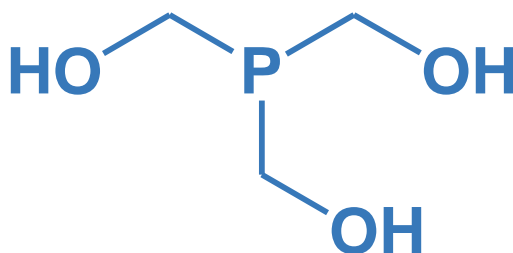

Etude sur la réactivité du THP (tris(hydroxyméthyl)phosphine) et Développement de composés potentiellement efficaces en tant que retardants de flamme



Thèse soutenue à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel
le 19 février 2014 pour l'obtention du titre de Docteur ès Sciences

par

Christelle SCHENK

Chimiste diplômée de l'Université de Neuchâtel

Membres du jury :

Prof. Reinhard Neier, directeur de thèse

Prof. Robert Deschenaux, rapporteur

Dr. Olivier Vallat, rapporteur

Dr. Jean-Jacques Flat, rapporteur

Projet CTI n° 11637-2 PFIW-IW

IMPRIMATUR POUR THESE DE DOCTORAT

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
autorise l'impression de la présente thèse soutenue par

Madame Christelle SCHENK

Titre:

**“ Etude sur la réactivité du THP (tris(hydroxyméthyl)phosphine) et
développement de composés potentiellement efficaces en tant que
retardants de flamme ”**

sur le rapport des membres du jury:

- Prof. Reinhard Neier, Université de Neuchâtel, directeur de thèse
- Prof. Robert Deschenaux, Université de Neuchâtel
- Dr Olivier Vallat, Febex SA, Bex,
- Dr Jean-Jacques Flat, ARKEMA, Cerdato, France

Neuchâtel, le 11 mars 2014

Le Doyen, Prof. P. Kropf



Ce travail a été effectué de septembre 2008 à octobre 2013 à l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel sous la direction du Prof. Reinhard Neier. J'aimerais lui adresser mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant mes années de thèse. Il m'a non seulement permis d'approfondir mes connaissances scientifiques, mais m'a également apporté beaucoup sur le plan humain.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Febex SA et au Dr. Olivier Vallat sans qui ce projet n'aurais jamais vu le jour et qui a été un précieux mentor pour mes débuts dans le monde industriel. Je remercie particulièrement Olivier pour son accueil, les connaissances scientifiques inestimables qu'il m'a transmises, sa générosité, son sens de l'humour et son goût pour la bonne cuisine qui a rendu ce projet particulièrement agréable !

Un grand merci au CERDATO (Arkema) et au Dr. Jean-Jacques Flat qui ont rendu possibles les tests de tenue au feu dans les polymères et pour leur accueil à Serquigny lors de notre séjour riche en informations.

Je tiens également à remercier le Dr. Olivier Vallat, le Dr. Jean-Jacques Flat et le Prof. Robert Deschenaux qui ont chaleureusement participé à mon jury de thèse et qui ont pris le temps de lire et de corriger mon manuscrit.

Ce travail a été soutenu financièrement par la Commission pour la Technologie et l'Innovation (CTI), à qui j'aimerais exprimer toute ma gratitude.

Je remercie les différents soutiens techniques sans qui une thèse ne serait pas possible : Les Dr. Claudio Dalvit et Julien Furrer pour les analyses RMN, la Dr. Armelle Vallat pour les analyses MS, le groupe du Prof. Deschenaux pour m'avoir permis de réaliser les ATG dans leur laboratoire, nos concierges fortement appréciés et notre irremplaçable Mme Tissot.

Un grand merci à mes apprenties : Elodie Allenbach (3^{ème} année), Marion Gogniat (1^{ère} année) que je remercie particulièrement pour sa perpétuelle bonne humeur et nos nombreux fous rires, et Aurélie Salgat (1^{ère} année) et ses mains en or ! Je n'oublie pas de remercier également Lionel Burri pour ses bonnes idées et son humour.

Je remercie évidemment tous mes collègues qui ont rendu ces 5 ans fort agréables, lors des pauses, soirées foot, sorties à ski, séjour à Nottingham, semaines à Villars, ... Un grand merci donc à mon groupe de recherche : Christian, Damien, Inga, Sara, Guillaume, William, Jihane (plein succès pour la suite du projet!), Anca, Christophe, Ana-Maria, Maria, Frédéric, Andrea, Björn, Csilla, Maude, Loïc, mais également à Julien, Luyen, Yo, Sébastiano, Sylvain, Anne-Flore, Michael, Thibaud, Thomas, David, Raja, Fifi, Jean-Luc, Lucienne, Marie-Eve, André et Mohamed.

Un remerciement tout spécial à Armelle, pour son amitié, sa générosité, son accueil des plus chaleureux, sa bonne humeur contagieuse, ses précieux conseils mais aussi ses bons petits plats !

Merci à mes amis de toujours : Joël, Carop, Cunhette et Jo ; ainsi qu'à tous les autres potes qui se reconnaîtront. Les moments de détente passés avec vous tous ont été des bienfaits inestimables pendant ma thèse.

Un grand merci à toute ma famille, grands-parents, oncles, Thierry, ma marraine Huguette et Eric, Line, Daniel, et particulièrement à mon frère Marc et ma belle-sœur Christel qui ont illuminé la famille avec leurs deux rayons de soleil Malo et Lucas. C'est grâce à vous tous que je suis devenue celle que je suis !

Finalement, j'aimerais remercier du fond du cœur mes parents qui ont toujours été un exemple de courage et de détermination. Merci de m'avoir suggéré ce beau parcours universitaire, sans jamais m'obliger à faire des choix que je ne voulais pas. Cela n'a pas toujours été évident, mais je suis fière de pouvoir vous montrer le résultat. Ce travail est le vôtre...

Je termine par mon compagnon Vincent : aucun mot ne peut exprimer le bien que tu m'apportes au quotidien. J'aimerais donc simplement te remercier du fond du cœur pour ta patience, ton soutien et ton amour.

Abréviations

ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
ACES	Acide <i>N</i> -(2-Acétamido)-2-aminoéthanesulfonique
ADN	Acide désoxyribonucléique
AG	Aktien Gesellschaft (société par action)
APO	Oxyde de tris(aziridinyl)phosphine
APP	Polyphosphates d'ammonium
aq.	Aqueux
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATP	Adénosine triphosphate
AUT	Autriche
BDP	Bisphénol-A-bis(diphénylphosphate)
BEL	Belgique
Ca	Calcium
CD ₃ OD	Méthanol deutéré
CH	Suisse
Co.	Company
conc.	Concentré
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DE	Allemagne
DMMP	Diméthylméthylphosphonate
DMPP	Diméthylpropylphosphonate
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide
eau	Eau désionisée
éq.	Equivalent
ESI	Ionisation par électro-spray
EtOAc	Acétate d'éthyle
EtOH	Ethanol
Fig.	Figure
FR	France
g, mg, µg, kg	Gramme, milligramme, microgramme, kilogramme
h	heure
HCl	Acide chlorhydrique
HMP	(hydroxyméthyl)phosphines
Hz	Hertz
IR	Infrarouge
ISR	Israël
IT	Italie
J.-C.	Jésus-Christ
JPN	Japon
K	Kelvin
Ka	Constante d'acidité
Kb	Constante de basicité
kJ	Kilojoule
l, ml, µl	Litre, millilitre, microlitre
LOI	Limited Oxygen Index
Ltd	Limited
MDPA	N-méthyloldiméthylphosphonopropionamide
MeOD	Méthanol deutéré
MeOH	Méthanol
Mg	Magnésium
MHz	Mégahertz
min	Minute
mm, cm	Millimètre, centimètre
mol, mmol	Mole, millimole
MP	Phosphate de mélamine
MPP	Polyphosphates de mélamine
MS	Spectroscopie de masse
n°	Numéro
NaOH	Hydroxyde de sodium
N.B.	Nota bene

NL	Pays-Bas
nm	Nanomètre
³¹ P-RMN	Analyse du phosphore par résonance magnétique nucléaire
P ₄	Phosphore blanc
PA	Polyamide
p.a.	pour analyse
PBT	Polytéréphtalate de butylène
pEb	Point d'ébullition
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
pF	Point de fusion
pH	Potentiel hydrogène
pKa	= - log Ka
ppm	Partie par million
PPO	Polyoxyde de phénylène
PVC	Polychlorure de vinyle
RDP	Résorcinol-bis(diphénylphosphate)
RF	Retardant de flamme
RMN	Résonance magnétique nucléaire
s	Seconde
SA	Société anonyme
t _{1/2}	Temps de demie-vie
T	Température
t.a.	Température ambiante
t/a	Tonnes par année
taurine	acide 2-aminoethanesulfonique
TCP	Tricrésylphosphate
TCPP	Tris(2-chloroisopropyl)phosphate
THP	Tris(hydroxyméthyl)phosphine
THPC	Chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium
THPO	Oxyde de tris(hydroxyméthyl)phosphine
THPOH	Hydroxyde de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium
THPS	Sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium
THPX	Sels de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium
TIPP	Tris(isopropylphényl)phosphate
TMM	Triméthylolmélamine
TMS	Tétraméthylsilane
TPP	Triphénylphosphate
UK	Royaume-Uni
UL-94	Underwriters Laboratories-94
USA	Etats-Unis d'Amérique
UV	Ultraviolet
δ	Déplacement chimique
°C	Degré Celsius
°	Degré d'un angle
®	Marque déposée
ΔH	Enthalpie de réaction
€	Euro
%	Pourcent
<	Inférieur à
>	Supérieur à

Résumé

Depuis les années 70, les matériaux traditionnels, tels que le bois et les métaux, ont été progressivement remplacés par des matériaux polymères. Malgré tous les avantages que possèdent ces plastiques, ces derniers peuvent être particulièrement inflammables et peuvent dégager des composés hautement toxiques sous l'effet de la combustion. Ainsi, des additifs appelés « retardants de flamme » ont été développés pour améliorer la sécurité de notre quotidien face aux incendies. Un retardant de flamme est donc une substance que l'on ajoute aux matériaux au cours de leur processus de fabrication afin d'abaisser l'inflammabilité de ces derniers ou de ralentir leur combustion. Les premiers développements d'additifs retardants de flamme ont clairement démontré l'efficacité ignifugeante des composés halogénés, cependant leur toxicité avérée a accru l'intérêt pour des composés contenant du phosphore, de l'azote et/ou des charges minérales.

Le présent projet est donc né de la collaboration avec Febex SA, compagnie spécialisée dans la production de dérivés du phosphore de haute technicité. L'idée originale est de recycler un produit secondaire phosphoré, la phosphine PH_3 , provenant des lignes de production de Febex SA afin de le valoriser en tant que matière première. Cependant, la toxicité et l'inflammabilité de cette phosphine rend la manipulation de ce gaz relativement difficile. C'est pourquoi, elle est d'abord transformée en THP (tris(hydroxyméthyl)phosphine), molécules nucléophile permettant de développer une chimie variée. Le principal défi de ce projet est donc de transformer un produit secondaire toxique pour obtenir un composé non-toxique ayant un intérêt commercial en tant qu'additif retardant de flamme.

Le potentiel réactif du THP a donc été exploré, essentiellement par les réactions d'additions de Michael avec des oléfines activées et de condensations de Mannich avec des sources d'azote, révélant une bonne réactivité du centre phosphoré. Une nouvelle méthode de formation de sels de calcium, de magnésium et d'aluminium a également été développée à partir de dérivés du THP. Une bibliothèque de composés contenant des phosphines, des oxydes de phosphines, des sulfures de phosphines, des phosphoniums et des sels métalliques de dérivés phosphorés a ainsi été synthétisée en respectant certaines contraintes liées à l'approche industrielle. Une sélection de composés a ensuite été effectuée selon des critères imposés par l'application en tant qu'additif retardant de flamme, tels que l'aspect du produit, la stabilité thermique et l'absence d'halogénures. Les composés sélectionnés ont finalement subi les tests de tenues au feu en les intégrant dans des matrices polymères à des taux de charge inférieur à 30%.

Mots-clés : Tris(hydroxyméthyl)phosphine, retardant de flamme sans halogénures, dérivés phosphorés, stabilité thermique.

Abstract

Since the 70s, traditional materials such as wood and metals were gradually replaced by polymer materials. In spite of all advantages offered by these plastics, they can be particularly flammable and can release highly toxic compounds under the influence of combustion. It's why additives called "flame retardants" were developed to improve safety of our everyday life in front of fires. A flame retardant is thus a substance we add to materials during their manufacturing process to lower their flammability or slow down their combustion. The first developments of fireproofing additives clearly demonstrated the efficiency of the halogenated compounds, however their well-known toxicity increased the interest for phosphorous, nitrogen or mineral derivatives.

This project arose from the collaboration with Febex SA, company specialized in production of high technicality phosphorous derivatives. The original idea is to recycle a phosphorous by-product (phosphine PH_3) resulting from Febex production lines to value it as raw material. However, toxicity and flammability of this phosphine makes handling of this gas difficult. That's why it is first transformed into THP (tris(hydroxymethyl)phosphine), nucleophilic molecule allowing to develop a varied chemistry. The main challenge of this project is to transform a toxic by-product to obtain a non-toxic compound having a commercial interest as fireproofing additive.

The reactivity of THP was first explored, essentially by Michael additions with activated olefins and Mannich condensations with nitrogen containing reagents, revealing a good reactivity of the phosphorous center. A new method to form calcium, magnesium and aluminum salts from THP derivatives was also developed. A library of compounds like phosphines, phosphine-oxides, phosphine-sulfides, phosphoniums and metallic salts of phosphorous derivatives was synthesized respecting some constraints related to the industrial approach. A selection of compounds was then made according to criteria such as aspect of products, thermal stability and halogen-free composition that are relevant for flame retardant application. Selected compounds were finally subjected to flammability standard tests by integrating them into polymer matrices at rates of load lower than 30%.

Key-words : Tris(hydroxymethyl)phosphine, halogen-free flame retardant, phosphorous derivatives, thermal stability.

Table des matières

1. PARTIE THÉORIQUE.....	1
1.1 INTRODUCTION	1
1.1.1 Collaboration Febex SA – Université de Neuchâtel	1
1.1.2 Le phosphore : un élément crucial.....	2
1.1.2.1 Historique	3
1.1.2.2 Propriétés et réactivité du phosphore.....	4
1.1.2.3 Provenance naturelle	6
1.1.3 Importance industrielle du phosphore	7
1.1.3.1 Phosphore élémentaire	7
1.1.3.2 Engrais	8
1.1.3.3 Détergents	9
1.1.3.4 Acide phosphorique et phosphates.....	9
1.1.3.5 Organophosphorés	10
1.1.4 Retardants de flamme.....	11
1.1.4.1 Définition et histoire.....	11
1.1.4.2 Mécanismes d'action.....	12
1.1.4.3 Les différentes classes de RF	15
1.1.4.4 L'Exolit OP® : RF de 3e génération.....	22
1.1.4.5 Coûts et quantités de RF incorporé dans une matrice	23
1.1.4.6 Critères de sélection d'un RF	23
1.1.4.7 Tests normés	24
1.1.4.8 Commercialisation des RF	26
1.2 BUT DU TRAVAIL.....	27
1.3 LITTÉRATURE EXISTANTE.....	29
1.3.1 Synthèse, réactivité et utilisation du THP.....	29
1.3.1.1 Synthèse	29
1.3.1.2 Réactivité.....	32
1.3.1.3 Utilisation	44
1.3.2 Retardants de flamme phosphorés	48
1.3.2.1 Phosphore à l'état d'oxydation -I	50
1.3.2.2 Phosphore à l'état d'oxydation 0	53
1.3.2.3 Phosphore à l'état d'oxydation +I.....	53
1.3.2.4 Phosphore à l'état d'oxydation +III.....	55
1.3.2.5 Phosphore à l'état d'oxydation +V	57
1.3.2.6 Synergistes - Systèmes intumescents.....	61
1.4 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	63
1.4.1 Tris(hydroxyméthyl)phosphine (THP)	63
1.4.1.1 Considérations préliminaires.....	63
1.4.1.2 Caractéristiques du THP produit par Febex SA	63
1.4.1.3 Purification du THP.....	65
1.4.2 Synthèses.....	69
1.4.2.1 Considérations préliminaires.....	69
1.4.2.2 Additions de Michael.....	70
1.4.2.3 Condensations de Mannich	86
1.4.2.4 Synthèse à partir de dérivés du THP.....	88
1.4.2.5 Formation de sels métalliques des dérivés phosphorés.....	90
1.4.2.6 Résultats infructueux.....	97
1.4.2.7 Conclusion sur le potentiel réactif du THP	102
1.4.3 Tests préliminaires de sélection des composés exploitables en tant que RF	103

1.4.3.1	Aspect des composés purs obtenus	103
1.4.3.2	Considérations toxicologiques et environnementales	105
1.4.3.3	Taux de phosphore et d'azote des composés	105
1.4.3.4	Stabilité thermique des composés	106
1.4.3.5	Miscibilité du composé avec la matrice.....	117
1.4.4	<i>Tests de tenue au feu</i>	117
1.4.4.1	Evaluation l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [2]	118
1.4.4.2	Evaluation du sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [3]	119
1.4.4.3	Evaluation de l'oxyde de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane [12].....	120
1.5	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	121
1.5.1	<i>Conclusions</i>	121
1.5.1.1	Conclusion sur les synthèses effectuées	121
1.5.1.2	Conclusion sur la stabilité thermique des composés.....	122
1.5.1.3	Conclusion sur les tests au feu	122
1.5.2	<i>Perspectives</i>	123
2.	PARTIE EXPÉRIMENTALE	125
2.1	MÉTHODES ANALYTIQUES ET APPAREILS	125
2.1.1	<i>Spectroscopie infrarouge (FT-IR)</i>	125
2.1.2	<i>Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	125
2.1.3	<i>Spectroscopie de masse (MS)</i>	125
2.1.4	<i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	125
2.1.5	<i>Point de fusion (pF)</i>	126
2.2	RÉACTIFS, GAZ ET SOLVANTS	126
2.2.2	<i>Gaz</i>	127
2.2.3	<i>Solvants</i>	127
2.3	DÉTERMINATION DU TITRE DU THP	128
2.4	MÉTHODES POUR LA PURIFICATION DU THP	128
2.4.1	<i>Préparation des colonnes de résine</i>	128
2.4.2	<i>Régénération des colonnes de résine</i>	128
2.4.3	<i>Préparation du charbon actif</i>	128
2.4.4	<i>Purifications</i>	128
2.5	SYNTHÈSES	129
2.5.1	<i>Considérations préliminaires</i>	129
2.5.2	<i>Additions de Michael</i>	129
2.5.2.1	Synthèse du tris(2-cyanoéthyl)phosphine [1].....	129
2.5.2.2	Synthèse de l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [2]	130
2.5.2.3	Synthèse du sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [3].....	131
2.5.2.4	Synthèse de l'hydroxyde de tétrakis(3-(tbu)-3-propylamide)phosphonium [4].....	132
2.5.2.5	Synthèse du chlorure de (3-(tbu)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)phosphonium [5]	133
2.5.2.6	Synthèse du méthanesulfonate de (3-(tbu)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)-phosphonium [6] ...	134
2.5.2.7	Synthèse de l'oxyde de N-(tbu)-3-propylamide)-3-bis(hydroxyméthyl)phosphine [7].....	135
2.5.2.8	Synthèse du propanoate de 3-(tris(hydroxyméthyl)phosphonium) [8].....	136
2.5.2.9	Synthèse de l'acide 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoïque [9]	137
2.5.3	<i>Condensations de Mannich</i>	138
2.5.3.1	Synthèse du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazinane [10].....	138
2.5.3.2	Synthèse du 1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinan-5-yl)méthanol [11]	139
2.5.3.3	Synthèse de l'oxyde de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane [12]	140
2.5.3.4	Synthèse du sulfure de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane [13]	142
2.5.4	<i>Synthèses à partir de dérivés du THP</i>	143
2.5.4.1	Synthèse du chlorure de tris(2-carboxyéthyl)phosphonium [14].....	143
2.5.4.2	Synthèse de l'oxyde de tris(2-carboxyéthyl)phosphine [15]	144

2.5.4.3	Synthèse de l'oxyde de tris(2-amidoéthyl)phosphine [16]	145
2.5.5	<i>Formations de sels métalliques de dérivés phosphorés</i>	146
2.5.5.1	Synthèse du sel de calcium de 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate [17]	146
2.5.5.2	Synthèse du sel de calcium de dichlorure de bis(3,3',3''-phosphoniotriyltripropionate) [18]	147
2.5.5.3	Synthèse du sel de calcium de 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate [19]	148
2.5.5.4	Synthèse du sel de magnésium de 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate [20]	148
2.5.5.5	Synthèse du sel de magnésium de 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate [21]	149
2.5.5.6	Synthèse du sel d'aluminium de 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate [22]	150
2.5.5.7	Synthèse du sel d'aluminium de 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate [23]	150

1. Partie théorique

1.1 Introduction

1.1.1 Collaboration Febex SA – Université de Neuchâtel

Le présent projet est né en septembre 2008, grâce à la collaboration de Febex SA avec l'Université de Neuchâtel. Febex SA est une compagnie spécialisée dans la production de dérivés phosphorés tournée essentiellement sur la production de produits de haute qualité. L'entreprise, située à Bex en Suisse, a été fondée en 1917. A cette époque, Febex SA était une Fonte Electrique spécialisée dans la métallurgie, puis elle s'est tournée vers la chimie du phosphore dans les années 70 pour devenir rapidement un des leaders dans le domaine des dérivés phosphorés de haute technicité. La société emploie actuellement une cinquantaine de collaborateurs, et elle est depuis 1976 une filiale du groupe français CECA, lui-même filiale du groupe Arkema (chimie de spécialités et des matériaux de performance).

Sa production se concentre sur 5 types de produits : l'acide phosphorique (différentes qualités, 10'000 t/a), l'acide pyro/polyphosphorique (différentes concentrations), l'hypophosphite de sodium (cristaux ou solutions, 3'600 t/a à Bex et 4'000 t/a à Shanghai), l'acide hypophosphoreux et des sels de phosphonium (sulfate de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (THPS), chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (THPC)). La gamme des produits proposés par Febex SA est vendue principalement à l'export, en Europe (leader pour l'acide phosphorique électronique et l'hypophosphite de sodium), en Asie et aux Amériques. Le phosphore blanc (P_4) est la matière première commune à tous ces produits. La voie de synthèse thermique, par combustion du P_4 , permet d'obtenir un acide phosphorique de très haute pureté, utilisé dans l'industrie électronique et l'industrie pharmaceutique.

L'hypophosphite de sodium est obtenu par la réaction du phosphore blanc en milieu alcalin (soude et chaux) et est utilisé principalement pour le nickelage chimique de pièces diverses (disques durs, horlogerie, voitures, électronique, ...). Lors de sa synthèse, de la phosphine PH_3 gazeuse et du phosphite de calcium sont obtenus comme produits secondaires (environ 40% du P_4 engagé). Actuellement, la phosphine est valorisée à travers sa combustion pour fabriquer de l'acide phosphorique de haute pureté et à travers la synthèse de deux sels de phosphonium, le THPC (utilisé comme retardant de flamme pour le coton) et le THPS (utilisé comme biocide pour les champs pétroliers). Febex SA cherche cependant à mieux valoriser ce gaz, étant conscient que c'est une matière première unique tant par sa rareté que par sa chimie.

Le gaz brut obtenu est un mélange de phosphine (environ 35%) et d'hydrogène, produits de la réaction, ainsi que d'azote provenant de l'inertisation de l'installation. La dilution de la phosphine ainsi que sa toxicité et son inflammabilité en font un gaz relativement difficile à manipuler. Ces différentes contraintes ont amené Febex SA à réfléchir aux divers dérivés de phosphine permettant ensuite de développer une chimie variée. Le choix s'est porté sur le THP (tris(hydroxyméthyl)-phosphine) de par son large potentiel synthétique. En effet, le THP est une molécule nucléophile apportant une bonne réactivité grâce à son centre phosphoré portant un doublet libre et à la possibilité d'élimination d'une molécule de formaldéhyde sur le phosphonium correspondant. Ces

deux caractéristiques permettent par exemple de faire réagir le THP avec des sources d'azote type amine, amide ou urée par condensation de Mannich (Fig. 1a), mais aussi avec des oléfines activées type cétone, ester, nitrile, nitro ou sulfonyle par addition de Michael (Fig. 1b).

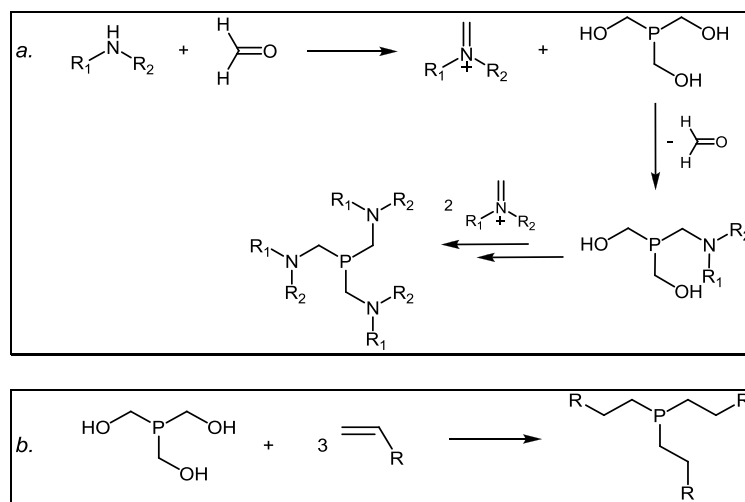


Figure 1 : condensation de Mannich (a) et addition de Michael (b) sur le THP.

L'avantage de cette démarche serait de produire des substances d'intérêt industriel avec une matière première plus stable et plus facile à manipuler que PH_3 , dont l'utilisation serait notamment axée sur l'application retardant de flamme. En effet, les composés riches en éléments phosphore et azote sont reconnus pour leur efficacité ignifugeante, principalement en tant qu'additifs dans la composition de polymères ou dans la formulation de traitement de textiles^[1].

1.1.2 Le phosphore : un élément crucial^[2]

"Sans phosphore, pas de vie sur Terre !"

Cette phrase résume parfaitement le rôle déterminant joué par le phosphore sur notre planète. Pour s'en convaincre, il suffit par exemple de se rappeler que cet élément est présent dans la structure même de l'ADN (molécule qui contient l'information génétique) et dans l'ATP (molécule qui stocke et transporte l'énergie créée pendant la photosynthèse et/ou la respiration cellulaire). L'organisme humain en contient environ 800 mg, dont environ 85% sont situés dans les os et les dents (associé au calcium), le reste entrant dans la composition des phospholipides, constituants importants des membranes cellulaires.

Le phosphore est un élément chimique (symbole : ^{31}P , n° atomique 15, masse atomique = 30.973762) de la famille des non-métaux et des pnictogènes, c'est-à-dire appartenant à la quinzième colonne du classement périodique des éléments, tout comme l'azote (N), l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi) et l'ununpentium (Uup). Il possède 23 isotopes (1 stable et 22 radioactifs) et peut se présenter sous trois formes allotropiques selon la température et la pression à laquelle il est formé^[3] :

- phosphore blanc (P_4 tétraédrique, spontanément inflammable au contact de l'air)
- phosphore rouge (réseau amorphe, oligomères de phosphore blanc)
- phosphore noir (orthorhombique, le moins réactif)

Son nom provient du grec *phos* (lumière) et *phoros* (porteur), le phosphore blanc émettant de la lumière visible dans l'obscurité quand il est exposé à l'air.

1.1.2.1 Historique

La découverte du phosphore est singulière, car il est le seul élément à avoir été extrait d'abord des êtres vivants, ensuite des plantes, puis il a été détecté seulement un siècle plus tard dans une matière minérale. En effet, sa découverte est attribuée à H. Brandt, alchimiste allemand à la recherche de la pierre philosophale, qui a isolé du phosphore blanc en 1669 à partir de l'urine^[4]. En 1680, R. Boyle améliore le procédé, puis il réussit à obtenir l'oxyde et l'acide phosphorique, et démontre que l'exposition à l'air est nécessaire pour la luminescence (premier exemple de chimiluminescence)^[5]. En 1688, le phosphore est observé pour la première fois dans le monde végétal par B. Albino. La méthode de distillation de l'urine ne permettant de se procurer que peu de phosphore, J. G. Gahn (chimiste suédois ayant découvert le manganèse) et C. W. Scheele (chimiste suédois ayant découvert le molybdène, le tungstène, l'acide citrique, le cyanure d'hydrogène, ...) publient en 1769 un procédé à partir de poudre d'os calcinée puis décomposée par l'acide sulfurique permettant d'obtenir des quantités considérables de phosphore. Cette méthode, légèrement modifiée, est encore utilisée actuellement. C'est seulement en 1779 que J. G. Gahn découvre du phosphore dans la pyromorphite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$), puis T. Bergman et J. L. Proust dans l'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$).

Le phosphore étant devenu un élément plus commun, les chimistes ont ensuite pu étudier convenablement ses propriétés et ses dérivés. En 1783, P. Gengembre chauffe du phosphore blanc en milieu alcalin (KOH) et obtient un gaz qui s'enflamme spontanément à l'air qu'il identifie comme étant de la phosphine (PH_3). Pour être précise, il a certainement obtenu un mélange $\text{PH}_3\text{-P}_2\text{H}_4$, car la présence d'impuretés dans la phosphine (notamment de traces de diphosphine) est assez habituelle et rend le mélange gazeux particulièrement inflammable. De plus, son expérience lui a probablement permis d'être le premier à synthétiser de l'hypophosphite, ce qui est passé complètement inaperçu à cette époque !

En 1808, J. L. Gay-Lussac et L. J. Thenard, forment du trichlorure de phosphore (PCl_3) et du pentachlorure de phosphore (PCl_5) qui sont deux composés de grande importance en chimie de synthèse. Le premier composé organique est isolé en 1811 par N. L. Vauquelin : la lécithine, extraite de tissus du cerveau, que T. N. Gobley identifiera 40 ans plus tard comme étant un phospholipide. En 1820, J. L. Lassaigne synthétise, lui, les premiers composés organophosphorés en faisant réagir l'acide phosphorique avec des alcools pour obtenir des phosphates alkylés. La première manufacture de phosphore élémentaire voit le jour en Angleterre en 1844, à l'initiative de A. Albright qui en commercialise 0.75 tonne en 1844 et 26.5 tonnes en 1851, pour la fabrication d'allumettes principalement^[6]. En 1848, le phosphore rouge est découvert par A. Schrötter, puis 2 ans plus tard est créé la première production commerciale d'acide phosphorique par procédé par voie humide (attaque des roches phosphates par l'acide sulfurique). En 1868, E. F. Hoppe-Seyler découvre dans le noyau des cellules une substance riche en phosphore : la nucléine, premier acide nucléique.

A partir des années 30, le phosphore est à nouveau projeté au-devant de la scène, d'abord par C. H. Fiske et Y. SubbaRow et leur travail sur le métabolisme des tissus musculaires qui amena à la découverte de la phosphocréatine et de l'ATP^[7-9], ceci grâce à la méthode de détermination colorimétrique du phosphore qu'ils développèrent^[10] et qui reste une des références les plus citées

de l'histoire de la biochimie (citée 2379 fois) ! Ensuite, les divers travaux sur les processus de glycolyse et d'oxydation du glucose, puis sur les acides nucléiques en tant que constituants des chromosomes, mettent particulièrement en avant le rôle joué par le phosphore dans de nombreuses réactions biochimiques^[11].

D'autres recherches plus physico-chimiques sur le phosphore élémentaire permettent en 1935 de créer le premier atome de ^{32}P radioactif à partir de ^{31}P , qui sera par la suite intensément utilisé comme traceur en médecine nucléaire, biochimie et science des plantes et, en 1951, de mesurer la première ^{31}P -RMN (spin = $\frac{1}{2}$) grâce aux essais effectués par W. C. Dickinson^[12].

Finalement, 4 Prix Nobel vont être décernés pour des sujets en relation étroite avec le phosphore : en 1957 (chimie) à A. R. Todd pour ses travaux sur les nucléotides et les coenzymes nucléotidiques^[13], en 1962 (médecine) à F. H. C. Crick, J. B. Watson et M. H. F. Wilkins pour l'élucidation de la structure en double hélice des acides nucléiques^[14], en 1978 (chimie) à P. D. Mitchell pour la formulation de la théorie chimiosmotique qui permet de comprendre le transfert d'énergie biologique en utilisant un gradient de protons à travers une membrane pour créer l'ATP^[15], et en 1979 (chimie) à G. Wittig pour les progrès apportés aux méthodes de synthèse organique grâce à ses travaux sur le phosphore (réaction de Wittig)^[16].

1.1.2.2 Propriétés et réactivité du phosphore

De nos jours, le phosphore présente une chimie très variée, car il forme des liaisons stables avec beaucoup d'éléments, particulièrement l'oxygène mais aussi l'hydrogène, le carbone, l'azote, le fluor ou encore le chlore. La valence des électrons du phosphore ($3s^2 3p^3$), mais également ses orbitales $3d$ vides, contribuent à beaucoup d'aspects étonnants de la chimie du phosphore, notamment à la stabilité particulière du système ylure ($\text{R}_3\text{P}^+-\text{C}^-\text{R}'_2$), à la force de la double liaison $\text{P}=\text{O}$ et à l'existence de radicaux phosphoranyls ($\text{R}_4\text{P}\cdot$) dans lesquels le phosphore est entouré par plus de 8 électrons de valence. Cette extension de la valence du phosphore permet aussi d'observer des composés pentavalents (PF_5) et hexavalents (PCl_6^-).

Le phosphore est un non-métal, possédant un potentiel de première ionisation relativement haut, et une affinité électronique basse. En général, il forme des liaisons covalentes (à noter tout de même l'existence de l'ion phosphure). Ses degrés d'oxydation sont nombreux (Tableau 1) :

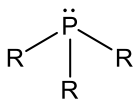
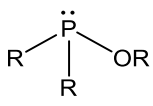
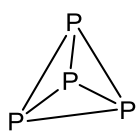
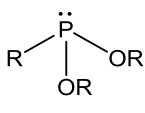
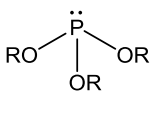
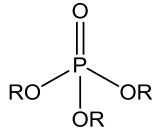
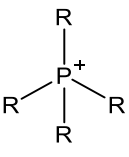
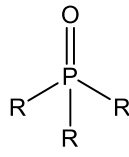
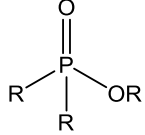
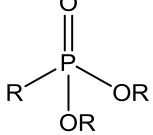
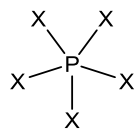
-III	-I	0	+I	+III	+V
 phosphines	 phosphinites	 phosphore	 phosphonites	 phosphites	 phosphates
 sels de phosphonium	 oxydes de phosphine		 phosphinates	 phosphonates	 Phosphoranes

Tableau 1 : degrés d'oxydation du phosphore et nomenclature des dérivés du phosphore.

Il est à noter que les états d'oxydation $-II$ (diphosphine P_2H_4), $+II$ (acide hypodiphosphorique $H_4P_2O_4$) et $+IV$ (acide hypophosphorique $H_4P_2O_6$) existent également.

En essayant de comparer la réactivité du phosphore avec celle de l'azote, des différences notables sont rapidement mises en évidence. Contrairement à l'azote, le phosphore a tendance à la caténation puisque 3 liaisons simples P-P sont plus stables qu'une liaison triple (Tableau 2). Ainsi, à l'état moléculaire, la molécule linéaire de diazote triplement liés $N \equiv N$ est très différente de la molécule tétraédrique de phosphore P_4 .

P-P 200	P-H 321	P-C 264	P≡P 486	P-O 360	P-F 503	P-Cl 322
N-N 159	N-H 391	N-C 292	N≡N 946	N-O 222	N-F 278	N-Cl 193

Tableau 2 : comparaison des enthalpies [kJmol^{-1}] des différentes liaisons du phosphore et de l'azote.

De plus, il est vrai que PH_3 a une structure pyramidale analogue à NH_3 , pourtant l'angle HPH (93.4°) est inférieur à l'angle HNH (107.5°) (Fig. 2). Ceci s'explique d'une part par la taille et l'électro-négativité de l'atome central, mais également par l'hybridation de la molécule d'ammoniac. En effet, la structure de la molécule NH_3 , dont la valeur des angles est proche des angles tétraédriques, peut être expliquée par l'hybridation sp^3 de l'atome d'azote avec les 4 paires d'électrons, formant 3 paires liantes et un doublet libre. La répulsion entre un doublet libre et un doublet liant est toujours plus forte qu'entre deux doublets liants. Ceci a pour effet que l'angle de liaison HNH est réduit à 107.5° au lieu des 109.3° attendus. Dans le cas de la phosphine, les électrons des doublets liants sont plus éloignés de l'atome central qui est plus gros, ainsi le doublet libre cause une répulsion plus forte ce qui fait décroître l'angle de liaison HPH à 93.4° .

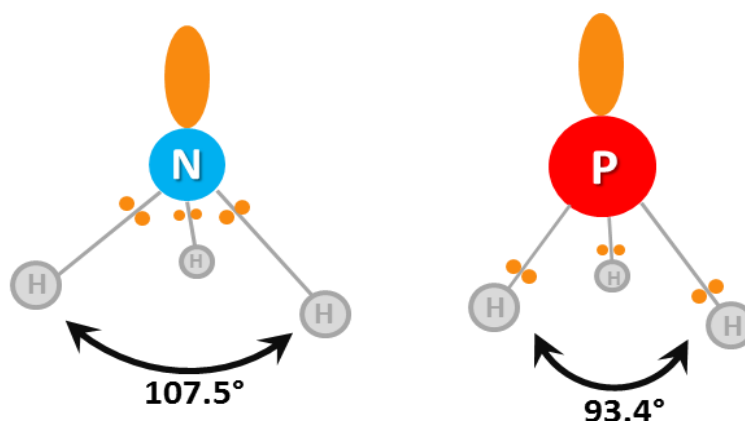


Figure 2 : angles des liaisons HNH de l'ammoniac et HPH de la phosphine.

Ceci suggère que pour la phosphine, les orbitales liantes sont proches d'orbitales p pures, ce qui entraîne un caractère s très marqué du doublet libre. Ce dernier a donc moins d'énergie et est moins réactif que le doublet libre sp^3 de l'ammoniac, ce qui explique pourquoi NH_3 est plus basique ($pK_a(H_2O) : NH_4^+ = 9.2, PH_4^+ = -14$)^[17] et moins réducteur.

Une autre propriété distingue les phosphines des amines : la stabilité conformationnelle. Ayant des géométries de type tétraédrique, si trois groupes fonctionnels différents sont présents sur l'atome central et en comptant le doublet libre comme 4^{ème} groupe fonctionnel (d'après les règles de

Cahn-Ingold-Prelog)^[18], les 2 atomes pourraient être considérés comme potentiellement porteurs de chiralité. Pourtant, l'azote présente une inversion de configuration par changement d'état d'hybridation ($sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$) appelé « effet parapluie » qui se produit naturellement à température ambiante. Cette inversion rapide transforme une forme énantiomère en l'autre forme (racémisation) et entrave donc l'observation de chiralité pour les amines, qui sont alors considérées comme centres asymétriques non chiraux. Le phosphore, lui, nécessite de l'énergie (chauffage) pour activer l'effet parapluie, il est donc conformationnellement stable à température ambiante ce qui permet d'isoler et de séparer les deux formes énantiomères. Cette propriété présente un intérêt considérable dans le domaine de la catalyse asymétrique.

Les phosphines et organophosphines, de par leur versatilité, sont largement répandues en chimie organique et organométallique. Les voies de synthèse permettant d'obtenir des composés organophosphorés sont variées, mais la plupart utilisent le trichlorure de phosphore (PCl_3) ou son dérivé oxydé, le chlorure de phosphoryle ($POCl_3$). La triphénylphosphine, composé cristallin stable, est également couramment employée comme précurseur pour former d'autres organophosphines. De nombreuses réactions organiques font appel aux phosphines. La plus connue est certainement la réaction de Wittig qui permet de créer des doubles liaisons $C=C$ par addition d'un ylure de phosphore sur un composé carbonylé. Les phosphines sont également utilisées pour la réaction de Staudinger^[19] dans laquelle elles participent à la réduction d'azotures en amines. Elles sont aussi de très bons ligands utilisés pour produire des catalyseurs servant notamment aux synthèses asymétriques. Les exemples les plus connus sont le catalyseur de Wilkinson^[20] permettant l'hydrogénation industrielle des alcènes en alcanes, ou pour les catalyseurs de Grubbs de première génération qui sont des complexes carbène-métal de transition utilisés pour la métathèse d'oléfines.

1.1.2.3 Provenance naturelle

Le phosphore est le douzième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (0.09% en masse). On le trouve dans la nature essentiellement sous forme d'orthophosphates minéraux (phosphates et fluorophosphates d'aluminium, de fer, de manganèse, de terres rares, uranifères, de plomb) dont les plus répandus sont les phosphates calcaires, particulièrement les apatites. Selon l'origine du gisement, les apatites peuvent présenter une grande variation dans leur composition chimique, générant des propriétés physiques diverses.

Les gisements sédimentaires, provenant de matière organique, représentent environ 75% de la production mondiale. La plupart d'entre eux contiennent de la fluoroapatite carbonatée appelée francolite, dont la composition chimique est particulièrement adaptée à l'utilisation comme engrais en application directe. Les principaux gisements sédimentaires se trouvent au Maroc, aux USA et en Chine. Les gisements ignés (volcaniques) représentent 15-20% de la production mondiale. Ils fournissent des fluoroapatites moins efficaces en tant qu'engrais sous leur forme brute et sont en général purifiées et/ou transformées avant utilisation. Les principaux gisements ignés sont en Russie, au Canada, en Afrique du Sud, au Brésil et en Finlande.

Le phosphore blanc est extrait du minerai par réduction à haute température des phosphates par le carbone (charbon, coke) en présence de silice (sable). L'invention du four à arc électrique en 1890 et l'exploitation des gisements d'apatite ont conduit au fort développement de l'industrie du phosphore. La production annuelle de minerai phosphaté est de l'ordre de 190 millions de tonnes (environ 56 en Chine, 30 aux Etats-Unis, 27 au Maroc, ...). La majorité du phosphore commercialisé

est utilisé en chimie inorganique (70% fertilisants, 15% détergents, 8% nourriture, 5% sous forme d'acide phosphorique pour le contrôle de la corrosion), le domaine des composés organophosphorés représentant 2% de l'utilisation totale du phosphore (industrie pharmaceutique, insecticides et plastiques) mais tend à augmenter.

1.1.3 Importance industrielle du phosphore^[21]

1.1.3.1 Phosphore élémentaire

Historiquement, la première application connue du phosphore concerne la fabrication des allumettes. L'invention de l'allumette inflammable par friction est l'œuvre du chimiste anglais J. Walker en 1827 (d'après les travaux de R. Boyle en 1680 sur l'utilisation du phosphore et du soufre). Il mit au point un mélange de sulfure d'antimoine, de chlorate de potassium, de gomme et d'amidon qui s'enflammait en le frottant sur une surface rugueuse. En 1831, du phosphore blanc est ajouté au mélange afin d'atténuer l'odeur et d'améliorer l'efficacité, ce qui rendit les allumettes très populaires.

Une autre application du phosphore blanc a été développée pendant la Première Guerre Mondiale : les bombes incendiaires au phosphore (Fig. 3). Les exemples les plus connus de leur utilisation massive sont les bombardements de Dresde et de Tokyo en 1945.



Figure 3 : l'USS Alabama (BB-8) touché lors du test d'une bombe incendiaire au phosphore en septembre 1921^[22].

Officiellement, leur utilisation actuelle est restreinte à la signalisation, au marquage de cibles et à la création d'écrans de fumée. Leur utilisation contre des civils ou des cibles militaires situées à l'intérieur de concentrations civiles est strictement interdite par la *Convention sur certaines Armes Classiques* (Protocole III pour les armes incendiaires)^[23]. Malheureusement, sur le terrain la distinction entre ces deux utilisations n'est pas toujours évidente ce qui conduit à des situations ambiguës, telles que l'utilisation de bombes au phosphore par l'armée américaine lors de la bataille de Fallujah en novembre 2004. Les Etats-Unis ont reconnu en avoir utilisé comme arme incendiaire contre des insurgés mais réfute avoir touché des civils, ce que contestent plusieurs médecins et témoins irakiens présents sur place.

Actuellement, le phosphore élémentaire est largement utilisé comme matière première dans certains domaines industriels, tels que la production d'engrais et de pesticides. Il est également très couramment employé en chimie de synthèse en tant que réactif pour obtenir des phosphates organiques via le pentoxyde de phosphore (P_2O_5), ou pour produire différents composés organophosphorés via les chlorures de phosphore (PCl_3 , PCl_5).

1.1.3.2 Engrais

Le phosphore inorganique a également un usage notable directement liée à son importance dans les organismes vivants : le phosphore soluble (phosphates) est assimilé par les plantes et entre ainsi dans la chaîne alimentaire. Il est donc produit massivement pour la fabrication d'engrais, car il sert au bon développement des racines et à la résistance aux maladies. Par le passé, les écosystèmes agricoles s'adaptaient à la faible disponibilité du phosphore en le recyclant autant que possible (fumier, détritux, excréments des animaux pâturant dans les champs, ...). Cependant, depuis la seconde moitié du XIX^e siècle, l'exploitation minière des gisements de phosphates naturels a induit d'importants changements écologiques et agricoles. En 1843 déjà, J. Murray brevète sa production de fertilisants « superphosphate » qui est le produit de la réaction de l'acide sulfurique sur des roches de phosphates. Au fil du temps, le domaine des fertilisants est devenu un marché très lucratif^[24], et la disponibilité du phosphore à travers les engrais artificiels ainsi que les rendements plus élevés qu'ils apportent ont réduit la nécessité de recycler les déchets organiques. En effet, le gain de productivité et la sécurité alimentaire plus élevée ont contribué à une augmentation de la population mondiale, ce qui accroît la demande alimentaire et donc demande plus de productivité.

Entre 1972 et 2011, l'utilisation mondiale d'engrais est passée d'environ 74 à 198 millions de tonnes. En comparant la quantité de phosphore « consommée » dans les aliments par la population mondiale avec la quantité annuelle de phosphore dédiée à la production d'engrais, il est étonnant de constater que seul 20% du phosphore semé sur les cultures se retrouve dans les aliments. Bennet *et al.*^[25] estiment que 22 millions de tonnes de phosphore se retrouvent dans l'océan chaque année (contre 8 millions de tonnes à l'époque préindustrielle) par le lessivage des terres cultivées.

Dans les années 70, le phosphore présent dans les cours d'eau posait un véritable problème d'eutrophisation de l'eau (asphyxie des plans d'eau douce), c'est pourquoi des normes visant à réguler l'utilisation d'engrais phosphatés ont été imposées avec succès. En Suisse, l'Ordonnance sur la Protection des Eaux ne fixe aucune norme en matière de phosphore pour les plans d'eau, cependant des valeurs inférieures à 0.04mg/L de phosphore total définissent une qualité d'eau très bonne. A titre d'exemple, la valeur maximale de phosphore présent dans le lac de Neuchâtel ces trente dernières années a été mesurée en 1983 (46µg/L), puis elle est descendue graduellement et s'est stabilisée en-dessous de 10µg/L depuis 2006^[26].

Un second problème méconnu lié aux engrais phosphatés est que les minerais desquels ils sont extraits (gisements sédimentaires) contiennent une multitude d'éléments secondaires, dont de l'uranium (noyau-mère du polonium) et du cadmium qui se retrouvent en petite quantité dans les végétaux et donc dans la chaîne alimentaire. Les gisements d'apatites sont d'ailleurs souvent liés à des réserves exploitables d'uranium. Ces éléments sont non-seulement radioactifs mais également très toxiques et cancérigènes, et s'accumulent facilement dans les sols. Il est cependant difficile de dire précisément quelle quantité se retrouve dans notre organisme, car cela dépend de nombreux paramètres (type de sol, âge de la plante consommée, quantité d'engrais utilisé, ...). Cependant, en

Europe on estime à 3 µg par jour d'uranium ingéré par personne (41% proviennent des boissons, 33% des légumes et 26% des viandes), dont 1-2% seulement sont absorbés par voie gastro-intestinale. Certains aliments en contiennent très peu (environ 1 µg d'uranium par kilo de matière sèche pour le miel et le lait) alors que d'autres l'assimilent bien (environ 100 µg pour les champignons). Pour le cadmium, l'estimation est de 3 à 35 µg de cadmium ingéré par jour et par personne dont 5% sont absorbés par voie gastro-intestinale. Ces quantités semblent négligeables, cependant le problème majeur de ces composés est leur capacité à s'accumuler dans l'organisme et leur élimination difficile^[27].

1.1.3.3 Détergents

Traditionnellement, le savon a été le premier agent de nettoyage couramment utilisé dans les foyers. Déjà à l'époque romaine, il était connu que le chauffage d'un mélange de graisses animales et de cendres de bois produisait une substance soluble dans l'eau capable de dissoudre les graisses. Dès 1952, les détergents utilisant des polyphosphates dépassent le savon comme principal agent de nettoyage aux USA. En effet, des additifs polyphosphates appelés agents séquestrants, dont le plus connu est le triphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, sont utilisés car ils chélatent les cations responsables de la dureté de l'eau (Mg^{2+} , Ca^{2+}) et empêchent les anions sulfonates (têtes hydrophiles des détergents) de précipiter et ainsi de perdre leur propriété nettoyante. De plus, le tripolyphosphate de sodium permet également de maintenir un pH de l'eau basique par effet tampon et a une action synergique avec les tensioactifs. En 2000, la consommation mondiale de tripolyphosphate de sodium était estimée à environ 2 millions de tonnes. En Suisse, l'emploi des phosphates dans les lessives est interdit depuis 1986 et des taux maximaux sont fixés pour la composition des autres détergents. De plus, un nombre croissant de détergents sans phosphates est mis sur le marché chaque année. Les zéolithes (minéraux microporeux dérivés des silicates) sont par exemple une bonne alternative pour l'usage domestique du lavage de linge. Ces mesures ont permis de diminuer l'eutrophisation du lac Léman qui était très atteint depuis les années 1950 (89 µg/L en 1979 contre 27.5 µg/L en 2008).

1.1.3.4 Acide phosphorique et phosphates

L'acide phosphorique et les phosphates sont également largement commercialisés dans le monde, puisqu'il est produit environ 25 millions de tonnes par année. Ils sont utilisés principalement sous forme d'engrais, mais également comme détartrant, traitement antirouille de surfaces métalliques, pour la phosphatation (protection contre la corrosion de pièces en acier par trempage), pour le décapage de pièces électroniques et de différentes surfaces (métalliques, tuiles, porcelaines), pour le traitement des eaux usées, le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire, mais il est aussi très répandu dans notre alimentation. En effet, particulièrement connu pour être un composant des boissons sodas (0.7 g/L), il fait partie des additifs alimentaires sous le code européen E338 et est utilisé comme agent de conservation, émulsifiant ou correcteur d'acidité. D'autres formes de phosphate se retrouvent dans l'alimentation : les orthophosphates de sodium (E339), de potassium (E340) et de calcium (E341), les polyphosphates (E450, E451, E452) qui servent de régulateurs de l'acidité, émulsifiants, agents de texture, stabilisants, conservateurs (fromages, viandes et produits de la mer) et absorbeurs d'humidité, le phosphate d'ammonium (E342) qui sert d'agent de traitement des farines, le phosphate de magnésium (E343) qui sert d'antiagglomérant (riz) et les phosphates d'amidon (E1410, E1412, E1413, E1414, E1442) qui servent d'épaississants et de liants (biscuits, cakes, gâteaux). Certains aliments contiennent naturellement des phosphates, tel que

le lait de vache (phosphate de calcium), les jaunes d'œuf ou les légumineuses. Un excès de phosphore alimentaire est rare, mais peut déclencher une hyperphosphatémie temporaire qui inhibe la synthèse de la vitamine D. De plus, un excédent de phosphates dans l'alimentation des enfants est suspecté de provoquer l'hyperactivité et certains troubles du comportement.

1.1.3.5 Organophosphorés

Les organophosphorés ont été synthétisés pour la première fois au début du XIX^e siècle, puis leur développement s'est emballé dès le moment où leurs propriétés biochimiques ont été découvertes. L'activité biocide a été la première propriété mise en avant des organophosphorés, à la fin des années 30 en Allemagne par I.G. Farbenindustrie AG (aujourd'hui Bayer AG) qui voulait développer des insecticides plus performants. Des études étaient réalisées sur le parathion (aujourd'hui interdit), mais l'armée allemande à l'aube de la 2^{ème} Guerre Mondiale, s'empare de ces développements pour en faire des armes chimiques neurotoxiques (sarins, somans, tabuns). Ces gaz ont encore été utilisés récemment pendant la guerre Iran-Irak dans les années 80 et en Syrie en août 2013, mais l'exemple de leur utilisation le plus connu est sans doute l'attentat au gaz sarin dans le métro de Tokyo en 1995. De nombreux organophosphorés sont donc de puissants neurotoxiques qui agissent par inhibition de l'acétylcholinestérase dans les cellules nerveuses^[28], ils entrent d'ailleurs dans la composition de certains venins, dont le seul antidote est l'atropine.

Les composés organophosphorés sont très répandus dans notre société, principalement sous forme de pesticides. Leur principale attractivité en tant que produits phytosanitaires est qu'ils sont efficaces en très petites quantités et que leur stabilité dans la biosphère est relativement limitée, ayant des temps de ½ vie de 2 à 10 jours alors que leurs homologues chlorés (DDT et dérivés) persistent plusieurs années. Le développement des pesticides est un avantage économique considérable pour l'industrie agro-alimentaire. L'utilisation des composés organiques du phosphore s'étend également aux retardants de flamme (tissus, polymères, fluides hydrauliques dans l'aviation), aux composés médicaux et pharmaceutiques, aux catalyseurs, aux agents stabilisants et antioxydants pour les plastiques (phosphites), aux additifs pour les produits pétroliers (contrôle de la préignition), ...

Comme on l'a vu, les sources de phosphore proviennent de gisements naturels et sont donc non renouvelables. Cependant, contrairement à d'autres ressources telles que le pétrole, les phosphates sont seulement dispersés et non dégradés, ce qui permet d'envisager leur récupération. D'ailleurs, plusieurs projets étudient la possibilité de recycler efficacement le phosphore (récupération des sédiments des hauts-fonds océaniques, recyclage des déchets carnés, ...). De plus, il est fort probable que quelques gisements restent encore à découvrir. Cependant, au vu de la consommation actuelle de phosphore et de l'épuisement des gisements de phosphates à travers le monde, la réserve calculée en 2011 se montant à environ 65 milliards de tonnes, les chercheurs estiment que l'épuisement du phosphore se produira dans environ 350 ans. Cette prévision, bien que contestée, soulève néanmoins quelques questions : le phosphore étant un facteur limitant du vivant qui n'a aucun substitut potentiel, pourra-t-on en extraire assez pour approvisionner les 10 milliards d'habitants prévus d'ici la fin du siècle ?

1.1.4 Retardants de flamme

1.1.4.1 Définition et histoire

"Nouvelles technologies et nouvelles applications apportent de nouveaux dangers"

Un retardant de flamme (RF) est une substance que l'on ajoute aux matériaux au cours de leur processus de fabrication afin d'abaisser leur inflammabilité ou de ralentir leur combustion. A noter que le terme « retardant de flamme » décrit une fonction et non une famille de substances chimiques. Cependant, il existe pratiquement autant de produits possédants des propriétés RF qu'il existe de matériaux de natures chimiques différentes. En effet, depuis les années 70, les matériaux traditionnels (bois, métaux) sont progressivement remplacés par des matériaux polymères (plastiques) qui certes, ont des avantages certains, mais peuvent être particulièrement inflammables et peuvent également dégager des composés hautement toxiques sous l'effet de la combustion. La majorité des matières plastiques qui nous entourent sont effectivement de très bons combustibles, ce qui conduit au développement rapide et violent des incendies (600°C en 3 minutes) et laisse peu de temps pour se mettre à l'abri. Les RF sont donc utilisés pour améliorer la sécurité de notre quotidien face aux incendies, essentiellement dans les domaines de la construction (isolation, équipements électriques), du transport (agencement automobile, sécurité aérienne) et des aménagements intérieurs des habitations (canapé, rideaux, fibres synthétiques).

Chaque jour en Europe, les incendies entraînent le décès de 12 personnes (environ 60 décès par année en Suisse), provoquent plusieurs milliards de dommages matériels, et 80% de ces incendies ont lieu dans des bâtiments résidentiels^[29]. Avec l'utilisation croissante de polymères et la concentration toujours plus élevée de population dans les milieux urbains, le développement de RF efficaces a donc un réel intérêt. Ils contribuent de manière notable à la réduction des risques de départ de feu, à l'amélioration de la sécurité dans les habitations et lieux publics, à l'accroissement du temps de fuite lors d'un incendie et à la diminution de gaz toxiques formés par la combustion. Il semblerait d'ailleurs que le nombre de décès liés aux incendies est en baisse depuis les années 70^[29], ce qui coïncide parfaitement avec les débuts de l'utilisation répandue des RF.

L'histoire nous prouve que l'idée d'empêcher la destruction par le feu est bien plus vieille que la compréhension même des mécanismes de combustion. En effet, les Egyptiens utilisaient de l'alun pour réduire l'inflammabilité du bois vers 450 avant J.-C. déjà. Puis, dès 360 avant J.-C., les Romains préconisent le traitement des poutres en bois des bâtiments importants par un mélange de vinaigre et d'alun. Bien plus tard, en 1638, Nicolas Sabbatini suggère d'utiliser de l'argile et du gypse pour ignifuger les décors et les sièges de théâtres qui sont bien trop souvent la proie des flammes. Mais le premier brevet déposé dans ce domaine est celui de l'anglais O. Wyld en 1735 concernant l'utilisation d'un RF à base d'alun, de borax et de vitriol pour protéger les papiers et les textiles^[30].

En 1783, les célèbres frères Montgolfier utilisaient également un enrobage d'alun afin de réduire l'inflammabilité de leurs ballons. Au début du XIX^e siècle, L. J. Gay-Lussac va être mandaté suite aux incendies répétés de théâtres afin de trouver une solution efficace pour l'ignifugation des textiles. Il suggéra un mélange de polyphosphates d'ammonium, de chlorure d'ammonium et de borax qui se révéla très efficace et est encore utilisé de nos jours^[31]. Mais c'est seulement une centaine d'années plus tard que W. H. Perkin entreprend une étude systématique sur les mécanismes d'action des RF,

dont les résultats sont encore d'actualité aujourd'hui^[32,33]. Comme discuté précédemment, c'est à partir des années 70 que les RF sont véritablement devenus une science en soi, conséquence du développement rapide des polymères et des fibres synthétiques. Pour exemple, en 1971 aux USA, 78% des fibres utilisées pour produire les habits d'enfants provenaient du coton alors que 2 ans plus tard, le taux chutait à moins de 10%.

