

O22 : La catalyse par la maghnite-h⁺ de la reaction de substitution nucleophile sur l'hexachlorocyclotriphosphazene

MEDJDOUB Lahouaria, BELBACHIR Mohamed,

Laboratoire de chimie des polymères, Université d'Oran BP 1524 Es-Sénia, Oran

houariamejdoub@yahoo.fr

Résumé :

L'exa (allylamino) cyclotriphosphazènes (((NC₃H₆)₂P=N)₃ est un composé organométallique qui a été synthétisé à l'aide d'une substitution nucléophile sur l'exachlorocyclotriphosphazène en absence et en présence de la Maghnite-H⁺. La Maghnite-H⁺ est un catalyseur écologique pour les polymérisations cationiques élaborées au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'université d'Oran. Le produit obtenu a été caractérisé par, RMN¹H, RMN³¹P, IR et le MALDI-TOF qui a précisé la masse de ce produit.

Introduction :

Les phosphazènes (ou phosphonitriles ou azaphosphorine), sont des composés

inorganiques qui appartiennent à la plus importante classe de structure cyclique ou linéaire de formule générale (R₂P=N)_n. Le degré de polymérisation n peut varier de 3 à plusieurs milliers. R peut être un halogène, Alkyle, Aryle, Amine, Alkoxy, et d'autres groupements [1]. La plus part des structures de phosphazènes sont facilement synthétisées par aminolyse du pentachlorure de phosphore ; Les chlorophosphazènes (Cl₂P=N)_n sont les composés de départ pour la préparation de presque tous les phosphazènes. L'exachlorocyclotriphosphazène préparé à partir du chlorure d'ammonium et le pentachlorure de phosphore, est un composé inorganique et possède un caractère basique, sa substitution nucléophile mène à des composés hybrides (organiques-inorganiques) nommés les organophosphazènes. L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes a été synthétisé à l'aide d'une substitution nucléophile sur l'exachlorocyclotriphosphazène, ces composés trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés, citons:

- Phosphazène oligomère entre dans la composition de résines thermoplastiques retardatrices de flammes. [2, 4, 5, 8, 10]

- Polyorganophosphazènes hydrosolubles ou hydrogels utilisés pour l'encapsulation de l'antigène. [3]

- Carbonyle méthylène cyclo phosphazène est utilisé :

Comme revêtement thermostable. [6]

Comme ligands pour les métaux de transitions. [6],

Conducteur et super conducteur d'électricité. [6]

- Polyorganophosphazènes oligomères utilisés dans la fabrication de piles combustibles. [7]
- Utilisé dans la synthèse de membranes réparatrices pour séparer des gaz polaires de gaz non polaires dans un mélange de gaz. [9]
- Résistant à l'hydrolyse et combiné à une résine, il donne une composition de résine qui est très résistante à l'hydrolyse et confère une stabilité des caractéristiques électriques à haute fréquence (au-delà de 1GHz Préparation d'une nouvelle classe de polyorganophosphazène biocompatibles qui convient à la livraison d'une protéine qui est un principal actif. [11]).

Une nouvelle méthode de synthèse de L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes a été proposée dans le laboratoire LCP, cette méthode consiste à une substitution nucléophile sur l'exachlorocyclotriphosphazène par l'allylamine en utilisant le catalyseur Maghnite-H⁺, c'est un catalyseur non toxique, moins couteux, de structure lamellaire et il a montré des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis de diverses réactions de polymérisation.

La Maghnite-H⁺ :

La Maghnite est une argile de la famille des montmorillonites. [12] qui peut être activée sous forme de Maghnite-H⁺ par échange de proton.

La Maghnite-H⁺ est préparée selon le processus rapporté par M.Belbachir et al [13].

Au cours du traitement acide de cette argile la Maghnite subit un certain nombre de changements.[14] :

Dissolution des impuretés telles que la calcite.

Au contact de l'acide, les cations Al³⁺, Mg²⁺ deviennent solubles.

Au contact de l'eau, les molécules d'eau pénètrent à l'intérieur, les feuillets sont écartés et les cations sont facilement échangeables.

