

50376
1992
75

64199

50376
1992
75

N° d'ordre : 861

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

en

SPECTROCHIMIE

par

Yahia HAMMOUTOU

**"Réactivité du chlorure et de l'hexachlorophosphate
d'hexachlorodiphosphazonium . Application à la synthèse
de Phosphazènes oligomères ou polymères"**



Soutenu le 30 Janvier 1992 devant la commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	H. SLIWA	Président
	M. SANCHEZ	Rapporteur
	G. PALAVIT	Rapporteur
	C. BREMARD	Examineur
	M. MORCELLET	Examineur
	R. DE JAEGER	Examineur



50376

A Mon épouse,

Mes parents,

Mes frères et sœurs,

Toute ma famille ,

Mes amis.

Témoignage de ma profonde affection .

Ce travail a été réalisé au laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman du C.N.R.S (UPR A 2631 L), dirigé par Monsieur **J. CORSET**.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur **R. De JAEGER**, de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche, encadré et aidé dans cette étude. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je tiens à témoigner à Monsieur **J. HEUBEL**, Professeur émérite ma profonde reconnaissance pour son aide précieuse sans laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien.

J'exprime toute ma gratitude à messieurs **M. SANCHEZ** et **G. PALAVIT** qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur **H. SLIWA** qui la préside. Mes remerciements s'adressent également à Messieurs **C. BREMARD** et **M. MORCELLET**, pour leur participation au jury.

Monsieur **B. MOUCHEL**, m'a fait largement profiter de sa compétence. Qu'il en soit remercié, ainsi que Monsieur **P. WATKIN**.

Que les membres de l'équipe "chimie du phosphore" et en particulier Messieurs **A. LACHERAI**, **Y. LEMMOUCHI** et Mesdames **C. DELPRATO**, **A. MAZZAH**, trouvent ici l'expression du plaisir que j'ai éprouvé à travailler en leur compagnie.

Mes vifs remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire.

Je n'aurai garde d'oublier Madame et Monsieur **TURREL** pour leur sympathie, ainsi que Madame **SAINLEGER** qui a assuré la reproduction de ce mémoire.

Enfin, je remercie le gouvernement Marocain de m'avoir accordé une bourse d'étude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	5

Chapitre I: Réactions de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$ et $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ avec des O-Nucléophiles

I. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ avec $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$.	
A. X = Cl	
1. Réactifs purs.....	10
2. En solution dans le dioxane	12
B. X = PCl_6	
1. Rapport molaire 1.....	16
2. Rapport molaire 2.....	17
II. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ avec le méthanol	
A. X = Cl.....	19
B. X = PCl_6.	
1. Rapport molaire 2.....	22
2. Rapport molaire 3.....	25
III. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ avec l'éthanol	
A. X = Cl.....	25
B. X = PCl_6.....	28
IV. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ avec H_2O	
A. X = Cl.....	29

B. X = PCl_6	30
V. Discussion.....	31
VI. Données expérimentales.....	33
BIBLIOGRAPHIE.....	36

Chapitre II: Réactions de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$ et $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ avec l'hexaméthylidisilazane . Synthèse d'oligomères et de polymères.

I. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ avec l'hexaméthylidisilazane dans le n-heptane à reflux..	43
A. Rapport molaire HMDS/ $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ = 1.....	44
B. Rapport molaire HMDS / $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ = 2.....	47
II. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ avec l'hexaméthylidisilazane à -8°C	48
III. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ avec l'hexaméthylidisilazane dans le benzène à reflux..	51
IV. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$ avec l'hexaméthylidisilazane dans le n-heptane à reflux	54
V. Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$ avec l'hexaméthylidisilazane à -8°C	56
VI. Réaction de PCl_5 avec l'hexaméthylidisilazane.....	57
VII. Discussion.....	64
VIII. Conclusion.....	67

BIBLIOGRAPHIE.....	69
--------------------	----

Chapitre III: Comportement thermique de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$

X =Cl , PCl_6 seul ou

en présence de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$.

I. Polycondensation de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ et $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$	74
A. $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$	75
B. $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$	76
C. Discussion.....	79
II. Comportement thermique d'un mélange $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ _ $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$	84
III. Synthèse de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$	89
BIBLIOGRAPHIE	91

RESUME ET CONCLUSION	92
-----------------------------------	-----------

ANNEXE	96
---------------------	-----------

BIBLIOGRAPHIE	102
----------------------------	------------

INTRODUCTION

Les développements qui ont suivi la première synthèse -par Allcock¹- du polydichlorophosphazène linéaire en 1965 ont montré l'intérêt considérable de cette nouvelle classe de polymères en raison d'une part des caractéristiques du squelette minéral $\sim\text{N}=\text{P}\sim$ mais d'autre part et surtout, de la grande diversité des propriétés des produits substitués.

Les domaines d'applications de ces derniers sont très vastes et concernent en particulier :

- * L'ignifugation .
- * Les revêtements étanches à propriétés modulables .
- * Les adhésifs.
- * Les élastomères thermostables, oléocompatibles et flexibles à basse température .
- * Les membranes .
- * Les matériaux à usage médical tels que les prothèses biodégradables.
- * Les polymères conducteurs .
- * Les véhicules hydrosolubles de médicaments .
- * Les antitumoraux.

Ces applications sont périodiquement signalées ou rappelées dans des articles généraux dus en particulier à Allcock^{2,3}.

Compte tenu de ces énormes possibilités l'importance des oligomères $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_n^+ \text{X}^-$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{PCl}_6$ qui étaient de simples produits de laboratoire, n'a cessé de croître puisque leur utilisation comme précurseurs de polymères⁴ est souvent plus avantageuse que la voie classique.

L'idée directrice de l'ensemble du présent travail était de mieux maîtriser l'accès aux polydichlorophosphazènes :

*Soit en améliorant la synthèse des précurseurs:

c'est le cas de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

*Soit en étudiant les réactions de polycondensation des oligomères ioniques:

$(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+\text{Cl}^-(\text{I}), (\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-(\text{II})$ ce qui nous a conduits dans un cas comme dans l'autre à compléter nos connaissances sur ces deux derniers composés.

Ceux ci ont été obtenus pour la première fois, semble-t-il, au début des années 60 par M.Becke Goehring et Coll⁵⁻⁸ Le premier a été préparé par action de PCl_5 sur NH_4Cl dans un solvant de constante diélectrique élevée⁵ le deuxième en faisant réagir le chlore sur P_2NSCl_5 ou, encore PCl_5 sur le chlorure d'hydroxyl ammonium⁷

La structure ionique des deux a été prouvée^{5,6}.

En RMN de ^{31}P le cation -commun-est caractérisé par un singulet à $\delta=+21\text{ppm}$ (dans CH_3NO_2) alors que le déplacement chimique de l'anion PCl_6^- est $\delta=-300\text{ppm}$ ⁵.

La formation de $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-(\text{II})$ et des phosphazènes cycliques et linéaires à partir de PCl_5 et NH_4Cl a été interprétée par Emsley et Udy⁹.

Par action de divers chlorures sur (II) et parfois (I) ou encore sur le mixte $\text{PCl}_5+\text{NH}_4\text{Cl}$ on a pu obtenir toute une série de combinaisons où,

$(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+$ est associé à d'autres anions tels que BCl_4^- ^{10,12}; SbCl_6^- ^{6,11}; AlCl_4^- et FeCl_4^- ¹³ MoCl_6^- ; WCl_6^- ; MoOCl_4^- ¹⁴ WNOCl_4^- ¹⁵ MoNCl_4^- ¹⁶.

D'autres réactions ont été étudiées en particulier avec (I) mais aussi avec (II). On a ainsi envisagé l'action de SO_2 ⁵ de $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ ⁷ de $(\text{MeH}_3\text{N})\text{Cl} + \text{BCl}_3$ ¹⁷ de divers nitriles^{18—22} et aussi l'ammonolyse²³.

Les réactions avec P_2S_5 ²⁴ et H_2O liquide ou vapeur²⁵ ont été étudiées plus particulièrement avec (II).

Enfin la réaction de ce dernier avec $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ est évoquée dans 3 brevets japonais concernant des précurseurs de molécules antitumorales²⁶.

Les études physicochimiques ont concerné les constantes de forces et les ordres de liaison dans $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+$ ²⁷ à partir des spectres de vibration de (I) et (II) ainsi que la structure cristalline de (II)²⁸. Des études conformationnelles ont aussi été réalisées²⁹.

Notre contribution concerne deux domaines :

*D'une part le passage de (I) et de (II) à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (IV) par des voies autres que la voie classique. Nous avons examiné l'action du méthanol, de l'éthanol et de l'eau.

L'eau liquide apparaît comme un réactif intéressant qui d'ailleurs peut aussi conduire à $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (III) pur. Les résultats correspondants sont consignés dans le chapitre I.

*D'autre part l'étude de la polycondensation de (I) et de (II). Ainsi avec l'hexaméthylidisilazane (I) et (II) donnent des oligomères cycliques et des polymères linéaires. Un choix judicieux des paramètres permet d'obtenir, soit les oligomères cycliques seuls, soit ceux de rang pair seulement. Seul (II) conduit à des oligomères ioniques. Cette étude fait l'objet du chapitre II.

Une étude détaillée du processus de polycondensation de P_2NOCl_5 ³⁰ ayant montré que (II) se comportait comme un inhibiteur , nous avons examiné le comportement thermique de (I) et (II) en présence ou non de P_2NOCl_5 .Le chapitre III en donne le compte rendu.

BIBLIOGRAPHIE de l'introduction .

- 1.H.R.ALLCOCK, R.L.KUGEL.J Am. chem.Soc.,87,4216(1965)
- 2.H.R.ALLCOCK,Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press New york(1972)
- 3.H.R.ALLCOCK,M.S.CONNOLY,J.T.SISKO et S.AL-SHALL, Macromolécules ,21,323
(1988)
- 4.R.DE JAEGER , M.HELOUI et E.PUSKARIC , Brevet n°792437 (1979)
5. M.BECKE- GOEHRING,W.LEHR, Chem .Ber., 94,1591 (1961)
6. M.BECKE- GOEHRING, W.LEHR, Z.anorg.allg.Chem., 325,287 (1963)
7. M.BECKE- GOEHRING, W.GEHRMAN,W.GOETZE, Z.anorg.allg.Chem., 326,127
(1963)
8. M.BECKE- GOEHRING,E.FLUCK, Inorg.Synth., 8,94 (1966)
9. J.W.EMSLEY,P.B.UDY, J.Chem.Soc.A, 3025(1970)
10. K.NIEDENZU, G.MAGIN, Z. Naturforsch., 20B,604(1965)
et K.NIEDENZU, I.A.BOENIG., E.B BRADLEY, Z.anorg.allg.Chem., 393,88(1972)
11. A.SCHMIDPETER ,K. DULL, Chem.Ber., 100,1116(1967)
12. H.BINDER,E.FLUCK, Z.anorg.allg.Chem., 381,21(1971)
13. H.VOLLMER,M.BECKE- GOEHRING Z.anorg.allg.Chem., 382,281(1971)
- 14.U.MÜLLER, E.CONRADI,U.PATT SIEBEL, M.KERSTING,I.SCHMIDT,A .KHABOU
K.DEHNICKE, Z. anorg.allg.Chem., 560,93(1988)
- 15.U.MÜLLER,U.PATT-SIEBEL,A.KHABOU,K.DEHNICKE,E.FLUCK,Chem.Ztg.,
111,371(1987)
- 16.U.PATT-SIEBEL,A.KHABOU, U.MÜLLER,K.DEHNICKE, Z.anorg.allg.Chem.,
569,91(1989)
- 17.M.BECKE GOEHRING,H.J MÜLLER, Z.anorg.allg.Chem.,362,51(1968)
- 18.E;FLUCK,E.SCHMID Phosphorus and Sulfur, 3,209(1977)
- 19.E.FLUCK,E.SCHMID W.HAUBOLD, Z. anorg.allg.Chem., 433,229(1977)

20. E.FLUCK, E.SCHMID W.HAUBOLD, Z. anorg.allg.Chem., 434, 95(1977)
21. E.FLUCK, R.HOESLE, Z. anorg.allg.Chem., 458, 103(1979)
22. E.FLUCK, E.SCHMID, W.HAUBOLD, Z.Naturforsch., 30B, 808(1975)
23. M.KOURIL, L.MEZNIK, L.DLABAJA, Coll.Czech.Chem.Comm., 53, 1239(1988)
24. A.A.KHODAK, V.A.GILYAROV, Izv.Akad.Nauk.SSSR Ser.Khim., 4, 924(1979) D'apres
CA 91, 32092b(1979)
25. M.HELIOUI, T.ABOU CHAKRA, R.DE JAEGER, J.HEUBEL Rev.chim.miné.,
20, 45(1983)
26. OTSUKA Chemical, Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P58,194 724 (1982)
OTSUKA Chemical, Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P58,194 721(1982)
OTSUKA Chemical, Jpn Kokai Tokkyo Koho, J.P58,194 722(1983)
27. R.BAUMGARTNER, W.SAWODNY, J.GOUBEAU, Z. anorg.allg.Chem., 340, 246(1965)
28. R.FAGGIANI, R.J.GILLESPIE, J.F SAWYER, J.TYRER, Acta Cryst., B36, 1014(1980)
29. CH.GLIDEWELL, J. Mol.Struct., 69, 265(1980)
30. G.D'HALLUIN. Thèse. Université des Sciences et Techniques LILLE (1989).

Chapitre I

Réactions de $(Cl_3P \cdots N \cdots PCl_3)^+ Cl^-$ et

$(Cl_3P \cdots N \cdots PCl_3)^+ PCl_6^-$ avec les

O-Nucléophiles

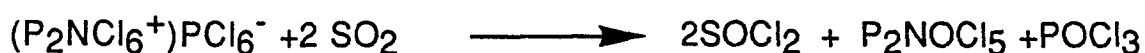
Le P-trichloro-N-dichlorophosphoryle monophosphazène a gagné un intérêt considérable depuis qu'il est apparu comme un précurseur des polychlorophosphazènes linéaires .

Jusqu'à des temps assez récents les polychlorophosphazènes étaient d'un accès difficile et couteux ce qui constituait un frein au développement de cette chimie très prometteuse.

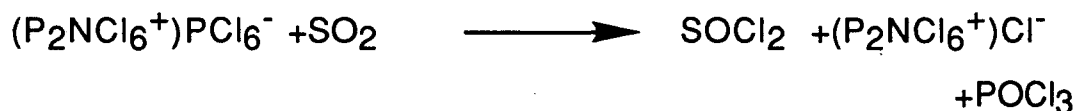
Ce handicap a été levé en partie par la découverte de la réaction de la polycondensation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ¹ qui , après quelques années d'une étroite collaboration, a conduit à la réalisation par ATOCHEM d'un pilote dont la capacité actuelle de production est de 1/2 tonne par an de polydichlorophosphazènes $(\text{NPCl}_2)_n$.

Du même coup et compte tenu des perspectives (prometteuses) de développement , la nécessité de disposer de quantités importantes de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ pouvait justifier la recherche de nouvelles synthèses .

Dans la préparation classique ,la réaction de PCl_5 sur le chlorure d'ammonium conduit à $(\text{P}_2\text{NCl}_6^+)\text{PCl}_6^-$.Le passage à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ se fait par l'intermédiaire d'un donneur d'oxygène en l'occurrence SO_2 .



Formellement on peut imaginer :



D'où l'idée de transposer ce schéma à d'autres donneurs d'oxygène, si possible faciles d'accès et bon marché .

Ceci nous a amenés à envisager l'action des alcools et de l'eau sur $(P_2NCl_6^+)Cl^-$ et $(P_2NCl_6^+)PCl_6^-$.

Si les premiers essais nous ont encouragés dans cette voie puisque nous obtenions toujours P_2NOCl_5 (caractérisé en RMN de ^{31}P par 2 doublets au voisinage de $\delta = 0$ ppm et $\delta = -13$ ppm avec $J \approx 18$ Hz) avec un rendement élevé , la présence dans le spectre enregistré tout de suite après mélange des réactifs de deux signaux l'un à $\delta = +22$ ppm et l'autre à $\delta = -18$ ppm nous a intrigués d'autant plus que ces deux signaux disparaissent avec le temps de façon concomitante au profit de P_2NOCl_5 .

Si l'attribution du premier était facile puisque caractéristique du cation $(P_2NCl_6^+)$ le deuxième ne pouvait correspondre qu'à un anion phosphoré .

Or nous avons constaté souvent par le passé que le déplacement du signal du bis-dichlorophosphorylimide $HN(POCl_2)_2$ variait de façon importante en fonction du solvant et en particulier de sa basicité .

Si la valeur de δ pour la substance pure est comprise entre $\delta = 0$ et -3 ppm nous avons trouvé soit par nous-mêmes soit dans la littérature une large gamme de valeurs resumées dans le tableau suivant:

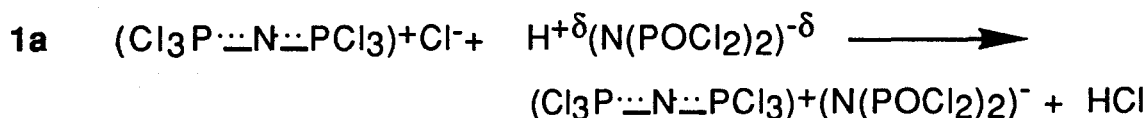
(*)

Solution de	Solvant	Concentration moles/l	Valeurs observées ppm	Référence
HN(POCl ₂) ₂	CCl ₄		0 ± 0.5	2
HN(POCl ₂) ₂	CCl ₄ +THF	THF/(III) 0-3	+0.3 à -7.4	3
HN(POCl ₂) ₂	Bu(OH) Sec +C ₆ H ₆	BuOH/C ₆ H ₆ 0 à 0,2	+1 à -8	4
NaN(POCl ₂) ₂	SOCl ₂ +(IV)	0,007 à 0,244	-1.3 à -4.3	5
NaN(POCl ₂) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ CN	0.52 à 8.10 ⁻³	-8.7 à -13.3	6
M(N(POCl ₂) ₂) ₃	DMF		M=Al, Ga -18.3 M=In -18,4	7
HN(POCl ₂) ₂	CH ₃ CN + éther		-5	4
HN(POCl ₂) ₂	CH ₃ CN + éther + Et ₃ N		-14	4

D'où l'idée que l'anion évoqué ci dessus n'était autre que N(POCl₂)₂⁻.

C'est pour en chercher la confirmation que nous avons d'abord étudié la réaction
 HN(POCl₂)₂ + (P₂NCl₆⁺)Cl⁻. On imagine en effet facilement, compte tenu de
 l'acidité (connue) de HN(POCl₂)₂ que ce dernier doit être polarisé et donc s'écrire
 H^{+δ} N(POCl₂)₂^{-δ}.

Dans ce cas on pourrait envisager la réaction acide-base suivante:

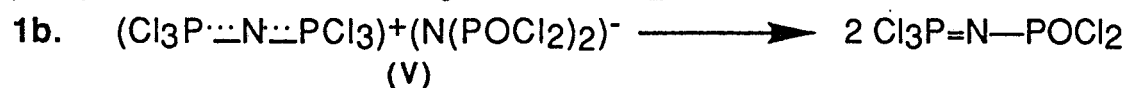


(V)

[(P₂NCl₆⁺) est un acide de Lewis, N(POCl₂)₂⁻ est une base de Lewis et de Bronsted]

(*) la dispersion des valeurs de δ pour HN(POCl₂)₂ ou (N(POCl₂)₂)⁻ doit être présente à l'esprit du lecteur pour tout ce travail.

puis, justifiant la formation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$



I/ REACTION DE $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+ \text{X}^-$ AVEC $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$

A) $\text{X} = \text{Cl}$

1) Réactifs purs.

Ayant obtenu assez facilement, par sublimation, (I) et par une réaction d'hydrolyse détaillée par ailleurs $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ pur et cristallisé, nous avons commencé par étudier la réaction entre les deux solides

Ceux-ci sont introduits -après pesée- dans le réacteur **R** que l'on transfère immédiatement dans le montage de la figure 1 et que l'on balaye par un courant d'azote sec. Un by pass permet de faire passer une partie des gaz dans une cellule IR. Deux absorbeurs à pastilles de soude en captent la partie réactive

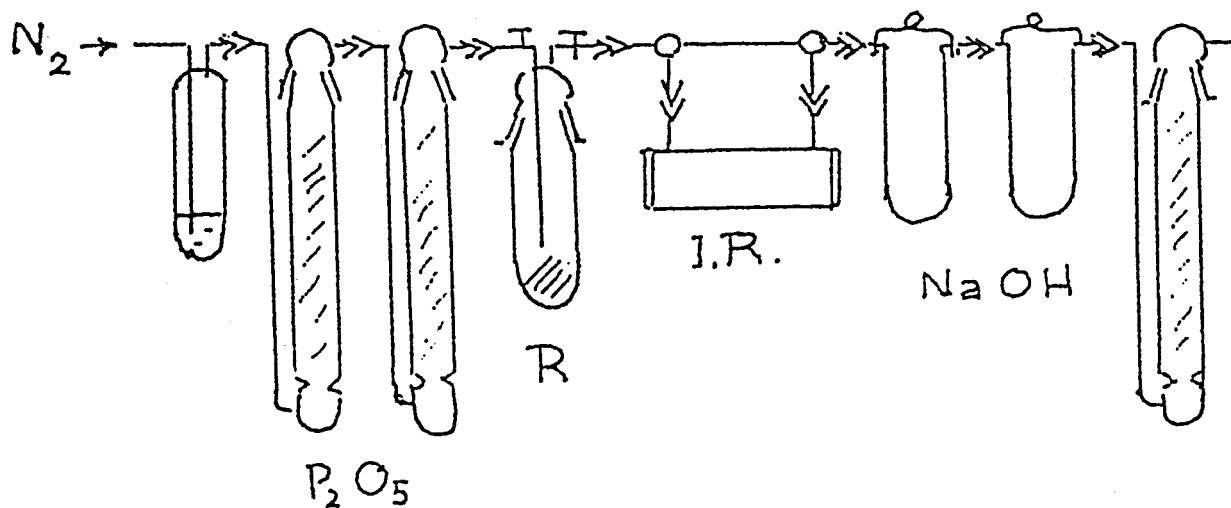


figure 1

Pour éviter au maximum les risques d'hydrolyse particulièrement élevés pour (I)⁸ on ne respecte pas la stœchiométrie 1/1 .

Après quelques minutes le contenu du réacteur se liquéfie .Il se dégage HCl facile à identifier par son spectre IR . La pesée des absorbeurs permet d'en évaluer la quantité pondéralement (y compris celle recueillie dans la cellule)

A la fin de l'essai (douze heures) on dissout le résidu dans du benzène et on l'analyse par RMN ³¹P.

Le spectre comporte cinq signaux soit :

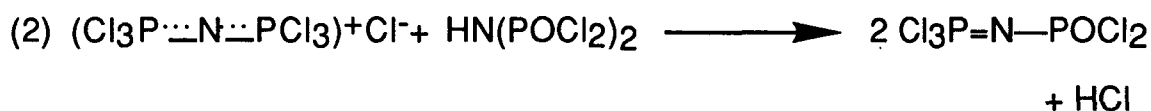
-Deux doublets respectivement à $\delta = 0,4$ ppm et $\delta = -13$ ppm $J = 18,5$ Hz attribuables à : $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ (IV) et le signal du réactif en excès soit $\delta = -2$ ppm pour $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (III) ou $\delta = 22$ ppm pour (I)

Quelques résultats numériques figurent dans le tableau (1)

Réactifs(millimoles)	Rapport	Perte de masse du réacteur en (mg)		Gain de masse des absorbeurs	Composition du résidu en %P	
(III)7,41	(III)/(I) =1,65	Théor	Exp	en(mg)	Théor	spectre ³¹ P
(I)4,49		164	170		169	(IV)74,5
					(III)24,5	(III)30

Tableau (1)

Ces résultats ,s'ils ne permettent pas de confirmer **1a** et **1b** ,justifient sans doute possible la réaction somme des deux soit:



2) En solution dans le dioxane.

Si $\text{HN(POCl}_2\text{)}_2$ se dissout facilement dans le dioxane, il n'en est pas de même de $(\text{Cl}_3\text{P}\ddot{\text{N}}\ddot{\text{P}}\text{Cl}_3\text{)}^+\text{Cl}^-$. On travaille donc avec une suspension de ce dernier.

La manipulation classique consiste à ajouter quelques dizaines de millimoles (2 à 4) de $\text{HN(POCl}_2\text{)}_2$ dissoutes dans 30 à 80 ml de dioxane à une suspension agitée de $(\text{Cl}_3\text{P}\ddot{\text{N}}\ddot{\text{P}}\text{Cl}_3\text{)}^+\text{Cl}^-$ dans 40 à 80 ml de dioxane à température ambiante (rapport molaire:1) figure 1'. Cette addition, qui est faite goutte à goutte, dure généralement une heure. Des prélèvements sont ensuite analysés par RMN ^{31}P . Sauf exception les premiers spectres sont effectués immédiatement après la fin de l'addition prise comme origine des temps, les autres après des temps variables suivant les essais.

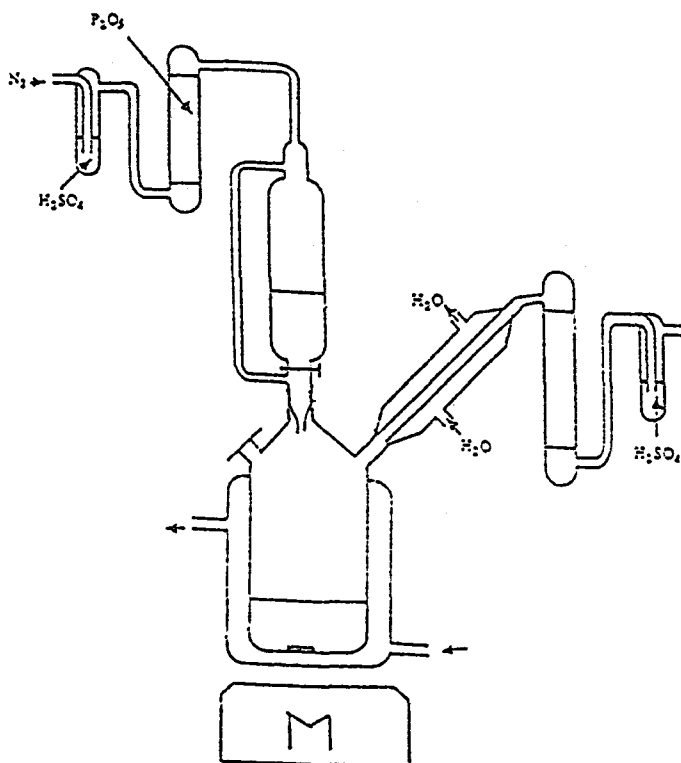


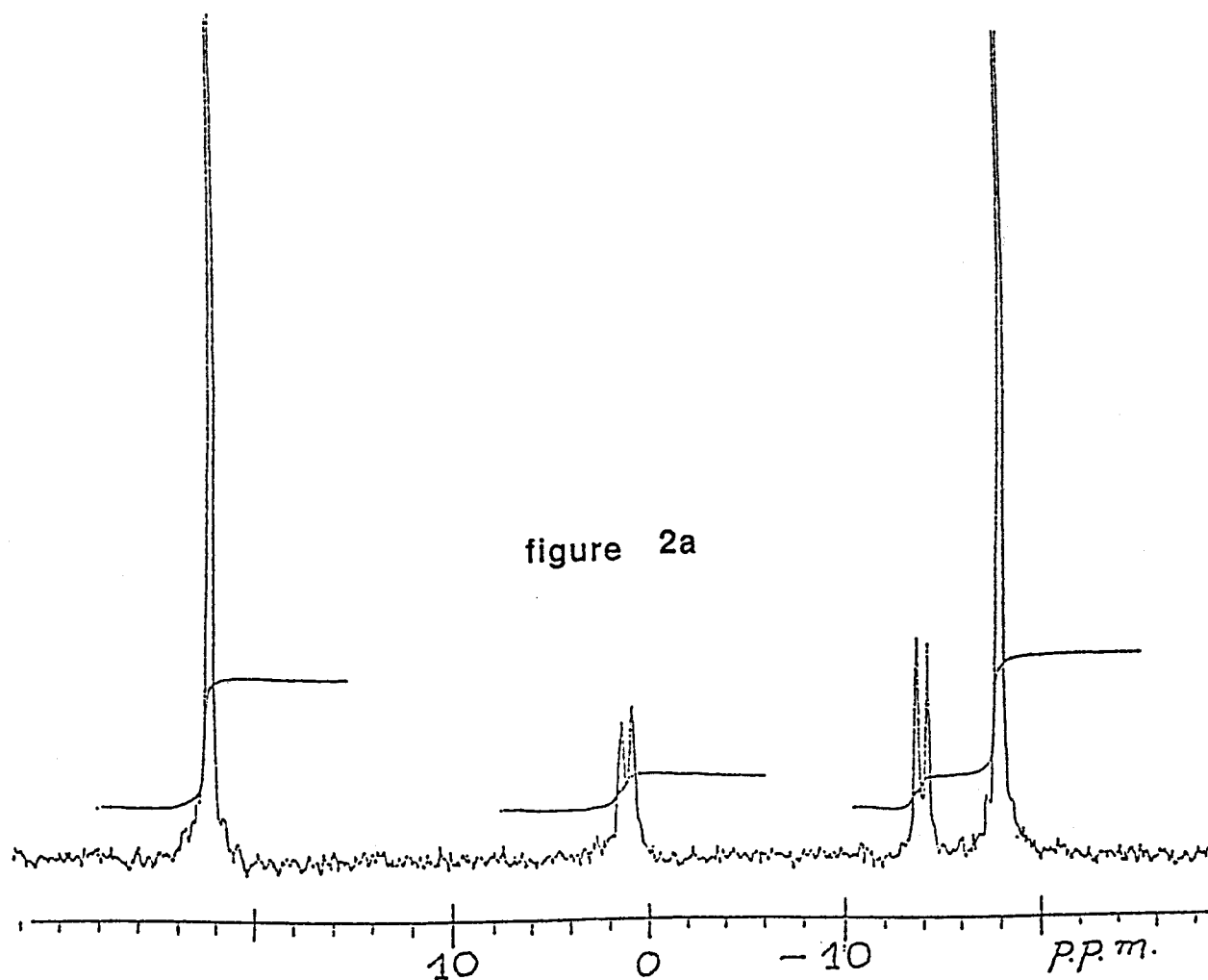
figure 1' : Schema du montage

On observe la formation de deux couches liquides . Si la phase legère ne révèle que deux composés :

- * $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ ($\delta = -0,5$ ppm et $\delta = -13,3$ ppm $J = 17,9$ Hz $P\% = 95$) et
- * $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ ($\delta = -2$ ppm $P\% = 5$).

Le spectre de la phase dense par contre comporte six signaux soit (figure 2a)

- Deux doublets ($\delta = +1$ ppm et $\delta = -13,7$ ppm $J = 17,9$ Hz $P\% = 22$). Ils sont attribuables à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ (IV).
- Un singulet à $\delta = +22$ ppm $P\% = 40$.
- Un singulet à $\delta = -18$ ppm $P\% = 38$.



Le singulet à $\delta = +22$ ppm peut être attribué sans hésitation au cation $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+$.

Compte tenu des remarques faites plus haut nous avons pensé pouvoir attribuer le singulet à $\delta = -18$ ppm à l'anion $(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^{-*}$.

En laissant évoluer le système on constate d'une part que les deux couches se transforment en une phase unique en même temps que les signaux à $\delta = +22$ ppm et $\delta = -18$ ppm diminuent simultanément d'intensités jusqu'à disparaître au profit de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ (P% = 95) et d'une faible quantité de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ ($\delta = -2,1$ ppm P% = 5) figure 2b.