Les tout premiers développements ont clairement démontré l'efficacité ignifugeante des composés halogénés, cependant des quantités importantes de fumées opaques et toxiques se dégagent lors de leur combustion. La toxicité problématique observée pour ces composés, par analogie aux inconvénients observés pour les pesticides chlorés, a fortement encouragé le développement de composés moins toxiques. Les recherches actuelles s'orientent ainsi vers l'utilisation de RF contenant du phosphore, de l'azote et/ou des charges minérales.

1.1.4.2 Mécanismes d'action

Pour mieux appréhender les mécanismes mis en jeu dans l'efficacité d'un RF, il faut évidemment comprendre en détail ce qu'est la combustion. Tout d'abord, il est intéressant de savoir que les principales causes d'incendie sont la foudre (30%), les foyers déterminés (23%), incluant cigarettes, bougies, feux d'artifice, ...), les installations électriques défectueuses ou utilisées de manière inappropriée (19%), les installations de chauffage (12.5%), puis viennent ensuite la malveillance et les causes inconnues^[34]. Ces diverses causes représentent la source d'énergie nécessaire à l'initiation d'un feu, cependant deux autres éléments doivent obligatoirement être présents pour que le feu soit entretenu (Fig. 4) : un apport d'oxygène (comburant) et un produit inflammable (combustible).

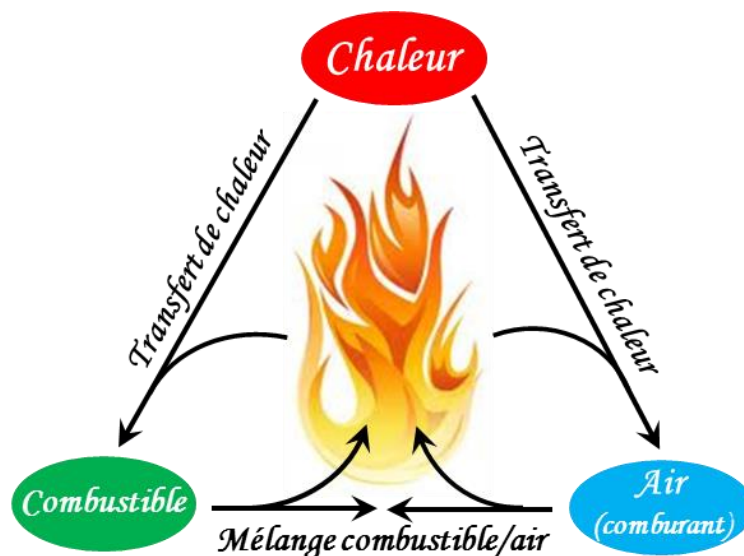


Figure 4 : interaction entre les trois éléments composant le feu.

Ainsi, la combustion est une réaction chimique exothermique d'oxydoréduction qui nécessite une interaction entre ces 3 éléments (transfert d'énergie et contact entre combustible et comburant). Lorsque l'apport d'un de ces éléments s'amenuise, le feu décline et finalement s'éteint. C'est d'ailleurs de cette manière que travaillent les pompiers pour combattre un incendie, en refroidissant par exemple la source d'énergie avec de l'eau, ou en créant une couche isolant le combustible du

comburant à l'aide de poudres composées de sels inorganiques (phosphate ou sulfate d'ammonium et/ou bicarbonate de sodium en général).

La combustion des polymères nous intéresse plus particulièrement dans le présent travail, c'est pourquoi ils sont pris comme modèles pour imager les mécanismes menant à un incendie (Fig. 5). L'initiation d'un feu passe d'abord par l'échauffement du matériau par la source de chaleur. Au-delà d'une température critique, un processus endothermique de dégradation se met en place : les liaisons les plus faibles du polymère se cassent et engendrent des radicaux qui se recombinent en molécules de bas poids moléculaires et inflammables. Il faut cependant que ces molécules soient relativement volatiles et que la concentration en oxygène du milieu soit suffisante pour que le mélange combustible/air soit adéquat. Cette étape dépend donc directement de la nature physique ou chimique du combustible (polymère) : composition, point d'inflammation, conductivité thermique, chaleur spécifique de combustion, mais également épaisseur du matériau, surface exposée à l'air ou encore dispersion sont autant de paramètres qui peuvent influencer l'ampleur de la combustion.

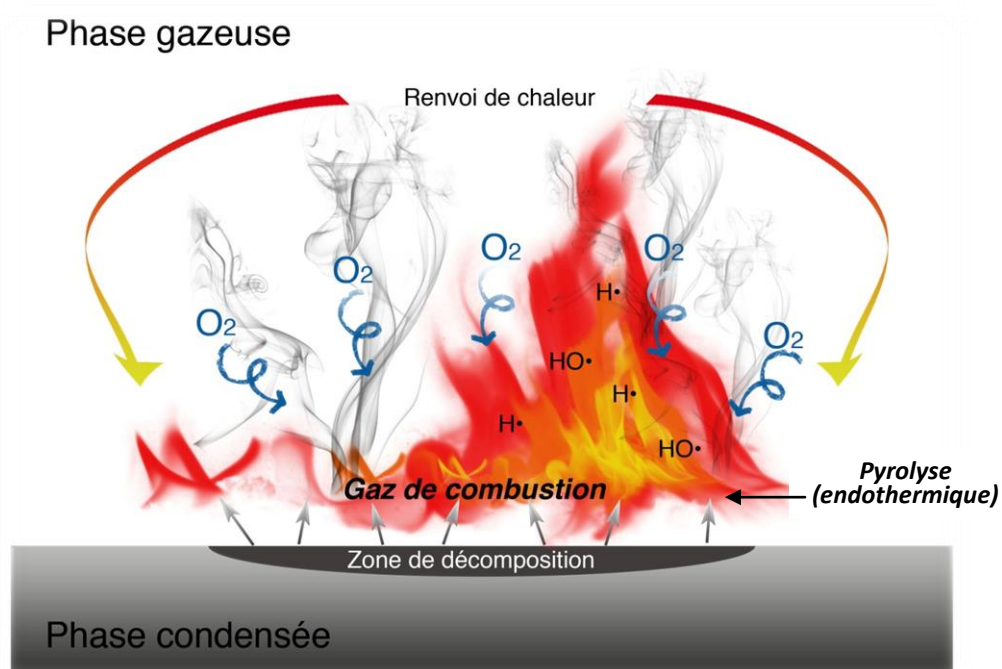


Figure 5 : phénomènes entourant le processus de combustion.

La formation de gaz inflammables (pyrolyse) est essentielle, car la combustion est uniquement une réaction en phase gazeuse (un solide ne brûle donc pas !). Une fois que l'inflammation a débuté, la décomposition du polymère génère assez de gaz combustibles pour que la flamme s'autoalimente. Le feu peut donc se propager exponentiellement, soit par conduction, par convection et/ou par rayonnement. Ce phénomène est souvent rapide et très violent, la température pouvant facilement atteindre les 1200°C.

Il est reconnu que les substances contenant les atomes azote, phosphore, chlore, brome, fluor sont particulièrement efficaces en tant que RF, et que le pourcentage de ces atomes contenu dans la substance RF est directement proportionnel à l'efficacité de l'ignifugation. Les RF peuvent intervenir chimiquement ou physiquement à plusieurs stades du processus de combustion, mais en général ils

agissent dans la phase décisive du départ de feu, c'est-à-dire qu'ils préviennent l'ignition ou la propagation de la flamme. Il est même assez fréquent d'utiliser plusieurs RF différents afin d'intervenir à divers stades de la combustion et ainsi augmenter l'efficacité de l'ignifugation. La description des mécanismes chimiques et physiques du comportement des RF dans la phase gazeuse et la phase condensée a été décrite précisément en 1990 par J. Troitzsch^[35].

L'action physique d'un RF peut se faire par refroidissement, dilution des gaz ou formation d'une couche protectrice.

- *Refroidissement* : l'additif se décompose de manière endothermique ce qui permet de maintenir la surface du polymère à une température empêchant l'auto-alimentation de la combustion (Fig. 6A).
- *Dilution des gaz* : certains RF libèrent des gaz inertes (H_2O , CO_2), ce qui va diminuer la concentration en gaz combustibles, appauvrir le mélange combustible/air et donc provoquer un affaiblissement puis une extinction de la flamme. Les RF de ce type ne sont pas très courants dans l'application polymères (Fig. 6B).
- *Formation d'un bouclier thermique* : le RF se transforme en couche protectrice (solide, liquide ou gazeuse) qui isole le polymère de l'oxygène ou du transfert de chaleur nécessaire au processus de combustion (Fig. 6C).

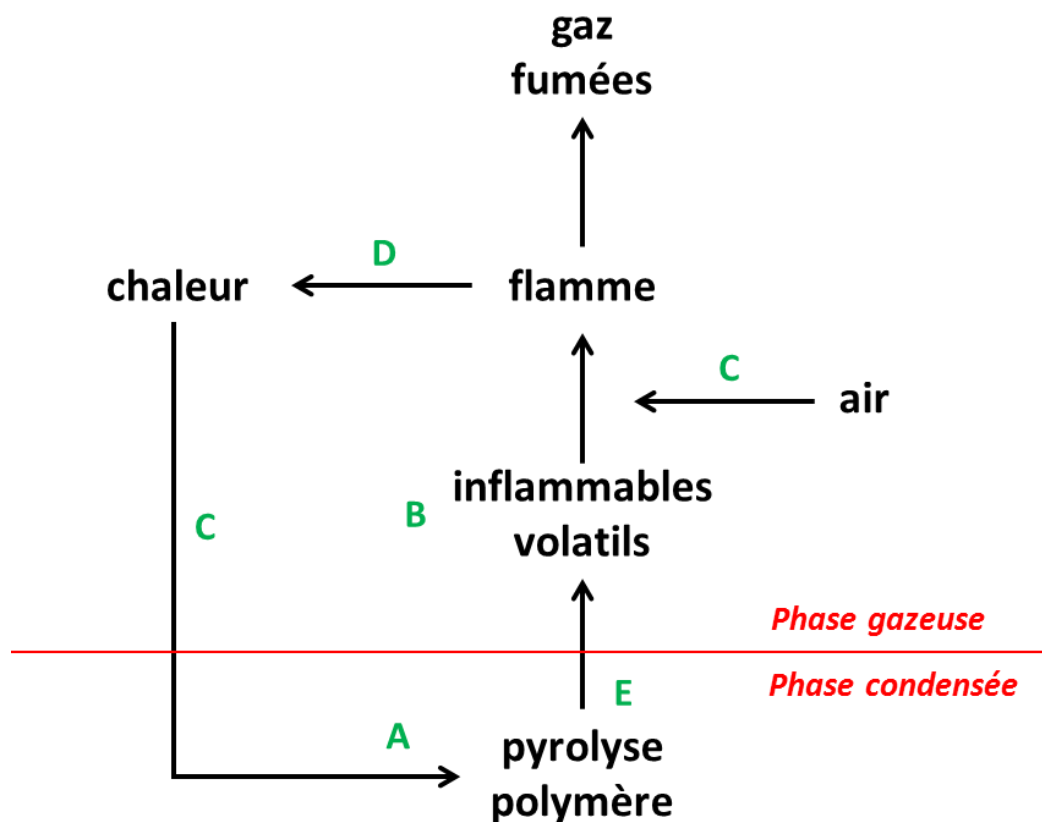


Figure 6 : actions chimiques et physiques des RF^[36].

L'action chimique d'un RF peut se faire soit en phase gazeuse ou alors en phase condensée et est en général plus efficace que l'action physique.

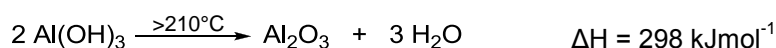
- *Phase gazeuse* : le RF inhibe les réactions radicalaires, le processus exothermique est alors arrêté provoquant ainsi un abaissement de l'énergie, un ralentissement de la réaction de combustion et une réduction de gaz combustibles formés (Fig. 6D).
- *Phase condensée* : le RF forme une couche carbonée, éventuellement expansée, à la surface du polymère, par déshydratation par exemple, générant des doubles liaisons qui peuvent former la couche carbonée par cyclisation ou réticulation (Fig. 6E).

De plus, une distinction est faite entre les RF réactifs et additifs. Les premiers sont des composants qui réagissent chimiquement et font partie intégrante du polymère (plus coûteux et moins évidents à mettre en œuvre), alors que les seconds sont incorporés dans le polymère avant, pendant ou, le plus fréquemment, après la polymérisation^[35].

1.1.4.3 Les différentes classes de RF

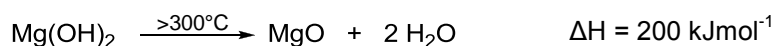
Les RF peuvent être divisés en trois principaux groupes : les produits inorganiques, les halogénés et les organophosphorés^[35,37,38].

- *RF inorganiques* : les principaux RF inorganiques sont le trihydroxyde d'aluminium, le dihydroxyde de magnésium, le polyphosphate d'ammonium, le phosphore rouge, les argiles, les phyllosilicates. Ce groupe représente environ 50% en volume de la production mondiale. Ils agissent essentiellement par voie physique dans la phase condensée et dans la phase gazeuse. Pour être efficaces en tant que RF, les minéraux doivent se décomposer dans une gamme de température relativement basse (150 à 400°C), ce qui est peu répandu pour cette famille de substances. Ils se décomposent de manière endothermique, ce qui fait baisser la température du matériau et ainsi de diminuer sa vitesse de dégradation. De plus, leur décomposition libère des gaz inertes (eau et/ou CO₂ le plus souvent) qui ont pour effet de diluer les mélanges inflammables et forment un écran isolant la surface du polymère de l'oxygène. Les minéraux sont donc typiquement utilisés de manière additive, et leur efficacité est en général proportionnelle à la quantité d'additif ajoutée au polymère ce qui peut poser certains problèmes au niveau des propriétés mécaniques des polymères. Le trihydroxyde d'aluminium, le RF minéral le plus largement répandu, est utilisé comme retardateur de flamme et suppresseur de fumée depuis les années 60^[39]. Il est peu onéreux et très facile à incorporer dans les plastiques. Il se décompose vers 210°C selon la réaction suivante :



L'oxyde d'aluminium résultant de cette déshydratation forme une couche superficielle thermo-isolante. De plus, la proportion d'eau formée est de 30% en poids. Il est cependant très difficile de déshydrater complètement cette molécule. A 900°C, le solide contient encore une petite quantité d'eau qu'il ne perd que vers 1200°C. De plus, tant que la température n'est pas trop élevée (<1000°C), la réaction de déshydratation est réversible. Le problème majeur dans l'utilisation du trihydroxyde d'aluminium est la teneur requise (>60% en masse) pour atteindre le même niveau de protection que d'autres ignifugeants.

Le dihydroxyde de magnésium a un mécanisme d'action très similaire au trihydroxyde d'aluminium, sauf que sa décomposition thermique se produit à une température plus élevée (300°C) selon la réaction :



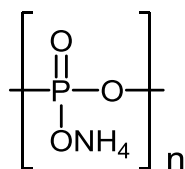
Le dihydroxyde de magnésium est également efficace seulement pour des taux de charge très élevés, entraînant un problème de mise en œuvre du composite.

Les composés d'antimoine (Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , NaSbO_3) sont très répandus dans les formulations RF^[40]. Ils ne possèdent pourtant aucune propriété RF, mais sont largement utilisés comme synergistes dans les polymères, les gommés, les textiles, le papier et les peintures, typiquement dans des proportions d'environ 2-10% en masse, avec des composés organochlorés et organobromés, car ils permettent d'améliorer le mécanisme radicalaire des halogènes. Les composés de zinc (ZnSnO_3 , ZnSn(OH)_6) remplacent peu à peu les composés d'antimoine, car en plus de présenter une action en phase vapeur comme ces derniers, ils présentent également une action en phase condensée durant laquelle ils jouent d'excellents promoteurs de résidus charbonneux stables empêchant les produits aromatiques, volatils et inflammables d'être exposés à l'air^[41].

Les composés de bore possèdent, eux, de bonnes propriétés RF^[42]. Les plus utilisés sont sans doute l'acide borique (H_3BO_3) et le borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), mais leur utilisation est limitée aux matériaux pour lesquels une ignifugation non durable est acceptable (coton, papier) car ils sont très solubles dans l'eau. Le borate de zinc, cependant, est insoluble dans l'eau et est fréquemment utilisé dans les plastiques (surtout polychlorure de vinyle (PVC)) et les gommés en tant que RF et comme suppressant de fumées. Il présente également des effets synergiques avec l'oxyde d'antimoine et les RF bromés.

Les oxydes métalliques peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs de réactions radicalaires de propagation de la flamme^[43]. En effet, les radicaux actifs $\bullet\text{OH}$ sont adsorbés à la surface des particules d'oxydes, une partie de l'énergie de collision est transférée aux oxydes et il se forme ainsi des radicaux $\bullet\text{OOH}$ moins réactifs que les $\bullet\text{OH}$ initiaux.

Le phosphore rouge^[44] et le polyphosphate d'ammonium^[45] sont, eux, utilisés dans de nombreux plastiques avec des taux de charges relativement bas. Il a été démontré que le phosphore rouge est plus efficace dans les polymères contenant de l'oxygène (polycarbonates, polyamides, résines phénoliques). L'effet du phosphore rouge est certainement dû à l'oxydation du phosphore élémentaire durant le processus de combustion en acide phosphorique ou en pentoxyde de phosphore, qui forment une couche vitrifiée dans la phase condensée. Il a également été suggéré que des radicaux $\text{PO}\bullet$ se forment, et qu'il suffit de quelques centaines de ppm de ces espèces présentes dans la zone de flamme pour piéger les radicaux de haute énergie de la phase gazeuse et ainsi réduire l'intensité de la combustion. Le polyphosphate d'ammonium **[1]** est plutôt appliqué dans des systèmes intumescents et des peintures pour protéger le bois ou certains plastiques.



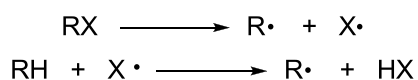
[1]

Certains composés de molybdène, de titane et de zirconium sont également utilisés comme RF inorganiques dans les textiles.

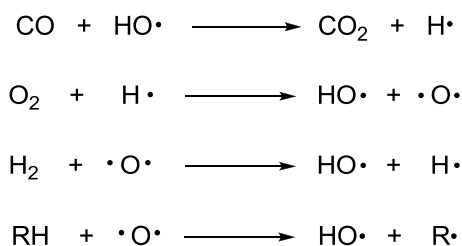
- *RF halogénés*^[46] : ils sont basés essentiellement sur des dérivés de chlore ou de brome. En effet, leur efficacité est étroitement liée à la force de liaison entre l'halogénure et le reste de la molécule, c'est-à-dire à leur énergie de dissociation. Les liaisons avec le fluor étant trop énergétiques, la matrice brûle avant que le fluor ne soit libéré. De plus, les composés de fluor sont relativement chers. Pour l'iode, l'énergie de dissociation étant trop faible, une partie de l'iode peut être libéré pendant la mise en œuvre du procédé ou lors du vieillissement photochimique naturel du matériau, ce qui réduit fortement l'effet RF. L'énergie de dissociation du brome est idéale pour interférer sur la combustion juste avant la dégradation du matériau. De plus, la libération de brome a lieu sur une plage de température très étroite ce qui libère l'agent RF de manière très concentrée. Le chlore est libéré sur une plus large plage de température, ce qui réduit la concentration d'agent RF et donc nécessite des taux de charge plus importants. Cependant, les composés de chlore sont particulièrement stables ce qui favorise leur utilisation.

Le groupe des RF halogénés représente environ 25% en volume de la production mondiale, mais tend à diminuer à cause de leur toxicité avérée. Souvent, ils sont utilisés en combinaison avec un synergiste (Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , NaSbO_3) pour augmenter leur efficacité et ainsi réduire les taux de charge. Ils peuvent être utilisés autant de manière réactive que de manière additive. Ils présentent un mode d'action principalement en phase gazeuse qui consiste à inhiber les réactions radicalaires selon les mécanismes suivants^[47] :

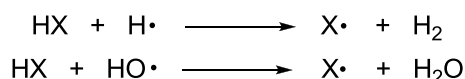
→ Réaction entre l'additif RX (X = Cl, Br) et le polymère RH, qui conduit à la libération d'halogénure d'hydrogène HX :



→ Réaction de propagation de la combustion et de transfert sur le polymère en phase gazeuse, avec formation de radicaux de haute énergie :

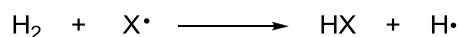


→ Réaction d'inhibition des radicaux chauds par les HX, donnant les radicaux X• moins réactifs :



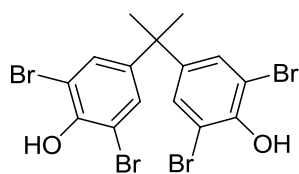
Cette réaction entraîne une diminution notable de la vitesse de combustion grâce à la dissipation de l'énergie des radicaux HO• et H•.

→ Régénération des espèces actives :

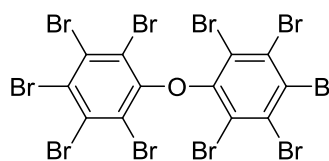


Les énergies d'activation des réactions d'inhibition sont plus faibles que celles permettant la propagation de la combustion. En effet les HX doivent facilement céder leur H• aux radicaux chauds HO• et H•. L'efficacité de cette restitution est meilleure pour HBr que pour HCl puisque la force de liaison est plus faible pour le brome que pour le chlore^[47]. L'hydracide agit comme un catalyseur car il est régénéré au cours de la réaction. Pour choisir le RF halogéné le plus adapté, il est nécessaire de connaître les températures de dégradation thermique du matériau car les RF halogénés aliphatiques libèrent l'halogène à des températures plus basses que les RF halogénés aromatiques.

Les composés de brome s'avèrent donc souvent plus efficaces, grâce à leur facilité de libérer HBr, que les composés chlorés et sont donc plus nombreux. Il en existe environ 75 différents, dont un grand nombre d'entre eux peuvent être simplement mélangés au polymère, d'autres ont une structure chimique qui leur permet d'être polycondensés ou copolymérisés afin d'être incorporés dans la chaîne même du polymère et ainsi éviter les problèmes d'incompatibilité entre additifs et polymères. Ils contiennent en général entre 50 et 85% en masse de brome. Les plus courants actuellement sont le tétrabromobisphénol-A **[2]** (résine époxy pour circuits imprimés, système ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène)) qui est inclus directement dans la chaîne du polymère, et le décabromodiphényléther **[3]** (polystyrène pour télévision, thermoplastiques, polyoléfines, PVC, élastomères, textiles), qui sont tous les deux des composés aromatiques.



[2]



[3]

Les RF chlorés ont une meilleure stabilité thermique (220°C) que leurs analogues bromés, cependant ils doivent être utilisés en quantité plus importante pour un effet identique. Certains aliphatiques chlorés peuvent également jouer un rôle de plastifiant lorsqu'ils sont incorporés dans le PVC. Mais ce sont les paraffines chlorées qui sont de loin les plus utilisées en tant que RF, sous forme liquide pour les plastiques, les peintures et les élastomères.

Les RF halogénés sont beaucoup utilisés en combinaison avec des dérivés d'antimoine pour leur effet synergique^[40]. Ces dérivés d'antimoine peuvent être convertis en espèces volatiles par élimination d'halogénures d'hydrogène aux températures élevées. Ces derniers vont réagir avec l'antimoine pour former des halogénures ou oxohalogénures d'antimoine, formant une couche protectrice et un gaz inerte.

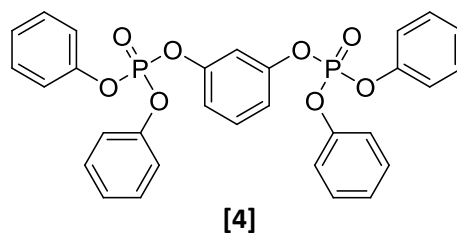
Les RF halogénés soulèvent cependant quelques questions relatives à leur toxicité. En effet, deux problèmes majeurs peuvent être relevés :

- L'exposition chronique aux RF halogénés peut entraîner des dommages sur le foie, la reproduction, la croissance, et ils sont fortement suspectés d'être cancérogènes pour l'homme. De plus, leur toxicité s'avère être problématique lors des procédés de recyclage et d'élimination des matériaux.
- La combustion de RF halogénés provoque un dégagement de composés hautement toxiques (HCl et HBr dès 200°C, dioxines et furanes vers 600°C). Ces gaz peuvent être directement toxiques pour les personnes présentes, mais peuvent également se retrouver dans l'environnement. Leur persistance, due à leur dégradation très lente, entraîne une cumulation dans l'environnement et une contamination de l'ensemble de la chaîne alimentaire.

Leur utilisation tend à être limitée depuis les années 80 par les Nations Unies et la Communauté Européenne, qui encouragent fortement la recherche d'agents de remplacement.

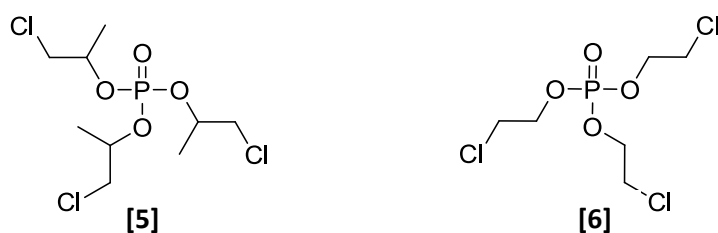
- *RF organophosphorés*^[48] : souvent des esters de phosphate, des dérivés de phosphonium ou de phosphonates, ils représentent environ 20% en volume du marché mondial. Ils peuvent être utilisés autant de manière réactive que de manière additive à raison de 15 à 20% en masse. Une des principales classes de RF utilisées dans l'industrie textile et des plastiques est celle des composés contenant soit uniquement du phosphore, soit du phosphore et de l'azote, ou encore du phosphore et des halogènes. Pour le textile, les RF phosphorés sont très appréciés car ils sont très résistants sur la durée et souvent insolubles dans l'eau. La plupart du temps, ils agissent par formation d'une surface solide à la surface du matériau, ou dans certains cas spécifiques ils peuvent interrompre le processus radicalaire de la phase gazeuse.

Les esters formés par réaction des trois groupes fonctionnels de l'acide phosphorique avec des alcools ou des phénols sont d'excellents plastifiants, qui peuvent être mélangés aux polymères pour augmenter la flexibilité et la maniabilité, mais sont également de très bons RF. Le résorcinol-bis(diphénylphosphate) [4] est par exemple utilisé comme RF pour certains thermoplastiques (PPO (polyoxyde de phénylène), mélange polycarbonate/ABS). Sa particularité est sa haute stabilité thermique et sa volatilité très basse qui est rare pour de telles substances.

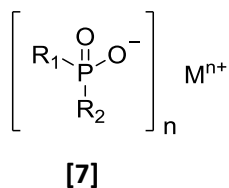


Les sels de phosphonium sont souvent utilisés pour l'ignifugation de dérivés cellulosiques (coton, viscose, mélanges de fibres cellulosiques et de fibres synthétiques). En effet, lorsque la cellulose est chauffée, elle se dépolymérise en carbohydrates (principalement en levoglucosane), qui se cassent ensuite en petits fragments organiques combustibles. Mais lorsqu'un RF phosphoré est présent dans la cellulose, le RF se transforme sous l'effet de la chaleur en acides et anhydrides phosphorés, qui, par réaction chimique et perte d'eau, vont phosphoryler la cellulose. La cellulose ainsi transformée se casse pour donner des fragments non-combustibles qui vont former une couche protectrice. Une autre méthode particulièrement efficace permettant d'ignifuger durablement la cellulose est d'introduire le phosphonium chimiquement en présence de groupes amines (ammoniac, urée, mélamine). Le phosphonium, lorsqu'il est mélangé au dérivé azoté et fortement chauffé, forme par réactions de type Mannich un polymère insoluble à l'intérieur et autour des fibres cellulosiques. La résistance du polymère peut ensuite être améliorée en oxydant le phosphore.

Les phosphates halogénés sont très répandus, car ils combinent les propriétés RF des halogènes et des groupes phosphorés. Le tris(1-chloro-2-propyl)phosphate **[5]**, la substance la plus largement commercialisée de cette famille, est utilisée dans les mousses de polyuréthane, alors que le tris(2-chloroéthyl)phosphate **[6]** est utilisé dans la composition de résines polyester, des polyacrylates, des polyuréthanes et des dérivés de cellulose.



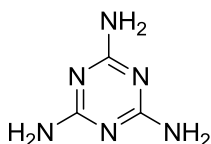
La combinaison de dérivés de phosphore avec certains métaux tels que l'aluminium, le calcium ou le magnésium présente des propriétés RF très intéressantes. Les phosphinates de métaux **[7]** sont par exemple de plus en plus utilisés dans les polyamides renforcés (fibres de verre).



- *Autres RF* : certains dérivés d'azote sont intégrés dans des formulations RF, en général dans des polymères contenant déjà de l'azote (polyuréthanes, polyamides), mais ils sont également utilisés dans le PVC, les polyoléfines et dans la formulation de systèmes

intumescent de peintures. Les dérivés de mélamine, d'urée et de guanidine sont les dérivés azotés les plus utilisés, agissant par libération de gaz inertes (ammoniac, diazote) dans la phase gazeuse ou par réaction de condensation dans la phase condensée^[49].

La mélamine [8] est principalement ajoutée aux mousses de polyuréthane utilisées dans la confection de meubles tapissés dans les habitations et pour les sièges des trains et des avions. Le cyanurate de mélamine, lui, a la propriété de rendre certains polyamides auto-extinguible.



[8]

Il a été constaté que les polymères contenant des groupements amines ou amides sont synergiques avec les composés phosphorés car ils améliorent significativement la fixation du phosphore sur le polymère alors que ceux contenant des groupements nitriles sont antagonistes. Le polyphosphate de mélamine, par exemple, est utilisé dans les polyamides renforcés (fibres de verre), dont l'ignifugation peut encore être améliorée par un effet synergique avec des phosphinates de métal.

- *Systèmes intumescents* : dans les années 40, des systèmes intumescents ont été développés pour protéger les textiles, le bois, les câbles électriques ou encore certaines structures métalliques contre le feu^[50]. Leur utilisation s'est ensuite étendue aux polymères. Ce sont des additifs qui gonflent sous l'effet de la chaleur, et qui sont souvent appliqués sous forme de peinture (coating). Le matériau se trouve alors protégé de l'irradiation thermique par une couche carbonée alvéolaire à faible conductivité thermique. Cette couche protectrice agit comme barrière physique en limitant le contact entre l'oxygène et la surface du matériau et en diminuant la vitesse de diffusion des gaz combustibles du polymère vers la flamme^[51] (Fig. 7).

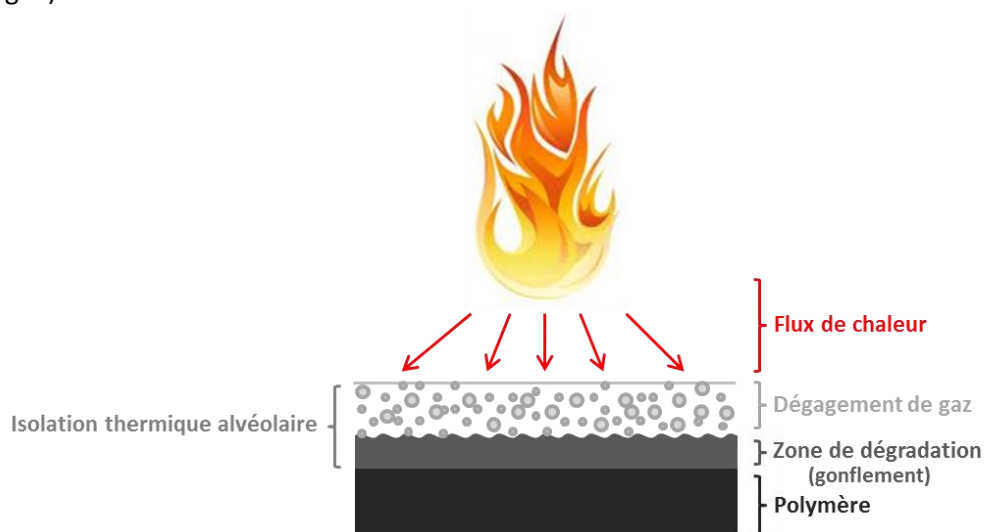


Figure 7 : Représentation schématique du processus d'intumescence

Les systèmes intumescents sont composés en général d'un acide inorganique non volatil qui amorce la réaction (déshydratation), d'un composé polyhydroxylé riche en carbone (sucres, amidon, cellulose) capable de se déshydrater par estérification sous l'action de l'acide, d'un agent gonflant (mélamine, urée, paraffines chlorées) générant des gaz et d'un liant. Certaines substances peuvent jouer plusieurs rôles, comme le polyphosphate d'ammonium qui peut être la source d'acide et servir d'agent gonflant.

Les nanotubes de carbone et les silsesquioxanes oligomériques polyédriques (POSS, molécules cages composées majoritairement de silicium et d'oxygène) sont aussi connus pour avoir des propriétés RF et synergiques dans certains systèmes ignifugeants, par effet barrière (bouclier thermique).

Le tableau ci-dessous (Tableau 3) résume les mécanismes d'action pour chaque famille de composés RF.

	action physique			action chimique		réactif	additif	synergiste
	refroidissement	dilution des gaz	bouclier thermique	inhibition mécanisme radicalaire	couche isolante			
Inorganiques :	X	X	X	X	X		X	X
hydroxydes métalliques	X	X	X				X	
antimoine zinc				X			X	X
oxydes métalliques				X			X	
phosphore inorganique				X	X		X	
Halogénés				X		X	X	
Organophosphorés				X	X	X	X	
Azotés		X			X	X	X	X
Intumescents			X				X	
Nanotubes, POSS			X				X	X

Tableau 3 : résumé et comparaison des mécanismes d'action pour chaque famille de composés RF.

1.1.4.4 L'Exolit OP® : RF de 3e génération^[52]

Les sels métalliques de dialkylphosphinates sont connus depuis les années 70 pour être efficaces en tant que RF. Hoechst (aujourd'hui Clariant) a exploré toute une gamme de ces sels (zinc, aluminium, calcium, magnésium). Les diéthylphosphinates d'aluminium ont été à l'origine développés pour les polyamides renforcés et les polyesters, donnant un maximum d'efficacité avec 40% de taux de charge. Clariant a donc débuté à la fin des années 90 la production de ces sels d'aluminium, qui sont commercialisés sous le nom d'Exolit OP®. Les paramètres particulièrement intéressants de ces additifs sont leur haute teneur en phosphore (17-24%), leur bonne stabilité thermique (>320°C) et

leur faible affinité pour l'humidité. De plus, leur stabilité hydrolytique est particulièrement importante car la formation d'acides phosphorés n'est pas tolérable pour certaines applications. Le synergisme de l'Exolit OP® (20% de taux de charge) avec le cyanurate de mélamine est reconnu pour les polyesters. L'Exolit OP® est donc principalement adapté pour les secteurs de l'électricité et de l'électronique, pour les thermoplastiques d'ingénierie (polyamides et polyesters), pour les résines époxy dans les circuits imprimés.

1.1.4.5 Coûts et quantités de RF incorporé dans une matrice

La quantité de RF nécessaire pour satisfaire une norme de sécurité incendie peut aller de moins de 1% de produit pour des RF très efficaces à plus de 50% pour des charges inorganiques. Généralement, le dosage nécessaire varie de 5 à 20% en masse. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation de RF non-halogénés pour les raisons citées précédemment. Les RF contenant du phosphore et/ou de l'azote constituent une bonne alternative dans le respect de la réglementation européenne. Cependant, des taux de charges élevés sont nécessaires pour obtenir des propriétés ignifugeantes intéressantes, ce qui peut entraîner une dégradation des propriétés mécaniques.

Le coût des RF est directement lié au taux de charge dans le polymère, et donc à l'efficacité. En effet, un petit taux de charge de RF coûteux est aussi satisfaisant qu'un RF bon marché nécessitant un grand taux de charge. Les prix des RF varient entre 1€ (polyphosphates, hydroxydes métalliques) à 10€ environ (organophosphorés) par kilogramme. Ces différences de prix sont proportionnelles à la complexité de l'élaboration de l'additif. De plus, les RF coûteux sont utilisés uniquement pour des polymères ou des textiles techniques à haute valeur ajoutée, alors que pour des matériaux très bon marché, le PET (polyéthylène téréphtalate) par exemple, les RF peu coûteux sont préférés.

1.1.4.6 Critères de sélection d'un RF

Après ces nombreuses considérations, il est évident que l'ignifugation de matériaux modernes est une science très complexe. Malgré l'avancée des connaissances scientifiques, le seul moyen pour connaître l'efficacité d'un système RF est de le tester dans le matériau concerné. Le choix d'un bon RF n'est donc pas toujours aisé, mais les critères de sélections suivants permettent de faire une présélection^[53] :

- L'efficacité est bien évidemment le premier critère de sélection. Le RF doit être efficace à un taux de charge minimum afin de ne pas dégrader les propriétés mécaniques.
- La facilité de mise en œuvre et la stabilité du système.
- Les RF modernes ne doivent être toxiques ni pour les humains, ni pour les animaux, ni pour l'environnement.
- Ils ne doivent pas être relargués du matériau par évaporation, ce qui peut être évité en choisissant par exemple un composé réactif.
- Ils ne doivent pas émettre de gaz toxiques sous l'effet de la combustion
- La facilité de recyclage du RF doit être si possible prise en compte.

- La solubilité et la résistance à l'exposition à l'eau, aux solvants, aux acides et bases et à d'autres substances peuvent s'avérer être importantes si le matériau concerné doit subir des lavages.
- La relation entre coût et performance est souvent décisive.

1.1.4.7 Tests normés

Afin de déterminer l'efficacité d'un RF, différents tests normés ont été mis en place. Ces tests au feu simulent des scénarios d'incendies réels afin de s'assurer que les produits commercialisés respectent les normes de sécurité. La taille de l'échantillon utilisé pour le test peut varier d'une petite bande de matériau à des panneaux de plusieurs mètres carrés, ou même à une pièce entièrement meublée. Les principaux tests concernent les matériaux utilisés en construction, dans les transports, les équipements électriques, l'ameublement et les textiles. Chaque domaine possède un test qui lui est propre. Ils portent principalement sur les paramètres d'inflammation, de propagation des flammes, de dégagement de chaleur et de production de fumées. Pour l'application dans les polymères, les deux tests applicatifs les plus répandus sont le test UL-94 et le test LOI :

- *UL-94 vertical* : une série de cinq échantillons de dimension normée est soumise deux fois de suite en position verticale à l'action d'une flamme calibrée en température (Fig. 8). Les durées de combustion sont mesurées, et la présence de gouttes enflammées de polymère tombant sur un bout de coton est surveillée. Les matériaux sont ainsi classés V-0, V-1 ou V-2 (Tableau 4) par ordre décroissant de résistance au feu, ou non-classés si leur tenue au feu est insuffisante.

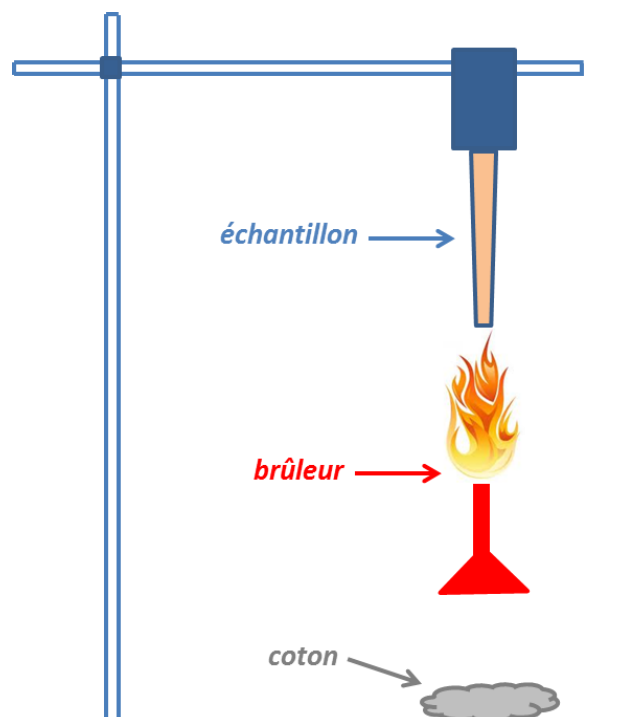


Figure 8 : test normé UL-94 vertical pour l'application de RF dans les polymères.

Critères de classification	V-0	V-1	V-2
<i>Durée de combustion après la première flamme [s]</i>	≤ 10	≤ 30	≤ 30
<i>Durée totale de combustion (2 combustions) pour les 5 échantillons [s]</i>	≤ 50	≤ 250	≤ 250
<i>Durée de combustion incandescente persistante après la 2^{ème} flamme [s]</i>	≤ 30	≤ 60	≤ 60
<i>Présence de gouttelettes enflammées</i>	<i>non</i>	<i>non</i>	<i>oui</i>
<i>Combustion enflammée atteignant le support</i>	<i>non</i>	<i>non</i>	<i>non</i>
<i>Combustion en test UL-94 horizontal [mm]</i>	-	-	≤ 102

Tableau 4 : critères de classification pour le test applicatif UL-94 vertical^[54].

- *LOI (Limit Oxygen Index)*^[55] : mesure du taux minimal d'oxygène capable d'enflammer le polymère par une flamme calibrée (Fig. 9). Les échantillons se présentent sous forme de petites éprouvettes verticales standardisées dont la combustion est entretenue 3 minutes sur une longueur de 50 mm (norme NF T 51-071, nov. 1985). Le matériau respecte les critères de sécurité si son LOI est supérieur à 21% d'O₂ (inflammation impossible dans l'air).

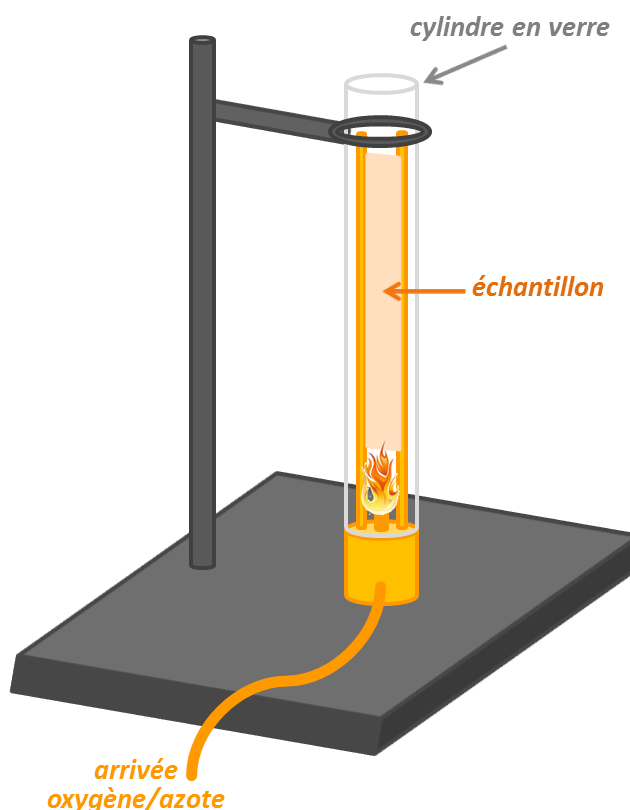


Figure 9 : test normé LOI.

Pour donner un exemple, le phosphore rouge dans le polyamide-6 obtient une classification V-0 à faible dosage (<10% en masse), alors qu'il faut au moins 60% de masse de dihydroxyde de magnésium pour obtenir une classification V-0 dans le polypropylène (LOI = 27%).

1.1.4.8 Commercialisation des RF

La consommation mondiale de RF atteint environ 2 millions de tonnes par année et est en pleine croissance de par les standards de sécurité toujours plus sévères^[29]. L'industrie des plastiques est clairement la plus grande consommatrice de RF (85%, le reste est utilisé exclusivement pour l'industrie textile), puisqu'environ 60% des plastiques qui nous entourent en contiennent. Les principales applications sont les matériaux de construction et d'ameublement (éléments de structures, conduites, isolation, meubles, revêtements de sols), les transports (équipements pour avions, bateaux, automobiles, trains) et l'industrie électrique (isolation de câbles électriques, télévision, appareils électroménagers, circuits imprimés). La croissance du marché des RF reflète l'expansion rapide de l'industrie des plastiques de ces dernières années (20% de croissance entre 1988 et 1994). Les plus grands producteurs de plastiques sont les USA (30%), l'Europe occidentale (24%) et le Japon (12%). Les retardateurs de flammes bromés ont la plus large part du marché en valeur et le trihydroxyde d'aluminium la plus large part en volume.

1.2 But du travail

La chimie du THP a été partiellement étudiée dans les années 50-60 par Hoechst (aujourd'hui Clariant), cependant les techniques analytiques de l'époque ne permettaient pas d'approfondir les résultats. Ces derniers méritent donc d'être actualisés. Le but de ce projet est d'étudier systématiquement la réactivité du THP et d'analyser les structures des produits ainsi obtenus à l'aide des méthodes analytiques actuelles.

Le THP a été choisi pour matière première car son potentiel réactif est varié et sa manipulation est relativement aisée. En effet, il est produit chez Febex SA sous forme de solution aqueuse (environ 40%) colorée (jaune-orange) et non-purifiée (principales impuretés : oxydes correspondants, chlorure du phosphonium correspondant, hémicétals, catalyseur).

Comme discuté précédemment, il est devenu nécessaire de développer de nouvelles familles d'additifs RF sans halogénures. Cependant, l'application de la plupart des RF organophosphorés commerciaux est restreinte par le manque de méthodes de synthèse simples, efficaces et bon marché. De plus, la plupart de ces additifs sont préparés à partir de réactifs dangereux ou toxiques (halogénures de phosphore). Le THP offre donc une bonne alternative pour développer des additifs RF commerciaux.

Les composés contenant des combinaisons phosphore-azote sont reconnus pour leur efficacité en tant que RF dans la composition de polymères ou dans la formulation de traitements textiles. Les réactions entre le THP et des sources d'azote étant ainsi particulièrement intéressantes, deux types de réactions vont être étudiés en particulier : l'addition de Michael avec des oléfines activées contenant un groupement azoté et la condensation de Mannich avec des amines ou des amides. De plus, les additifs RF phosphorés actuellement leaders dans les applications à haute valeur ajoutée sont pour la plupart des sels métalliques, c'est pourquoi une partie importante de ce travail est consacrée à la formation de sels de calcium, d'aluminium et de magnésium. L'idéal serait de pouvoir analyser à travers cette étude le rapport entre la structure chimique et l'efficacité RF des produits phosphorés (degré de valence de l'atome de phosphore, nature saline ou non, ...)

Les plastiques d'ingénierie représentent le marché principalement concerné par ce projet, car ce domaine supporte des prix plus élevés que certains autres polymères. Ainsi, les PA-6 et PA-6.6 (polyamides), le PBT (polybutylène téréphtalate) ainsi que leurs homologues renforcés pourraient être des matrices parfaitement adaptées. Les taux de charges visés pour ces matrices seraient idéalement inférieurs à 30%. Les principaux additifs compétitifs existants sur le marché pour de telles applications sont les phosphinates métalliques (calcium, magnésium, aluminium et mélanges selon la matrice) (Exolit OP® de Clariant) et le cyanurate de mélamine (pour les PA non-renforcés).

L'approche industrielle amène évidemment certaines contraintes car la production de l'additif visé doit être applicable à grande échelle et ses propriétés doivent respecter toutes les conditions permettant de réaliser des tests dans une matrice et d'en faire un additif idéal. Les principaux paramètres à prendre en compte sont :

- Le choix des solvants de synthèse : les solvants doivent être non-halogénés, leur toxicité doit être réduite au maximum et leurs propriétés physico-chimiques doivent permettre une utilisation à grande échelle aisée et sans dangers particuliers.

- Le coût global des synthèses doit être abordable : le nombre d'étapes de synthèse ainsi que le coût des réactifs utilisés doivent être modérés, les purifications doivent se limiter à des techniques facilement réalisables en production industrielle.
- L'additif obtenu doit être exempt d'halogènes, il ne doit pas présenter d'odeur désagréable ou de coloration marquée et ne doit pas être soluble dans l'eau (surtout pour application textile).
- La toxicité de l'additif doit être limitée. Ceci implique d'une part que l'additif doit être non-nocif en tant que composé seul pour sa manipulation lors des procédés de fabrication. D'autre part, la toxicité des produits de combustion de l'additif doit être limitée afin de minimiser la nocivité des fumées d'incendie et la contamination des eaux d'extinction. De plus, les considérations environnementales doivent également être prises en compte : une volatilité élevée de l'additif entraîne une évaporation lente de ce dernier hors du matériau et une contamination de l'air et des eaux.
- L'additif doit être stable thermiquement : sa stabilité doit être bonne (perte inférieure à 1% en masse) jusqu'à 300°C pendant 15 minutes, puisque le compoundage dans les polymères se fait dans cette gamme de température.
- L'additif doit être miscible dans la matrice : sa structure doit être adaptée au mieux afin que sa polarité permette de le solubiliser dans le polymère fondu afin d'éviter les problèmes d'exsudation.

1.3 Littérature existante

1.3.1 Synthèse, réactivité et utilisation du THP

1.3.1.1 Synthèse

Le THP (Fig. 10), phosphine tertiaire hydrosoluble, est connu depuis environ 50 ans. La première synthèse de dérivés du THP à partir de formaldéhyde a été publiée par A. Hoffman en 1921^[56]. Quelques travaux préliminaires avaient déjà décrit la condensation du phosphore d'hydrogène avec des aldéhydes^[57] et les réactions d'iodure de phosphonium sur des aldéhydes^[58], mais aucune de ces études ne traitait du formaldéhyde. Les recherches d'Hoffman l'ont conduit à faire buller de la phosphine gazeuse dans une solution aqueuse de formaldéhyde acidifiée avec de l'acide chlorhydrique à 80°C. Après l'évaporation du solvant, du THPC (Fig. 10) sous forme de sel cristallin est obtenu. L'étude relève que cette substance est stable, ses solutions aqueuses peuvent être bouillies sans se décomposer et elle n'est pas affectée par les acides dilués mais elle est très sensible envers les bases. Cependant, la synthèse n'est pas aisée car, en-dessous de 80°C, Hoffman décrit la réaction comme trop lente et, en-dessus de 80°C, la pression de vapeur de la solution interfère avec l'absorption de la phosphine. De plus, comme la phosphine utilisée est spontanément inflammable à 80°C, des petites explosions se produisent fréquemment dans le réacteur.

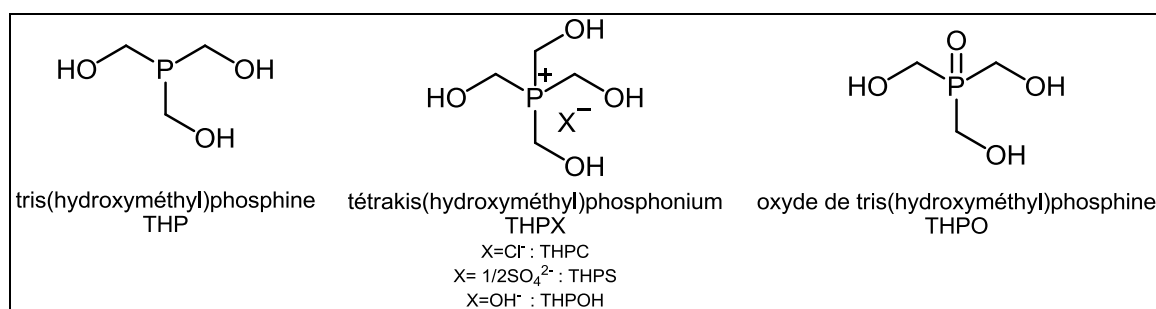


Figure 10 : Structure des dérivés (hydroxyméthyl)phosphines.

Le même auteur publie en 1930^[59] une étude sur la réactivité du THPC. L'action de NaOH sur ce sel se passe en deux étapes, donnant en premier la phosphine oxyde correspondante, puis l'acide bis(hydroxyméthyl)phosphinique. Avec le carbonate de sodium, le résultat est le même malgré une réaction plus lente, alors qu'avec le carbonate de calcium la réaction s'arrête à la phosphine oxyde. Mise à part une publication en 1946 dans laquelle D. F. Houston décrit la réaction entre le THPO et un léger excès de chlorure de lauroyl pour obtenir le triester correspondant^[60], les dérivés du THP ne seront plus beaucoup étudiés pendant une vingtaine d'années.

C'est seulement en 1955 qu'Albright & Wilson Ltd brevettent un processus pour la production de composés organiques polymériques par réaction entre le THPC ou le THPO avec des composés azotés (mélatrine, guanidine, urée) en présence de formaldéhyde. Ces composés polymériques peuvent être préparés à la surface ou dans les interstices de matériaux organiques fibreux (dérivés de cellulose), afin de réduire la combustibilité de ces derniers de par leur teneur en phosphore et en azote^[61]. Cette invention va engendrer dans les années 50-60 une multitude de brevets, dont la plupart sont déposés par Albright & Wilson Ltd et Hoechst, traitant de la réaction de dérivés du THP

avec différentes molécules organiques électrophiles. Cette découverte va engendrer de nouvelles propositions de synthèse des dérivés de THP.

En 1955, La synthèse du THPC de Hoffman est revue et améliorée afin d'être plus rapide et moins dangereuse, donc plus adaptée à la production industrielle^[62]. Cette étude démontre que la phosphine réagit rapidement à température ambiante avec la solution de formaldéhyde acidifiée, car la phosphine est plus soluble à 25°C qu'à 80°C et les explosions ne se produisent plus. De plus, le temps de réaction est réduit par 8 et le rendement est de plus de 90% basé sur la quantité de formaldéhyde engagée.

En 2011, Febex SA étudie en détail les paramètres pouvant améliorer la production industrielle de THPX^[63]. En effet, en appliquant les synthèses développées précédemment, des sous-produits incommodes se formaient. Febex SA approfondit donc une méthode permettant de réduire considérablement la formation de ces sous-produits (phosphinates et phosphonates principalement), mais également de diminuer le temps de réaction. En effectuant la réaction entre la phosphine et le formaldéhyde en présence d'un excès d'acide fort (par rapport à la quantité de formaldéhyde), puis en neutralisant en fin de réaction l'excès d'acide avec une base forte minérale, le THPX obtenu ne contient pas les sous-produits non-désirés et la réaction est accélérée. Febex constate également que la température n'est pas le principal paramètre permettant d'accélérer la réaction, mais que la qualité du mélange gaz-liquide est primordiale. De plus, avec cette méthode, le taux de conversion du formaldéhyde est quantitatif et le taux d'absorption de la phosphine est supérieur à 95%.

Le THP a lui été préparé pour la première fois en 1958^[64] par Hoechst, par réaction entre la phosphine PH_3 gazeuse et une solution de formaldéhyde acidifiée en présence d'un catalyseur métallique (sels métalliques des groupes II-VIII). Une synthèse plus aisée du THP est possible par réaction du THPC avec une base, résultant facilement au clivage d'une liaison P-C à température ambiante. Les bases utilisées peuvent être des amines tertiaires ou une quantité stœchiométrique d' OH^- . Cependant, comme on l'a vu, si un excès d' OH^- est utilisé cela conduit à la décomposition catalytique du THP en THPO, dans laquelle l'hydroxyde a un rôle catalytique et l'eau joue le rôle d'oxydant. De plus, cette synthèse comporte un inconvénient majeur d'un point de vue industriel. En effet, le formaldéhyde étant la matière première la plus chère de la synthèse du THPC, l'élimination d'un équivalent de formol pour former le THP constitue une perte économique considérable.

En 2006, une publication étudie la cinétique de l'hydroxyméthylation catalysée de la phosphine PH_3 par le formaldéhyde^[65]. En effet, la réaction entre la phosphine et le formaldéhyde sans catalyseur est très lente et doit être effectuée dans des conditions drastiques (pression de phosphine élevée, hautes températures, ...). Cependant, il est difficile de trouver un catalyseur adapté à cette réaction de par les propriétés chimiques spécifiques de la phosphine, qui n'est ni un nucléophile pur, ni un électrophile. En présence d'une base organique, le formaldéhyde absorbe la phosphine à température ambiante, mais très lentement. Si on ajoute un acide, type HCl, la réaction s'accélère nettement mais la formation de sels de phosphonium est favorisée. Les sels de métaux de transition sont relativement efficaces pour catalyser cette réaction. L'ajout de chlorure de nickel, par exemple, augmente la vitesse de réaction ainsi que la quantité de phosphine absorbée. L'étude propose donc un catalyseur composé de chlorure de nickel activé par des amines aliphatiques primaires, l'éthylène diamine étant la plus convenable. Le mécanisme se passe en deux étapes clé (Fig. 11) : premièrement la phosphine interagit avec le complexe chlorure de nickel/formaldéhyde-éthylène diamine, puis la

liaison C-N du complexe obtenu est hydrolysée pour donner l'hydroxyméthylphosphine, le catalyseur étant régénéré. Febex SA a d'ailleurs développé la synthèse industrielle du THP utilisé dans le présent travail en se basant sur cette étude.

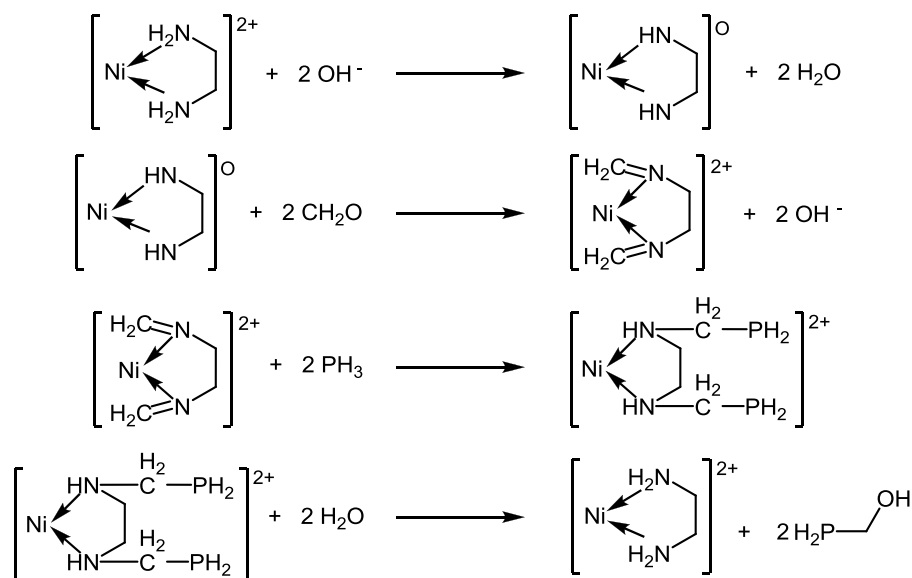


Figure 11 : Mécanisme de l'hydroxyméthylation de PH_3 catalysée par le complexe NiCl_2 /éthylène diamine.