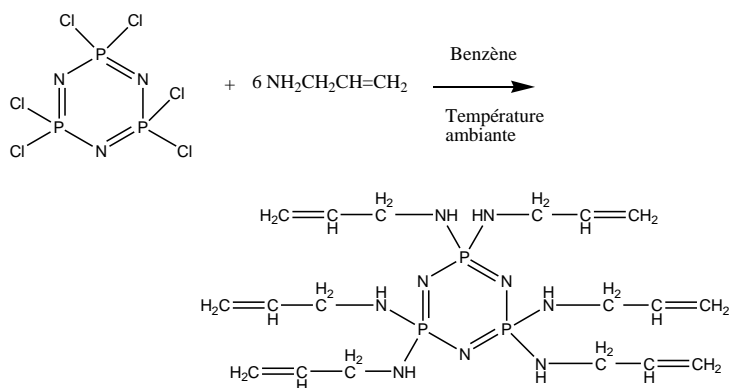
Les cations échangeables sont remplacés par les ions H⁺.

Les pores du solide sont dilatés.

Partie expérimentale :

Synthèse de L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes :

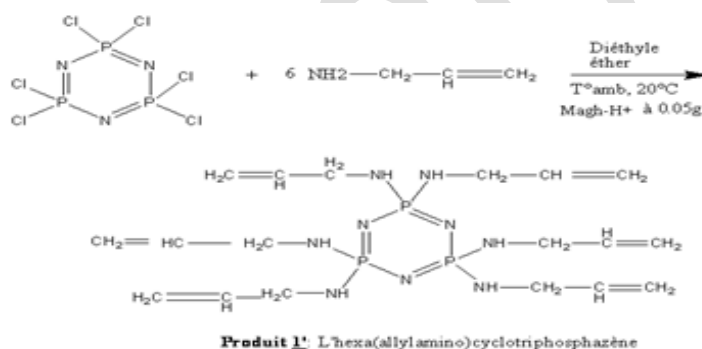
L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes est synthétisé, d'après D. CHRISTOVA et al. [15] : Une solution d'allylamine dans le benzène a été ajoutée au N₃P₃Cl₆ dissous dans le benzène, le mélange est agité pendant 24 heures à la température ambiante. Les substances volatiles ont été enlevées dans un évaporateur rotatif, le solide a été extrait à l'aide de plusieurs portions de diéthyloxy, les extraits ont été recueillis et refroidis à la température -20°C puis recristallisés dans le cyclohexane, ils ont obtenu des cristaux blancs avec un rendement de 62%. Cette réaction est décrite selon le schéma suivant :



Synthèse de L'hexa(allylamino)cyclotriphosphazènes en présence de la Maghnite-H⁺ :

L'hexa(allylamino)cyclotriphosphazènes a été synthétisé en reprenant le même mode opératoire que D. CHRISTOVA et al. [15] en remplaçant le benzène par le diéthy éther, en utilisant la Maghnite-H⁺ et un temps de 12 heures. Le rendement de l'hexa(allylamino)cyclotriphosphazènes /Magh-H⁺ est de l'ordre de 74%.

Le schéma suivant résume les conditions de synthèse.



Résultats et discussions :

L'analyse par la RMN -¹H permet de mettre en évidence la structure du produit.

I- Détermination de la structure de L'hexa(allylamino)cyclotriphosphazènes et de L'hexa(allylamino)cyclotriphosphazènes /Magh-H⁺ :

I-1) La Résonance Magnétique Nucléaire du proton RMN-¹H:

Les différents déplacements chimiques des pics observés sur les spectres de la figure 1 et la figure 2 correspondent aux groupements indiqués sur les formules développées de L'hexa(allylamino)cyclotriphosphazènes et de L'hexa(allylamino)cyclotriphosphazènes /Magh-H⁺.