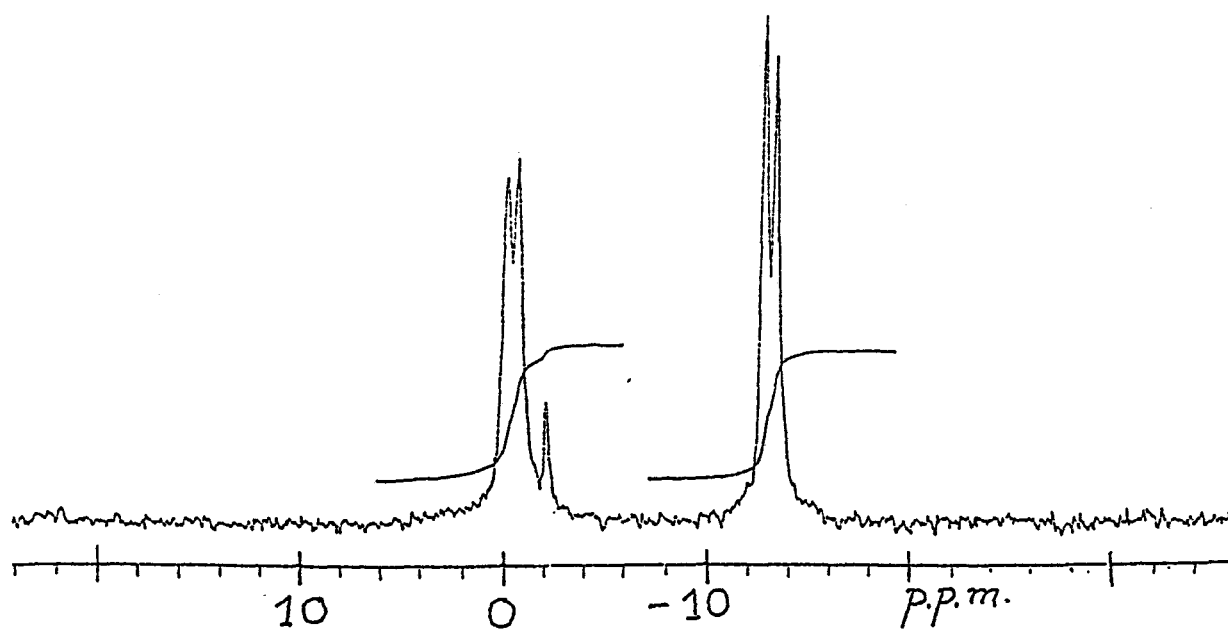


figure 2b

* Riesel et Coll⁹. parlent de cet anion dans un travail basé sur la RMN de ^{31}P mais n'indiquent pas la valeur de δ correspondante.

L'augmentation du pourcentage du phosphore sous forme (IV) est égale à deux fois la diminution du pourcentage de $(Cl_3P=N=PCl_3)^+$ ou de $(N(POCl_2)_2)^-$ figure 3 .Ces résultats justifient les réactions 1a et 1b .

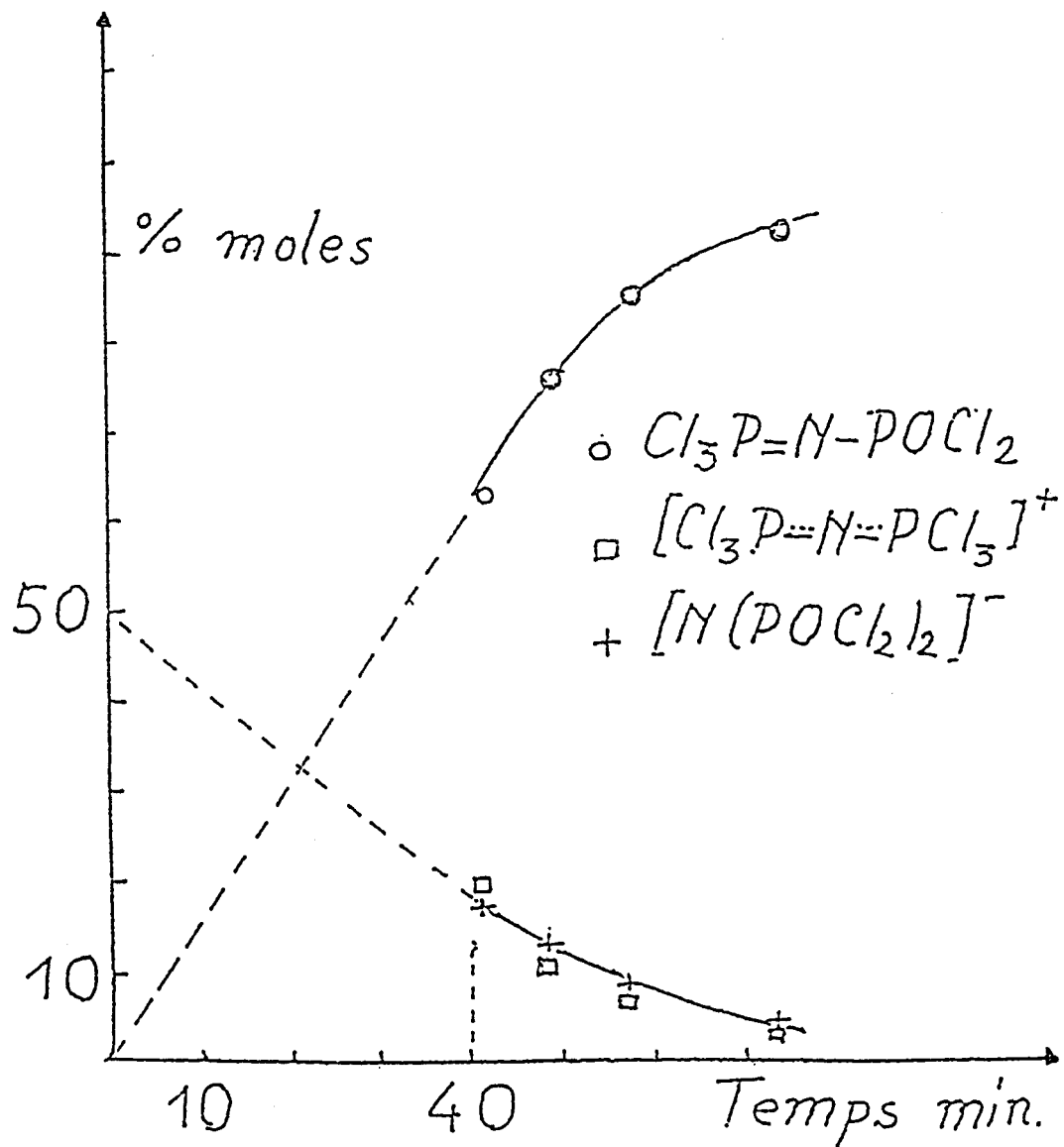


figure 3

B) X = PCl_6

A priori la réaction du cation doit être la même que ci dessus et la différence proviendra du comportement de l'anion.

Les essais ont été faits en utilisant des rapports molaires $R = \text{(III)}/\text{(II)} = 1$ et 2 respectivement .

1) Rapport molaire 1

Le spectre RMN ^{31}P de la solution comporte sept signaux soit :

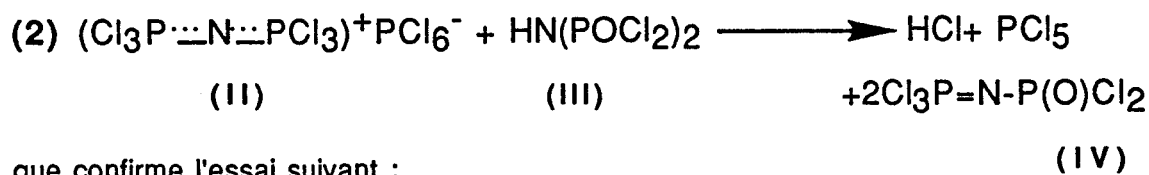
- Un singulet large à $\delta = +3,02$ ppm attribuable par comparaison avec le produit pur à POCl_3 et concernant environ 5% du phosphore total .
- Deux doublets à $\delta = -0,2$ ppm et $\delta = -13,4$ ppm $J = 17,8$ Hz caractéristiques de (IV).
- Un singulet à $\delta = -3$ ppm dû à (III).
- Un singulet à $\delta = -79,8$ ppm caractéristique de PCl_5 .

(IV) est majoritaire . Dès la fin de l'addition du réactif il représente de 50 à 60% du phosphore total , PCl_5 de 6 à 12% mais on en trouve dans le solide restant. POCl_3 ,en faible teneur reste sensiblement constant $\text{P}\% \approx 5$ (*) .

La proportion de phosphore due à $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ diminue d'abord rapidement (31% juste après mélange) puis lentement (9% après 4 Heures) pour tomber à 2% après 9 jours .

(*) Il augmente cependant au détriment de PCl_5 en toutes circonstances pouvant favoriser l'hydrolyse (contact avec l'atmosphère ,prolongation des temps d'essaisetc) Nous avons déjà constaté l'extrême sensibilité à l'eau de PCl_6^- dans (II) ⁸ se transformant en (I)+ POCl_3

Le résultat le plus clair de ces essais est que la réaction ne consomme qu'une mole de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ par mole de (II) ce qui justifie l'écriture :



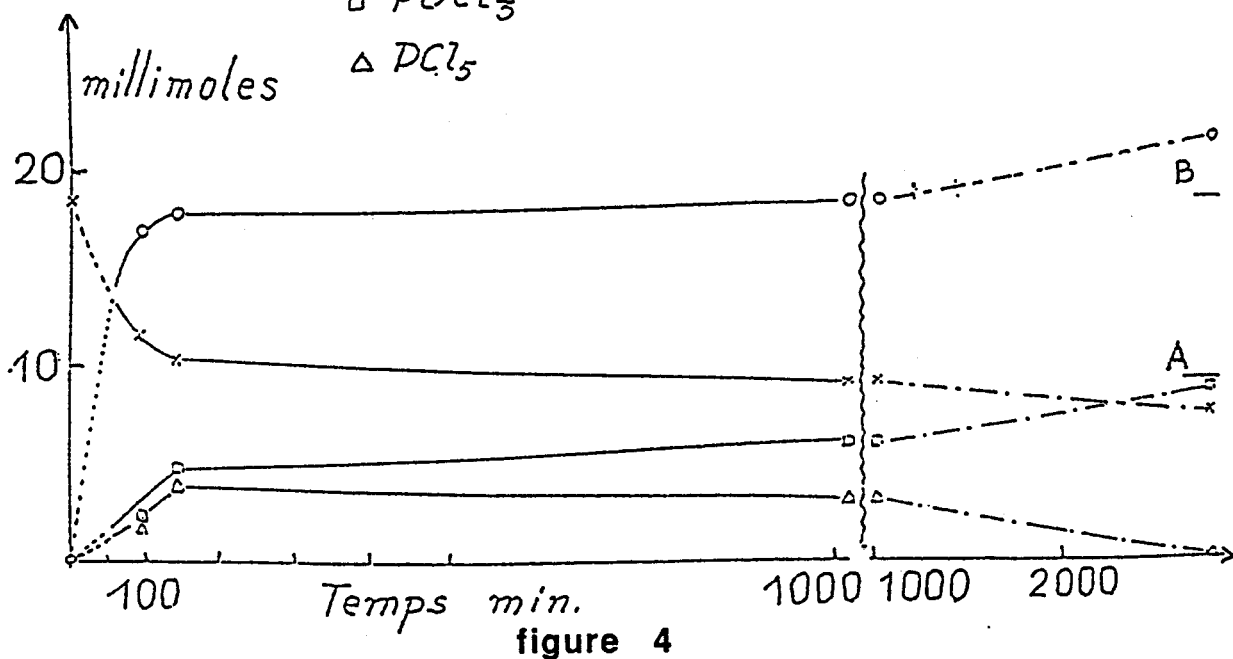
que confirme l'essai suivant :

2) Rapport molaire 2

Le spectre RMN ^{31}P comporte encore 7 signaux mais l'obtention d'une solution limpide permet d'évaluer la répartition des espèces par intégration des signaux connaissant la composition de départ.

La figure 4 montre l'évolution des espèces en fonction du temps pour un essai réalisé avec 9,35 millimoles de (II) et 18,70 millimoles de (III).

- $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ (IV)
- × $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (III)
- POCl_3
- △ PCl_5



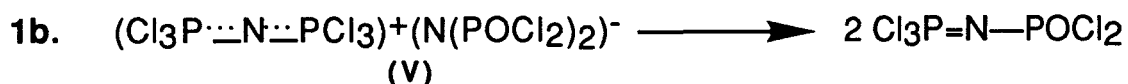
Après un temps de l'ordre de 1 Heure les teneurs en (IV) et (III) ont presque atteint leurs valeurs définitives alors que seule la moitié de (III) a été consommée. On voit d'autre part qu'après 17 heures (1020min) le total des moles $\text{PCl}_5 + \text{POCl}_3$ représente la moitié de celles de (IV), ce qui justifie (compte tenu de la remarque concernant l'hydrolyse) l'équation (2). Lorsque le temps de réaction se prolonge on constate une faible dérive (accentuée volontairement par un rétrécissement d'abscisse) des courbes représentant les variations de (III) et (IV) - Sur cette portion de figure, A et B représentent le nombre de moles théoriques de III et IV respectivement en faisant intervenir la réaction (2) seule. Cette dérive observée pour des temps plus longs est due à la réaction :



qui a lieu à 50°C ¹⁰ mais qui, en fait, intervient très faiblement à température ambiante.

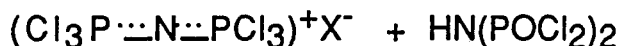
Il est logique de penser que (III) se forme ici encore en passant par : $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+ (\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$ (V) c'est à dire par (1b) bien que nous n'ayons pas réussi à mettre en évidence les signaux correspondants.

Par contre avec une solution plus concentrée de (III) il a été possible - en début d'essai - d'observer le signal à $\delta = +22$ ppm associé à un signal à $\delta = -6$ ppm disparaissant rapidement et simultanément pour faire place à ceux de (IV).



II) REACTION DE $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+\text{X}^-$ AVEC LE METHANOL.

Les concentrations et le mode opératoire sont les mêmes que pour la réaction :



A) X = Cl

Les essais sont faits avec un rapport molaire 1

Comme avec $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ on forme ici encore 2 couches liquides qui redonnent au cours du temps une phase unique.

Le premier spectre RMN ^{31}P de la phase dense enregistré quelques minutes après l'addition de la totalité de l'alcool présente 6 signaux (figure 5) soit :

-Deux doublets ($\delta = -0,1\text{ppm}$ et $\delta = -13,6\text{ppm}$ $J = 17,8\text{Hz}$) dus à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$
 $\text{P}\% = 60$.

-Deux singulets l'un à $\delta = +22,3\text{ppm}$ ($\text{P}\% = 20$) l'autre à $\delta = -18\text{ppm}$ ($\text{P}\% = 20$).

(Dans certains cas -avec des temps courts-ces deux signaux représentent la totalité du phosphore de la phase dense sur le premier enregistrement).

Nous avons donc ici aussi -et c'est la raison pour laquelle nous avons étudié en premier lieu la réaction (III)+(I)-formation de (V) $[(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+ (\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-]$.

Un spectre enregistré une dizaine d'heures plus tard (figure 6) ne comporte plus que les deux doublets de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\text{P}\% = 97,5$) et le signal de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ à $\delta = -2,2\text{ppm}$ ($\text{P}\% = 2,5$).

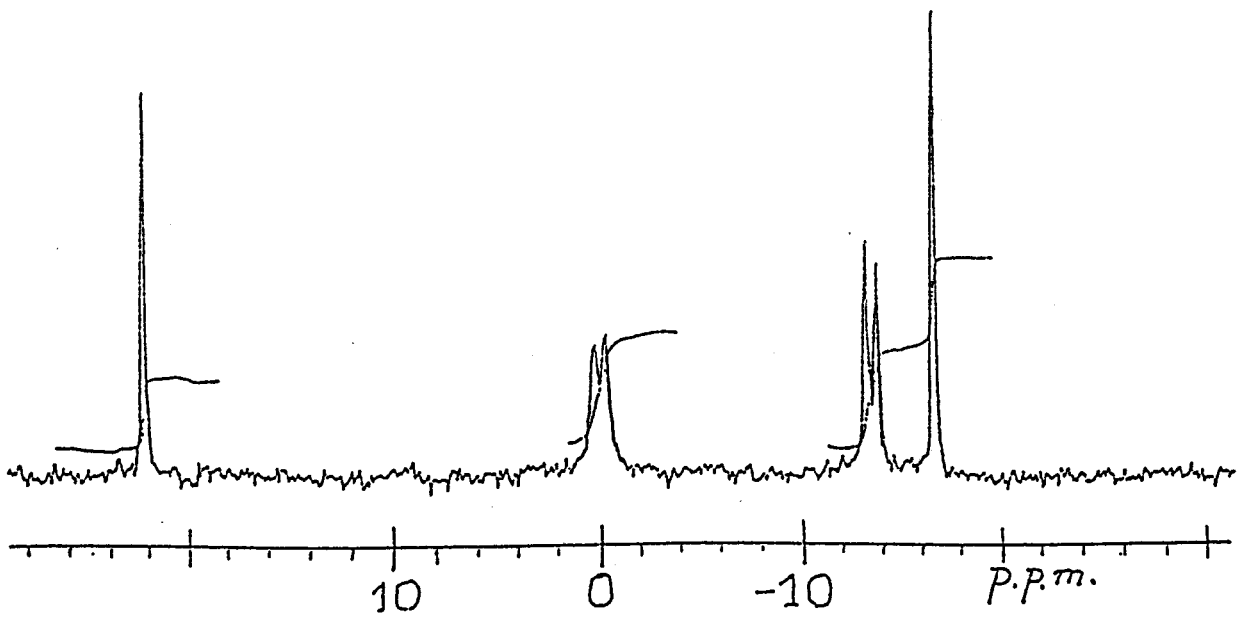


figure 5

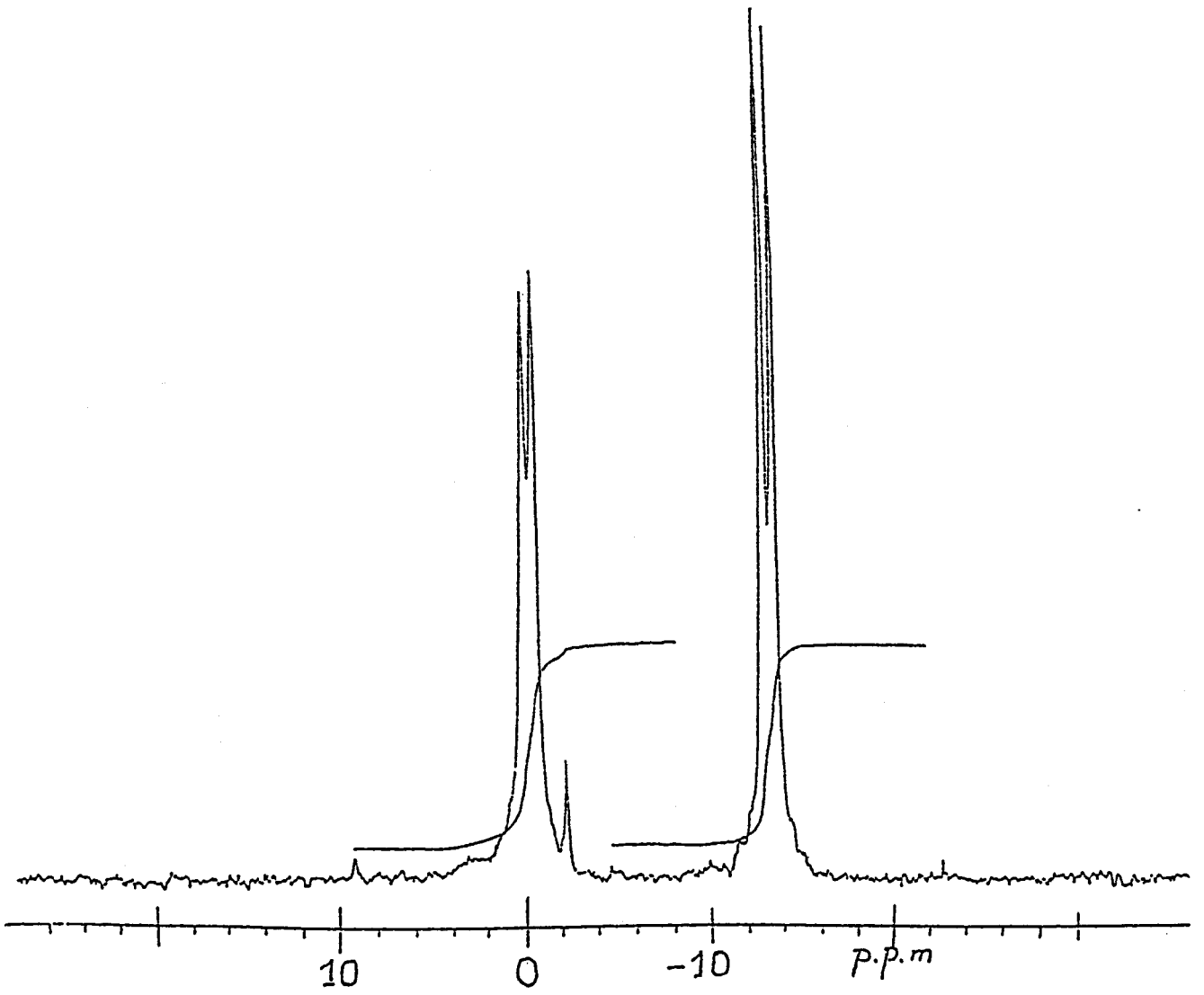


figure 6

Les résultats sont sensiblement les mêmes si le solvant est le nitrométhane à la différence près que le signal qui était à $\delta = -18$ ppm apparaît ici à $\delta = -13,7$ ppm . Ce signal disparaît en même temps que celui à $\delta = +22,3$ ppm au profit de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

Le premier spectre de la phase légère présente les mêmes signaux que celui de la phase dense mais le signal de l'anion se trouve à $\delta = -15$ ppm .Il disparaît en même temps que celui à $\delta = +22$ ppm.

Mais on observe en plus deux doublets l'un à $\delta = +2,9$ ppm donnant par couplage avec le proton un quadruplet, l'autre à $\delta = -11$ ppm ($J_{\text{PNP}} = 43\text{Hz}$)(figure7)-Nous les avons attribués à $(\text{CH}_3\text{O})\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\delta = +4,2$ ppm et $\delta = -11,6$ ppm $J_{\text{PNP}} = 42\text{Hz}$ ¹¹).

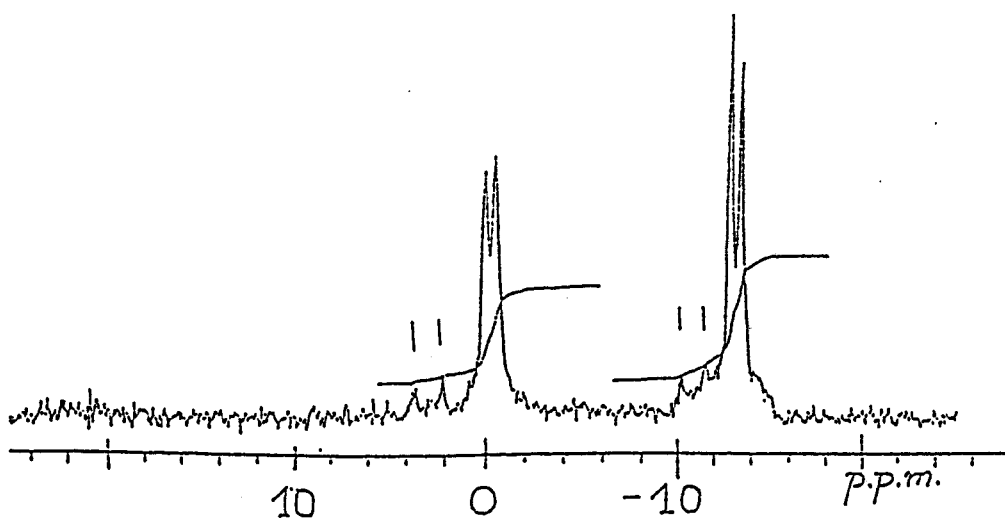


figure 7

Sur certains spectres , en particulier après un certain temps on distingue un signal très faible à $\delta=+9\text{ppm}$ dû au dérivé Nméthylé $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ résultat d'une transformation spontanée du dérivé O-méthylé ¹¹

Le pourcentage en atomes de phosphore correspondant aux dérivés monométhylés reste faible (<10 %) (IV) étant largement majoritaire .

De plus la phase légère est environ 10 fois moins concentrée que la phase dense Avec le méthanolate , lui aussi très peu soluble dans le dioxane la réaction a été réalisée en ajoutant une suspension très fine de l'alcoolate à(I). Si le résultat final est le même qu'avec l'alcool- 94 à 96% de phosphore sous forme $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ -le composé intermédiaire (V) n'a pas pu être observé.

B) X = PCl_6

Les essais ont été réalisés avec des rapports molaires $\text{MeOH}/(\text{II}) = 2$ et 3 Compte tenu de la quasi insolubilité de (II) dans le dioxane la reproductibilité quantitative d'un essai particulier est aléatoire mais les résultats suivants sont valables qualitativement .

1) Rapport molaire 2

Le spectre RMN ^{31}P comprend 12 signaux soit :

- Un singulet à $\delta=+9\text{ppm}$ se transformant par couplage avec le proton en un quadruplet avec $J_{\text{PNCH}}=14,1\text{Hz}$; on peut l'attribuer au dérivé N-méthylé $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\delta=8,9\text{ppm}$ $J_{\text{PNCH}}=13,9\text{Hz}$ ¹¹).
- Un singulet à $\delta=+6,8\text{ppm}$ donnant par couplage un quadruplet $J_{\text{PNCH}}=14\text{Hz}$. Par comparaison avec un produit pur nous l'avons attribué à $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2\text{OCH}_3$ ^{***}.

- Un singulet $\delta=+3\text{ppm}$ dû à POCl_3^{***} .
- Deux doublets l'un à $\delta=+2,8\text{ppm}$ interférant avec le signal précédent l'autre à $\delta=-11\text{ppm}$ ($J_{\text{PNP}}=44\text{Hz}$) -Nous les avons déjà attribués au dérivé O-méthylé de (IV).
- Deux doublets dus à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ majoritaire (figure 8).
- Un singulet à $\delta=- 2,5 \text{ ppm}$ $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$.
- Nous n' avons pu mettre en évidence ici l'espèce (V).

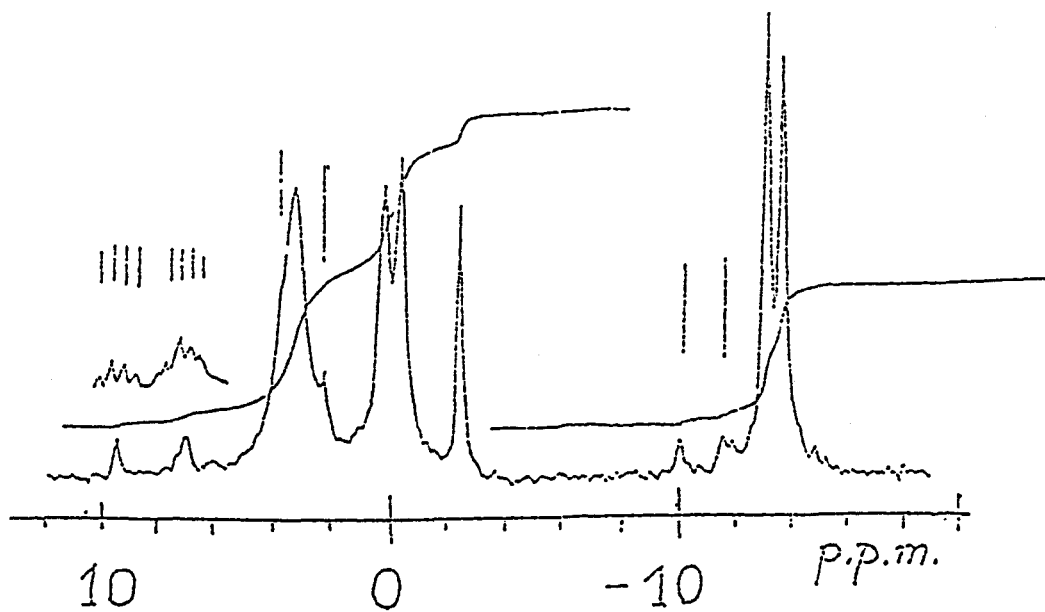
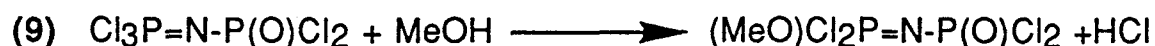


figure 8

Par contre dans le nitrométhane où (II) est plus soluble on observe , dès le premier spectre (enregistré une vingtaine de minutes après l'addition du méthanol),

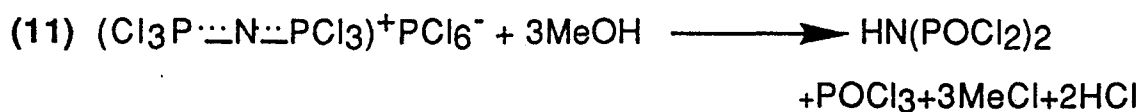
*** Ces deux signaux sont observés dans le produit de la réaction de CH_3OH avec PCl_5 .



Ces réactions interviennent assez peu si l'on ne dépasse pas la stoechiométrie de (7).

2) Rapport molaire 3

Les espèces identifiées sont les mêmes que ci dessus mais on note une forte augmentation de la teneur en $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$. Ainsi dans l'un de nos essais le pourcentage de phosphore correspondant avoisine 66%, celui de POCl_3 représentant le reste - A la limite on peut donc écrire :



III) REACTION DE $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+ \text{X}^-$ AVEC L'ETHANOL

A) X = Cl

En travaillant avec un rapport molaire 1 on observe encore la formation de 2 couches liquides .

Le premier spectre RMN ^{31}P de la phase dense comporte encore six signaux soit:

-Deux doublets dû à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

-Deux singulets l'un à $\delta = +22,2$ ppm , l'autre à $\delta = -17,9$ ppm ; attribués à (V)

$(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+ (\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$.

La teneur en phosphore correspondant à ces deux singulets peut atteindre des valeurs élevées : 92% dans le cas de la figure 9 .

