta = -0,3$ ppm , on pourrait alors faire correspondre respectivement les environnements (H) et (I) , le dernier provenant de la réaction d'hydrolyse .



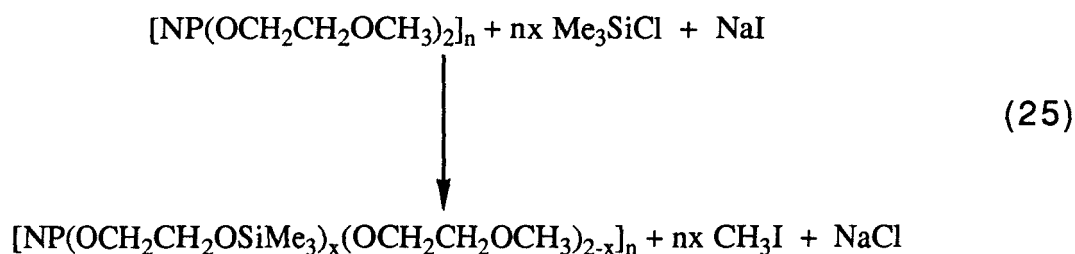
En tout état de cause , même si cette réaction mérite une étude plus poussée , il est évident qu'elle ne permet pas d'atteindre l'objectif fixé , et c'est la raison qui nous a poussé à utiliser d'autres agents de coupure .

1.2. L'association triméthylchlorosilane /iodure de sodium dans l'acétonitrile.

De nombreuses études , concernant la combinaison $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NaI}$ dans l'acétonitrile , ont montré qu'elle était souvent plus efficace que le triméthyliodosilane lui-même [1,25-27] . Différentes interprétations de ce phénomène ont été proposées . Certains auteurs considèrent qu'il s'agit d'un effet catalytique des ions iodures [1,25] mais précisent que certains solvants sont inadaptés . D'autres proposent le passage par un complexe formé avec l'acétonitrile selon (23) , similaire à celui observé pour le Me_3SiI (24) [27] .



Quel que soit le mécanisme de la réaction , ce système s'est avéré efficace pour la déméthylation de divers composés porteurs de fonctions méthoxy- [26-27] , et nous l'avons donc testé dans le cas du MEP et du MEEP . La réaction envisagée globalement est de type (25) .



- Partie expérimentale

Au polymère en solution dans l'acétonitrile , on ajoute une suspension de NaI et Me_3SiCl dans l'acétonitrile , préparée en boîte

sèche . L'ensemble est agité à la température ambiante pendant 5 jours .

Le mélange est ensuite évaporé afin d'éliminer les sous-produits volatils puis remis en solution dans du chloroforme ou du tétrahydrofurane . On verse alors quelques millilitres d'eau puis on sèche par passage sur une colonne de tamis moléculaire 4A . Après évaporation complète , on isole une gomme brun-noir .

Dans le tableau 48 figurent les quantités de réactifs utilisés.

polymère de départ	polymère introduit	NaI	Me ₃ SiCl	eau
MEP	23,5 g (0,12 mole)	15,8 g (0,10 mole)	20 ml (0,09 mole)	9 ml (0,5 mole)
MEEP	30,9 g (0,11 mole)	9,1 g (0,06 mole)	12,5 g (0,11 mole)	70 ml (3,9 mole)

Tableau 48 : Réactifs utilisés dans les réactions avec Me₃SiCl/NaI dans l'acétonitrile .

- Caractérisation du produit obtenu

La réaction avec le MEP aboutit à la formation d'un produit dont la caractérisation par RMN du ³¹P est totalement différente de celle à la fois d'un MEP de départ et d'un MEPOH ($\delta = -4$ à -5 ppm).

En effet , ce produit se caractérise par 3 signaux à $\delta = 0$, $+2$ et $+3,5$ ppm ; ce dernier étant le plus important .

Le spectre RMN du ¹H est cette fois encore peu différent du MEP de départ .

La conclusion est donc la même que pour la réaction avec Me₃SiCl seul .