En 2011, une publication examine en détails le mécanisme de la réaction entre la phosphine et le formaldéhyde afin de pouvoir sélectionner au mieux des catalyseurs efficaces pour ce type de réactions^[66]. Le mécanisme de cette réaction était traditionnellement basé sur les notions établies de l'addition nucléophile sur un groupe carbonyle, c'est-à-dire l'addition initiale du nucléophile avec formation d'un intermédiaire comprenant un carbone tétraédrique. La suite de la réaction dépendrait de la nature des transformations de cet intermédiaire. En l'absence de catalyseur, la réaction passerait donc par la formation d'un ion bipolaire phosphine-formaldéhyde, qui serait ensuite converti en (hydroxyméthyl)phosphine, puis en bis(hydroxyméthyl)phosphine, et enfin en tris(hydroxyméthyl)phosphine. L'étape limitante serait l'addition de la première molécule de formaldéhyde. Les additions des deuxième et troisième molécules de formaldéhyde sont plus rapides, puisque les phosphines substituées réagissent de manière générale plus facilement avec le formaldéhyde que la phosphine non-substituée. L'étude de 2011 basée sur une méthode de calcul confirme que la formation du THP est le résultat de l'addition en trois étapes de formaldéhyde, la première étape étant l'étape limitante. Cependant, cette étude propose la formation d'un intermédiaire composé d'un cycle à trois atomes (P-C-O), puis l'ouverture du cycle avec transfert d'un proton du phosphore à l'oxygène (Fig. 12).

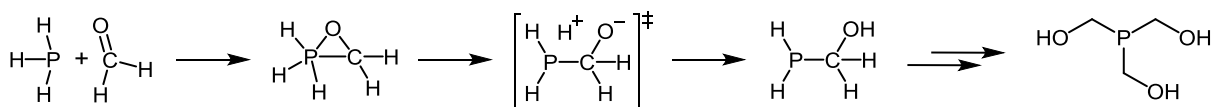


Figure 12 : Mécanisme de la réaction entre la phosphine et le formaldéhyde^[66].

Les développements des dérivés du THP depuis les années 50 à nos jours ont prouvé leur efficacité dans une large gamme d'applications : agents ignifugeants (textiles cellulosiques, laine, bois, polyuréthanes), biocides, additifs stabilisateurs pour les lubrifiants, traitement des eaux, tannage des

cuirs et des peaux, agents de blanchiment pour la pâte à papier, immobilisation d'enzymes, composés de coordination hydrosolubles (catalyseurs, applications médicales, agents séquestrants)^[67].

1.3.1.2 Réactivité

Les composés (hydroxyméthyl)phosphines (HMP) présentent une large variété de réactions (Fig. 13).

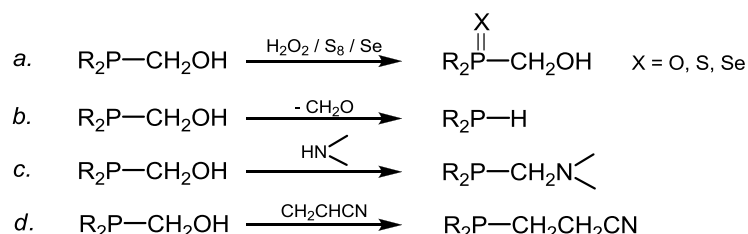


Figure 13 : Sélection de réactions des HMP.

Comportement en solutions :

Le THP est une phosphine très nucléophile qui semble montrer une bonne réactivité envers de nombreuses fonctions organiques électrophiles. La plupart des réactions décrites dans la littérature sont réalisées à température ambiante et sont généralement rapides. Cependant, cette molécule est très sensible aux variations de pH.

- A pH basique, le THP est oxydé en THPO avec H₂ comme coproduit, l'eau jouant le rôle d'oxydant (Fig. 14). Ce phénomène d'oxydation est accéléré en présence d'hydroxyde (t_{1/2} ≈ 30min à pH=10).

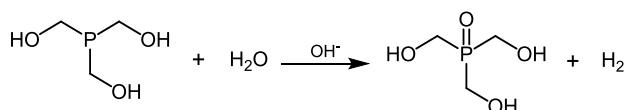


Figure 14 : Oxydation du THP en solution aqueuse basique.

- A pH acide, le THP se décompose lentement (perte de CH₂O) en phosphine secondaire HP(CH₂OH)₂, puis en phosphine primaire, la dégradation pouvant amener à la phosphine PH₃ (Fig. 15)^[68]. Durant cette dégradation, si un THP intact rencontre une molécule de formol libérée par une autre phosphine, le phosphonium ⁺P(CH₂OH)₄ peut également se former. Plus le pH est acide, plus cette dégradation est rapide.

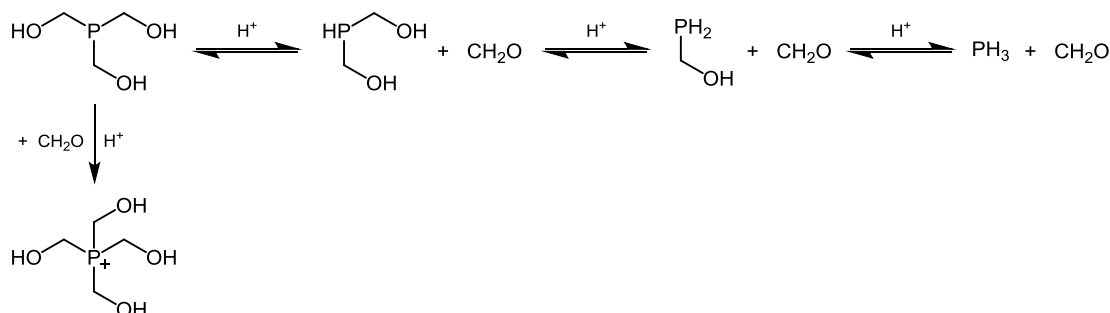


Figure 15 : Dégradation du THP en milieu acide^[68].

→ Le THP a donc une stabilité relativement bonne dans la gamme de pH allant de 6 à 8^[68], l'oxydation à l'air n'ayant pas lieu à 25°C et pH=7 après 24h.

Ces exemples montrent que la formation de la liaison P-C, ainsi que la conversion de la liaison P-C en liaison P-H par élimination de formaldéhyde sont des transformations accessibles. De plus, la facilité de la transformation du THP en phosphonium et inversement démontre que la formation de la liaison P-C est relativement réversible. Dans un brevet de 1965, Bayer décrit une méthode de préparation de liaisons P-P par réaction du THP avec différentes phosphines^[69].

Le comportement inhabituel des sels de phosphonium en milieu basique est un sujet d'intérêt depuis leur toute première synthèse. Hoffman avait déjà rapporté en 1930 que les sels de phosphonium réagissaient avec les hydroxydes métalliques à 100°C pour donner le THPO, de l'hydrogène gazeux et du formaldéhyde^[59], mais le mécanisme n'était pas précisé. En 1963, American Cyanamid Co. publie une étude sur le mécanisme de clivage du THPC par un hydroxyde^[70] dans laquelle il précise que le THPC est un acide monoprotique ayant un pK_a égal à 5.5. Dans cette étude, les auteurs supposent que la réaction de neutralisation (Fig. 16) du THPC à température ambiante avec NaOH produit du THP.



Figure 16 : Neutralisation du THPC en solution aqueuse.

Cependant, il est suggéré que d'autres espèces sont en équilibre avec le THPC et le THP, par exemple la structure *a* (Fig. 16a), ou les structures moins favorables *b* et *c* (Fig. 16b,c). Plus récemment, certains auteurs^[71,72] ont proposé un équilibre en solution aqueuse entre le THP et le THPOH. Febex SA a également procédé à des essais approfondis sur le sujet en suivant la neutralisation du THPC par ³¹P-RMN. Des équilibres entre les espèces sont effectivement présents et dépendent fortement du pH, cependant les espèces présentées dans la Fig. 17 n'ont jamais été observées lors de ces essais.

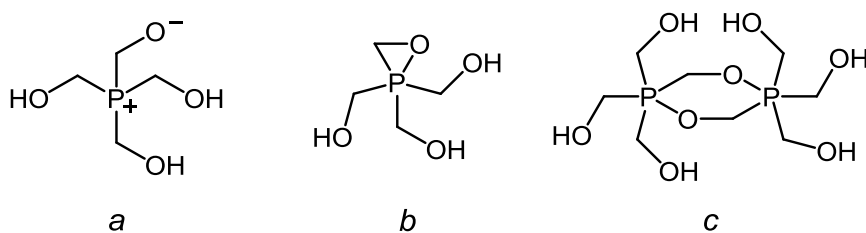


Figure 17 : Espèces potentiellement en équilibre avec THPC et THP en solution aqueuse basique.

En 1968, W. J. Vullo propose également une étude de la neutralisation du THPC suivie par ³¹P-RMN^[73]. En solution aqueuse, ainsi que dans le méthanol, le THP se forme proportionnellement à la quantité de base engagée. De plus, la formation de THPO débute près du point d'équivalence dans l'eau alors qu'elle n'est pas présente dans le méthanol, ce qui prouve bien que l'eau joue le rôle d'oxydant. Dans l'eau, une deuxième phosphine se forme immédiatement à l'ajout de la base (29% à l'équivalence) alors que dans le méthanol, elle ne se forme qu'après un tiers de mole de base engagée (5% à l'équivalence). Cette phosphine semble être un hémiacétal provenant de la réaction entre le THP et le formaldéhyde libéré, ce qui signifie que dans ces conditions le formaldéhyde réagit préférentiellement avec un hydroxyméthyle et non avec le centre phosphoré. Ceci provient

certainement de l'effet inductif des groupes hydroxyméthyles, ce qui voudrait dire, en termes de nucléophilie que le THP est plus proche de la triphénylphosphine que de la tributylphosphine. Cette supposition a été vérifiée par réaction avec une solution neutre de formaldéhyde dans un mélange eau/alcool : pour la tributylphosphine, la formation de l'hydroxyde de phosphonium monosubstitué est observée alors que pour la triphénylphosphine et le THP, l'augmentation de pH n'est pas constatée ce qui signifierait que l'hydroxyde de phosphonium monosubstitué ne se forme pas (équilibre vers les composés de départ).

La résistance du THP face aux hautes températures a également été un sujet d'étude^[74]. Le THP, ainsi que ses homologues contenant au minimum un groupe hydroxyméthyl, sont capables d'isomérisation thermique. En effet, lorsque des (hydroxyméthyl)phosphines sont chauffés au-dessus de 120°C dans des solvants polaires inertes, elles subissent une isomérisation en (méthyl)phosphine oxyde. Ce processus est très exothermique ce qui pourrait expliquer que certaines études rapportaient le THP comme étant explosif.

Oxydation :

L'oxydation du THP est facilement réalisable en milieu aqueux ou dans des mélanges eau/alcools. Comme discuté précédemment, le THPO peut être obtenu en augmentant le pH de la solution, mais il est également accessible par réaction avec un oxydant du type H_2O_2 . Le sulfure est accessible par oxydation avec le soufre élémentaire, ou avec le dithionite ($Na_2S_2O_3$)^[75]. Les doubles liaisons P=O et P=S sont très stables et la réduction en phosphine de départ est très difficile. Une fois formées, elles bloquent la réactivité du centre phosphoré du THP.

Additions de Michael :

D'après les recherches d'A. Michael^[76], l'addition de Michael est définie par l'addition d'un énolate d'une cétone ou d'un aldéhyde sur un composé carbonyle α,β -insaturé (addition sur le carbone β). D'après une définition plus moderne, c'est une addition nucléophile conjuguée d'un atome nucléophile stabilisé sur une oléfine activée par un groupe électro-attracteur, permettant de créer facilement des liaisons carbone-carbone, carbone-soufre ou carbone-phosphore. Les nucléophiles utilisés peuvent donc être autres qu'un énolate et les oléfines activées doivent contenir un groupe électro-attracteur permettant de délocaliser les électrons de la double liaison.

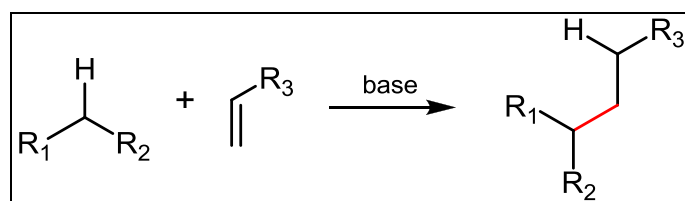


Figure 18 : Réaction générale de l'addition de Michael.

La Fig. 18 présente l'équation générale de l'addition de Michael. R_1 et R_2 sur le nucléophile (appelé donneur de Michael) sont des groupes électro-attracteurs, ce qui rend l'hydrogène acide et entraîne la formation d'un carbanion par réaction avec la base. R_3 sur l'oléfine (accepteur de Michael) est également un groupe électro-attracteur. Le mécanisme se passe en deux étapes principales, la formation de l'énolate réactif (ou autre anion fortement basique) par déprotonation par une base,

qui va ensuite attaquer l'oléfine par addition nucléophile. L'anion ainsi formé est assez basique pour déprotoner une molécule d'eau, ce qui génère le produit neutre de l'addition de Michael.

L'addition phospha-Michael^[77] est l'addition d'un phosphore nucléophile trivalent sur un accepteur de Michael pour former une phosphobétaïne. La réussite de cette réaction dépend fortement de la stabilité de la bêtaïne. Cette réaction est sans doute une des méthodes les plus efficaces pour créer des liaisons carbone-phosphore de par la diversité des phosphores nucléophiles ainsi que des accepteurs de Michael. Le THP fait partie des nucléophiles capables de réagir selon l'addition phospha-Michael (Fig. 19). Le produit de cette addition est un sel d'(hydroxyméthyl)phosphonium. Un groupe hydroxyméthyl sert de source de proton pour la neutralisation de la bêtaïne, provoquant ainsi l'élimination de formaldéhyde pour obtenir la phosphine correspondante. Ce processus peut se répéter trois fois successivement si 3 équivalents d'accepteur de Michael sont utilisés. Le degré de substitution n'est cependant pas évident à contrôler car il est en général fortement dépendant du pH.

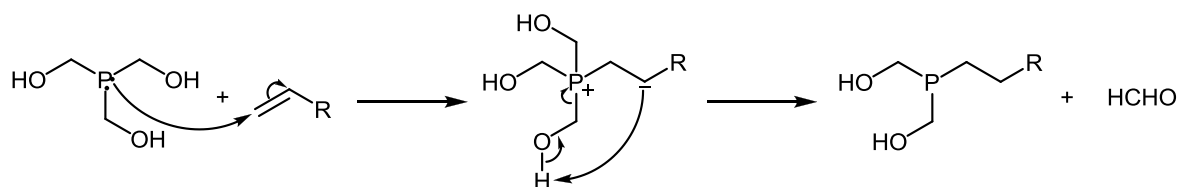


Figure 19 : Mécanisme de l'addition phospha-Michael par le THP, où R est un groupe électro-attracteur.

En 1958, Hoechst brevète une méthode pour obtenir des phosphoniums quaternaires à partir de THP et d'acides carboxyliques, d'esters ou d'amides contenant des carbones aliphatiques α,β -insaturés (acide acrylique, acrylamide, acide crotonique, acide maléique, ...)^[78]. Les produits obtenus sont décrits en tant que phosphoniums quaternaires (bêtaïne) comportant trois groupes hydroxyméthyl, cependant aucune analyse précise ne permet de vérifier ces structures.

En 1959, American Cyanamid Co. publie une étude traitant de la cyanoéthylation de la phosphine^[79] se basant sur des travaux préliminaires sur la cyanoéthylation non-catalysée de la phénylphosphine et de la diphenylphosphine à 130°C^[80]. Cette étude explique que la phosphine et la phénylphosphine sont cyanoéthylées facilement en présence d'une base forte, même à température ambiante. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque la réaction est effectuée dans un milieu biphasique constitué d'acétonitrile et d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. Sous ces conditions, la température de réaction modérée et la présence d'eau minimisent la polymérisation de l'acrylonitrile. La réaction entre la phosphine et l'acrylonitrile conduit à un mélange de phosphine primaire, secondaire et tertiaire (Fig. 20).

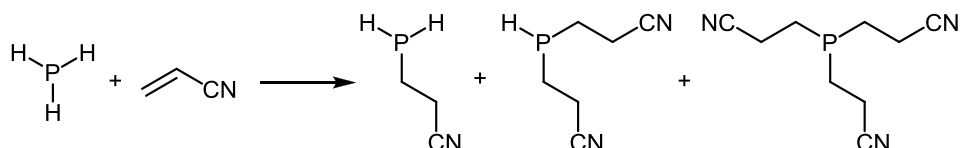


Figure 20 : Produits de la réaction entre la phosphine et l'acrylonitrile.

Le degré de substitution peut être contrôlé en variant les proportions d'acrylonitrile. Par exemple, la phosphine tertiaire peut être obtenue à 80% avec un léger excès d'acrylonitrile. Bien que le caractère acide de la phosphine soit très léger, il est probable que la réaction se produise selon le mécanisme

de la réaction de Michael. La cyanoéthylation des phosphines n'est pas une réaction facilement réversible. Il est intéressant de constater que les phosphines primaires et secondaires ainsi obtenues sont très sensibles à l'oxydation à l'air, alors que la phosphine tertiaire ne l'est pas même à haute température. De ce point de vue, cette dernière ressemble à la triphénylphosphine, mais diffère des autres trialkylphosphines qui sont en général facilement oxydables à l'air et ont un caractère basique plus prononcé. Cette résistance à l'oxydation et sa faible basicité ($K_b=10^{-13}$) dénotent une diminution de la densité d'électrons autour de l'atome de phosphore provenant de l'effet inductif des groupes cyanos.

En 1960, Hoechst brevète un procédé de production de tris(cyanoalkyl)phosphines à partir du THP^[81]. La réaction du THP avec 3 équivalents d'acrylonitrile produit la phosphine trisubstituée avec l'élimination de 3 équivalents de formaldéhyde. La réaction décrite comme étant en général possible avec tous les alkylnitriles α,β -insaturés substitués ou non.

En 1966, W. J. Vullo relate une série de réactions réalisées en milieu basique entre le THPC et des oléfines activées^[82]. Il postule que le remplacement d'hydroxyméthyl(s) débute par la conversion du sel de phosphonium en phosphine tertiaire, qui réagit ensuite avec une double liaison activée ou un cycle époxyde. Si des espèces basiques sont générées, la séquence se répète permettant le remplacement de plus qu'un hydroxyméthyl.

Condensations de Mannich :

La première observation d'une condensation de type Mannich connue a été réalisée en 1903 entre le chlorure d'ammonium, le formaldéhyde et l'acétophénone pour donner une amine tertiaire. C'est en 1912 que le chimiste allemand C. Mannich décrit le mécanisme de la réaction de condensation entre le formaldéhyde, le chlorure d'ammonium et l'antipyrine (Fig. 21)^[83].

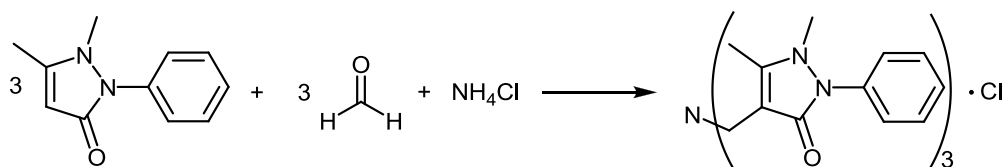


Figure 21 : Condensation de Mannich entre le formaldéhyde, le chlorure d'ammonium et l'antipyrine.

Plus généralement, la condensation de Mannich est une amino alkylation d'un proton acide adjacent à un carbonyle énoisable par un aldéhyde non-énoisable (formaldéhyde généralement) et une amine primaire, secondaire (ou ammoniac). Le produit final est un composé carbonyle β -aminométhylé appelé base de Mannich (Fig. 22).

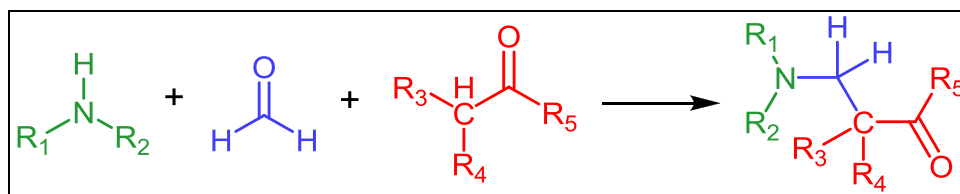


Figure 22 : Réaction générale de la condensation de Mannich.

Le mécanisme de cette réaction débute par l'addition nucléophile d'une amine sur un carbonyle, formant un ion iminium qui va ensuite se déshydrater pour former une base de Schiff. Cette dernière est un électrophile qui va réagir avec un composé contenant un proton acide et se trouvant sous une forme énolique.

La formation de l'intermédiaire iminium est possible seulement si l'amine possède un proton capable d'activer le formaldéhyde. C'est pourquoi les réactions de Mannich ne sont pas possibles avec des amines tertiaires. Le composé contenant le proton acide (nucléophile) peut être un carbonyle, un nitrile, un acétylène, un composé nitro aliphatique, une α -alkyl-pyridine ou une imine. Il est également possible d'utiliser des phényles activés et des hétérocycles riches en électrons tels que les furanes, les pyrroles et les thiophènes. L'indole est un composé particulièrement réactif pour les condensations de Mannich, donnant des dérivés gramines.

La condensation de Mannich est régulièrement utilisée dans la synthèse organique de composés médicinaux et de produits naturels tels que les peptides, les nucléotides, les antibiotiques et certains alcaloïdes, mais également dans d'autres applications dans les domaines des régulateurs de croissance pour les plantes, des polymères, des peintures et des textiles.

La réaction de Mannich est également possible avec des composés phosphorés. Un cas particulier est la réaction Kabachnik-Fields^[84,85] permettant de former des phosphonates α -aminés à partir d'une amine, d'un carbonyle et d'un dialkylphosphonate. Les aminophosphonates sont en effet des composés cibles d'un grand intérêt en tant qu'analogues des acides α -aminés. Cette réaction est définie par la réaction d'addition de la liaison P-H du phosphonate sur la liaison C=N de l'iminium précédemment formé.

Les (hydroxyméthyl)phosphines, via le doublet libre du phosphore, sont également capables de réagir rapidement avec des composés contenant de l'azote par condensation de Mannich (Fig. 23), formant des liaisons P-CH₂-N très stables.

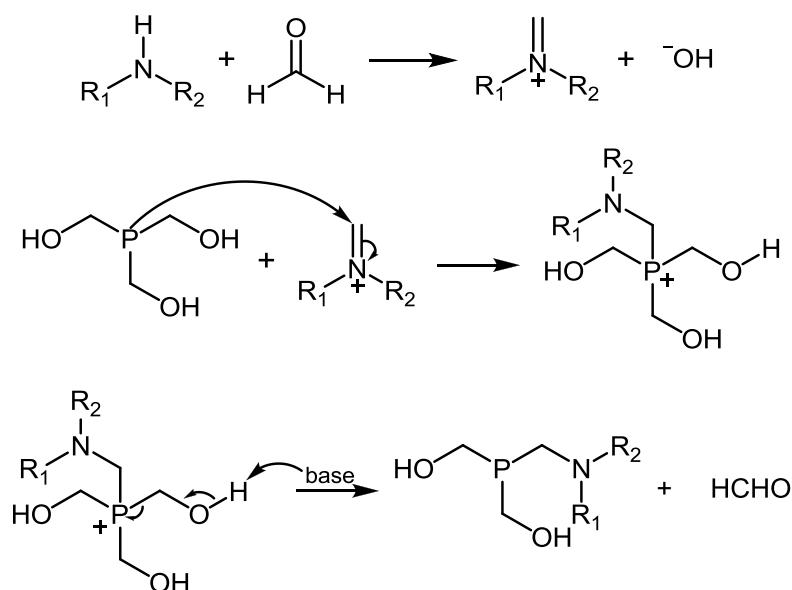


Figure 23 : Mécanisme de la condensation de Mannich avec le THP.

Après la formation de l'ion iminium entre une amine et le formaldéhyde, l'addition du THP permet de former un phosphonium monosubstitué. L'ajout d'une base provoque l'élimination du formaldéhyde pour obtenir la phosphine correspondante. Ce processus peut se répéter trois fois successivement si 3 équivalents d'amines sont engagés dans la réaction, le formaldéhyde étant lui toujours disponible de par son élimination lors de l'étape précédente.

Durant les années 70, le développement de retardants de flamme phosphorés pour le coton entraîne de nouvelles études concernant les réactions entre les dérivés du THP et des amines polyfonctionnelles comme la mélamine, les amides, les urées ou d'autres composés contenant de l'azote. Les amines secondaires donnent des produits monomériques bien définis, mais les amines primaires, comme la cétylamine, donnent des produits polymériques linéaires ou ramifiés. En 1970, une étude paraît dans *Journal of Applied Polymer Science* dans laquelle les auteurs mettent en évidence que la polymérisation du THP avec des amines n'a lieu que si du formaldéhyde est présent^[86]. Les structures des polymères obtenus ne sont cependant pas bien définies.

En 1972, une publication étudie en détail les réactions entre les dérivés de THP et l'aniline qui conduisent à une série de composés cristallins^[87]. L'aniline réagit facilement avec le THPC à température ambiante dans l'éthanol ou l'acétone, remplaçant les 4 hydroxyméthyls pour donner le chlorure de phosphonium tétrasubstitué (Fig. 24). L'aniline, contrairement aux amines secondaires et tertiaires, est certainement une base trop faible ($pK_a=4.6$) pour provoquer le départ de formaldéhyde. Cependant, si un léger excès de triéthylamine est ajouté au produit obtenu, un cycle diazaphosphorinane est formé (76%). Le même cycle est obtenu (77%) lorsque le THPC est neutralisé avec de l'éthoxyde de sodium avant de réagir avec l'aniline. Les mêmes réactions ont été menées avec le THP comme produit de départ, ce qui amène à une série d'autres composés. En effet, il est reporté que la réaction du THP avec l'aniline dans du benzène à reflux avec suppression de l'eau formée donne la phosphine trisubstituée (81.3%).

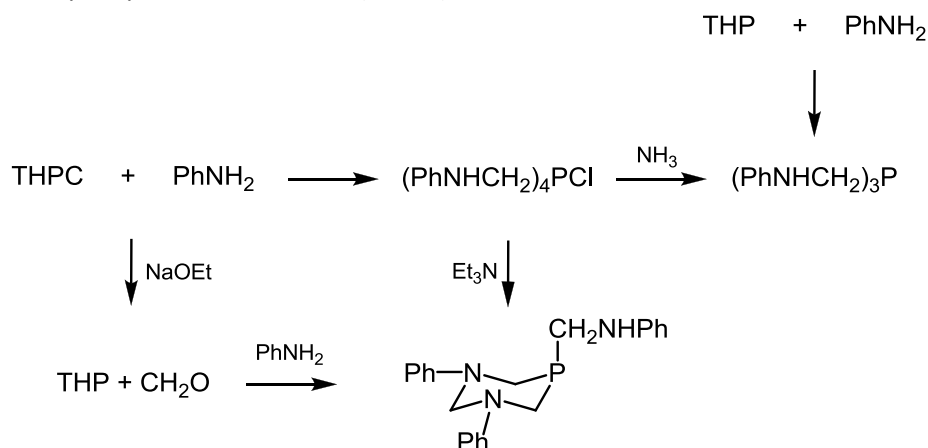


Figure 24 : Réactions du THP et du THPC avec l'aniline.

En 1975, une étude propose la synthèse de triazaphosphahomoadamantanes (Fig. 25b) à partir de THP, d'éthylènediamine et d'ammoniaque en présence d'un excès d'ammoniaque^[88]. Il avait déjà été rapporté que la réaction du THP avec l'hydroxyde d'ammonium en présence d'un excès de formaldéhyde formait le 1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane^[89] (Fig. 25a).

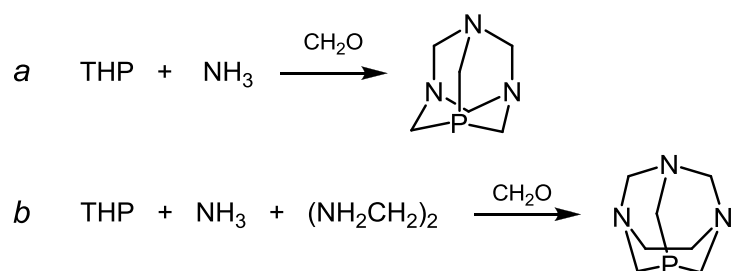


Figure 25 : Synthèses de triazaphosphaadamantane (a) et triazaphosphahomoadamantanes (b).

La même année, un brevet décrit la réaction entre un mélange THP-formaldéhyde et la cyanamide en présence d'acide phosphorique permettant d'obtenir le 1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane-3,7-dicarbonitrile^[90] (Fig. 26). Le même composé peut être obtenu à partir du THPC en ajustant le pH à environ 4, puis en ajoutant la cyanamide.

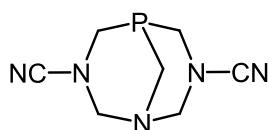


Figure 26 : Structure du 1,3,7-triaza-5-phosphabicyclo[3.3.1]nonane-3,7-dicarbonitrile.

L'année d'après, un brevet propose le même type de réaction à partir de THP, d'une source d'ammoniaque (hexaméthylènetétramine) et de sulfamide en présence de formaldéhyde pour donner le 2,2-dioxyde de 2-thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (Fig.27)^[91].

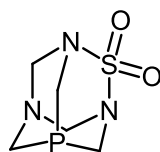


Figure 27 : Structure du 2,2-dioxyde de 2-thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane.

En 1976, une publication présente les réactions du THP avec des urées substituées^[92]. Des produits monomériques sont obtenus par la réaction entre le THP et de nombreuses urées monosubstituées (Fig. 28).

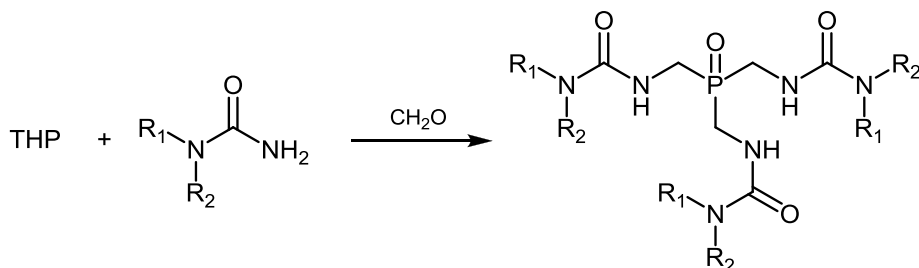


Figure 28 : Réaction du THP avec des urées monosubstituées.

L'étude met en évidence que cette réaction ne marche pas avec le THPO car le mécanisme passe certainement par une attaque nucléophile du doublet libre du phosphore sur l'ion carbénium-iminium formé par réaction de l'urée avec du formaldéhyde et perte d'eau. L'oxydation du

phosphore se produit donc après la formation de la liaison P-C-N. De plus, l'azote réactif de ces urées est toujours l'azote non substitué.

En 1999, une étude relève que les molécules chimiques capables de lier des composés contenant de l'azote peuvent s'avérer très utiles dans les sciences biomédicales^[93]. Ainsi, le THP offre des possibilités de liaisons pour introduire des centres phosphorés sur des acides aminés, des peptides et des anticorps. Les phosphines libres obtenues, capables de se coordonner avec des métaux de transition permettent d'envisager de nouvelles méthodes pour produire des agents pharmaceutiques. En 2003 par exemple, une publication décrit la réaction de Mannich entre le THP et 3 équivalents de (L)- ou (D)-alanine dans l'eau pour obtenir la phosphine trisubstituée (90% de rendement) sous forme de solide cristallin blanc stable à l'air et soluble dans l'eau^[94]. Cette molécule est intéressante de par ses propriétés amphiphiles.

La plupart des publications récentes rapportent donc la réaction du THP avec des composés contenant de l'azote dans l'eau à température ambiante pour obtenir des composés solubles dans l'eau. Les sources d'azotes pouvant être utilisées sont les amines primaires, les amines secondaires, les amides, les carbamates, les urées et les thio-urées ainsi que leurs dérivés.

Réactions avec d'autres sources de phosphore :

En 1970, une publication décrit la réaction entre le THP et le triméthylphosphite^[95]. Cette réaction (Fig. 29) avait déjà été décrite en 1965 par les mêmes auteurs mais le rendement était médiocre et de nombreux produits secondaires étaient formés. Cependant, le produit désiré, en tant que ligand bifonctionnel non-chélatant, avait montré des propriétés de coordination très intéressantes ce qui encouragea le développement de cette réaction.

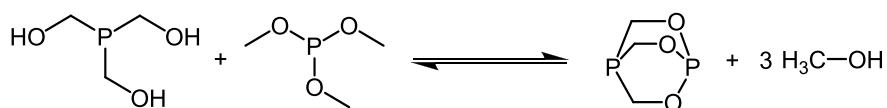


Figure 29 : Réaction entre le THP et le triméthylphosphite.

Ainsi, le rendement de cette réaction dépend fortement de la manière dont est préparé le THP. S'il est produit par la neutralisation du THPC par NaOH, l'eau obtenue va provoquer l'hydrolyse du triméthylphosphite, ce qui va produire les nombreux produits secondaires. Cependant, si le THP est obtenu par neutralisation du THPC avec un excès de base ne générant pas d'eau (NaOCH₃), le rendement augmente significativement. Les composés P(CH₂O)₃As, OP(CH₂O)₃As et P(CH₂O)₃SiCH₃ sont obtenus par la même méthode.

Réactions avec les aldéhydes :

Deux brevets décrivent les réactions du THP avec différents aldéhydes^[96,97]. Ces réactions sont réalisées en présence d'eau pour obtenir des sels de phosphoniums quaternaires comprenant trois groupes hydroxyméthyls et une nouvelle liaison C-P avec formation d'un groupe hydroxy en position α. Si la réaction ne contient pas de traces d'acides, le contre-ion est un hydroxyde. Les aldéhydes utilisés peuvent être aliphatiques, saturés ou non, aromatiques ou polymériques. Les brevets décrivent, entre autres, les réactions avec l'acétaldéhyde, l'acroléine, le crotonaldéhyde, le glyoxal, le benzaldéhyde et le furfural.

Un brevet de 1962 décrit la synthèse de composés phosphorés spiro (Fig. 30) par la condensation du THPC avec des aldéhydes insaturés^[98] afin de préparer des résines ignifugées.

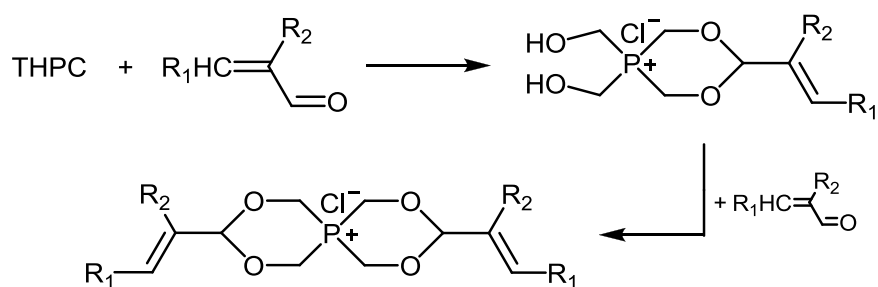


Figure 30 : Synthèse d'un composé phosphoré spiro par condensation entre le THPC et un aldéhyde.

Les groupements R_1 et R_2 peuvent être des hydrogènes, des alkyles, des halogénés ou des phényles. Des conditions acides sont nécessaires, mais en général le THPC est assez acide pour catalyser la réaction. La réaction est réalisée entre 40 et 100°C en moins de 5 heures. Si un seul équivalent d'aldéhyde est utilisé, un composé monoacétal est formé. Lorsqu'au moins deux équivalents sont utilisés, le composé spiro se forme (diacétal). Les aldéhydes utilisés dans le brevet sont l'acroléine, la méthacroléine, l' α -éthylacroléine, l' α -chloroacroléine, l' α -phénylacroléine, le crotonaldéhyde, le cinnamaldéhyde et la β -chloroacroléine.

Réactions avec les époxydes :

Deux brevets également décrivent les réactions du THP avec des époxydes^[96,99]. Ces réactions sont réalisées en milieu polaire (eau et/ou solvants organiques polaires) pour obtenir des sels de phosphonium quaternaires comprenant trois groupe hydroxyméthyls et une nouvelle liaison C-P avec formation d'un groupe hydroxy en position β . Si la réaction ne contient pas de traces d'acides, le contre-ion est un hydroxyde. Les époxydes utilisés peuvent être aliphatiques saturés, les cycles époxydes peuvent contenir de 2 à 4 carbones ou contenir plusieurs cycles époxydes. Les brevets décrivent, entre autres, les réactions avec l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycide, l'oxyde de styrène et les polyépoxydes.

Réactions sur les hydroxyméthyles :

Le centre phosphoré n'est pas la seule partie réactive du THP. En effet, les hydroxyméthyls sont également capable de réagir avec des acides carboxyliques pour former des esters, avec des halogénures d'alkyle pour former des éthers ou avec des oxydants pour former des aldéhydes. Pour que ces réactions soient optimales, la réactivité du centre phosphoré doit idéalement être bloquée auparavant. La littérature ne comporte que peu d'exemples concernant ces types de réactions avec le THP, ou les rares exemples existants ne décrivent pas précisément les structures obtenues.

Deux brevets traitent cependant d'un exemple particulier d'estérification entre le THP et des composés contenant des groupes isocyanates^[100,101]. Ainsi, le THP réagit avec des composés aliphatiques, aromatiques ou cycliques contenant au moins un groupe isocyanate ou isothiocyanate pour former des uréthanes.

Réactions avec les halogénés :

En 1930 déjà, Hoffman décrit la réaction du THPC avec le pentachlorure de phosphore (PCl_5) (Fig. 31)^[59]. En voulant s'assurer de la présence des groupes hydroxyles sur le THPC, il étudie l'action du PCl_5 sur ce dernier. Il obtient un solide qui cristallise facilement qu'il analyse comme étant le chlorure de tétrakis(chlorométhyl)phosphonium. Une solution de ce composé réagit avec les bases pour donner le composé trisubstitué correspondant qu'il décrit comme substance huileuse, légèrement basique, soluble dans les acides inorganiques forts et peu sensible à l'oxydation à l'air. Cependant, le composé peut être oxydé en le chauffant fortement dans de l'acide nitrique pour obtenir un solide cristallin.

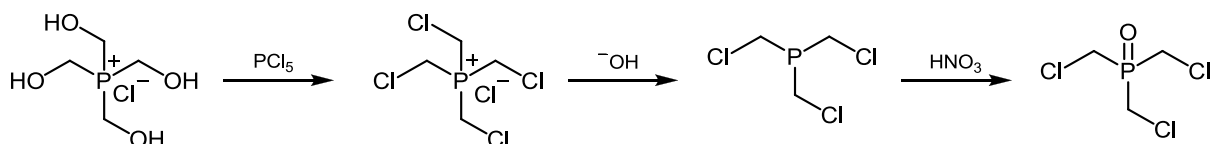


Figure 31 : Transformation du THPC en dérivés chlorés.

En 1959, Hoechst améliore le procédé de préparation de l'oxyde de tris(chlorométhyl)phosphine en partant directement du THPO par réaction avec le PCl_5 ou avec le chlorure de thionyl (SOCl_2)^[102]. Puis, en 1960, la même compagnie brevète une méthode pour obtenir des sels de phosphonium quaternaires comprenant trois groupes hydroxyméthyl par réaction du THP avec des halogénures d'alkyle^[96].

En 1999, une publication étudie la réaction de THP avec le 2-(2-bromophényl)benzothiazole en présence de bromure de nickel(II) pour obtenir le sel de phosphonium correspondant (Fig. 32a), *via* la participation de l'azote sp^2 de l'hétérocycle pour fixer le ion métallique, facilitant l'introduction du phosphore dans la liaison C-Br^[103]. Cependant, le produit obtenu n'est pas le sel de phosphonium attendu mais la phosphine trisubstituée (Fig. 32b).

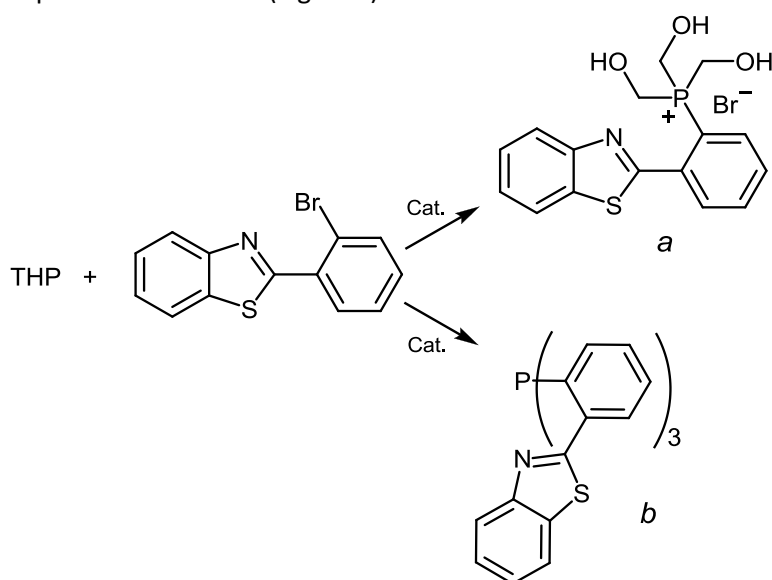


Figure 32 : Réaction entre le THP et le 2-(2-bromophényl)benzothiazole :
(a) sel de phosphonium attendu, (b) produit obtenu.

En 2002, Rhodia brevète un procédé de fabrication d'alkylphosphines à partir de THP et de composés organiques contenant des halogènes^[104]. La réaction est réalisée dans l'eau ou dans un mélange eau/alcool permettant de solubiliser le composé halogéné, en chauffant légèrement (< 90°C), puis en réalisant des étapes successives de réactions acide-base / substitution nucléophile. L'ajout de sulfite de sodium (Na₂SO₃) en fin de réaction permet d'éliminer le formaldéhyde libéré. Le composé halogéné de départ peut contenir du chlore, du brome ou de l'iode et n'importe quelle structure carbonée, pourvu qu'au moins un carbone aliphatique soit directement adjacent à l'halogène. Les réactions décrites sont rapides, cependant un mélange de phosphines mono-, di- et trisubstituées est systématiquement obtenu.

Coordinations avec les métaux :

Dans les années 90, les recherches ont montré un intérêt croissant pour la chimie organométallique en milieu aqueux. La méthode la plus répandue pour transférer cette chimie d'un milieu organique au milieu aqueux est l'utilisation de ligands arylphosphines hydrophiles. En effet, de tous les ligands capables de stabiliser les états d'oxydation spécifiques des métaux de transition et de produire des composés de coordination hydrosolubles, les phosphines fonctionnalisées sont les plus attractives grâce à leur chimie de coordination versatile. Ainsi, le THP est particulièrement intéressant en tant que ligand ou comme précurseur de ligands phosphorés plus complexes hydrosolubles.

Le développement de la chimie de coordination du THP a été lent et est relativement récent. Le premier rapport de la chimie de coordination de THP via l'atome P sur un métal (Rh, Pd, Pt) n'est apparu que vers 1973^[105], puis à la fin des années 80, le groupe de Pringle a approfondi le sujet avec les métaux du groupe 10^[106]. En 1990, une étude rapporte que la chimie de coordination du THP avec le nickel, le palladium et le platine ressemble en beaucoup d'aspects à celles de PMe₃ et PEt₃ mais les substituants -OH du THP confèrent aux complexes non seulement leur hydrosolubilité mais influencent également leur chimie, par exemple en stabilisant les états d'oxydation bas et les nombres de coordination hauts (par liaisons hydrogène)^[107].

Des ligands phosphorés plus complexes ont également été préparés à partir du THP. En 1995, une publication établit la bonne stabilité à l'air et dans l'eau, la haute nucléophilie et le grand potentiel de complexation des diphosphines (HOH₂C)₂PC₆H₄P(CH₂OH)₂ et (HOH₂C)₂PCH₂CH₂P(CH₂OH)₂^[108,109].

En 1996, une étude détaille la préparation d'un complexe de THP-^{99m}Tc extrêmement stable *in vitro* et *in vivo* dans les conditions physiologiques^[110]. Les résultats obtenus montrent que la fonctionnalité du THP est très attractive pour la conception de nouveaux agents radiopharmaceutiques au technétium. En 1998, le même groupe de recherche publie une méthode pour préparer des complexes de ¹⁹⁸Au contenant des ligands THP (ou dérivés)^[111]. Là aussi, les bonnes propriétés *in vivo* permettent d'entrevoir la possibilité de créer des agents thérapeutiques ou de diagnostic.

Schéma général résumant la réactivité du THP :

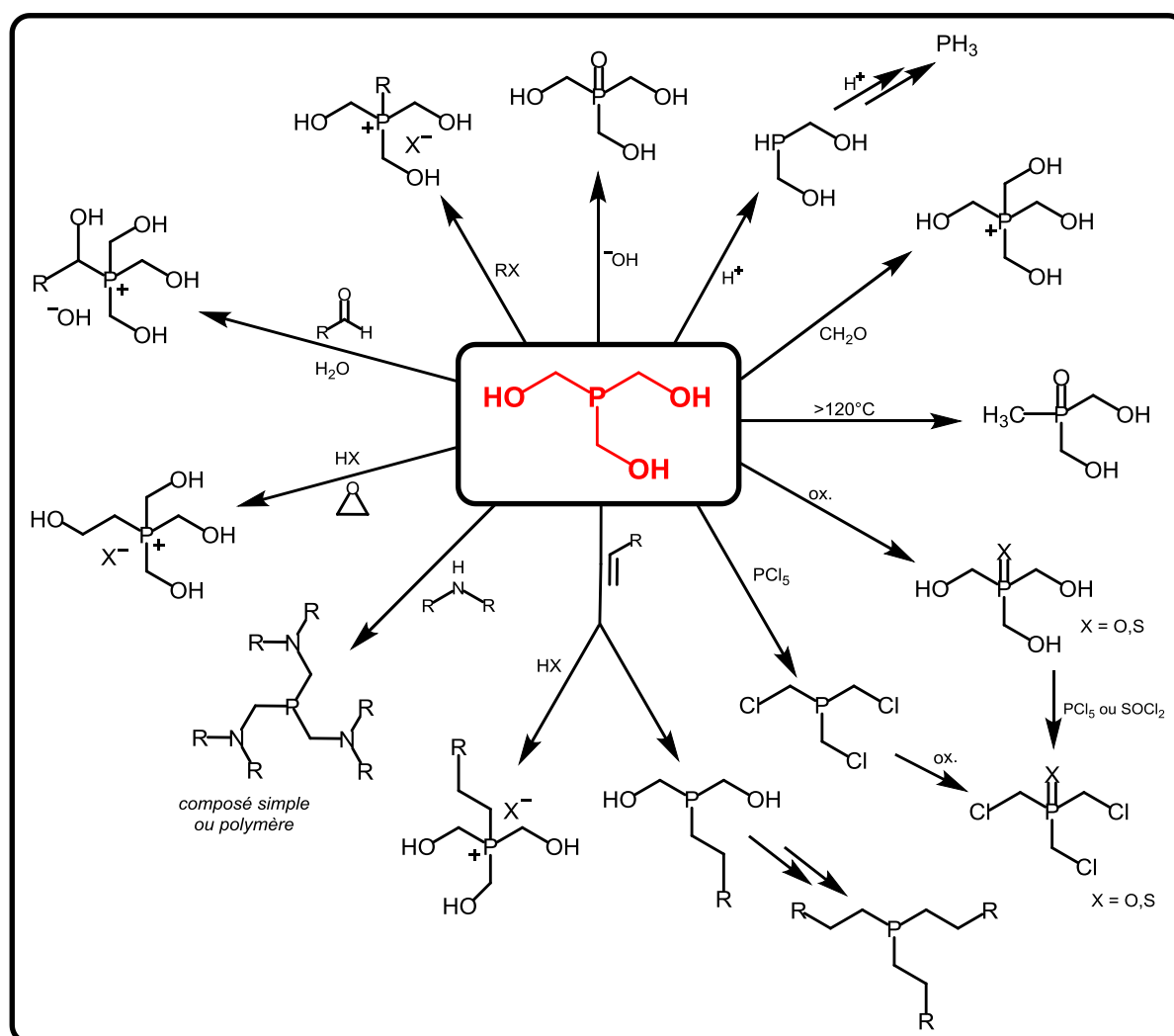


Schéma 1 : Résumé des possibilités de réactions sur le centre phosphoré du THP recensées dans la littérature.

1.3.1.3 Utilisation

Une grande variété d'utilisation des HMP ((hydroxyméthyl)phosphines), en particulier du THP, a été rapportée dans la littérature ces 60 dernières années. Les domaines principaux sont les suivants :

- Retardants de flamme (sujet traité en détails dans le paragraphe suivant)
- Biocide, traitement des eaux
- Agent de blanchiment et de stabilisation pour la pâte à papier
- Tannage des cuirs et des peaux
- Agents séquestrants
- Désoxygénant
- Additifs pour les lubrifiants
- Plastifiants
- Immobilisation d'enzymes
- Médical
- Catalyse, composés de coordination hydrosolubles

Biocide, traitement des eaux :

De nombreuses études démontrent l'activité biocide des organophosphoniums. Ces composés peuvent être utilisés contre les bactéries et les champignons en particulier pour le traitement de l'eau, les champs pétroliers, la protection de plantes et pour certains traitements pharmaceutiques ou vétérinaires. Les sels de phosphoniums contenant des longues chaînes alkyl sont utilisés depuis longtemps mais se révèlent moins efficaces en tant que biocide que les sels de THPX^[112]. Les sels de méthyl-, éthyl- et allyl-tris(hydroxyméthyl)phosphoniums et leurs dérivés azotés se révèlent particulièrement efficaces, ainsi que les chlorures ou bromures de $(\text{HOCH}_2)_3\text{P}^+(\text{CH}_2)_n\text{P}^+(\text{CH}_2\text{OH})_3$. Le THPS présente également de nombreux avantages dans ce domaine. Son efficacité est très bonne et son impact écologique est faible, puisqu'il se dégrade en milieu naturel rapidement en THPO (neutre écologiquement) et ne présente donc pas de bioaccumulation.

Agent de blanchiment et de stabilisation pour la pâte à papier :

Les matériaux lignocellulosiques, tels que le bois, sont la matière première pour la fabrication du papier. Ces matériaux sont d'abord réduits en pâte, souvent de couleur jaunâtre ou brunâtre, qui doit ensuite être blanchie afin de finalement la transformer en papier. Il existe deux principales méthodes de blanchiment : la première utilise du peroxyde d'hydrogène alcalin (processus oxydatif) et la deuxième est basée sur l'utilisation de dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (processus réducteur).

Les dérivés de THP et de sels de THPX contenant de l'azote, formant des solides stables contenant des liaisons P-C-N, ont également été brevetés en tant qu'agents blanchissants pour la pâte à papier^[113] et utilisés pour une technique de stabilisation de luminosité pour les matériaux lignocellulosiques. La méthode utilise les dérivés de THP et/ou de THPC pour éliminer les bactéries et l'enzyme responsables de la catalase dans les liqueurs de pulpes lors du blanchiment de la pâte par l'eau oxygénée. De plus, il a été prouvé que le THP réagit avec les doubles liaisons conjuguées $\text{C}=\text{C}$ - $\text{C}=\text{O}$ présentes dans la pâte à papier (chromophores, tels que coniféraldéhydes ou *p*-quinone), ce qui réduit la conjugaison et améliore donc le blanchiment. Le THP présente certains avantages par rapport aux méthodes utilisant d'autres agents blanchissants : utilisation sur une large échelle de pH (4-9) et de température (20-130°C), la pâte présente également une meilleure stabilité à l'humidité, au chauffage, à la lumière et ne rejaunit pas. De plus, à l'époque où les développements ont été réalisés dans ce domaine, le THP était bon marché et disponible en grandes quantités via THPC/THPS, cependant la demande croissante de THPX a occasionné une forte augmentation des prix et une disponibilité restreinte.

Tannage des cuirs et des peaux :

En 1956, un brevet est déposé par le Secrétariat de l'Agriculture des Etats-Unis^[114] concernant le tannage des peaux et la manufacture du cuir à l'aide du THPC. A l'époque, le tannage était essentiellement réalisé par des tannins végétaux ou du chrome. Ces deux procédés étaient faciles et rapides à réaliser, cependant leur coût était élevé et leur utilisation ne convenait pas aux cuirs clairs car ils apportaient une coloration indésirable. De plus, des conditions acides étaient nécessaires pour le traitement ce qui rendait le lavage et la neutralisation des matières indispensables et entraînait un surcoût. Le traitement avec le THPC a donc l'avantage d'être bon marché, d'être écologiquement plus favorable que le traitement au chrome, de pouvoir s'effectuer dans une gamme de pH allant de 2 à 12, et de très petites quantités (1-5% en masse) sont suffisantes pour être efficaces.

Agents séquestrants :

Au début des années 70, Hooker Chemical Co. dépose plusieurs brevets concernant des agents séquestrants synergiques pour métaux^[115,116,117,118]. Ces inventions relatent de mélanges composés de THPO et de divers composés (acide nitrilotriacétique, acide iminodiacétique, tripolyphosphates) permettant de complexer des ions métalliques. L'innovation réside dans l'emploi de ces agents séquestrants dans une large gamme de pH et dans la formation de complexes métalliques solubles. De plus, l'invention peut avoir plusieurs applications : additifs pour détergents, pour bains de nettoyage de métaux, pour compositions de peroxydes et de teintures, ...

En 2010, un brevet décrit le développement de polymères contenant des atomes de phosphore synthétisés à partir du THP^[119]. Ces polymères sont capables de complexer de nombreux métaux grâce à leur basicité de Lewis. Cette invention est appliquée par une start-up française nommée Magpie Polymers pour la capture sélective des métaux en solution par une méthode de filtration à travers ces polymères. La dépollution des eaux industrielles contenant des métaux toxiques ou radioactifs et la récupération de métaux précieux dans les eaux industrielles peuvent ainsi être effectués de manière performante et sélective.

Désoxygénants :

En 1964, Gillette Industries Ltd brevète une méthode pour améliorer les réactions chimiques affectées par l'oxygène^[120]. Les réactions radicalaires en chaîne ainsi que la polymérisation de composés éthyléniquement insaturés peuvent par exemple être perturbées par la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel. Les méthodes usuelles d'inertisation ne sont quelquefois pas adaptées aux procédés industriels, c'est pourquoi Gillette a développé cette méthode qui utilise des phosphines ou des sels de phosphonium comme « piègeurs » d'oxygène à raison de 1% en masse dans le milieu réactionnel.

Additifs pour les lubrifiants :

Les propriétés hautes pressions des huiles minérales sont améliorées en ajoutant certains composés chimiques, par exemple des composés contenant du phosphore. En effet, ils réagissent à températures élevées avec les surfaces métalliques pour former des couches fortement adhérentes qui préviennent l'enrayement. La plupart des additifs hautes pressions pour les huiles minérales sont insolubles dans d'autres formulations et sont donc inappropriés lorsque de l'eau est présente à cause de la corrosion élevée. Les composés produits par réaction entre le THPO et au moins un acide/anhydride succinique sont ainsi reconnus pour leur efficacité dans les lubrifiants composés d'huiles minérales végétales ou synthétiques, dans les formulations contenant de l'eau pour la prévention de l'enrayement, de l'usure et de la corrosion^[121].

Plastifiants :

En 1971, un brevet de Rhône-Poulenc détaille la problématique de la plasticité de certaines résines^[122]. Les compositions plastifiées à base d'alcools polyvinyliques doivent être additionnés d'un additif afin d'en augmenter la plasticité. Or les plastifiants habituellement utilisés pour les résines vinyliques ne sont généralement pas compatibles avec les alcools polyvinyliques. Si certaines phosphines oxydes, type THPO, sont ajoutées entre 5 et 50% en masse aux compositions d'alcools polyvinyliques, ces dernières gardent leur propriétés (aptitude à former des fils ou des films,

résistance à la rupture) et acquièrent en plus une meilleure plasticité et une meilleure résistance à la chaleur et à la propagation de flamme.

Immobilisation d'enzymes :

L'immobilisation covalente d'enzymes sur des supports insolubles représente une méthode très attractive pour l'utilisation industrielle de ces catalyseurs souvent chers. L'immobilisation permet de réutiliser l'enzyme jusqu'à ce que son activité soit diminuée, de faciliter la séparation du mélange réactionnel et souvent d'améliorer la stabilité à la température et lors du stockage. Le support idéal doit être bon marché, résistant à la dégradation microbienne et très actif une fois couplé à l'enzyme. Les supports sont habituellement composés de biopolymères (chitosan), polymères synthétiques (nylon, polyacrylamide) ou de matériaux inorganiques (verre fonctionnalisé, silice). Ces divers supports présentent cependant des inconvénients comme par exemple la réduction d'activité de l'enzyme immobilisée. De plus, l'immobilisation non-covalente est souvent limitée par la perte de stabilité de l'enzyme alors que l'immobilisation covalente maintient la stabilité de l'enzyme mais réduit fortement son activité.

Une publication de 1995 décrit l'utilisation d'un support polymérique formé par réaction entre le THP et des amines par réaction de condensation de Mannich pour former des liaisons P-CH₂-N fortement résistantes à l'hydrolyse^[123]. L'excès de groupes fonctionnels PCH₂OH à la surface du polymère permet de lier de façon covalente les groupes amines présents à la surface de l'enzyme et n'étant pas essentiels à l'activité catalytique. Cette méthode d'immobilisation présente de nombreux avantages : support bon marché et disponible en grande quantité, grande stabilité thermodynamique de l'enzyme, activité de l'enzyme conservée, facteur de recyclabilité très haut, ...

Catalyse, Médical :

La catalyse est un procédé chimique très important dans lequel la vitesse de réaction est augmentée par la présence d'un catalyseur. Ce catalyseur lui-même n'est pas consommé dans la réaction. La catalyse est utilisée dans plus de 90% de la production chimique industrielle mondiale. Grâce à la faculté du THP à lier de nombreux métaux de transition, il est normal de penser qu'il peut agir comme ligand pour la catalyse.

Le THP est comparable dans beaucoup d'aspects aux ligands basés sur le phosphore comme la triphénylphosphine. Cependant, il jouit d'un avantage certain car ses groupes hydroxyméthyls apportent une bonne solubilité dans l'eau, ce qui est idéal pour des applications médicales ou en tant que médicament. Le THP a par exemple été utilisé comme ligand sur le cuivre, formant [Cu(THP)₄][PF₆]^[124,125]. Ce complexe de Cu(I) produit une activité antitumorale *in vitro* beaucoup plus grande comparé au composé de référence (cisplatine). Des complexes d'or [Au(THP)₄][Cl]^[126] et [Au(THP)₄][PF₆]^[125], et d'argent [Ag(THP)₄][PF₆]^[125] se sont également montrés très prometteurs de par leur capacité antitumorale. D'autres complexes de THP ont également été formés, par exemple avec le rhénium^[109] pour former des radio-isotopes thérapeutiques efficaces grâce à leur bonne solubilité.