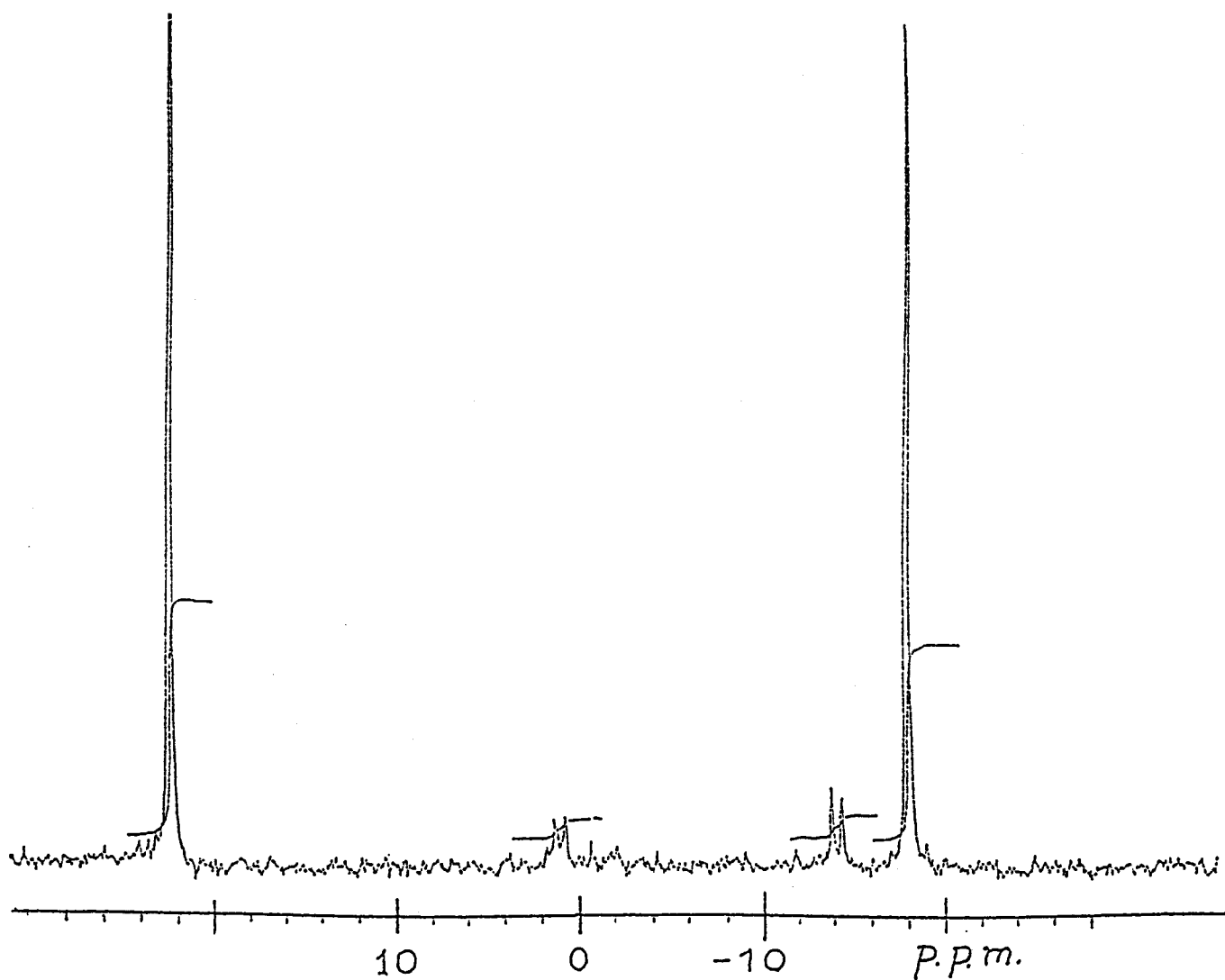


figure 9

Au cours du temps ce pourcentage diminue jusqu'à s'annuler au profit de celui de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

Si cette transformation est relativement lente dans le réacteur à 20°C et peut nécessiter plusieurs dizaines d'heures elle est beaucoup plus rapide dans un tube d'analyse restant dans le spectrographe RMN.

Le premier spectre de la phase légère présente les mêmes signaux que ceux de la phase dense mais il comporte en plus deux doublets faibles l'un à $\delta = -0,31$ ppm donnant par couplage avec le proton deux triplets avec $J = 9,7$ Hz l'autre à $\delta = -10,4$ ppm $J = 45$ Hz (figure 10).

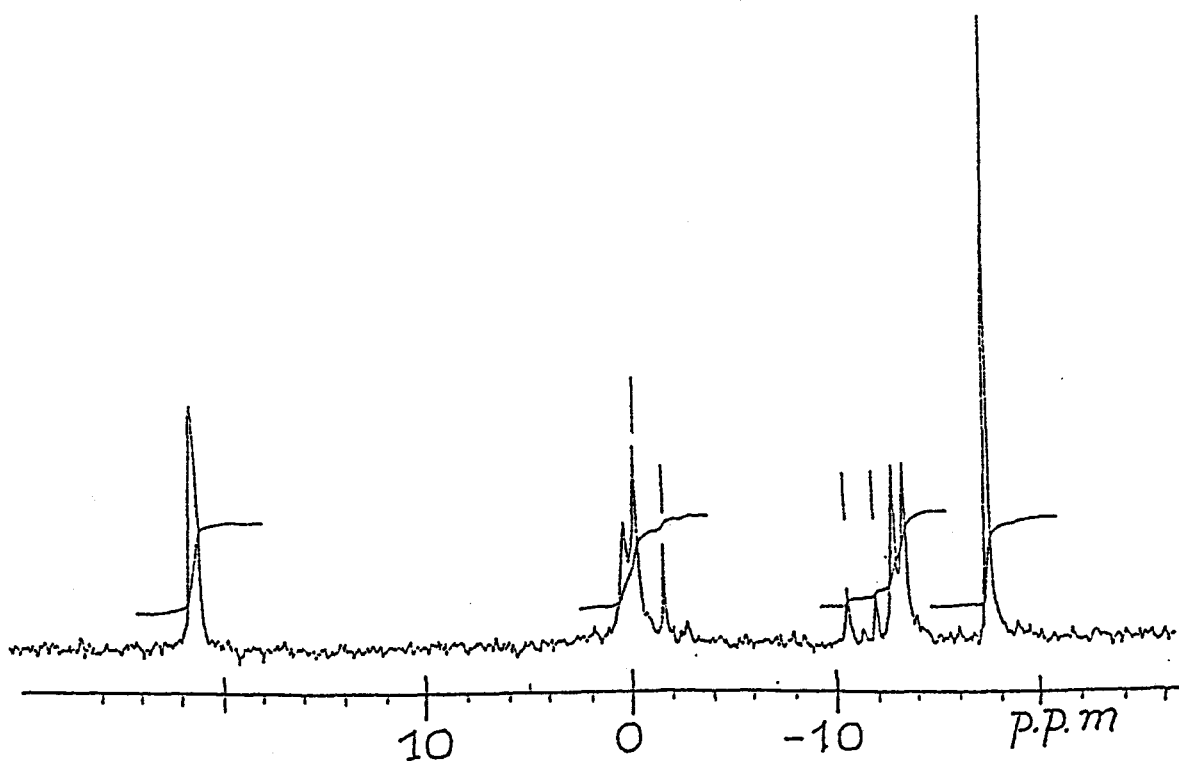


figure 10

Or pour le dérivé $(C_2H_5O)Cl_2P=N-P(O)Cl_2$ Riesel et al ¹³ donnent les valeurs $\delta = +1$ ppm et $\delta = -11$ ppm $J = 36-42$ Hz

Nous pensons donc pouvoir conclure à la présence de ce dérivé mono éthyli -II concerne dans cette phase moins de 10% du P total

Après quelques heures d'agitation il reste une seule phase dans laquelle on identifie $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (90-95%), $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ et $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ représentant le reste .

Le résultat final est le même si l'on utilise EtONa avec les mêmes restrictions que pour MeONa quant à l'étape intermédiaire.

B) X = PCl_6

Les essais ont été réalisés avec des rapports $\text{EtOH}/(\text{II}) = 2$ et 3 respectivement. Les résultats sont tout à fait comparables avec ceux obtenus pour le méthanol.

Pour un rapport = 2 les signaux observés sont les suivants :

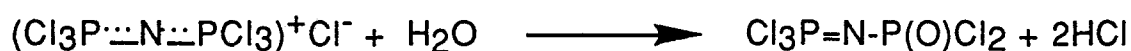
- un singulet très faible à $\delta = +8,34$ ppm attribué à $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{NEt}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.
- Un singulet à $\delta = 4,7$ ppm donnant par couplage avec le proton un multiplet $J = 12\text{Hz}$ dû à $\text{POCl}_2(\text{OEt})$.
- Un singulet à $\delta = +3,02$ ppm (POCl_3).
- Deux doublets à $\delta = -0,3$ ppm et $\delta = -11$ ppm respectivement $J = 43\text{Hz}$ que l'on peut attribuer à $(\text{EtO})\text{Cl}_2\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ¹³.
- Deux doublets dûs à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.
- un singulet faible à $\delta = -3$ ppm dû à $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$.

Les produits majoritaires sont ici encore (IV) et POCl_3 . Ils représentent 90% environ des atomes de phosphore -le nombre de moles de (IV) étant sensiblement le même que celui de POCl_3 .Lorsque le rapport $\text{EtOH}/(\text{II}) = 3$ $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ disparaît en totalité au profit de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ dont le nombre de moles est sensiblement égal à celui de POCl_3 -L'ensemble couvre 90% du phosphore total.

IV) REACTION DE $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+(\text{X})^-$ AVEC H_2O

A) $\text{X} = \text{Cl}$

On peut considérer formellement l'eau comme le plus simple des alcools. Par analogie on peut donc penser que l'eau réagira selon:



En vue de confirmer ce mode d'écriture nous avons utilisé le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{P}_2\text{NCl}_7 = 1$ en travaillant soit dans le nitrométhane soit dans le dioxane.

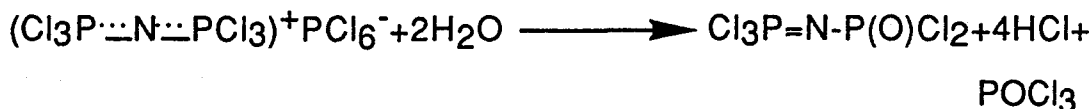
Dans ce dernier cas P_2NCl_7 en suspension disparaît au fur et à mesure et l'on aboutit à une solution limpide.

Le spectre RMN du ^{31}P de cette solution ne révèle que les deux doublets relatifs à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ qui constitue une étape dans l'hydrolyse de P_2NCl_7 et que l'on peut donc préparer par cette réaction.

En travaillant en dessous de la température ambiante et en faisant un prélèvement un peu avant l'addition de la quantité théorique totale d'eau on peut observer deux signaux faibles, l'un vers $\delta = -18$ ppm, l'autre vers $\delta = +11$ ppm. Si le premier est dû à $\text{N}(\text{POCl}_2)_2^-$ le deuxième semble pouvoir être attribué à un cation P_2NCl_6^+ plus ou moins modifié, peut-être par solvatation. Comme on se trouve en présence de P_2NCl_7 restant qui n'apparaît pas à $\delta = +21$ ppm le passage par les deux ions précurseurs $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$ nous paraît pouvoir être retenu.

B) $X = \text{PCl}_6$

Dans ce cas on peut penser que



De fait Helioui et al⁸ avaient observé que dans le nitrométhane et avec de l'eau vapeur ou liquide $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ constituait une étape de l'hydrolyse .

Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude dans notre cadre plus vaste et avec un objectif différent .

En effet la fabrication de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ précurseur des polychlorophosphazenes -à partir de $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$ se fait par action de SO_2 .

Il est évident que l'utilisation de l'eau dans cette transformation devrait diminuer le prix de revient du procédé. Mais des essais faits sans précautions spéciales ont montré que l'on formait souvent en plus de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (et de POCl_3) des quantités non négligeables -pour une méthode préparative - de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ qu'il est difficile voire impossible de séparer par la suite, les solvants de l'un dissolvant l'autre .Cela est du en partie au fait que l'hydrolyse affecte les deux ions séparément; avec des vitesses différentes ,ce que nous avons pu confirmer sans ambiguïté. Ainsi dès la fin de l'addition d'eau (1heure) tout le PCl_6^- est transformé en POCl_3 alors que quelques 8 % du phosphore total sont encore sous forme de $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+$ et qu'il en reste encore 2% après 8 heures.

L'une des conséquences de cet état de fait est que POCl_3 se formant plus vite que P_2NOCl_5 peut exister dans le solide de départ et fausse nécessairement le calcul de l'eau à ajouter si l'on ne se base que sur la pesée de l'échantillon de départ - En raison de l'extrême sensibilité à l'eau de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ce phénomène n'est pas du tout négligeable. Ainsi un échantillon conservé en vase clos , mais débouché plusieurs fois pour prélèvement , contient de l'ordre de 5% du phosphore sous forme POCl_3 -

Compte tenu de ces remarques ,en faisant l'essai soit dans le nitrométhane, soit dans le dioxane la solution finale ne contient que POCl_3 et P_2NOC_2 dans un rapport conforme à l'équation théorique ainsi que le montre le spectre la figure 11.

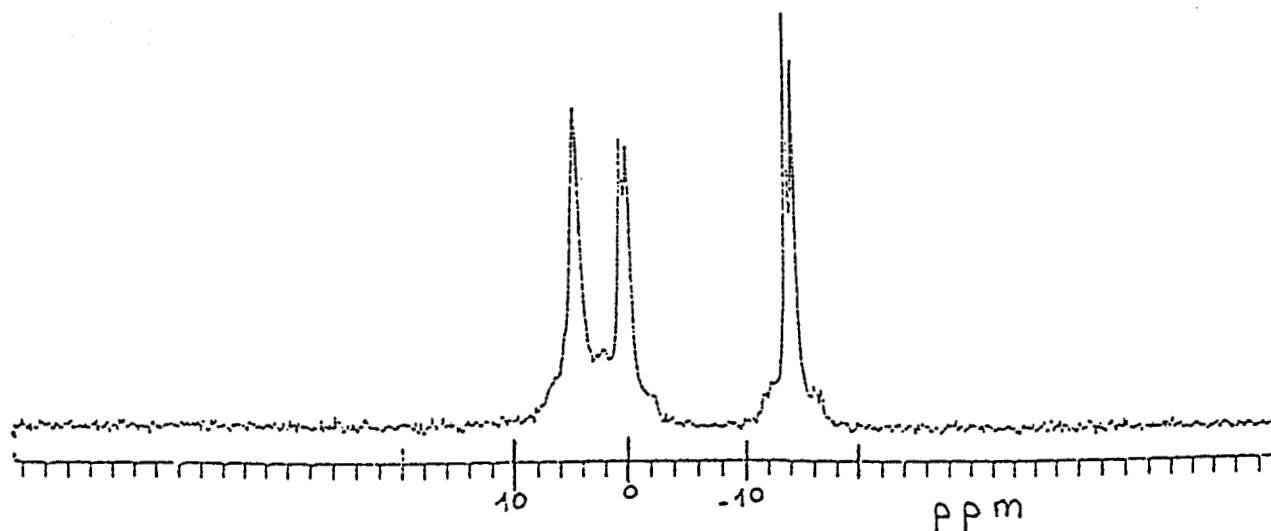
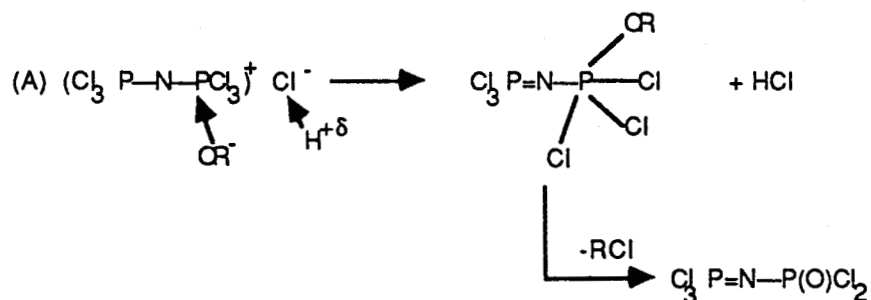


figure 11

V/ - DISCUSSION

La formation de l'espèce (V) $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+(\text{N}(\text{POCl}_2)_2)^-$ quand on fait réagir $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+\text{X}^-$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{PCl}_6$) avec ROH suggère celle transitoire de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$.

On peut imaginer une première étape :



V I / DONNEES EXPERIMENTALES

(II) est obtenu par réaction de NH_4Cl sur PCl_5 suivant Becke-Goehring et al^{15,16,17} (I) est préparé à partir de (II) et P_2S_5 ¹⁸ suivi d'un passage de chlore¹⁶.

Ces préparations sont décrites en annexe .

Le méthanol et l'ethanol sont des produits CARLO ERBA, qualité .RPE. Ils sont utilisés après distillation simple et séchage sur tamis moléculaire 3Å.

Il en est de même du dioxane ,qui est conservé sur tamis moléculaire 4Å .

$\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ est obtenu par action de l'eau sur P_2NOCl_5 .

En effet, contrairement aux assertions de Becke Goehring et al¹⁹ Heubel et collaborateurs⁵ ont montré qu'en ajoutant une mole d'eau liquide à une mole de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dissoute dans le nitrométhane on formait quantitativement $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$.On pouvait donc l'obtenir pur par élimination du solvant sous pression réduite .En fait grâce à sa faible solubilité dans CH_3NO_2 il est facile de l'obtenir pur, cristallisé par simple filtration.

Un exemple de préparation est donné ci-après :

A une solution de 56,6 g (0,21 mole) de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ dans 92 g de nitrométhane maintenu par un courant d'azote sec sur la pastille frittée du réacteur R (figure 12) on ajoute goutte à goutte 3,4 g d'eau liquide (0,19 mole) sous agitation magnétique à température ordinaire .On règle l'écoulement de façon à éviter tout échauffement et emballement de la réaction (2 à 3 heures) .La solution se trouble et en arrêtant l'agitation on observe la formation de deux couches liquides.

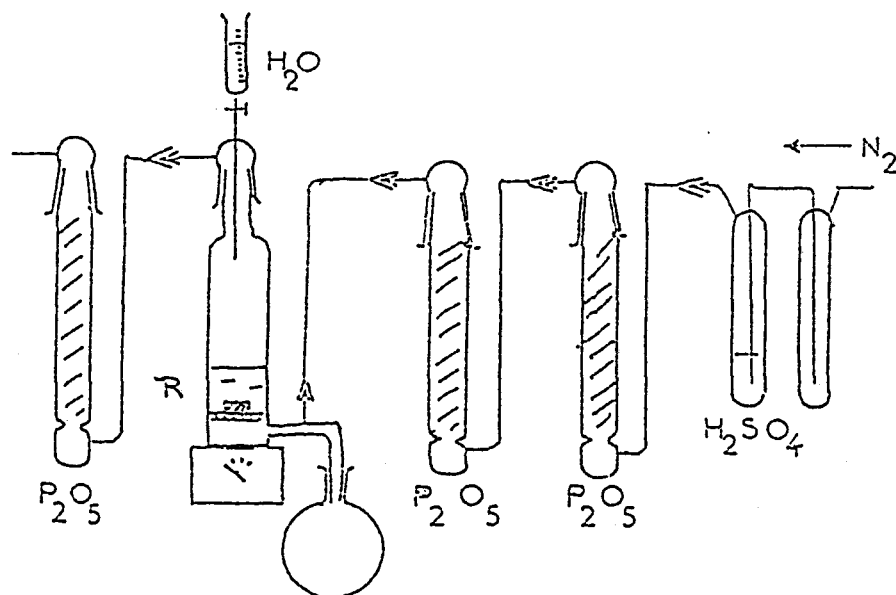


figure 12

On laisse la suspension sous brassage d'azote pendant au moins 15 heures $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ cristallise.

Il suffit alors d' inverser le courant d'azote pour provoquer la filtration. Le solide est lavé 4 fois avec 20 ml de nitrométhane puis séché sous courant d'azote. On recueille 24,4 g de cristaux (51,5% de la théorie).

L'analyse donne les résultats suivants :

P% théor 24,7 trouvé 25 ; N % théor 5,86 trouvé 5,7 ; Cl% théor 56,6 trouvé 56,9

Le spectre RMN ^{31}P ne comporte qu'un singulet à $\delta = 0,25$ ppm (C_6H_6) celui de ^1H un singulet à $\delta = 13,3$ ppm (CCl_4).

Le spectre IR est superposable à celui d'un produit obtenu selon les indications de Riesel. Le filtrat contient $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ ce dernier continue de cristalliser lentement ce qui suppose que le rendement peut être amélioré. A l'inverse on peut opérer plus rapidement mais au détriment du rendement. Ainsi en ajoutant 3 g

H₂O (0,167 mole) à 51g (0,18 g mole) de P₂NOCl₅ en deux fois (durée 5 minutes)
l'échauffement est important et , si le produit obtenu est pur le rendement par contre
n'est que de 20%.

BIBLIOGRAPHIE du chapitre I.

1. R. DE JAEGER , M. HELIOUI et E. PUSKARIC , Brevet n°792437 (1979) et
M. HELIOUI, R. DE JAEGER, E. PUSKARIC, J. HEUBEL. Makromol. Chem. 183, 1137 (1982)
2. L. RIESEL, PÄTZMANN, BARTICH, Z. anorg. allg. Chem., 404, 219 (1974)
3. T. ABOU CHAKRA, R. DE JAEGER, J. HEUBEL, Z. anorg. allg. Chem., 501, 191 (1983)
4. A. LACHERAI, Commun pers .
5. R. DE JAEGER, J. BELKY, T. ABOU CHAKRA, J. HEUBEL Rev .chim. miné., 20, 463
(1983)
6. J. BELKY, THESE 3° CYCLE, LILLE, JUIN 1983.
7. A. MAZZAH, H. J. GOSINK, J. LIBERMANN, H. W. ROESKY, Chem. Ber., 124, 753 (1991).
8. M. HELIOUI, T. ABOU CHAKRA, R. DE JAEGER, J. HEUBEL Rev. chim. miné., 20, 45 (1983)
9. L. RIESEL, P. FUTZNER, E. HERRMANN, Z. Chem. (23) 9, 344 (1983).
10. L. RIESEL, M. MAUK, E. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chem., 405, 109 (1974)
11. L. RIESEL, M. WILLFARTH, W. GROSSE, A. A. KINDSCHEROWSKI, A. A. KHODAK
V. A. GILYAROV, M. I. KABATCHNIK, Z. anorg. allg. Chem., 435, 61 (1977)
12. L. RIESEL, A. PFÜTZNER, Z. Chem., 20, 98 (1980)
13. L. RIESEL, A. PFUTZNER, E. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chem., 511, 33 (1984)
14. I. LINDQVIST, C. I. BRANDEN Acta Cryst., 12, 142 (1959)
15. M. BECKE- GOEHRING, W. LEHR, Chem .Ber., 94, 1591 (1961)
16. M. BECKE- GOEHRING, W. LEHR, Z. anorg. allg. Chem., 325, 287 (1963)
17. M. BECKE- GOEHRING, W. GEHRMAN, W. GOETZE, Z. anorg. allg. Chem., 326, 127
(1963)
18. A. A. KHODAK, V. A. GILYAROV, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 4, 924 (1979) D'apres
CA 91, 32092b (1979)
19. W. HAUBOLD, M. BECKE GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem., 352, 113 (1967)

Chapitre II

REACTIONS DE $(Cl_3P \cdots N \cdots PCl_3)^+ Cl^-$

ET $(Cl_3 P \cdots N \cdots PCl_3)^+ PCl_6^-$ AVEC

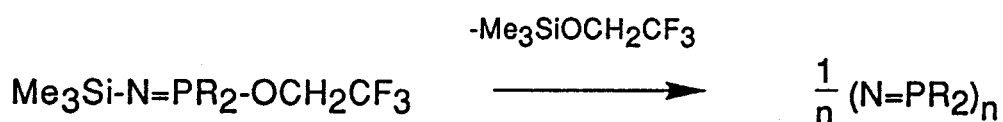
L'HEXAMETHYLDISILAZANE

SYNTHESE D'OLIGOMERES ET DE POLYMERES.

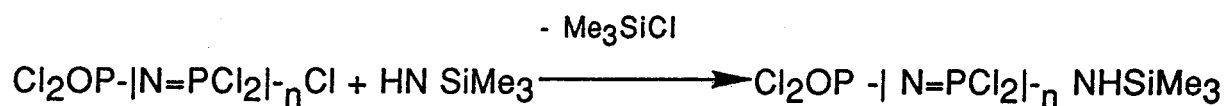
Les phosphazènes porteurs de groupements $-\text{SiMe}_3$ sont des composés particulièrement intéressants - L'élimination facile de Me_3SiCl ou Me_3SiOR par réaction avec des terminaisons Cl ou OR en font d'excellents précurseurs de phosphazènes oligomères ou polymères tant cycliques que linéaires. Trois exemples sont particulièrement significatifs. Ainsi :

* Les monophosphazènes porteurs simultanément d'un groupement $\text{Me}_3\text{Si}-$ et d'un groupement $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ soit $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PR}_2-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ préparés par Neilson et al ¹ sont à l'origine de toute une série de polyphosphazènes $-(\text{N}=\text{PR}_2)_n-$ porteurs de liaisons phosphore-carbone thermiquement plus stables, que les polymères porteurs de liaisons P-O, P-S ou P-N.

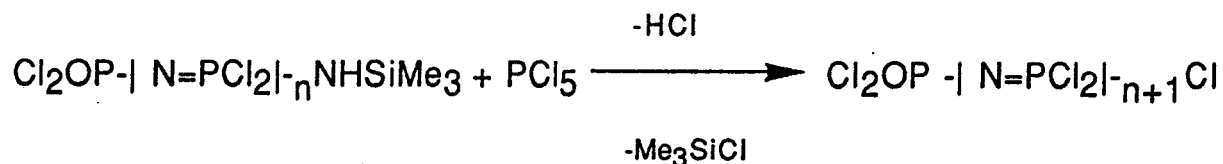
Leur synthèse peut s'écrire :



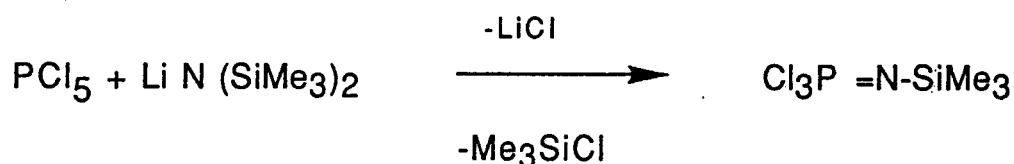
- Les phosphorylphosphazènes de type $\text{Cl}_2\text{OP}-|\text{N}=\text{PCl}_2|_n-\text{NHSiMe}_3$ synthétisés par Riesel et al ² selon :



conduisent par action de PCl_5 à un allongement pas à pas de la chaîne phosphazénique:



- Enfin le monophosphazène $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ obtenu par Niecke³ suivant :



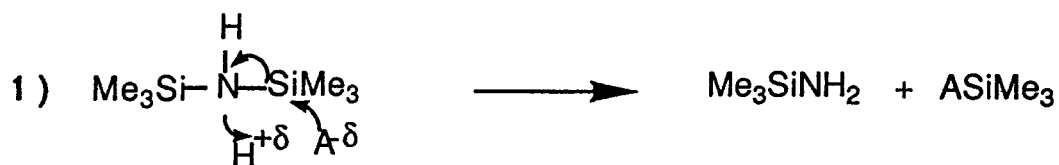
peut conduire par polycondensation avec élimination de Me_3SiCl à des polydichlorophosphazènes.

Dans ces exemples l'hexaméthylidisilazane ou son sel de Lithium apparaissent comme des réactifs clés.

Plus généralement encore ils conduisent à la synthèse de nombreux composés à liaisons P-N-Si ou P-O-Si.

Les deux tableaux suivant en donnent un résumé en ce qui concerne le phosphore pentavalent: tableaux A et B .

A l'ensemble de ces réactions, on peut faire correspondre trois schémas fondamentaux soit:



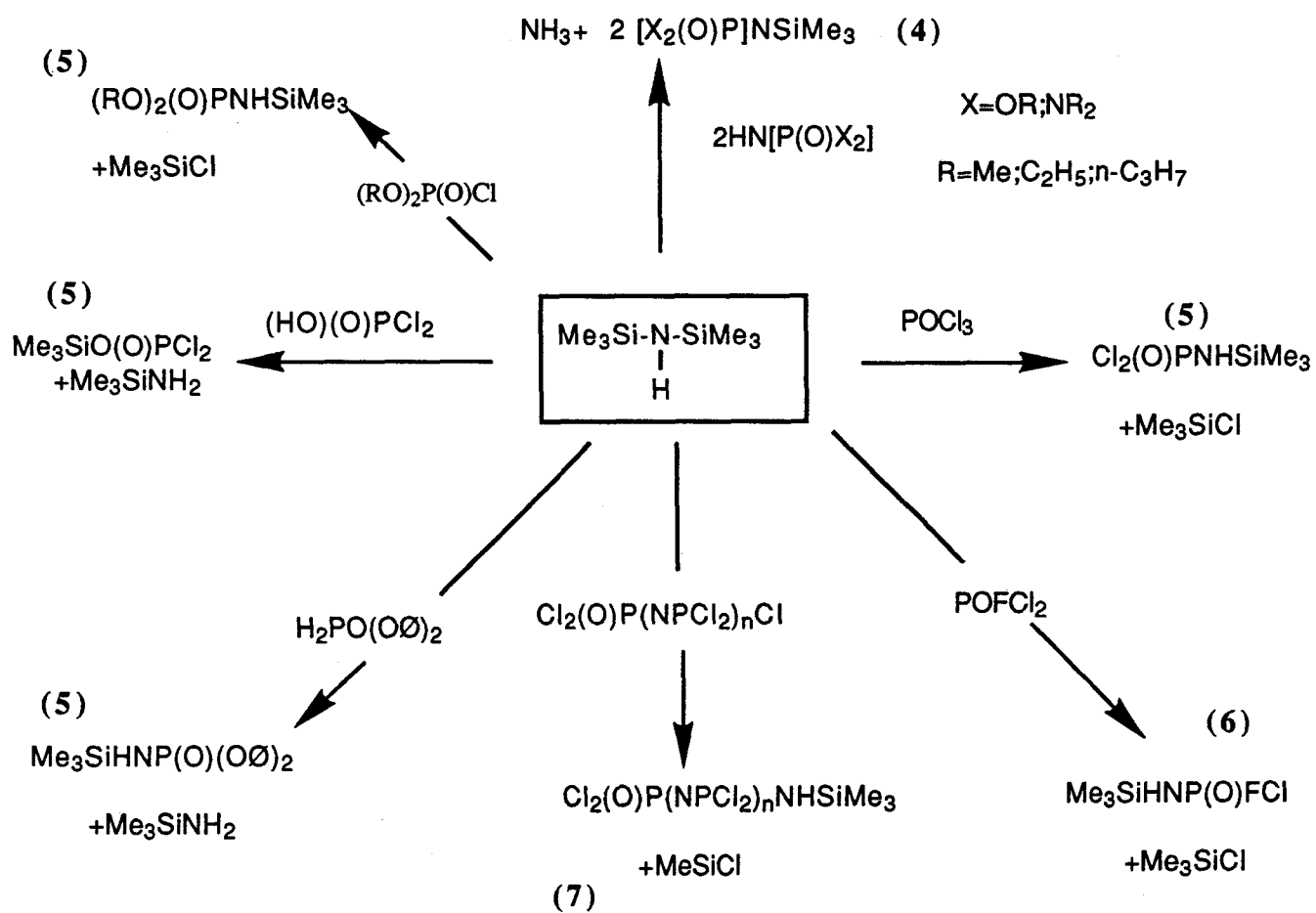


Tableau A : Réactivité de $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$