Dans le cas du MEEP , par contre , nous obtenons un résultat surprenant : le produit isolé est en effet tout à fait similaire au produit de départ . Ses caractéristiques en RMN du ³¹P et du ¹H sont identiques à celles du MEEP , à savoir un singulet à $\delta = -6,2$ ppm (dans le THF) en RMN du ³¹P et quatre signaux à $\delta = 3,96$ ppm (POCH₂ , 2H) ; 3,53 ppm (CH₂OCH₂CH₂OCH₃ , 3,9H) ; 3,41 ppm (CH₂CH₂OCH₃ , 2H) et 3,25 ppm (OCH₃ , 2,8H) en RMN du ¹H . Les rapports d'intensités des différents signaux nous prouvent qu'il s'agit bien de MEEP et non de MEEP(OH) . (L'intensité

relative des protons OCH_3 reste inchangée par rapport à celle relevée dans le MEEP de départ , il n'y a donc pas de coupure des liaisons O-CH_3 et P-O-CH_2) .

La longueur du substituant semble donc jouer un grand rôle : la présence de groupements méthoxyéthoxyéthoxy- protégerait la liaison P-O-CH_2 .

Cependant quelque soit la réaction mise en jeu , elle ne nous permet pas d'aboutir à la formation de MEPOH ou MEEPOH .

1.3. La combinaison méthyltrichlorosilane/iodure de sodium dans l'acétonitrile .

Certains auteurs se sont penchés sur l'utilisation d'une combinaison $\text{MeSiCl}_3/\text{NaI}$ dans l'acétonitrile pouvant remplacer celle avec Me_3SiCl [30] . Ce mélange a été testé , entre autre , comme agent de déméthylation de divers éthers du type R-O-CH_3 [30] . Ces études ont montré l'efficacité et la sélectivité de cette méthode.

- Partie expérimentale

A 5,8 g de MEP (0,03 mole) en solution dans l'acétonitrile , on ajoute un mélange contenant 10,2 g de NaI et 7 ml de MeSiCl_3 dans l'acétonitrile . L'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante pendant 7 heures ; puis hydrolysé avec un large excès d'eau . Après avoir éliminé les sous-produits volatils , il est remis en solution dans l'eau et dialysé 5 jours .

Le polymère est finalement isolé par évaporation complète de l'eau puis séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique . On obtient une huile jaune peu visqueuse .

- Caractérisation du produit obtenu

Les spectres RMN du ^{31}P et du ^1H du produit obtenu ici sont identiques à ceux du polymère de départ.

Sur le spectre RMN du ^1H , on ne voit pas apparaître le signal à $\delta = 3,7$ ppm caractéristique des protons CH_2OH dans un MEPOH ; et les intégrations relatives des différents types de protons sont tout à fait identiques à celles observée sur le spectre du MEP de départ : la réaction de coupure de O-CH_3 n'a donc pas lieu .

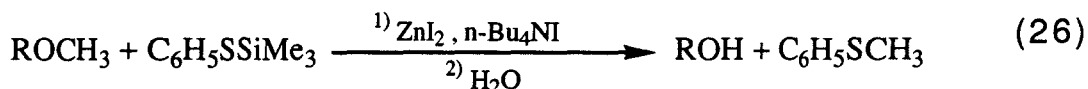
II. Essais avec d'autres agents de coupure de la liaison RO-CH₃.

Les autres agents de coupure testés ont été sélectionnés en fonction des contraintes qui nous étaient imposées. En effet, ces réactifs doivent non seulement provoquer la coupure des liaisons éthers mais encore permettre de régénérer une fonction alcool primaire. De plus ils doivent être sélectifs (ne pas toucher à la liaison P-O-C) et pouvoir être utilisés dans des conditions relativement douces, surtout en température (pour éviter la dégradation de la chaîne).

Dans la plupart des cas, les mécanismes réactionnels sont encore inconnus, c'est pourquoi nous nous contenterons ici de vérifier si le produit formé correspond au polymère recherché.