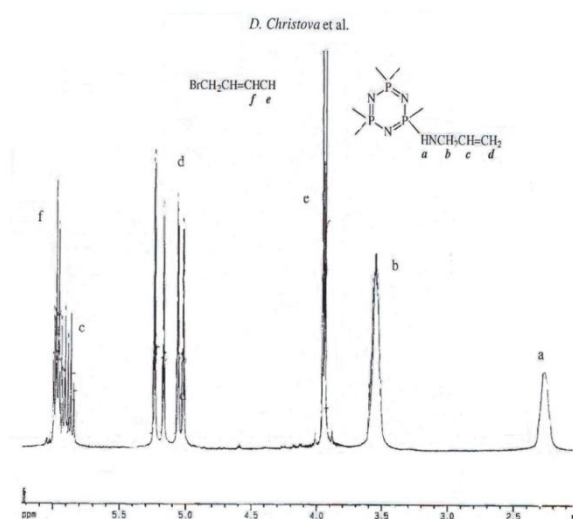


Figure 1 : Spectre RMN¹H (250MHz) de l'hexa-allylaminocyclotriphosphazène dans le solvant CDCl₃. [15].

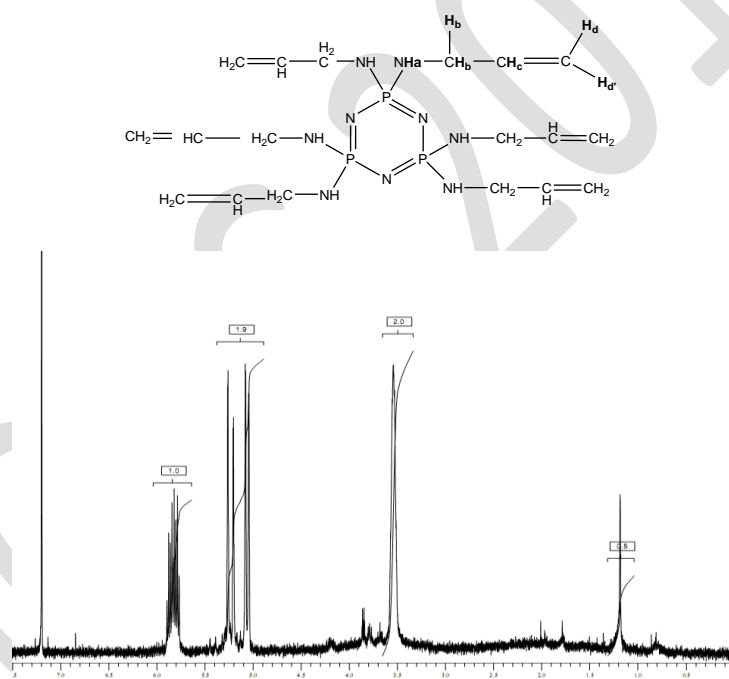


Figure 2 : Spectre RMN¹H (300MHz) de l'hexa (allylamino) cyclotriphosphazène /Mag-H⁺ dans CDCl₃.

I-2) La Résonance Magnétique Nucléaire du phosphore RMN-³¹P:

La figure 3 , représente les déplacements chimiques des pics correspondants aux groupements indiqués sur la formule développée et de L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes /Mag-H⁺ .

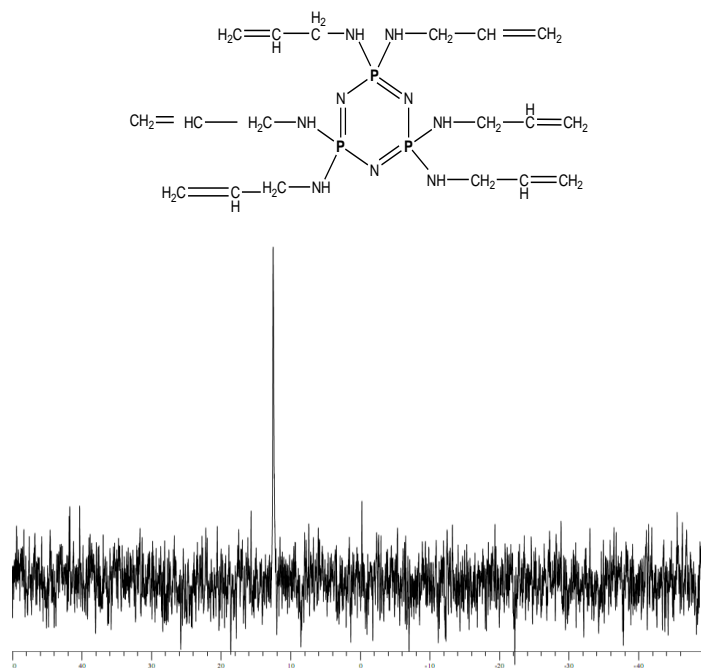


Figure 3: Spectre RMN³¹P de l'hexa (allylamino) cyclotriphosphazène/Mag-H⁺ dans CDCl₃.