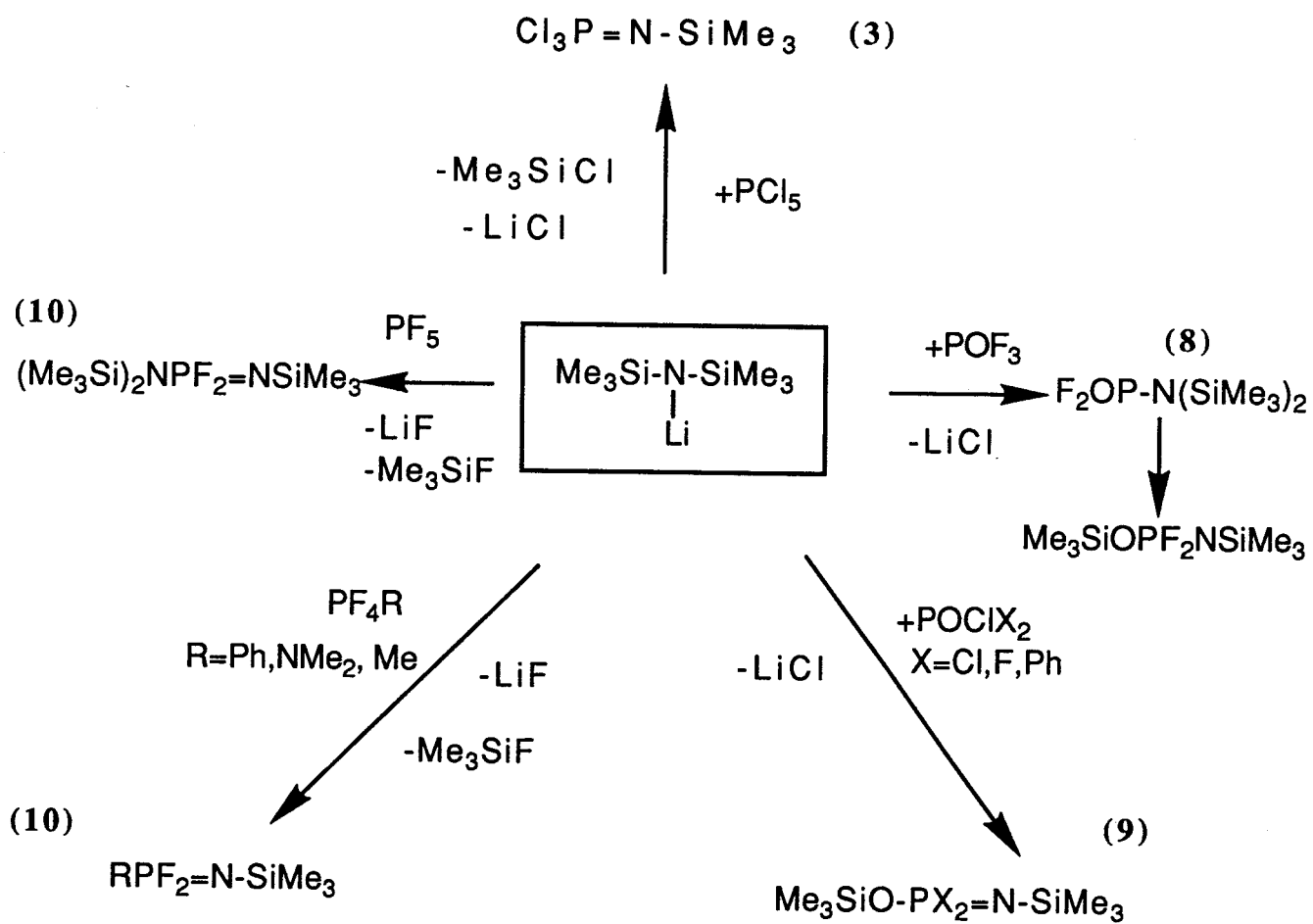
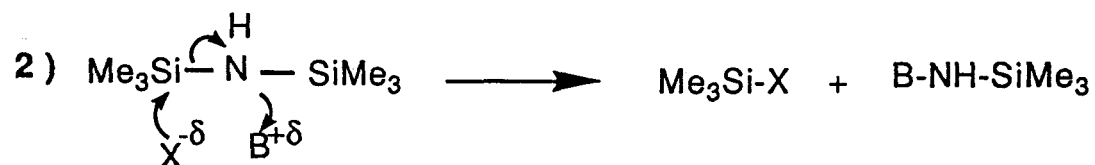


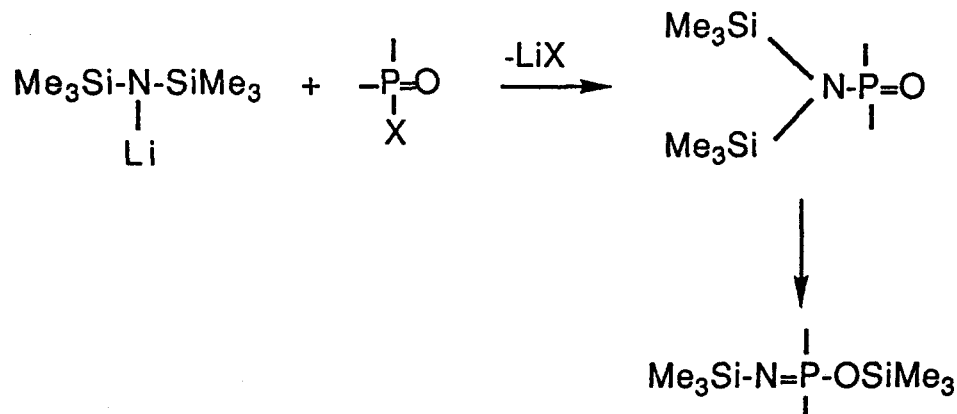
Tableau B : Réactivité de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

avec les donneurs de doublets [ex (OH)(O)PCl₂, H₂NP(O)(OØ)₂].



avec les accepteurs de doublets [ex POCl₃, POFCl₂, Cl₂OP - | N=PCl₂|-_nCl] .

3) Pour le sel de Lithium les réactions avec les composés phosphorylés F₃P(O), ClX₂P(O) (X= Cl, F, Ø) peuvent s'expliquer par une addition du groupement bis(trimethylsilyl) sur l'atome de phosphore, suivie de la migration d'un motif SiMe₃ de l'azote sur l'oxygène⁹.



(rien n'empêche d'appliquer ce mécanisme au cas précédent à la différence près que HCl formé réagit pour donner ensuite Me₃SiNH-P(O)Cl₂.

Dans le cas de PF₅ la réaction se déroule différemment . Elle ne conduit pas comme pour PCl₅ et PF₄R à des composés ne comportant qu'un seul groupement SiMe₃ tels Cl₃P=N-SiMe₃ mais à (Me₃Si)₂N-PF₂=N-SiMe₃.

Par analogie avec la méthode proposée par Riesel² pour allonger la chaîne d'un phosphazène:

Helioui¹³, avait fait réagir $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ sur $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+ \text{PCl}_6^-$ et constaté qu'il était possible, suivant le même principe, d'allonger la chaîne cationique grâce à la présence potentielle de PCl_5 dans l'anion PCl_6^- . Mais il avait constaté en plus que l'on formait des oligomères cycliques avec un assez bon rendement et des polymères linéaires

Il nous a paru utile -tout en vérifiant les conclusions d'Helioui- de revoir la question sous un angle quantitatif en examinant la répartition du phosphore dans les différentes espèces et plus généralement en y incluant les réactions de $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3)^+ \text{Cl}^-$.

Ces dernières ont contribué à affiner les mécanismes proposés alors.

Par ailleurs il est possible d'obtenir des oligomères cycliques uniquement de rang pair et en choisissant convenablement le solvant, d'obtenir quantitativement les oligomères cycliques seuls.

Les réactions ont été faites à la fois à des températures élevées (reflux des solvants) et basses (-8°C) pour cerner l'influence de la température, mais aussi en variant le rapport des réactifs.

Si la plupart des essais ont été faits dans le n Heptane, solvant des oligomères $(\text{NPCl}_2)_n$ cycliques nous avons aussi utilisé à des fins de comparaison le benzène.

De plus nous avons essayé de séparer quantitativement les oligomères cycliques (solubles dans le nHeptane), les polymères linéaires (solubles dans CCl_4) et les oligomères de type ionique (solubles dans CH_3NO_2) pour comparer l'importance des différentes espèces en fonction du choix des paramètres.

**I- Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$
avec l'hexaméthylidisilazane dans le n Heptane à reflux.***

Une solution d'hexaméthylidisilazane (HMDS) dans le n Heptane est introduite goutte à goutte dans le réacteur (voir figure 1' du chapitre I) contenant une suspension de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ ($\text{P}_3\text{NCl}_{12}$) dans le même solvant et brassée par une agitation magnétique. On utilise des rapports HMDS/ $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ respectivement égaux à 1 et 2.

La durée de l'écoulement est de 1 heure, la température est celle du reflux. Puis on laisse le mixte à cette température pendant 24 heures. Après refroidissement à la température ambiante , on sépare quantitativement la solution, Après l'avoir analysée par RMN ^{31}P on évapore le solvant sous (1 torr) et pèse le résidu .

Le reste qui est généralement pâteux est extait par CCl_4 solvant des polymères linéaires, analysé par RMN ^{31}P , séparé du solvant et pesé.

Lorsque les deux opérations précédentes laissent un résidu ou le dissout dans CH_3NO_2 et après analyse par RMN ^{31}P , et élimination du solvant sous 1 torr on évalue la masse .

*

Pour faciliter la compréhension du chapitre II ,les résultats apparaissant sur les tableaux Ia.b.c.d , II a.b , III a.b et IV ont été résumés et regroupés en fin du chapitre page 68.

L'identification des espèces, l'interprétation des signaux RMN et la pesée permettent de connaître avec une assez grande précision la répartition des espèces. Pour l'attribution des pics nous avons utilisé les données de Lund et al (1962)¹¹, Moran (1968)¹² et de Helioui¹³.

A) Rapport molaire: HMDS / P_3NCl_{12} = 1.

Le spectre de la phase soluble dans le n Heptane est représenté sur la figure 1a . La répartition en nombre de moles est donnée dans le **Tableau la** , colonne 3 par rapport aux conditions de départ et colonne 6 rapportée à 100 millimoles de P_3NCl_{12} .

Les pics correspondant à $(NPCl_2)_n$ avec $n > 6$ ne pouvant être séparés, ont été attribués arbitrairement à $(NPCl_2)_8$.

Le résidu, insoluble dans le n-Heptane, traité par CCl_4 donne (pour la fraction soluble) le spectre de la figure 1b ne comportant qu'un singulet à $\delta = -18,2$ ppm que nous attribuons au polymère linéaire $(NPCl_2)_n$.

Une partie du précipité restant est dissoute dans le nitrométhane.

Le spectre de la solution correspondante est constitué de 2 singulets majoritaires, l'un à $\delta = 22,4$ ppm ($P_2NCl_6^+$) l'autre à $\delta = -298$ ppm (PCl_6^-) et de deux multiplets entre $\delta = 16,10$ ppm et $\delta = -9, -17$ ppm (Fig. 1c).

Une autre partie est traitée par le benzène (dans lequel P_3NCl_{12} est insoluble).

La RMN ^{31}P de la solution permet d'identifier parmi les multiplets dus à $(Cl_3P \cdots (NPCl_2)_x \cdots NPCl_3)^+$ les termes où $x=1$ et $x=2$ en se basant sur les données de Moran¹² confirmées dans ce travail et le signal à $\delta = -298$ ppm de PCl_6^- (Fig. 1d).

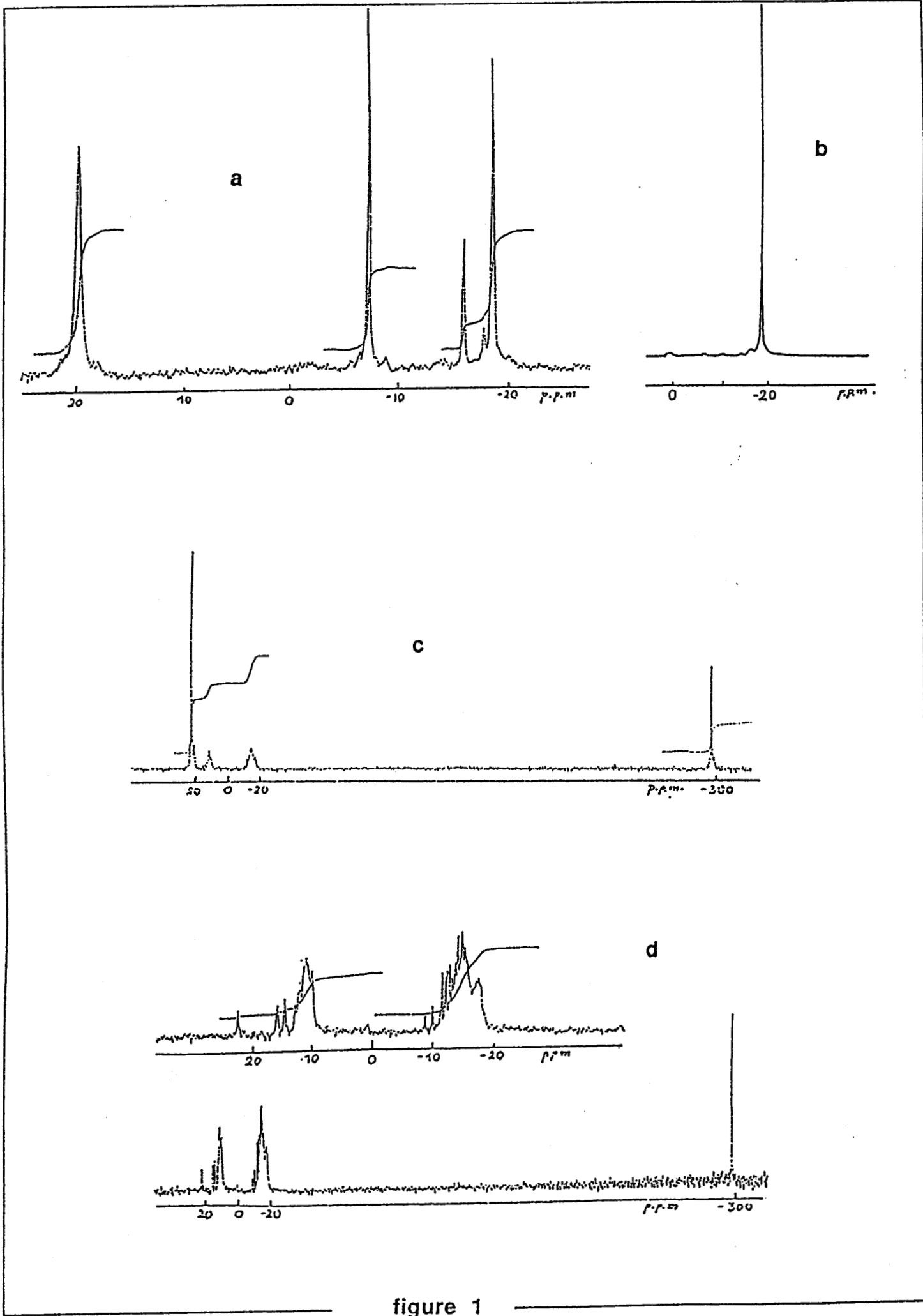


figure 1

En effet dans la littérature on trouve les données suivantes ¹².

$(Cl_3 P \cdots (NPCl_2)_x \cdots NPCl_3)^+$		δ ppm
$x = 1$	+14,4 doublet	-9,8 triplet
$x = 2$	+12,2 quartet	-12,3 quartet
$x = 3$	+11,5 multiplet	-13 quintet

Nous avons pu confirmer ces données pour $x = 1$ et $x = 2$. L'évaluation du nombre de phosphores dûs à PCl_6^- et du nombre de phosphores des 2 massifs (cations) nous a permis de calculer une valeur moyenne de x ($x = 1,52$)

Données initiales									
I 20,96 mmoles (P_3NCl_{12}) (phosphore =62,88 mmoles)						R=II/I \approx 1			
II 20,61 mmoles (HMDS)									
Phase soluble dans le n-heptane .Cycles masse = 1,6 g						Phase soluble dans CCl_4 polymères m= 2,5 g		Phase soluble dans CH_3NO_2 m=5,43 g	
δ ppm	$(NPCl_2)_n$	mol 10^3	P. 10^3	masse eng	mol pour 100 de l	δ en ppm	P 10^3	mol x 10^3	Produits correspondants
20,01	n=3	1,97	5,90	0,68	9,3	-18,41	21,55	7,39	P_3NCl_{12}
-7,24	n=4	0,97	3,90	0,45	4,6			2,08	Oligomères ioniques
-17,98	n=5	0,08	0,43	0,05	0,4				
-16,14	n=6	0,22	1,30	0,15	1,0				
-18,71	n=8	0,31	2,48	0,28	1,5				

Tableau Ia

B) Rapport molaire HMDS/ P_3NCl_{12} =2 .

La phase soluble dans le n Heptane qui contient les mêmes espèces que précédemment est nettement plus importante ici sans que la proportion relative des oligomères individuels soit sensiblement différente.

La fraction insoluble dans le n Heptane est entièrement soluble dans le tétrachlorure de carbone . Le spectre RMN ^{31}P ne présente qu'un singulet à $\delta=-18,3$ ppm et correspond au polymère linéaire $(NPCI_2)_n$.

Données initiales							
I 59,85mmoles (P_3NCl_{12}) (phosphore =179,55mmoles)						R=II/I = 2	
II 120,05 mmoles (HMDS)							
Phase soluble dans le n-heptane Cycles masse = 11,4 g						Phase soluble dans CCl_4 Polymères m = 11,1g	
δ ppm	$(NPCI_2)_n$	mol 10^3	P. 10^3	masse en g	mol pour 100 de I	δ en ppm	P 10^3
20,00	n=3	13,8	41,5	4,81	23,1	-18,36	95,7
-7,02	n=4	4,70	18,9	2,19	7,9		
-17,83	n=5	0,80	4,1	0,47	1,4		
-15,92	n=6	1,67	10,0	1,16	2,8		
-18,47	n=8	2,97	23,7	2,76	4,9		

Tableau Ib

II- Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ avec l'hexaméthylsilazane à -8°C .

Les essais ont été conduits à -8°C à l'aide d'une circulation de fluide refroidi par un cryostat.

Pour le reste, le mode opératoire est le même que celui décrit en I, sinon que la durée de l'écoulement de HMDS est de 1h30 au lieu d'une heure.

On peut ici observer nettement le dégagement gazeux. Après 24 heures d'agitation, puis retour à la température ambiante on sépare la partie soluble dans le n Heptane, on la recueille quantitativement et on la traite par solvants la fraction insoluble.

Les résultats figurent dans le tableau (Ic) pour un rapport $\text{HMDS}/\text{P}_3\text{NCl}_{12} = 1$.

Données initiales									
I 63,41 mmoles ($\text{P}_3\text{NCl}_{12}$) (phosphore = 190,23 mmoles)						R=II/I ≈ 1			
II 63 mmoles (HMDS)									
Phase soluble dans le n-heptane Cycles masse = 3,2 g						Phase soluble dans CCl_4 Polymères m=5,6 g		Phase soluble dans CH_3NO_2 m=22,5 g	
δ ppm	$(\text{NPCI}_2)_n$	mol 10^3	P. 10^3	masse en g	mol pour 100 de l	δ en ppm	P 10^3	δ en ppm	P 10^3
19,9	n=3	2,53	7,6	0,88	4,00	-18,3	48,3	$\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ +22 et -298 HN_4Cl des traces	126,6
-7,13	n=4	2,13	8,5	0,99	3,34				
-17,89	n=5	0,34	1,7	0,20	0,53				
-16,00	n=6	0,6	3,6	0,41	0,94				
-18,68	n=8	0,77	6,18	0,71	1,21				

Tableau Ic

On voit que la proportion d'oligomères cycliques et de polymères linéaires décroît par rapport à l'essai à reflux, alors que le pourcentage de phosphore sous forme P_3NCl_{12} est plus important. D'autre part on n'observe pas ici d'oligomères ioniques, dont la cinétique de formation est probablement trop lente à basse température. On peut faire la même remarque lorsque R est égal à 2 (Tableau I d).

Données initiales									
I 76,92mmoles (P_3NCl_{12}) (phosphore =230,76 mmoles) $R=II/I \approx 2$									
II 152,7 mmoles (HMDS)									
Phase soluble dans le n-heptane Cycles masse = 8,4 g						Phase soluble dans CCl_4 Polymères m= 7,5 g		Phase soluble dans CH_3NO_2 m=10 g	
δ ppm	$(NCl_2)_n$	mol 10^3	P. 10^3	masse en g	mol pour 100 de l	δ en ppm	P 10^3	δ en ppm	P 10^3
20,15	n=3	5,93	17,8	2,06	7,7	-18,04	64,65	P_3NCl_{12}	56,3
-7,09	n=4	4,96	19,8	2,30	6,4				
-17,92	n=5	0,96	4,8	0,56	1,24				
-16,04	n=6	1,8	10,9	1,27	2,4				
-18,68	n=8	2,38	19,0	2,21	3,0				
								+22,2	
								-298	

Tableau Id

Les spectres correspondants, sont les mêmes dans les deux cas, aux intensités près.

Nous avons rassemblé à des fins de comparaison, sur la figure 2 les résultats des § I et II concernant les oligomères cycliques en rapportant les nombres de moles de chaque espèce à 100 moles de P_3NCl_{12} de départ.

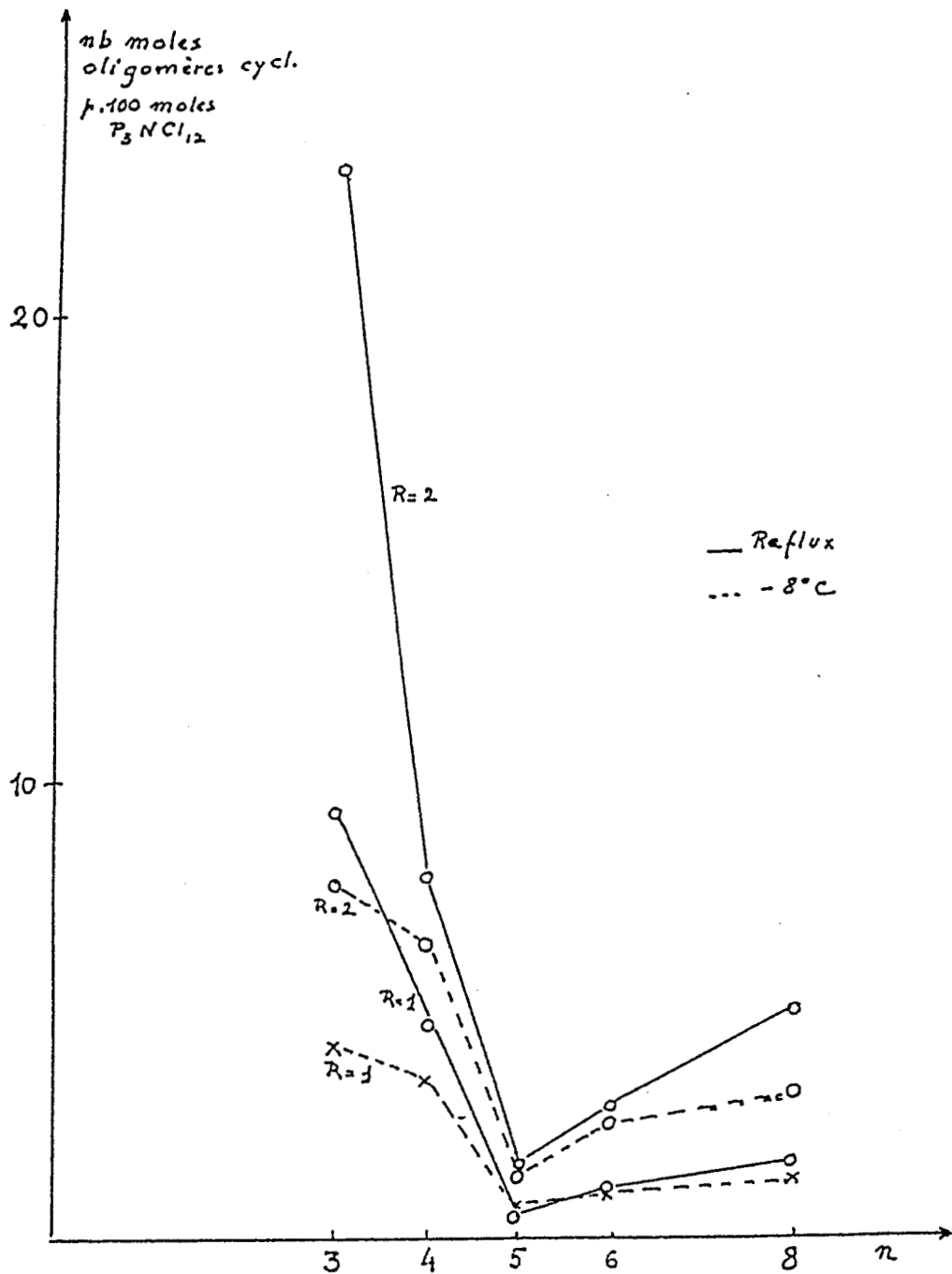


figure 2

On voit apparaître un minimum très net pour l'oligomère cyclique à cinq chaînons - alors que le trimère cyclique est le plus important dans tous les cas.

III- Réaction de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$

avec l'hexaméthylidisilazane dans le benzène à reflux.

Afin de mettre en évidence un effet de solvant nous avons fait quelques essais dans le benzène à reflux en nous intéressant plus particulièrement aux oligomères cycliques, leur formation étant favorisée par ce solvant.

les résultats figurent dans le tableau IIa et IIb.

Données initiales								
I 21,95 mmoles ($\text{P}_3\text{NCl}_{12}$) (phosphore =65,9 mmoles)						R=II/I \approx 1		
II 22,1 mmoles (HMDS)								
Phase soluble dans le n-heptane Cycles masse = 3 g						Phase soluble dans CCl_4 Polymères m= 0,5 g		Phase soluble dans CH_3NO_2 m=1,3 g
δ ppm	(NPCl_2) _n	mol10 ³	P.10 ³	masse en g	mol pour 100 de l	δ en ppm	P 10 ³	Produits correspondants
19,60	n=3	4,2	12,6	1,46	19	-18,0	4,3	$\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ + Oligomères ioniques
-6,70	n=4	1,16	4,6	0,53	5,3			
-17,52	n=5	0,32	1,6	0,18	1,5			
-15,51	n=6	0,98	5,9	0,68	4,5			
-18,44	n=8	0,14	1,1	0,13	0,7			

Tableau IIa

On voit que la fraction d'oligomères cycliques est nettement supérieure à celle que l'on obtient dans le n-heptane dans les mêmes conditions.

Pour un rapport R= HMDS/ $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ =2 on peut même dire que leur formation est quantitative.

Le trimère cyclique vient largement en tête concernant à lui seul 50 % des atomes de phosphore mis en jeu (Tableau IIb) .Ces résultats sont visualisés sur la figure 3

Données initiales						R=II/I ≈ 2
I 21,76 mmoles (P ₃ NCI ₁₂) (phosphore =65,29 mmoles)						
II 43,2 mmoles (HMDS)						
Phase soluble dans le n-heptane Cycles masse = 7 g					Phase insoluble dans le n-heptane 0,06g	
δ ppm	(NPCl ₂) _n	mol10 ³	P.10 ³	masse en g	molpour 100 de I	les 0,06 g dissous dans le Ø NO ₂ donnent les signaux des oligomères cycliques
20,04	n=3	10,8	32,41	3,76	49,6	
-7,13	n=4	2,5	10,2	1,18	11,8	
-17,91	n=5	0,4	2,2	0,25	1,97	
-15,51	n=6	1,9	11,4	1,32	8,68	
-18,72	n=8	0,52	4,13	0,48	2,39	

Tableau IIb

Il devrait être possible en affinant les paramètres d'aboutir à une préparation simple de trimère pur.

Dans le même ordre d'idées, il apparait que l'on forme très peu de d'oligomères cycliques de n>6 et pratiquement pas de polymères linéaires.

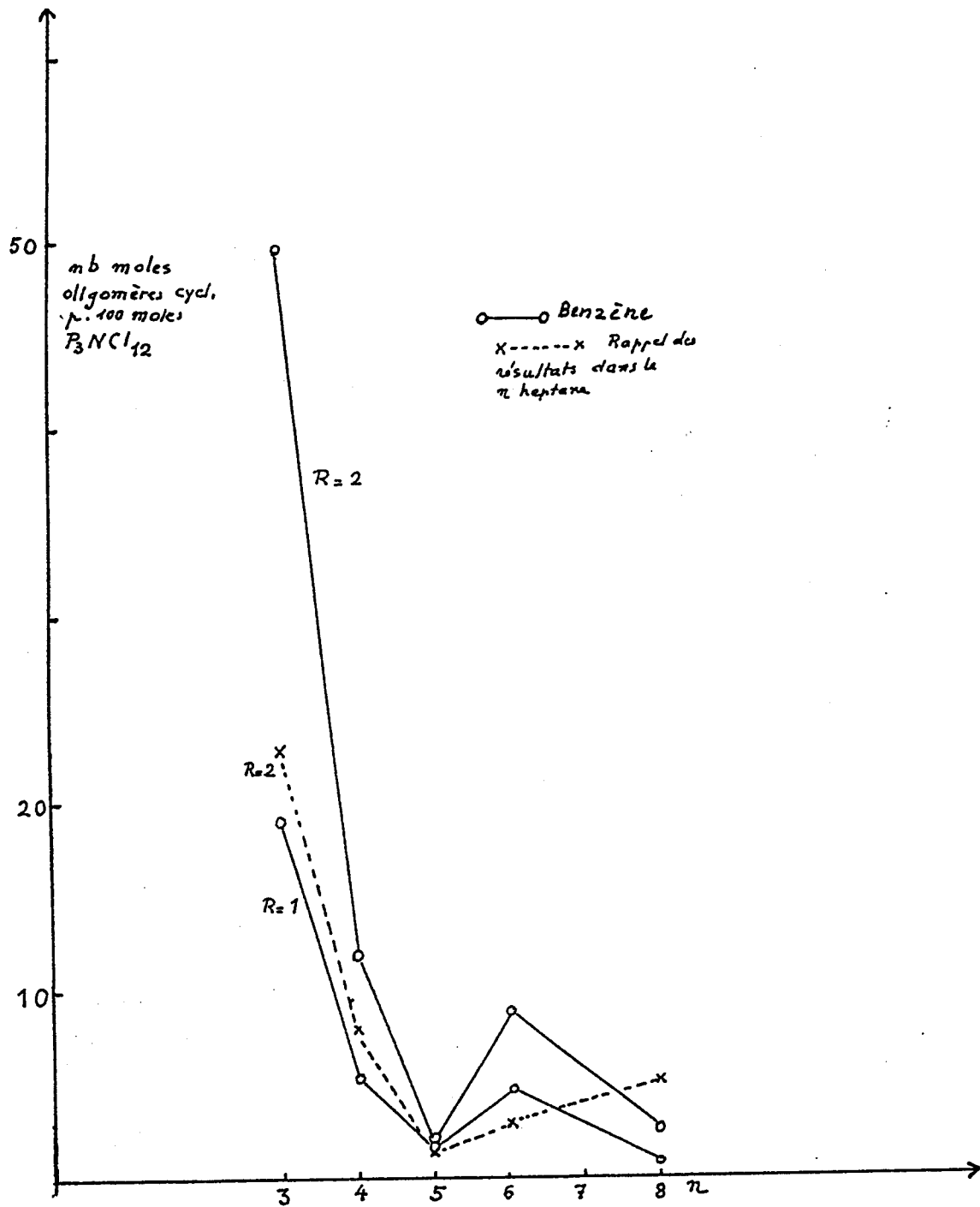


figure 3 : Effet du solvant sur la variation des proportions d'oligomères cycliques

IV / Réactions de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$

avec l'hexaméthylidisilazane dans le nheptane à reflux.

Le mode opératoire est le même que celui utilisé pour P_3NCl_7 ainsi que les conditions expérimentales.

Les résultats sont consignés dans le tableau IIIa pour un rapport $R=\text{HMDS}/\text{P}_2\text{NCl}_7=1$.

Ce qui frappe à première vue c'est l'absence d'oligomères cycliques à nombre de motifs impair - A titre d'exemples la figure 4 représente les spectres RMN ^{31}P correspondant aux deux phases - soluble dans le n-heptane (figure 4 a) et soluble dans CCl_4 (figure 4b) évoquées sur le tableau IIIa.