II.1. La combinaison phénylthiotriméthylsilane/iodure de zinc/iodure de tétrabutylammonium.

L'étude de la combinaison C₆H₅SSiMe₃/ZnI₂/nBu₄NI a porté plus particulièrement sur la déméthylation des méthoxyéthers [31]. Ces travaux ont prouvé que dans le cas d'éthers aliphatiques la réaction observée était de type (26) (avec un rendement de 80 à 90%).



- Partie expérimentale

A 25 ml de C₆H₅SSiMe₃ sont ajoutés successivement au goutte à goutte une solution de 2,9 g de MEP (0,015 mole) dans du dichloro-1,2 éthane, puis 21 g de ZnI₂ et 7,5 g de nBu₄NI. L'ensemble est chauffé à 60°C pendant 6 heures. Après une nuit à température ambiante, le milieu est hydrolysé avec un large excès d'eau. Après évaporation totale, on isole une poudre jaune.

- Caractérisation du produit obtenu

Le produit obtenu ne présente plus aucune des caractéristiques d'un MEP .

Son spectre RMN du ^1H , particulièrement complexe , ne comporte pas les signaux représentatifs d'un MEP , ni a fortiori d'un MEPOH .

La réaction mise en jeu ici n'est donc pas celle attendue ; pour parvenir à la déterminer , il faudrait une étude plus approfondie .

En tout état de cause , elle ne permet pas d'aboutir au MEPOH .

II.2. La combinaison trifluorure de bore étherate/iodure de tétrabutylammonium.

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ est un réactif très souvent utilisé dans les réactions de coupure des éthers . Il est en général associé à d'autres produits comme le $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ [32] .

Certains auteurs ont démontré l'efficacité de cette association dans la déméthylation de divers éthers permettant d'aboutir à l'alcool correspondant .

- Partie expérimentale

A 4,2 g de MEP (0,02 mole) en solution dans du chloroforme , on ajoute 10 g de $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ puis 3 ml de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ au goutte à goutte à la température ambiante . L'ensemble est chauffé à 65°C pendant 3 heures . Le milieu est finalement traité avec 25 ml d'une solution aqueuse saturée en thiosulfate . La phase chloroformique est récupérée puis évaporée totalement . Le résidu est enfin lavé à l'eau et séché . On obtient une huile blanche .

- Caractérisation du produit obtenu

L'huile blanche ainsi obtenue étant insoluble dans l'eau et les solvants organiques du MEP et du MEPOH , il ne peut donc s'agir d'aucun de ses composés .

Le système mis en oeuvre ici est beaucoup trop complexe pour nous permettre d'avancer une hypothèse quelconque ni quant au mécanisme réactionnel , ni quant à la nature du produit obtenu .

II.3. La combinaison trifluorure de bore étherate/éthane-dithiol.

Le $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ a aussi été employé en association avec des dithiols toujours pour la déméthylation d'éthers [33] .

Cette association a donc aussi été testée sur le MEP .

- Partie expérimentale

A 10,3 g de MEP (0,05 mole) en solution dans du dichlorométhane , on ajoute 5 ml d'éthane dithiol puis au goutte à goutte 6,2 ml de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à la température ambiante . On laisse réagir à cette même température pendant 5 jours puis on hydrolyse avec un excès d'eau . L'ensemble est évaporé , le résidu est alors redissous dans l'acétone pour être ensuite séché par passage sur une colonne de tamis moléculaire . Le produit est finalement isolé par évaporation du solvant . On obtient une gomme brune .

- Caractérisation du produit obtenu

Les spectres RMN du ^{31}P et du ^1H sont identiques à ceux du MEP de départ . L'absence , en RMN du ^1H , du signal à $\delta = 3,7$ ppm ainsi que les rapports d'intensités relatives des signaux des différents types de protons similaires à ceux du MEP , nous prouvent que ce produit n'est pas un MEPOH mais bien un MEP .