1.3.2 Retardants de flamme phosphorés

Les composés contenant du phosphore représentent environ 20% en volume de la production globale de RF. Le phosphore rouge, les oxydes de phosphines, les phosphoniums, les phosphonates, les phosphinates ainsi que les phosphates ont déjà été caractérisés comme étant efficaces, ce qui démontre qu'une grande variété d'états d'oxydation du phosphore est potentiellement intéressante.

Les RF phosphorés peuvent être organiques (souvent avec effet plastifiant) ou inorganiques. Ils peuvent être incorporés dans le matériau de façon réactive, ce qui signifie que le RF est lié chimiquement au polymère, ou de façon additive, c'est-à-dire que le RF est intégré dans le matériau simplement par mélange. Leur domaine d'application est relativement large, puisqu'ils sont particulièrement efficaces dans des matériaux contenant une proportion élevée d'oxygène (plastiques d'ingénierie, résines thermoplastiques et thermodurcissables, mousses de polyuréthane, peintures, textiles). Il est reconnu que le taux de phosphore contenu dans les RF est directement lié à l'efficacité, cependant il semblerait que la structure a également son influence.

Le premier marché industriel qui a été demandeur de RF est l'industrie de textiles cellulosiques. Les composés de phosphore se sont rapidement imposés comme les meilleurs additifs ignifugeants dans ce domaine. En 1821 déjà, Gay-Lussac propose d'utiliser un mélange de phosphate d'ammonium, de chlorure d'ammonium et de borax afin d'abaisser la combustibilité des textiles. A partir de là, beaucoup de substances ont été testées pour améliorer l'ignifugation de ces matériaux, par exemple le mélange phosphate d'ammonium/sulfate d'ammonium ou le mélange phosphate d'ammonium/chlorures.

En 1946, Monsanto publie leurs recherches concernant des dérivés de cellulose contenant du phosphore et de l'azote dans le but de produire des matériaux cellulosique ignifugés^[127]. La cellulose est traitée avec le chlorure de phosphoryle, puis le produit obtenu réagit avec de l'ammoniaque pour obtenir une cellulose comprenant des groupements phosphodiamide (Fig. 33). En 1948, la phosphorylation est également réalisée sur du coton à l'aide d'un mélange urée-phosphate.

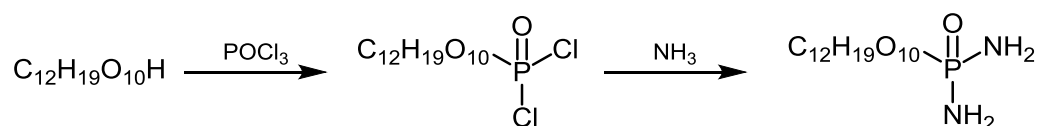


Figure 33 : Traitement de la cellulose par Monsanto.

Dans les années 50, avec les récentes études sur le THPC et le procédé d'ignifugation innovant d'Albright & Wilson Ltd^[61], une multitude de développements de RF phosphorés voient le jour pour les textiles, les plastiques, le papier, la peinture et les matériaux de construction. Durant les années 60 à 80, une multitude de nouveaux RF phosphorés sont étudiés grâce à la demande croissante de matières plastiques révolutionnaires, aux normes de sécurité incendie toujours plus strictes, mais également à l'utilisation problématique de nombreux RF halogénés (difficultés liées au recyclage et à la destruction, toxicité et/ou bioaccumulation de leurs produits de dégradation). Ces innovations vont permettre le développement de polymères intégrant directement le phosphore sur leur structure propre. Par exemple, dans les années 80, l'entreprise allemande Trevira crée une nouvelle famille de fibres de polyesters par modification chimique au niveau du polymère par un dérivé d'acide phosphinique. Ces fibres révolutionnaires bénéficient d'une efficacité RF permanente sans

que leurs propriétés techniques soient altérées, avantages considérables par rapport aux textiles subissant un traitement ignifuge ultérieur. Chaque année, plus de 80 millions de m² de textile Trevira® sont produits dans le monde.

Malgré tous les efforts industriels et académiques fournis pour développer des RF phosphorés, la plupart des résultats sont basés sur des démarches empiriques. Il n'y a donc pas de mécanisme commun qui explique l'efficacité des composés phosphorés en tant qu'ignifugeant. Lorsqu'ils sont chauffés, les composés du phosphore peuvent produire des dérivés d'acide phosphorique qui sont responsables de la formation d'une couche vitrifiée par déshydratation du matériau (Fig. 34). L'épaisseur de la couche formée est particulièrement importante si le polymère contient beaucoup d'oxygène. La formation de cette couche est un processus endothermique, qui a pour conséquence une diminution de la quantité de matière combustible, une dilution des gaz combustibles par dégagement d'eau et une inhibition de l'oxydation du polymère en dioxyde de carbone, ce qui prévient la propagation de flamme.

Malgré ce mode d'action physique prédominant, les composés du phosphore pouvant promouvoir la recombinaison d'hydrogène et piéger les radicaux hydroxyles grâce à leur centre phosphoré sont plutôt actifs en phase gazeuse par formation de radicaux phosphorés. L'état d'oxydation du phosphore a une influence marquée sur le mécanisme d'action des RF^[128] : l'accroissement de l'état d'oxydation favorise l'action en phase condensée avec la formation de résidus thermiquement stables générant une couche vitrifiée plus importante, alors qu'il freine la libération de composés phosphorés volatils pouvant contribuer à l'affaiblissement de la flamme. Ainsi, l'effet de couche protectrice est particulièrement important pour les phosphates mais presque inexistant pour les oxydes de phosphines, alors que la formation de composés phosphorés volatils est clairement observée pour les oxydes de phosphines mais de moindre importance pour les phosphates. La conception sur mesure du RF peut donc favoriser l'un ou l'autre de ces mécanismes, ou l'utilisation de plusieurs RF phosphorés permet d'obtenir des effets additionnels.

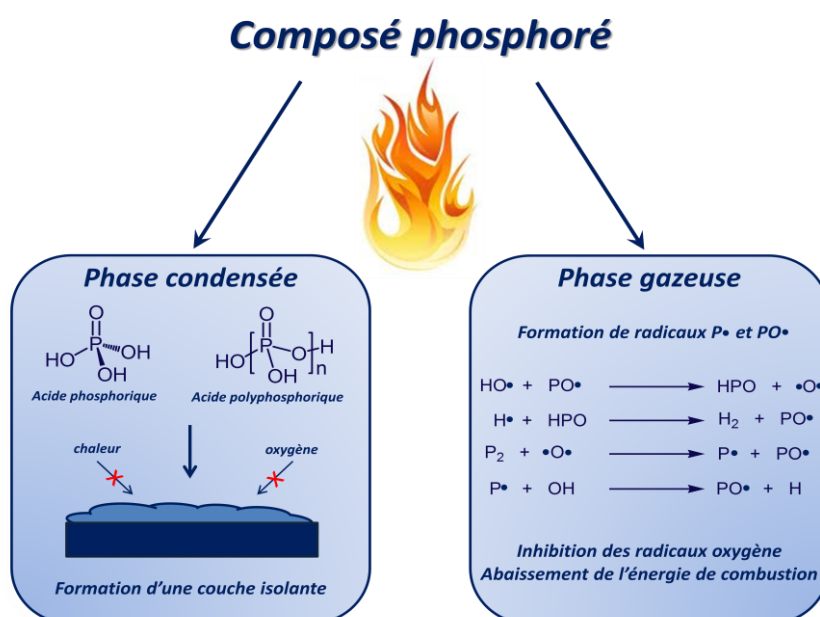


Figure 34 : Mécanismes d'action des RF phosphorés.

La synergie des RF phosphorés avec les composés azotés (mélamine, urées, dicyandiamide) a largement été démontrée. Ce phénomène n'est cependant pas général car il dépend principalement du type de composé azoté et du substrat. La synergie provient des intermédiaires P-N formés qui sont de très bons agents phosphorylants pour les polymères, et de l'ammoniac qui est généré en tant que gaz inerte pour la dilution des gaz combustibles.

De nos jours, la recherche sur les retardants de flamme phosphorés est plus que jamais d'actualité, d'une part par l'interdiction imminente des composés halogénés, d'autre part par la demande toujours plus croissante dans des domaines spécifiques tels que les matériaux pour l'aviation et l'aéronautique. La diversité des structures et le nombre de RF commerciaux sont donc considérables, c'est pourquoi les exemples qui suivent se veulent représentatifs et non exhaustifs.

Liste des entreprises actives dans la commercialisation et le développement de RF phosphorés :

- Adeka Palmarole (JPN) : ADK STAB®
- Akzo Nobel (NL) : Fyrol®, Fyroltex®
- Albemarle (USA) : Antiblaze®
- American Cyanamid (USA) - CYTEC Industries (USA) : Aeroguard®, Pyroset®
- BASF (DE) : Melapur®
- Chemische Fabrik Budenheim (DE) : Budit®, RF CROS®
- Chemtura (USA) - Great Lakes (USA) : Kronitex®, Reofos®, Reogard®, Reomol®
- Clariant (CH) (Hoechst (DE), Sandoz (CH)) : Exolit®, Sandoflamm®
- Daihachi (JPN) : PX®
- Flame Guard (NL) : HCA®
- Fundchem (UK) : DOPO®, FRmaster®
- Huntsman (USA) (Ciba (CH)) : Flovan®, Pyrovatex®, Pyrovatim®
- ICL-IP (ISR) : Fyrolflex®, Lindol®, Phosflex®
- Italmatch Chemicals (IT) : Masteret®, Melagard®, Phoslite®
- Krems Chemie (AUT) : KCCS®
- Lanxess (DE) : Disflamoll®, Levagard®
- Schill & Seilacher GmbH (DE) : Flacavon®
- Solvay (BEL) (Albright & Wilson (UK), Rhodia (FR)) : Amgard®, Proban®, Retardol®
- Thor (UK) : Aflammit®, Flammentin®
- William Blythe (UK) : Flamtard®

1.3.2.1 Phosphore à l'état d'oxydation -I

Oxydes de phosphines

Les oxydes de phosphines sont depuis longtemps utilisés en tant que RF, souvent sous forme de traitement, car elles sont particulièrement stables thermiquement et à l'hydrolyse. Depuis plus de 50 ans, le traitement ignifuge pour les textiles cellulosiques le plus répandu reste la méthode développée par Albright & Wilson Ltd^[61]. Ce traitement est commercialisé actuellement sous le nom de Proban® par Solvay - Rhodia (autrefois Albright & Wilson Ltd). Le THPC est pré-condensé avec un composé azoté (urée), puis le dérivé obtenu est appliqué sur les fibres (Fig. 35). La surface du textile est ensuite traitée par de l'ammoniac, ce qui va provoquer la polymérisation des pré-condensats entre eux. Le polymère obtenu est ainsi fixé mécaniquement à la surface du textile, mais également dans les interstices des fibres. Le traitement est suivi d'une étape oxydative qui permet de stabiliser

chimiquement le polymère rendant le traitement efficace et permanent. Les polymères obtenus par cette méthode peuvent également être moulés et utilisés comme résines pour fabriquer des boutons, des emballages alimentaires ou encore des isolants électriques. Ce traitement souffre cependant d'un inconvénient majeur : une quantité considérable de formaldéhyde est émise lors du procédé d'application ainsi que par les textiles déjà traités.

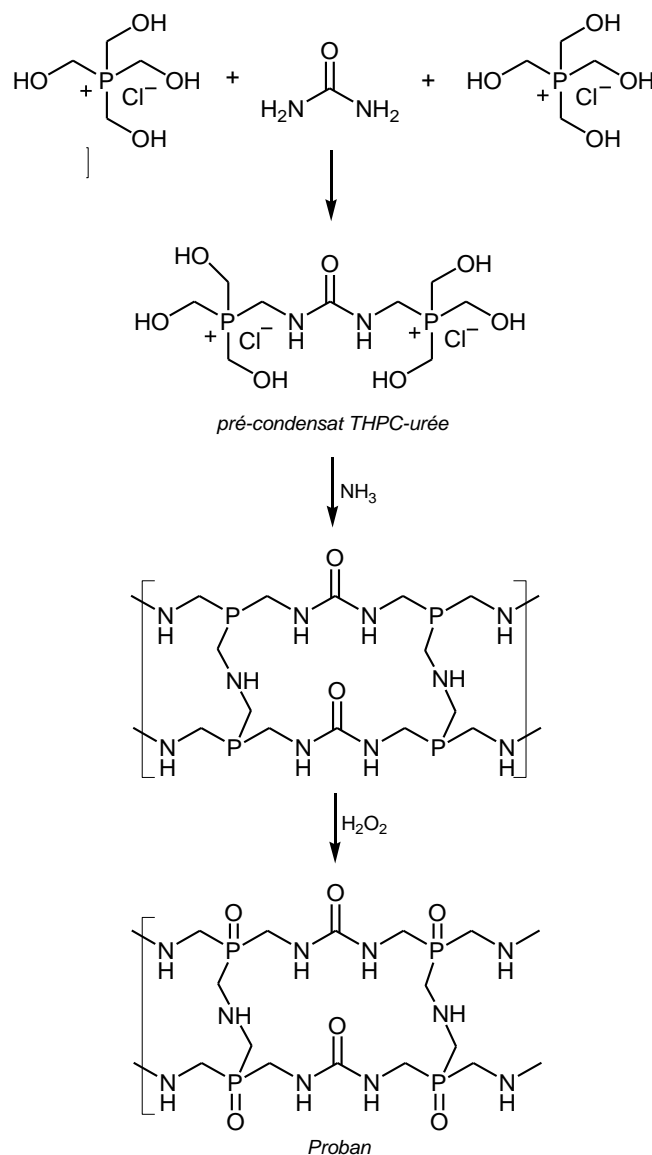


Figure 35 : Méthode Proban® pour le traitement des textiles cellulosiques.

Le composé phosphore-azote apporte ainsi l'efficacité ignifuge recherchée, et la fixation mécanique directement sur la fibre apporte une résistance relativement bonne aux lavages. Cependant, pour que l'efficacité ignifuge soit maintenue dans le temps et après de nombreux lavages, le taux d'empport du polymère sur le textile doit être important. Des traitements successifs de la fibre selon la même méthode permettent d'obtenir des charges de polymère de plus de 20% en masse, cependant ces taux élevés ont des conséquences négatives sur la qualité du tissu, apportant notamment une rigidité non-désirée. La finition Proban® est appliquée sur des tissus utilisés pour confectionner les vêtements de protection pour les industries métallurgiques, les industries électriques, les industries chimiques et les combinaisons pour les pilotes de course. Les

ameublements des hôpitaux, des écoles et des établissements spécialisés (rideaux, matelas, literie, ameublement) sont habituellement aussi traités avec des produits de ce type. Le traitement Proban® est résistant aux nettoyages à sec et aux nettoyages industriels. Cependant, les formulations de détergents basés sur les savons ou contenant des silicates ne sont pas recommandées car l'effet ignifuge peut être amoindri. De plus, le blanchissage à l'hypochlorite de soude (Eau de Javel) est vivement déconseillé.

Une quantité considérable de variantes ont été proposées pour ce procédé. La méthode a par exemple été testée avec le THPS, cependant l'expérience montre qu'avec l'anion divalent sulfate, qui est considérablement plus gros, la pénétration du polymère au sein de la fibre n'est pas optimum ce qui réduit la résistance du traitement et les textiles traités perdent leurs propriétés mécaniques. L'APO (oxyde de tris(aziridinyl)phosphine, Fig. 36) a également été proposé comme composé phosphoré de départ.

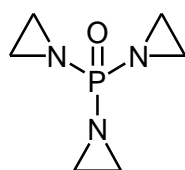


Figure 36 : Structure de l'APO.

La réaction avec le THPC est rapide et le polymère obtenu est efficace en tant que RF, même à taux de charge bas, résistant aux lavages et les propriétés mécaniques sont conservées. Cependant, cette variante a été abandonnée à cause de la toxicité et la cancérogénicité de l'APO et de son précurseur éthylène amine. La réalisation du procédé Proban® est toujours en cours d'amélioration, particulièrement dans le but d'éliminer l'utilisation de chlorures et de diminuer la quantité de formaldéhyde libérée. De plus, le procédé tend à être remplacé car le traitement à l'ammoniac gazeux n'est pas aisé et demande un appareillage spécifique.

Ainsi, CTF2000 a développé un traitement à base de THPS n'utilisant pas de four à ammoniac^[129]. La méthode consiste à l'imprégnation du textile à traiter dans un mélange de THPS et d'urée tamponné à un pH situé entre 3.5 et 5.5, puis au séchage du textile par chauffage afin d'amorcer la polymérisation du mélange et enfin à la stabilisation et neutralisation du traitement par une réaction d'oxydation du polymère dans un bain comprenant également un piègeur chimique de formaldéhyde (dihydrazide d'acide organique). Les avantages de ce traitement sont nombreux : le polymère réticulé est fixé mécaniquement aux fibres et, grâce à l'étape oxydante permettant de réduire la solubilité et améliorer la stabilité du traitement, bénéficie d'une excellente résistance aux lavages. Cette tenue particulière aux lavages permet de réduire le taux d'emport de produits RF nécessaire pour atteindre l'efficacité désirée, ce qui est nettement avantageux pour la qualité du textile (rigidité), et permet également de prolonger l'efficacité RF et donc la durée de vie du textile. De plus, ce procédé élimine l'utilisation de chlorures, de four à ammoniac, et diminue fortement la libération de formaldéhyde ce qui garantit le bon respect de normes humano-écologiques. Par ailleurs, ce traitement est idéal non seulement pour l'ignifugation des textiles 100% coton, mais également pour les mélanges polyester/coton et polyamide/coton.

1.3.2.2 Phosphore à l'état d'oxydation 0

Phosphore rouge

Le phosphore rouge est connu depuis longtemps pour son efficacité en tant que retardant de flamme pour de nombreux polymères, même avec des taux de charge relativement bas puisqu'il est la source de phosphore la plus concentrée. La proportion optimum d'additif est d'environ 8%, des charges plus conséquentes prolongent le temps de combustion. Il est utilisé essentiellement dans les polymères composés d'oxygène et/ou d'azote tels que les thermoplastiques (PA-6 et PA-66 renforcés en fibre de verre, polyesters, polycarbonates), dans les thermodurcissables (polyuréthanes, polyesters insaturés, époxy, polyisocyanates) mais également dans les fibres naturelles (cellulose, coton) et les élastomères. Son efficacité provient de son action chimique en phase condensée et en phase gazeuse^[130]. En effet, lors de sa combustion, le phosphore rouge se dépolymérise pour former des molécules P_2 et PO_x qui sont des espèces actives en phase gazeuse. En phase condensée, des dérivés d'acides phosphoriques sont formés et catalysent les réactions de déshydratation du polymère, entraînant la formation d'une couche vitrifiée.

Le phosphore rouge n'est pas toxique, est thermiquement stable jusqu'à 450°C et, contrairement au phosphore blanc, n'est pas spontanément inflammable. Ses inconvénients sont sa couleur rouge-brune qui peut être transmise aux matériaux, sa manipulation et son stockage délicats, sa toxicité lors de la combustion (formation de phosphine). De plus, sa température d'auto-ignition est proche de la température du procédé d'introduction dans le polymère (environ 250°C). Le phosphore rouge peut également réagir avec l'humidité pour former des acides, ce qui peut altérer la qualité du matériau dans lequel il est incorporé. C'est pour ces raisons que des méthodes de stabilisation et d'encapsulation ont été développées, par exemple par Clariant (Exolit® RP), ainsi que par Italmatch Chemicals (Masteret®).

Ces méthodes ont permis d'élargir les champs d'application du phosphore rouge. Par exemple, pour le nylon 6.6 renforcé, la température élevée du procédé (environ 280°C) exclut l'utilisation de la plupart des RF phosphorés. Cependant, le phosphore rouge encapsulé est tout à fait adapté à cette application. Il est également possible de combiner le phosphore rouge à d'autres additifs afin d'améliorer l'efficacité. Les résines phénoliques sont par exemple utilisées comme co-additifs dans les polyamides et les polyesters. Dans les polymères styréniques, le phosphore rouge n'est pas spécialement efficace mais la performance peut être améliorée avec des co-additifs phosphates. Il peut également être utilisé dans certaines applications en combinaison avec l'hydroxyde d'aluminium (polyéthylène, résines époxy)^[131].

1.3.2.3 Phosphore à l'état d'oxydation +I

Phosphinates

Les phosphinates forment une classe d'additifs RF assez récente, composée des phosphinates organiques et des sels métalliques de phosphinates. Leur utilisation se porte sur les mousses de polyuréthane (automobile, bâtiment), dans les plastiques d'ingénierie (en particulier les polyamides). Ils sont utilisés généralement de manière réactive, le meilleur exemple étant les fibres Trevira qui sont modifiées intrinsèquement par un composé phosphoré.

L'exemple le plus connu de phosphinate organique est certainement le DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, Fig. 37) qui a été développé dans les années 70^[132]. Ce solide blanc monofonctionnel, peu soluble dans l'eau mais soluble dans les alcools, contient environ 14% de phosphore. Le DOPO est une bonne alternative aux RF halogénés, puisque l'Union Européenne l'a accepté en tant que RF « vert », et que son efficacité est comparable au tétrabromobisphénol-A.

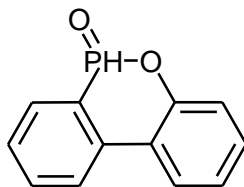


Figure 37 : Structure du DOPO.

Grâce à la structure rigide du DOPO et à son groupement phosphinate, les résines époxy ignifugées par ce composé montrent une bonne stabilité thermique tout en gardant leurs propriétés mécaniques. De plus, la liaison réactive P-H permet de lier de façon covalente le DOPO à la chaîne polymérique des époxy apportant au traitement un effet durable. Le DOPO est commercialisé entre autres par Krems Chemie et Fundchem sous le nom DOPO® et est également utilisé pour les textiles et les revêtements. Son utilisation souffre de son prix élevé et de son influence sur les matrices de par son affinité pour l'humidité. C'est pour cela qu'il est souvent utilisé en combinaison avec d'autres RF.

Les sels métalliques de phosphinates (Fig. 38), développés par Clariant (autrefois Hoechst), sont largement répandus dans les élastomères, les résines époxy, les polyamides, les polybutylènes téréphtalates, les polyéthylènes téréphtalates et les polyuréthanes. Le principal atout de ces sels est la haute teneur en phosphore (environ 17%), leur très bonne stabilité thermique (>300°C) et leur affinité faible pour l'humidité. Leur inertie chimique et leur stabilité thermique à températures élevées permet de les intégrer directement au moment du procédé de polymérisation de la matrice, ce qui rend leur mise en œuvre particulièrement bon marché.

Les sels de phosphinate ont démontré une synergie particulière avec des composés azotés, tels que le polyphosphate de mélamine, ce qui permet d'augmenter leur efficacité ou de les intégrer dans des systèmes intumescents. Ces sels opèrent principalement par actions physiques (formation d'une couche protectrice) et formation de gaz non-combustibles. En effet, durant la décomposition thermique du polymère, l'acide diéthylphosphinique est formé et libéré dans la phase gazeuse. L'hydrogène nécessaire pour former cet acide est fourni par la matrice, ce qui a pour conséquence la formation de composés hydrocarbonés volatils et d'un résidu riche en carbone. Ce résidu, ainsi que des phosphates d'aluminium générés, vont former une couche isolant la surface du polymère.

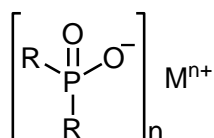


Figure 38 : Structure générale des sels métalliques de phosphinates.

Les principaux métaux utilisés dans ces applications sont l'aluminium, le calcium, le magnésium et le zinc, avec des charges d'incorporation typiques de l'ordre de 10% à 20% en masse. La partie

organique de ces composés peut prendre diverses formes : Clariant commercialise des sels de diéthylphosphinate (aluminium, calcium, magnésium et zinc, avec ou sans synergistes) sous le nom Exolit® OP. Italmatch fabrique commercialement des sels d'hypophosphite (aluminium et calcium, avec ou sans synergistes) sous le nom de Phoslite®. William Blythe est également fournisseur des sels d'hypophosphite de calcium (avec ou sans synergistes) sous le nom de Flamtard®. Dans une publication de 2011^[133], deux sels d'aluminium (monoisobutylphosphinate et diisobutylphosphinate) ont été testés dans le polyamide 6 renforcé avec de très bons résultats (PA-6 renforcé avec 30% de fibres de verre et une charge de 25% du mélange des deux sels obtient V-0 et LOI=34%).

Le diéthylphosphinate d'aluminium Exolit® OP 1230 est certainement le RF le plus utilisé de sa catégorie. Il est fabriqué à partir d'une solution aqueuse d'hypophosphite de sodium par réaction avec de l'éthylène sous pression, puis précipité dans un solvant polaire avec l'hydroxyde d'aluminium ou l'oxyhydroxyde d'aluminium sous forme de sel d'aluminium. Son coût sur le marché est d'environ 8€, ce qui est relativement cher, mais son taux de charge dans le polymère est bas (environ 10% en masse) et le coût de son procédé d'incorporation dans la matrice bénéficie d'une mise en œuvre très simple, ce qui ramène le coût total de son utilisation à des valeurs acceptables pour les polymères techniques. De plus, il présente de nombreux avantages : le taux de phosphore élevé (24% pour 7% d'aluminium) permettant des charges d'incorporation basses, la bonne stabilité thermique (>300°C) supportant des procédés de mise en œuvre à hautes températures, la stabilité hydrolytique qui empêche la formation d'acides dans la matrice pouvant détériorer la qualité de celle-ci, la taille des particules (20-40 µm) assez petite permettant un mélange homogène avec le polymère, et l'absence d'influence sur les propriétés électriques permettant l'utilisation pour les gaines et l'isolation de câbles électriques, ou pour des parties structurelles et fonctionnelles de pièces informatiques et électroniques. Les considérations écologiques sont également favorables, puisque le produit en lui-même n'est pas toxique, qu'il n'a pas d'influence sur les propriétés de la matrice, ne migre pas à la surface du polymère, et ne produit pas de fumées corrosives.

1.3.2.4 Phosphore à l'état d'oxydation +III

Phosphonates

Les phosphonates efficaces en tant que RF, développés depuis la fin des années 60, peuvent être divisés en trois catégories : monomères, oligomères et polymères. Les trois types de phosphonates agissent essentiellement en phase condensée, par formation d'une couche isolante. La structure des monomères alkylphosphonates couramment utilisés peut être linéaire ou cyclique (Fig. 39). Ce sont en général des liquides transparents relativement hygroscopiques.

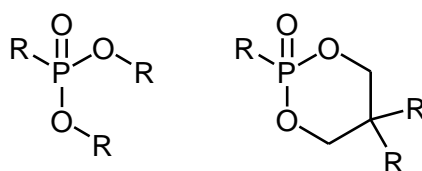


Figure 39 : Structure générale des alkylphosphonates.

Le diméthylméthylphosphonate (DMMP) est très efficace en tant que retardant de flamme grâce à son taux de phosphore important (24.9%), cependant sa volatilité élevée limite son utilisation au polystyrène extrudé et à certaines mousses de polyuréthane. Le diméthylpropylphosphonate (DMPP)

a une volatilité moins élevée permettant son utilisation dans les mousses de polyuréthane, les peintures, les résines époxy et les polyesters insaturés. Il est d'ailleurs commercialisé sous le nom de Levagard® DMPP (Lanxess) contenant 20.3% de phosphore. Lanxess commercialise un autre phosphonate, le Levagard® 4090N (N,N-(bis)-hydroxyéthylaminométhyldiéthylphosphonate), un liquide jaune-brun contenant 12.1% de phosphore pouvant être utilisé dans les mousses de polyéthylène, les résines époxy et phénoliques et tout autre polymère pouvant réagir avec les groupements hydroxyles.

Au début des années 70, un procédé RF pour les textiles et les fibres cellulosiques, basé sur la chimie des phosphores fonctionnalisés par des N-méthylols, a été développé^[134]. En effet, cette chimie est très répandue dans l'industrie du coton car son application est facile et utilise un appareillage traditionnel. En principe, cette chimie est basée sur le N-méthylol diméthylphosphonopropionamide (MDPA) dont la version commerciale est appelée Pyrovatex® CP (Huntsman, Fig. 40).

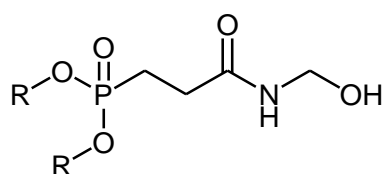


Figure 40 : Formule générale du Pyrovatex®.

Le dialkylphosphonopropionamide est obtenu par réaction entre le dialkylphosphite et l'acrylamide, puis le dérivé N-méthylol est obtenu par ajout de formaldéhyde. Le Pyrovatex® CP ainsi obtenu est mélangé à la triméthylolmélatine (TMM) et le tout est appliqué sur les fibres, créant des liaisons covalentes avec les méthylols cellulosiques par catalyse acide (Fig. 41). Le traitement bénéficie ainsi d'un effet synergique entre le phosphore et l'azote.

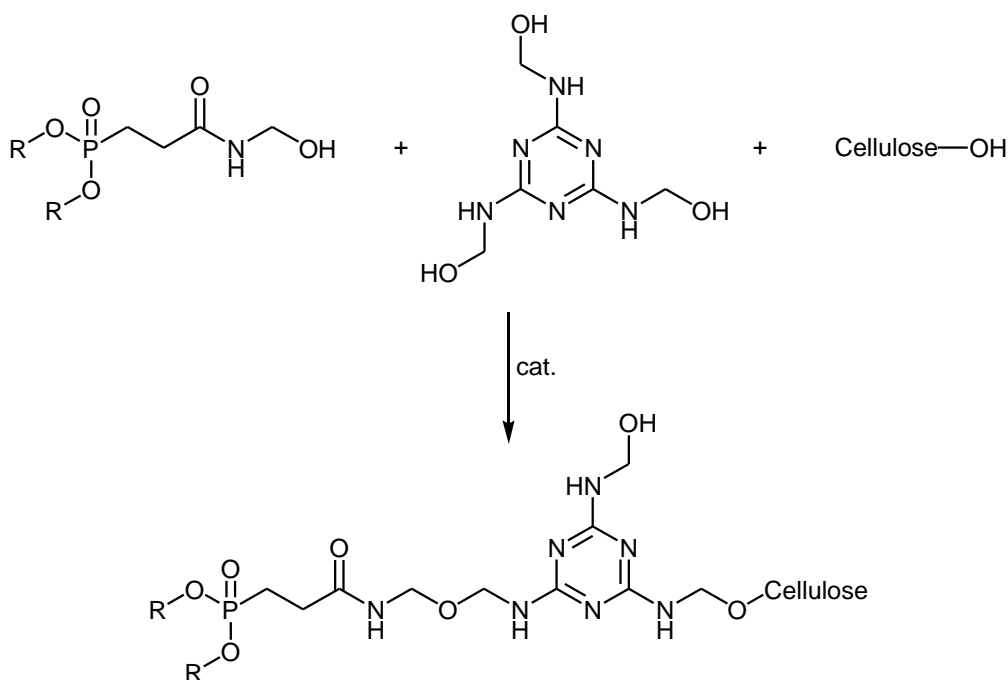


Figure 41 : Procédé d'ignifugation de matériaux cellulosiques basé sur le Pyrovatex®.

Contrairement au Proban®, l'additif RF est lié chimiquement à la fibre lui conférant une résistance aux lavages extrêmement bonne (hautes températures et nettoyage chimique). En outre, la méthode ne demande pas d'installation spéciale (four à ammoniac) et son coût est plus faible que celui du Proban®. L'inconvénient majeur de ce traitement est l'émission de formaldéhyde lors du procédé d'application mais également par les textiles déjà traités. De plus, il ne convient qu'au coton (100% cellulose), et les fibres ont tendance à subir un vieillissement caractérisé par un jaunissement du tissu exposé aux UV et une rigidité non-désirée. La Fyrol® 76, développé en 1971, se base sur le même principe. Ce procédé utilise un oligomère de vinylphosphonate co-polymérisé avec le N-méthylol acrylamide en présence d'un catalyseur à radicaux libres (persulfate). Il est ensuite fixé chimiquement sur la cellulose à environ 150°C, ce qui lui procure également une bonne durabilité.

Les phosphonates inorganiques sont également utilisés en tant que retardant de flamme. Ils sont stables à haute températures et ne produisent pas d'effets plastifiant non-désiré. Tout comme leur homologues phosphinates, ils sont utilisés dans une large gamme de polymères, particulièrement dans les polymères techniques. Le plus répandu est le sel d'aluminium de méthylméthylphosphonate contenant 26% de phosphore. Il est synthétisé à partir de l'acide méthylméthylphosphonique, soit par réaction avec une solution de soude suivie par la précipitation avec le chlorure d'aluminium, soit directement par réaction avec l'hydroxyde d'aluminium à 180°C.

1.3.2.5 Phosphore à l'état d'oxydation +V

Phosphates

Les composés de phosphates forment de loin la plus vaste famille de RF phosphorés. Deux classes de composés peuvent être distinguées : les esters de phosphates (alkylphosphates et arylphosphates) et les sels de phosphates (ammonium et mélamine). Ces derniers sont principalement utilisés dans les systèmes intumescents, leur efficacité provenant de la synergie phosphore-azote. Les esters de phosphates sont fréquemment utilisés en tant que plastifiants RF. Leur application commerciale souffre cependant de leur coût de fabrication élevé et de méthodes de préparation complexes à partir d'halogénures de phosphore toxiques. De plus, leur stabilité thermique est limitée et la plupart de ces composés sont liquides à température ambiante ce qui pose problème lors du mélange avec le polymère. On peut distinguer plusieurs types : les alkylphosphates, les arylphosphates et les bisarylphosphates.

Les alkylphosphates sont souvent composés d'halogénures et sont donc de moins en moins utilisés. Le plus connu est le tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP), un liquide incolore soluble dans l'eau, contenant 9.5% de phosphore et 32% d'halogène, utilisé principalement pour le polypropylène et les mousses de polyuréthane. Il est également régulièrement incorporé dans les systèmes intumescents et est commercialisé par Lanxess sous le nom Levagard® PP. Les triméthylphosphates et triéthylphosphates, tous deux des liquides transparents, contiennent respectivement 22.1% et 17% de phosphore et sont efficaces en tant que RF dans les résines thermodurcissables telles que les mousses de polyuréthane rigides et les polyesters insaturés. Les arylphosphates les plus connus sont le triphénylphosphate (TPP), le tricrésylphosphate (TCP) et le tris(isopropylphényl)phosphate (TIPP) (Fig. 42) :

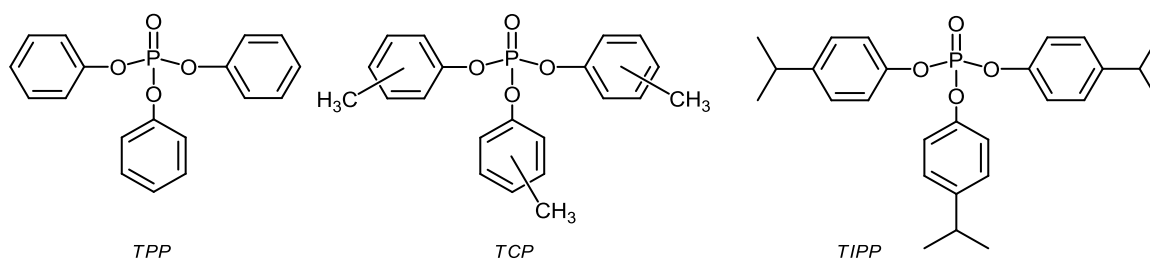


Figure 42 : Structures des arylphosphates TPP, TCP et TIPP.

Le TPP, un solide blanc peu volatil contenant 9.5% de phosphore, est utilisé dans les plastiques d'ingénierie et dans les résines phénoliques. Le TCP, un liquide transparent insoluble dans l'eau contenant 8.4% de phosphore, est principalement utilisé dans le PVC en tant que RF plastifiant, ainsi que dans les compositions styréniques. Le TCP commercial est généralement composé d'isomères ortho, méta et para. Cependant, l'isomère ortho est particulièrement toxique et est donc exclu autant que possible du mélange. De nos jours, le TCP est fréquemment remplacé par le TIPP, liquide transparent contenant 8.6% de phosphore, moins toxique et plus polyvalent dans son utilisation.

Les principaux défauts des arylphosphates sont leur volatilité gênante pour les procédés d'application à hautes températures, leur instabilité hydrolytique et leur bas taux de phosphore induisant des taux de charge relativement important (environ 20%). Les arylphosphates sont commercialisés sous plusieurs noms : Disflamoll® et Levagard® par Lanxess, Kronitex® et Reofos® par Chemtura et Lindol® et Phosphlex® par ICL-IP. Ils contiennent en général entre 7% et 10% de phosphore et sont stables thermiquement jusqu'à environ 200°C. A 290°C, la majorité des arylphosphates ont perdu plus de 50% de leur masse.

Les bisarylphosphates les plus répandus sont le résorcinol-bis(diphénylphosphate) (RDP) et le bisphénol-A-bis(diphénylphosphate) (BDP) (Fig. 43). Ils sont généralement préférés aux arylphosphates de par leur volatilité très basse et leur bonne stabilité thermique. Cependant, leur effet plastifiant peut en limiter l'utilisation. Ils sont particulièrement adaptés aux mélanges polyphénylène oxyde/polystyrène et polycarbonate/acrylonitrile-butadiène-styrène, ainsi qu'aux thermoplastiques d'ingénierie et aux mousses de polyuréthane.

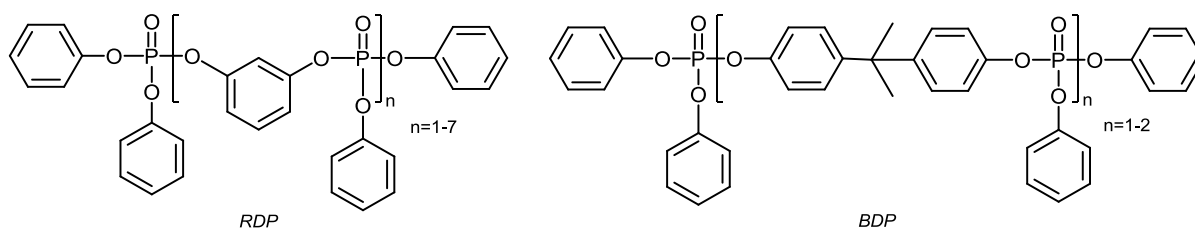


Figure 43 : Structures des bisarylphosphates RDP et BDP.

Le RDP est un liquide incolore peu soluble dans l'eau contenant 10.8% de phosphore, peu volatil, présentant une stabilité thermique élevée et un effet plastifiant moins important comparé aux arylphosphates et aux alkylphosphates. Le BDP, contenant 8.9% de phosphore, est similaire au RDP et est utilisé pour les mêmes applications, cependant il apporte une meilleure stabilité aux polymères et une volatilité plus basse. Il présente également une bonne stabilité hydrolytique, contrairement au RDP, ce qui est avantageux pour certains polymères comme les polycarbonates.

Les bisarylphosphates sont commercialisés principalement par ICL-IP (Fyrolflex®), par Fundchem (FRmaster®). Il est intéressant de comparer les stabilités thermiques du RDP et du TPP : la perte de masse débute à 240°C pour le RDP contre 190°C pour le TPP. A 400°C, le RDP a perdu seulement 50% de sa masse alors que le TPP est complètement décomposé. De plus, le taux de phosphore du RDP est 10.8%, alors que celui du TPP est seulement de 9.5%.

Les phosphates d'ammonium sont généralement utilisés sous leur forme polymérique (polyphosphates d'ammonium, APP, Fig. 44). Ils sont souvent appliqués dans les systèmes intumescents ou avec des synergistes car l'efficacité du composé seul est limitée. Les matrices particulièrement adaptées pour ces systèmes sont les élastomères, le polyéthylène, le polypropylène et les plastiques thermodurcissables (époxy, polyuréthanes). Ils sont certaines fois utilisés pour le coton, mais leur bonne hydrosolubilité ne permet pas de faire des traitements durables. Les APP contiennent environ 30% en masse de phosphore et environ 15% d'azote.

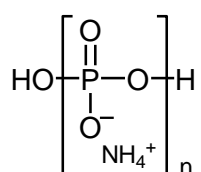


Figure 44 : Structure des polyphosphates d'ammonium APP.

La décomposition thermique de l'APP a été étudiée en détails par Camino *et al.*^[135]. Selon cette étude, elle se produirait en trois étapes : vers 260°C, l'APP libère de l'ammoniac, créant des groupes hydroxyles qui se condensent entre eux par déshydratation thermique (Fig. 45). L'ammoniac et l'eau générés agissent en phase gazeuse par dilution des gaz de combustion. Le produit obtenu est un condensat d'APP réticulé appelé ultraphosphate.

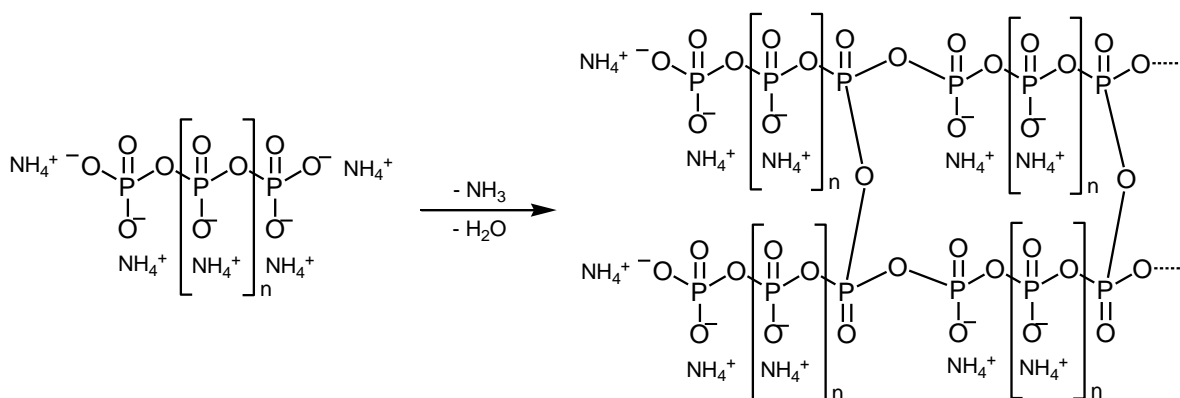


Figure 45 : Condensation thermique de l'APP en ultraphosphate.

Entre 260°C et 370°C, l'ultraphosphate se fragmente en sels de phosphate par libération d'ammoniac et d'eau, et en acide polyphosphorique fortement réticulé. L'ammoniac et l'eau libérés continuent d'agir en tant que gaz inertes. A partir de 370°C, l'acide polyphosphorique se dégrade, donnant des fragments phosphorés volatiles.

Camino *et al.* ont également étudié le mécanisme d'intumescence du polypropylène en présence d'un système APP/pentaérythritol^[136]. Ils ont démontré qu'à partir de 210°C, le système libère de l'eau qui proviendrait de la réaction entre l'APP et les hydroxyles du pentaérythritol. La condensation

se poursuit ensuite par la libération d'eau et d'ammoniac pour donner des esters polyphosphates cycliques (Fig. 46). Ce système peut augmenter le LOI jusqu'à 9% par rapport au polypropylène seul.

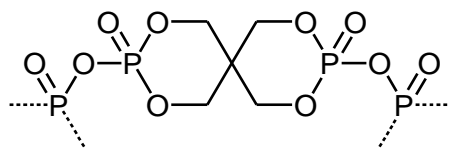


Figure 46 : Structure des esters polyphosphates cycliques formés par condensation entre l'APP et le pentaérythritol.

L'APP est largement répandu dans le commerce sous plusieurs formes (composé seul, micro-encapsulé, mélanges intumescents) sous les noms Exolit® AP (Clariant), Antiblaze® (Rhodia - Solvay), Budit® et FR CROS® (Budenheim). Une variante organique des phosphates d'ammoniums existe (éthylènediaminephosphate), qui est connue pour ses propriétés auto-intumescents très appréciées pour l'ignifugation des polyoléfines^[137].

Les phosphates de mélamine (MP) sont également très courants. Leur efficacité en tant que composé unique est cependant médiocre, c'est pourquoi ils sont utilisés exclusivement dans les systèmes intumescents ou avec un synergiste. Le monomère MP est commercialisé sous divers noms (Melapur® MP (BASF), Melagard® MP (Italmatch)) et est utilisé pour les revêtements et les enduits. Cependant, la forme polymérique est nettement plus courante (Fig. 47).

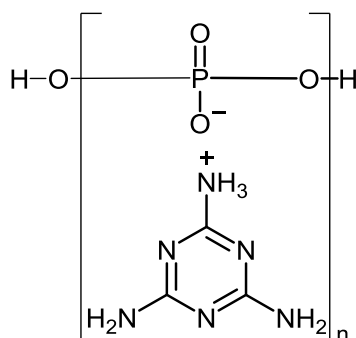


Figure 47 : Structure des polyphosphates de mélamine MPP.

Les polyphosphates de mélamine (MPP) se présentent sous forme de poudre blanche fine, très peu soluble, constituée d'environ 13% de phosphore et d'environ 40% d'azote et thermiquement stable jusqu'à 350°C. A partir de cette température, ils se décomposent, agissant par refroidissement du polymère (décomposition endothermique), inhibition des radicaux libres et par dégagement d'acide phosphorique qui forme une couche vitrifiée. La couche vitrifiée va gonfler sous l'effet des composés azotés libérés par la dégradation de la mélamine. Les MPP sont particulièrement adaptés pour l'application RF dans le polypropylène, les polyamides, les polyuréthanes et les enduits mais également en tant que suppressants de fumées pour les thermoplastiques et les élastomères. Les MPP sont la plupart du temps utilisés en combinaison avec d'autres RF (sels métalliques de phosphinates, hydroxydes métalliques et phosphates). Ils sont commercialisés par Fundchem (FRmaster® MPP), Budenheim (Budit®), Cytec (Aeroguard® MPP), BASF (Melapur® 200).

1.3.2.6 Synergistes - Systèmes intumescents

Les RF phosphoré présentent de nombreuses synergies entre eux ou avec d'autres composés. Comme on l'a vu, les MPP sont par exemple particulièrement efficaces lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec des sels métalliques de phosphinates, des hydroxydes métalliques ou des phosphates. Le talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) a également montré des effets synergiques dans les formulations de phosphates d'ammonium dans le nylon 6 par formation de silicophosphates, évitant la libération d'espèces phosphorées volatiles et accentuant l'effet de couche solide résiduelle. Dans les systèmes intumescents composés de phosphore, le dioxyde de titane (TiO_2) ou les zéolites permettent de former une couche isolante plus performante, alors que le dioxyde d'étain (SnO_2) provoque l'effet contraire. De plus, il est reconnu que les combinaisons de phosphates et de trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ont un effet antagoniste important.

Les systèmes intumescents phosphorés sont largement répandus. Ils sont particulièrement intéressants lorsqu'ils sont élaborés à partir d'APP ou de MPP, car ces deux composés fournissent à eux seuls la source d'acide (amorçant la réaction de déshydratation) et l'agent gonflant. De tels systèmes peuvent présenter un gonflement 50 à 100 fois plus important que l'épaisseur de la couche initiale. Par exemple, l'addition de 40% d'APP dans du polyamide 6 permet d'augmenter le LOI à 41% (contre 23% sans APP). Cette augmentation est proportionnelle à la quantité d'APP ajoutée.

Certains producteurs vendent des formulations intumescents pré-mélangées. Par exemple, Rhodia - Solvay commercialise sous le nom MPC® 1000 un mélange APP/pentaérythritol/mélamine 3:1:1 et sous le nom MPC® 2000 un mélange MP/dipentaérythritol. Great Lakes Chemical Corporation et Adeka Palmarole sont aussi spécialisés dans la formulation de systèmes intumescents.

1.4 Résultats et discussion

1.4.1 Tris(hydroxyméthyl)phosphine (THP)^[138]

1.4.1.1 Considérations préliminaires

Ce projet est né au sein de Febex SA par la volonté de valoriser la phosphine PH_3 , produit secondaire lors de la production d'hypophosphite de sodium. Cette démarche a été grandement motivée par le fait que la phosphine est une matière première rare mais présentant une chimie abondante. L'idée est innovante et le défi est grand : recycler un produit secondaire toxique et difficilement manipulable pour obtenir un composé non-toxique ayant un intérêt commercial ! Le THP a donc été choisi comme réactif de départ plus stable car son utilisation est commode et son potentiel réactif est varié.

Comme discuté précédemment, les possibilités de réactions à partir du THP sont vastes et ont été partiellement étudiées à partir des années 50. Cependant, l'expertise de cette époque a été fortement freinée par le manque de méthodes analytiques performantes, impliquant des résultats souvent incomplets et/ou imprécis. Ainsi, les résultats obtenus nécessitent d'être vérifiés, approfondis et complétés à l'aide des technologies actuelles. Une première partie du projet se concentre donc sur la remise à jour des connaissances sur la réactivité du THP par une étude systématique des réactions et l'analyse précise des structures obtenues. Bien entendu, une sélection des réactions pouvant mener à des dérivés d'intérêt industriel est nécessaire. De plus, il est primordial d'éliminer les réactions ne respectant pas les contraintes industrielles (réactifs chers, purifications trop techniques, synthèses multi-étapes, solvants très toxiques, ...).

Le THP présente certains avantages par rapport au THPC utilisé généralement pour le développement de composés ignifugeants. Premièrement, la synthèse du THP nécessite moins de formaldéhyde ce qui représente une économie considérable sur le coût total du produit. De plus, la toxicité du THP est moins problématique que celle du THPC, principalement pour les voies respiratoire et cutanée. Le THPC provoque également des effets néfastes pour les organismes aquatiques, alors que le THP n'est pas classé comme tel. Les chlorures résiduels, présents dans les formulations basées sur le THPC, peuvent aussi présenter des inconvénients pouvant être contournés par l'utilisation du THP.

1.4.1.2 Caractéristiques du THP produit par Febex SA

Le THP utilisé dans l'intégralité de ce travail est synthétisé industriellement par Febex SA. Il est fourni sous forme d'une solution aqueuse jaune-orange non-purifiée de concentration 40% à 44%. Le pH de la solution se situe entre 6 et 7. Le THP est considéré comme non-inflammable, mais est légèrement toxique (solide : $\text{DL}_{50} = 178 \text{ mg/kg}$) et irritant.

Febex SA a réalisé diverses études afin d'optimiser la synthèse du THP et obtenir un produit dont la relation qualité-coût de production soit la meilleure possible. La composition exacte de la solution obtenue a également été déterminée précisément, essentiellement par étude RMN. Ainsi, les différentes espèces phosphorées contenues dans la solution de THP sont les suivantes (Tableau 5)^[139] :

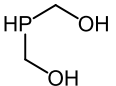
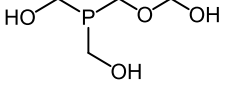
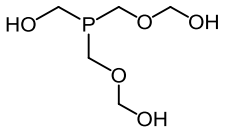
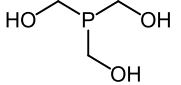
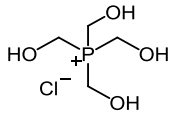
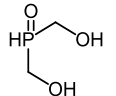
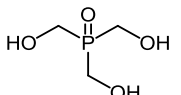
<i>Espèces</i>	<i>Noms abrévés</i>	<i>Structures</i>	<i>Concentration [%-Phosphore]</i>	<i>δ (MeOD) [ppm] ³¹P-RMN</i>	<i>δ (DMSO) [ppm] ³¹P-RMN</i>
bis(hydroxyméthyl) phosphine	DHP		< 1	-58.4	-
hémiacétals de THP	mono- acétal		0.5 – 1.5	-30.7	-32.9
	di-acétal		0	-34.7	-
tris(hydroxyméthyl) phosphine	THP		> 90	-25.8	-28.2
chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl) phosphonium	THPC		< 6	25.8	25.1
oxyde de bis(hydroxyméthyl) phosphine	DHPO		< 1	34.7	30.1
oxyde de tris(hydroxyméthyl) phosphine	THPO		< 3	47.0	40.6

Tableau 5 : Espèces phosphorées contenues dans la solution de THP utilisée, identifiées par ³¹P-RMN^[139].

Des impuretés non-phosphorées sont également présentes dans la solution brute de THP. Du formaldéhyde libre est mesuré à un taux inférieur à 1%. Le catalyseur nécessaire à la formation du THP (mélange NiCl₂ et éthylène diamine) est présent en quantité relativement faible (175 ppm de nickel et 775 ppm d'éthylène diamine)^[140], mais il est probablement responsable de la coloration jaune-orange de la solution brute.

En tant que phosphine trivalente, le THP doit impérativement être stocké sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation du centre phosphoré. Dans ces conditions, la solution brute de THP est suffisamment stable pour être conservée plusieurs mois. Cependant, au fil du temps, une augmentation minime de THPO présent dans la solution est tout de même observable (environ 2% en 3 mois). De plus, le récipient de stockage du THP présente un léger gonflement qui révèle la libération d'un gaz pouvant être de l'hydrogène H₂ (des mesures réalisées par Febex SA ont démontrées que le gaz libéré n'est pas de la phosphine PH₃). Cette modification de composition est accompagnée d'une légère augmentation de pH de la solution brute.

Comme la composition de la solution brute de THP varie légèrement avec le temps, il est conseillé de déterminer son titre régulièrement afin d'utiliser des quantités molaires précises lors des synthèses. Une titration directe à l'iode d'une solution de THP additionnée d'une base faible, méthode développée par Febex SA, permet d'établir le titre précisément.

1.4.1.3 Purification du THP

Des essais de purification de la solution brute de THP ont été menés au début du projet, dans le but de simplifier les synthèses et les purifications des produits dérivés, de pouvoir travailler avec un produit plus concentré et de pouvoir élargir le choix de systèmes de solvants. Les premiers essais, effectués par le Dr. Olivier Vallat (Febex SA), ont démontré que les impuretés phosphorées et les impuretés provenant du catalyseur sont très polaires et présentent donc une solubilité proche de celle du THP. Les essais de cristallisation du THP dans le méthanol après évaporation de l'eau ont été infructueux, tout comme les essais de distillation sous pression réduite qui dégradent le produit.

Les impuretés phosphorées sont limitées au maximum en ajustant la stœchiométrie de la réaction. Les taux raisonnablement bas d'impuretés phosphorées résiduelles ne devraient pas entraver le bon déroulement du projet. Cependant, la couleur et la toxicité du chlorure de Ni(II) utilisé pour le système catalytique sont deux aspects nettement plus problématiques pour l'application visée. Ainsi, des essais d'élimination du Ni(II) par deux résines échangeuses d'ion ont été réalisés, ainsi que des traitements avec différents charbons actifs dans le but de décolorer la solution.

Deux résines échangeuses de cation ont donc été sélectionnées en fonction de leur capacité à capter le Ni(II) : la résine Dowex® G26 et la résine Dowex® Mac-3. La résine Dowex® G26 est composée d'un gel styrène-divinylbenzène comportant des fonctions acide sulfonique (acide plutôt fort), alors que la résine Dowex® Mac-3 est composée d'un polymère acrylique macroporeux contenant des fonctions acide carboxylique (acide faible). Plusieurs charbons actifs fournis par CECA ont également été testés par le Dr. Vallat : les charbons activés chimiquement CPL et ENO PC, et le charbon activé vapeur et chimie (blend) 5SC-G. Les résultats obtenus par le Dr. Vallat montrent que le charbon actif ENO® PC (CECA) donne les meilleurs résultats.

Les premiers tests systématiques de purification de la solution brute de THP ont donc été réalisés par le Dr. Vallat avec le charbon actif ENO® PC et à travers une colonne de résine Mac-3 (Tableau 6)^[141]. Les résultats montrent que la séquence la plus efficace pour éliminer le Ni(II) est de passer d'abord la solution brute à travers la colonne de résine, puis de traiter la solution avec le charbon actif. En effet, cette séquence permet d'obtenir un taux de nickel inférieur à 16 ppm ce qui correspond à une réduction de 90% des particules de Ni(II) en solution et à une décoloration qui semble complète à l'œil nu. La séquence inverse (charbon actif, puis résine) atteint un taux de nickel de 30.4 ppm, correspondant à une réduction d'environ 80% seulement, ce qui est cependant mieux que d'utiliser la résine seule (34.2 ppm).

Méthode de purification	pH	Taux de Ni(II) [ppm]	THP [% - ³¹P]	THPO [% - ³¹P]	THPC [% - ³¹P]	DHP [% - ³¹P]
THP-4 brut	6.2	160	85.8	5.6	4.1	0.4
Résine Mac-3 Na ⁺	7.3	34.2	89.7	5.8	-	0.6
Résine Mac-3 H ⁺	5.4	24.7	83.8	5.9	5.4	2.3
1) Résine Mac-3 Na ⁺ 2) Charbon actif	1) 7.1 2) 7.0	15.8	87.3	6.9	-	0.4
1) Charbon actif 2) Résine Mac-3 H ⁺	1) 6.3 2) 5.5	33.7	83.1	6.1	5.5	1.9
1) Charbon actif 2) Résine Mac-3 Na ⁺	1) 6.3 2) 7.3	30.4	89.9	6.5	-	0.6

Tableau 6 : Premiers tests systématiques de purification de la solution de THP brute par colonne de résine échangeuse d'ions et charbon actif^[141].

Autre constat intéressant, la résine chargée en H⁺ a une influence sur le pH de la solution, or un pH trop bas peut être néfaste pour la stabilité du produit. En effet, les deux tests effectués avec la résine chargée en H⁺ montrent une dégradation du THP en DHP, ce qui est tout à fait en accord avec les observations^[68]. Il est donc possible d'ajuster le pH de la résine en la chargeant en ions Na⁺ avec une solution de NaOH (échange H⁺ - Na⁺). Les résultats montrent que ce procédé est efficace pour maîtriser la variation du pH.

Ces premiers tests établissent clairement l'efficacité de cette méthode de purification pour le THP brut. Cette démarche a donc été approfondie par des tests avec la deuxième résine sélectionnée (Tableau 7). La résine G26 a subi systématiquement le traitement basique avant utilisation afin de la charger en ions Na⁺, conséquence des observations effectuées précédemment. Plusieurs paramètres ont été variés afin de voir leurs effets sur la réduction du taux de nickel et sur la décoloration. Premièrement, la quantité de charbon actif paraît être un paramètre important. En effet, lors du premier essai (2.6 g de charbon actif), une réduction de 67% des particules de nickel est mesurée (coloration encore visible). Lorsqu'on augmente la quantité de charbon actif de 60% (6.4 g), la diminution des impuretés de nickel passe à 78% et la coloration n'est pratiquement plus visible à l'œil nu.