La RMN³¹P confirme que la substitution des chlores par les allylamines est une substitution totale.

I-3) L'Infrarouge (FT-IR) :

Les figures, 4 et 5 donnent respectivement les spectres IR de L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes et L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes /Mag-H⁺.

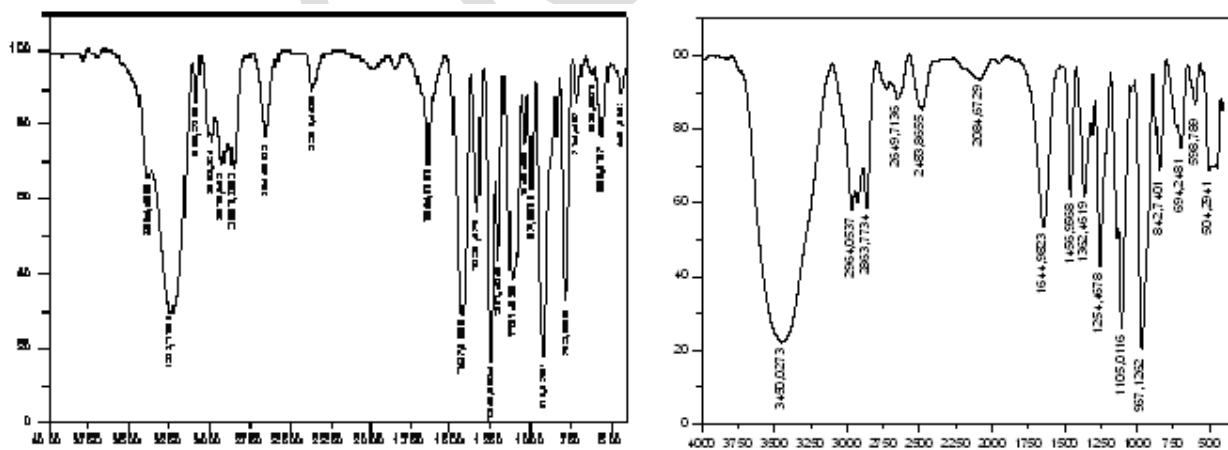


Figure 4: Spectre IR de l'hexa (allylamino) cyclotriphosphazène dans le KBr. Figure 5: Spectre IR de l'hexa(allylamino) cyclotriphosphazène /Mag-H⁺ dans le KBr

La bande d'absorption 3232cm⁻¹ est attribuée au groupement NH, les bandes d'absorption 1644, 919 cm⁻¹ sont attribuées à la fonction C=C, la valeur de la bande d'absorption à 1218cm⁻¹ attribuée au groupement P=N dans le produit de départ (l'exachlorocyclotriphosphazènes), passe à la valeur 1248cm⁻¹ dans le produit

d'arrivée(L'exa(allylamino)cyclotriphosphazènes) , cela prouve que le groupement électroattracteur(chlore) lié au phosphore a été changé par un autre groupement électrodonneur (l'allylamine), ce qui explique l'augmentation dans la valeur de la bande d'absorption attribuée au groupement P=N, donc la substitution a eu lieu.

I-4) Spectroscopie de masse MALDI-TOF :

La figure 6 , représente le spectre MALDI-TOF de l'hexa (allylamino) cyclotriphosphazène /Mag-H⁺.