Contrairement à la combinaison précédente , cette association éthane thiol/trifluorure de bore étherate est donc sans effet sur le MEP . Cette constatation permet de penser que le $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ joue probablement un rôle important dans la réaction précédente .

II.4. La combinaison tribromure d'aluminium/éthanethiol.

L'utilisation d'un mélange de AlBr_3 et de thiol pour la transformation d'une fonction éther en fonction alcool a fait l'objet de nombreux travaux [34] .

Cette association s'est d'ailleurs avérée particulièrement efficace puisque le rendement de la réaction avoisine les 90%.

Nous l'avons donc appliquée au cas du MEP .

- Partie expérimentale

A 42,5 g de AlBr_3 , maintenu à 0°C , on ajoute au goutte à goutte 50 ml de EtSH . Toujours à cette température , est ajoutée ensuite 10,1 g de MEP dissous dans du dichlorométhane . Le milieu revenu à la température ambiante , on laisse réagir 24 heures . Après hydrolyse avec un large excès d'eau , l'ensemble est évaporé . Le résidu est redissous dans l'eau et dialysé 8 jours . Finalement après évaporation et séchage sous vide en présence d'anhydride phosphorique , on obtient une huile brune .

- Caractérisation du produit obtenu

Le produit obtenu n'est soluble que dans le méthanol et l'acétone . Il ne peut donc s'agir , cette fois encore , ni de MEP , ni de MEPOH .

Le spectre RMN du ^1H confirme cette conclusion .

III. Conclusion

Aucune des méthodes étudiées ici n'a donc permis de former un MEPOH.

En effet , dans certains cas , elles se sont révélées sans effet sur le MEP ; dans d'autres , les produits obtenus sont particulièrement complexes et proviennent probablement de la dégradation vraisemblable du polymère en raison de la coupure de la liaison P-O-CH₂ .

Mais il reste encore de nombreuses autres conditions opératoires à explorer ainsi que d'autres agents de coupures comme par exemple le trichloroiodosilane (Cl₃SiI) [2] , le triméthylbromosilane (Me₃SiBr) [5] ou l'association HI/CH₃OCHI₂ [5].

- [1] M.V. Bhatt , U.S. Kulkarni ; Synthesis ; 249 (1983)
- [2] M.V. Bhatt , S.S. El-Morey ; Synthesis ; 1048 (1982)
- [3] H.R. Kricheldorf , G. Morber , W. Regel ; Synthesis ; 383 (1981)
- [4] S. Hannessian , D. Delorme , Y. Dufresne ; Tetrahedron Letters ; **25** (24) , 2515 (1984)
- [5] C.A. Smith , J.B. Grutzner ; J. Org. Chem. ; **41** (2) , 367 (1976)
- [6] Y. Guindon , H.E. Morton , C. Yoakim ; Tetrahedron Letters ; **24** (37) , 3969 (1983)
- [7] P. Angibeaud , J. Defaye , A. Gadelle , J.-P. Utille ; Synthesis; 1123 (1985)
- [8] H.-J. Schneider , A. Ahlhen , W. Müller ; Chem. Ber. ; **117** , 3297 (1984)
- [9] P.G. Williard , C.B. Fryle ; Tetrahedron Letters ; **21** , 3731 (1980)
- [10] D.H.R. Barton , L. Bould , D.J.L. Clive , P.D. Magnus , T. Hase ; J. Chem. Soc. [C] ; 2204 (1971)
- [11] J.M. Lansinger , R.C. Ronald ; Synth. Commun. ; **9** (4) , 341 (1979)
- [12] P. Müller , B. Siegfried ; Tetrahedron Letters ; **37** , 3568 (1973)
- [13] E.A. Mayeda , L.L. Miller , J.F. Wolf ; J. Amer. Chem. Soc. ; **94** (19) , 6812 (1972)
- [14] J.B. Press ; Synth. Commun. ; **9** (5) , 407 (1979)
- [15] P.S. Manchard ; Chem. Commun. ; 667 (1971)
- [16] D. Landini , F. Montanari , F. Rolla ; Synthesis ; 771 (1978)
- [17] G.R. Kieczkowski , M.L. Quesada , R.H. Schlessinger ; J. Amer. Chem. Soc. ; **102** (2) , 782 (1980)
- [18] G.R. Kieczkowski , R.H. Schlessinger ; J. Amer. Chem. Soc. ; **100** (6) , 1938 (1978)
- [19] P.A. Grieco , M. Niohizawa , T. Oguri , S.D. Burke , N. Narinovic ; J. Amer. Chem. Soc. ; **99** (17) , 5773 (1978)
- [20] T. Nakata , G. Schmid , B. Vranesic , M. Okigawa ; J. Amer. Chem. Soc. ; **100** (9) , 2933 (1978)
- [21] R.B. Woodward and al. , J. Amer. Chem. Soc. ; **103** , 3213 (1981)
- [22] W.G. Dauben , C.R. Kessel , M. Kishi , M. Somei , M. Tada , D. Guillerm ; J. Amer. Chem. Soc. ; **104** , 303 (1982)
- [23] W.A. Ayer , W.R. Bowman , T.C. Joseph , P. Smith ; J. Amer. Chem. Soc. ; **90** (6) , 1648 (1968)
- [24] R. Rabinovitz ; J. Org. Chem. ; **28** , 2975 (1963)