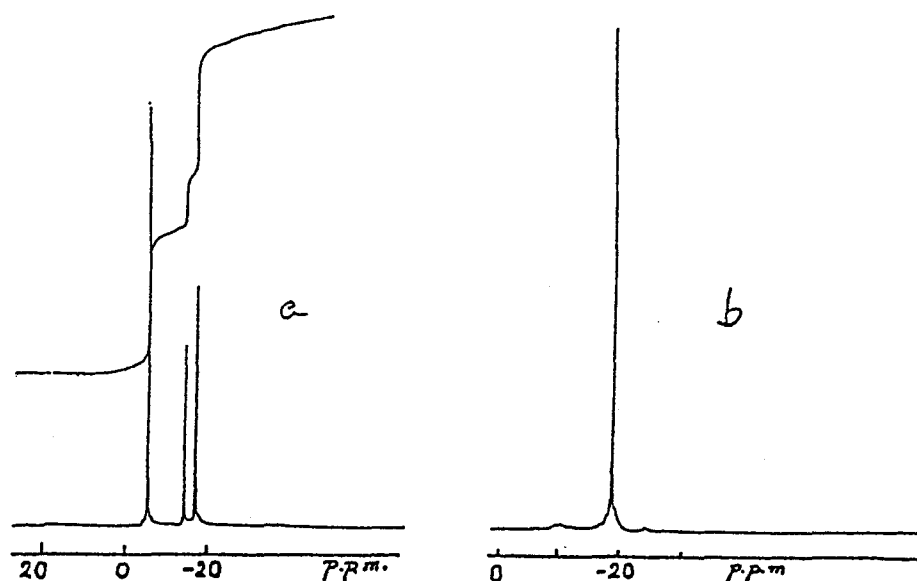


figure 4

Il est donc certain que la polymérisation du cation $[\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3]^+$ ne génère que les oligomères pairs et que c'est $\text{PCl}_6^-(\text{PCl}_5)$ qui permet le passage aux impairs.

D'autre part il ne semble pas que l'on forme des oligomères cationiques linéaires. Comme dans le cas de P_3NCl_{12} les oligomères à nombre de maillons faible prédominent.

Bien que la stœchiométrie de la réaction corresponde vraisemblablement à un rapport de réactif $R=HMDS/P_2NCl_7=1$; nous avons examiné aussi le cas ou $R=2$ - (tableau III b)-

Dans ce cas on retrouve pratiquement tout le phosphore en solution dans le n heptane, 37% étant sous forme tetramère cyclique- par contre on forme ici un solide insoluble à la

Données initiales						
I' 28,2 mmoles (P_2NCl_7)		(phosphore =56,4 mmoles)		R=II/I' \approx 1		
II 30,25 mmoles (HMDS)						
Phase soluble dans le n-heptane Cycles					Phase soluble dans CCl_4	
masse = 3,22 g					Polymères	
δ ppm	$(NCl_2)_n$	mol 10^3	P. 10^3	masse en g	mol pour 100 del'	non pesée $\delta = -18,3$ ppm
-7,13	n=4	2,9	11,6	1,34	10,3	
-16,03	n=6	0,8	5,0	0,6	2,9	
-18,62	n=8	1,4	11,20	1,3	5,0	

Tableau IIIa

Données initiales						reste 2,8 g insoluble dans CCl ₄
I' 24,65 mmoles (P ₂ NCl ₇) (phosphore =49,31mmoles) R=II/I' ≈ 2						
II 48,97 mmoles (HMDS)						
Phase soluble dans le n-heptane Cycles masse = 5,2 g						
δ ppm	(NPCl ₂) _n	mol10 ³	P.10 ³	masse en g	mol pour 100 del'	la solution dans CH ₃ NO ₂ ne donne pas de signal en RMN ³¹ P ⇒ NH ₄ Cl
-7,17	n=4	4,6	18,4	2,13	18,6	
-16,09	n=6	1,24	7,4	0,86	5,0	
-18,64	n=8	2,38	19,0	2,21	9,7	

Tableau IIIb

fois dans CCl₄, CH₃NO₂ et le cyanure de benzyle, dont le spectre IR révèle essentiellement les bandes d'absorptions de NH₄Cl (probablement dû à l'action de HCl formé sur l'hexaméthylidisilazane).

V / Réactions de Cl₃PNPCl₃⁺Cl⁻

avec l' hexaméthylidisilazane à -8°C.

Les résultats obtenus pour un rapport R=HMDS/P₂NCl₇=1 sont compris dans le tableau IV qui montre que les oligomères cycliques pairs solubles sont encore fortement représentés,

Données initiales									
I' 30,21 mmoles (P_2NCl_7) (phosphore =60,42 mmoles)					R=II/I' = 1				
II 30,73 mmoles (HMDS)									
Phase soluble dans le n-heptane Cycles masse = 3,76 g						Phase soluble dans CCl_4 Polymères m= 2,5 g		Phase soluble dans le nitrométhane 1,3 g	
δ ppm	$(NPCl_2)_n$	mol 10^3	P. 10^3	masse en g	mol pour 100 de I'	δ en ppm	P. 10^3	δ en ppm	P. 10^3
-7,09	n=4	3	12	1,39	9,9	-18,26	21,55	+22,5	8
-15,97	n=6	0,96	5,8	0,67	3,2			P ₂ NCl ₇	
-18,56	n=8	1,83	14,7	1,70	6,0				

Tableau IV

mais que la réaction est nettement moins rapide qu'à chaud puisqu'on retrouve en fin d'essai une fraction non négligeable de P_2NCl_7 . D'autre part on ne forme pas non plus ici d'oligomères cationiques- La figure 5 représente la répartition quantitative des oligomères cycliques à -8°C et à la température de reflux .On voit que la température influe peu sur cette répartition.

VI)/ Réactions de PCl_5 avec l'hexaméthylidisilazane.

Compte tenu du fait que la réaction de l'hexaméthylidisilazane avec P_2NCl_7 donc $P_2NCl_6^+$ ne donne que des oligomères cycliques pairs, les cycliques impairs que l'on obtient quand on fait réagir P_3NCl_{12} avec HMDS sont dus à la présence de PCl_6^- . Il en est de même des oligomères ioniques . Pour mieux comprendre ce qui se passe nous avons examiné la réaction entre PCl_5 et l'HMDS , qui n'a jamais été étudiée à notre connaissance

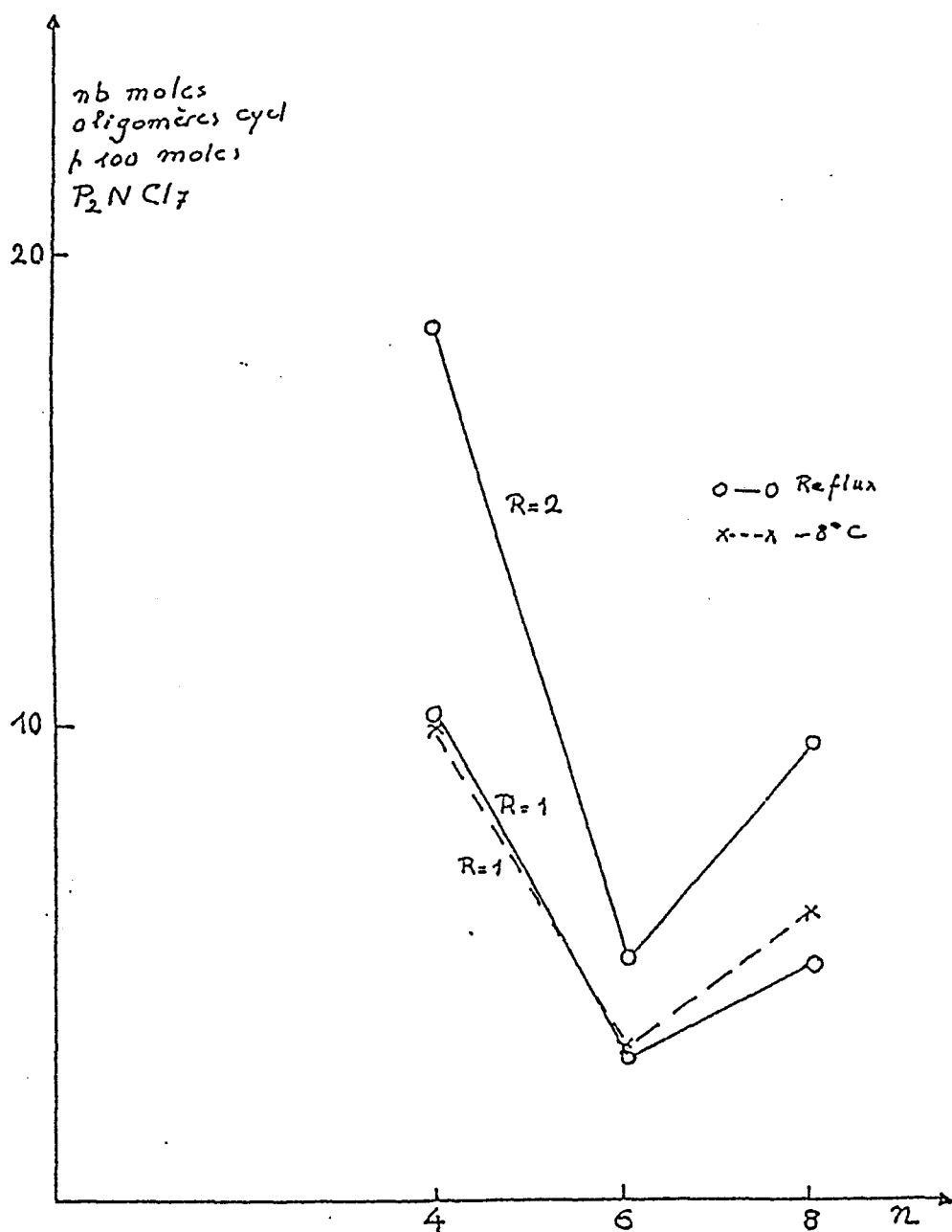


figure 5

La seule référence que nous ayons trouvée est due à Niecke et al³ qui faisant réagir $LiN(SiMe_3)_2$ sur PCl_5 isolent $Cl_3P=N-SiMe_3$.

Les essais ont été conduits à trois températures différentes en utilisant un rapport molaire =1 .

La réaction est fortement exothermique; c'est pourquoi l'essai fait à température ambiante a été commencé au voisinage de $0^{\circ}C$ et celui fait à reflux a été initié à température ordinaire .

L'hexaméthylsilazane, dissous dans le n-heptane est ajouté goutte à goutte à une suspension de PCl_5 dans le même solvant . Cette opération dure généralement une heure et trente minutes et porte sur 0,1 à 0,2 mole de chaque espèce .Puis le mélange est agité pendant vingt-quatre heures à la température indiquée et la phase soluble est séparée aux fins d'analyses . On y trouve les oligomères cycliques. Le solvant est alors éliminé et le résidu pesé ,ce qui permet compte tenu de l'intégration des signaux en RMN ^{31}P de connaître l'importance du phosphore dissous et sa répartition entre les espèces .

Le reste est traité par CCl_4 pour isoler les polymères linéaires . Enfin un traitement par CH_3NO_2 permet de séparer les oligomères ioniques. Après cette opération, il reste généralement un peu d'insoluble contenant NH_4Cl .Les températures envisagées ont été -10°C , 20°C et 98°C .

Le premier essai fait sans précautions spéciales nous a révélé la forte exothermicité de la réaction et , grâce à un prélèvement fait trois heures seulement après le mélange des réactifs ,la présence d'une faible quantité de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ identifié par son déplacement chimique en RMN ^{31}P ($\delta = -59,1\text{ppm}$) (figure 6).

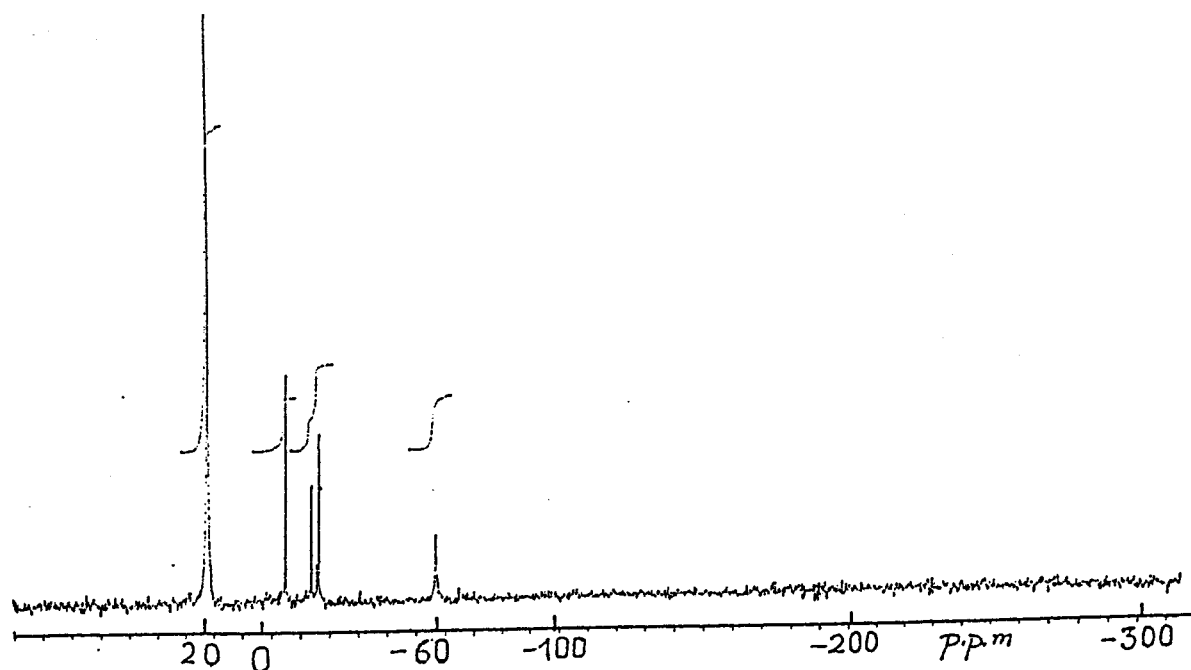


figure 6

Ceci dit, on trouve dans tous les cas ,mais en proportions variables des oligomères cycliques , des polymères linéaires et des oligomères ioniques de type $(Cl_3P \cdot \ddot{N}PCl_2)_x \cdot \ddot{N}PCl_3)^+ X^-$ $X = Cl, PCl_6$.

Pour identifier mieux l'intermédiaire $Cl_3P=N-SiMe_3$ nous avons opéré à $-10^\circ C$. Dans ce cas le spectre de la phase soluble dans le n-heptane comporte deux singulets l'un à $\delta = -59,1 ppm$ (95,5%) du à $Cl_3P=N-SiMe_3$ l'autre à $\delta = -80 ppm$ correspondant à du PCl_5 exédentaire (4,5% en phosphore) légèrement soluble. Ils correspondent grossomodo à 10% du phosphore initial (figure 7) .

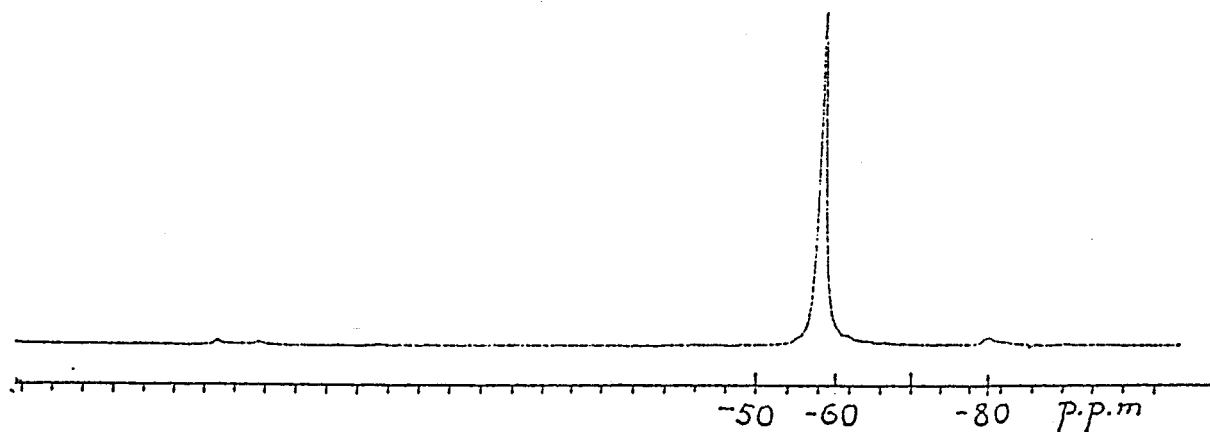


figure 7

Le spectre RMN ^{13}C de cette phase présente un signal à $\delta = 2,6 ppm$ représentatif de $=N-Si(CH_3)_3$. A titre de comparaisons, le composé $Me_3SiN=PCl_2(OSiMe_3)$ présente deux signaux à $\delta = 2,07 ppm$ et $\delta = 0,87 ppm$ ($OSiMe_3$)⁹.

Après évaporation du solvant sous 0,1 torr il reste une substance insoluble dans le n-heptane mais soluble dans le cyclohexane et donnant un signal unique , en RMN ^{31}P $\delta = -18,52 ppm$ (figure 8) nous l'avons attribué au polymère linéaire $(NPCl_2)_n$.

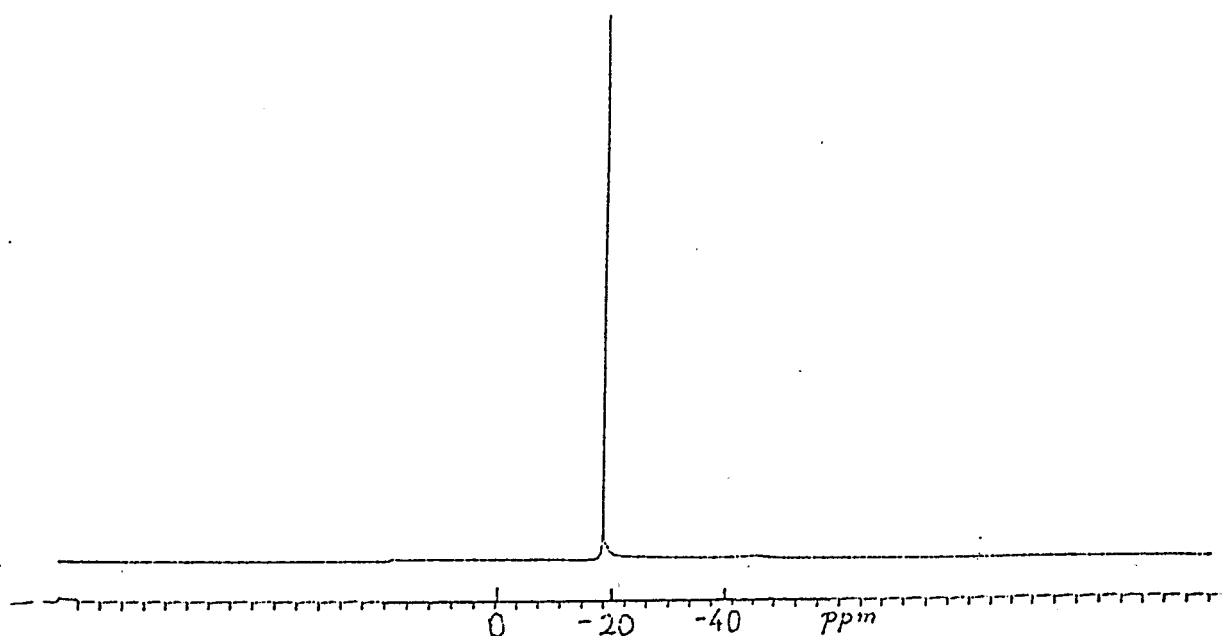


figure 8

Après élimination de la phase soluble dans le n heptane (voir ci dessus) il reste un résidu ,insoluble dans CCl_4 , mais soluble au moins partiellement dans CH_3NO_2 .

La solution correspondante révèle la présence de $|\text{P}_2\text{NCl}_6|^+$ et d'oligomères cationiques de type $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots(\text{NPCl}_2)_x\cdots\text{NPCl}_3)^+$ dont le x moyen a pu être évalué à 2,3 ainsi que du PCl_6^- . Le phosphore correspondant à cette phase couvre environ 69% du phosphore initial .

Le fait que le nombre de cations soit nettement supérieur au nombre de PCl_6^- indique la presence de Cl^- .

Mais nous avons constaté aussi , dans cet essai que la phase solvant évaporée se troublait et qu'il finissait par se déposer des gouttelettes huileuses .

Le spectre du solvant réalisé après huit jours contient le composé silicié $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (76% en phosphore) et la serie des oligomères cycliques (figure 9).

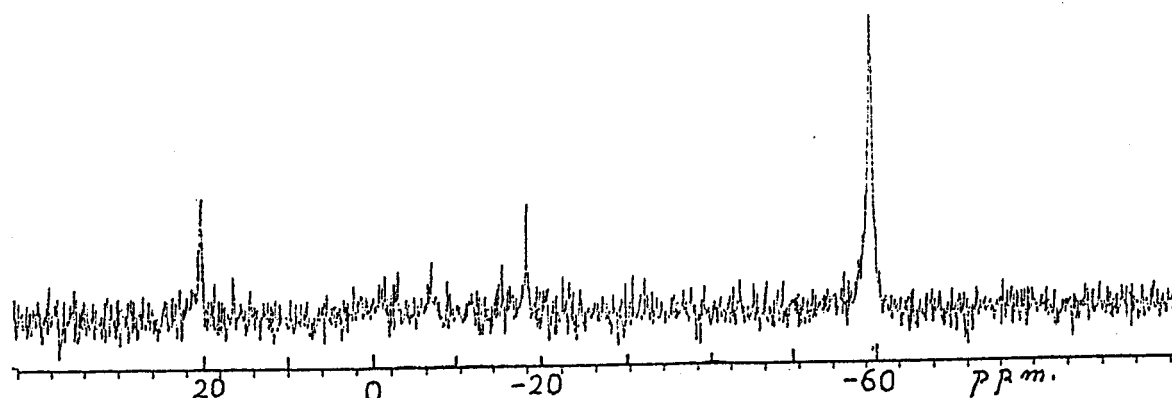


figure 9

En laissant l'échantillon quelques heures dans le spectromètre, donc à température supérieure à l'ambiante la proportion du composé silicié diminue (54,8%P après 6 heures figure 10a, 41% P après 16 heures figure 10b) au bénéfice des oligomères cycliques dont l'augmentation est proportionnellement plus forte pour $n=5$ et $n>6$.

Enfin l'analyse des gouttes citées plus haut, solubilisées dans le cyclohexane donnent un signal à $\delta = -18,67$ ppm caractéristique du polymère linéaire.

Dans les essais faits à 20°C démarrés à -4°C , on trouve dans la phase soluble dans le n-heptane toute la série des oligomères cycliques et dans la partie soluble dans CCl_4 , le polymère linéaire. Mais l'ensemble des deux phases ne représente que 10% du phosphore initial.

Par contre la fraction soluble dans le nitrométhane est importante et la présence d'oligomères ioniques y est indiscutable*.

* On y retrouve en effet les deux massifs caractéristiques entre $\delta = 16$ ppm et $\delta = 13$ ppm d'une part $\delta = -8$ et $\delta = -16$ ppm de l'autre, le doublet centré sur $\delta = 15,4$ ppm et le triplet centré sur $\delta = -10,4$ ppm attribuables à $(\text{Cl}_3\text{P} \cdots (\text{NPCl}_2)_x \cdots \text{NPCl}_3)^+$ $x=1$ y étant aisément identifiables.

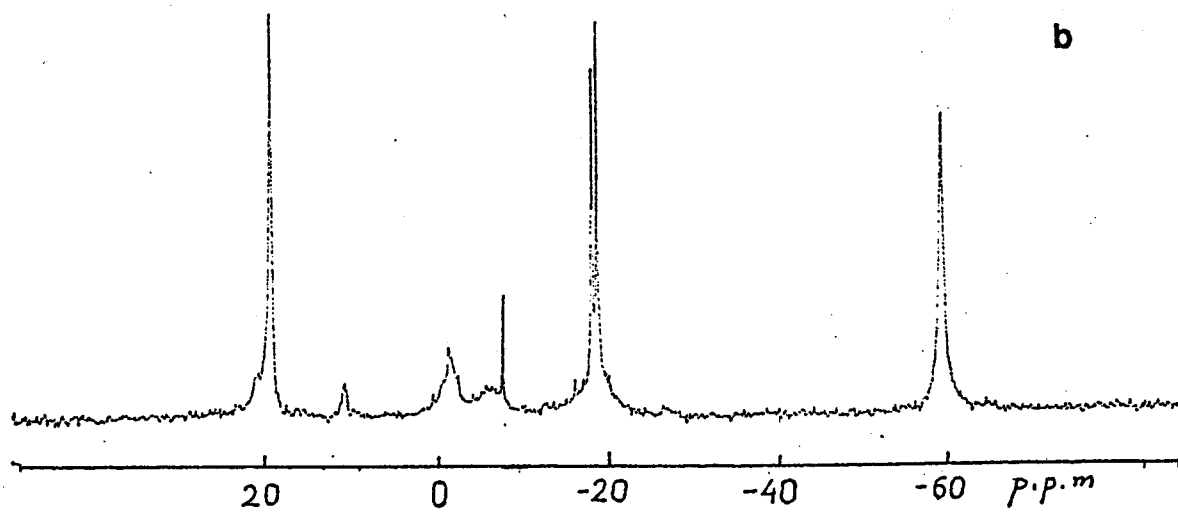
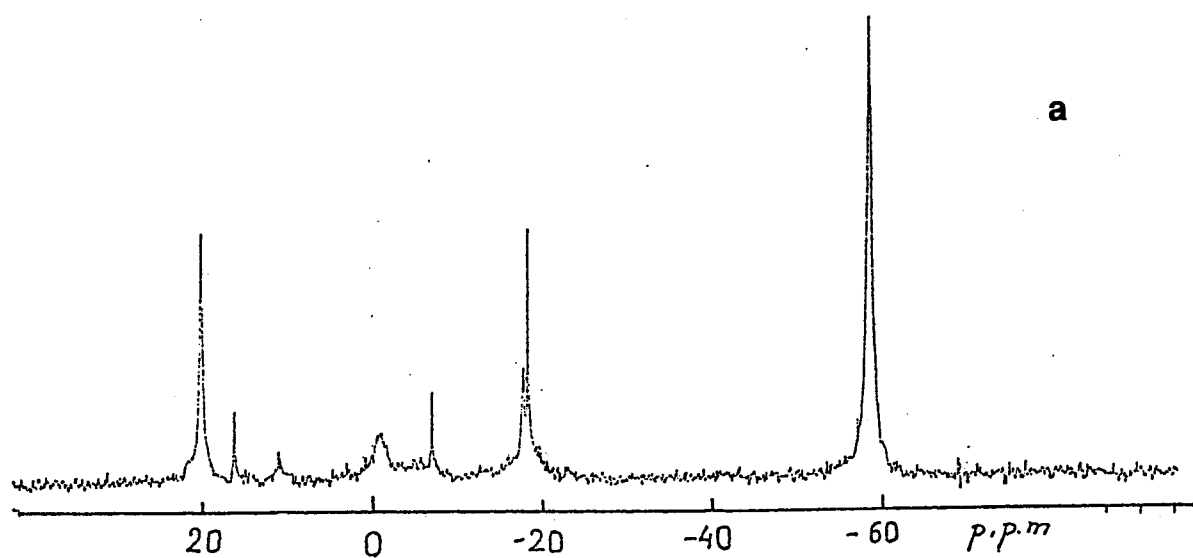


figure 10

L'intégrale des deux groupes de signaux correspondant aux cations: $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots(\text{N}\text{P}\text{Cl}_2)_x\cdots\text{N}\text{P}\text{Cl}_3)^+$ comparée à l'intégrale de PCl_6^- montre que la encore une partie des cations est associée à Cl^- . De toute façon l'importance massique de cette phase est grande .

Dans l'essai à reflux la partie soluble dans le n-heptane (oligomères cycliques) contient 62% du phosphore initial essentiellement sous forme de trimère (44% du phosphore initial) .

La phase soluble dans CCl_4 ($\delta = -18,41$ ppm) correspondant au polymère linéaire couvre 7% du phosphore initial .Le reste est dissous dans CH_3NO_2 il contient comme pour les essais faits à d'autres températures des oligomères ioniques avec une valeur de n apparemment plus élevée que dans les cas précédents .

VII / DISCUSSION

Ce qui ressort essentiellement des réactions étudiées c'est :

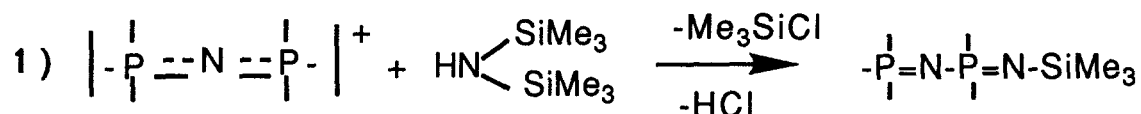
-D'une part l'absence d'oligomères ioniques et la formation d'espèces cycliques à nombre de motifs pairs dans les réactions de l'hexaméthylidisilazane avec $[\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{P}\text{Cl}_3]^+ \text{Cl}^-$ aussi bien à froid qu' à chaud et quel que soit le rapport HMDS/ P_2NCl_7 utilisé.

-D'autre part la subsistance de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ou P_2NCl_7 lorsque les réactions sont faites à basse température.

-Enfin la mise en évidence de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ dans la réaction de l'hexaméthylidisilazane avec PCl_5 .

Ces remarques nous permettent d'affirmer, le cation $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3]^+$ étant commun aux deux espèces, que PCl_5 est responsable de la formation des oligomères ioniques et des oligomères cycliques de rangs impairs.

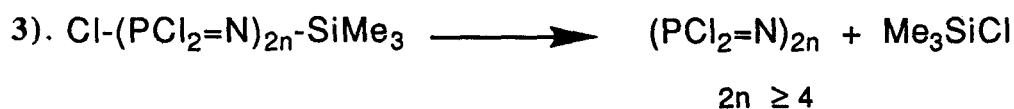
Dans le cas de P_2NCl_7 on peut admettre que la première étape du mécanisme est la réaction (1):



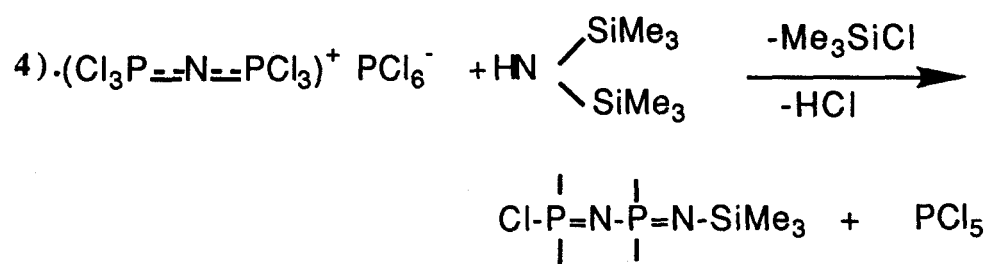
suivie à la fois de la réaction de polycondensation 2:



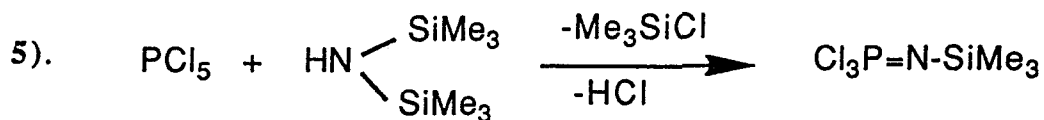
conduisant au polydichlorophosphazène. Et de la réaction de cyclisation (3) qui ne peut intervenir que lorsque l'oligomère linéaire $\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_{2n}-\text{SiMe}_3$ s'est formé et qui ne peut conduire qu'à des degrés de condensation pairs:



Dans le cas de l'hexachlorophosphate la première étape s'accompagne de la formation de PCl_5 selon (4):

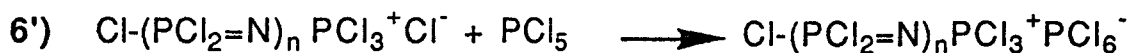
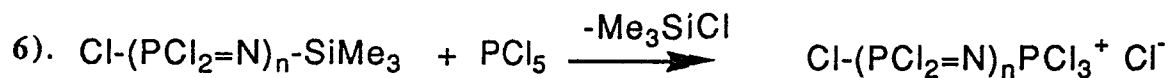


Or la réaction de PCl_5 sur l'hexaméthylidisilazane forme des oligomères linéaires et cycliques y compris impairs et intermédiairement $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ suivant (5):

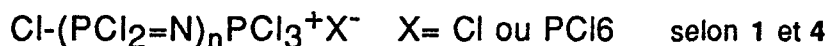


Cette réaction ajoutée aux réactions de type (2) et (3) conduit à des espèces cycliques de degrés pairs ou impairs ainsi qu'au polydichlorophosphazène.