La deuxième série de tests a permis de juger de l'efficacité d'une seconde utilisation de résines non-régénérées. La résine utilisée précédemment est donc rincée abondamment à l'eau distillée sans autres traitements, puis la solution de THP brut est passée à travers la colonne. Il apparaît clairement que l'utilisation d'une résine non-régénérée n'est pas aussi efficace, malgré l'utilisation de quantités plus importantes de charbon actif. En effet, deux aspects doivent être soulignés ici : d'abord la capacité d'échange de la résine qui est moins bonne lors de la deuxième utilisation (moins de sites d'échange disponibles), et l'acidité plus élevée de la résine non-régénérée qui occasionne le risque de formation de DHP exposé plus haut. Il est donc essentiel d'utiliser des résines régénérées pour de nouvelles purifications. Pour cela, la résine utilisée est traitée avec une solution d'acide chlorhydrique afin de la charger en protons, puis le traitement basique est effectué. Un essai a été effectué afin de s'assurer que les résines régénérées récupéraient tout leur potentiel, ce qui est le cas.

Méthode de purification pour 100 g de THP	pH	Couleur observée^a	Taux de Ni(II)	³¹P-RMN
THP-5 brut	5.67	ab3	174 ppm	80.3% THP 8.8% THPO
1) 15 g de résine Dowex G26 Na ⁺ (colonne : d=1.25 cm, h=23.5 cm, pH=6.86) 2) 2.6 g de charbon actif (t.a., 17 h)	1) 6.28 2) 6.39	1) ab3 2) ac2	58 ppm	88.1% THP 0.9% THPO
1) 15 g de résine Dowex G26 Na ⁺ (colonne : d=1.25 cm, h=23.5 cm, pH=6.86) 2) 6.4 g de charbon actif (t.a., 17 h)	1) 6.28 2) 6.31	1) ab3 2) c1	38 ppm	91.7% THP 3.1% THPO
1) 15 g de résine non-régénérée Dowex G26 Na ⁺ (colonne : d=1.25 cm, h=23.5 cm) 2) 10.0 g de charbon actif (t.a., 18 h)	1) 6.17 2) 6.14	1) ab3 2) c2	92 ppm	77.5% THP 9.6% THPO
1) 15 g de résine non-régénérée Dowex G26 Na ⁺ (colonne : d=1.25 cm, h=23.5 cm) 2) 14.4 g de charbon actif (t.a., 18 h)	1) 6.17 2) 6.14	1) ab3 2) c2	78 ppm	79.9% THP 8.1% THPO
THP-5 brut	5.69	ab3	174 ppm	76.5% THP 10.3% THPO ^b
1) 15 g de résine Dowex G26 Na ⁺ (colonne : d=1.25 cm, h=23.5 cm, pH=6.61) 2) 10 g de charbon actif (t.a., 6 h)	1) 6.23 2) 6.25	1) ab3 2) ac1	72 ppm	78.2% THP 7.9% THPO
1) 15 g de résine Dowex G26 Na ⁺ (colonne : d=1.25 cm, h=23.5 cm, pH=6.61) 2) 10 g de charbon actif (60°C, 6 h)	1) 6.23 2) 6.26	1) ab3 2) a2	48 ppm	77.9% THP 12.4% THPO
1) 10 g de charbon actif (15 h) 2) 15 g de résine Dowex G26 Na ⁺ (colonne : d=1.25 cm, h=23.5 cm, pH=7.01) 3) 10 g de charbon actif (t.a., 15 h)	1) 6.01 2) 6.39 3) 6.34	1) ab2 2) ab2 3) transparent	43 ppm	81.5% THP 7.5% THPO

^a Code couleur : *a* = jaune 1 = coloration légère
 b = orange 2 = coloration moyenne
 c = vert 3 = coloration bien marquée

^b Légère dégradation du THP brut correspondant au temps de stockage.

Tableau 7 : Résultats des essais de purification du THP.

L'influence des paramètres temps et température pour le traitement au charbon actif a également été vérifiée. Une diminution par 3 du temps d'agitation de la solution brute de THP en présence du charbon actif n'a pas d'influence sur la coloration finale du produit. Cependant, après 6 h de traitement au charbon actif au lieu de 18 h, la réduction des particules de nickel n'est que de 59%. Dans les mêmes conditions, mais en effectuant le traitement au charbon actif à 60°C, 75% des impuretés de nickel sont éliminées, cependant la décoloration n'est pas aussi bonne. Une séquence charbon actif-colonne de résine-charbon actif montre le meilleur résultat du point de vue décoloration puisque le produit obtenu est complètement transparent à l'œil nu. De plus, 75% des impuretés de Ni(II) ont été éliminées ce qui est un très bon résultat.

Une dernière étude a été menée concernant l'efficacité des résines échangeuses d'ion. En effet, tous les tests réalisés jusqu'à présent traitaient le THP par une colonne verticale dans laquelle était placée la résine. Il était donc intéressant de comparer l'efficacité d'une purification sous agitation dans un ballon par rapport à la purification à travers une colonne. La résine Dowex G26 Na⁺ a été utilisée pour effectuer ces essais (Tableau 8).

Méthode de purification (100 g THP)	pH	THP [% - ³¹P]	THPO [% - ³¹P]	THPC [% - ³¹P]	DHP [% - ³¹P]	DHPO [% - ³¹P]
THP-5 brut	5.93	89.7	4.1	4.2	0.6	0.9
Colonne (15 g de résine, d=1.25 cm, h=23.5 cm)	6.28	98.5	1.5	-	-	-
Ballon 1 (15 g de résine, pH=6.95, t=3 h ³⁰)	6.34	93.8	4.6	1.6	traces	traces
Ballon 2 (15 g de résine, pH=7.03, t=4 h)	6.71	95.3	3.2	0.4	traces	-
Ballon 3 (15 g de résine, pH=7.16, t=12 h)	7.06	95.5	4.5	traces	-	-

Tableau 8 : Purification par résine échangeuse d'ion Dowex G26 Na⁺ :
comparaison du traitement à travers une colonne ou par agitation dans un ballon.

Il est nettement démontré que le traitement à travers une colonne de résine verticale est la technique la plus efficace pour purifier la solution de THP brut. Les résines ont montré un grand potentiel pour la diminution des impuretés phosphorées. Il semble qu'elles aient également une influence sur la diminution des impuretés du nickel. Cependant, elles ne sont clairement pas efficaces en terme de décoloration. La résine Mac-3 Na⁺ a montré de meilleurs résultats que la résine G26 en permettant une diminution des particules de nickel de 90% (en combinaison avec le traitement au charbon actif).

Le charbon actif est particulièrement efficace pour diminuer la coloration de la solution brute de THP. Il permet également de réduire considérablement le taux d'impureté du nickel. Cependant, ce traitement est souvent accompagné d'une légère dégradation du THP en DHP et de l'oxydation de ces deux espèces. Il est également important de noter que la diminution des particules de nickel dans la solution brute de THP et la décoloration de cette solution ne vont pas de pair. Certes, la couleur de la solution est atténuée lorsque le taux de nickel est bas, cependant il semble que les solutions purifiées contenant un taux élevé de THPO (>10%) présentent également une coloration jaunâtre malgré un taux de nickel bas.

L'optimisation de la purification du THP a été suspendue à ce stade, car les synthèses menées parallèlement avec la solution brute de THP ont montré qu'il est tout à fait possible d'obtenir des

produits parfaitement purs sans purification préalable du THP de départ. Ceci représente évidemment un net avantage en terme de coût dans la perspective de produire des dérivés industriellement. Cependant, s'il s'avérait nécessaire d'effectuer des purifications du THP à grande échelle dans le futur, les résultats prometteurs obtenus devraient être complétés. En effet, la reproductibilité des résultats, la comparaison des deux résines, les quantités de résine et de charbon actif nécessaires par kilo ou par litre de solution, ainsi que l'impact d'un scale-up sur la composition finale de la solution devraient être étudiés plus en profondeur.

1.4.2 Synthèses

1.4.2.1 Considérations préliminaires

La nécessité de développer de nouveaux additifs RF sans halogénures pousse la recherche vers des composés non-toxiques, dont la famille la plus prometteuse semble être les RF organophosphorés. L'application de ces derniers est cependant freinée par le manque de méthodes de synthèse simples, efficaces, bon marché et n'utilisant pas de réactifs dangereux ou toxiques. Le THP semble donc être un bon point de départ pour développer des additifs commerciaux allant dans ce sens. Cependant, il est important de garder en tête les trois principaux stades de développement industriel d'un composé afin de respecter les contraintes qu'ils imposent :

- *La production à grande échelle* : le choix des réactifs de départ ainsi que des solvants nécessite une réflexion concernant les aspects sécurité et coût de mise en œuvre. Ainsi, ils doivent être facilement manipulables et pouvoir être stockés en grande quantité sans devoir investir dans des installations complexes. Leurs propriétés physico-chimiques (toxicité, inflammabilité, volatilité) doivent permettre une utilisation à grande échelle aisée et sans dangers particuliers. Ils ne doivent si possible pas contenir d'halogènes, et leur coût doit être réduit au maximum. Les synthèses doivent idéalement être réalisées à partir de la solution brute de THP non-purifiée, en un minimum d'étapes. Les purifications des dérivés obtenus doivent se limiter à des techniques facilement applicables en production industrielle.
- *La compatibilité avec la matrice et les conditions de tests* : la stabilité thermique du composé doit être suffisamment élevée pour permettre d'effectuer les procédés de mise en œuvre de la matrice sans craindre une dégradation de l'additif. Ce dernier doit être miscible dans la matrice, c'est-à-dire que sa structure et sa polarité doivent être raisonnablement proches de celles du polymère fondu afin de former un mélange homogène et d'éviter les problèmes d'exsudation. De plus, le composé doit idéalement être sous forme solide, voire liquide, mais les composés huileux ou trop collant ne sont pas adaptés pour la mise en œuvre.
- *L'application finale* : l'additif idéal doit être totalement exempt d'halogènes, il ne doit pas présenter d'odeur désagréable ou de coloration marquée pouvant modifier la couleur originale de la matrice. Pour les applications textiles, il ne doit pas être soluble dans l'eau afin de bénéficier d'une durabilité maximale. La toxicité du composé doit être limitée afin de faciliter son utilisation lors des procédés de fabrication. La toxicité des produits de combustion de l'additif doit également être minimisée pour éviter de générer des fumées d'incendie nocives et

des effets néfastes sur l'environnement. La volatilité du composé doit être suffisamment basse pour éviter une évaporation lente hors de la matrice. Dans l'idéal, l'additif devrait évidemment être bon marché (<10 €/kg) et efficace à des taux de charges relativement bas (<30%) !

Ainsi, les synthèses développées dans ce projet respectent au mieux les contraintes imposées par d'éventuelles applications industrielles. De plus, pour optimiser les chances de trouver un bon RF, deux classes de composés organophosphorés ont été visées : les composés contenant des combinaisons phosphore-azote et les sels métalliques. La première classe est synthétisée à partir de réactifs riches en azote par addition de Michael ou condensation de Mannich (chapitres 1.4.2.2 et 1.4.2.3). La deuxième classe est obtenue selon une première étape visant à obtenir des dérivés contenant des fonctions acides, puis par une méthode développée pendant ce projet permettant de former des sels d'aluminium, de calcium ou de magnésium (chapitre 1.4.2.5). Dans les deux cas, la proportion d'atomes de phosphore et d'azote contenue dans la molécule finale doit être la plus importante possible.

1.4.2.2 Additions de Michael

Un procédé permettant d'obtenir facilement des composés contenant des combinaisons phosphore-azote est de faire réagir le THP par additions de Michael avec des oléfines activées riches en azote. La nucléophilie du THP est assez forte pour réagir dans de telles réactions, et les groupements hydroxyméthyls servent de source de proton permettant la neutralisation de la bétaine créée et l'élimination de formaldéhyde. Les produits formés par cette réaction sont soit des sels de phosphoniums (favorisés par un milieu acide), soit des phosphines, et peuvent être mono-, di-, tri-, ou tétra- (phosphoniums) substitués. Le contrôle du degré de substitution est délicat, car il est fortement influencé par le pH.

Dérivés d'acrylonitrile

L'acrylonitrile, connu pour être très réactif, a été le point de départ pour tester la réactivité du THP face aux accepteurs de Michael. Deux publications rapportent la réaction du THP avec 3 équivalents d'acrylonitrile (Fig. 48) : un brevet de Hoechst publié en 1960^[81] et un article de Vullo publié en 1966^[82]. Vullo génère le THP de départ in situ et sous atmosphère d'azote en utilisant une solution aqueuse de THPC (80%) diluée dans de l'éthanol avec une solution de KOH. Il ajoute ensuite lentement 3 équivalents d'acrylonitrile en maintenant la température du mélange entre 35 et 40°C, et laisse une nuit sous agitation à température ambiante. Ensuite, il précipite le produit avec de l'eau froide, le filtre et obtient un solide blanc qu'il identifie comme étant le composé tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[1]**. Le point de fusion rapporté est 95.8-97°C et le rendement basé sur le THPC est de 78%.

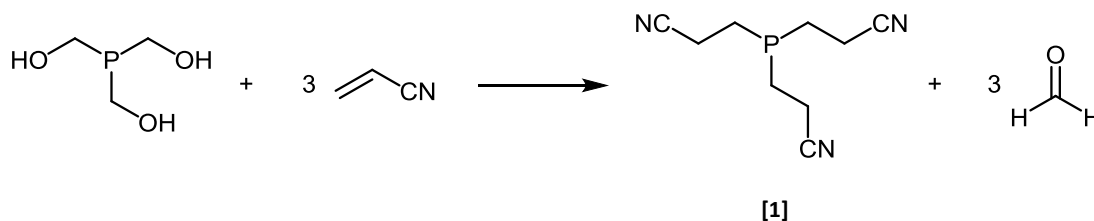


Figure 48 : Synthèse du tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[1]** par réaction entre le THP et 3 équivalents d'acrylonitrile.

Dans le brevet de Hoechst, le THP est utilisé sous forme solide. Les réactions sont également menées sous atmosphère inerte avec 3 équivalents d'acrylonitrile. Plusieurs systèmes de solvants ont été testés afin d'optimiser le rendement et de minimiser l'exothermie, qui est rapportée comme étant très violente. Le rendement sans adjonction de solvant atteint 82%. Le rendement est comparable dans l'acétonitrile alors qu'il descend à 70% dans l'eau. Le point de fusion des produits obtenus est 98°C dans les trois cas.

Nous avons donc testé cette réaction en utilisant la solution brute de THP non-purifiée avec 3 équivalents d'acrylonitrile sous atmosphère inerte. Les premiers résultats obtenus montrent que l'expertise des chimistes à l'époque, malgré des méthodes analytiques relativement basiques, était minutieuse. En effet, le produit obtenu est bien le composé **[1]**, un solide blanc (pF=98°C), insoluble dans l'eau, qui précipite instantanément dans le milieu réactionnel environ 20 minutes après la fin de l'ajout de l'acrylonitrile et peut donc être isolé par filtration. Les impuretés contenues dans la solution brute du THP de départ n'ont pas d'influence sur la réactivité lors de cette synthèse et sont totalement éliminées par la filtration suivie d'un lavage du solide à l'eau froide. Par conséquent, cette réaction est en concordance avec les paramètres requis industriellement : simple, rapide et elle ne nécessite aucune purification. Il faut cependant faire très attention pendant la manipulation car l'acrylonitrile est un composé hautement toxique et inflammable. De plus, la réaction présente effectivement une exothermie très prononcée qui peut devenir problématique à grande échelle.

Une optimisation des paramètres de réaction a donc été réalisée dans le but de pouvoir transposer les conditions réactionnelles sur de plus grandes quantités. Le solvant a été étudié en détail, car le type de solvant et la dilution sont deux facteurs qui se sont avérés primordiaux pour maximiser le rendement tout en maîtrisant l'exothermie. En effet, lorsque la solution brute de THP est utilisée sans dilution, la réaction est fortement exothermique et l'agitation du mélange devient délicate en raison du précipité qui rend le mélange épais. De plus, les réactions effectuées dans l'eau pour seul solvant donnent des rendements relativement bas (40-75%). Pour obtenir des rendements supérieurs à 75%, il est donc nécessaire d'ajouter de l'éthanol. Il est utile de rappeler ici que la qualité du THP de départ influence également le rendement. En effet, le THPO présent en plus ou moins grande quantité dans la solution de THP n'est pas réactif et est éliminé lors de la filtration. L'exothermie est facilement maîtrisée par la dilution avec l'éthanol, cependant il faut garder à l'esprit qu'une quantité élevée de solvant augmente le coût final du composé. Ce paramètre doit donc être étudié en détail afin de garder un volume de solvant aussi bas que possible tout en observant une exothermie acceptable.

Une optimisation systématique a donc été réalisée sur cette réaction (Tableau 9). Les meilleurs résultats ont clairement été obtenus en ajoutant de l'éthanol, donnant les meilleurs rendements et une qualité du produit supérieure (pureté et finesse du solide **[1]** remarquables). Plusieurs dilutions ont été testées (Schéma 2) afin de trouver le meilleur compromis entre le volume de solvant (minimum possible) et l'efficacité de la réaction (bon rendement et exothermie réduite). Le Schéma 2 montre clairement que la courbe du rendement présente un plateau autour de 80%, c'est-à-dire avec une quantité de solvant proche des 50 ml pour 0.05 mole de THP. Avec ce volume de solvant, l'exothermie est réduite de moitié, ce qui permet de mener la réaction dans des conditions tout à fait acceptables. C'est pourquoi ces proportions ont été retenues pour les tests ultérieurs.

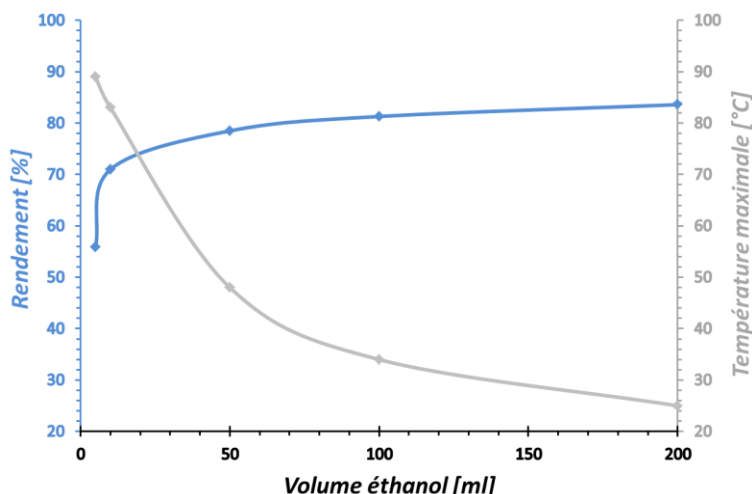


Schéma 2 : Synthèse du dérivé d'acrylonitrile trisubstitué **[1]** : tests de dilution dans l'éthanol.

Le pH joue également un rôle important dans cette réaction. Lorsque la réaction est effectuée en milieu acide, le mélange se sépare en deux phases (phase aqueuse orange opaque et une deuxième phase jaune-orange translucide) et le produit final est une pâte orange. En effet, le pH acide fournit des conditions idéales pour former des phosphoniums (5 pics phosphonium en ^{31}P -RMN, non-attribués) qui ne sont pas solubles dans l'éthanol, ce qui est probablement la source de la formation des deux phases. Un pH neutre ou légèrement basique (entre 7 et 8) semble être idéal pour cette réaction en terme de rendement et de qualité du produit. Il a donc été décidé que la modification du pH de la réaction n'était pas pertinente puisque le pH normal de la réaction permet d'obtenir des rendements comparables à ceux obtenus avec un pH légèrement basique. Le pH ne sera donc pas modifié pour les scale-up, ce qui évite des coûts de production supplémentaires.

La séquence d'ajout des réactifs n'est apparemment pas un paramètre primordial. En effet, quatre méthodes différentes d'ajout des réactifs ont été exécutées :

- acrylonitrile ajouté en une fois au mélange THP-solvant : 78.5% de rendement, exothermie forte
- acrylonitrile ajouté goutte-à-goutte au mélange THP-solvant : 81.4% de rendement
- THP ajouté goutte-à-goutte au mélange acrylonitrile-solvant : 81.3% de rendement
- mélange THP-solvant ajouté goutte-à-goutte à l'acrylonitrile : 78.6% de rendement

Il semble cependant que plus l'exothermie est maîtrisée, meilleurs sont le rendement et la finesse du solide **[1]**. La réaction est donc réalisée en plaçant le mélange THP-éthanol dans un ballon disposé dans un bain de glace sous atmosphère inerte. Lorsque le mélange est refroidi, l'acrylonitrile est ajouté goutte-à-goutte en laissant le bain de glace jusqu'à la précipitation du produit **[1]**. Il est clairement démontré que ces conditions sont le meilleur moyen de contrôler l'exothermie, et des rendements de plus de 85% ont pu être obtenus selon cette méthode sur de petites quantités (0.03 mole de THP).

<i>Méthode</i>	<i>Paramètre étudié</i>	<i>THP [mol]</i>	<i>Solvant</i>	<i>pH début</i>	<i>T_{max} [°C]</i>	<i>pH à T_{max} [°C]</i>	<i>pH fin</i>	<i>Rendement</i>	<i>Couleur brut</i>	<i>Couleur filtrat</i>
Acrylonitrile ajouté en une fois au mélange THP-solvant	Volume solvant : eau	0.0503	+ 10 ml H ₂ O	6.95	95	8.85	8.92	44.4% solide blanc	orange moyen	jaune-orange transparent
		0.0501	+ 50 ml H ₂ O	6.82	54	11.84	11.28	51.8% solide blanc	jaune pale	légèrement jaune transparent
	Volume solvant : éthanol	0.0500	+ 5 ml EtOH	6.79	89	9.89	9.19	55.9% solide blanc	orange moyen	jaune opaque
		0.0502	+ 10 ml EtOH	6.60	83	9.09	8.76	71.0% solide blanc	orange moyen	jaune opaque
		0.0500	+ 50 ml EtOH	6.53	48	10.09	9.81	78.5% solide blanc	orange pale	jaune transparent
		0.0506	+ 100 ml EtOH	6.23	34	9.88	9.78	81.3% solide blanc	jaune pale	jaune transparent
		0.0509	+ 200 ml EtOH	6.05	25	6.11	9.17	83.6% solide blanc	jaune pale	jaune transparent
	pH	0.0494	+ 50 ml EtOH	3.12	48	9.26	9.42	77.6% solide orange	orange moyen	jaune-blanc opaque
		0.0492	+ 50 ml EtOH	7.47	52	10.94	11.42	82.9% solide blanc	orange pale	jaune légèrement trouble
		0.0506	+ 50 ml EtOH	12.32	53	13.46	12.88	80.7% solide blanc	orange pale	jaune transparent
THP ajouté goutte-à-goutte au mélange acrylonitrile-solvant	Méthode	0.0499	+ 50 ml EtOH	-	44	10.38	10.95	81.3% solide blanc	jaune pale	jaune transparent
Mélange THP-solvant ajouté goutte-à-goutte à l'acrylonitrile		0.0499	+ 50 ml EtOH	-	42	10.26	10.41	78.6% solide blanc	jaune pale	jaune transparent

Tableau 9 : Optimisation de la réaction entre le THP et 3 équivalents d'acrylonitrile.

Enfin, le dernier paramètre ayant fait l'objet d'une étude est le temps de réaction. Le produit **[1]** précipite instantanément après moins de 30 minutes de réaction. Un prélèvement à ce moment-là permet de dire que la quasi-totalité du produit s'est formé. Il est pertinent de laisser le mélange sous agitation quelques dizaines de minutes afin de s'assurer que le composé ait complètement précipité, cependant un temps de réaction plus long n'est pas nécessaire.

Une extrapolation a été réalisée au laboratoire sur 0.3 mole de THP selon les conditions optimisées. Les rendements sont comparables à ceux des tests préliminaires et la qualité du produit également. Une extrapolation à plus grande échelle a ensuite été réalisée dans un réacteur pilote sur le site de Febex SA avec 3 moles de THP. A cette échelle, le rendement obtenu descend entre 68% et 70%. Il est probable que l'abaissement du rendement soit en partie la conséquence de manipulations délicates dues à la quantité de produit (formation de THPO, perte lors de la filtration ?) et non une baisse de rendement liée aux conditions de l'extrapolation. Cependant, hormis la manipulation délicate d'une grande quantité d'acrylonitrile et les aspects sécurité s'y rapportant, la mise en œuvre d'une production industrielle de ce produit ne présente pas d'inconvénients majeurs.

Le mécanisme réactionnel proposé pour la formation du composé **[1]** est le suivant^[82] (Fig. 49) :

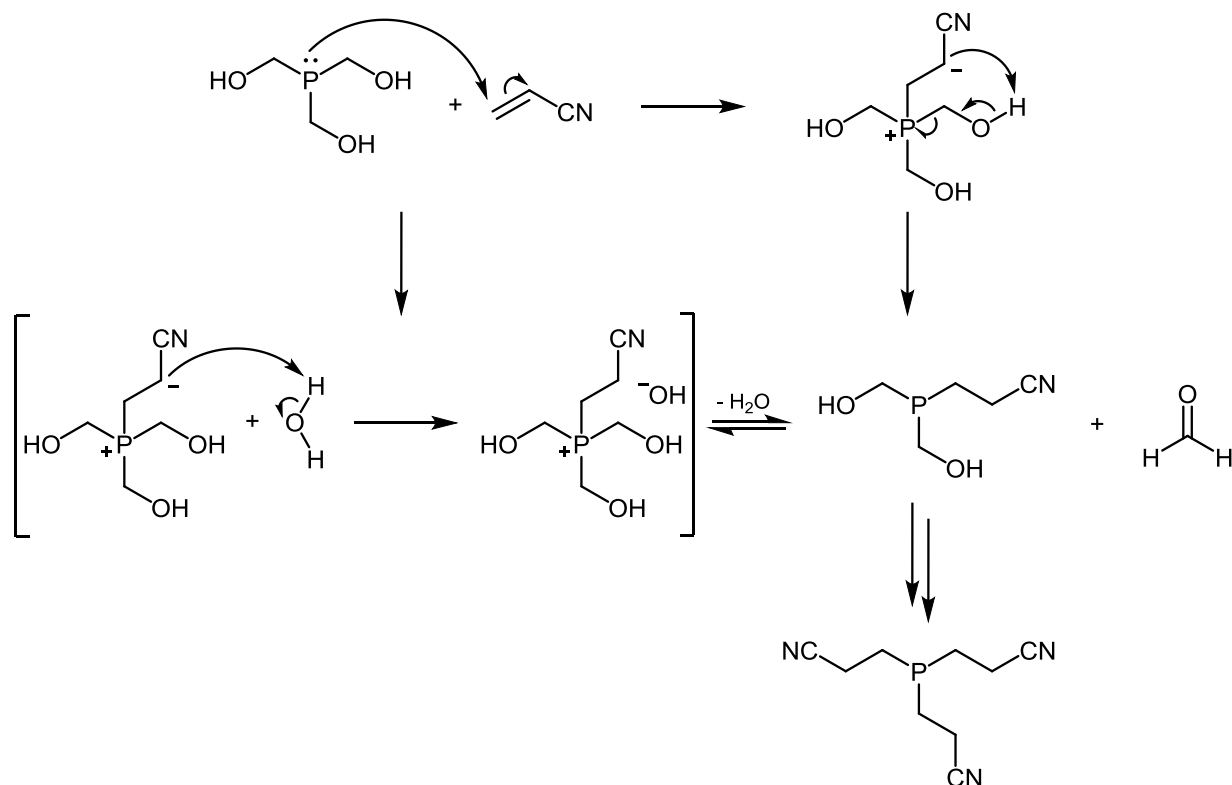


Figure 49 : Mécanisme réactionnel de la formation du dérivé d'acrylonitrile.

La réaction du THP avec la double liaison de l'acrylonitrile génère un carbanion assez basique pour permettre la propagation de la réaction soit par déprotonation intramoléculaire, soit par déprotonation d'une molécule d'eau formant un hydroxyde capable de déprotoner l'intermédiaire phosphonium, puis élimination d'une molécule de formaldéhyde formant la phosphine correspondante. Ce processus va se répéter jusqu'à l'élimination de tous les groupes hydroxyméthyls. Plusieurs expériences ont été réalisées en réduisant la quantité d'acrylonitrile engagée afin d'obtenir les dérivés mono- et disubstitués. Un mélange de 3 composés n'ayant pas pu

être isolés (certainement les dérivés mono-, di- et trisubstitués) peuvent être observé par ^{31}P -RMN dans la solution brute au tout début de la réaction, mais la tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[1]** est rapidement formée comme produit unique.

La tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[1]** est disponible commercialement sous forme de solide blanc. Elle est produite par tonnes chaque année, principalement pour l'industrie photographique^[142]. La présence des groupes cyano sur cette phosphine engendre certaines particularités par rapport à des trialkylphosphines comparables du point de vue stérique^[143]. La tris(2-cyanoéthyl)phosphine est par exemple rapportée comme étant stable à l'air contrairement à la tris(*n*-propyl)phosphine. Elle est solide à température ambiante avec un point de fusion à 96-98°C ($pF_{\text{tris}(n\text{-propyl})\text{phosphine}} = -83^\circ\text{C}$) et présente un pKa dans l'eau de 1.37 ($pK_{a\text{tris}(n\text{-propyl})\text{phosphine}} = 8.64$). Ces particularités proviennent donc principalement de l'électroattractivité des cyanoéthyls, mais la portée de leur influence est surprenante puisque les CN sont séparés de l'atome de phosphore par deux atomes de carbone saturés. En tant que ligand, la tris(2-cyanoéthyl)phosphine a un pouvoir accepteur π particulièrement élevé, provenant certainement de la combinaison singulière de plusieurs paramètres (encombrement stérique faible, basicité très basse, électroattractivité des groupes cyano) qui peuvent expliquer la capacité du phosphore à utiliser ses orbitales *d* pour se lier à des atomes métalliques à basse valence^[144]. Elle est d'ailleurs la seule phosphine connue à ce jour capable de réagir avec $\text{Ni}(\text{CO})_4$ pour former un cluster métallique. Ce cluster, $\text{Ni}_4(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3]_4$, est particulièrement symétrique et est l'un des trois seuls exemples de clusters connus contenant un arrangement tétraédrique régulier d'atomes métalliques.

La littérature contient plusieurs exemples de l'oxydation de la phosphine **[1]**. L'exemple le plus pertinent est l'étude publiée en 1959^[79] rapportant la synthèse de l'oxyde tris(2-cyanoéthyl)-phosphine **[2]** et du sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[3]**. L'oxyde **[2]** est obtenu par l'oxydation de la phosphine **[1]** par l'eau oxygénée en milieu acide et à 50°C pour obtenir un solide blanc ($pF = 172\text{-}173^\circ\text{C}$) et le sulfure **[3]** est obtenu par réaction de la phosphine **[1]** avec du soufre élémentaire dans du benzène à reflux pour obtenir, après recristallisation, 76% de solide blanc ($pF = 141\text{-}142^\circ\text{C}$). Il est intéressant de constater que ces oxydations permettent d'élever la température de fusion de la phosphine **[1]** de 70°C pour l'oxyde **[2]** et de 40°C pour le sulfure **[3]**.

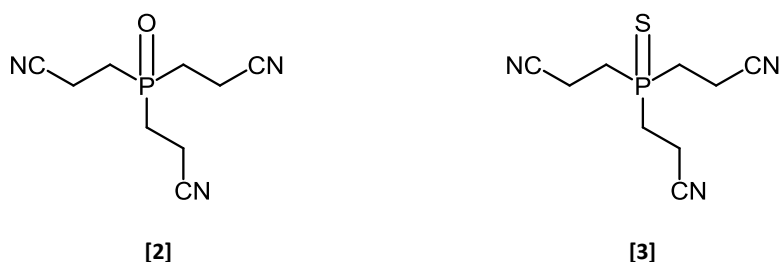


Figure 50 : Dérivés oxydés de la phosphine **[1]** : oxyde **[2]** et sulfure **[3]**.

Les essais d'oxydation de cette phosphine **[1]** ont été réalisés avec succès. En effet, l'ajout d'eau oxygénée 35% à une suspension de **[1]** dans l'eau (non-soluble, se dissout lentement sous l'effet de l'exothermie) mène à la précipitation de l'oxyde de phosphine **[2]**. Cette oxydation peut également être réalisée *in situ* par ajout d'eau oxygénée 35% directement dans la solution brute à la fin de la réaction entre le THP et l'acrylonitrile, ce qui peut être tout à fait intéressant dans le cadre d'une production industrielle. Le produit ainsi obtenu est une poudre fine blanche ($pF = 172\text{-}174^\circ\text{C}$), ne présentant pas d'odeur particulière. Les essais au laboratoire ont montré que la principale difficulté

lors de la mise en œuvre de cette réaction est la forte exothermie observée lors de l'ajout de l'eau oxygénée. Ainsi, lors des extrapolations effectuées dans le pilote industriel sur le site de Febex SA, l'exothermie a été modérée par un ajout très lent de l'eau oxygénée, ainsi que par le refroidissement du réacteur par un cryostat. Les rendements obtenus lors de ces essais se situent entre 60 et 70%.

La phosphine **[1]** pure peut également être oxydée en ajoutant du soufre élémentaire (1 équivalent) à une solution de **[1]** dans l'acétone pour obtenir la précipitation du sulfure de phosphine **[3]**. Le soufre n'est pas soluble dans ces conditions réactionnelles, cependant il disparaît rapidement ce qui témoigne d'une réaction rapide. Le sulfure **[3]** obtenu est légèrement soluble dans l'acétone ce qui signifie que lorsque la réaction est effectuée dans un milieu assez concentré, le composé précipite et peut être récupéré par filtration mais une partie du produit reste en solution. Ainsi, lorsque l'acétone est évaporé à sec, le composé **[3]** est obtenu pur et quantitativement sous forme de poudre fine blanche (pF = 140-142°C), ne présentant pas d'odeur désagréable. D'autres solvants ont été testés, cependant soit la réaction n'a pas lieu (eau), soit la qualité et le rendement du produit final sont altérés (éthanol, DMSO). Des essais pour obtenir **[3]** *in situ* par ajout du soufre directement dans la solution brute après la formation de la phosphine **[1]** ont été réalisés, cependant cette méthode n'est pas idéale de par la mauvaise solubilité de **[1]** et du soufre dans le milieu réactionnel. Des extrapolations ont été réalisées pour ce produit, par réaction entre la phosphine **[1]** et le soufre élémentaire dans l'acétone. Ainsi, 50 g de produit ont d'abord été synthétisés en un seul batch au laboratoire sans qu'aucun problème ne soit constaté si ce n'est une légère exothermie qui n'était pas observée à plus petite échelle. Puis, 2.4 kg ont été synthétisés en 4 batchs dans le pilote industriel sur le site de Febex SA, confirmant la facilité de mise en œuvre de cette réaction, malgré des rendements bas (50-60%) provenant de la solubilité du composé **[3]** dans l'acétone.

Dérivés d'acrylamides

Comme discuté précédemment, les produits de départ contenant une forte proportion d'azote ou de phosphore sont particulièrement intéressants pour le domaine d'application ciblé. Dans ce contexte, une recherche des oléfines activées commerciales, de petit poids moléculaire, contenant des atomes d'azotes et bon marché a été effectuée. Cependant, peu d'oléfines commerciales répondent à ces critères. L'acrylamide (Fig. 51) est l'un des produits de départ intéressant dans ce contexte et sa réactivité en présence de THP a déjà fait l'objet d'études. En effet, en 1960, Hoechst brevète un procédé de production de composés phosphorés dans lequel est décrite cette réaction^[96]. Un équivalent d'acrylamide est ajouté lentement à une solution de THP pur dissout dans de l'acide acétique glacial. Le produit obtenu semble être une huile, cependant aucune information précise n'est donnée quant à la structure de ce composé. En 1966, Vullo publie une étude sur les réactions du THPC, dans laquelle un essai de réaction entre le THPC et l'acrylamide (1 à 3 équivalents) est relaté^[82]. Cette réaction ne marche que si la solution alcoolique de THPC est neutralisée avec une base (formation de THP) avant d'ajouter l'acrylamide. Le produit obtenu est un solide blanc collant, mais là encore, aucune analyse de sa structure n'est formulée.

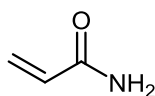


Figure 51 : Structure de l'acrylamide.

La réaction entre l'acrylamide et la solution brute de THP a donc été testée dans l'éthanol. Lorsque 3 équivalents d'acrylamide sont ajoutés en une fois à une solution de 10 g de THP brut dans 50 ml d'éthanol, le déplacement chimique en ^{31}P -RMN (D_2O) se déplace de -26 ppm (THP) à 3 pics entre 37 et 38.5 ppm. La position de ces pics indique clairement que la phosphine trisubstituée attendue n'est pas obtenue. Les déplacements chimiques suggèrent que les composés obtenus sont des phosphoniums, malheureusement ces derniers n'ont pas pu être séparés et purifiés efficacement, ce qui a empêché l'attribution des structures exactes de chaque pic et du degré de substitution des composés. Cependant, le spectre ^1H -RMN (D_2O) ne présente pas de pics au-dessus de 5 ppm ce qui semble indiquer que, d'une part l'acrylamide de départ a complètement réagit et, d'autre part la réaction est favorisée sur la double liaison de l'acrylamide et non sur la partie amide, moins réactive.

La même réaction a été menée en milieu acide avec 1 équivalent d'acrylamide et a permis d'obtenir un pic fortement majoritaire en ^{31}P -RMN (D_2O) à 28 ppm (62%), 2 pics à 25 et 31 ppm (26%) et 12% de THPO. Là encore le spectre ^1H -RMN (D_2O) ne présente pas de pics au-dessus de 5 ppm. De plus, on aperçoit clairement les 2 CH_2 venant de l'acrylamide de départ à 2.5 et 2.7 ppm et les CH_2 des méthylols du THP à 4.5 ppm. Ceci suggère donc que le phosphonium monosubstitué a bien été obtenu, cependant les intégrales indiquent que la proportion entre les CH_2 à 2.5 ppm (2H, intégrale=2.0) et 2.7 ppm (2H, intégrale=1.9) ne correspondent pas avec les CH_2 des méthylols (6H, intégrale=3.3). Les tentatives de purification ont permis d'isoler le pic majoritaire en ^{31}P -RMN (D_2O) par extraction $\text{H}_2\text{O}/\text{BuOH}$, cependant le spectre ^1H -RMN (D_2O) suggère que le produit n'est pas totalement propre. De plus, l'aspect huileuse du produit obtenu n'étant pas adapté à l'application en tant que retardant de flamme, il a été décidé de ne pas approfondir cette réaction mais de trouver un acrylamide de départ moins polaire afin d'augmenter les chances d'obtenir un solide.

Ainsi, le *N-tert*-butylacrylamide (Fig. 52) correspond bien aux critères de sélection des réactifs de départ et pourrait permettre d'obtenir un produit moins polaire qui serait probablement sous forme solide. La réaction entre le THP et le *N-tert*-butylacrylamide n'est pas référencée dans la littérature, cependant les conditions utilisées précédemment ont servi de point de départ pour développer la réaction.

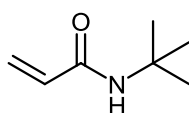
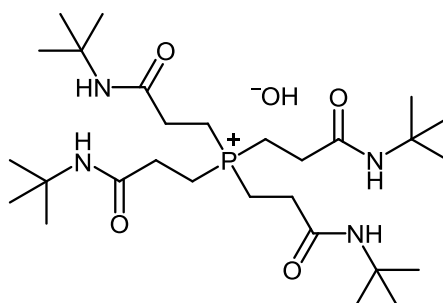


Figure 52 : Structure du *N-tert*-butylacrylamide.

La réaction entre le THP et 3 équivalents de *N-tert*-butylacrylamide a donc d'abord été testée dans l'éthanol. Après 1 nuit de réaction à température ambiante, le pH est passé de 5.1 à 11.6 et le spectre ^{31}P -RMN (D_2O) indique que la réaction n'est pas complète. Cependant, un seul produit se forme à 36.7 ppm. Selon ce déplacement chimique, le produit formé n'est pas la phosphine trisubstituée attendue, mais est probablement sous forme phosphonium. La réaction est relativement lente, car elle est complète seulement après une vingtaine d'heures à température ambiante. Le produit peut être séparé du THPO et des autres impuretés se trouvant en quantité moindre dans la solution brute par extraction $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOEt}$. Dans la phase organique, 13% du *N-tert*-butylacrylamide de départ n'ayant pas réagi est isolé. La phase aqueuse, après concentration à l'évaporateur rotatif, est laissée à température ambiante pendant une nuit afin de recristalliser. Les cristaux blancs obtenus, après lavage avec l'AcOEt, permettent d'obtenir un spectre phosphore

parfaitement pur. Des analyses plus approfondies montrent que le solide blanc est bien composé d'un seul produit, l'hydroxyde de tétrakis(3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)phosphonium [4]. La structure exacte, déterminée par RMN et MS, se présente effectivement sous forme de phosphonium dont le centre phosphoré est substitué 4 fois (Fig. 53) et le contre-ion est un hydroxyde.



[4]

Figure 53 : Structure de l'hydroxyde de tétrakis(3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)phosphonium [4].

La proportion de THPO non réactif présent dans la solution brute de THP de départ n'est pas suffisante pour expliquer pourquoi une partie du réactif de départ n'a pas réagi. En effet, il faut théoriquement 4 équivalents d'acrylamide pour former le composé [4] alors que seulement 3 équivalents sont présents dans la réaction (rendement final : 67.0%). Il est donc logique d'essayer de former le même produit avec 4 équivalents d'acrylamide au départ afin de voir si le rendement augmente. La réaction a donc été testée avec 1 équivalent de plus d'acrylamide, c'est-à-dire 4 équivalents d'acrylamide pour 1 équivalent de THP précisément (THP titré). Étonnement, très peu de produit se forme dans ces conditions, puisque le spectre ^1H -RMN indique qu'il reste environ 6-7 fois plus d'acrylamide de départ que de phosphonium tétrasubstitué formé dans la solution brute, et ceci même après plusieurs jours de réaction et après chauffage de la solution à 60°C. Le pH joue probablement un rôle dans ce résultat. Dès lors, il était intéressant d'approfondir quelque peu cette réaction afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu.

Ainsi, une étude comparative a été menée afin de percevoir quels paramètres entrent en jeu dans la formation du composé [4]. La réaction entre le THP et le *N-tert*-butylacrylamide a été effectuée en parallèle avec 3 équivalents d'amide (Schéma 3) et 4 équivalents d'amide (Schéma 4) selon le même mode opératoire : le *N-tert*-butylacrylamide est dissout dans de l'éthanol (10 ml/g), la solution est chauffée à 50°C, puis le THP est ajouté en une fois. Les deux réactions sont suivies par ^{31}P -RMN avec relevé de pH avant chaque analyse.

Il est intéressant de constater que lorsque 3 équivalents sont utilisés (Schéma 3), la courbe de pH augmente significativement (augmentation de 6 unités de pH en moins de 180 minutes), puis redescend lentement. Lors de cette augmentation de pH, les espèces principalement formées sont le THPO et des phosphines. Dès que le pH redescend après environ 180 minutes, ce sont des phosphoniums et des oxydes de phosphines qui se forment majoritairement. Une RMN de la solution brute effectuée après 4 jours de réaction montre que la proportion des espèces formées s'est stabilisée (50.0% de THPO, 41.4% de phosphoniums, 8.6% d'oxydes et 0% de phosphines) alors que le pH est redescendu à 6.7. Comme discuté précédemment, le phosphonium majoritairement formé ici est le tétrakis(3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)phosphonium [4] qui correspond à 84% des phosphoniums présents après 4 jours de réaction.

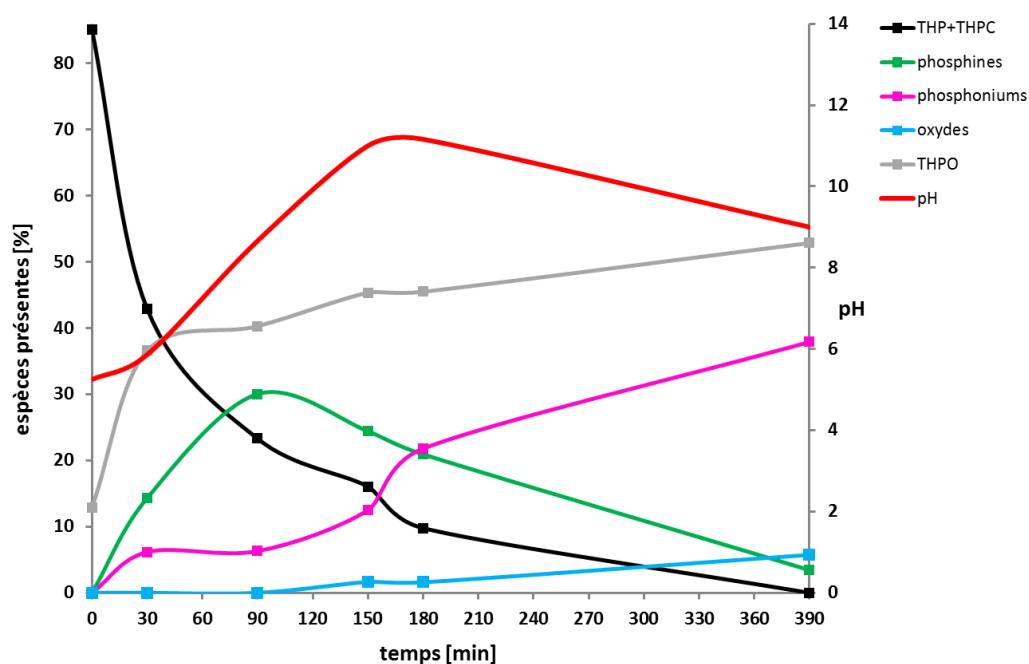


Schéma 3 : Suivi de réaction entre le THP et 3 équivalents de N-*tert*-butylacrylamide dans l'éthanol à 50°C.

Lorsque 4 équivalents sont mis en jeu dans cette réaction (Schéma 4), le pH présente un accroissement nettement moins important (environ 2 unités de pH en 90 minutes), puis il redescend pour se stabiliser vers 5. Il est intéressant de noter que le pH ne dépasse jamais 7 lors de cet essai. La quasi-totalité de la réaction se joue dans les 60 à 90 premières minutes, c'est-à-dire pendant la montée du pH. En effet, c'est dans cet intervalle que le THP réagit complètement pour former du THPO en quantité conséquente, ainsi que des phosphoniums et des oxydes. La réaction est donc rapide, mais ces conditions réactionnelles favorisent l'oxydation du THP en THPO et ne permettent pas d'obtenir un dérivé amide intéressant (formation de 2 oxydes et 2 phosphoniums, dont le composé **[4]** représente seulement 1/3 des phosphoniums formés).

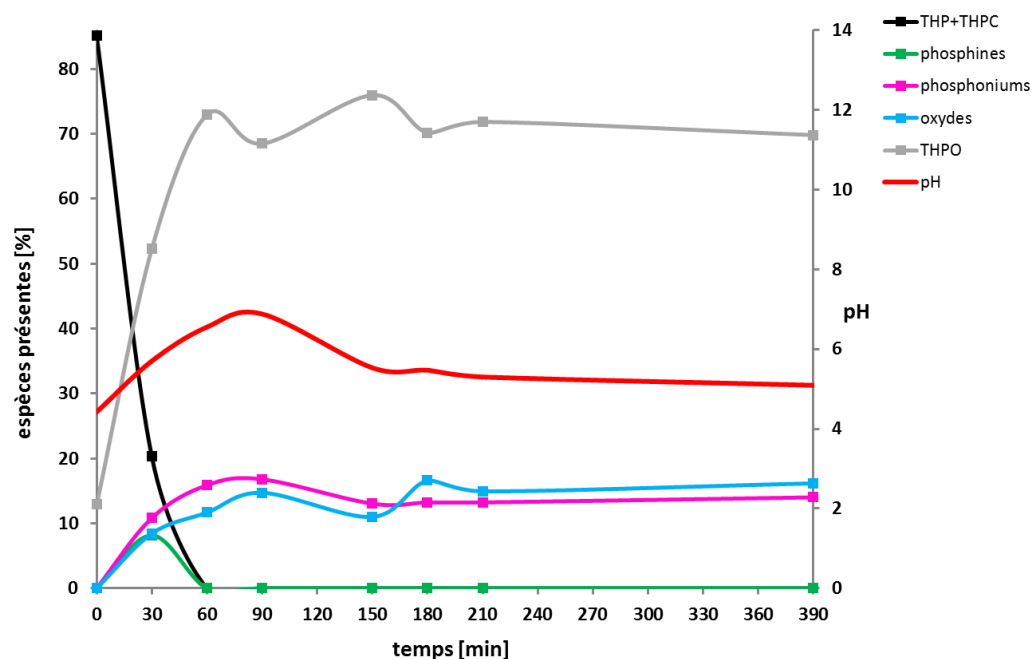


Schéma 4 : Suivi de réaction entre le THP et 4 équivalents de N-*tert*-butylacrylamide dans l'éthanol à 50°C.

Suite à ces résultats, il semblait pertinent de s'interroger sur les résultats obtenus lorsque le THP réagit avec 1 seul équivalent de N-tert-butylacrylamide dans les mêmes conditions (Schéma 5). Lors de cet essai, la montée de pH se fait lentement (augmentation de 3.5 unités de pH en plus de 120 minutes). Les espèces obtenues sont en majorité des phosphines (3 pics dans la région phosphine en ^{31}P -RMN). Les phosphoniums et les oxydes obtenus sont également des mélanges de plusieurs espèces (2 pics dans la région phosphonium et 2 pics dans la région oxyde). La proportion de THPO augmente considérablement lors des 20 premières minutes, puis sa formation est stabilisée. Le THP est également consommé rapidement dans le premier quart d'heure de réaction, puis sa consommation ralentit. Une analyse est effectuée après 3 jours de réaction, mais les proportions de chaque espèce restent stables et les derniers 20% de THP ne sont toujours pas consommés.

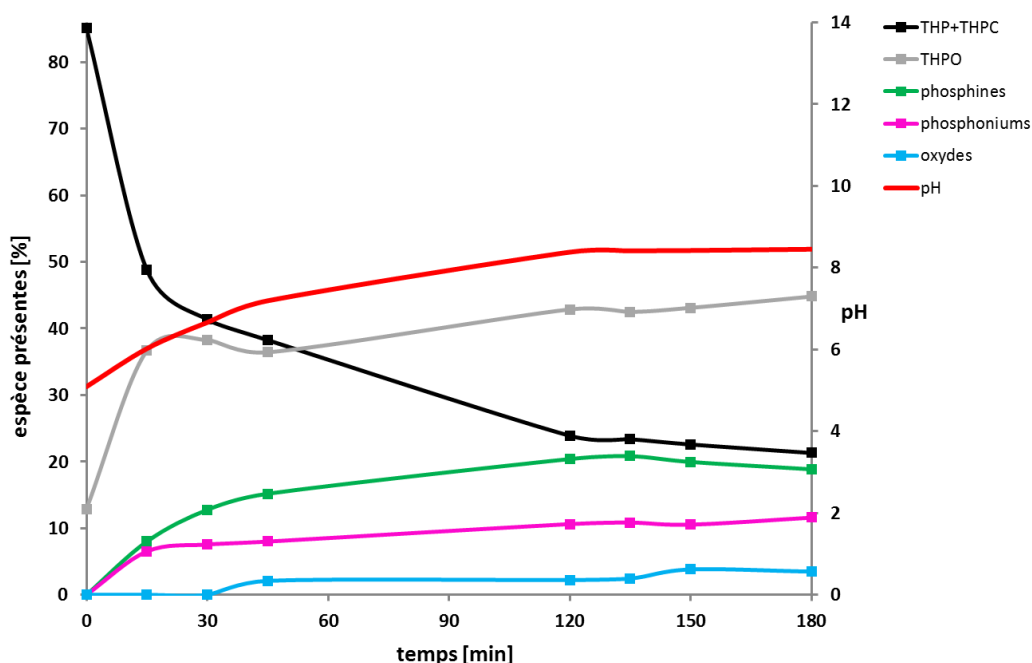


Schéma 5 : Suivi de réaction entre le THP et 1 équivalent de N-tert-butylacrylamide dans l'éthanol à 50°C.

Les 3 expériences sont parfaitement reproductibles. La comparaison des 3 essais mène aux constations suivantes :

- *Après 30 minutes de réaction*, les essais avec 1 équivalent (Schéma 5) et avec 3 équivalents (Schéma 3) produisent les mêmes proportions d'espèces : 50% du THP de départ ont déjà réagi pour former environ 13% de phosphines, 7% de phosphoniums, mais aucuns oxydes. Dans les deux cas, 25% de THPO en plus se sont formés dans cet intervalle de temps. Cependant, l'augmentation de pH est légèrement différente : +1.6 unité de pH (5.1 à 6.7) pour l'essai avec 1 équivalent (Schéma 4) mais seulement +0.6 unité de pH (5.3 à 5.9) pour l'essai avec 3 équivalents. Pour l'essai avec 4 équivalents, les choses sont différentes : 76% du THP de départ a réagi après 30 minutes, ce qui paraît raisonnable puisqu'une quantité plus grande d'acrylamide est à disposition. Les espèces formées sont présentes en quantités approximativement égales (8.2% phosphines, 10.8% phosphoniums et 8.4% d'oxydes), cependant 40% de THPO en plus se sont déjà formés. L'augmentation de pH pour cet essai est de +1.3 unité de pH (4.4 à 5.7).

- *Après 1 heure de réaction*, le pH se trouve entre 6 et 8 pour les 3 essais. La consommation de THP a nettement ralenti pour l'essai avec 1 équivalent (environ 59% du THP de départ consommé), alors que la totalité du THP de départ a déjà réagi pour l'essai avec 4 équivalents. La formation de THPO s'est stabilisée pour les essais avec 1 équivalent et 3 équivalents, alors qu'elle a encore augmenté de 20% pour l'essai avec 4 équivalents. L'essai avec 1 équivalent a peu évolué entre 30 minutes et 1 heure de réaction. Un petit pourcentage d'oxydes s'est formé, mais la proportion de phosphines et de phosphoniums est restée constante. L'essai avec 3 équivalents ne présente pas de formation d'oxydes, la proportion de phosphoniums est restée constante, alors qu'environ 15% de phosphines en plus se sont formées en 30 minutes. Pour l'essai avec 4 équivalents, les phosphoniums et les oxydes ont continué de se former en petites quantités, alors que plus aucune phosphine n'est présente. Pour cet essai, la réaction peut être considérée comme terminée après 1 heure puisque la totalité du THP est consommée et que l'évolution des espèces est stabilisée.
- *Après 3 heures de réaction*, l'essai comprenant 1 équivalent d'acrylamide présente une consommation de THP d'environ 15% en plus durant les 2 dernières heures. Ce THP est principalement transformé en THPO et en phosphines, les autres espèces ne présentant pas d'augmentation dans les proportions. Le pH s'est stabilisé à son maximum, vers 8.4. Cette réaction ne montre que peu d'évolution à partir de 120 minutes déjà, malgré une quantité de THP réactif restant en solution. L'essai avec 3 équivalents atteint également son pH maximum (11.2) après 150-180 minutes. Le THP a été consommé de façon constante pendant les 2 dernières heures de réaction (20% de THP consommés en 2 heures), alors que peu de THPO s'est formé pendant cette intervalle de temps (7%). Il est intéressant de constater que les 90 premières minutes (jusqu'à pH 8.7), les espèces majoritairement formées sont un mélange de phosphines, puis à partir de 90 minutes le composé **[4]** est formé comme unique phosphonium. La suite de cette réaction présente une diminution de pH, la diminution des phosphines formées et l'augmentation des autres espèces formées (THPO, phosphoniums et oxydes). Il faut plus de 5 h pour que le THP soit totalement consommé.

Il semble difficile de tirer des conclusions précises de cette étude comparative, cependant il est clairement démontré que le pH joue un rôle majeur dans ce type de réactions. En effet, lors des expériences avec 1 et 3 équivalents, le pH de départ est plus haut que lorsque plus de 3 équivalents d'acrylamide sont engagés. Dans ces conditions, ce sont les phosphines qui se forment majoritairement, alors que lorsque le pH de départ est plus acide, ce sont des phosphoniums qui se forment, ainsi qu'une grande proportion de THPO. Lorsque beaucoup de réactif est disponible (4 équivalents), la réaction d'addition de Michael génère plus d'hydroxydes. Ces derniers sont disponibles pour deux types de mécanismes en compétition : l'élimination du formaldéhyde pour obtenir les phosphines correspondantes, ou l'oxydation des centres phosphorés. Ainsi, l'oxydation du THP en THPO, particulièrement rapide, est probablement gênante puisqu'elle consomme les hydroxydes utiles pour l'élimination du formaldéhyde permettant d'accéder aux phosphines.

Ainsi, ces réactions sont caractérisées par des équilibres subtils entre les différentes espèces, présentées dans la Figure 54. Ces équilibres semblent pouvoir être dirigés volontairement vers une espèce ou l'autre en variant légèrement le pH. Un essai est donc réalisé en ajoutant le THP à une

solution éthanolique contenant 1 équivalent de *N-tert*-butylacrylamide préalablement acidifié par 1.5 équivalent d'acide chlorhydrique, permettant d'activer l'amide et ainsi obtenir un produit majoritaire à 27.8 ppm (D_2O). Lorsque l'acide utilisé est dilué (2M), une grande quantité de THPO est formé (49% produit, 37% THPO, 12% THPC) alors que lorsque l'acide utilisé est concentré (10M) la réaction est relativement propre (75% produit, 16% THPO, 4% THPC).