- [25] T. Morita , Y. Okamoto , H. Sakurai ; Tetrahedron Letters ; **28** ,2523 (1978)
- [26] T. Morita , Y. Okamoto , H. Sakurai , J.C.S. Chem. Commun. ; 874 (1978)
- [27] G.A. Olah , S.C. Narang , B.G. Balaran Gupta , Malhotra Ripudaman ; J. Org. Chem. ; **44** (8) , 1247 (1979)
- [28] T.L. Ho , G.A. Olah ; Synthesis ; 417(1977)
- [29] M.E. Jung , T.A. Blumenkopf ; Tetrahedron Letters ; **39** ,3657 (1978)
- [30] G.A. Olah , A. Husain, B.G. B. Gupta , S.C. Narang ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. ; **20** (8) , 690 (1981)
- [31] S. Hannessian , Y. Guindon ; Tetrahedron Letters ; **21** , 2305 (1980)
- [32] A.K. Mandal , N.R. Soni, K.R. Ratnam ; Synthesis ; 274 (1985)
- [33] M. Node , H. Hori , E. Fujita ; J. Chem. Soc. , Perkin trans. 1 ; 2237 (1976)
- [34] M. Node , K. Nishide , K. Fuji , E. Fujita ; J. Org. Chem. ; **45** , 4275 (1980)

CONCLUSION

L'objectif des travaux décrits dans cette thèse était la préparation de poly(organo)phosphazènes fonctionnalisés par des fonctions alcools primaires réticulables dès la température ambiante.

Après avoir rappelé les différentes voies de synthèses , susceptibles de nous permettre d'atteindre cet objectif , nous avons entrepris l'étude systématique de chacune d'entre elles . Cela a nécessité dans un premier temps de préparer et de caractériser le plus complètement possible toute une série de poly-(organo)phosphazènes , homopolymères ou copolymères , de type $[NP(OR)_2]_n$ ($R = (CH_2CH_2O)_mCH_3$, $m = 1$ ou 2) et $[NP(OR)_x(OR')_{2-x}]$ ($R = CH_2CH_2OCH_3$; $R' = (CH_2)_mCH_3$, $m = 2$ ou 4) .

Nous avons ensuite démontré que les voies d'accès directes à ces polymères (cosubstitution par les alcools en présence d'amine tertiaire ou par les alcoolates) ne permettaient pas l'obtention du composé recherché (si ce n'est dans certains cas avec un rendement très faible) . Ces réactions conduisent en fait à des produits réticulés ou dégradés .

La première voie de préparation indirecte étudiée (réaction de transestérification) s'est également révélée inefficace .