La présence d'oligomères ioniques s'explique par une réaction de PCl_5 sur $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ou leurs produits de condensation selon (6) et (6'):



La présence, dans certains cas, de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ résiduel s'explique par le fait qu'une partie de $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ réagit sur PCl_5 selon 5 et sur les oligomères de type



A froid cette fraction résiduelle est importante (66% du phosphore initial pour un rapport 1, 25% pour un rapport 2), et de plus les oligomères ioniques sont absents. Cela montre que dans ces conditions la réaction de l'HMDS sur $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3]^+ \text{X}^-$ est assez lente, et que PCl_5 formé dans 4 réagit plus rapidement sur l'HMDS que sur les intermédiaires de type $\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{SiMe}_3$. Les réactions de polycondensation et de cyclisation de ces derniers l'emportent donc.

* En ce qui concerne la RMN de ^{31}P , le cation $\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3^+$ se comporte comme $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3^+$.

La présence de NH_4Cl dans certaines réactions est due à la réaction de HCl sur l'HMDS suivant la réaction globale (7):



VII / CONCLUSION

- L'analogie entre la réaction de $[\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3]^+ \text{X}^-$ sur l'HMDS et celle de PCl_5 SUR NH_4Cl réalisée à chaud dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ est frappante, le rôle de HMDS étant comparable à celui de NH_4Cl .

Comme dans le cas de NH_4Cl l'augmentation du rapport (HMDS ou NH_4Cl) / $[\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3]^+ \text{X}^-$ ou PCl_5 favorise la formation d'espèces cycliques.

A chaud 54% des atomes de phosphore sont engagés dans des cycles si ce rapport est 2 contre 22,2% si ce rapport est 1.

A basse température la constatation est la même : 32% des atomes de phosphore pour un rapport égal à 2 contre 14,5 % pour un rapport 1.

-La répartition des espèces cycliques (prédominance de trimère et de tétramère) est également tout à fait comparable.

-La réaction de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ sur l'HMDS (rapport 2) dans le benzène à chaud constitue une excellente préparation des phosphazènes cycliques. Les résultats obtenus sont sensiblement identiques à ceux qu'obtient Emsley¹⁴ dans la réaction optimisée de PCl_5 sur NH_4Cl en présence de POCl_3 .

-La réaction de P_2NCl_7 sur l'HMDS (rapport 2) à chaud est particulièrement originale puisqu'elle conduit quantitativement aux phosphazènes cycliques pairs.

TABLEAU RECAPITULATIF

		HMDS (II) / P ₃ NCI ₁₂ (I) = 1			HMDS (II) / P ₃ NCI ₁₂ (I) = 2		
		C ₆ H ₆ à reflux	n-Heptane à reflux	n-Heptane à -8°C	C ₆ H ₆ à reflux	n-Heptane à reflux	n-Heptane à -8°C
Masse en g/100g P ₃ NCI ₁₂	Cycles	25,6	14,3	9,5	60,4	35,7	20,5
	Polymère	4,3	22,4	16,6	0,5	34,8	18,3
	Résiduel	I+oligo-ion 11,1	I+oligo-ion 48,6	I 66,6			I 24,4
Répartition des espèces cycliques en moles /100 moles P ₃ NCI ₁₂							
(NPCl ₂) ₃		19	9,3	4,0	49,6	23,1	7,7
(NPCl ₂) ₄		5,3	4,6	3,3	11,8	7,9	6,4
(NPCl ₂) ₅		1,5	0,4	0,5	1,9	1,4	1,2
(NPCl ₂) ₆		4,5	1,0	0,9	8,7	2,8	2,4
(NPCl ₂) ₈		0,7	1,5	1,2	2,4	4,9	3,0
		HMDS (II) / P ₂ NCI ₇ (I') = 1			HMDS (II) / P ₂ NCI ₇ (I') = 2		
			35,2	38,4		65,1	
Masse en g/100g P ₂ NCI ₇	Polymère		non évalué	25,5			
	Résiduel			I' 13,2		NH ₄ Cl 35,0	
Répartition des espèces cycliques en moles /100 moles P ₂ NCI ₇							
(NPCl ₂) ₃							
(NPCl ₂) ₄			10,3	9,9		18,6	
(NPCl ₂) ₅							
(NPCl ₂) ₆			2,9	3,2		5,0	
(NPCl ₂) ₈			5,0	6,0		9,7	

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

1. R.H.NEILSON .P.W.NEILSON.J.MACROMOL.SCI.-CHEM.,A16(1),P425(1981).
2. L.RIESEL,R.SOMIESKI,Z.Anorg.Allg.Chem.,411,148(1975).
3. E.NIECKE,W.BITTER.Inorg.Nucl.Chem.Letters.Vol9p127(1973).
4. L.RIESEL.,R.GLAUSSNITER, et C.RUBY.Z.anorg.Allg.Chem.433,200(1977).
5. BECKE-GÖHRING.M, et WUNCH.G.Chem.Ber.93,326(1960).
6. E.NIECKE.,et O.GLEMSER.
7. L.RIESEL., et SOMIESKI .Z.Anorg.Allg.Chem.411,148(1975).
8. CIESLIK,G.FLASKERUD,R.HOFER,O.GLEMSER.Chem.Ber.106,399(1973).
9. R.H.NEILSON,R.D.JACOBS,R.W.SCHEIRMAN,J.C.WILBURN.
Inorg.Chem.Vol17n°7 ,1880(1978).
10. P.W.NEILSON,R.H.NEILSON,A.H.COWLY
Inorg.Chem.Vol16n°6,1460(1977).
11. L.G.LUND;N.L.PADDOCK.J.E.PROCTOR et H.T.SEARLE.J.Chem.Soc.,London,p2542(1960).
12. E.F.MORAN.J.Inorg.Nucl.Chem.Vol30,1405(1968).
13. M.HELOUI.,thèse de Docteur de troisième Cycle.LILLE Juin (1981).
14. J.EMSLEY et P.B.UDY.J.Chem.Soc(A)768(1971)

CHAPITRE III

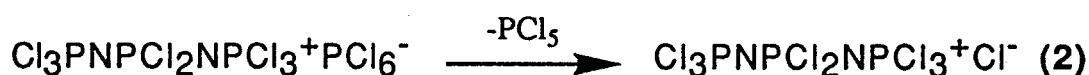
***Comportement thermique de
 $Cl_3P \cdots N \cdots PCl_3^+ X^-$ $X = Cl$ ou PCl_6
seul ou en présence de $Cl_3PNP(O)Cl_2$***

Le comportement thermique de l'hexachlorophosphate ou du chlorure d'hexachlorodiphosphazonium $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\text{N}\cdot\text{:}\text{PCl}_3^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PCl}_6^-$), ou de leurs produits de condensation que l'on notera ici $|\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3|^+\text{X}^-$ ($n=1$ correspond au monomère $(\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\text{N}\cdot\text{:}\text{PCl}_3^+)$ a déjà été évoqué par plusieurs auteurs.

C'est ainsi que Becke-Goehring ¹ en 1964 signale obtenir l'hexachloro-phosphate $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ ($n=2$) avec un rendement de 85 % par décomposition thermique du chlorure $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\text{N}\cdot\text{:}\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ à 150°C dans le tétrachloroéthane selon (1).



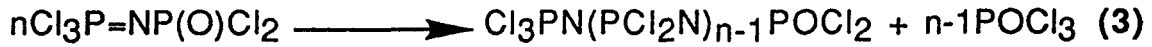
Le même auteur montre par ailleurs ² que la sublimation sous vide (0,05 torr) à 170°C de ce même composé conduit au chlorure correspondant selon (2)



Moran ³ quant à lui signale que $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ ($n=3$) chauffé à 350°C pendant cinq heures se décompose en donnant des chaînes plus longues mais aussi plus courtes puisqu'il met en évidence par RMN ³¹P la formation du cation $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\text{N}\cdot\text{:}\text{PCl}_3^+$.

Notre intérêt pour cette étude était en partie motivé par le travail de G.D'halluin ⁴ portant sur l'influence des composés PCl_5 et $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ sur la vitesse de la polycondensation de $\text{Cl}_2(\text{O})\text{P}-\text{N}=\text{PCl}_3$ qui conduit au polydichlorophosphazène $(\text{NPCl}_2)_n$ selon (3). L'auteur y montre en effet que

* Cette notation est destinée à faciliter l'écriture des réactions de condensation. .



$\text{Cl}_3\text{P} \cdot \cdot \cdot \text{N} \cdot \cdot \cdot \text{PCl}_3^+ \text{PCl}_6^-$ se comporte comme un inhibiteur ainsi que le fait apparaitre la figure 1. Celle-ci représente la variation du taux d'élimination de POCl_3 en fonction du temps, pour $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ seul, et en présence de PCl_5 ou $\text{Cl}_3\text{P} \cdot \cdot \cdot \text{N} \cdot \cdot \cdot \text{PCl}_3^+ \text{PCl}_6^-$.

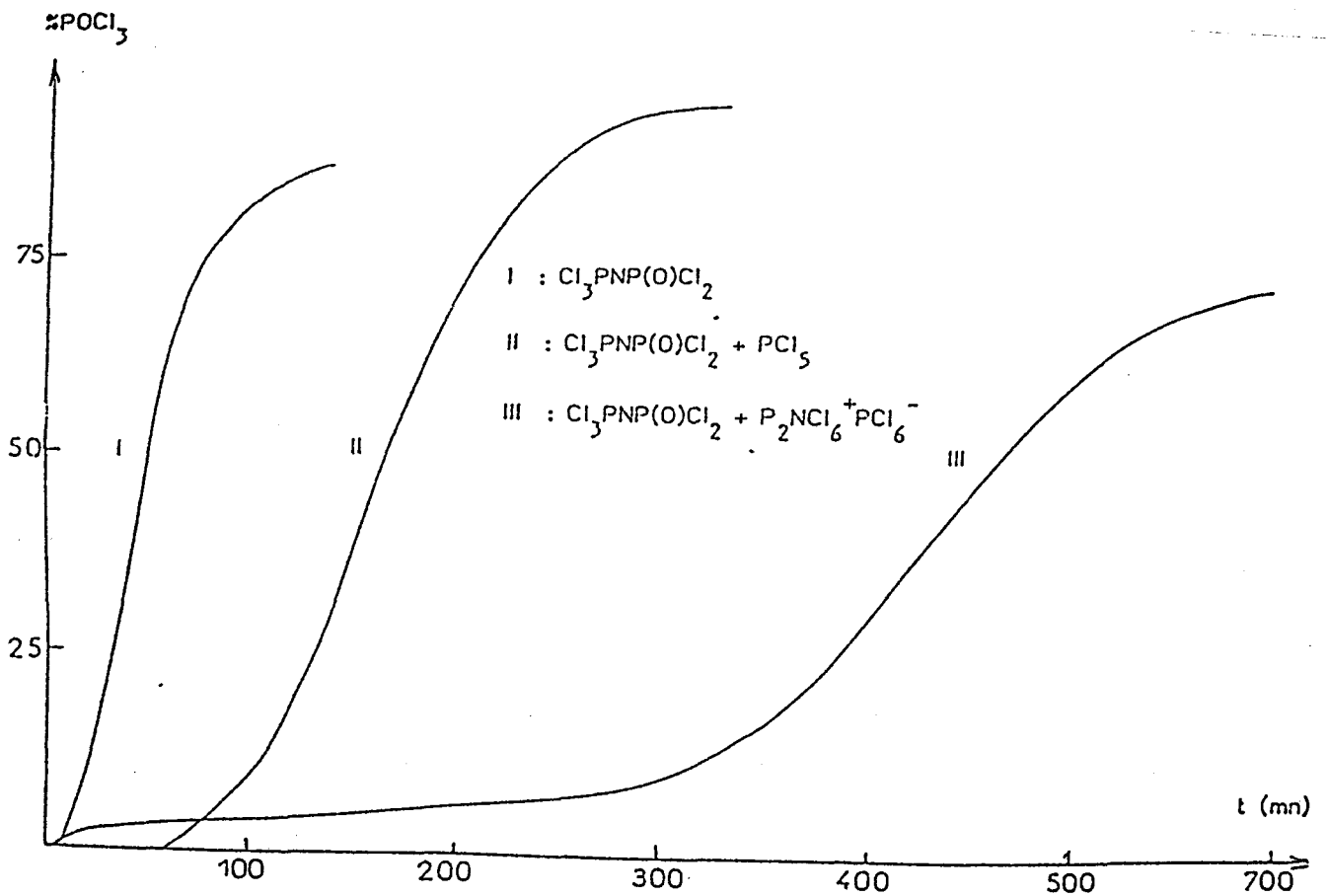
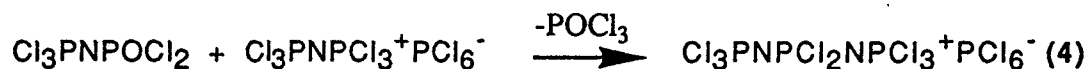


figure 1 : Effet de PCl_5 et de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ sur la polycondensation de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$

Les résultats obtenus sont justifiés par l'hypothèse de l'intervention d'une réaction entre $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ et $\text{Cl}_3\text{P} \cdot \cdot \cdot \text{N} \cdot \cdot \cdot \text{PCl}_3^+ \text{PCl}_6^-$ selon (4)



Cela nous a donc incités à étudier le comportement thermique de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$ et $\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ seuls ou en présence de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

La technique d'analyse la plus adaptée pour ce travail était la RMN de ^{31}P , d'autant que certains oligomères de type $|\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3|^+\text{X}^-$ ayant été préparés, leurs spectres étaient connus.

C'est ainsi que Fluck^{5,6} en 1962 a donné les spectres des composés pour lesquels $n=1,2$ et 3 . Ces derniers sont préparés à partir de PCl_5 par réaction avec NH_4Cl ($n=1$ et 2) ou $(\text{NPCl}_2)_3$ pour $n=3$.

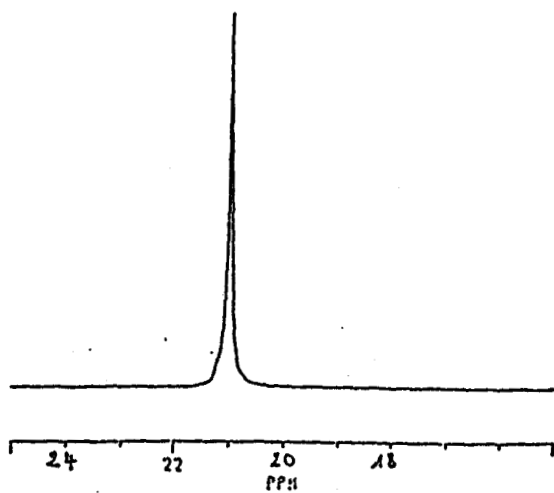
Moran ensuite en 1968³ a complété ces données par l'étude de la réaction de PCl_5 à la fois avec $(\text{NPCl}_2)_3$ et $(\text{NPCl}_2)_4$ qui lui a permis d'isoler et de caractériser les composés $n=3$ et 4 .

Enfin nous mêmes⁷ avons préparé et caractérisé en plus de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ les termes pour lesquels $n=2$ et 3 , le premier l'étant par une voie originale évoquée dans la suite du travail.

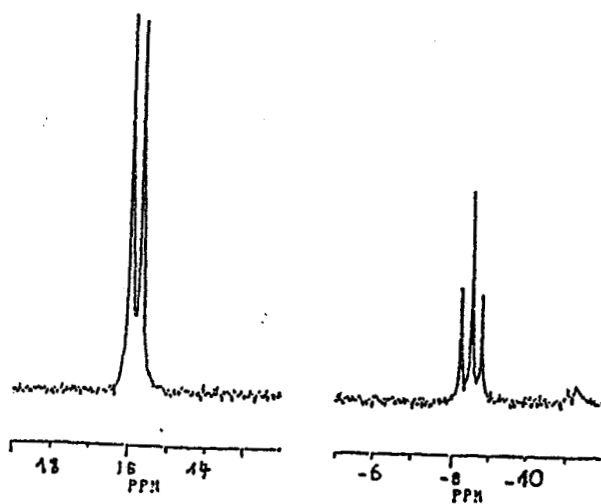
Afin de mieux appréhender la lecture des spectres qui seront présentés par la suite, nous avons représenté sur la figure 2 ceux relatifs aux cations $|\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3|^+$ avec $n=1,2$ et 3 , et fait figurer dans le tableau 1 les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplages correspondantes.

L'examen de ces spectres fait apparaître que ces cations présentent deux groupes de signaux : Le premier entre $\delta = 16$ et $\delta = 10$ ppm est caractéristique des atomes de phosphore engagés dans les extrémités PCl_3 , le second entre $\delta = -9$ et $\delta = -17$ ppm des atomes de phosphore médians $(\text{NPCl}_2)^*$.

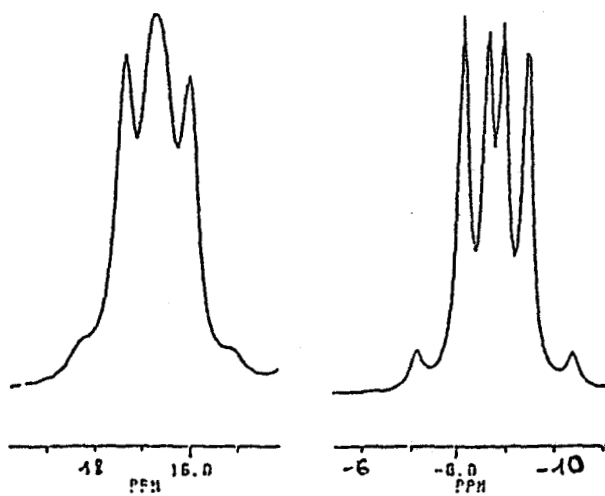
* Ces spectres ont déjà été évoqués dans le second chapitre.



Spectre RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$ dans CH_3NO_2 .



Spectre RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+$ dans CH_3NO_2 .



Spectre RMN du ^{31}P de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3^+$ dans CH_3NO_2 .

figure 2

La mesure des rapports d'intégrations relatives à ces deux groupes respectivement I et I' permet d'atteindre le nombre moyen (n-1) de motifs NPCl_2 médians . Il est donné par 2 l'/l.

$\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ et ses dérivés	δ (ppm)	J (Hz)
$(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$ 1 1 2	P1: +21,7 ⁴ (S) +21 ⁷ P2: -295 (S) -297	
$(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$ 1 3 1 2	P1: +16,7 ⁴ (d) +16,8 ⁷ P2: -295 (S) -297 P3: -8,8 (t) -8,4	J 1-3 = 38,9 ; 43,9
$(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3)^+\text{PCl}_6^-$ 1 3 3' 1' 2	P1= P1': +16,3 ⁴ (d.d) 16,3 ⁷ P2 : -295 (S) -297 P3=P3' : -8,3 (d.d) -8,3	J1-3 = 25,9 ; 27,5 J3-3' = 19,5 ; 16,6

Tableau 1

I/ Polycondensation de $\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3^+\text{Cl}^-$ et $\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$.

Dans chaque cas , l'expérience consiste à chauffer le composé sous atmosphère inerte d'azote à une température donnée* pendant des durées variables , puis à analyser le résidu obtenu par RMN de ^{31}P .

Les quantités utilisées sont de l'ordre de 30 g pour $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ et de 15 g pour $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$.

* Les températures choisies correspondent au début de polycondensation du $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$.

A / $\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3^+ \text{Cl}^-$

Dans le cas du chlorure , la liquéfaction survient dès 180°C . Après seize heures de chauffage à 200°C , le spectre du résidu dissous dans le nitrométhane est caractéristique des oligomères $[\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3]^+ \text{X}^-$.il présente en effet les deux groupes de signaux (A) et (B) signalés précédemment , ainsi que le singulet à $\delta = -298$ ppm représentatif de PCl_6^- (C) figure 3a.

Le nombre moyen de motifs NPCl_2 médians, déterminé par la mesure des rapports d'intergration est de 1,8 .

Un fait important à remarquer est l'absence du signal à $\delta = 22,4$ ppm caractéristique du phosphore dans le cation $\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3^+$.

Un spectre étalé figure 3b permet d'évaluer les proportions respectives des différents cations $[\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3]^+$,les signaux à $\delta = 15,5$, 13,4 et 12,2 sont en effet respectivement représentatifs de ceux pour lesquels $n = 2$ (doublet) $n = 3$ (doublet de doublets) et $n > 3$ (multiplet).Les proportions mesurées sont 54,3 % ($n=2$) ; 25,9 % ($n=3$) et 19,7 % ($n > 3$).

Si la décomposition est poursuivie , on constate le dépôt sur les parois froides du réacteur , d'un solide qui est caractérisé comme étant majoritairement PCl_5 ($\delta = -80$ ppm en solution benzénique) .

$\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3^+ \text{Cl}^-$ se sublime en partie , car dans le spectre figure aussi le singulet à $\delta = 22,4$ ppm caractéristique de $\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3^+$.

Au bout de 24 heures de chauffage le spectre du résidu (qui présente un aspect plus ou moins pâteux) ne diffère que peu de celui obtenu au bout de 16 heures si ce n'est que cette fois l'intensité du doublet de doublets à $\delta = 13,4$ ppm ($n=3$) l'emporte sur celle du doublet à $\delta = 15,5$ ppm ($n=2$) .

Le nombre moyen de motifs NPCl_2 est ici de 1,9.

A 200°C la polycondensation est donc faible , et l'on forme majoritairement l'espèce $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{X}^-$. Par contre si la température est portée à 220°C, celle ci est plus rapide , puisque seulement au bout de trois heures trente minutes , on calcule un (n-1) moyen de 3,9 .(à cette température , la sublimation de PCl_5 a lieu dès le départ)

La présence du signal à $\delta = -295$ ppm ne signifie pas que tous les oligomères formés ont pour anion PCl_6^- .Le pourcentage de phosphore correspondant ne représente en effet que 16 % de celui des atomes de phosphore sous forme PCl_3 .De plus le spectre de la partie sublimée dissoute dans le nitrométhane présente le signal de $\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3^+$ et de PCl_6^- .Ce dernier représentant 80 % des atomes de phosphore.(il provient donc en grande partie du PCl_5 libéré qui dans CH_3NO_2 apparait sous forme $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$)

B / $\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3^+\text{PCl}_6^-$

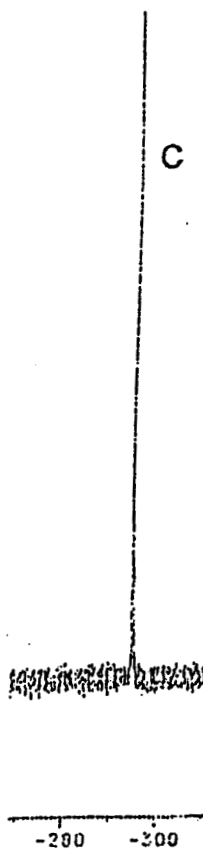
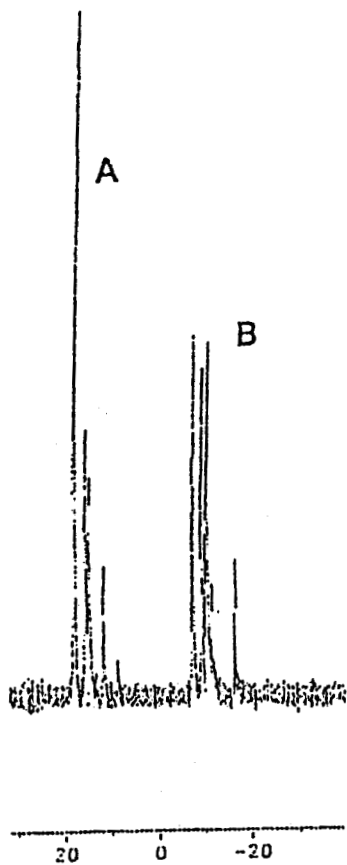
La décomposition thermique en masse de $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ est analogue à celle de P_2NCl_7 .

sur la figure 4 sont représentés les spectres des résidus obtenus lors d'expériences réalisées à 200°C pendant dix heures (a) et à 220°C pendant seize heures (b) .

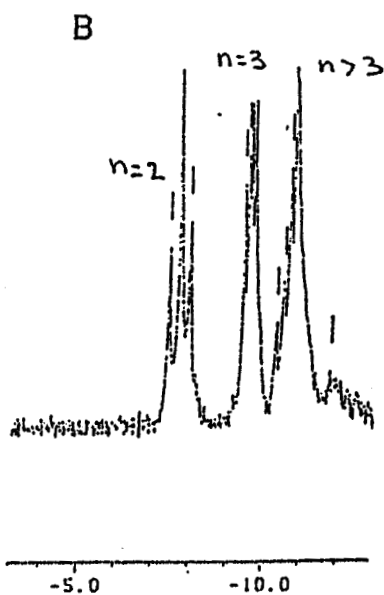
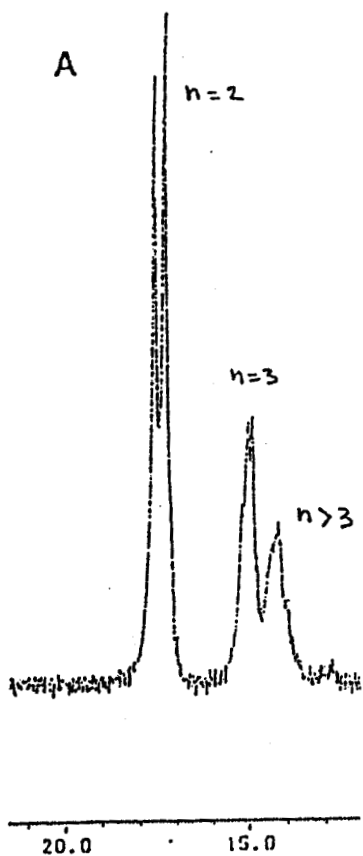
Dans le premier cas le n-1 moyen calculé est voisin de 1,4 et correspond d'après le spectre à un mélange de cations dans lesquels n=2 et n=3, dans le second il est de 4,4 .

L'analyse plus précise du spectre (b) permet d'évaluer à 1,8 % , 27,5 % et 70,6 % les proportions respectives des espèces avec n=2, n=3 , et n>3 .

Cette fois encore le signal à $\delta = -300$ ppm (PCl_6^-) est présent et son intensité montre la présence simultanée d'anions chlorure et hexachlorophosphate.



a/



b/

figure 3 : Décomposition thermique de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$ en masse seize heures à 200°C .