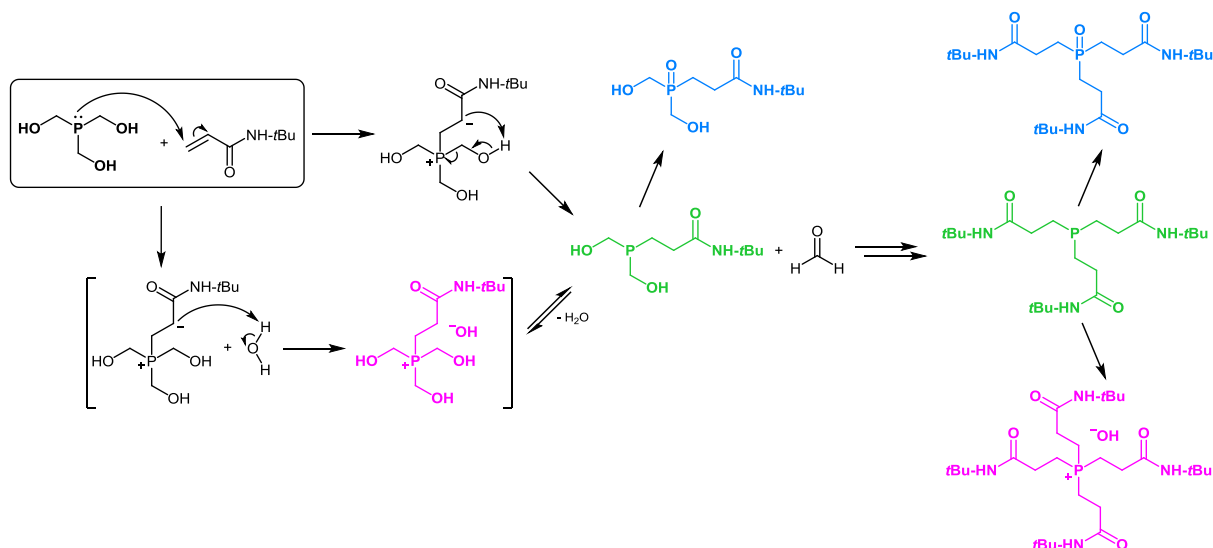


Figure 54 : Formation des différentes espèces lors de la réaction entre le THP et le *N-tert*-butylacrylamide.

Ainsi, des essais avec différents acides ont été réalisés et ont permis de démontrer que plus l'acide est fort et concentré, plus le pic ^{31}P -RMN à 27.8 ppm (D_2O) est majoritaire. En effet, les réactions effectuées avec l'acide chlorhydrique concentré, l'acide sulfurique concentré, l'acide méthanesulfonique et l'acide toluènesulfonique ont permis d'obtenir plus de 70% du produit recherché (^{31}P -RMN, solution brute), alors qu'avec l'acide acétique glacial et l'acide phosphorique 85% les réactions sont particulièrement lentes (même à 60°C) et forment une quantité élevée de THPO et de sous-produits phosphorés.

Les produits obtenus lorsque l'amide est activé par l'acide chlorhydrique et l'acide méthanesulfonique ont été isolés par extraction $H_2O/BuOH$ et leur structure a été déterminée. Les deux produits ont pu être obtenus purs sous forme de solides blancs et correspondent à des phosphoniums monosubstitués dont le contre-ion est l'anion provenant de l'acide. Ainsi, la structure du composé formé avec l'acide chlorhydrique correspond au phosphonium monosubstitué **[5]** comportant un contre-ion chlorure, et celui du composé formé avec l'acide méthanesulfonique correspond au phosphonium **[6]** comportant un contre-ion méthanesulfonate.

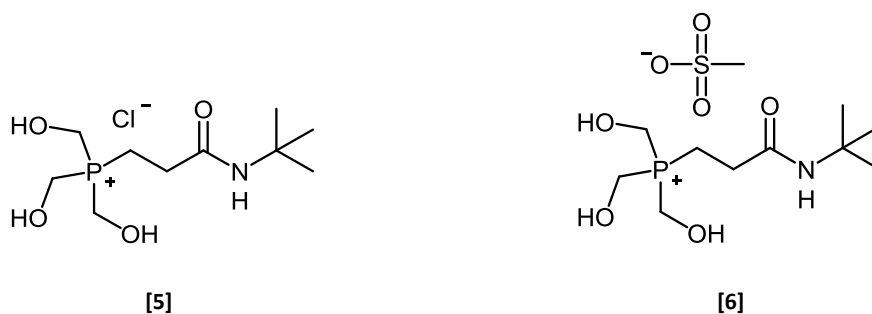


Figure 55 : Structures du chlorure de (3-(tert-butyl)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)phosphonium **[5]** et du méthanesulfonate de (3-(tert-butyl)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)phosphonium **[6]**.

Des essais d'oxydation des dérivés d'acrylamides ont été effectués en solution aqueuse avec de l'eau oxygénée. Il est intéressant de constater que ni le phosphonium tétrasubstitué **[4]**, ni le phosphonium monosubstitué **[5]** ne s'oxydent dans ces conditions, même en chauffant à 60°C. Cependant, seul le phosphonium monosubstitué **[5]** a pu être oxydé en conditions basiques (pH = 12), à température ambiante, en oxyde de phosphine **[7]**. Ceci s'explique certainement par les groupements hydroxyméthyls pouvant être facilement éliminés dans le phosphonium monosubstitué **[5]** alors qu'ils ne sont pas présents dans le phosphonium tétrasubstitué **[4]**.

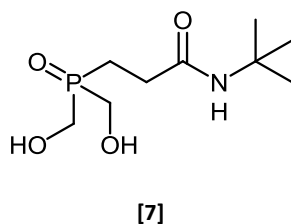


Figure 56 : Structure de l'oxyde de N-(tert-butyl)-3-propylamide)-3-bis(hydroxyméthyl)phosphine **[7]**.

Comme discuté précédemment, l'oxydation de la phosphine engendre certaines modifications sur les propriétés de la molécule. En effet, la température de fusion du phosphonium **[5]** (84-86°C) est significativement augmentée par l'oxydation, puisque le point de fusion de l'oxyde de phosphine **[7]** est mesuré à 166-168°C. De plus, la symétrie de la molécule est légèrement modifiée par l'oxydation, ce qui a un impact sur la topicité des protons (CH₂) des hydroxyméthyls. Effectivement, les protons (CH₂) des hydroxyméthyls sur le phosphonium **[5]** sont homotopes, ce qui se traduit par un doublet en ¹H-RMN, alors que les protons (CH₂) des hydroxyméthyls sur l'oxyde de phosphine **[7]** sont diastéréotopes et s'expriment en ¹H-RMN par un doublet de quadruplet.

Dérivés d'acide acrylique

L'acide acrylique (Fig. 57) fait partie des oléfines activées commerciales à bas poids moléculaire. Certes, il ne contient pas de phosphore ou d'azote permettant d'enrichir le THP en atomes apportant de l'efficacité dans l'application visée, mais il pourrait permettre de transformer le THP en composés acides pouvant être ensuite précipités sous forme de sels métalliques, dont l'utilisation en tant que RF est également très attractive.

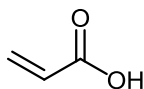


Figure 57 : Structure de l'acide acrylique.

De plus, il présente l'avantage d'être manifestement réactif avec le THP, puisque cette réaction a déjà fait l'objet d'études dans le passé. En effet, Hoechst a breveté en 1958^[78] une méthode permettant de faire réagir le THP pur avec l'acide acrylique. L'étude décrit deux méthodes : la première fait réagir le THP pur avec 1.3 équivalent d'acide acrylique, sans solvant, à température ambiante pendant 30 minutes. Une exothermie est observée, puis le produit est recristallisé dans l'éthanol pour donner des cristaux transparents solubles dans l'eau (pF = 147-148°C). La deuxième méthode fait réagir le THP pur en solution dans l'éthanol avec 1.4 équivalent d'acide acrylique. Une légère exothermie est également observée, mais le produit recristallise directement lorsque le mélange réactionnel refroidit après 30 minutes. Les cristaux obtenus ont un point de fusion comparable à ceux du premier exemple. Cette étude affirme que le composé obtenu est une bétaine, c'est-à-dire le phosphonium quaternaire monosubstitué **[8]** sous forme de zwitterion, cependant aucunes données analytiques ne sont proposées.

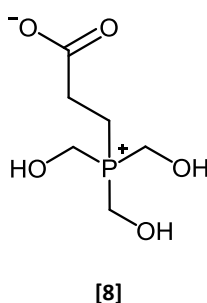
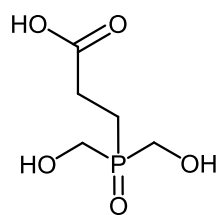


Figure 58 : Structure du propanoate de 3-(tris(hydroxyméthyl)phosphonium) **[8]**.

En 1966, une publication de Vullo^[82] décrit la réaction entre le THP, généré *in situ* à partir de THPC, avec 1 équivalent d'acide acrylique dans l'éthanol pendant 2h. La bétaine précipite également dans le milieu réactionnel, permettant d'obtenir un solide blanc avec 78% de rendement (calculé sur la quantité de THPC engagé). Le point de fusion obtenu est 145-148°C et l'auteur propose une analyse élémentaire qui correspond à la structure du phosphonium **[8]**.

Ce phosphonium est donc particulièrement intéressant puisqu'il ne contient pas de contre-ion, que sa synthèse est aisée et que sa purification est simple. Par analogie avec les résultats précédents permettant d'obtenir le phosphonium monosubstitué, il semble que l'acidité du réactif de départ soit ici suffisante pour permettre la formation du phosphonium. La réaction est donc testée avec la solution brute de THP, qui est d'abord diluée dans de l'éthanol avant d'ajouter 1 équivalent d'acide acrylique goutte-à-goutte, ce qui provoque une légère exothermie. Le solide blanc formé est simplement filtré et lavé à l'éthanol sans autre purification. Il est obtenu pur (pF = 146-148°C) avec 92.3% de rendement lorsque la synthèse est effectuée en petite quantité (environ 10 g d'acide acrylique de départ). Une extrapolation de cette réaction a été effectuée dans le pilote industriel sur le site de Febex SA et a permis d'obtenir sans problème majeur des batchs d'environ 600 g de phosphonium **[8]** pur. L'exothermie a pu être maîtrisée facilement à l'aide d'un cryostat, cependant les rendements de ces essais se situent entre 75 et 85%.

L'oxydation de ce phosphonium a également été réalisée avec succès, par ajout d'eau oxygénée en solution aqueuse à température ambiante. Après l'évaporation de l'eau et un lavage à l'éthanol, un solide blanc pur est obtenu avec 77.3% de rendement, correspondant à l'oxyde de phosphine **[9]**.



[9]

Figure 59 : Structure de l'acide 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoïque [9].

Le pKa de l'acide obtenu a été déterminé par titration acidimétrique à 3.9, et son point de fusion se situe vers 128-130°C ce qui est relativement bas comparé au produit non-oxydé et aux oxydes obtenus précédemment. De même que pour le dérivé oxydé de *N-tert*-butylacrylamide [7], l'oxydation de la bétaine [8] provoque une modification de la topicité des protons (CH₂) des hydroxyméthyls. Le doublet présent en ¹H-RMN pour les CH₂ de la bétaine [8] est transformé en doublet de quadruplet pour l'oxyde de phosphine [9], ce qui suppose que les protons homotopes sont devenus diastéréotopes.

Les tentatives afin d'obtenir des composés multi-substitués par réaction entre le THP et l'acide acrylique ont toutes échouées. En effet, lorsque plusieurs équivalents d'acide acrylique sont engagés dans la réaction, seul le zwitterion [8] est obtenu. La raison de cet échec doit certainement provenir de la structure même de l'intermédiaire obtenu. En effet, lorsque le THP réagit avec la double liaison de l'acide acrylique, le carbanion généré va se stabiliser par déprotonation intramoléculaire de la partie acide, ne permettant pas l'élimination du formaldéhyde. Cependant, lorsque le zwitterion [8] pur est isolé et qu'il est remis en solution aqueuse afin de réagir avec 2 équivalents d'acide acrylique à 60°C, 3 pics sont obtenus en ³¹P-RMN après 1 nuit (27.2 ppm, 29.4 ppm et 31.8 ppm) ce qui pourrait supposer que les composés di- et trisubstitués se forment bien. Malheureusement, après 6 jours de réaction, il reste 2/3 de produit à 29.4 ppm (disubstitué ?) et 1/3 à 31.8 ppm (trisubstitué ?), puis après 12 jours de réaction, il reste encore 1/3 de produit à 29.4 ppm et 2/3 à 31.8 ppm, ce qui démontre que la réaction est très lente. Cependant, une autre voie de synthèse permettant d'obtenir une phosphine trisubstituée comportant trois sites acides a été explorée et sera discutée ultérieurement^[145].

Des essais afin d'obtenir des composés mixtes ont également été explorés par réaction entre le phosphonium [8] et l'acrylonitrile. Lorsque 1 équivalent de phosphonium [8] et 1 équivalent d'acrylonitrile sont mélangés en solution aqueuse, aucune réaction ne se produit, même en chauffant. Lorsque la solution aqueuse de phosphonium est légèrement basifiée (pH=8) ou tamponnée à pH=6.5 avant l'ajout de l'acrylonitrile, un mélange de 5 produits est obtenu (³¹P-RMN : 5 pics entre 27.8 ppm et 35.8 ppm). Ces produits n'ont pas pu être séparés de par leurs solubilités proches. Lorsque la même réaction est testée entre 1 équivalent de phosphonium [8] en solution aqueuse et 3 équivalents d'acrylonitrile, aucun produit ne se forme, même en chauffant. Si le pH de cette réaction est monté à 7.5, 4 pics se forment. Un pic correspond au produit de départ (pic ayant le déplacement chimique le plus petit), les 3 autres pics correspondent certainement à la substitution d'un, deux et trois hydroxyméthyls. Malheureusement, ces différents composés n'ont pas pu être séparés.

1.4.2.3 Condensations de Mannich

Un autre procédé permettant d'obtenir facilement des composés contenant des combinaisons phosphore-azote est de faire réagir le THP par condensation de Mannich avec des ions iminiums préalablement formés par réaction entre un composé azoté et du formaldéhyde. Il est utile de rappeler ici que du formaldéhyde libre est présent à raison de moins de 1% dans la solution brute de THP fournie par Febex SA. Il sera dès lors intéressant de définir expérimentalement si ce taux est suffisant pour former les ions iminiums ou si du formaldéhyde doit être ajouté au milieu réactionnel. Le doublet libre du phosphore sur le THP est théoriquement assez nucléophile pour attaquer le carbone de l'iminium et former des liaisons P-CH₂-N très stables. Le phosphonium monosubstitué ainsi obtenu peut ensuite être converti en phosphine par élimination d'une molécule de formaldéhyde en milieu alcalin. Ce processus peut se répéter trois fois successivement si 3 équivalents d'amines sont engagés dans la réaction, le formaldéhyde étant lui toujours disponible suite à son élimination préalable.

Dérivés d'aniline

Il est observé depuis longtemps que, lors des réactions avec le THP, les amines secondaires donnent généralement des produits monomériques bien définis, alors que les amines primaires donnent des produits polymériques linéaires ou ramifiés. Ainsi, le groupe de recherche du Prof. J.-F. Carpentier à l'Université de Rennes 1, dans le cadre d'une collaboration avec Febex SA/Arkema sur le développement de nouveaux ligands organophosphiniques, a entrepris entre autres une étude sur la réactivité du THP avec différents composés diamines. Un de ces composés, étudié en parallèle dans le cadre de ce projet de thèse, est un dérivé de l'aniline. L'idée première était de faire réagir deux équivalents d'aniline avec un équivalent de paraformaldéhyde afin d'obtenir un composé diamine (Figure 60) dont les deux amines secondaires pourraient réagir avec le THP par condensation de Mannich.

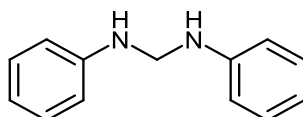


Figure 60 : Structure du composé diamine attendu lors de la réaction entre deux équivalents d'aniline et un équivalent de paraformaldéhyde.

Les premiers essais, réalisés dans le toluène à reflux, sont très prometteurs. Une partie de l'aniline de départ ne réagit cependant pas, et le point de fusion du produit obtenu est nettement supérieur aux 65°C attendus pour le composé diamine. En approfondissant cette réaction dans les mêmes conditions, le groupe du Prof. Carpentier a montré que le produit obtenu n'est pas une diamine, mais la triazine **[10]** (Fig. 61), ce qui explique la portion d'aniline ne réagissant pas.

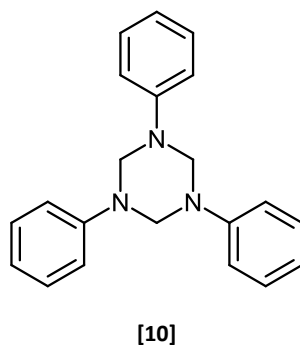


Figure 61 : Structure du composé triazine **[10]** obtenu lors de la réaction entre deux équivalents d'aniline et un équivalent de paraformaldéhyde.

Lorsque la réaction est effectuée avec un seul équivalent d'aniline, la triazine peut être obtenue pure en évaporant le toluène après 16h de réaction et en lavant le solide blanc obtenu avec de l'éther de pétrole. Le rendement de cette réaction se situe au-delà de 60%, même à une échelle de plus de 200 g de produit. Le point de fusion de la triazine obtenue (146-148°C) est proche du point de fusion théorique (140-142°C). La stabilité de ce composé semble être limitée dans le temps. En effet, après quelques semaines, la coloration du composé passe du blanc au brun-jaune, même lorsque le composé est stocké sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière.

La triazine **[10]** est également susceptible de réagir avec le THP, cependant la solubilité des deux produits est totalement différente. Ainsi, lorsque la réaction entre le THP et 1 équivalent de triazine **[10]** est effectuée dans un mélange dichlorométhane/méthanol 3:2, le mélange réactionnel est parfaitement homogène et la réaction à température ambiante permet d'obtenir la phosphine désirée **[11]** (Fig. 62) avec plus de 70% de rendement.

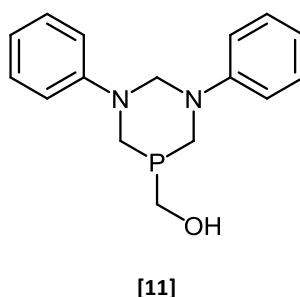


Figure 62 : Structure de la phosphine **[11]** obtenue lors de la réaction entre le THP et la triazine **[10]**.

Cette phosphine semble également se dégrader rapidement, ce qui se manifeste par une coloration brune-jaune. De plus, elle paraît particulièrement sensible à l'oxydation, ce qui encourage à l'oxyder volontairement pour la stabiliser. Ainsi, l'oxyde de phosphine **[12]** peut être obtenu par oxydation de la phosphine **[11]** par l'eau oxygénée en milieu aqueux à température ambiante, donnant un solide blanc. Le sulfure de phosphine **[13]** est accessible par réaction du soufre élémentaire avec une suspension de la phosphine **[11]** dans du méthanol ou de l'acétone à température ambiante. Le produit obtenu dans le méthanol est de meilleure qualité que celui obtenu dans l'acétone, cependant les deux solides blancs présentent une odeur désagréable.

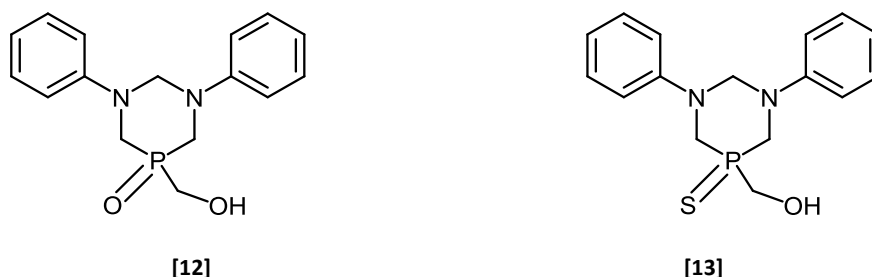


Figure 63 : Structure de l'oxyde **[12]** et du sulfure **[13]** du dérivé d'aniline.

Ces composés présentent une stéréochimie tout à fait intéressante de par la présence du cycle diazaphosphorinane^[146]. En effet, le spectre ¹H-RMN présentent les signaux de deux conformères : un conformère avec les 2 phényles en position cis et son diastéréoisomère avec les 2 phényles en position trans. Le conformère présentant les 2 phényles en position axiale n'est pas observé, certainement à cause de la répulsion 1,3-diaxial.

D'autres condensations de Mannich avec le THP ont été testées^[147]. Ces essais ont montré un grand potentiel, cependant leurs purifications se sont avérées particulièrement délicates.

1.4.2.4 Synthèse à partir de dérivés du THP

Lors des essais de réaction entre le THP et l'acide acrylique, toutes les tentatives afin d'obtenir des composés multi-substitués ont échouées. Cependant, une voie de synthèse différente a permis d'obtenir le phosphonium trisubstitué **[14]** comportant trois sites acides (Fig. 64). Ce composé a été obtenu par hydrolyse par l'acide chlorhydrique concentré d'une suspension de tris(2-cyanoéthyl)-phosphine **[1]** dans l'eau. Cette réaction a été décrite dans la littérature en 1991^[148], et a pu être reproduite avec succès. Il faut cependant noter que le produit obtenu en suivant rigoureusement le mode opératoire décrit contient une part non négligeable de NH₄Cl, et qu'il est donc très difficile d'isoler le composé **[14]** analytiquement pur de par la solubilité similaire des deux sels. La seule purification efficace trouvée qui permette d'éliminer le chlorure d'ammonium est de recrystalliser le composé plusieurs fois successivement dans l'eau. Malheureusement, cette méthode fait chuter drastiquement le rendement de la réaction (environ 14.4%) à cause de la solubilité élevée du composé dans l'eau (310g/L).

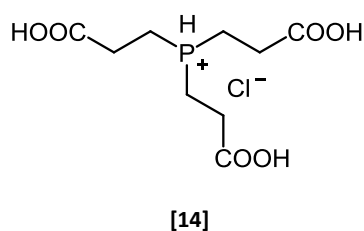


Figure 64 : Structure du chlorure de tris(2-carboxyéthyl)phosphonium **[14]**.

Le spectre IR nous démontre clairement que les acides carboxyliques sont bien formés (1718 cm⁻¹). Le premier pKa des sites acides du phosphonium **[14]** a été déterminé par titration acidimétrique à 3.0, alors que le pKa du centre phosphoré est décrit dans la littérature^[148] comme étant 7.7. L'hydrolyse du tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[1]** a été effectuée avec d'autres acides afin de pouvoir obtenir un phosphonium semblable à **[14]** comportant un autre contre-ion que le chlorure. L'essai avec l'acide sulfurique concentré s'est comporté de manière inattendue : dès l'ajout de l'acide

sulfurique, l'exothermie est accompagnée d'un fort dégagement de vapeur blanche qui n'avait pas été observé avec l'acide chlorhydrique, puis le mélange réactionnel devient rapidement noir avec formation d'un solide très compact et non soluble. L'aspect du solide fait penser à un polymère, cependant aucune structure précise n'a pu être définie. L'hydrolyse de la phosphine **[1]** avec l'acide phosphorique 85% forme un produit majoritaire en ^{31}P -RMN (D_2O) à -13 ppm, et une famille de composés à 14 ppm (6 pics très rapprochés). Les tentatives pour isoler l'un de ces produits ont échouées, cette piste n'a donc pas été suivie.

L'oxydation de ce phosphonium a été réalisée avec succès selon une publication de 2003^[149] par ajout d'eau oxygéné à une solution aqueuse de phosphonium **[14]** à température ambiante. Le solide blanc obtenu est un oxyde de phosphine **[15]**, dont le premier pKa a été déterminé par titration acidimétrique à 3.7. L'oxydation du phosphonium **[14]** à l'air à pH=12 a été testée mais n'est pas efficace, car très lente. L'oxyde de phosphine **[15]** peut également être obtenu par hydrolyse acide de l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[2]** (Fig. 65). Cette voie de synthèse a été testée avec succès. La problématique de l'isolation du composé obtenu après l'hydrolyse reste présente de par la formation du chlorure d'ammonium. Une troisième voie de synthèse pourrait être envisagée : l'hydrolyse basique de l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[2]**. Ces deux dernières voies de synthèse sont en cours d'optimisation afin de réaliser une extrapolation de la synthèse de l'oxyde de phosphine **[15]**.

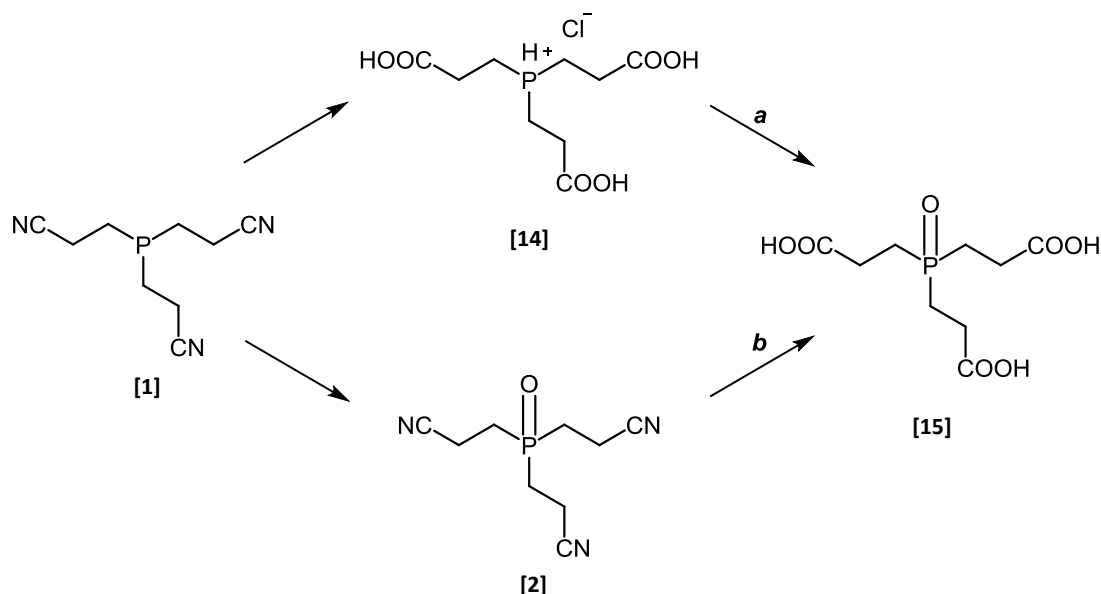
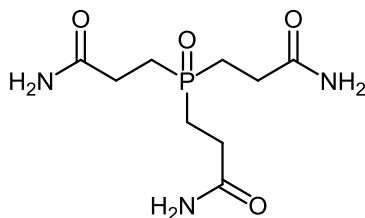


Figure 65 : Structure de l'oxyde de phosphine **[15]** obtenu par oxydation du phosphonium **[14]** (a), ou par hydrolyse de l'oxyde de phosphine **[2]** (b).

Un essai d'hydrolyse acide du sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[3]** a été réalisé afin d'obtenir l'équivalent sulfure du composé **[15]**. Il semble que la réaction ait bien lieu puisque du chlorure d'ammonium se forme et que le pic en ^{31}P -RMN (DMSO) se déplace de 48.7 ppm à 55.3 ppm. Le produit n'a cependant pas pu être séparé du chlorure d'ammonium tant leurs solubilités sont proches. De plus, l'odeur désagréable émise par le mélange n'a pas encouragé à suivre cette voie.

Après avoir réalisé l'hydrolyse des nitriles en acides carboxyliques, le raisonnement s'est logiquement tourné vers l'hydrolyse des nitriles en amides. En effet, lors de l'hydrolyse de l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[2]** la réaction passe par un intermédiaire triamide, qui ne peut pas être isolé

dans ces conditions, mais qui pourrait être particulièrement intéressant du point de vue de l'enrichissement en atomes d'azote sur la molécule phosphorée. Une recherche de littérature a permis d'obtenir des conditions réactionnelles simples pour transformer les trois nitriles de l'oxyde de phosphine **[2]** en amides pour obtenir le composé **[16]**.



[16]

Figure 66 : Structure de l'oxyde de tris(2-amidoéthyl)phosphine **[16]** obtenu par hydrolyse de l'oxyde de phosphine **[2]**.

En effet, une publication de 1989^[150] décrit l'hydratation de différents nitriles en conditions basiques, par traitement d'une solution de nitrile dans le DMSO avec un excès d'eau oxygénée 30% en présence de quantité catalytique de carbonate de potassium. Ces conditions sont donc testées sur l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[2]** et permettent effectivement d'obtenir l'oxyde de phosphine **[16]** comportant trois sites amide avec un rendement de 61.3%. L'impureté principale lors de cette synthèse est le diméthylsulfone, provenant du solvant et formé en grand quantité, mais pouvant être facilement éliminé par lavage à l'acétone.

Cette réaction a également été testée sur le sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[3]** afin d'obtenir l'équivalent sulfure du composé **[16]**. Malgré plusieurs recristallisations, le solide blanc obtenu semble composé d'au moins 3 produits (3 pics en ³¹P-RMN (DMSO) : 69% à 48.7 ppm, 30% à 50.0 ppm et 1% à 50.7 ppm) dont un a été identifié par MS comme étant le composé cible, mais n'a pas pu être isolé. Le pic à 48.7 ppm pourrait correspondre au produit de départ (composé **[3]**) ou être un produit d'hydrolyse partielle, tout comme le troisième pic non-identifié.

1.4.2.5 Formation de sels métalliques des dérivés phosphorés

Ces dernières années, le développement de RF sans halogène s'est principalement tourné vers des composés du phosphore possédant des ions métalliques. Ces additifs sont aujourd'hui leaders sur le marché ce qui démontre que la relation efficacité-coût de production est favorable, et que leur insertion dans différents matériaux ne détériore pas, ou très peu, les propriétés de ces derniers. Les premières mesures de stabilité thermique réalisées dans ce projet de thèse ont montré que les composés purement organiques présentaient des dégradations à des températures trop basses pour l'applicatif, et les premiers tests de tenue au feu ont révélé que les composés sélectionnés avaient tendance à modifier les propriétés mécaniques des matrices. Ce projet s'est donc naturellement dirigé vers les sels métalliques, en choisissant le calcium, le magnésium et l'aluminium comme métaux permettant de former des sels.

Une sélection de molécules précédemment synthétisées, permettant de former des sels métalliques, a été effectuée. Ainsi, seuls les composés **[9]**, **[14]** et **[15]** (Fig. 67) seront utilisés dans ce paragraphe.

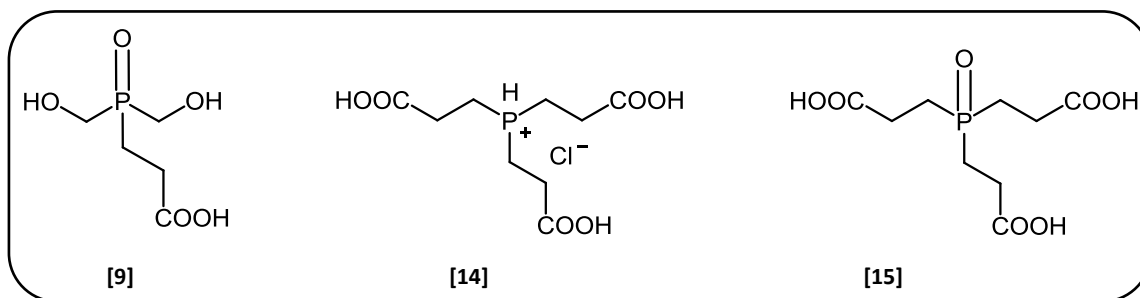


Figure 67 : Composés utilisés pour la formation de sels métalliques.

Le composé **[9]** a servi de base pour les premiers tests de synthèse de sels métalliques. La synthèse de ces sels a d'abord été abordée par une méthode dans laquelle le composé phosphoré était mis en solution aqueuse, la source de ions métalliques était ajoutée, puis le pH était modifié jusqu'à précipitation du sel métallique phosphoré. Cette méthode s'est révélée particulièrement fastidieuse, car soit le sel ne précipitait pas, soit il précipitait sous forme de gel ne pouvant être filtré facilement. Pour obtenir les sels sous forme solide, il fallait donc évaporer le solvant à sec. Malheureusement, la solubilité des composés obtenus ne permettait pas de faire des analyses approfondies. Dès lors, il était délicat de continuer sur cette voie.

Une nouvelle méthode permettant de former des sels métalliques par réaction à l'état solide à partir des composés phosphorés sélectionnés a donc été développée. Le mode opératoire est le même pour toutes les expériences décrites dans ce paragraphe : le composé phosphoré préalablement séché à la pompe à vide est placé dans un mortier, puis la source de ions métalliques parfaitement sèche (en général un hydroxyde) est ajoutée par pesée précisément stœchiométrique. Le mélange est trituré à l'aide d'un pilon pendant 30 minutes au moins, puis il est placé dans l'étuve à 100°C minimum afin de laisser l'eau formée s'évaporer. Cette méthode, n'utilisant pas de solvant, offre l'avantage d'être simple, peu coûteuse et particulièrement efficace. De plus, l'observation de perte de masse à 100°C atteste de la formation d'eau, et donc de la formation des sels métalliques.

La première mise en œuvre de cette méthode concerne la formation du sel de calcium du composé **[9]** (Fig. 68). Ce sel est préparé en triturant 2 équivalents d'oxyde de phosphine **[9]** contenant 1 site acide avec 1 équivalent d'hydroxyde de calcium. Théoriquement, la formation de ce sel devrait engendrer la formation de 2 molécules d'eau, ce qui devrait se traduire par une perte de masse du mélange à 100°C de 8.2%.

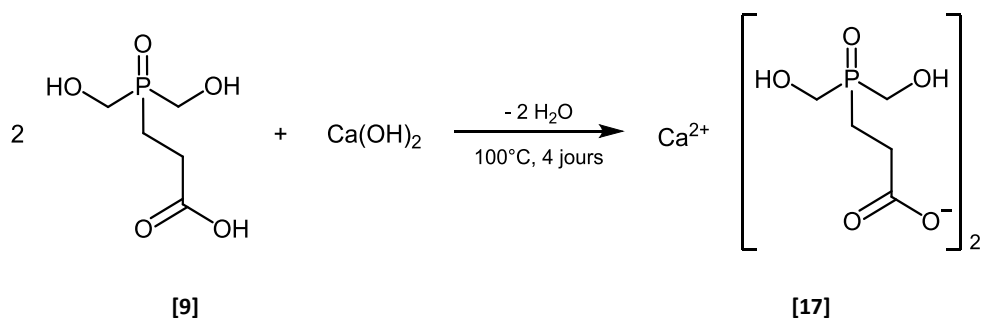


Figure 68 : Formation du sel de calcium **[17]** à partir de l'oxyde de phosphine **[9]** et d'hydroxyde de calcium, selon la méthode sans solvant.

Après 4 jours à l'étuve, la perte de masse s'est stabilisée à -8.3% ce qui correspond bien à la perte de 2 molécules d'eau. De plus, l'analyse infrarouge^[151] indique que le signal du -COOH à 1732 cm⁻¹ s'est déplacé à 1578 cm⁻¹ ce qui correspond tout à fait à la région attendue pour le carboxylate. Cependant, on remarque également le signal à 3643 cm⁻¹ (-OH libres) qui indique la présence d'un excès de Ca(OH)₂. Le composé obtenu **[17]**, partiellement soluble dans l'eau (pH=8-9), a pris en volume et se présente donc sous forme de mousse blanche solidifiée. Il a pu être analysé en RMN, cependant les spectres obtenus sont de qualité très médiocre, mais permettent d'observer que le pic en ³¹P-RMN (à 50.8 ppm) n'a pas subi de déplacement. Le spectre ¹³C-RMN présente toutefois quelques modifications par rapport au spectre du composé **[9]** (Tableau 10). Ainsi, la structure proposée pour le composé **[17]** (Fig. 68) semble tout à fait cohérente avec les analyses à disposition.

Ce premier essai a permis de valider la méthode de formation des sels métalliques sans solvants, qui pourra ainsi être utilisée pour former d'autres composés. Il est à noter que la stœchiométrie exacte des composés engagés est extrêmement importante pour obtenir un produit pur, et qu'il est donc important de connaître le titre précis des composés utilisés.

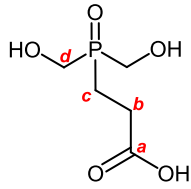
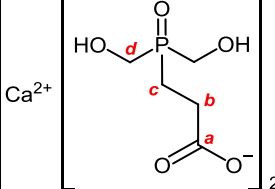
		
Point de fusion [°C]	128-130	< 400
IR [cm⁻¹]	1732 (COOH)	1578 (COO ⁻)
³¹P-RMN [ppm]	50.9	50.8
¹³C-RMN[ppm] : Ca	176.3 (d, 11.5 Hz)	180.8 (s)
Cb	25.4 (d, 3.7 Hz)	28.2 (d, 3.9 Hz)
Cc	17.2 (d, 63.2 Hz)	18.9 (d, 60.0 Hz)
Cd	55.8 (d, 78.6 Hz)	56.6 (d, 74.8 Hz)

Tableau 10 : Optimisation de la réaction entre le THP et 3 équivalents d'acrylonitrile.

Un deuxième essai est effectué en utilisant rigoureusement les mêmes conditions que lors du premier essai, mais en remplaçant Ca(OH)₂ par CaCO₃. Théoriquement, une perte de masse de 13.3% devrait être observée à l'étuve, correspondant à 1 molécule d'eau et 1 molécule de CO₂. La perte de masse à 100°C pour cet essai est très lente, puisqu'il faut 8 jours pour que la masse se stabilise à - 11.7%. Cependant, le spectre ³¹P-RMN indique 6 signaux entre 44.3 ppm et 53.3 ppm, dont le pic majoritaire est celui qui a le plus grand déplacement chimique (53.3 ppm). Il était particulièrement difficile d'obtenir un spectre ¹³C-RMN de bonne qualité pour ce composé, cependant 4 massifs de pics sont clairement visibles : entre 17 et 20 ppm, entre 25 et 28 ppm, entre 55 et 58 ppm et entre 176 et 183 ppm. De plus, le spectre IR indique un signal fort à 1748 cm⁻¹ ce qui signifie qu'une partie des acides carboxyliques sont toujours présents. Ainsi, le composé **[17]** attendu pour cet essai n'a pas été obtenu, et il est difficile de déterminer les structures des composés formés.

La même méthode est utilisée pour former un sel de calcium à partir du phosphonium **[14]** et de l'hydroxyde de calcium. Ainsi, 2 équivalents de phosphonium **[14]** contenant 3 sites acides sont triturés avec 3 équivalents d'hydroxyde de calcium, puis le mélange est placé à l'étuve à 100°C.

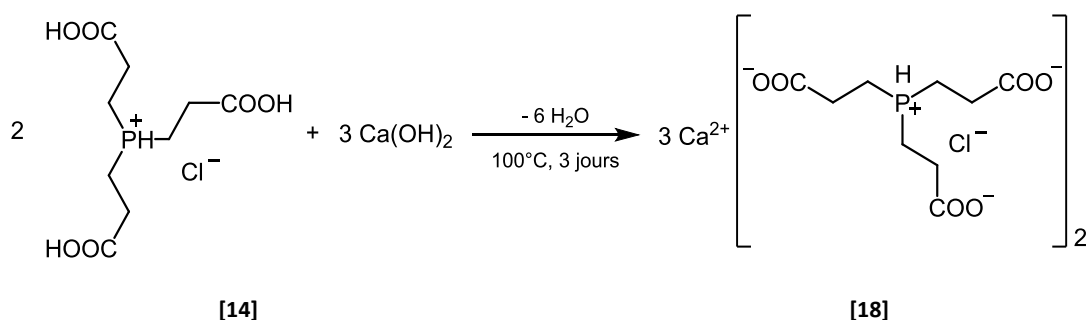


Figure 69 : Formation du sel de calcium **[18]** à partir du phosphonium **[14]** et d'hydroxyde de calcium, selon la méthode sans solvant.

Théoriquement, la formation de ce sel devrait engendrer la formation de 6 molécules d'eau, ce qui devrait se traduire par une perte de masse du mélange à 100°C de 13.6%. Après 3 jours à l'étuve, la perte de masse s'est stabilisée à -11.6%. L'analyse infrarouge indique cependant que le signal du -COOH à 1718 cm^{-1} est encore légèrement présent, même si la grande majorité du signal s'est déplacé à 1599 cm^{-1} (carboxylate). Il est fort probable que le signal résiduel correspondant aux -COOH provient d'un léger excès de phosphonium et non d'un manque de réactivité des deux composés. L'absence de signal indiquant la présence de Ca(OH)_2 semble corroborer cette thèse. Il est difficile de dire avec exactitude si le phosphonium est déprotoné ou non. La présence d'un double sel semble peu crédible, cependant la phosphine déprotonée devrait s'oxyder dans ces conditions réactionnelles mais le spectre IR n'indiquent aucun signal correspondant à une double liaison P=O . La structure du composé **[18]** obtenu correspond ainsi probablement à une structure proche de la structure proposée (Fig. 69), obtenu sous forme de poudre blanche ayant un pH entre 4.5 et 5.5 en solution aqueuse.

La même réaction a été réalisée en utilisant 1 équivalent de phosphonium **[14]** et 1 équivalent de Ca(OH)_2 . Il est intéressant de constater que la perte de masse après 3 jours à 100°C est de 11.3% alors que stœchiométriquement, seules 2 molécules d'eau peuvent se former ce qui devrait se traduire par une perte de masse maximale de 10.0%. Une explication possible de cette perte de masse supplémentaire pourrait être la sublimation d'acide chlorhydrique. Cette supposition semble être confirmée par un signal IR à 1192 cm^{-1} qui n'était pas présent sur le spectre de l'exemple précédant et qui correspond à la région des phosphines oxydées (-P=O). Le spectre IR de cet essai présente également un signal à 1719 cm^{-1} dont l'intensité est aussi forte que le signal à 1579 cm^{-1} . Le composé obtenu est un solide blanc collant ayant un pH entre 3.5 et 4.5 en solution aqueuse.

Le dernier essai de formation de sel de calcium a été effectué avec l'oxyde de phosphine **[15]**. Ainsi, 2 équivalents d'oxyde de phosphine **[15]** contenant 3 sites acides sont triturés avec 3 équivalents d'hydroxyde de calcium, puis le mélange est placé à l'étuve à 100°C. Stœchiométriquement, la formation de ce sel devrait engendrer la formation de 6 molécules d'eau, ce qui devrait se traduire par une perte de masse du mélange à 100°C de 14.3%.

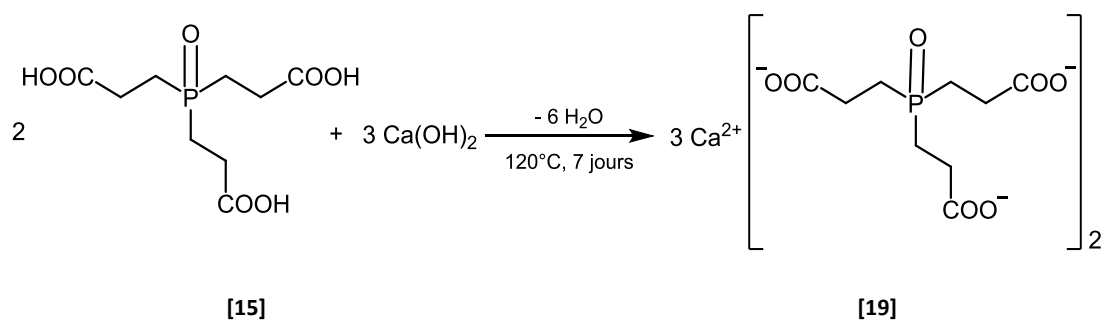


Figure 70 : Formation du sel de calcium **[19]** à partir de l'oxyde de phosphine **[15]** et d'hydroxyde de calcium, selon la méthode sans solvant.

La perte de masse à l'étuve pour cet essai est très lente, puisqu'il faut 7 jours pour que la masse se stabilise à -11.9%. De plus, le spectre IR indique un signal fort à 1725 cm^{-1} ce qui signifie qu'une partie des acides carboxyliques sont toujours présents, ainsi qu'un signal à 3644 cm^{-1} (-OH libres) qui indique la présence d'un excès de Ca(OH)_2 . Cependant, le signal le plus intense se situe à 1574 cm^{-1} (carboxylates) ce qui permet de dire qu'une partie des réactifs de départ ont réagi de la manière attendue. Ainsi, la structure du solide blanc **[19]** n'est pas exactement la structure décrite (Fig. 70) puisqu'une partie des produits de départ sont encore présents, cependant elle permet de décrire le sel de calcium obtenu au plus proche de la réalité.

Cette réaction est donc clairement incomplète, ce qui pourrait provenir de la température (100°C) insuffisante pour former entièrement le sel. Lorsque la réaction est effectuée à 120°C , les signaux IR des substances de départ sont réduits, cependant la réaction n'est toujours pas complète. Lorsque la réaction est effectuée à une température supérieure à 120°C , le composé brunit rapidement. Une alternative permettant d'obtenir une réaction complète pourrait être de réaliser la réaction sous vide avec un léger chauffage. Ces conditions sont actuellement en phase de test et d'optimisation.

Un essai a également été effectué avec 1 équivalent d'oxyde de phosphine **[15]** et 1 équivalent d'hydroxyde de calcium. La perte de masse après 7 jours à l'étuve à 100°C est de -10.2%. Le spectre IR n'indique plus la présence d'excès de Ca(OH)_2 et la proportion entre le signal des acides carboxyliques et le signal des carboxylates présentent les mêmes intensités que pour l'essai précédent, ce qui suggère que les deux produits obtenus sont les mêmes.

Ainsi, les essais effectués afin d'obtenir des sels de calciums étant particulièrement encourageants, les mêmes types de réactions ont été réalisées avec une source de magnésium. Le premiers essai de préparation de sel de magnésium en utilisant la méthode sans solvant a été mis en œuvre en triturant 2 équivalents d'oxyde de phosphine **[9]** contenant 1 site acide avec 1 équivalent d'hydroxyde de magnésium. Théoriquement, la formation de ce sel devrait engendrer la formation de 2 molécules d'eau, ce qui devrait se traduire par une perte de masse du mélange à 100°C de 8.5%.

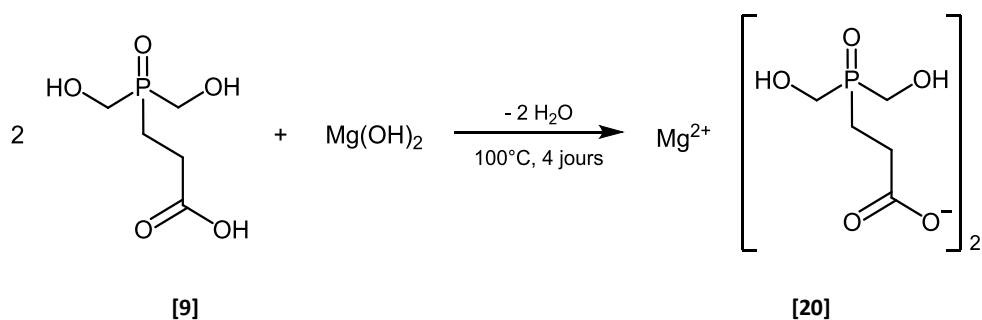


Figure 71 : Formation du sel de magnésium **[20]** à partir de l'oxyde de phosphine **[9]** et d'hydroxyde de magnésium, selon la méthode sans solvant.

Après 4 jours à l'étuve, il est très surprenant de constater que le mélange a pris en masse. En effet, après 1 nuit à 100°C, le solide avait pris +6.6%, puis après 4 jours la masse s'est stabilisée à +0.25%. Il est difficile d'expliquer ce phénomène, si ce n'est par un effet d'oxydation ou la formation d'un sel hydraté qui pourrait être la cause de ce gain de masse. L'analyse infrarouge indique cependant que le signal du -COOH à 1732 cm⁻¹ s'est complètement déplacé à 1583 cm⁻¹ ce qui correspond tout à fait à la région attendue pour le carboxylate. Ainsi, la structure proposée pour le composé **[20]** (Fig. 71) semble tout à fait cohérente avec les analyses à disposition. On remarque cependant que le signal à 3695 cm⁻¹ (-OH libres) indique la présence d'un excès de Mg(OH)₂. Le composé obtenu **[20]**, insoluble dans l'eau, a pris en volume et se présente donc sous forme de mousse blanche solidifiée.

Le deuxième essai de formation de sel de magnésium a été effectué avec l'oxyde de phosphine **[15]**. Ainsi, 2 équivalents d'oxyde de phosphine **[15]** contenant 3 sites acides sont triturés avec 3 équivalents d'hydroxyde de magnésium, puis le mélange est placé à l'étuve à 100°C. Stœchiométriquement, la formation de ce sel devrait engendrer la formation de 6 molécules d'eau, ce qui devrait se traduire par une perte de masse du mélange à 100°C de 15.3%.

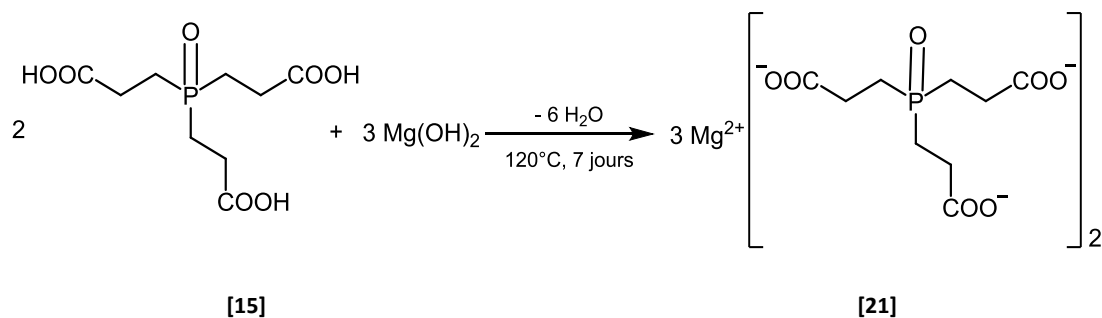


Figure 72 : Formation du sel de magnésium **[21]** à partir de l'oxyde de phosphine **[15]** et d'hydroxyde de magnésium, selon la méthode sans solvant.

La perte de masse à l'étuve pour cet essai est très lente, puisqu'il faut 7 jours pour que la masse se stabilise à -13.5%. De plus, le spectre IR indique un signal fort à 1718 cm⁻¹ ce qui signifie qu'une partie des acides carboxyliques sont toujours présents, ainsi qu'un signal à 3693 cm⁻¹ (-OH libres) qui indique la présence d'un excès de Mg(OH)₂. Cependant, le signal le plus intense se situe à 1575 cm⁻¹ (carboxylates) ce qui permet de dire qu'une partie des réactifs de départ ont réagi de la manière attendue. Tout comme l'essai de formation du sel de calcium **[19]**, la structure du solide blanc **[21]** n'est pas exactement la structure décrite (Fig. 72) puisqu'une partie des produits de départ sont encore présents, cependant elle permet de décrire le sel de calcium obtenu au plus proche de la

réalité. Cette réaction est donc également incomplète et la cause pourrait aussi être une température de réaction insuffisante.

Les derniers essais effectués concernent la formation de sels d'aluminium. Le premiers essai de préparation de sel d'aluminium en utilisant la méthode sans solvant a été mis en œuvre en triturant 3 équivalents d'oxyde de phosphine **[9]** contenant 1 site acide avec 1 équivalent d'hydroxyde d'aluminium. Théoriquement, la formation de ce sel devrait générer la formation de 3 molécules d'eau, ce qui devrait se traduire par une perte de masse du mélange à 100°C de 8.7%.

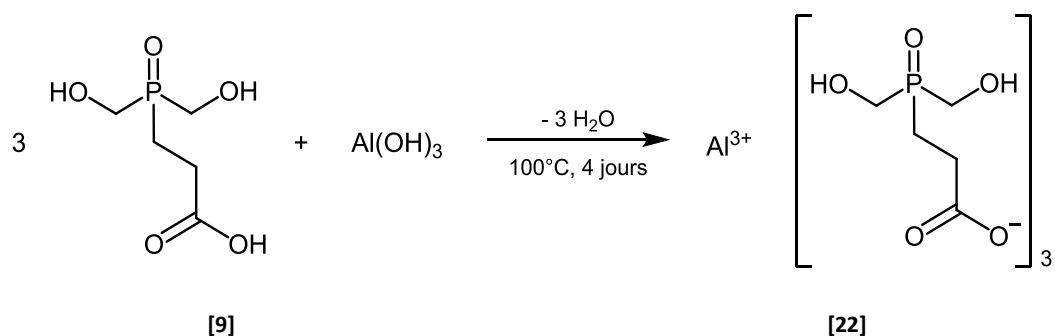


Figure 73 : Formation du sel d'aluminium **[22]** à partir de l'oxyde de phosphine **[9]** et d'hydroxyde d'aluminium, selon la méthode sans solvant.

Après 4 jours à l'étuve, le mélange a perdu 7.7% de sa masse, ce qui est légèrement en-dessous de la prédiction théorique. Le solide blanc vitrifié **[22]** obtenu est partiellement soluble dans l'eau ($\text{pH}=3\text{-}4$), cependant il est trop collant pour pouvoir réaliser une analyse IR et pas assez soluble pour obtenir des spectres RMN de qualité suffisante. Les seuls indices qui permettent de supposer que la réaction a bien eu lieu sont la perte de masse et le point de fusion qui est passé de $128\text{-}130^\circ\text{C}$ à $<400^\circ\text{C}$ (limite supérieur de l'appareil utilisé).

Le deuxième essai de formation de sel d'aluminium a été effectué avec l'oxyde de phosphine **[15]**. Ainsi, 1 équivalent d'oxyde de phosphine **[15]** contenant 3 sites acides sont triturés avec 1 équivalent d'hydroxyde d'aluminium, puis le mélange est placé à l'étuve à 100°C . Stœchiométriquement, la formation de ce sel devrait engendrer la formation de 3 molécules d'eau, ce qui devrait se traduire par une perte de masse du mélange à 100°C de 10.6%.

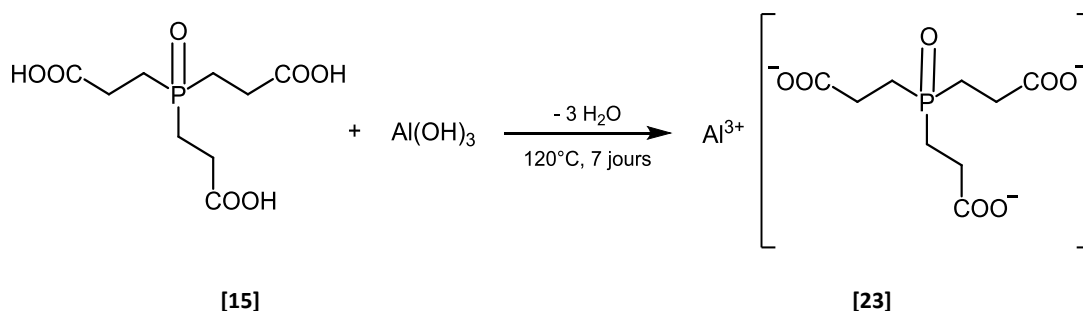


Figure 74 : Formation du sel d'aluminium **[23]** à partir de l'oxyde de phosphine **[15]** et d'hydroxyde d'aluminium, selon la méthode sans solvant.

La perte de masse à l'étuve pour cet essai est très lente, puisqu'il faut 7 jours pour que la masse se stabilise à seulement -2.5%. De plus, le spectre IR indique un signal fort à 1740 cm^{-1} ce qui signifie qu'une grande partie des acides carboxyliques sont toujours présents. De plus, aucun pic n'est

présent dans la région carboxylates ($1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), cependant un signal est présent à 1695 cm^{-1} . Il ne semble pas qu'un excès de --OH libres soit présents puisque aucun signal fort n'est présent entre 3500 et 3600 cm^{-1} . Le composé obtenu est un solide blanc ayant un point de fusion supérieur à 400°C . Ainsi, il est difficile de déterminer avec précision la structure du composé [23]. Des essais sont en cours de réalisation concernant cette synthèse. En effet, la température de réaction, la technique d'évaporation de l'eau, ainsi que l'optimisation des équivalences entre les réactifs de départ sont des paramètres qu'il vaut la peine d'améliorer afin d'obtenir des structures intéressantes.

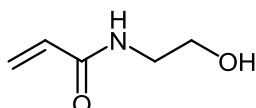
1.4.2.6 Résultats infructueux

Le but de ce travail de thèse est de produire une bibliothèque de composés, puis de réaliser des tests préliminaires afin de définir si le composé obtenu est exploitable en tant que RF, et enfin d'envoyer les composés sélectionnés pour les tests de tenues au feu. Ainsi, au commencement de ce travail, il a été décidé de laisser de côté les réactions ne donnant pas de résultats satisfaisants rapidement. Les essais présentés dans ce paragraphe ont posé certains problèmes, soit au niveau de la réactivité, soit lors de la purification. Ces problèmes n'ont pas pu être résolus rapidement, c'est pourquoi ces réactions ont été abandonnées. Il est cependant important de se rappeler qu'une exploration plus minutieuse de ces réactions pourrait tout à fait mener à des composés purs. Par conséquent, ce paragraphe est élaboré dans le but de présenter les résultats déjà établis et ainsi de donner des bases pour un éventuel approfondissement futur de ces réactions.

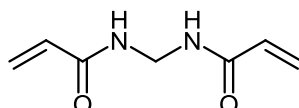
Additions de Michael

La recherche d'oléfines activées commerciales a mené à différents réactifs, qui sont utilisés pour tester la réactivité du THP dans les additions de Michael. Ces réactifs peuvent être divisés en 3 familles : les dérivés d'acrylamide, les acides acétylènes carboxyliques et les phosphonates. Ainsi, les dérivés d'acrylamide, composée du *N*-hydroxyéthyl acrylamide, du *N,N'*-méthylène bisacrylamide et de la 4-acryloylmorpholine (Fig. 75), présentent des analogies dans leur réactivité avec le THP.

N-hydroxyéthyl acrylamide :



N,N'-méthylène bisacrylamide :



4-acryloylmorpholine :

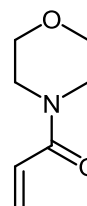
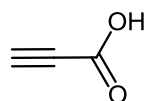


Figure 75 : Structure des dérivés d'acrylamide testés en réaction avec le THP.

Ces 3 réactifs (3 équivalents) sont solubilisés dans un minimum d'éthanol, puis le THP (1 équivalent) est ajouté en une fois. Après 1 nuit de réaction, le pH des trois essais est monté : de 6.8 à 12.8 pour l'acrylamide, de 6.6 à 13.4 pour le bisacrylamide et de 9.1 à 10.6 pour la morpholine. Les trois réactions présentent 3 pics en ^{31}P -RMN (D_2O) entre 35.1 ppm et 36.5 ppm, qui n'ont pu être isolés pour aucuns des essais. L'étude sur le dérivé de *N*-*tert*-butylacrylamide n'avait pas encore été réalisé lors de ces essais mais, en comparant les résultats, il serait tout à fait pertinent soit d'augmenter les équivalents de dérivés d'acrylamide pour chercher à obtenir les phosphoniums tétrasubstitués, soit d'engager 1 seul équivalent en milieu acide pour obtenir les phosphoniums monosubstitués. Le *N,N'*-méthylène bisacrylamide pourrait être particulièrement intéressant, puisqu'il pourrait permettre d'obtenir un polymère.

La famille des acides acétylènes carboxyliques comprend deux réactifs : l'acide propiolique et le diméthylacétylène dicarboxylate (Fig. 76). Ces deux composés comprennent donc une triple liaison, pouvant effectuer deux additions de Michael avec deux molécules de THP. Cette méthode permettrait d'enrichir le THP en phosphore par une deuxième molécule de THP apportant ainsi une réelle valeur ajoutée au produit. L'inconvénient de ce type de réactif est la toxicité élevée qui pourrait se révéler problématique lors de l'utilisation en grande quantité.