Par contre la réaction de silylation-hydrolyse des groupements *méthoxy-* dans les substituants $R = (CH_2CH_2O)_mCH_3$ ($m = 1$ ou 2) , a conduit à des résultats particulièrement intéressants . En effet , une étude approfondie de la réaction de l'iodotriméthylsilane ($ISiMe_3$) sur les homopolymères préparés , a permis de mettre en évidence une corrélation directe entre le taux de réactif silylé introduit , et le pourcentage de fonctions OH formées lors de la réaction d'hydrolyse .

Un dosage de ces fonctions a pu être effectué non seulement par RMN du ^1H mais encore par RMN du ^{31}P grâce à l'utilisation d'un composé original le 3,3,7,7 -tétraméthyl 2,8-dioxane 5-aza 1-phospha^{III} bicyclo(3,3,0) octane . Ce dernier dérivé est important en ce sens qu'il permet en plus de différencier les fonctions alcools présentes des fonctions hydroxyles liées à la présence éventuelle d'eau résiduelle dans les polymères .

La réactivité des fonctions OH greffées a été mise en évidence en étudiant la réticulation des polymères ainsi fonctionnalisés avec un diisocyanate et même avec un autre poly(organo)phosphazène fonctionnalisé par des fonctions "anhydrides".

Un début d'application de cette méthode à des copolymères a pu être réalisé .

Les tentatives de fonctionnalisation à partir d'autres agents de coupure de la fonction éther , habituellement utilisés en chimie organique , se sont révélées infructueuses .

En conclusion , la fonctionnalisation partielle et contrôlée des poly(méthoxyalcoxy)phosphazènes par des fonctions alcools se faisant par l'intermédiaire de l'iodotriméthylsilane , est une méthode souple et simple d'utilisation qui peut constituer une nouvelle étape dans la synthèse des polyphosphazènes .

Elle devrait s'avérer particulièrement importante non seulement dans le domaine biomédical pour la fixation d'un taux contrôlé de principes actifs sur la chaîne , mais aussi dans celui des associations polymère-métal , polymère-verre ou polymère-polymère .

ANNEXES

NOMS DES PRODUITS

(I)	$[\text{NPCl}_2]_n$	polydi(chloro)phosphazène	(I)
(II)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]_n$	polydi(pentanoxy)phosphazène	(II)
(III)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	polydi(méthoxyéthoxy)phosphazène	MEP
(IV)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_n$	polydi(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène	MEEP
(V)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{1,62}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{0,38}]_n$	poly(propanoxy(méthoxyéthoxy)phosphazène	COP (V)
(VI)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{0,56}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{1,44}]_n$	poly(propanoxy)(méthoxyéthoxy)phosphazène	COP (VI)
(VII)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{0,52}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{1,48}]_n$	poly(pentanoxy)(méthoxyéthoxy)phosphazène	COP (VII)
(VIII)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{0,94}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{1,06}]_n$	poly(pentanoxy)(méthoxyéthoxy)phosphazène	COP (VIII)
(IX)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_{1,30}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{0,70}]_n$	poly(pentanoxy)(méthoxyéthoxy)phosphazène	COP (IX)
(X)	produit de cosubstitution avec l'éthylène glycol et le méthoxyéthanol		(X)
(XI)	produit de cosubstitution avec l'éthylène glycol et le méthoxyéthanol		(XI)
(XII)	produit de cosubstitution avec l'éthylène glycol et le méthoxyéthanol		(XII)
(XIII)	produit de cosubstitution avec l'éthylène glycol et le méthoxyéthanol		(XIII)
(XIV)	produit de cosubstitution avec le monoéthylène glycolate et le méthoxyéthanolate		(XIV)
(XV)	produit de cosubstitution avec le monoéthylène glycolate et le méthoxyéthanolate		(XV)
(XVI)	produit de cosubstitution avec le monoéthylène glycolate et le méthoxyéthanolate		(XVI)
(XVII)	produit de cosubstitution avec le monoéthylène glycolate et le méthoxyéthanolate		(XVII)
(XVIII)	produit de cosubstitution avec le monoéthylène glycolate et le méthoxyéthanolate		(XVIII)
(XIX)	produit de transesterification du MEP (III)		(XIX)
(XX)	produit de transesterification du MEP (III)		(XX)
(XXI)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$	poly(syliloxyéthoxy)(méthoxyéthoxy)phosphazène	MEPOSiMe ₃
(XXII)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$	poly(syliloxyéthoxyéthoxy)(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène	MEEPOSiMe ₃
(XXIII)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$	poly(hydroxyéthoxy)(méthoxyéthoxy)phosphazène	MEPOH
(XXIV)	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{2-x}]_n$	poly(hydroxyéthoxyéthoxy)(méthoxyéthoxyéthoxy)phosphazène	MEEPOH