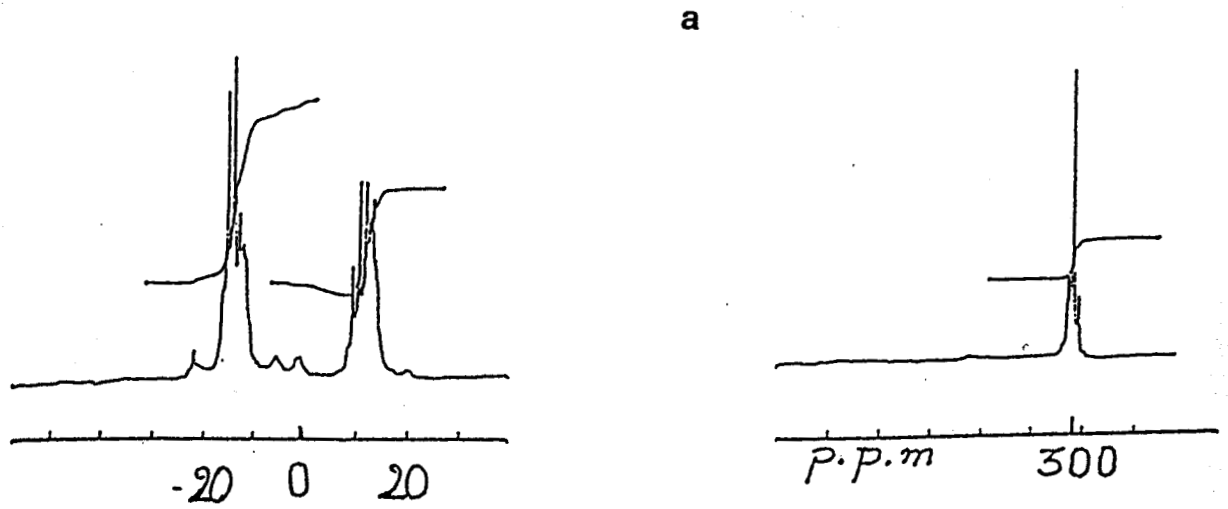


figure 4a : Décomposition de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$
en masse dix heures à 200°C

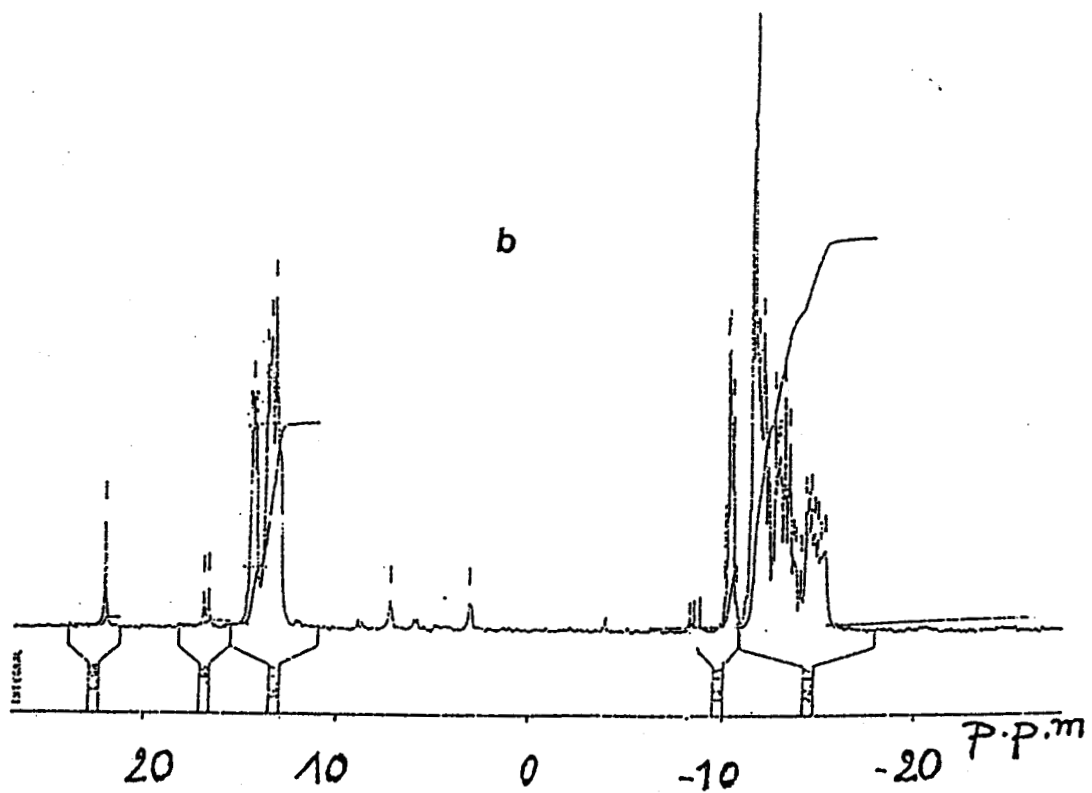


figure 4b : Décomposition de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$
en masse 16 heures à 220°C

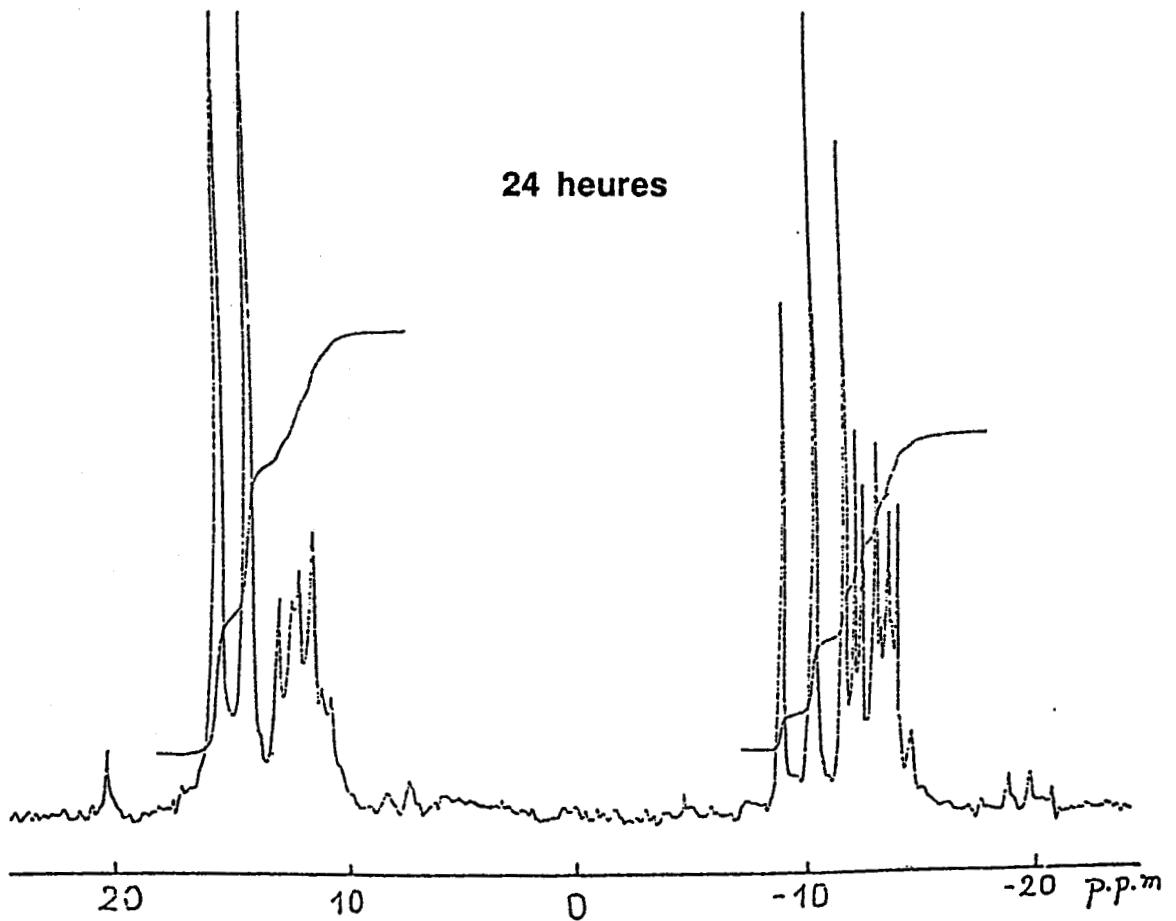
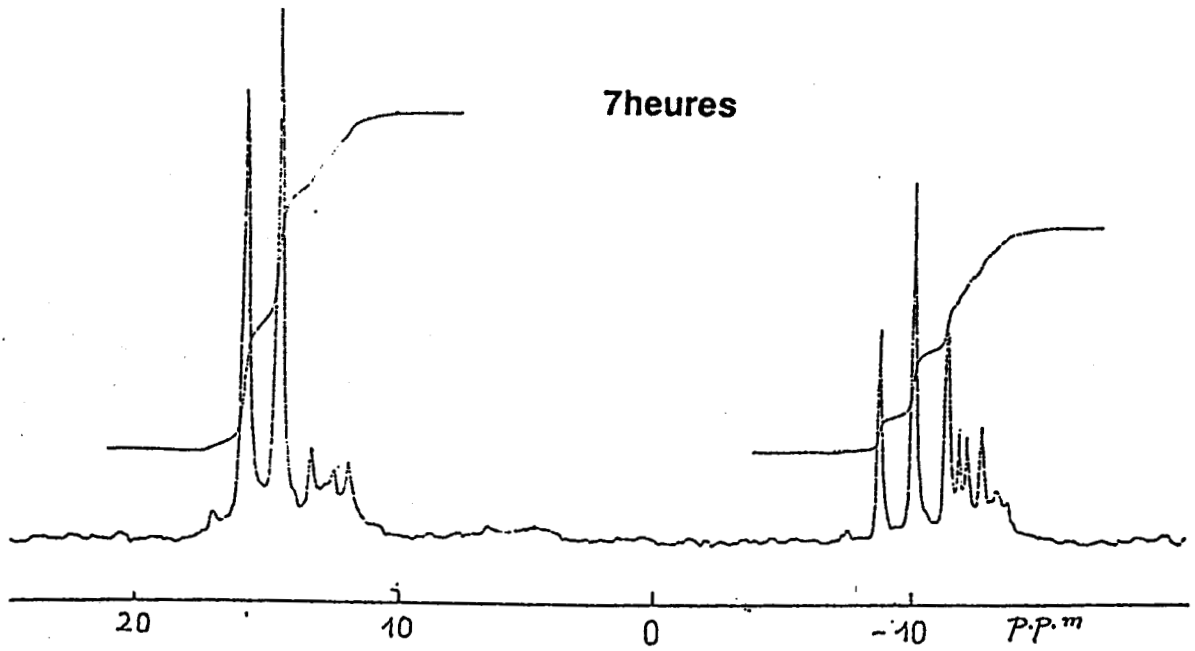


figure 5 : Polycondensation de P3NCI12 dans le trichlorobenzène à 180°C

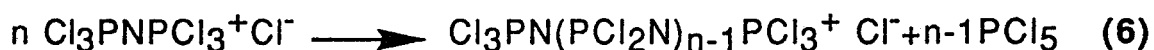
avec départ de un PCl_5 si $X = \text{Cl}$, deux dans le cas où $X = \text{PCl}_6^-$.

Dans le cas où $X = \text{Cl}$ et si la température n'est pas trop élevée, le PCl_5 formé réagit en partie sur le chlorure pour donner l'hexachlorophosphate correspondant.

Dans le cas où la réaction est faite en masse à 200°C , le fait de mesurer un taux en PCl_6^- inférieur à la moitié de celui qui correspond aux extrémités PCl_3^+ , est en accord avec la mise en évidence pour de Becke Goehring² de la réaction de dissociation (2):

Les réactions générales de polycondensation peuvent donc s'écrire :

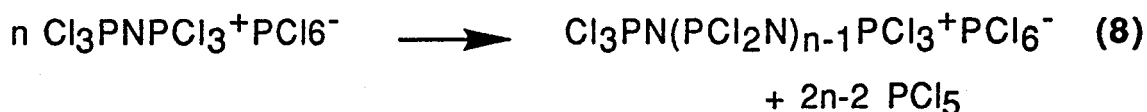
Si $X = \text{Cl}$



ou



Si $X = \text{PCl}_6^-$



La disparition très rapide en RMN de ^{31}P du singulet représentatif du cation $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$ prouve que la vitesse de (5) est grande devant celles des réactions conduisant aux oligomères supérieurs.

Cette remarque montre que les mécanismes de polycondensation de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ et $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNPCl}_3$ sont totalement différents. G.D'halluin⁴ a en effet montré que dans le cas des phosphorylphosphazènes $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{POCl}_2$, l'espèce monomère ($n=1$) est la moins réactive comme le montre la figure 6 représentant les variations des fractions molaires des espèces, monomère, dimère et trimère en fonction du temps.

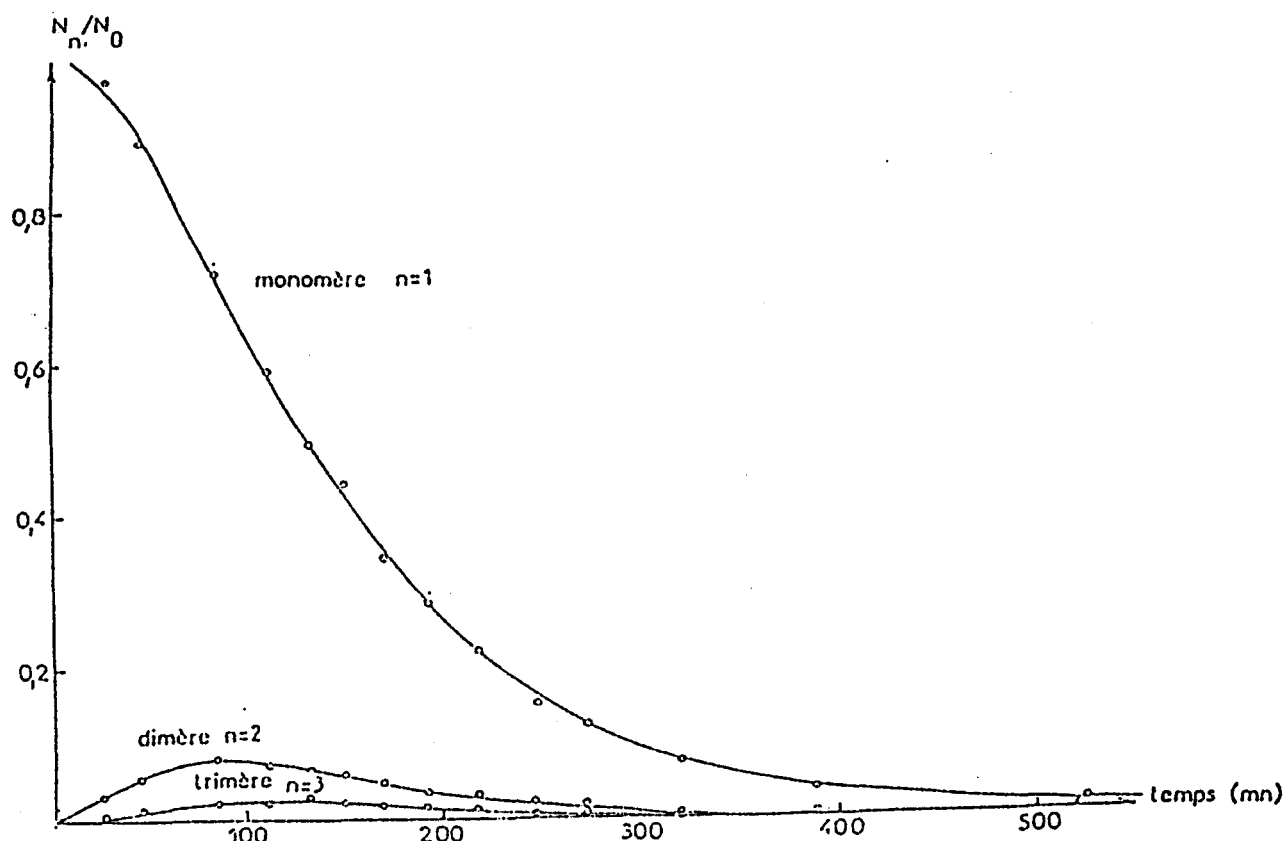


figure 6 : Polycondensation. Evolution des espèces monomère, dimère et trimère en fonction du temps.

On peut relier cette différence de comportement aux évolutions différentes du déplacement chimique des extrémités PCl_3 dans $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{POCl}_2$ et $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3^+$ figure 7.

Dans le premier cas, il se déplace vers les champs faibles quand n augmente, ce qui est en accord avec une diminution de la densité électronique du phosphore dans $-\text{N}=\text{PCl}_3$, et donc avec une plus grande réactivité des molécules n mères.

Dans le second cas, l'évolution est inverse, d'où une plus grande réactivité du monomère.

Ces résultats montrent que la préparation de polydichlorophosphazènes de masses moléculaires élevées à partir de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ n'est guère envisageable.

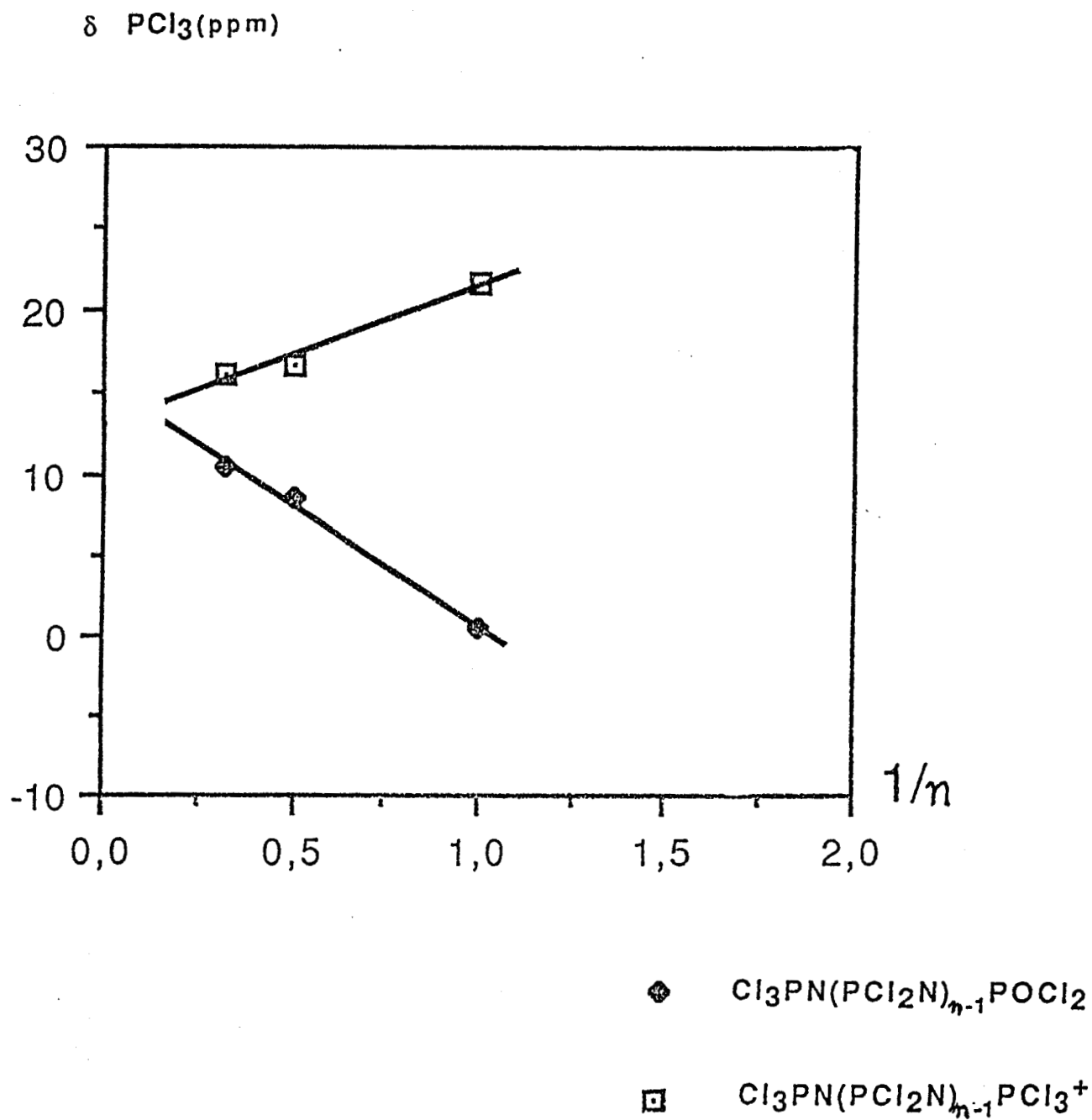
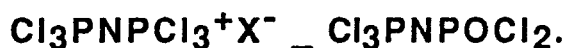


figure 7 : Evolution du déplacement chimique des extrémités PCl_3 en fonction de $1/n$

II/ Comportement thermique d'un mélange



Le comportement thermique de mélanges équimolaires $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PCl}_6$) — $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ été étudié selon un protocole expérimental identique à celui utilisé dans le cas des composés ioniques .

Sur la figure 8 sont représentés les spectres des résidus obtenus après traitement de ces mélanges à 240°C pendant seize heures dans le cas où $\text{X} = \text{PCl}_6$ et celui où $\text{X} = \text{Cl}$.

Leur examen permet les remarques suivantes :

* Quel que soit X , on constate la disparition du cation $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$.

* Dans le cas où $\text{X} = \text{PCl}_6$ les signaux relevés sont caractéristiques des oligomères ioniques $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{PCl}_3^+\text{X}^-$.

Les espèces $n=2, 3$ et > 3 sont très facilement identifiables ,leurs proportions sont respectivement 23,4 , 32,7 et 43,7 % . Il leur correspond une valeur moyenne $n-1 = 2,7$.

L'absence des doublets vers $\delta = 0$ et -13 ppm prouve également la disparition de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$.

* Dans le cas où $\text{X} = \text{Cl}$, le spectre obtenu présente en plus des signaux précédents , ceux attribuables aux atomes de phosphore engagés dans les phosphorylphosphazènes $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{POCl}_2^{\delta}$.

Les doublets à $\delta = -0,3$, $+7,4$ et $+9,5$ ppm sont représentatifs des extrémités PCl_3 dans les composés pour lesquels $n = 1, 2$ et 3 . les proportions correspondantes qui sont respectivement de 63 , 31 et 6 % sont pour $n = 2$ et 3 nettement plus élevées que celles obtenues lors d'une simple polycondensation de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ (figure 6).

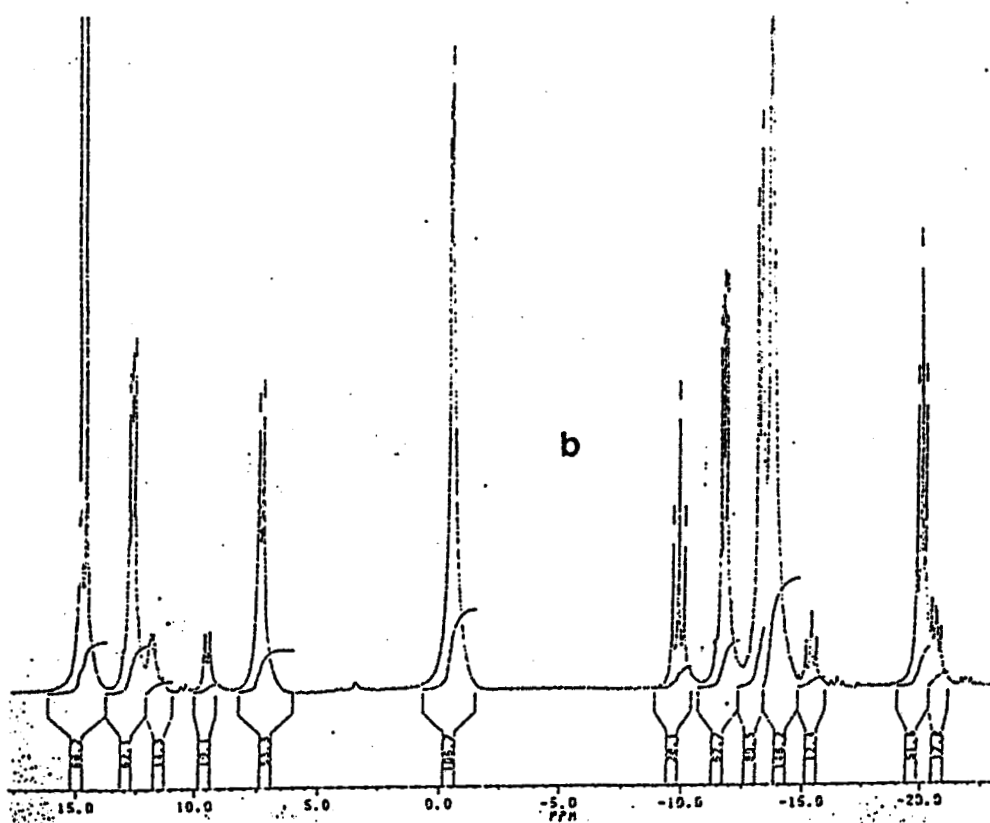
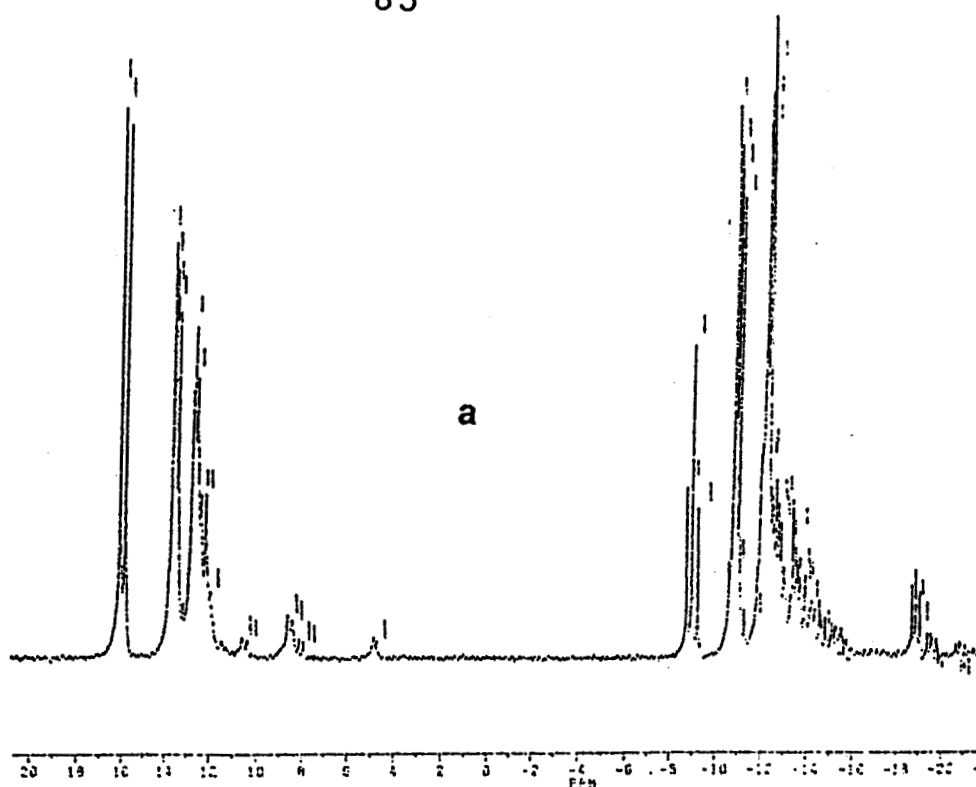


figure 8 : Réaction $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^- + \text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$

en masse à 240°C 16 heures

a/ $\text{X} = \text{PCl}_6$ b/ $\text{X} = \text{Cl}$

En plus de ces données spectrales , les deux réactions se caractérisent par un dégagement de POCl_3 lorsque $\text{X} = \text{PCl}_6^-$, son absence lorsque $\text{X} = \text{Cl}^-$ et une sublimation de PCl_5 dans les deux cas .

Si l'on diminue la température ainsi que la durée du traitement , on favorise la formation de l'espèce $n = 2$ comme le montre la figure 9 (doublet vers $\delta = +15$ ppm et triplet vers $\delta = -10$ ppm) . Dans ce cas on note la présence de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ résiduel (doublet à $\delta = +1$ ppm et doublet à $\delta = +15$ ppm).

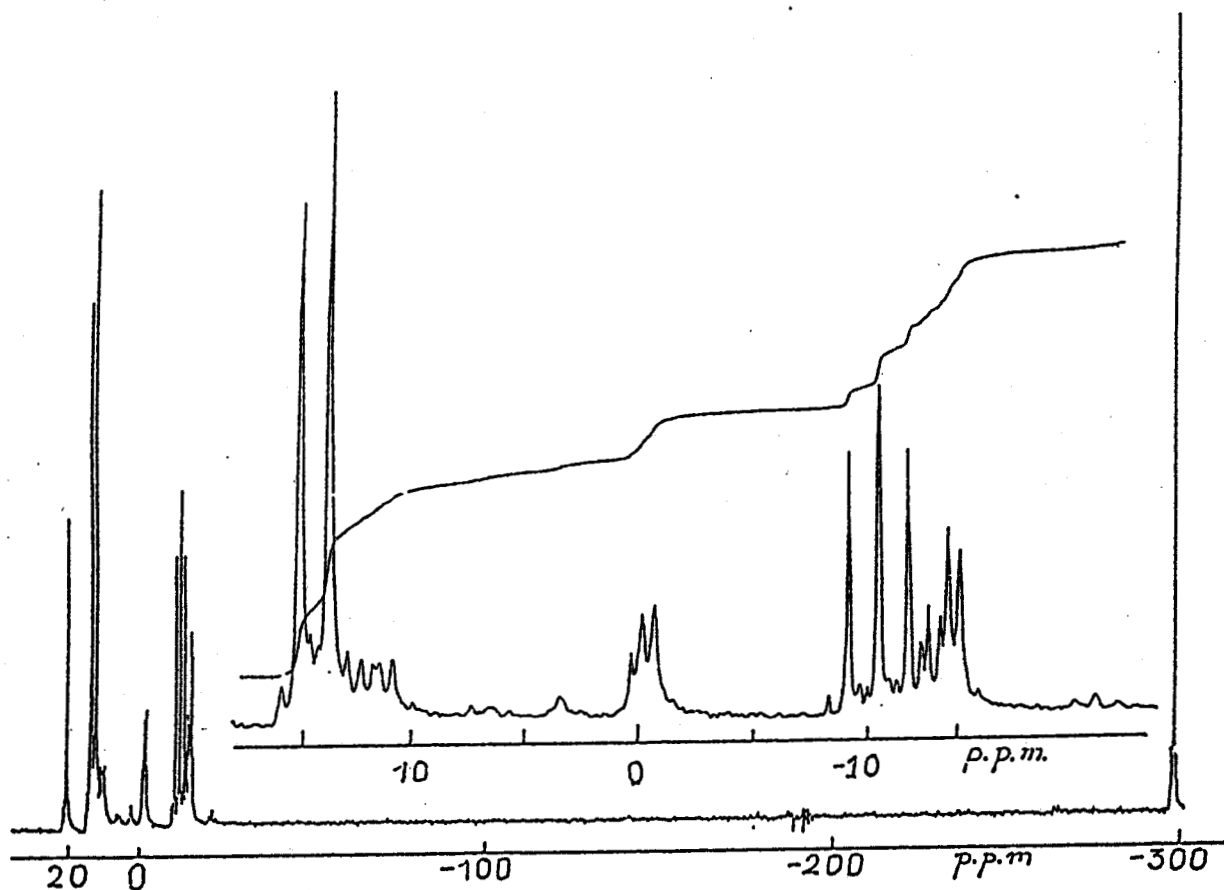


figure 9 $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^- + \text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$

T = 200°C 8 heures .

Les mêmes réactions ont été faites en utilisant un rapport molaire $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^- / \text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2 = 2$. Les spectres des résidus obtenus sont identiques aux précédents quel que soit X. $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ et ses oligomères sont encore présents lorsque $\text{X} = \text{Cl}$.

La comparaison du spectre de la figure 8b avec celui du produit obtenu en solution dans le trichlorobenzène à 195°C pendant 40 heures figure 10 permet enfin de relier la formation de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPOCl}_2$ (doublet à $\delta = +9,2\text{ppm}$) à la perte de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+$ (doublet à $\delta = +14,5\text{ppm}$).*

Les faits marquants qui ressortent de cette étude sont donc essentiellement :

- * La disparition rapide de l'espèce monomère $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$
- * Dans le cas où $\text{X} = \text{PCl}_6$, la disparition de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ associée à un dégagement de POCl_3 .
- * La formation sans départ de POCl_3 des oligomères $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_{n-1}\text{POCl}_2$ lorsque $\text{X} = \text{Cl}$.

Les réactions de condensation (6) et (7) expliquent en partie la disparition rapide du cation $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$. Le PCl_5 formé en réagissant selon (9) peut



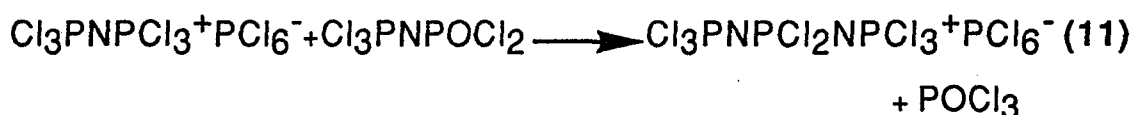
justifier la perte de POCl_3 , la disparition de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ quand $\text{X} = \text{PCl}_6$ et sa persistance lorsque $\text{X} = \text{Cl}$ (dans le premier cas (8) on forme en effet deux fois plus de PCl_5 que dans le second (7)). Cependant, l'absence de POCl_3 , et le départ de PCl_5 quand $\text{X} = \text{Cl}$, montrent qu'à la température des essais (200-220°C) (9) n'intervient pratiquement pas, vraisemblablement par suite de la sublimation rapide de PCl_5 .

* On remarque dans ce spectre la très faible intensité du signal à $\delta = -300\text{ ppm}$ (0,2 % de celle de l'ensemble des signaux des extrémités PCl_3 dans les oligomères ioniques), ce qui prouve l'absence de l'anion PCl_6^- .

La formation d'oligomères phosphorylés ne peut donc se concevoir sans l'intervention d'une réaction entre $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ et le cation $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$ ou ses oligomères avec formation de PCl_5 selon (10):



celle de POCl_3 et des oligomères ioniques lorsque $X = \text{PCl}_6$ impliquant la réaction (11) :



La persistance de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ dans le cas où $X = \text{Cl}$ semblerait prouver que (11) est beaucoup plus rapide que (10). Dans un cas ($X = \text{PCl}_6$), le rôle d'accepteur serait joué par $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{X}^-$, dans un l'autre ($X = \text{Cl}$) par $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$.

Cette différence de comportement manifestement due à la nature de l'anion X est concordante avec celle que note G. D'halluin⁴ dans son étude de la polycondensation de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ figure 1, l'ajout préliminaire de PCl_5 à ce dernier à un taux de 0,5 % molaire revenant en fait à introduire $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$ dans le milieu réactionnel*.

On peut dès lors comprendre que la polycondensation soit beaucoup plus fortement inhibée quand $X = \text{PCl}_6$ (courbe III) puisque dans ce cas la formation d'oligomères ioniques libérant PCl_5 * est importante. Le départ rapide de POCl_3 dans le cas de la courbe III est attribuable à la réaction (11).