Acide propiolique :



Diméthylacétylène dicarboxylate :

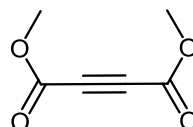


Figure 76 : Structures des acides acétylènes carboxyliques testés en réaction avec le THP.

L'acide propiolique devrait avoir une réactivité semblable à celle de l'acide acrylique. C'est pourquoi, les conditions utilisées pour la formation du zwitterion **[8]** sont reprises. L'acide propiolique est dilué dans très peu d'éthanol (5 ml pour 14 mmol), puis 1 équivalent de THP est ajouté goutte-à-goutte. La réaction est fortement exothermique et le mélange devient orange. Après 30 min, le pH est à 4.3 et 1 pic fortement majoritaire est apparu en ^{31}P -RMN (D_2O) à 24.7 ppm. Ce pic n'a pas pu être isolé, et il est difficile de savoir s'il correspond à un produit sous forme de phosphonium (Fig. 77) ou à un THPX. En effet, lorsque l'on dope le tube RMN avec du THPC, l'intensité du pic à 24.7 ppm augmente. De plus, lorsque de l'eau oxygénée 35% est ajoutée à la solution brute, le signal du phosphore se déplace à 46.9 ppm, déplacement chimique identique au THPO.

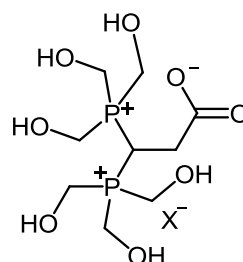
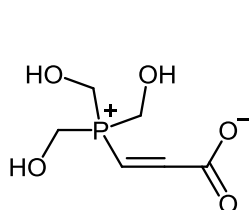


Figure 77 : Structures supposées du produit de réaction entre l'acide propiolique et 1 équivalent de THP, puis après un deuxième équivalent de THP en milieu acide.

Un deuxième essai a été réalisé dans lequel un deuxième équivalent de THP a été ajouté à la solution brute du phosphonium. Après 5h de réaction, le pic à 24.7 ppm n'a pas bougé, le pic supposé du THPO (47.1 ppm) a quelque peu augmenté et celui du THP a diminué mais est toujours présent. Cette situation reste identique même après deux jours de réaction, le chauffage à 60°C ni changeant rien. Lorsque la solution est acidifiée avant l'ajout du deuxième équivalent de THP afin de favoriser la formation du diphosphonium (Fig. 77), le pic à 24.7 ppm ne bouge pas, le pic à 47.1 ppm (THPO ?) augmente fortement et le pic du THP disparaît. Il semble peu probable que le THP s'oxyde en milieu acide, ce qui signifierait qu'un nouveau composé se forme. Il serait particulièrement intéressant de développer une méthode de purification de ce composé, car ce dernier est très attractif de par sa proportion d'atomes de phosphore, ainsi que par les transformations possibles à partir de lui (formation de sels métalliques, réactions sur les phosphores avec des réactifs azotés, ...).

La situation est la même lorsque l'on veut faire réagir le THP avec le dicarboxylate (Fig. 76), cependant la réaction a besoin d'un acide pour débiter. Ainsi, le dicarboxylate est dissout dans de

l'acétone (10 ml pour 7 mmol), le mélange est acidifié avec 1.5 équivalent d' $\text{HCl}_{\text{conc.}}$ puis 1 équivalent de THP est ajouté goutte-à-goutte. La réaction est également exothermique et le mélange devient aussi orange. Après 5h de réaction, un pic majoritaire s'est formé à 26.3 ppm (D_2O). Là encore, une méthode de purification devrait être trouvée afin de déterminer si un nouveau composé est obtenu ou s'il s'agit de THPC.

La famille des phosphonates comprends les deux composés suivants : l'acide vinylphosphonique (^{31}P -RMN (D_2O) : 10.8 ppm) et le diéthylvinylphosphonate (^{31}P -RMN (D_2O) : 15.3 ppm) (Fig. 78). Malgré le coût élevé de ces réactifs, les composés obtenus par leur réaction avec le THP seraient très attractifs de par leur proportion d'atomes de phosphore.



Figure 78 : Structures des phosphonates testés en réaction avec le THP.

Les premiers essais sont réalisés entre le THP et 3 équivalents d'acide vinylphosphonique. L'acide est ajouté directement à la solution brute de THP, sans ajout de solvant, et le mélange est laissé 4h à température ambiante (pH=1.5). Le spectre ^{31}P -RMN (D_2O) de la solution brute ne montre plus de THP mais indique 3 pics : à 13.7 ppm (81%, acide de départ ?), à 24.5 ppm (14%) et à 47.2 ppm (5%). Après séchage à sec du produit à la pompe à vide pour obtenir une huile jaune, le pic à 24.5 a disparu, ce qui pourrait signifier que du THPX s'était formé et qu'il a réagi en concentrant la solution. Le spectre ^1H -RMN (DMSO) montre cependant clairement qu'une grande proportion de la double liaison de l'acide n'a pas réagi (massif entre 5.8 et 6.0 ppm). La réaction dans l'éthanol est beaucoup plus lente (trace de THP encore après 2 jours de réaction), et le résultat est le même. Lors d'un autre essai, les 3 équivalents d'acide sont neutralisés à pH=7 avant d'ajouter le THP, cependant la réaction est totalement bloquée dans ces conditions. Les mêmes essais ont été effectués avec 1 seul équivalent d'acide vinylphosphonique, mais les résultats sont identiques.

Les essais avec le diéthylvinylphosphonate semblent montrer plus de réactivité. La réaction entre 3 équivalents de phosphonate ajouté directement à la solution brute de THP montre, après 4h de réaction à température ambiante indique une augmentation de pH à 11. Le spectre ^{31}P -RMN (D_2O) de la solution brute ne montre plus de THP mais indique 3 pics majoritaires : à 18.7 ppm (27%, phosphonate de départ ?), à 26.8 ppm (43%, doublet ?) et à 47.1 ppm (11%). Après évaporation du solvant pour obtenir une huile jaune, le spectre ^1H -RMN (DMSO) est très complexe, cependant il indique toujours la présence de la double liaison du phosphonate (massif à 6.1 ppm), mais montre également 2 massifs vers 2.1 ppm et 2.6 ppm qui rappelle clairement les doublets de triplets observés précédemment pour ce genre de réaction. La réaction dans l'éthanol est également beaucoup plus lente, ce qui engendre la formation d'au moins 4 phosphines différentes en plus des signaux observés précédemment. La réaction avec 4 équivalents de phosphonates génère beaucoup de signaux ^{31}P -RMN entre 16 et 52 ppm.

Lorsque le phosphonate (1 équivalent) est acidifié à pH=3 (H_3PO_4 85%) avant d'ajouter le THP, le signal en ^{31}P -RMN (D_2O) à 18.7 disparaît complètement, ce qui indique que les conditions acides permettent de faire réagir complètement le phosphonate. Malheureusement, une multitude de

composés phosphorés sont formés dans ces conditions. La réaction est nettement plus propre si le phosphonate est acidifié avec un acide plus fort (HCl 2M) et que la réaction est chauffée à 60°C. Dans ces conditions après une nuit (pH=0.4), le réactif de départ a totalement réagi, et seulement 3 produits majoritaires sont présents (24.5 ppm (THPC, 25%), 27.8 ppm (produit, 43%) et 47.2 ppm (THPO, 15%)). Ces produits n'ont pas pu être séparés, mais la réactivité du diéthylvinylphosphonate avec le THP a été démontrée.

Condensations de Mannich

La recherche de composés commerciaux riches en azote a mené à différents réactifs, qui sont utilisés pour tester la réactivité du THP dans les condensations de Mannich. Le premier réactif testé est la diéthylamine car plusieurs brevets parlent de cette réaction avec du THP pur, cependant les conditions réactionnelles ainsi que les données analytiques restent très vagues. Ainsi, la réaction a été testée entre le THP et 3 équivalents de diéthylamine ajoutés goutte-à-goutte à température ambiante, sans ajout de solvant (Fig. 79). Après 1 nuit à température ambiante, la solution brute orangée est extraite avec l'acétate d'éthyle et la phase organique est évaporée à sec pour obtenir une huile transparente. De cette manière, 3 pics majoritaires sont obtenus en ^{31}P -RMN (CDCl_3) : -64.7 ppm (86%, phosphine trisubstituée?), 33.7 ppm (4%, phosphonium?), 48.9 ppm (9%, THPO ou oxyde de phosphine). Le spectre ^1H -RMN (CDCl_3) indique clairement que le pic à -64.7 ppm présente 3 signaux : 0.9 ppm (triplet), 2.5 ppm (quadruplet), 2.6 ppm (doublet) ce qui pourrait tout à fait correspondre avec la structure attendue (Fig. 79). Cependant, de nombreuses impuretés non phosphorées n'ont pas pu être éliminées et empêchent de calculer clairement les intégrales de ce composé. L'addition d'une base à la fin de la réaction n'amène aucune amélioration.

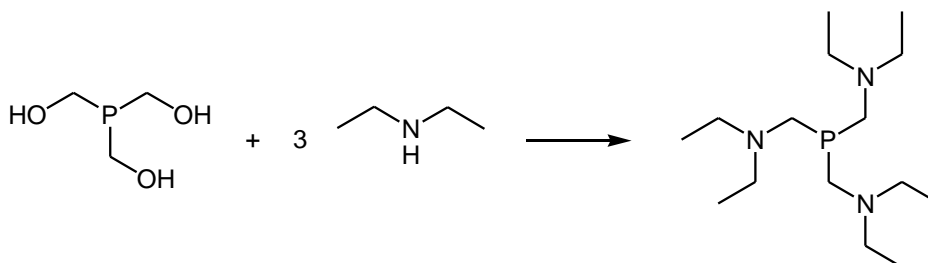


Figure 79 : Structure supposée de composé obtenu lors de la réaction entre le THP et 3 équivalents de diéthylamine.

Il est intéressant de constater que lorsque la même réaction est menée en milieu acide, le spectre ^{31}P -RMN (CDCl_3) de la solution brute indique un pic fortement majoritaire à -39.6 ppm (84%). Ceci est surprenant puisque dans ces conditions, la formation de composés de types phosphoniums est favorisée, alors que le déplacement chimique de ce composé suggère plutôt la formation d'une phosphine. L'oxydation par l'eau oxygénée, par l'air en milieu basique et par le soufre ont été testées sur les deux produits obtenus, cependant un mélange de nombreux signaux en ^{31}P -RMN sont constamment obtenus entre 42 et 56 ppm. De plus, les deux réactions conduisent à des composés sous forme d'huile et présentant une odeur désagréable ce qui ne correspond pas aux critères de sélection pour envoyer aux tests de tenue au feu, c'est pourquoi cette réaction a été laissée de côté.

Il a déjà été rapporté dans la littérature la possibilité de faire réagir le THP avec des acides aminés^[93,94], d'où l'idée de faire réagir le THP avec des amines primaires. La cyanamide, la

cyanguanidine, la taurine et l'ACES seraient dans ce cas des réactifs idéaux, de par leur forte teneur en azote (Fig. 80).

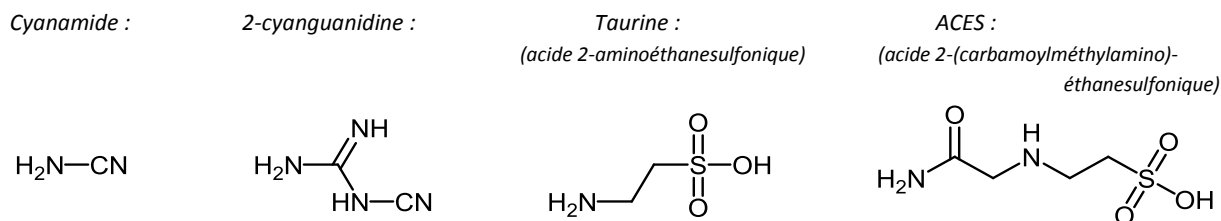


Figure 80 : Structures des amines primaires sélectionnées pour effectuer les condensations de Mannich avec le THP.

La réaction du THP avec 3 équivalents de cyanamide produit un solide jaunâtre très collant et insoluble dans tous les solvants communs. Tous les paramètres de cette réaction (solvant, température, pH, concentrations, équivalences, ordre d'addition des réactifs,...) ont été variés afin de trouver les conditions idéales, mais tous les essais aboutissent au même résultat. Il est fort probable que la réaction du cyanamide avec le THP forme un polymère, qui ne peut malheureusement pas être analysé de par sa solubilité et son aspect collant. Avec la cyanguanidine, la situation est la même puisqu'un solide jaune très compact et insoluble est obtenu. De plus, le réactif de départ est très peu soluble dans l'eau (difficulté à rendre le mélange THP-cyanguanidine homogène) et la réaction est extrêmement lente (48h à 80°C jusqu'à disparition complète du THP), même en ajoutant du formaldéhyde pour initier la réaction. Cette réaction n'a pas été étudiée plus intensivement de par les résultats peu satisfaisants obtenus avec la cyanamide.

Une solution possible pour remédier au problème de solubilité est de faire réagir le THP avec une amine primaire contenant une fonction dont la solubilité est potentiellement modifiable. Dans ce contexte, la taurine et l'ACES contenant tous deux une fonction sulfoxyde pourrait être une bonne alternative. Cependant, il est difficile d'obtenir des réactions propres avec ces deux réactifs. Plusieurs conditions (solvant, température, pH, concentrations, équivalences, ordre d'addition des réactifs,...) ont été testées avec la taurine, et les résultats en ^{31}P -RMN sont toujours très différents ce qui est difficile à interpréter. Le meilleur résultat est obtenu lorsqu'une solution de 3 équivalents de taurine dans un minimum d'eau est ajoutée au THP goutte-à-goutte à température ambiante, en ajustant le pH à 6.5 avec NaOH 4% au fur et à mesure de l'addition. Après 2h de réaction à température ambiante, la solution brute présente un pic majoritaire en ^{31}P -RMN (DMSO) à -61.0 ppm (77%). La structure de ce composé n'a pas pu être élucidée car son spectre ^1H -RMN présente des massifs larges, même à basse température, ce qui pourrait être interprété comme la présence d'un polymère.

L'ACES est un dérivé de la taurine particulièrement intéressant, puisque sa teneur en azote est plus haute, cependant sa réactivité peut être quelque peu différente de par sa fonction amide. Lorsque le THP est ajouté en une fois à une solution de 3 équivalents d'ACES dans un minimum d'eau et que le mélange est chauffé à 60°C pendant 16h, 5 pics sont obtenus en ^{31}P -RMN (DMSO) (majoritaires à -36.6 ppm (36%) et 26.9 ppm (35%)). Lorsque le THP est ajouté goutte-à-goutte à une solution d'un équivalent d'ACES dans un minimum d'eau et que le pH est maintenu à 6.5 avec NaOH 4%, 2 pics majoritaires sont obtenus à -58.5 ppm (71%) et -45.6 ppm (16%). Tout comme les composés obtenus avec la taurine, les dérivés d'ACES n'ont pas pu être isolés de par la solubilité extrêmement faible du solide jaune obtenu lorsque la solution brute est évaporée.

L'oxyde de tris(2-amidoéthyl)phosphine **[16]** (Fig. 66) a également été utilisé pour tester sa réactivité avec le THP. De nombreuses conditions ont été testées, cependant aucune n'a donné la moindre réactivité. La température de réaction a été variée, même à 100°C rien ne se passe. L'ordre d'addition des réactifs, l'ajout de formaldéhyde, la variation de pH ont également été testés sans fournir de résultats.

1.4.2.7 Conclusion sur le potentiel réactif du THP

La réactivité du THP a été testée dans deux types de réactions : les additions de Michael avec des oléfines activées et les condensations de Mannich avec des composés riches en azote. En observant le Schéma 6, il est clair que les additions de Michael ont été étudiées plus largement. Ceci trouve son explication dans le fait que les réactions du THP avec des oléfines activées sont rapides, même à température ambiante, leur purification est souvent simple et les réactifs sont pour la plupart bon marché. Il est important de noter ici que, lorsque la solution brute de THP contient trop de THPO (>20%) dû au temps de stockage, la réactivité devient limitée. Ceci est certainement dû à la quantité plus grande de solution brute devant être utilisée pour avoir la même concentration de THP, ce qui a pour conséquence de diluer la réaction.

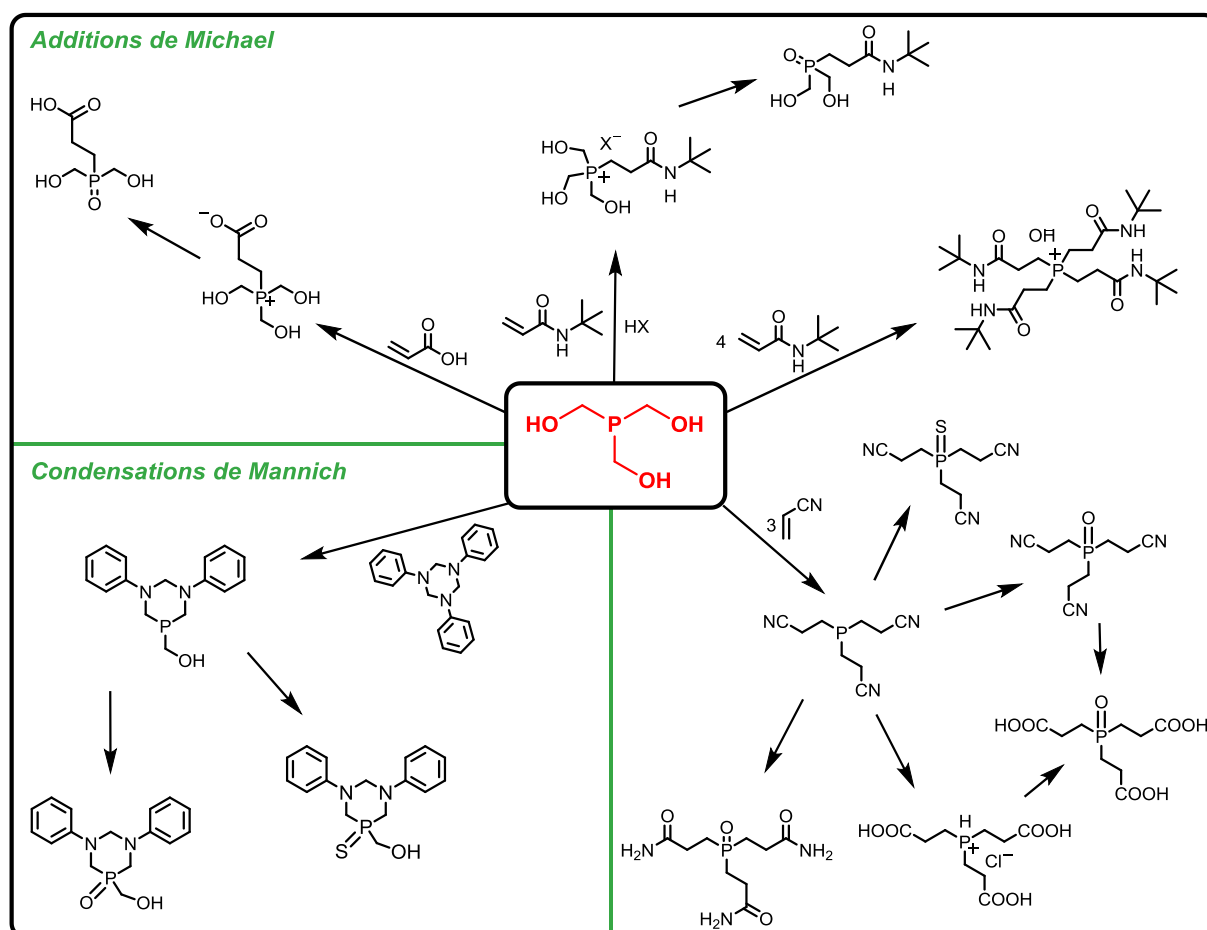


Schéma 6 : Résumé des composés obtenus purs.

Souvent, le solvant et la température de réaction sont des paramètres peu importants lors de la réaction entre le THP et des oléfines activées. Cependant, le pH et les équivalences de réactifs engagées semblent être primordiaux pour obtenir des réactions propres. De plus, il est intéressant

de noter que les meilleurs rendements et les réactions les plus rapides sont obtenus lorsque le produit précipite dans le milieu réactionnel, la précipitation servant de force motrice.

Les condensations de Mannich avec le THP ont montré un grand potentiel, cependant leurs purifications se sont avérées particulièrement délicates. Les essais d'additions de Michael s'étant rapidement révélés attractifs, l'attention a été particulièrement portée sur ce type de réaction. Cependant, il vaudrait la peine d'approfondir les réactions du THP avec des composés azotés car elles permettraient d'obtenir aisément des dérivés riches en azote.

Il a tout de même été démontré que le taux de formaldéhyde présent dans la solution brute de THP est tout à fait suffisant pour déclencher la formation de l'ion iminium sur le composé azoté. Il semble également que la réaction avec l'amine secondaire (diéthylamine) soit rapide et propre, même si le composé n'a finalement pas pu être isolé. Les réactions avec les amines primaires, elles, semblent beaucoup moins triviales et produisent pour la plupart des solides très compacts et insolubles qui pourrait vraisemblablement être des polymères. De manière générale, les réactions du THP avec les amines doivent être activées par chauffage et menées en solution concentrée, car plus les réactions sont rapides, plus les RMN des solutions brutes sont propres.

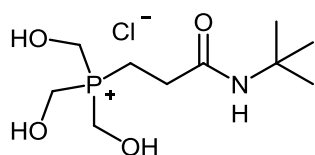
La réactivité des alcools du THP n'a pas été explorée, mais il serait par exemple intéressant d'essayer d'estérifier ces sites par réaction avec des acides carboxyliques. Enfin, il est important de rappeler que toutes les réactions ont été effectuées avec un THP non-purifié. Les impuretés contenues dans la solution brute de THP n'entravent manifestement pas la réactivité du centre phosphoré. Il est cependant possible qu'elles gênent quelque peu certaines purifications. La présence d'eau et l'oxydation du centre phosphoré en milieu basique sont par contre deux paramètres particulièrement limitants.

1.4.3 Tests préliminaires de sélection des composés exploitables en tant que RF

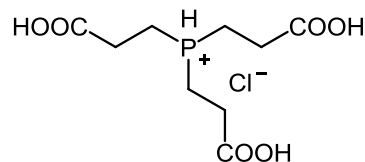
Comme discuté précédemment, les molécules exploitables en tant que RF doivent respecter certains critères de sélection. Ainsi, l'aspect des composés, leur solubilité dans l'eau, leur toxicité, leurs taux de phosphore et d'azote, leur stabilité thermique et leur miscibilité dans la matrice sont des paramètres décisifs selon l'application visée.

1.4.3.1 Aspect des composés purs obtenus

Tous les composés obtenus lors de ce travail se trouvent sous forme de solides blancs. Les produits obtenus sous forme huileuse ou ayant une coloration très marquée ont été directement écartés de la sélection, puisqu'ils ne sont pas exploitables en tant que RF. Les composés ayant une odeur désagréable, principalement certaines molécules contenant du soufre comme le composé **[13]**, ont également été éliminés immédiatement. Les deux composés purs **[5]** et **[14]** (Fig. 81) ayant un contre-ion chlorure sont retenus uniquement en tant qu'intermédiaires pour obtenir des dérivés intéressants. Leur stabilité thermique est tout de même testée pour servir de point de comparaison avec d'autres composés.



[5]



[14]

Figure 81 : Composés [5] et [14] contenant des halogénures, utilisés en tant qu'intermédiaires.

La solubilité dans l'eau des composés est systématiquement testée afin de pouvoir prédire l'application idéale (Tableau 11). En effet, les dérivés obtenus peuvent être utilisés soit sous forme de poudre insoluble dans l'eau (durabilité maximale dans l'application textile), soit sous forme de solution aqueuse, suivant l'utilisation future.

<i>Solubles dans l'eau</i>	<i>Insolubles dans l'eau</i>
<p>[4]</p> <p>[5]</p> <p>[6]</p> <p>[7]</p> <p>[8]</p> <p>[9]</p> <p>[14]</p> <p>[15]</p> <p>[16]</p>	<p>[2]</p> <p>[3]</p> <p>[12]</p> <p>[13]</p> <p>[20]</p> <p>[21]</p>
<i>Partiellement solubles dans l'eau</i>	
	<p>[17]</p> <p>[18]</p> <p>[19]</p> <p>[22]</p> <p>[23]</p>

Tableau 11 : Solubilité dans l'eau des composés obtenus purs.

1.4.3.2 Considérations toxicologiques et environnementales

La toxicité est un paramètre important pour l'application en tant que RF, puisque la recherche s'est concentrée sur des molécules non-halogénées pouvant remplacer leur homologues halogénés considérés comme particulièrement nocifs. De plus, une toxicité modérée facilite grandement l'utilisation de produits chimiques lors des procédés de fabrication. La toxicité des composés doit donc être réduite au minimum, mais leurs produits de combustion doivent également présenter une toxicité raisonnable. Ce paramètre n'a pas été évalué avant les tests de tenue au feu, cependant il serait étudié en détail avant une éventuelle commercialisation.

La volatilité des composés est également un critère important, puisque la volatilité élevée d'un additif peut entraîner une évaporation lente de ce dernier hors du matériau et ainsi provoquer une contamination de l'air et/ou des eaux. Cependant, la volatilité des composés obtenus n'a pas été mesurée avant les tests de tenue au feu, elle sera mesurée si une application concrète est envisagée.

1.4.3.3 Taux de phosphore et d'azote des composés

L'efficacité d'un RF phosphoré ne peut pas être prédite simplement en regardant la structure. Cependant, il est admis de nos jours que l'efficacité serait en partie en relation avec le taux d'atomes de phosphore contenus dans la structure de l'additif. Il semblerait également que l'azote soit un atome apportant une amélioration sur l'efficacité du RF, soit en tant qu'atome seul, soit par synergie avec le phosphore. Ainsi, les taux de phosphore et d'azote sont calculés pour tous les composés obtenus et sont résumés dans le Schéma 7, auquel ont été ajoutés les taux de soufre et de métaux.

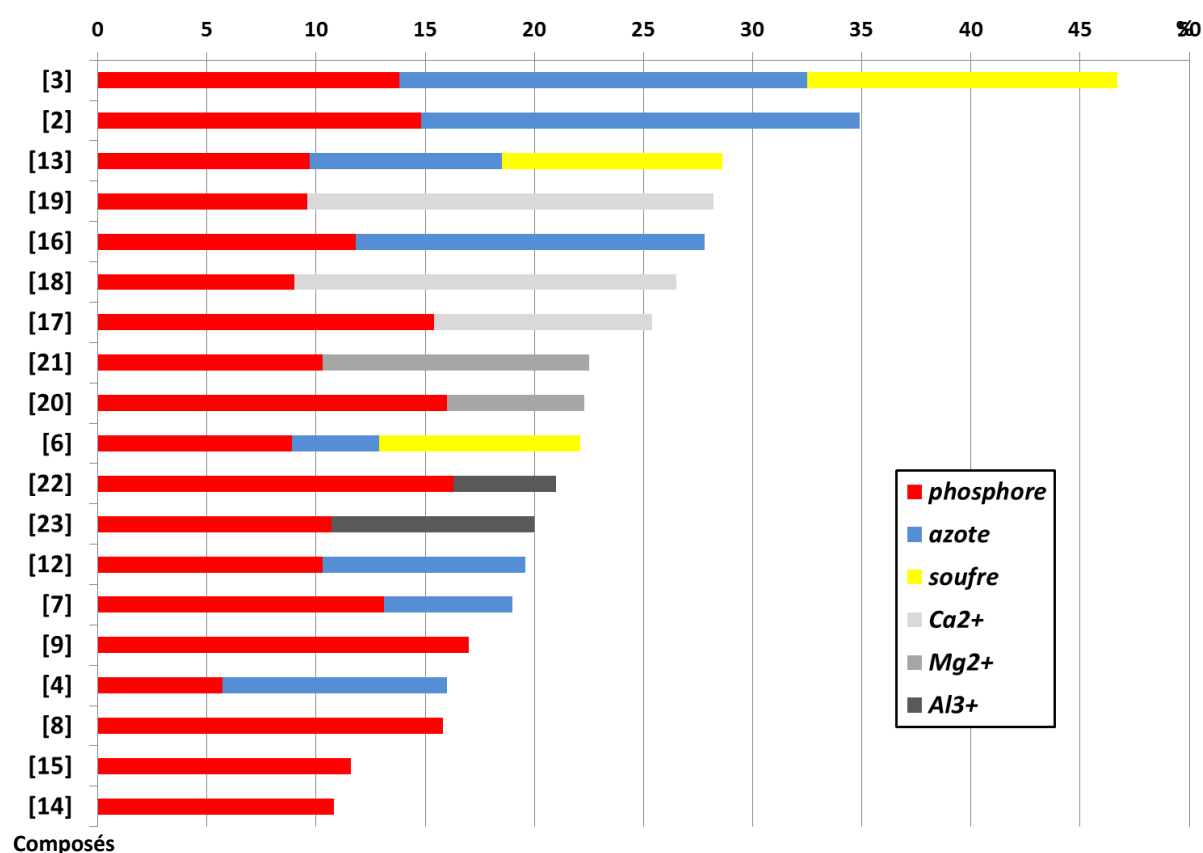


Schéma 7 : Taux de phosphore, d'azote, de soufre et de métaux des composés obtenus purs.

1.4.3.4 Stabilité thermique des composés

Comme discuté précédemment, les dérivés du phosphore à état d'oxydation bas sont susceptibles de libérer facilement des composés phosphorés volatils (chimie radicalaire privilégiée). Une autre approche tend à démontrer que certains composés comportant des sources de protons présentent une mauvaise stabilité thermique par formation de phosphine PH_3 . En effet, il a été observé que la dégradation thermique de l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) se produit vers 130°C , alors que celle de l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2) se situe vers 250°C . Pour les sels de phosphinates ne comportant pas de source de protons (type Exolit OP®), la stabilité thermique est mesurée au-delà de 300°C .

La stabilité thermique du composé est un paramètre primordial pour l'applicatif. En effet, l'additif doit être suffisamment stable pour permettre d'effectuer les procédés de mélange avec la matrice (polymères) ou l'application à chaud sur les textiles, sans craindre une dégradation de la molécule. Ainsi, le composé doit être stable (perte inférieure à 1% en masse) jusqu'à 300°C pendant 15 minutes, puisque le compoundage dans les polymères se fait dans cette gamme de température. Ce paramètre est donc évalué systématiquement pour tous les composés obtenus purs, et il s'avère qu'il est éliminatoire pour la majorité des molécules. En effet, la stabilité thermique insuffisante de la plupart des composés ne permet pas de les envoyer pour les tests de tenue au feu.

Pour obtenir des données complètes, les échantillons préalablement séchés à sec sont chauffés de 25°C à 800°C à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La perte de masse est ensuite pondérée par la masse initiale de l'échantillon, ce qui permet de créer des graphiques exprimés en pourcentage de masse perdue par rapport à la température. Ainsi, les graphiques ATG de tous les produits obtenus purs sont exprimés à la même échelle afin de faciliter la comparaison entre composés.

Dérivés d'acrylonitrile [2] et [3]

Les dérivés d'acrylonitrile **[2]** et **[3]** possèdent des structures très proches, l'état d'oxydation de leur centre phosphoré est le même (-1), cependant l'atome utilisé pour oxyder la phosphine prédécesseuse est l'oxygène pour **[2]** et le soufre pour **[3]**. Cette différence génère des variations dans les taux d'atomes de phosphore et d'azote, ainsi que dans le point de fusion (Tableau 12). Il est donc très intéressant de mesurer leur stabilité thermique respective afin de vérifier si les dégradations se produisent aux mêmes températures.

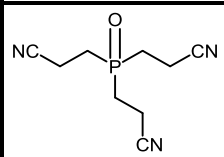
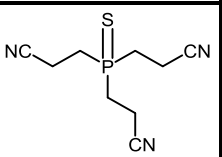
		
Taux phosphore [%]	14.8	13.8
Taux azote [%]	20.1	18.7
Taux P, N total [%]	34.9	31.5
Point de fusion [°C]	172-174	140-142
Perte de masse [°C] :		
1%	310	325
5%	340	355
10%	350	370
masse résiduelle à 800°C [%]	40	34

Tableau 12 : Comparaison des données pour l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [2] et pour le sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [3].

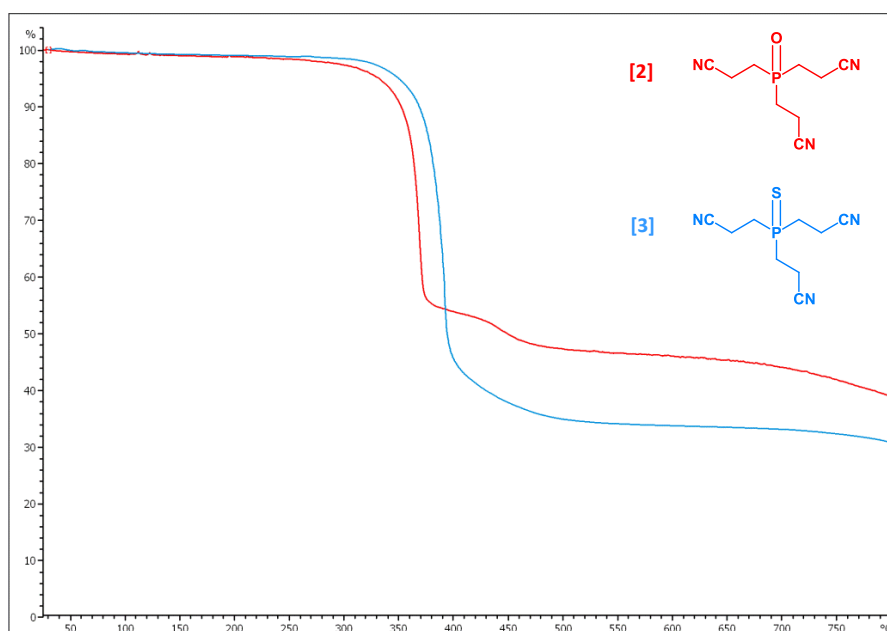


Schéma 8 : Comparaison des courbes thermogravimétriques de l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [2] (rouge) et du sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [3] (bleu).

Comme le Schéma 8 l'indique clairement, la différence de stabilité thermique entre l'oxyde [2] et le sulfure [3] est très faible. La perte de masse pour les deux composés est importante (< de 60% de perte pour les deux composés) et rapide, puisque la perte de masse se produit en moins de 20 minutes dans un intervalle de 100°C. Il semble clair que les cyanoéthyls soient perdus à ce moment-là, cependant il est difficile de prédire avec précision quels résidus des composés sont obtenus après le palier, c'est-à-dire vers 500°C. Ainsi, ces deux composés présentent une stabilité satisfaisante, la dégradation se produisant après 300°C. Ils pourront donc être envoyés aux tests de tenue au feu, puisqu'ils satisfont tous deux aux critères de sélection.

Dérivés de N-tert-butylacrylamide [4], [5], [6] et [7]

Les dérivés de N-tert-butylacrylamide sont très différents dans leurs structures (Tableau 13). En effet, les composés [4], [5] et [6] ont un état d'oxydation (-3) alors que le composé [7] est (-1). Les contre-

ions des trois sels de phosphonium [4], [5] et [6] sont différents. De plus, les composés [5], [6] et [7] possèdent des hydroxyméthyls mais pas le composé [4]. Ces différences apportent également des variations dans les taux de phosphore et azote ainsi que de pour les points de fusion. Leurs stabilités thermiques respectives sont donc comparées dans le Schéma 9.

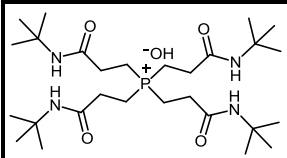
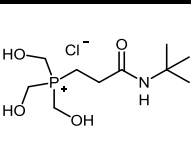
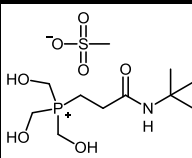
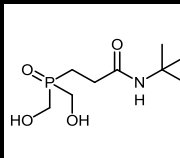
				
Taux phosphore [%]	5.7	10.8	8.9	13.1
Taux azote [%]	10.3	4.9	4.0	5.9
Taux P, N total [%]	16.0	15.7	12.9	19.0
Point de fusion [°C]	123-125	84-86	78-80	166-168
Perte de masse [°C] : 1%	65	155	140	130
5%	100	170	165	170
10%	200	180	175	190
masse résiduelle à 800°C [%]	20	28	24	28

Tableau 13 : Comparaison des données pour l'hydroxyde de tétrakis(3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)phosphonium [4], le chlorure de (3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)phosphonium [5], le méthanesulfonate de (3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)-phosphonium [6] et l'oxyde de N-(*tert*-butyl)-3-propylamide-3-bis(hydroxyméthyl)phosphine [7].

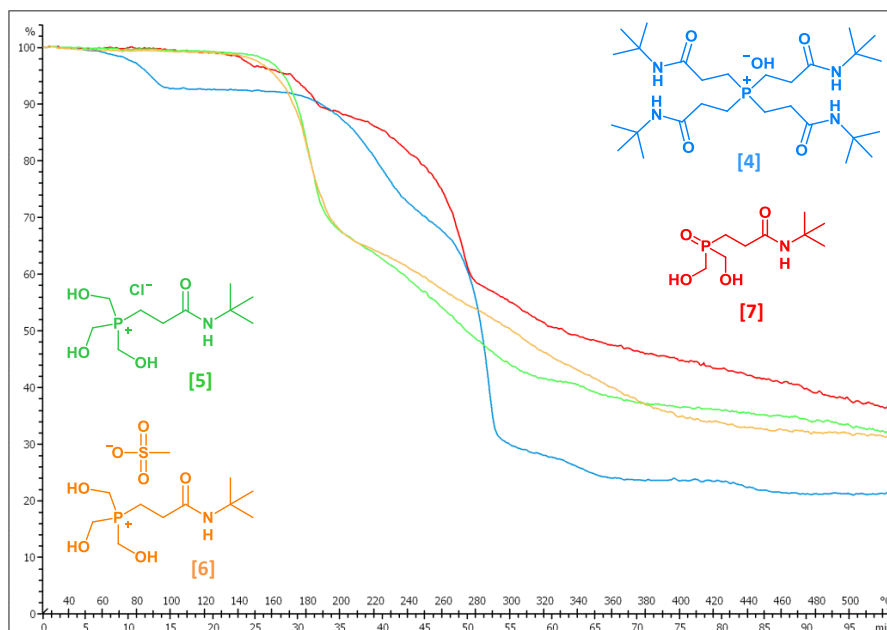


Schéma 9 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des composés [4] (bleu), [5] (vert), [6] (orange) et [7] (rouge).

La première constatation est le palier surprenant à 70-80°C de la courbe du composé [4]. Ce palier ne provient certainement pas du produit, puisqu'il a été observé lors de mesures précédentes et également lors de mesures à blanc du creuset utilisé pour l'analyse. Malgré le séchage à l'étuve à 120°C du creuset pendant une nuit, ce palier apparaît quelque fois. Il semble peu probable qu'il provienne d'un reste d'éthanol utilisé pour le lavage du creuset puisque ce dernier est séché à 120°C. Cependant, cela reste l'explication la plus plausible.

Les courbes des composés [5] et [6] sont semblables, indiquant que le contre-ion n'a certainement pas d'effet sur la stabilité thermique. En soustrayant le palier du composé [4], il est clair que ce dernier est le plus stable de cette famille de composés, suivi par le composé [7]. L'observation la plus pertinente pouvant être extraite de cette expérience est que les groupements hydroxyméthyls paraissent peu stables, et que les composés comportant le moins de $-CH_2OH$ semblent se dégrader à plus haute température et avec une pente moins raide. Les hydroxyméthyls étant des sources de protons, cette observation pourrait être en adéquation avec l'analyse discutée précédemment pour l'acide hypophosphoreux et l'hypophosphite de sodium. Malheureusement, la stabilité thermique de ces quatre composés est clairement insuffisante pour permettre d'effectuer les tests de tenues au feu. Ces composés sont donc tous écartés de la sélection.

Dérivés d'acide acrylique [8] et [9]

Les deux dérivés d'acide acrylique ont des structures très semblables, leur taux de phosphore est comparable et leur point de fusion est très proche (Tableau 14). Ils diffèrent cependant par leur état d'oxydation ((-3) pour [8] et (-1) pour [9]) et par le nombre d'hydroxyméthyls rattachés au centre phosphoré. Leurs stabilités thermiques respectives sont donc comparées dans le Schéma 10.

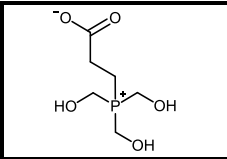
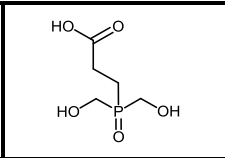
		
Taux phosphore [%]	15.8	17.0
Taux azote [%]	-	-
Taux P, N total [%]	15.8	17.0
Point de fusion [°C]	146-148	128-130
Perte de masse [°C] :		
1%	135	110
5%	160	170
10%	170	220
masse résiduelle à 800°C [%]	12	1-2

Tableau 14 : Comparaison des données pour le propanoate de 3-(tris(hydroxyméthyl)phosphonium) [8] et pour l'acide 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoïque [9].

Cette expérience est très intéressante pour plusieurs raisons. La première constatation est que, tout comme les dérivés de N-*tert*-butylacrylamide [4] et [7], le composé [9] comportant le moins de sources de protons est plus stable et sa pente de dégradation est moins raide. Le début de la courbe du composé [8] rappelle fortement celles des composés [5] et [6] avec une première dégradation qui début vers 160°C et se termine vers 200°C. Pour le composé [8] cette dégradation pourrait être interprétée par la perte d'un hydroxyméthyl, ce qui est cohérent du point de vue de la masse perdue. Cependant, pour les composés [5] et [6], la dégradation au même endroit correspondrait plutôt à la perte de 2 hydroxyméthyls. Aucune explication cohérente n'a permis d'expliquer cette différence, si ce n'est qu'elle pourrait provenir d'une différence de pH des résidus obtenus après la perte du premier hydroxyméthyl.

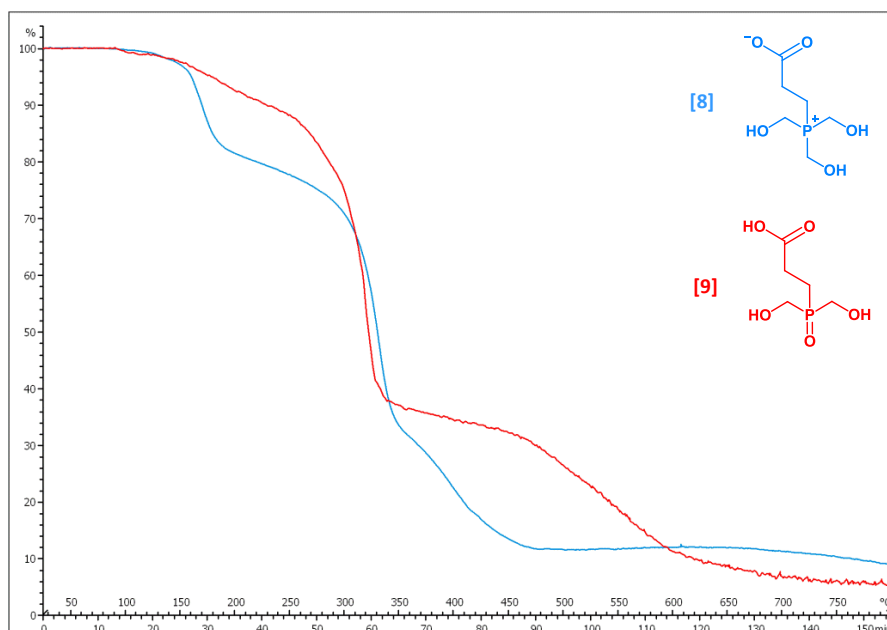


Schéma 10 : Comparaison des courbes thermogravimétriques du propanoate de 3-(tris(hydroxyméthyl)phosphonium) [8] (bleu) et de l'acide 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoïque [9] (rouge).

La stabilité thermique des deux dérivés d'acide acrylique est largement insuffisante pour permettre d'effectuer les tests de tenues au feu. Ces composés sont donc également écartés de la sélection.

Dérivés du tris(2-cyanoéthyl)phosphine [14], [15] et [16]

Les composés [14], [15] et [16] présentent des structures voisines, mais diffèrent en plusieurs aspects (Tableau 15). Le composé [14] est un sel de phosphonium, alors que les composés [15] et [16] sont des oxydes phosphine. Les composés [14] et [15] portent des fonctions acides alors que le composé [16] contient des amides, ce qui lui procure un taux d'azote de 16% doublant ainsi son taux P, N. La stabilité thermique de ces trois composés est présentée dans le Schéma 11.

Taux phosphore [%]	10.8	11.6	11.8
Taux azote [%]	-	-	16.0
Taux P, N total [%]	10.8	11.6	27.8
Point de fusion [°C]	178-180	158-160	202-204
Perte de masse [°C] :			
1%	195	240	110
5%	215	290	160
10%	240	305	195
masse résiduelle à 800°C [%]	9	10	12

Tableau 15 : Comparaison des données pour le chlorure de tris(2-carboxyéthyl)phosphonium [14], pour l'oxyde de tris(2-carboxyéthyl)phosphine [15] et pour l'oxyde de tris(2-amidoéthyl)phosphine [16].

La première observation est que le composé oxydé **[15]** est nettement plus stable thermiquement que son homologue phosphonium **[14]**. Le premier palier du composé **[14]** (environ 200°C) pourrait correspondre à la perte d'acide chlorhydrique, même si cette température semble élevée. Le palier du composé **[15]** à environ 250°C pourrait être la perte d'une chaîne acide. En effet, par comparaison avec les composés **[14]** et les résultats obtenus précédemment pour les composés **[8]** et **[9]**, il semble cohérent d'affirmer que la perte d'un premier $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ liés au centre phosphoré se produit aux alentours de 250°C. Des analyses du résidu à 400°C de composé **[15]** ont été effectuées afin de déterminer une structure qui pourrait être intéressante pour l'application en tant que RF. Le solide gris-noir obtenu n'est cependant pas assez soluble pour réaliser des spectres RMN et les signaux en IR sont identiques à ceux du composé **[15]**, quoi que plus larges.

Le composé **[16]** présente une courbe ATG très étonnante. En effet, la dégradation thermique commence très tôt (environ 140°C), est pratiquement constante jusqu'à 650°C et ne présente pas de paliers distinguables. Ainsi, les composés **[14]** et **[16]** ne sont absolument pas assez stables pour les tests de tenues au feu. La stabilité thermique du composé **[15]** est très limitée, il est donc décidé d'attendre les résultats des sels métalliques formés à partir de ce composé afin d'essayer de gagner quelques degrés de stabilité.

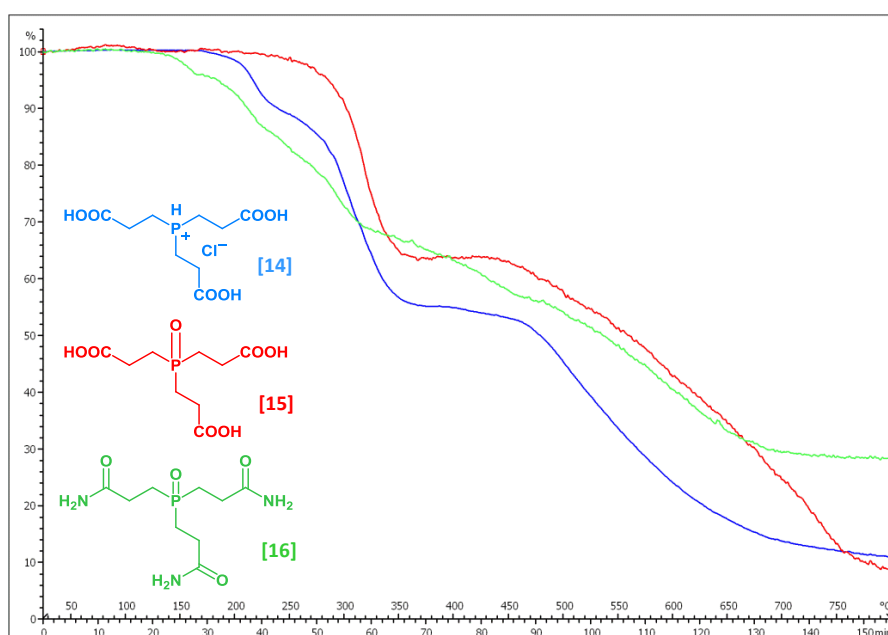


Schéma 11 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des composés **[14]** (bleu), **[15]** (rouge) et **[16]** (vert).

Dérivés d'aniline **[12]** et **[13]**

Les dérivés d'aniline **[12]** et **[13]** possèdent des structures très proches, l'état d'oxydation de leur centre phosphoré est le même (-1), cependant l'atome utilisé pour oxyder la phosphine prédécesseuse est l'oxygène pour **[12]** et le soufre pour **[13]**. Cette différence génère de légères variations dans les taux d'atomes de phosphore et d'azote, ainsi que dans le point de fusion (Tableau 16). De plus, ces deux composés sont particulièrement intéressants puisque leurs structures proposent un enchaînement d'atomes P-C-N, reconnu pour efficace dans l'utilisation RF. Il est donc très intéressant de mesurer leur stabilité thermique respective afin de vérifier si les dégradations se produisent aux mêmes températures.

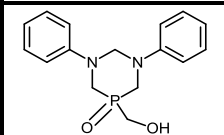
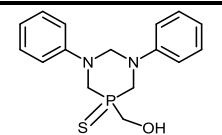
		
Taux phosphore [%]	10.3	9.7
Taux azote [%]	9.3	8.8
Taux P, N total [%]	19.6	18.5
Point de fusion [°C]	214-216	193-195
Perte de masse [°C] :		
1%	230	220
5%	290	250
10%	325	270
masse résiduelle à 800°C [%]	14	53

Tableau 16 : Comparaison des données pour l'oxyde de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane [12], et le sulfure de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane [13].

Comme le Schéma 12 l'indique clairement, la différence de stabilité thermique entre l'oxyde [12] et le sulfure [13] est étonnement grande. En effet, l'oxyde perd environ 2% de masse vers 240°C, puis il est stable jusqu'à plus de 300°C, alors que le sulfure commence à se dégrader vers 250°C déjà. La perte de masse jusqu'à 470°C semble identique, cependant l'oxyde se dégrade presque totalement alors que le sulfure ne perd au total qu'environ 50% de sa masse. Cette différence entre oxyde et sulfure n'a pas été observée pour les dérivés d'acrylonitrile et est difficilement explicable. Les ATG ont été réalisées sur deux batchs différents pour chaque composé et sont parfaitement reproductibles. Le composé sulfuré avait été précédemment éliminé de la sélection de par son odeur prononcée, sa stabilité thermique confortant ce choix. L'oxyde est très limite au niveau de la stabilité thermique, mais il est tout de même envoyé aux tests de tenue au feu.

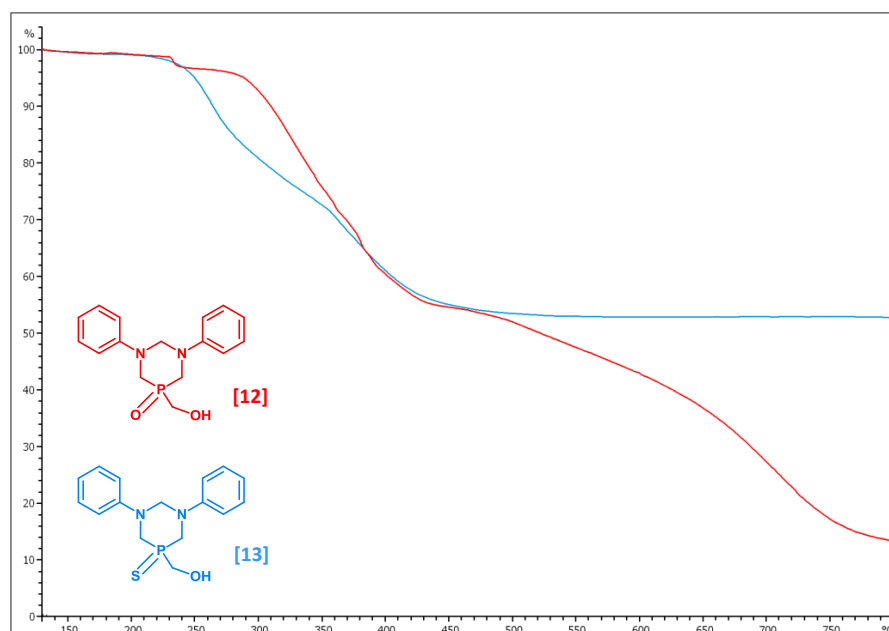


Schéma 12 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des composés [12] (rouge) et [13] (bleu).

Sels métalliques de calcium [17], [18] et [19]

Les données pour les trois sels de calcium sont rassemblées dans le Tableau 17. Leurs taux de phosphore n'étant pas particulièrement élevés, la question de l'apport du calcium se pose. Les stabilités thermiques des trois sels ont donc été mesurées et sont présentées dans le Schéma 13. Pour le sel [17], la stabilité thermique est nettement améliorée puisque le composé de départ [9] commence à se dégrader vers 110-120°C alors que le sel de calcium correspondant est stable jusqu'à 210°C. Le sel [18] semble perdre un peu de stabilité puisque le phosphonium de départ [14] se dégrade vers 190-200°C alors que le sel de calcium est stable seulement jusqu'à 160-170°C. Enfin, pour le sel [19], il est difficile de déterminer la température de dégradation car la pente n'est pas franche. En effet, il semble que depuis 180°C déjà le sel commence à perdre de la masse, cependant la première dégradation nette se situe aux alentours des 280°C.

	$\text{Ca}^{2+} \left[\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	$3 \text{ Ca}^{2+} \left[\begin{array}{c} \text{OOC} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{P}^+ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COO}^- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COO}^- \end{array} \right]_2$	$3 \text{ Ca}^{2+} \left[\begin{array}{c} \text{OOC} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{P} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COO}^- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COO}^- \end{array} \right]_2$
Taux phosphore [%]	15.4	9.0	9.6
Taux calcium [%]	10.0	17.5	18.6
Perte de masse [°C] :			
1%	210	160	200
5%	230	200	280
10%	250	240	330
masse résiduelle à 800°C [%]	50	38	46

Tableau 17 : Comparaison des données pour les trois sels de calcium [17], [18] et [19].

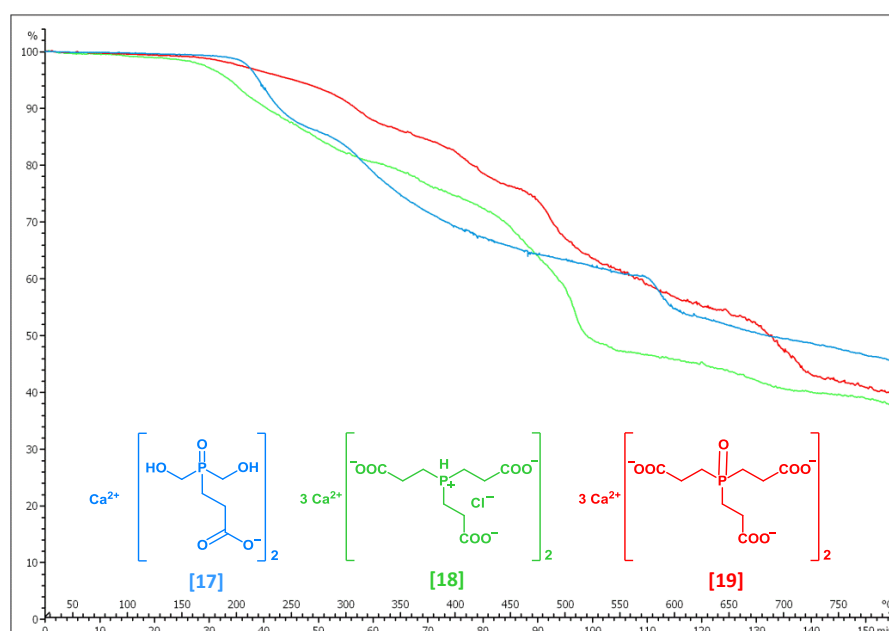


Schéma 13 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des trois sels de calcium [17] (bleu), [18] (vert) et [19] (rouge).

Le point commun entre ces trois sels de calcium est que leurs pentes de dégradation sont beaucoup plus aplanies que les pentes de dégradation de leur produit de départ, et leur perte de masse totale

est également nettement inférieure. Il est à noter que les trois résidus obtenus à 800°C sont noirs, mais que celui du sel [17] a triplé de volume. A noter également que le sel [17] formé à partir de CaCO_3 présente une courbe identique au sel [17] formé ici à partir de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Sels métalliques de magnésium [20] et [21]

Les données pour les deux sels de magnésium sont rassemblées dans le Tableau 18. De par la mauvaise stabilité du sel de calcium [18], le sel de magnésium à partir du phosphonium [14] n'a pas été formé. Les stabilités thermiques des deux sels ont donc été mesurées et sont présentées dans le Schéma 14.

	Mg^{2+} $\left[\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \text{O} \end{array} \right]_2$	3 Mg^{2+} $\left[\begin{array}{c} ^-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^- \\ \text{O} \\ \text{COO}^- \end{array} \right]_2$
Taux phosphore [%]	16.0	10.3
Taux de magnésium [%]	6.3	12.2
Perte de masse [°C] :		
1%	155	205
5%	220	270
10%	230	300
masse résiduelle à 800°C [%]	50	39

Tableau 18 : Comparaison des données pour les deux sels de magnésium [20] et [21].

Le sel [20] présente une courbe pratiquement identique au sel de calcium correspondant [17]. Il a donc gagné en stabilité thermique par rapport au composé de départ [9] qui commence à se dégrader vers 110-120°C. Le sel [21] a la même stabilité thermique que le composé de départ [15], cependant la pente de sa courbe de dégradation est nettement moins raide.