Données expérimentales générales

Mesure de viscosité .

Le viscosimètre utilisé (AVS Schott) était composé :

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

Les viscosités intrinsèques ont été mesurées à 30°C sur des solutions dans du chloroforme séché sur tamis moléculaire 4A (sauf précisions contraires) .

Le solvant et les solutions sont filtrées sur filtre millipore FHLP (0,5µm) avant d'être introduite dans le capillaire .

Les mesures sont effectuées pour 5 concentrations différentes obtenues par dilutions successives dans le réservoir , d'une solution mère . Pour chaque concentration , on calcule la moyenne de 3 ou 4 temps d'écoulement puis les viscosités inhérentes , spécifiques et intrinsèques selon les formules :

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

$$(ii) \quad [\eta]_{sp} = \frac{1}{c} \ln \frac{t}{t_0} \quad \text{Relation de Huggins}$$

$$(iii) [\eta] = \frac{1}{c} \left[2 \left(\frac{t}{t_0} - 1 + \ln \frac{t}{t_0} \right) \right]^{1/2}$$

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

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

Spectrométrie RMN .

Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport à H_3PO_4 85% (^{31}P) et TMS (1H et ^{13}C).

Les spectres ont été effectués sur un spectromètre Bruker 80 MHz (^{31}P et ^{13}C) ou sur un spectromètre Bruker 400 MHz (1H) .

En RMN du ^{31}P , les paramètres généralement utilisés étaient :

$$\begin{aligned} RD &= 0,5 \\ NS &= 1000 \\ F_1 &= 100 \\ F_2 &= -100 \end{aligned}$$

sauf dans le cas des dosages par RMN du ^{31}P par réaction avec le bicyclophosphane où :

$$\begin{aligned} RD &= 5 \\ NS &= 1500 \\ F_1 &= 220 \\ F_2 &= -90 \end{aligned}$$

Les paramètres utilisés en RMN du ^{13}C étaient :

$$\begin{aligned} RD &= 1 \\ NS &= 5000 \\ F_1 &= 0 \\ F_2 &= 250 \end{aligned}$$

Les paramètres généralement employés en RMN du ^1H étaient :

$$\text{RD} = 0$$

$$\text{NS} = 16$$

$$\text{F}_1 = 0$$

$$\text{F}_2 = 10$$

Spectroscopie infrarouge .

Les spectres ont été obtenus à partir de films entre faces en KBr ou en pastillage , sur un spectrophotomètre Perkin Elmer M 1710 .

Analyses élémentaires .

Les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire central d'analyses de Vernaison .

Mesure de GPC.

Les mesures de masse molaire ont été effectuées par la société Elf Aquitaine au Groupement de Recherches de Lacq .

Le 3,3,7,7 -tétraméthyl 2,8-dioxane 5-aza 1-phospha^{III} bicyclo(3,3,0) octane.

Le composé "3,3,7,7 -tétraméthyl 2,8-dioxane 5-aza 1-phospha^{III} bicyclo(3,3,0) octane" a été préparé par le laboratoire de synthèse , structure et réactivité des molécules phosphorées URA n°454 de Toulouse .