* G.D'Halluin⁴ a en effet montré que PCl_5 purifiait $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ en réagissant sur les impuretés $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$ et $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ avec formation respectivement de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ et POCl_3 et que la condensation était d'autant plus difficile que le degré de pureté est grand.

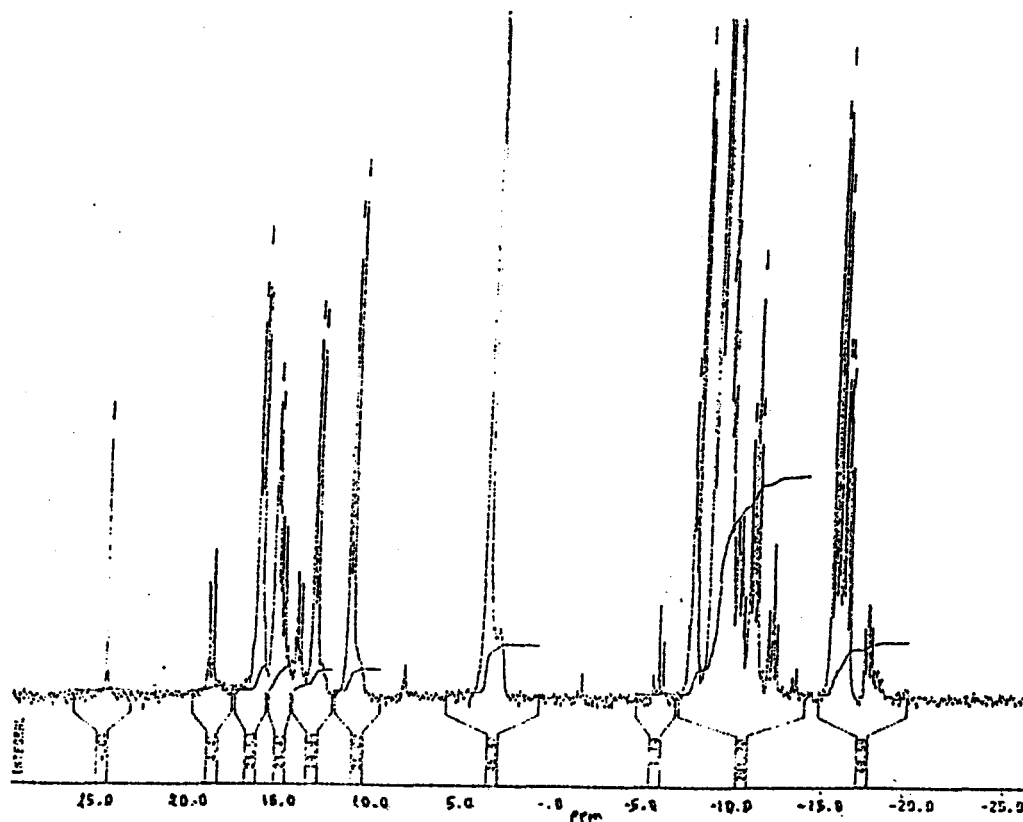


figure 10 $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^- + \text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$
40 heures .Dans TCB. à 195°C

III. Synthèse de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$

Nous avons tiré parti de l'ensemble de ces résultats pour la mise au point de la synthèse de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ habituellement préparé par réaction de NH_4Cl sur PCl_5 ^{9,10}.

Elle consiste à chauffer sous atmosphère inerte à 190°C pendant douze heures un mélange équimolaire de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ et $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ dans le trichloro 1,2,3-benzène (1,2 mole/ l) . La réaction se fait avec un départ de POCl_3 .

Après retour à la température ambiante , on obtient un résidu pâteux qui est dissous dans $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

L'ajout de CCl_4 à la solution obtenue provoque la précipitation du composé qui après filtration est lavé plusieurs fois avec de l'ether de pétrole , puis séché sous vide statique (0,1 torr) .

$\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ est soluble dans le CH_3NO_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

Analyse élémentaire :

Calculé %	P = 19,11	N = 4,31	Cl = 76,57
Trouvé %	P = 19,29	N = 4,49	Cl = 76,58

Son spectre RMN ^{31}P est représenté figure 2 .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III.

- 1.M.BECKE.GOEHRING , W.LEHR . Z.Anorg.Allg .Chem.327,128 (1964).
- 2.M.BECKE.GOEHRING , W.LEHR . Z.Anorg.Allg .Chem.325, 287 (1963).
- 3.E.F.MORAN.J.Inorg.Nucl.Chem.vol30,1405 (1968).
- 4.G.D'HALLUIN.Thèse Université des Sciences et Techniques .LILLE (1989).
- 5.E.FLUCK.Z.Anorg.Allg .Chem.315, 181 (1962).
- 6.E.FLUCK.Z.Anorg.Allg .Chem.315, 191 (1962).
- 7.Y.LEMMOUCHI.Thèse Université des Sciences et Techniques .LILLE (1991).
- 8.G.D'HALLUIN,R.DE JAEGER,JP.CHAMBRETTE,Ph.POTIN.
Macromolecules.(Sous Presse).
- 9.M.BECKE.GOEHRING.U.S.Patent.3 226 181(1965).
- 10.M.BECKE.GOEHRING,E.FLUCK,W.LEHR.Z.Naturforsch.B17,126(1960).

RESUME ET CONCLUSION

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce travail quelques réactions du chlorure et de l'hexachlorophosphate d'hexachlorodiphosphazonium $[\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{N}\cdot\text{PCl}_3]^+\text{Cl}^-$ (I) et $[\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{N}\cdot\text{PCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ (II)

Dans une première partie nous avons envisagé l'action de réactifs nucléophiles oxygénés ROH avec R= CH₃, C₂H₅, H en essayant d'une part de dégager les mécanismes essentiels, de l'autre de trouver un passage simple et peu onéreux de (I) et (II) à Cl₃P=N-P(O)Cl₂ (IV) précurseur de polyphosphazènes, (II) constituant une étape de la synthèse de (IV).

Les essais ont été réalisés en ajoutant lentement une solution de ROH dans le dioxane à une suspension de (I) ou de (II) dans le même solvant à température ambiante.

Avec un rapport molaire ROH/(I) =1 on observe la formation de deux phases liquides -Dans la phase dense - de loin la plus concentrée on observe deux singulets l'un vers $\delta = +22\text{ppm}$ l'autre vers $\delta = -18\text{ ppm}$ que l'on peut attribuer respectivement à $[\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{N}\cdot\text{PCl}_3]^+$ et $[\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2]^-$.

Ces deux singulets représentent la quasi totalité du phosphore présent en solution lorsque le spectre est réalisé immédiatement après mélange des réactifs.

Au cours du temps ces deux signaux décroissent simultanément jusqu'à disparition au profit des deux doublets caractéristiques de (IV).

Si la phase légère comporte les mêmes espèces, on peut relever en plus dans le spectre RMN ³¹P les signaux relatifs aux dérivés monoalcoylés de (IV) qui restent cependant en faible proportion par rapport à l'ensemble.

Avec un rapport molaire ROH/(II) =2 les phénomènes sont comparables . Bien que les espèces ioniques intermédiaires $|\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\cdot\text{N}\cdot\text{:}\cdot\text{PCl}_3|^+$ et $|\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2|^-$ n'aient pu ici être qu'entrevoies leur formation nous paraît pratiquement certaine. En tout état de cause (IV) et son dérivé monoalcoylé ainsi que POCl_3 et son dérivé monosubstitué POCl_2OR sont les produits majoritaires .

Les espèces intermédiaires $|\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\cdot\text{N}\cdot\text{:}\cdot\text{PCl}_3|^+$ et $|\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2|^-$ apparaissent lorsque l'on fait réagir $|\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\cdot\text{N}\cdot\text{:}\cdot\text{PCl}_3|^+$ et $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$. Ce sont même les seules espèces qui apparaissent en plus de leur résultante $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}(\text{O})\text{Cl}_2$

Dans le cas où $\text{R}=\text{H}$, c'est-à-dire lorsque le nucléophile oxygéné est l'eau , l' espèce "monoalcoylée" de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ est $\text{Cl}_2(\text{OH})\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ qui réagit avec $|\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\cdot\text{N}\cdot\text{:}\cdot\text{PCl}_3|^+\text{X}^-$ pour donner $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, ce qui veut dire que l'action de l'eau doit conduire à ce dernier à l'état pur . En fait cela est vrai pour $|\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\cdot\text{N}\cdot\text{:}\cdot\text{PCl}_3|^+\text{X}^-$ lorsque $\text{X} = \text{Cl}$ mais aussi quand $\text{X} = \text{PCl}_6$ en travaillant dans des conditions rigoureusement stœchiométriques . Il suffit alors d'éliminer POCl_3 et le solvant sous pression réduite pour aboutir à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ pur .

A la fin de ce chapitre un mécanisme est proposé qui implique la formation de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ puis des deux ions $|\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{:}\cdot\text{N}\cdot\text{:}\cdot\text{PCl}_3|^+$ et $|\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2|^-$. Par transfert d'oxygène de l'anion (base) sur le cation (acide) on forme un complexe pour aboutir à $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$.

La deuxième partie s'intéresse aux possibilités d'oligomérisation et de polymérisation de (I) et de (II) par réaction avec l'hexaméthylidisilazane . Celle-ci conduit à des oligomères cycliques , des polymères linéaires et des oligomères de type ionique.

Mais l'observation la plus intéressante est l'absence d'oligomères cycliques de degré impair quand (I) réagit avec l'hexaméthylidisilazane et la formation

d'oligomères de type $[\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_x\text{PCl}_3]^+$ seulement avec (II) lorsque celui-ci se trouve en excès ($\text{HMDS}/\text{P}_3\text{NCl}_{12} < 2$).

Il apparaît dès lors que l'anion PCl_6^- est responsable de la formation de ces oligomères, et aussi de celle des oligomères cycliques de degré impair.

En fait la réaction de PCl_5 avec l'hexaméthylidisilazane confirme cette conclusion tout en montrant qu'il se forme intermédiairement l'espèce $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$

L'influence du solvant sur la répartition des espèces est illustrée par les résultats obtenus respectivement avec le n-heptane et le benzène dans le cas de $[\text{Cl}_3\text{P} \cdots \text{N} \cdots \text{PCl}_3]^+ \text{PCl}_6^-$. C'est indiscutablement dans le benzène à reflux avec un rapport ($\text{HMDS}/\text{P}_3\text{NCl}_{12} = 2$) que l'on obtient le meilleur rendement en oligomères cycliques puisque celui-ci est quantitatif. La forte proportion de trimère cyclique (>50 % du phosphore) n'interdit pas de penser qu'en jouant sur le solvant ou un mélange de solvants il serait peut être possible d'en tirer une méthode de synthèse.

Si P_2NCl_7 conduit aux oligomères pairs, on remarquera aussi que le tetramère tient une place prépondérante avec un rendement en phosphore supérieur à 40 %.

On remarque aussi que pour $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ et dans tous les cas c'est l'oligomère cyclique de degré 5 qui est le moins abondant.

Une proposition de mécanisme tente, en fin de chapitre de justifier les résultats expérimentaux.

Dans la troisième partie nous avons étudié le comportement thermique de I et II seuls ou en présence de $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ (IV) dans le but d'éclaircir le rôle d'inhibiteur joué par PCl_5 et II lors de la polycondensation de IV.

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi des températures de l'ordre de 200°C.

Nous avons montré que si le passage de I et II aux espèces dimères correspondantes $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{PCl}_3^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{PCl}_6$) était rapide, celui conduisant à des oligomères supérieurs était par contre très lent, ce résultat prouve que dans la série $\text{Cl}_3\text{N}(\text{PCl}_2\text{N})_x\text{PCl}_3^+\text{X}^-$ les espèces I et II sont les plus réactives à l'inverse de ce qui se passe pour la série des oligomères moléculaires $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_x\text{POCl}_2$.

Les décompositions thermiques de I et II en présence de IV sont différentes. Celle de II qui fait disparaître IV s'accompagne d'un dégagement de POCl_3 et conduit aux oligomères courts de la série $\text{Cl}_3\text{PN}(\text{PCl}_2\text{N})_x\text{PCl}_3^+\text{X}^-$. Dans le cas de I, les oligomères des deux séries, ionique et moléculaire sont présents, et ceci bien qu'il n'y ait pas départ de POCl_3 . Cela nous conduit à supposer que I et II réagissent avec IV, avec départ de PCl_5 dans le premier cas et de POCl_3 dans le second.

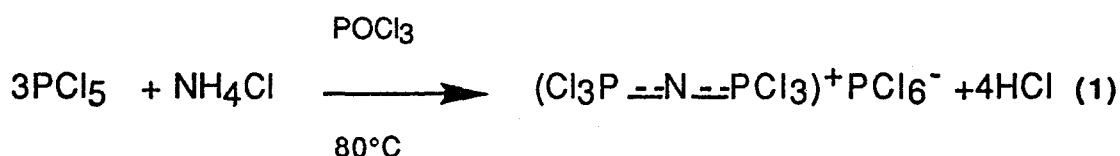
Les résultats obtenus nous ont permis de synthétiser le composé $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+\text{PCl}_6^-$ à l'état pur.

ANNEXE

-Synthèses

Préparation de l'hexachlorophosphate d'hexachlorodiphosphazonium (Cl₃P =N=P Cl₃)⁺ P Cl₆⁻ (II)

Il est synthétisé selon la méthode préconisée par Seglin en 1966¹ selon la réaction (1) .



417,2 g (2 moles) de PCl₅ ,35,6 g (0,66moles) de NH₄Cl et 375 ml de POCl₃ sont introduits successivement dans un réacteur qui est porté à 80°C pendant quatre heures , puis à 90°C pendant deux heures .Pendant cette période on note un important dégagement de HCl .Le mélange est ensuite ramené à la température ambiante puis filtré .Le précipité obtenu est enfin lavé plusieurs fois avec CCl₄ pour éliminer le PCl₅ résiduel , puis séché sous vide (0,1torr) à la température ambiante. Cl₃PNPCl₃⁺PCl₆⁻ est un solide blanc soluble dans C₆H₅NO₂,CH₃NO₂ légèrement dans C₂H₂Cl₄.Il est insoluble dans CCl₄ , CHCl₃ et C₆H₆.

Rendement : 95%

Analyse élémentaire :

P % th 17,45 trouvé 17,72 N % th 2,62 trouvé 2,73 Cl % th 79,22 tr 78,88

Son spectre RMN ³¹P est représenté figure 1.Le signal à δ = 24,2 ppm est représentatif du phosphore dans le cation Cl₃PNPCl₃⁺et celui à δ = -296,2 ppm du phosphore dans l'anion PCl₆⁻ .

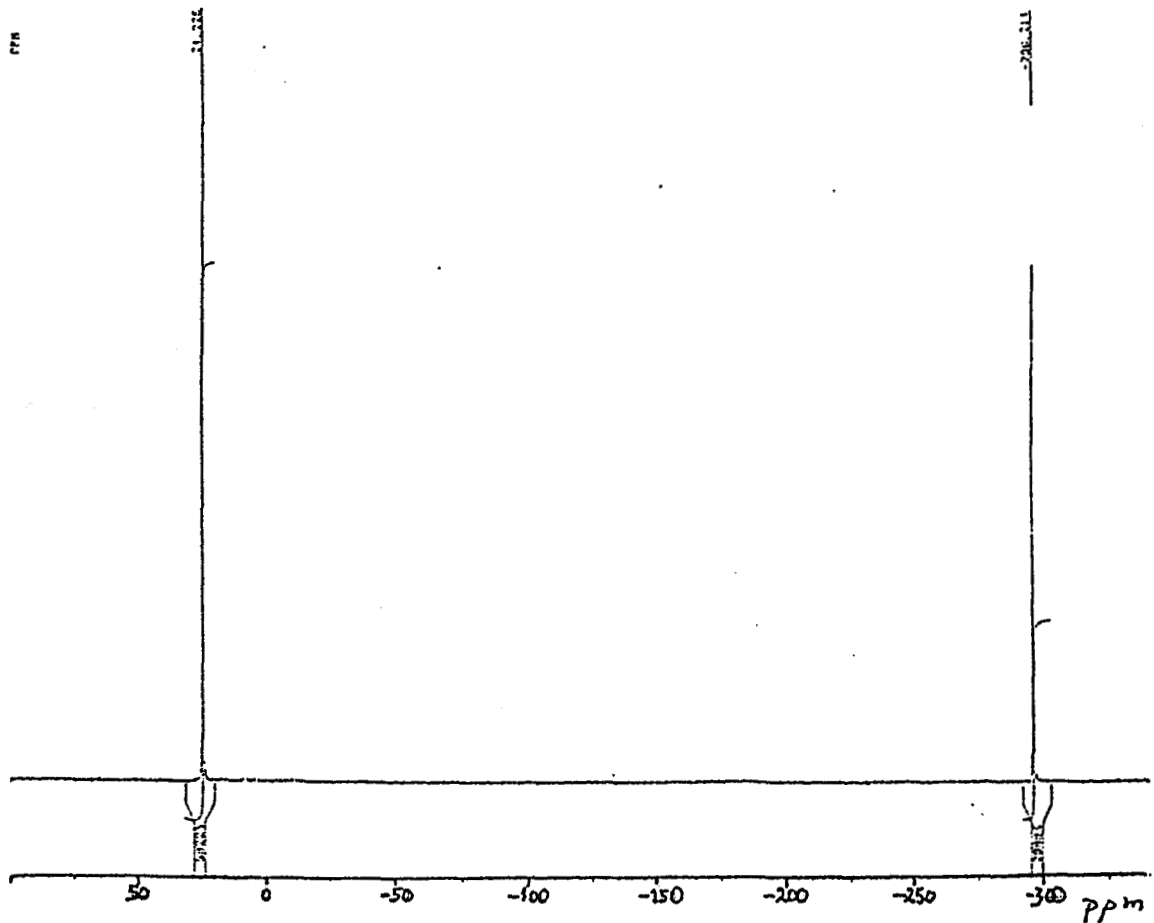
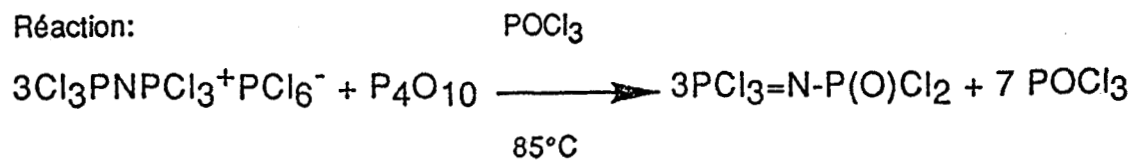


figure 1

Préparation du Trichlorodichlorophosphoryle monophosphazène
 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (IV)

(IV) est utilisé pour la préparation du di(dichlorophosph -oryle) imide
 $\text{HN}(\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2)_2$.

Réaction:



Il est synthétisé selon la méthode Seglin¹, en ajoutant de l'anhydride phosphorique (0,13 mole par moles de PCl_5 initiales) au mélange obtenu dans la réaction précédente.

Le réacteur est ensuite porté à 85°C pendant deux heures. Après filtration, évaporation sous vide (0,1 torr) puis distillation (la température de distillation est de 90°C sous 0,1 torr) on obtient un solide blanc qui fond à 35°C .

(IV) est soluble dans les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, les hydrocarbures chlorés et les éthers.

Rendement 94 %. Son spectre RMN ^{31}P est représenté figure 2. Le doublet à $\delta = -10,9$ ppm est représentatif du groupement $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, celui à $\delta = -3,2$ ppm de l'extrémité $-\text{N}=\text{PCl}_3$. La constante de couplage est $J_{\text{P-NP}} = 20,5$ Hz.

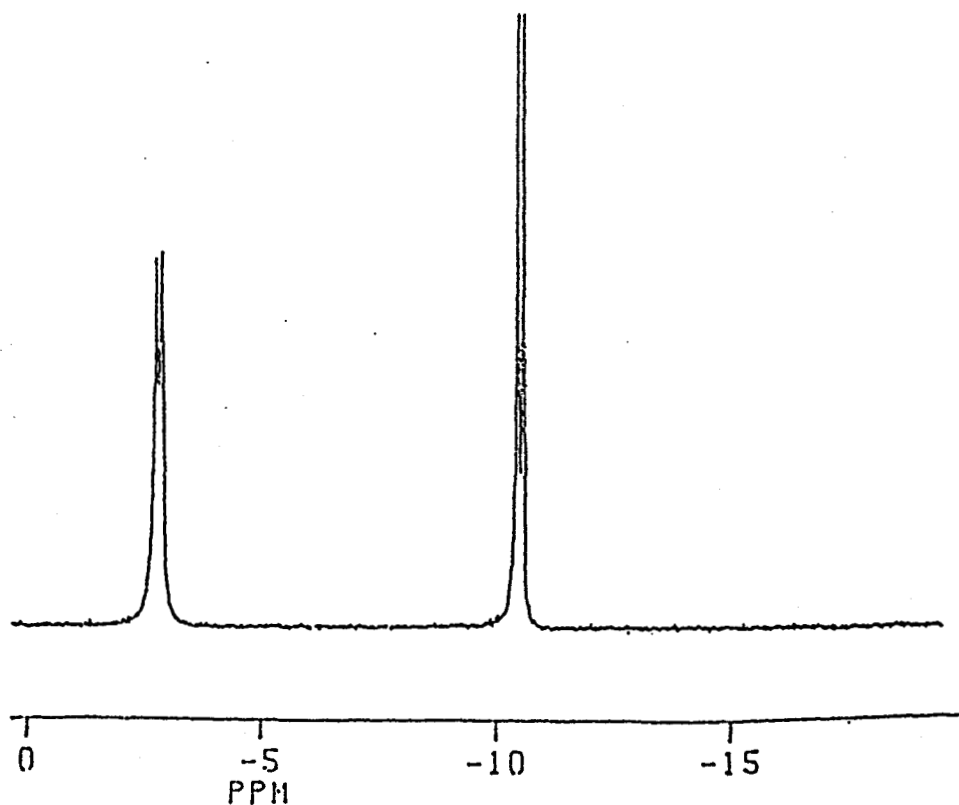


figure 2 : Spectre de $\text{PCl}_3=\text{N}-\text{POCl}_2$ dans le chloroforme

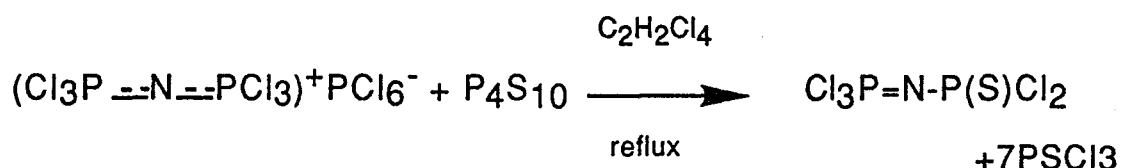
Préparation du Trichlorodichlorothiophosphoryle monophosphazène
 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$

Ce composé est à la base de la synthèse de $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+\text{Cl}^-$.

Il est préparé selon la méthode de A.A.Khodak ²



Réaction:



Un mélange composé de 61 g (0,114 mole) de $(\text{P}_3\text{NCl}_{12})$ 19,37 g de P_4S_{10} et 700 ml de tétrachloroéthane est porté au reflux pendant trois heures. Après évaporation de la phase volatile ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et PSCl_3) on obtient un solide qui distille à 88°C sous un vide de 0,1 torr. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ est un solide blanc qui fond à 35°C .

Il est soluble dans C_6H_6 , CHCl_3 , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 , et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$

Rendement : 97%

Analyse : Son spectre RMN ^{31}P est caractérisé par deux singulets à $\delta = 1,0$ ppm ($=\text{PCl}_3$) et $\delta = 33,6$ ppm ($-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$) figure 3.

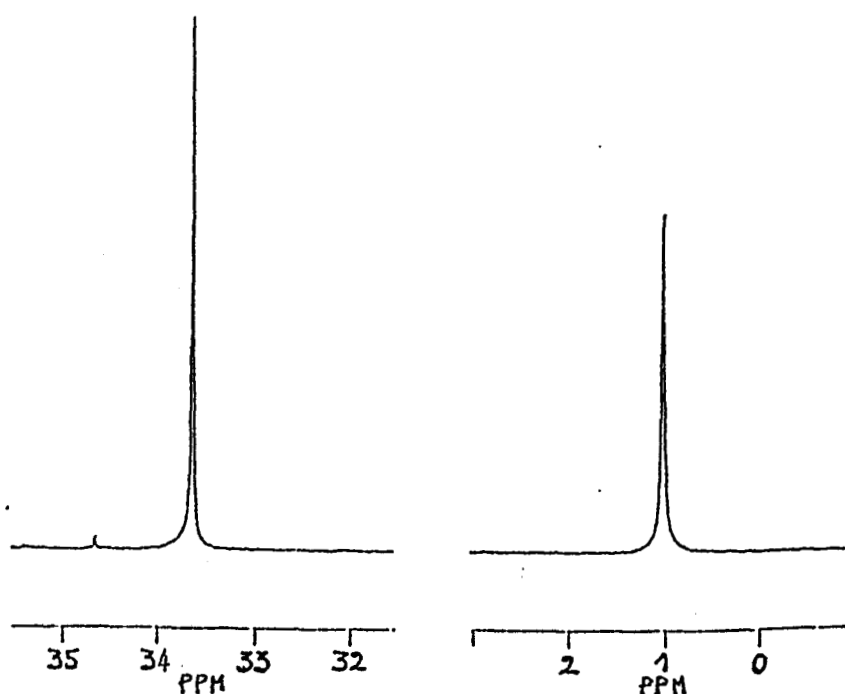
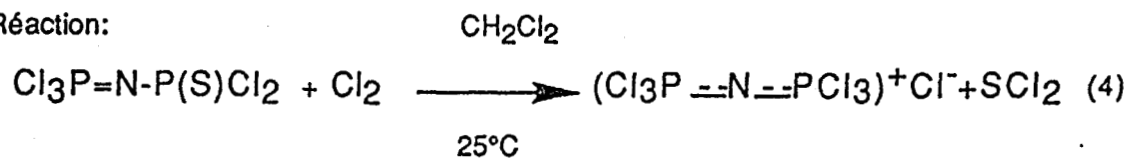


figure 3 : spectre de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ dans
le chloroforme

Preparation du chlorure d'hexachlorodiphosphonium
 $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2)^+\text{Cl}^-$ (I)

(I) est préparé selon la méthode préconisée par B. Gœhring en 1961³.

Réaction:



On fait barboter du chlore à température ambiante dans 59,5 g (0,208 mole) de $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ dissout dans 300 ml de CH_2Cl_2 .

La réaction est stoppée lorsque la solution se colore en rouge brun . Le solide obtenu après évaporation sous vide de CH_2Cl_2 et SCl_2 , est purifié par lavage avec l'éther de pétrole , puis séché sous vide statique (0,1 torr)

(I) est un solide blanc qui dès 180°C se décompose avec départ de PCl_5 .Il est soluble dans CH_3NO_2 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Rendement : 75%

Le spectre RMN^{31}P du cation $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$ présente un singulet à $\delta = 24,2$ ppm .

-RMN

Les spectres RMN ont été réalisés pour certains sur un spectromètre Bruker WP80, et WP400 pour d'autres . Pour le signal de lock,nous avons utilisé soit un capillaire concentrique (8mm) contenant D_2O soit le solvant deutérié lui même.

Références utilisées H_3PO_4 85% pour le ^{31}P . TMS pour le ^{13}C

Convention utilisée : champ faible δ positif.

Liste des paramètres utilisées -tableau() .Pour detecter le phosphore hexacoordiné PCl_6^- qui est à champ très fort ,on augmente SW(12000 Hz) .

-Analyses

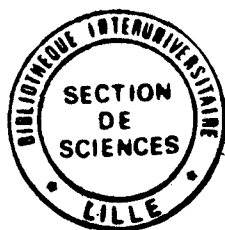
Le phosphore est dosé après ébullition à reflux en milieu acide par précipitation du phosphate amoniac-magnésien et gravimétrie . L'azote est déterminé par la méthode de Kjeldahl . Le chlore est dosé par le nitrate mercurique en présence de diphenylcarbазone .

-Solvants

Les produits commerciaux de qualité pour analyses . Préalablement desséchés ils sont dans la plupart des cas distillés avant usage .

BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE

1. L. SEGLIN, M. R. LUTZ et H. STRANGE, U.S. Patent ,3,123,327 (1966).
2. A. A. KHODAK, V. A. GILYAROV, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser . Khim., 4, 924 (1979).
D'après C.A 91,32092b (1979).
3. M. BECKE-GOEHRING, W. LEHR, Chem. Ber, 94, 159 (1961).



L'action des O-nucléophiles que sont les alcools (méthanol-éthanol) et l'eau sur le chlorure (A) et l'hexachlorodiphosphazone (B) d'hexachlorodiphosphazonium $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+\text{X}^-$ (A) X= Cl (B) X= PCl_6 permet d'obtenir facilement du P-trichloro N-dichlorophosphorylmonophosphazène $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (D) précurseur dans la synthèse du polydichlorophosphazène.

L'étude des réactivités comparées de ces Onucléophiles et de $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (C) avec (A) et (B) montre que le passage de (A) ou (B) à (D) implique la formation intermédiaire de $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+[\text{N}(\text{POCl}_2)_2]^-$ (E).

(A) et (B) forment avec l'hexaméthylsilazane (HMDS) des chlorophosphazènes oligomères (cycliques et (ou) linéaires) et polymères.

Un résultat remarquable est l'absence, dans le cas de (A), d'oligomères cycliques à nombre impair de chaînons. L'étude de la réaction de HMDS sur PCl_5 montre que c'est ce dernier qui est responsable de leur présence dans le cas de (B).

L'influence de l'élévation de la température sur (A) et (B) seuls ou en présence de (D) a été étudiée : Contrairement au comportement thermique de (D) les "monomères" (A) et (B) sont plus réactifs que les oligomères qui en résultent. En présence de (D), (B) forme uniquement des oligomères ioniques avec départ de POCl_3 , ce qui a permis de synthétiser $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$ pur.

Au contraire, avec (D), (A) conduit aux oligomères ioniques et moléculaires avec libération de PCl_5 .

The reaction of O-nucleophiles such as alcohols (methanol and ethanol) and water on hexachlorodiphosphazonium chloride (A) and hexachlorophosphate (B) $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+\text{X}^-$ (A) X= Cl (B) X= PCl_6 is an easy way to obtain P-trichloro N-dichlorophosphorylmonophosphazene $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (D), a precursor in the synthesis of polydichlorophosphazene.

The study of the comparative reactivity of these O-nucleophiles and $\text{HN}(\text{POCl}_2)_2$ (C) with (A) and (B) showed that the passing of (A) or (B) to (D) implies an intermediate formation of $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+[\text{N}(\text{POCl}_2)_2]^-$ (E). (A) and (B) form either cyclic and/or linear chlorophosphazenes oligomers or polymers with hexamethyldisilazane (HMDS).

A striking result is the absence, in the case of (A), of cyclic oligomers containing an uneven number of links. The study of the reaction of HMDS on PCl_5 shows that the latter must be responsible for the presence of oligomers in the case of (B).

The influence of an increase in temperature on (A) and (B) alone or in the presence of (D) was studied. Contrary to the thermal behavior of (D), the "monomers" (A) and (B) are more reactive than the oligomer products. In the presence of (D), (B) forms solely ionic oligomers with a loss of POCl_3 , hence enabling the synthesis of pure $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3]^+\text{PCl}_6^-$.

On the other hand, with (D), (A) leads to ionic and molecular oligomers with the release of PCl_5 .

MOTS-CLES: PHOSPHAZENES, SELS D'HEXACHLORODIPHOSPHAZONIUM, REACTIVITE, O-NUCLEOPHILES

HEXAMETHYLDISILAZANE ET RMN.