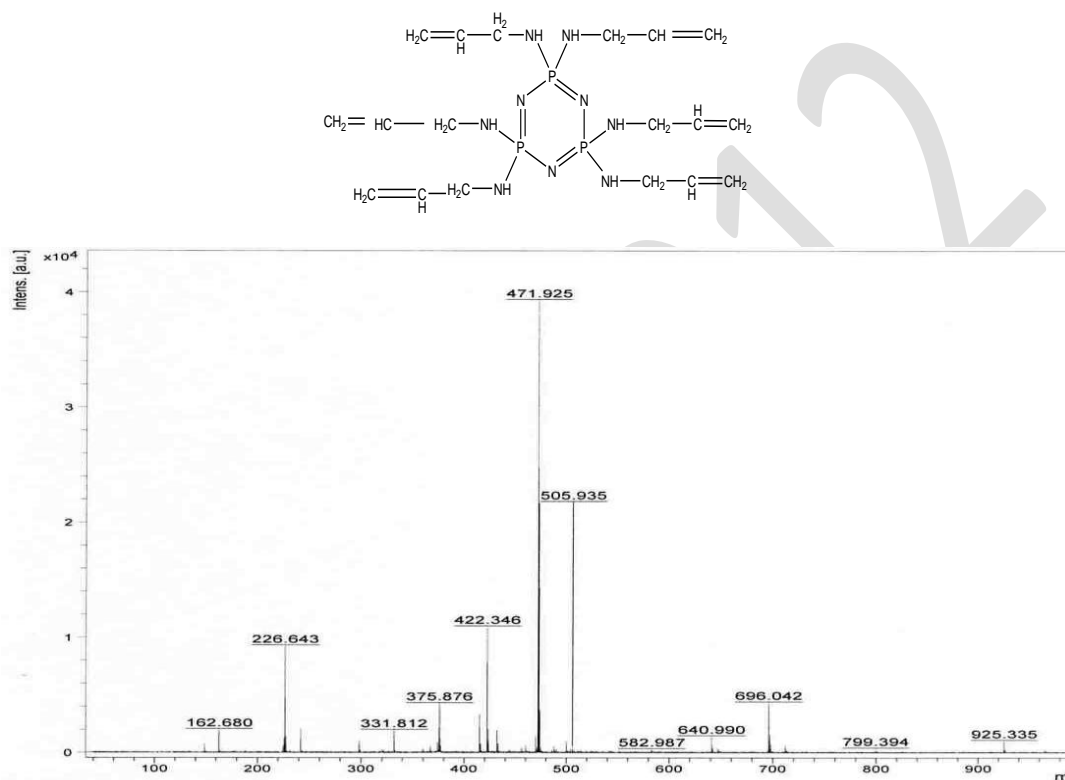


Figure 6 : Spectre MALDI – TOF de l'hexa (allylamino) cyclotriphosphazène /Mag-H⁺.

La valeur 471.9 g/mole est attribuée à celle de la masse molaire de l'hexa (allylamino) cyclotriphosphazène /Mag-H⁺.

Conclusion :

Ce travail a pour objectif de synthétiser l'hexa (allylamino) cyclotriphosphazène dans des conditions douces : Elimination du benzène ,l'utilisation d'un solvant moins dangereux en présence d'un catalyseur de hautes performances(moins couteux, écologique et récupérable) , à température ambiante, le temps de la réaction a été réduit à 12 heures et le rendement de la réaction a été amélioré 74% .Le MALDI-TOF de ce produit n'a jamais été étudié jusqu'à maintenant, cette technique nous a permis de confirmer avec précision la masse du monomère synthétisée.

Références bibliographiques :

- 1) H. R ALLCOCK. HETEROATOM RING SYSTEMS AND POLYMERS, New York . London. Page 128, (1967)
- 2) Lim et al. US patent no 7, 09.818, (2006)
- 3) Hennik et al. US patent no 6,303,300,(2001)
- 4) Fukuoka et al .US patent no 7,317,046,(2008)
- 5) Franko – Filipasic et al .US patent no 4,111,701,(1978)
- 6) Allcock et al. US patent no 4,444,972,(1984)
- 7) Hanup et al , US patent no 7,285,362,(2007)
- 8) Echel et al .US patent no 6,747,078,(2004)
- 9) Stewart et al. US patent no 7,074,256,(2006)
- 10) Murakami et al. US patent no 7,060,744,(2006)
- 11) Soosohn,yon,et al us patent no 200 600 639 10 , (2006)
- 12) G. Millot "Géologie des argiles" Masson. Surv Bull 950-101-113 (1954).
- 13) M. Belbachir, et al. U.S, Patent 6 274 527, (2001).
- 14) . M. Belbachir et al. U.S Patent 066969. 0101. (2001).
- 15) D. Christova et al. *Designed Monomers Polym*, 6, 11-21.(2003)