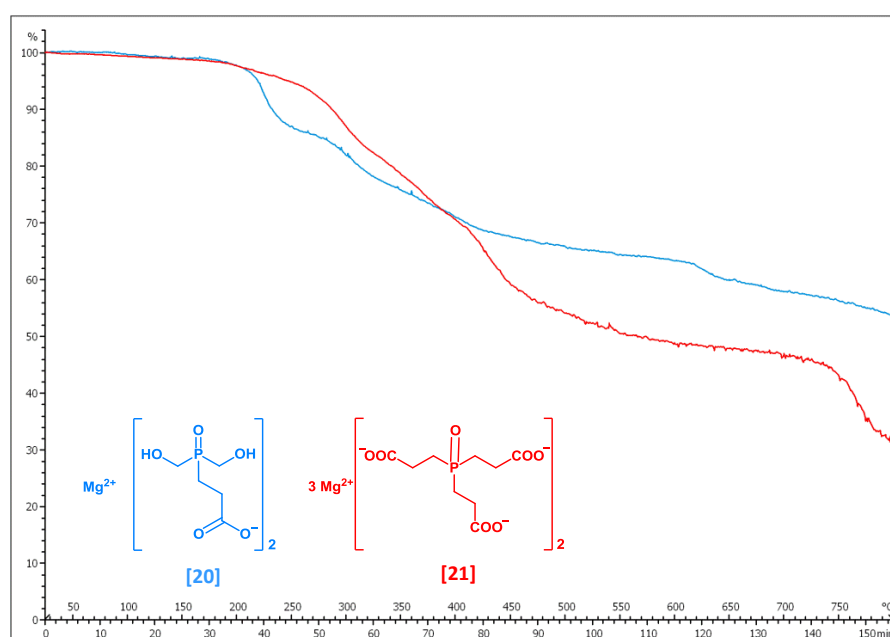


Schéma 14 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des deux sels de magnésium [20] (bleu) et [21] (rouge).

Là aussi les pentes des courbes de dégradation de ces sels de magnésium sont plus aplanies que les pentes de dégradation de leur produit de départ, et leur perte de masse totale est également nettement inférieure. Les deux résidus obtenus à 800°C sont noirs et ont nettement pris en volume. A noter également que le sel **[20]** formé à partir de CaCO_3 présente une courbe identique au sel **[20]** formé ici à partir de Ca(OH)_2 .

Sels métalliques d'aluminium **[22]** et **[23]**

Les données pour les deux sels d'aluminium sont présentées dans le Tableau 18. De par la mauvaise stabilité du sel de calcium **[18]**, le sel d'aluminium à partir du phosphonium **[14]** n'a non plus pas été formé. Les stabilités thermiques des deux sels ont donc été mesurées et sont présentées dans le Schéma 14.

	Al^{3+} $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_3$	Al^{3+} $\left[\begin{array}{c} \text{OOC} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{P} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{COO}^- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_3$
Taux phosphore [%]	16.3	10.7
Taux aluminium [%]	4.7	9.3
Perte de masse [°C] :		
1%	195	210
5%	250	250
10%	280	275
masse résiduelle à 800°C [%]	14	23

Tableau 19 : Comparaison des données pour les deux sels d'aluminium **[22]** et **[23]**.

Le comportement de ces sels d'aluminium est très différents des sels précédents. En effet, les deux sels **[22]** et **[23]** présentent des courbes de dégradation similaires, si ce n'est que le sel **[22]** subit une perte de masse plus importante. La perte de masse à 250°C est nette et rapide pour les deux sels, contrairement à ce qui est observé pour la dégradation des sels de calcium et de magnésium.

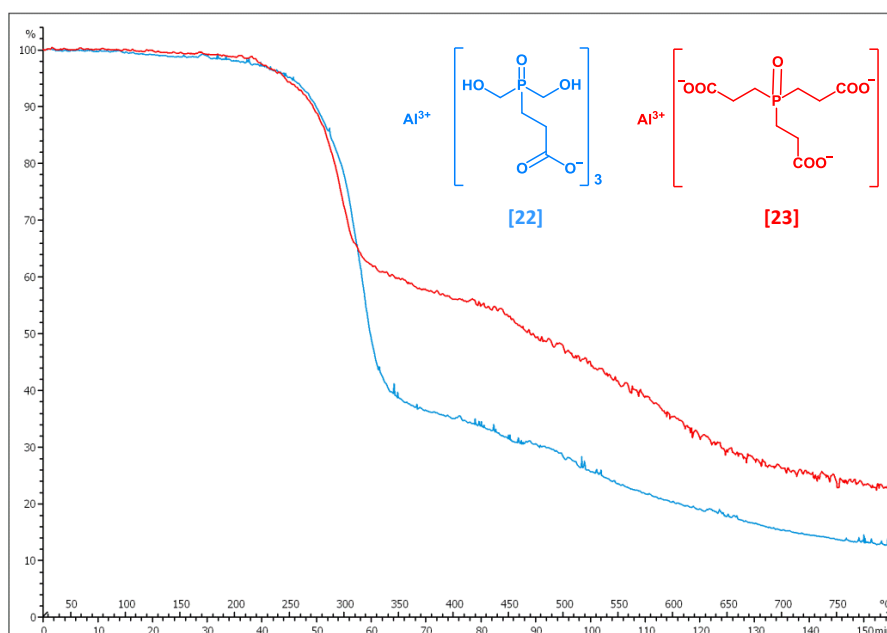


Schéma 15 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des deux sels d'aluminium **[22]** (bleu) et **[23]** (rouge).

La stabilité thermique de la source d'aluminium de départ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) a été mesurée afin de s'assurer que cette perte de masse nette ne vienne pas des produit de départ. Il s'est avéré que l'hydroxyde d'aluminium commence de se décomposer à 200°C pour se terminer à 300°C. Il est donc difficile de déterminer si cette perte de masse importante provient des produits de départ. La superposition des deux courbes reste malgré tout très surprenante. Les deux résidus obtenus à 800°C sont noirs et ont nettement pris en volume.

Résumé des résultats obtenus par ATG

Une tendance générale semble se dégager de toutes les données rassemblées dans ce paragraphe : plus le centre phosphoré est substitué par des groupements donneurs de protons, moins le composé est stable thermiquement. Cette observation est en adéquation avec ce qui a été observé pour les composés acide hypophosphoreux et hypophosphite de sodium. Le taux de phosphore et d'azote contenu dans la structure de la molécule n'est par contre pas un paramètre déterminant la stabilité thermique.

La formation de sels métalliques augmente de manière générale la stabilité thermique des composés. Cette affirmation est particulièrement vraie pour les sels dérivés du composé monoacide **[9]** (Schéma 16), mais les sels dérivés du composé triacide **[15]** ne gagnent pas énormément en stabilité (Schéma 17). Cet apport de stabilité thermique provient certainement de la formation de liaisons hydrogènes qui stabilisent tout le squelette de la molécule.

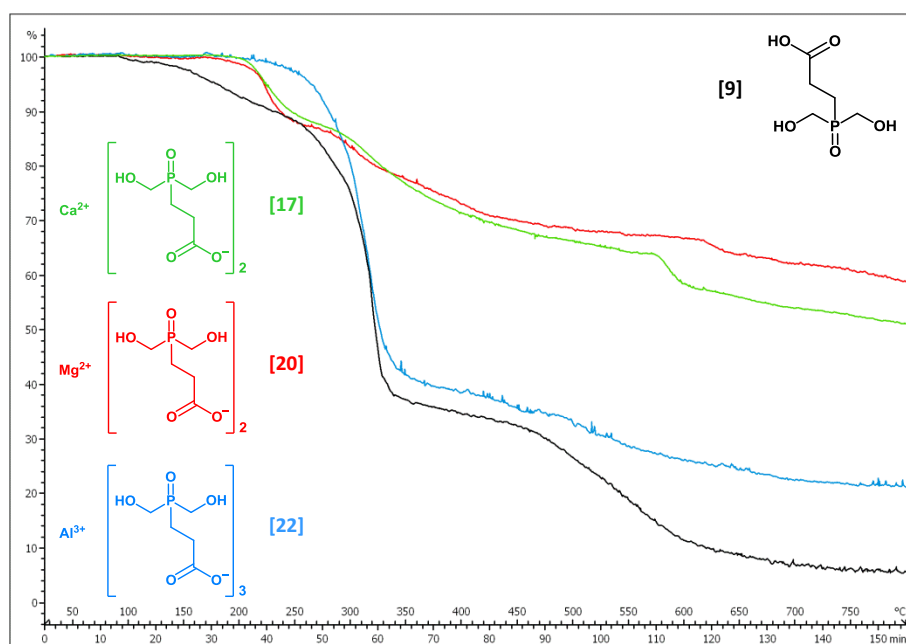


Schéma 16 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des sels métalliques formés à partir du composé **[9]**.

Le Schéma 16 indique clairement l'apport de stabilité pour les sels métalliques formé à partir du composé **[9]**. La meilleure stabilité est clairement celle de l'aluminium, puis le calcium et le magnésium qui ont des courbes très semblables, et enfin le produit de départ qui perd en masse très tôt. Ces résultats sont parfaitement reproductibles lorsque le carbonate est utilisé comme sel de départ à la place de l'hydroxyde correspondant (essais effectués pour Ca^{2+} et Mg^{2+}). Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées en ajoutant des additifs du type MgSO_4 ou NaCl , mais aucun

effet synergique n'a été observé. L'augmentation du pH par ajout de NaOH lors de la formation des sels n'a pas non plus apporté un gain de stabilité thermique.

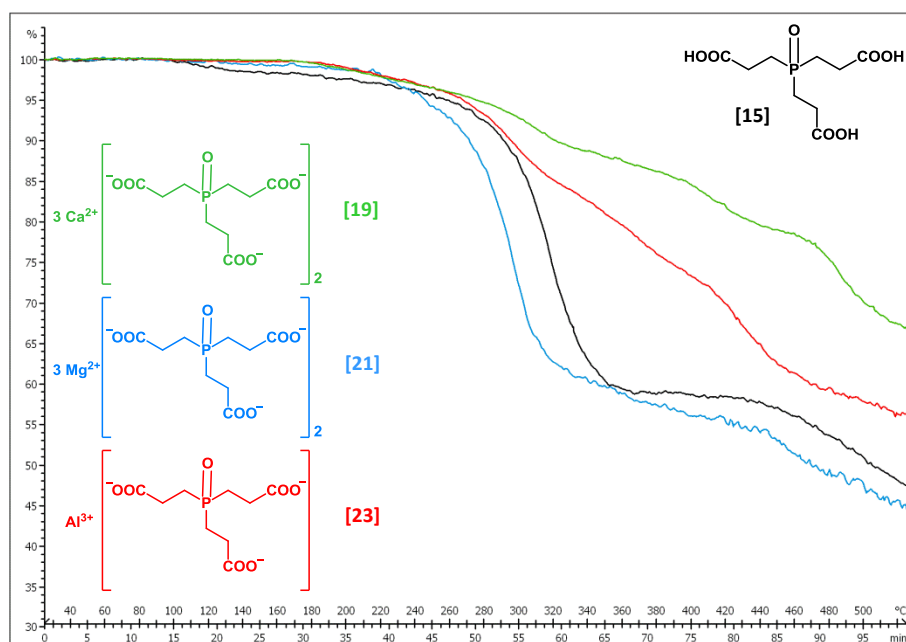


Schéma 17 : Comparaison des courbes thermogravimétriques des sels métalliques formés à partir du composé [15].

Le Schéma 17 présente les résultats obtenus pour les sels formés à partir du composé [15]. Le gain de stabilité n'est ici pas considérable, cependant il faut garder en tête que la formation de ces sels n'était pas manifeste et qu'une analyse détaillée de ces résultats est en cours afin d'en améliorer la performance.

1.4.3.5 Miscibilité du composé avec la matrice

Enfin, un dernier paramètre important pour qu'un composé soit attractif en tant que RF est sa miscibilité dans la matrice. Sa structure et sa polarité doivent être raisonnablement proches de celle du polymère fondu afin de former un mélange homogène et d'éviter les problèmes d'exsudation. Ce paramètre ne peut être vérifié que par des tests réels dans le polymère.

1.4.4 Tests de tenue au feu^[152]

Les molécules sélectionnées pour les tests de tenue au feu sont envoyées au CERDATO, Centre d'Etude de Recherche et de Développement d'Arkema, situé à Serquigny en France. Les matrices utilisées pour les tests sont sélectionnées parmi les plastiques d'ingénierie, puisque ces matériaux spécialisés supportent des prix plus élevés que certains autres polymères. Ainsi, les PA-6 et PA-6.6, le PBT ainsi que leurs homologues renforcés pourraient être des matrices parfaitement adaptées. Les principaux additifs compétitifs existants sur le marché pour de telles applications sont les phosphinates métalliques (calcium, magnésium, aluminium et mélanges selon la matrice) (Exolit OP® de Clariant) et la cyanurate de mélamine (pour les PA non-renforcés).

Les critères déterminants pour obtenir de bons candidats RF sont de bonnes propriétés RF (obtenir la classification V-0 au test UL-94 vertical et une valeur élevée au test LOI), ainsi que la préservation des performances de la matrice (propriétés mécaniques et thermomécaniques, rhéologie, isolation

électrique, ...). Les taux de charges idéaux pour les applications visées seraient idéalement inférieurs à 30%. Pour le test UL-94, les formulations sont compoundées et mises en forme sur μ -DSM qui a l'avantage de faire le mélange additif-matrice en 2 minutes et de confectionner des haltères de 2 mm d'épaisseur correspondant à la norme ISO R527 1BA (Fig. 82).

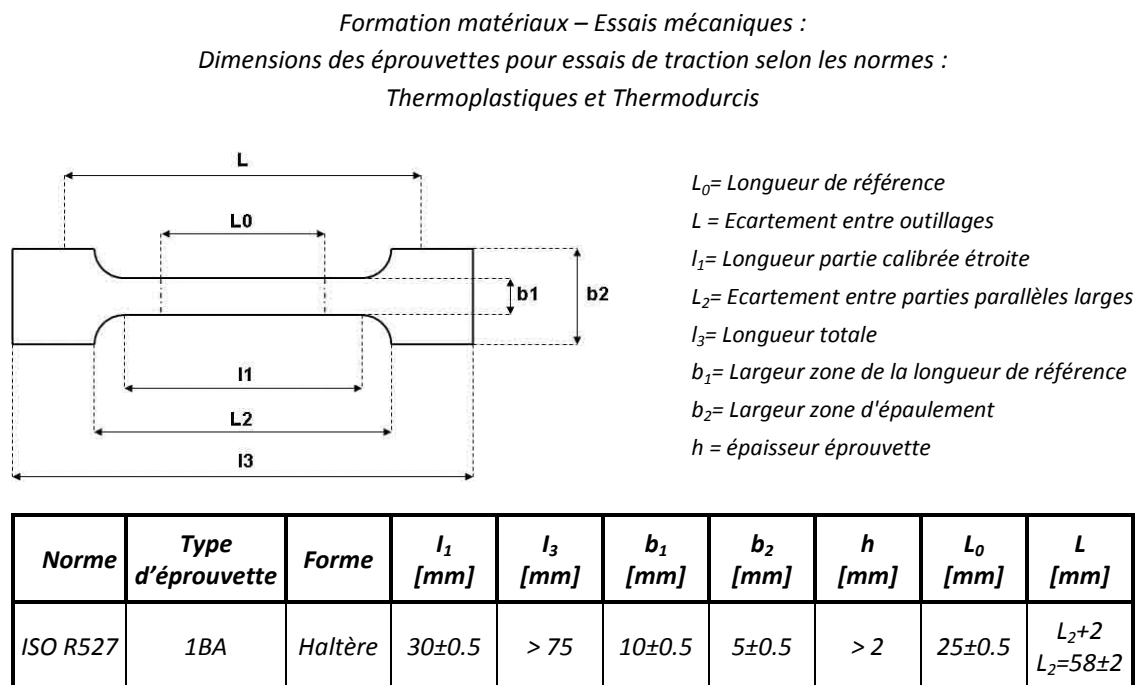


Figure 82 : Norme ISO R527 1BA pour établir les échantillons utilisés pour les tests UL-94.

Ainsi, les haltères sont soumis deux fois successivement pendant 10 secondes en position verticale à l'action de la flamme dont la hauteur est calibrée à 19 mm. Les durées de combustion avec flamme et de combustion incandescente des échantillons sont mesurées avant et après retrait de la flamme. La présence de gouttes enflammées de polymère qui enflamment un morceau de coton situé à 305 mm sous l'échantillon est vérifiée. L'essai est «non-classé» si l'éprouvette brûle jusqu'au support^[153]. Pour rappel, la classification V-0 est la plus généralement requise mais également la plus difficile à obtenir. Si au moins les critères V-2 ne sont pas satisfaits, l'échantillon est dit «non-classé».

1.4.4.1 Evaluation l'oxyde de tris(2-cyanoéthyl)phosphine [2]

Pour les 2 dérivés d'acrylonitrile [2] et [3], le taux d'acide cyanhydrique dégagé lors de la combustion a été quantifié avant d'effectuer les tests UL-94. Pour ce faire, un four tubulaire avec piégeage des gaz de combustion a été utilisé, puis le dosage des ions cyanure par chromatographie ionique a permis de quantifier ces derniers. Ce test a d'abord été effectué pour le composé [3] présenté au paragraphe 1.4.4.2 et les résultats obtenus ont permis de valider l'utilisation du composé [2] pour les tests.

Avant le test UL-94, la stabilité thermique est remesurée, ainsi que le taux d'acrylonitrile résiduel. Les analyses montrent que le produit est stable et qu'il peut être compoundé sans risque jusqu'à 280°C, et l'acrylonitrile résiduel est présent à un taux inférieur à 100 ppm. Le composé [2] peut donc être testé en tant qu'additif dans les matrices PA-6 et PBT avec un taux de charge entre 15 et 25%.

Le composé **[2]**, en tant qu'additif, semble avoir un effet plastifiant de par sa faible viscosité. De plus, un chauffage trop soutenu fait fondre et couler l'additif, ce qui empêche d'obtenir un bon mélange avec la matrice. Ceci peut provenir de la mauvaise solubilité de l'additif dans les polymères fondus. Dans tous les cas, lors de l'ajout du composé **[2]** en tant qu'additif, il n'est pas possible d'appliquer la flamme une deuxième fois, puisque l'échantillon coule et libère des gouttes enflammées dès la première inflammation. L'ajout de fibres de verre retarde l'apparition des gouttes enflammées, cependant tous les tests réalisés avec le composé **[2]** sont classés V-2. Ainsi, le composé **[2]** en tant qu'additif RF avec un taux de charge entre 15 et 25% n'offre pas de bonnes propriétés anti-feu dans les matrices PA-6 et PBT.

1.4.4.2 Evaluation du sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[3]**

Préalablement aux tests de tenue au feu, une mesure du taux d'acide cyanhydrique dégagé lors de la combustion du composé **[3]** a été effectuée. Un four tubulaire avec piégeage des gaz de combustion (selon norme NF X70-100-2, Fig. 83) est utilisé, puis le dosage des ions cyanure par chromatographie ionique permet de mesurer ces derniers. Le taux d'acide cyanhydrique dégagé lors de la combustion de polymères purs (PP, PA, ABS, Pebax) est également quantifié à titre de comparaison.

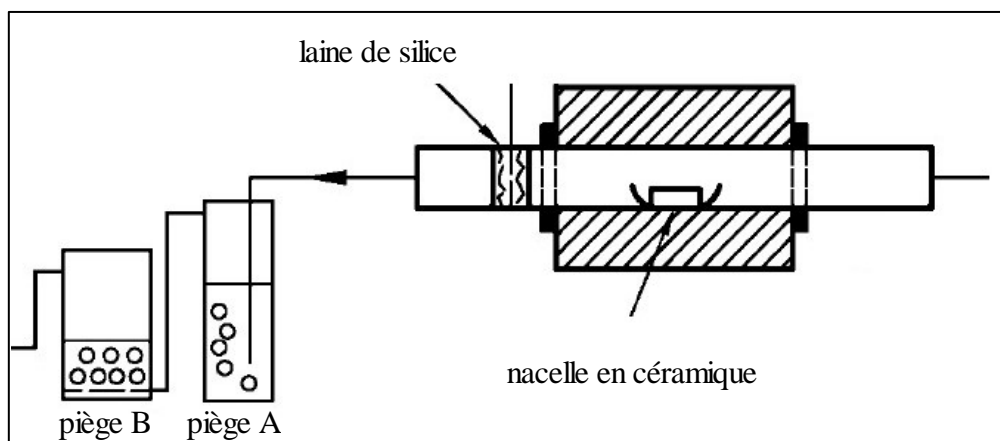


Figure 83 : Four tubulaire avec piégeage des gaz de combustion utilisé pour quantifier le taux d'acide cyanhydrique libéré lors de la combustion du composé **[3]**^[152].

La mesure des gaz de combustion se déroule avec un débit d'air de 120 l/h, à une température de 800°C pendant 20 minutes. Les pièges A et B sont composés de solutions de soude 0.1M qui sont analysées en chromatographie ionique à la fin de l'expérience. Des expériences à blanc sont effectuées entre chaque produit testé afin de vérifier l'absence de cyanures, ainsi qu'une expérience de condensation après le piège B pour contrôler la présence d'autres produits de dégradation. De manière générale, il est constaté que la teneur en cyanures dans le piège B est 200 à 1000 fois plus faible que dans le piège A, confirmant l'efficacité du piégeage par la soude.

La taille des granulés de produits (granulés coupés ou non-coupés) influence quelque peu la formation des cyanures. En effet, pour une même masse totale brûlée, les granulés non-coupés se dégradent en donnant d'avantage de cyanures que les granulés coupés. Cette différence est certainement liée aux mécanismes de la dégradation thermique des polymères. Il est également observé que la production de cyanures atteint une forme de saturation en fonction de la masse de produit brûlée, la norme préconisant d'utiliser des prises d'essai comprises entre 200 mg et 1 g.

Ainsi, pour des prises d'essai de 200 mg, le composé **[3]** pur dégage 107 mg de cyanures par gramme de produit (0.2 pour PP, 39.4 pour PA-6, 16.0 pour ABS et 9.8 pour Pebax). Le compoundage des différents polymères avec le composé **[3]** provoque une augmentation légère du dégagement de cyanures par rapport au polymère pur (PA-6 pur : 39.4 mg/g, PA-6 + 20% composé **[3]** : < 53 mg/g).

Avant le test UL-94, la stabilité thermique est également remesurée, ainsi que le taux d'acrylonitrile résiduel. Les analyses montrent que le produit est stable et qu'il peut être compoundé sans risque jusqu'à 280°C, et l'acrylonitrile résiduel est présent à un taux inférieur à 100 ppm. Le composé **[3]** a donc aussi pu être testé en tant qu'additif dans les matrices Pebax, PP et PA-6 avec un taux de charge entre 15 et 25%.

Le composé **[3]** rencontre les mêmes difficultés que le composé **[2]**, c'est-à-dire son effet plastifiant dû à sa faible viscosité et le mauvais mélange avec la matrice lors du chauffage certainement dû à la mauvaise solubilité de l'additif dans les polymères fondus. Dans tous les cas, lors de l'ajout du composé **[3]** en tant qu'additif, il n'est pas possible d'appliquer la flamme une deuxième fois, puisque l'échantillon coule et libère des gouttes enflammées dès la première inflammation. Ainsi, le composé **[3]** en tant qu'additif RF avec un taux de charge entre 15 et 25% n'offre pas de bonnes propriétés anti-feu dans les matrices PP, Pebax, et PA-6.

*1.4.4.3 Evaluation de l'oxyde de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane **[12]***

Avant le test UL-94, la stabilité thermique du composé **[12]** est remesurée, montrant une limite vers 260°C. Une isotherme à 250°C confirme la mauvaise stabilité du produit. Le composé **[12]** a toutefois été testé en tant qu'additif dans les matrices PA-6 et PBT avec un taux de charge de 25%.

Les produits compoundés sont bruns et évoluent rapidement en couleur dans le temps (de brun clair à marron foncé). Dans le PA-6, les gouttes enflammées formées entraînent un classement V-2, alors que dans le PBT il n'y a pas de gouttes et le classement est à la limite du V-1. Le composé **[12]** ne donne donc pas de bonnes propriétés anti-feu dans les matrices PA-6 ou PBT avec un taux de charge de 25%. L'ajout de fibres de verres n'améliore pas les résultats puisque les produits obtenus brûlent complètement et sont donc «non-classés».

1.5 Conclusion et perspectives

1.5.1 Conclusions

1.5.1.1 Conclusion sur les synthèses effectuées

Les synthèses effectuées à partir de la solution brute de THP ont montrées un grand potentiel. Elles ont permis de démontrer qu'une purification préalable du THP n'est pas nécessaire pour garantir la réactivité du centre phosphoré. Ainsi, malgré les impuretés et la présence d'eau dans la solution, le THP a manifesté une grande réactivité et a permis de synthétiser une bibliothèque de molécules de structures variées. En effet, la diversité des dérivés phosphorés purs obtenus rassemble des phosphines, des oxydes de phosphine, des sulfures de phosphine, des sels de phosphonium, ainsi que des sels métalliques de dérivés phosphorés.

La réactivité du THP a été testée dans deux types de réaction : les additions de Michael avec des oléfines activées et les condensations de Mannich avec des composés riches en azote. Les additions de Michael se sont montrées particulièrement intéressantes, puisqu'elles sont rapides même à température ambiante, leur purification est souvent simple et les réactifs de départ sont pour la plupart bon marché. Le pH s'est révélé être un paramètre particulièrement important dans ces réactions, et la précipitation du produit dans le milieu réactionnel semble produire des réactions plus rapides et propres. Ce type de réaction a cependant montré une certaine limite, puisqu'il existe peu de réactifs de départ incluant des atomes d'azote dans leur structure, ayant pour conséquence d'obtenir des dérivés pas suffisamment riches en atomes phosphore-azote. Cependant, certains dérivés obtenus par additions de Michael, tels que les composés [9], [14] et [15], ont trouvé un réel intérêt dans la formation des sels métalliques.

Les réactions de condensation de Mannich avec le THP ont montré un grand potentiel, cependant leur purification se sont avérées particulièrement délicates. Ainsi, peu de composés ont pu être obtenus purs par ce type de réaction, même si la réactivité était bien présente. Il a tout de même été démontré que le taux de formaldéhyde présent dans la solution brute de THP est tout à fait suffisant pour déclencher la formation de l'ion iminium sur le composé azoté. Les réactions avec les amines secondaires se sont révélées être rapides et propres alors que les réactions avec les amines primaires produisent souvent des solides compacts et insolubles semblant être des polymères. De manière générale, les réactions du THP avec les amines doivent être activées par chauffage et menées en solution concentrée, car les réactions les plus rapides semblent être les plus prometteuses. Ces réactions permettraient ainsi d'obtenir des composés particulièrement riches en phosphore-azote, ainsi que des structures contenant des combinaisons P-C-N intercalant un seul atome de carbone entre le phosphore et l'azote. Il semble en effet que ces dernières soient une solution attractive pour obtenir des composés efficaces aux tests de tenues au feu. Il semble donc prometteur d'approfondir les réactions du THP avec des réactifs riches en azote par condensation de Mannich.

Le développement de la formation des sels métalliques s'est avéré fructueux, puisqu'une nouvelle méthode permettant de les synthétiser par réaction à l'état solide a pu être développée. La formation de ces sels apportent une certaine amélioration sur la stabilité thermique des composés, certainement par formation de liaisons hydrogène, ce qui est tout à fait intéressant dans le cadre de ce projet. Cette méthode offre donc des perspectives intéressantes, cependant elle nécessite encore quelques améliorations pour pouvoir être efficace et appliquée industriellement.

De nombreuses voies de synthèse ont été explorées, cependant le manque de temps et les contraintes liées au projet industriel ont incité à abandonner certaines réactions au profit d'autres paraissant plus opportunes. Or, avec les connaissances établies par cette recherche, certaines voies de synthèses mériteraient d'être approfondies. Ainsi, ce travail de thèse a permis de sonder les voies intéressantes et d'établir des bases solides permettant de poursuivre le projet sur des pistes concrètes.

1.5.1.2 Conclusion sur la stabilité thermique des composés

La stabilité thermique des composés s'est révélée être le paramètre crucial lors de la sélection préliminaire pour les tests de tenue au feu. En effet, la plupart des composés purs obtenus n'ont pas une stabilité thermique suffisante, ne permettant donc pas le compoundage avec le polymère. La température de dégradation semble être en relation avec la capacité à donner des protons des substituants sur le centre phosphoré. Ainsi, la stabilité thermique provient purement de la structure de la molécule. Il semble toutefois convenable d'affirmer que la première perte de masse pour les composés contenant des $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ se produit aux alentours de 140°C , pour les composés contenant des $-\text{CH}_2\text{OH}$ autour de 160°C , pour les composés contenant des $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ autour de 240°C et pour les composés contenant des $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ autour de 320°C .

La formation des sels métalliques augmente de manière générale la stabilité thermique des composés, particulièrement pour les sels dérivés du composé monoacide [9]. Cet apport de stabilité provient certainement de la formation des liaisons hydrogène qui stabilisent tout le squelette de la molécule. Les effets synergiques de ces sels métalliques avec d'autres additifs n'ont pour l'instant pas engendré d'amélioration sur la stabilité thermique.

Il est également important de souligner ici l'effet gonflant observé pour les sels métalliques. En effet, sous l'effet de la chaleur, la plupart des sels métalliques formés dans ce travail augmentent de volume. Les sels blancs de départ fondent légèrement, puis gonflent par formation de bulles de gaz, présentant une structure sèche poreuse à l'intérieur avec une surface uniforme. Cette particularité pourrait présenter un intérêt dans la composition de systèmes intumescent.

1.5.1.3 Conclusion sur les tests au feu

Les tests au feu effectués dans ce travail de thèse n'ont pas été concluants, mais ils ont permis d'identifier certaines pistes à suivre ou au contraire à éliminer. Ainsi, les trois composés testés ne permettent pas de faire un lien entre le degré d'oxydation du centre phosphoré ou le taux de phosphore-azote de la molécule avec une efficacité potentielle. En effet, le composé [12] donnant le meilleur résultat sur les trois testés n'a pas le plus haut taux P, N mais il présente une structure contenant la combinaison P-C-N que les autres n'ont pas. Le point de fusion du composé pourrait également être une piste à suivre. En effet, le composé [12] a un point de fusion proche de 300°C , ce qui a permis de faire le compoundage à 280°C avec l'additif sous forme solide, alors que les deux autres composés testés étaient sous forme fondue. Les trois tests ont aussi permis de constater que les composés influencent les propriétés mécaniques des matrices, puisque les matériaux coulent sous l'effet de la chaleur. Une des causes probables de ce phénomène est la mauvaise miscibilité des additifs dans les polymères. Il serait donc également crédible de penser que la polarité de la molécule ait une quelconque influence sur la tenue au feu.

Une manière évidente de palier à ces problèmes est de poursuivre la piste des sels métalliques. En effet, les propriétés thermiques de ces sels sont intéressantes, puisque leur stabilité thermique est raisonnable, le pourcentage d'éléments stables les composant est élevé et leur point de fusion est nettement supérieur à la température de compoundage.

1.5.2 Perspectives

Deux pistes seraient particulièrement intéressantes à suivre pour obtenir des composés satisfaisants aux critères permettant d'obtenir des bons RF : les condensations de Mannich afin d'obtenir des molécules contenant des enchaînements P-C-N et les sels métalliques. Pour les condensations de Mannich, les amines secondaires devraient être préférées, et il serait aussi intéressant d'utiliser des amides ou des urées. Pour la formation de sels métalliques, des sources de calcium, de magnésium et d'aluminium avaient été choisies, cependant il n'y a aucune raison de ne pas tester d'autres sources métalliques telles que le fer, le titane et le zinc.

Il serait très pertinent de réfléchir aux moyens d'obtenir des sels métalliques contenant des enchaînements P-C-N, ce qui combinerait les deux pistes intéressantes et pourrait ainsi permettre d'obtenir des molécules particulièrement attractives. Pour cela, les amines contenant une fonction sulfonate telles que la taurine, paraissent être une voie particulièrement élégante. L'acrylamide est également intéressant car il permettrait d'une part un enrichissement en phosphore grâce à ses deux sites fonctionnels (oléfine activée et amide) et la formation d'une liaison P-C-N (Fig. 84). De plus, le dérivé obtenu peut encore entrer en réaction avec l'acrylamide pour ajouter des centres phosphorés et des liaisons P-C-N, mais il peut également être fonctionnalisé sur les hydroxyméthyls pour obtenir des précurseurs de sels métalliques (groupements acides, sulfonates, ...).

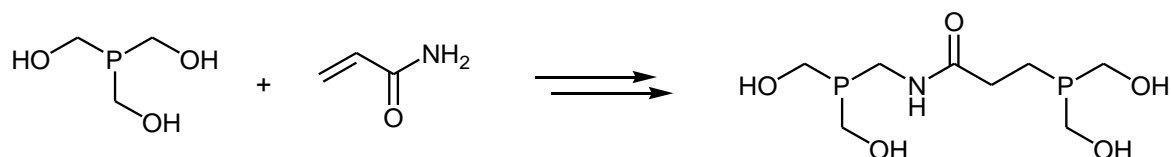


Figure 84 : Possibilité de réaction entre le THP et l'acrylamide.

Les réactions avec l'acide propiolique et les phosphonates vinyliques sont également à garder en tête. En effet, ces voies de synthèse permettant d'enrichir le THP en phosphore et il serait intéressant de pouvoir analyser l'influence de l'apport en phosphore. Il serait également utile d'explorer les réactions possibles sur les hydroxyméthyls car elles pourraient offrir de nombreuses possibilités.

Afin de contourner la problématique de la stabilité thermique qui a été le principal obstacle dans ce travail, les composés contenant le minimum de sources de protons sont d'un intérêt certain. Une voie de synthèse permettant d'obtenir des composés allant dans ce sens est présentée à la Figure 85. La réaction est effectuée sur les hydroxyméthyls par un composé phosphoré contenant un chlore, permettant ainsi un enrichissement en phosphore. Les fonctions alcools peuvent ensuite être transformées en acétals cycliques afin d'éliminer les groupements donneurs de protons. Un hydroxyméthyl peut éventuellement être laissé libre afin de pouvoir le fonctionnaliser pour permettre d'obtenir des précurseurs de sels métalliques (groupements acides, sulfonates, ...).

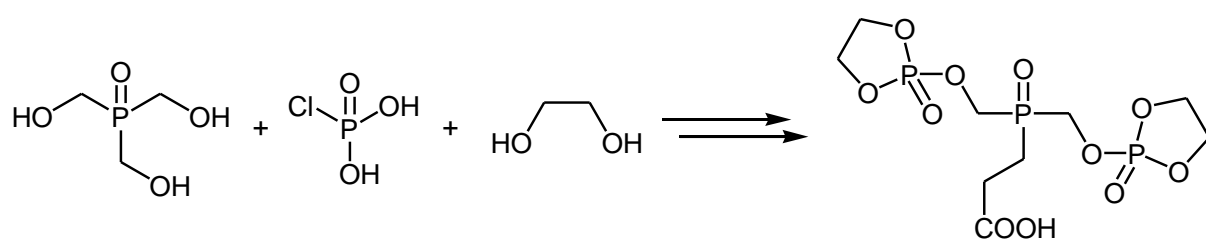


Figure 85 : Voie de synthèse permettant d'obtenir des dérivés du THP contenant deux substituants comportant un minimum de protons et un substituant permettant la formation de sels.

2. Partie expérimentale

2.1 Méthodes analytiques et appareils

2.1.1 Spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Les mesures IR sont réalisées par un spectromètre Perkin Elmer Spectrum One FT-IR version B avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les spectres sont enregistrés et traités par le logiciel Spectrum version 5.0.1. Les substances solides ou légèrement huileuses sont analysées en préparant des pastilles de KBr (KBr – Sigma-Aldrich FT-IR grade $\geq 99\%$). Les bandes d'absorption sont mesurées entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'intensité du spectre est divisé en 3 parties égales où *s* = intense, *m* = intensité moyenne et *w* = intensité faible. L'abréviation *br* est utilisée pour les bandes d'absorption larges.

2.1.2 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les mesures RMN de contrôle sont réalisées sur un spectromètre Bruker DPX-400, alors que les mesures pour la détermination de structures sont effectuées avec un spectromètre Bruker Avance II-400 à 298 K . Les spectres proton (^1H) sont mesurés à une fréquence de 400 MHz , les spectres carbone (^{13}C) à une fréquence de 100 MHz et les spectres phosphore (^{31}P) à une fréquence de 162 MHz . La fréquence de mesure et le solvant utilisé sont décrits pour chaque produit dans le chapitre 2.5 (Synthèses). Le déplacement chimique de chaque pic est exprimé en ppm, par ordre décroissant, selon les standards internes suivants : TMS (^1H , ^{13}C), H_3PO_4 (^{31}P). Les pics de solvants résiduels pour les spectres du proton (^1H) sont les suivants : DMSO ($\delta\text{H} = 2.50\text{ ppm}$, $\delta\text{H}_2\text{O} = 3.33\text{ ppm}$), CD_3OD ($\delta\text{H} = 3.31\text{ ppm}$, $\delta\text{H}_2\text{O} = 4.87\text{ ppm}$), D_2O ($\delta\text{H} = 4.79\text{ ppm}$). Les pics de solvants résiduels pour les spectres du proton (^{13}C) sont les suivants : DMSO ($\delta\text{C} = 39.52 \pm 0.06\text{ ppm}$), CD_3OD ($\delta\text{C} = 49.00 \pm 0.01\text{ ppm}$). Les spectres ^{13}C sont mesurés avec découplage large en proton. Les spectres ^{31}P standards sont mesurés sans découplage du proton.

La constante de couplage *J* est donnée en Hz. La multiplicité des signaux est exprimée à l'aide des abréviations suivantes : *s* = singulet, *d* = doublet, *t* = triplet, *q* = quadruplet, *quint* = quintuplet, *m* = multiplet et *br* = large singulet.

Pour confirmer une interprétation, des spectres HSQC, HMBC, COSY, DEPT-135 ont été réalisés lorsque cela s'avérait nécessaire. Les données obtenues sont traitées à l'aide du logiciel *MestReC*.

2.1.3 Spectroscopie de masse (MS)

Les mesures MS sont effectuées par le Service Analytique Facultaire (SAF) de l'Université de Neuchâtel. Les mesures par ionisation électro-spray (ESI (+/-)) sont réalisées par introduction directe dans les spectromètres *LCQ-IT Finnigan* ou *Agilent 1100 Series LC/MSD Trap*.

2.1.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures ATG sont effectuées avec un flux d'azote sur une balance thermique *Mettler TG50* munie d'un contrôleur de température *Mettler TG10A/TC15*. Les échantillons sont disposés dans des creusets d'oxyde d'aluminium de $70\text{ }\mu\text{l}$ préalablement séchés à l'étuve à 120°C . Les données sont traitées par le logiciel *STAR*[®].

2.1.5 Point de fusion (pF)

Les points de fusion obtenus sont la moyenne de 3 mesures effectuées sur un appareil à point de fusion *Gallenkamp MPD 350-BM*. Le solide est placé dans des capillaires en verre, puis chauffé lentement jusqu'au premier signe de fusion. La température maximum de l'appareil est 400°C, c'est pourquoi les composés ayant un point de fusion noté <400°C ont un point de fusion supérieur à 400°C mais n'ayant pas pu être mesuré précisément.

2.1.6 Titration volumétrique et mesure de pH

Les titrations sont effectuées avec un titrateur potentiométrique semi-automatique *Metrohm Titrino Plus 848*. Les mesures de pH sont réalisées par un pH-mètre *Metrohm pHLAB 827* muni d'une sonde en verre supportant les solvants organiques, calibrée à l'aide de solution tampon *Metrohm* (pH = 4.01 et pH = 7.00).

2.1.7 Evaporation sous vide et séchage

Les concentrations et évaporations de solvant sous vide sont réalisées par un évaporateur rotatif Büchi muni d'une pompe à membrane Vacuubrand MZ 2C. Les séchages à sec de produits sont effectués sur une rampe à vide par une pompe à vide Edwards BS 2208. Lorsque les composés séchés sont susceptibles de s'oxyder, le vide est rompu avec de l'argon.

2.1.8 Verrerie, système de chauffage et de refroidissement

La chimie de ce présent travail se faisant majoritairement en solution aqueuse, aucune précaution de séchage du matériel utilisé n'a été prise. Lors des scale-up à l'échelle « labo » (250 ml à 3 l), l'exothermie de certaines réactions est contrôlée par un bain de glace. Les réactions nécessitant un chauffage sont réalisées dans de la verrerie en borosilicate chauffée par un bain de polyéthylène glycol (PEG) jusqu'à une température de 160°C.

2.2 Réactifs, gaz et solvants

2.2.1 Réactifs

Aucune purification préalable n'est réalisée sur les réactifs de départ, cependant leur pureté est systématiquement contrôlée par RMN.

Substance	Formule chimique	Provenance et pureté	n° CAS
ACES	C ₄ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	Acros, extrapure 99%	7365-82-4
Acide acétique glacial	CH ₃ COOH	Reactolab SA, 99/100% aq.	64-19-7
Acide acrylique	C ₃ H ₄ O ₂	Aldrich, 99% anhydre	79-10-7
Acide chlorhydrique	HCl	Reactolab SA, 37% aq.	7647-01-0
Acide hypophosphoreux	H ₃ PO ₂	Febex SA, 50% aq.	6303-21-5
Acide méthanesulfonique	CH ₄ O ₃ S	Fluka, pract. ≥98%	75-75-2
Acide nitrique	HNO ₃	Reactolab SA, 60% aq.	7697-37-2
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	Febex SA, 85% aq.	7664-38-2
Acide propiolique	C ₃ H ₂ O ₂	Aldrich, 95%	471-25-0
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Reactolab SA, 96% aq.	7664-93-9

Acide toluène-4-sulfonique	C ₇ H ₈ O ₃ S	Fluka, puriss 99%	6192-52-5
Acide vinylphosphonique	C ₂ H ₅ O ₃ P	Aldrich, 97%	1746-03-8
Acrylamide	C ₃ H ₅ NO	Fluka, purum ≥98%	79-06-1
Acrylonitrile	C ₃ H ₃ N	Acros, 99%	107-13-1
4-Acryloylmorpholine	C ₇ H ₁₁ NO ₂	Aldrich, 97%	5117-12-4
Amidon	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Merck, p.a.	9005-25-8
Aniline	C ₆ H ₇ N	Aldrich, 99%	62-53-3
Bromure de potassium	KBr	Aldrich, FT-IR grade ≥99%	7758-02-3
N-tert-butylacrylamide	C ₇ H ₁₃ NO	Acros, purum	107-58-4
Carbonate de calcium	CaCO ₃	Fluka, ultra ≥99%	471-34-1
Chlorure de sodium	NaCl	Fluka, technique	7647-14-5
Cyanamide	CH ₂ N ₂	Aldrich, 99%	420-04-2
2-cyanguanidine	C ₂ H ₄ N ₄	Aldrich, 99%	461-58-5
Diéthylamine	C ₄ H ₁₁ N	Fluka, puriss p.a. >99.5%	109-89-7
Diéthylvinylphosphonate	C ₆ H ₁₃ O ₃ P	Aldrich, 97%	682-30-4
Diméthylacétylène dicarboxylate	C ₆ H ₆ O ₄	Aldrich, 99%	762-42-5
Dowex® G26		The Dow Chemical Company	210235-42-0
Dowex® Mac-3		The Dow Chemical Company	9052-45-3
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	Reactolab SA, techn. 35%	7722-84-1
ENO PC		CECA	
Formaldéhyde	CH ₂ O	Febex SA, 37% aq.	50-00-0
para-Formaldéhyde	HO(CH ₂ O) _n H	Fluka, purum ≥95%	30525-89-4
Hydrogénocarbonate de sodium	NaHCO ₃	Merck, p.a.	144-55-8
Hydroxyde d'aluminium	Al(OH) ₃	Acros, extrapure	21645-51-2
Hydroxyde de calcium	Ca(OH) ₂	Aldrich, puriss p.a. ≥96%	1305-62-0
Hydroxyde de magnésium	Mg(OH) ₂	Aldrich, reagent grade 95%	1309-42-8
Hydroxyde de sodium	NaOH	Fluka, puriss p.a. ≥98%	1310-73-2
N-Hydroxyéthyl acrylamide	C ₅ H ₉ NO ₂	Aldrich, 97%	7646-67-5
Iode	I ₂	Merck, Titrisol®	7553-56-2
N, N'-Méthylène bisacrylamide	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂	Acros, 96%	110-26-9
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	Aldrich, pH indicator	77-09-8
1,3-Phénylène diamine	C ₆ H ₈ N ₂	Aldrich, ≥99%	108-45-2
Soufre	S	Aldrich, purum p.a. ≥99.5%	7704-34-9
Taurine	C ₂ H ₇ NO ₃ S	Fluka, puriss p.a. ≥99%	107-35-7
Tris(hydroxyméthyl)phosphine	C ₃ H ₈ O ₃ P	Febex SA, solution aq. ≈ 40%	2767-80-8

2.2.2 Gaz

L'argon (Ar, type 46) utilisé pour toutes les réactions sous atmosphère inerte provient de la société Carbagas.

2.2.3 Solvants

Les solvants utilisés pour les réactions et les purifications sont de qualité technique. Les solvants utilisés pour les analyses RMN sont deutérés.

Solvant	Abréviation	Provenance	Qualité
Acétate d'éthyle	AcOEt	Reactolab SA	technique
Acétone	acétone	Thommen-Furler	chimiquement pur
Acétone-D ₆ (deutéié)	acétone	Cambridge Isotope Laboratories	99.9%

n-butanol	BuOH	Sigma-Aldrich	99.9%
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Reactolab SA	technique
Diméthylsulfoxyde-D ₆	DMSO-D ₆	Cambridge Isotope Laboratories	99.9%
Ethanol, alcool absolu	EtOH	Thommen-Furler	technique
Méthanol	MeOH	Reactolab SA	technique
Méthanol-D ₄	MeOD	Cambridge Isotope Laboratories	99.8%
Oxyde de deutérium	D ₂ O	Cambridge Isotope Laboratories	99.9%
Toluène	toluène	Reactolab SA	technique

2.3 Détermination du titre du THP

Peser environ exactement 0.2 g de la solution brute de THP dans un erlenmeyer de 100 ml contenant 30 ml d'eau distillée déminéralisée. Diluer à 50 ml, puis ajouter 1.68 g d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃). Attendre la dissolution complète et ajouter 2 ml de solution d'amidon 1%. Titrer rapidement le mélange avec une solution d'iode 0.05M jusqu'à l'apparition d'un bleu permanent.

2.4 Méthodes pour la purification du THP

2.4.1 Préparation des colonnes de résine

Une quantité exactement connue de résine Dowex G26 est placée dans un ballon avec une quantité d'eau nécessaire pour permettre une agitation homogène. Une solution de NaOH 4% est ajoutée par petites portions jusqu'à stabilité du pH entre 6.5 et 7. La résine est placée dans une colonne contenant un fritté, rincée avec de l'eau distillée (environ 2-3 hauteurs de colonne), puis le système est purgé avec un flux d'azote. La résine est utilisée en général 2 fois avant d'être régénérée.

2.4.2 Régénération des colonnes de résine

Après avoir bien rincé la colonne de résine à l'eau distillée, de l'acide chlorhydrique (solution aqueuse 4.6%) est passé sur la résine jusqu'à que le liquide récupéré soit transparent (environ 1-2 hauteur de colonne). La résine est ensuite rincée à nouveau à l'eau distillée, puis elle est sortie de la colonne et conservé dans de l'eau.

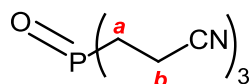
2.4.3 Préparation du charbon actif

Le charbon actif (activé chimiquement ENO PC, CECA) est placé dans un ballon, puis séché sous vide (en chauffant régulièrement au foehn industriel) jusqu'à que le vide se stabilise au maximum (en général 4-5 h sous vide, le vide étant rompu avec de l'argon).

2.4.4 Purifications

La purification se passe en 2 étapes :

- le traitement sur la colonne de résine Dowex G26 : une fois la colonne de résine préparée, une quantité exactement connue de THP est passé à travers la résine. Un flux d'azote est maintenu constant dans le système. Le THP est récupéré dans un ballon (en principe, pas ou peu de décoloration).



pF : 172-174°C

IR (pastille de KBr) : 2972m, 2936m, 2238m, 1427s, 1344m, 1289w, 1227s, 1159s, 1015m, 952s, 921w, 794s, 746m, 530s, 437m.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_H (ppm) = 2.75 (dt, ³J(P-CH₂^b) = 9.8 Hz, ³J(CH₂^b-CH₂^a) = 8.0 Hz, 6H, CH₂^b); 2.21 (dt, ²J(P-CH₂^a) = 11.5 Hz, ³J(CH₂^a-CH₂^b) = 8.0 Hz, 6H, CH₂^a).

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_C (ppm) = 120.1 (d, ³J(P-CN) = 15.9 Hz, 3C, CN); 22.8 (d, ¹J(P-CH₂^a) = 64.5 Hz, 3C, CH₂^a); 9.5 (d, ²J(P-CH₂^b) = 1.9 Hz, 3C, CH₂^b).

³¹P-RMN (162 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_P (ppm) = 43.3

MS-ESI (+) : 232.3 [M + Na]⁺.

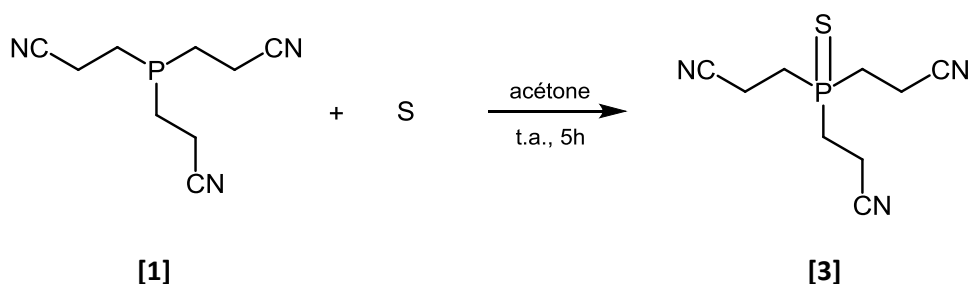
ATG : perte de masse : 1% à 310°C

5% à 340°C

10% à 350°C

Masse résiduelle à 800°C : 40%

2.5.2.3 Synthèse du sulfure de tris(2-cyanoéthyl)phosphine **[3]**^[156]

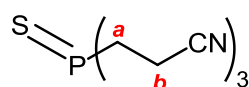


[1]
C₉H₁₂N₃P
[193.2]

S
[32.1]

[3]
C₉H₁₂N₃PS
[225.2]
Taux P, N, S : 46.7%
(P: 13.8%, N: 18.7%, S: 14.2%)

Sous argon, 143.7 g de phosphine **[1]** (0.74 mol) sont dissouts dans 250 ml d'acétone, puis 23.8 g de soufre (0.74 mol) sont ajoutés en une fois. Le soufre disparaît lentement, puis un solide blanc précipite peu à peu. La réaction est laissée 5 h sous agitation à température ambiante. Le solide blanc est filtré, lavé avec un minimum d'acétone, puis séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (167.6 g, 100% de rendement, solide blanc **[3]**).



pF : 140-142°C

IR (pastille de KBr) : 2973s, 2951s, 2916s, 2246s, 1422s, 1400m, 1338m, 1284w, 1274w, 1244m, 1221s, 1158m, 1146m, 1006s, 963s, 939m, 922w, 818s, 765s, 722s, 700m, 618s, 514m.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_H (ppm) = 5.06 (dt, ³J(P-CH₂^b) = 12.0 Hz, ³J(CH₂^b-CH₂^a) = 8.0 Hz, 6H, CH₂^b); 4.68 (dt, ²J(P-CH₂^a) = 11.3 Hz, ³J(CH₂^a-CH₂^b) = 8.0 Hz, 6H, CH₂^a).

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_C (ppm) = 122.6 (d, ³J(P-CN) = 17.9 Hz, 3C, CN); 27.7 (d, ¹J(P-CH₂^a) = 50.8 Hz, 3C, CH₂^a); 13.2 (s, 3C, CH₂^b).

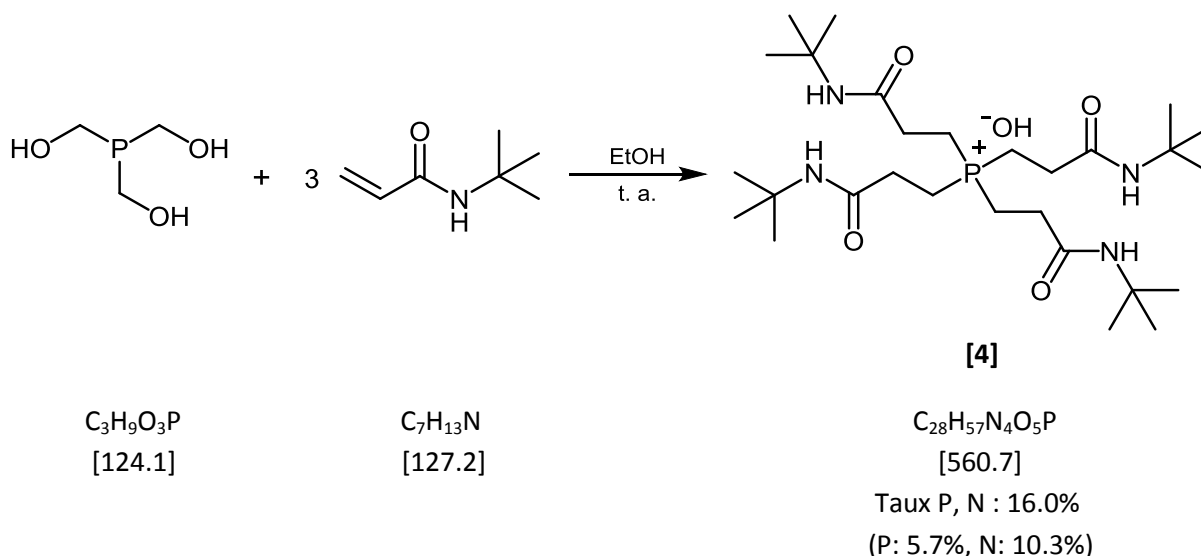
³¹P-RMN (162 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_P (ppm) = 48.7

Solubilité (20°C)^[157] : H₂O : 0.237 g/L
DMSO : 392 g/L

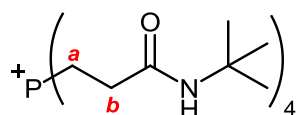
Densité (20°C)^[158] : 1.24 g/cm³

ATG : perte de masse : 1% à 325°C
5% à 355°C
10% à 370°C
Masse résiduelle à 800°C : 34%

2.5.2.4 Synthèse de l'hydroxyde de tétrakis(3-(tert-butyl)-3-propylamide)phosphonium **[4]**^[159]



Sous argon, une solution de 10.0 g d'acrylamide (78.6 mmol) dissouts dans 100 ml d'éthanol est ajoutée en une fois à 8.1 g de solution brute de THP 40% (3.2 g (100%), 26.2 mmol). Après 1 nuit de réaction (pH=11.6) à température ambiante sous argon, le solvant est évaporé à sec. Le résidu blanc-jaunâtre est lavé à l'acétate d'éthyle jusqu'à ce que le filtrat ne présente plus de coloration, puis filtré et séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (7.4 g, 67.0% de rendement, solide blanc **[4]**).



pF : 123-125°C

IR (pastille de KBr) : 3386m (br), 3320s, 2967m, 2923m, 1671s, 1651s, 1587s, 1556s, 1453m, 1414m, 1391m, 1369m, 1313m, 1271m, 1225m, 1165w, 1052m, 948w, 864w, 656m.

¹H-RMN (400 MHz, MeOD, 298 K) : δ_H (ppm) = 8.56 (s, 4H, NH); 2.46-2.59 (m, 16H, CH₂^a-CH₂^b); 1.34 (s, 36H, CH₃ *tert*-butyls).

¹³C-RMN (100 MHz, MeOD, 298 K) : δ_C (ppm) = 171.1 (d, ³J(P-C) = 10.1 Hz, 4C, amides); 52.3 (s, 4C, *tert*-butyls); 29.0 (d, ²J(P-C^b) = 4.0 Hz, 4C, CH₂^b); 28.9 (s, 12C *tert*-butyls); 16.9 (d, ¹J(P-C^a) = 51.3 Hz, 4C, CH₂^a).

³¹P-RMN (162 MHz, MeOD, 298 K) : δ_P (ppm) = 36.9

MS-ESI (+) : 543.6 (phosphonium tétrasubstitué) [M]⁺, 416.4 (phosphine trisubstituée, <1%) [M + H]⁺.

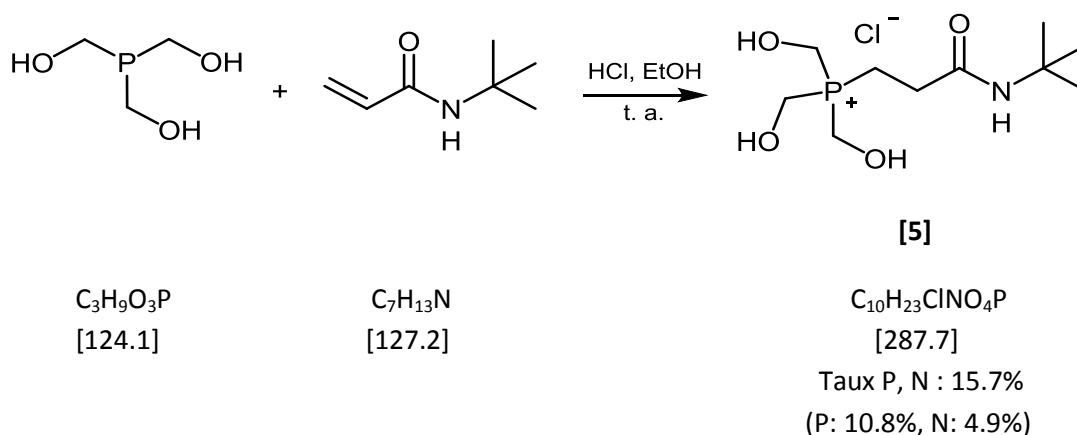
ATG : perte de masse : 1% à 65°C

5% à 100°C

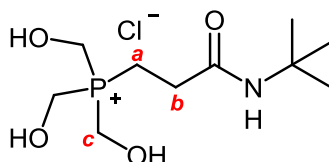
10% à 200°C

Masse résiduelle à 800°C : 20%

2.5.2.5 Synthèse du chlorure de (3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)phosphonium [5]^[160]



Sous argon, 8 ml d'HCl 32% (9.3 g, 0.08 mol) sont ajoutés à une solution de 10.2 g d'acrylamide (0.08 mol) dans 100 ml d'éthanol. Le mélange est agité 10 minutes, puis 25.5 g de solution brute de THP 40% (10.2 g (100%), 0.08 mol) sont ajoutés en une fois. Après 5 minutes de réaction à température ambiante sous argon, la solution jaune devient orangée, puis redevient jaune après 30 minutes. Après 3h de réaction, le solvant est évaporé au maximum. Le résidu transparent est dissout dans 25 ml d'eau et extrait 3 fois avec 25 ml de butanol. La phase organique est concentrée à environ 5 ml et laissée à température ambiante jusqu'à la formation de cristaux blancs. Les cristaux sont filtrés, puis séchés à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (13.8 g, 59.7% de rendement, solide blanc [5]).



pF : 84-86°C

¹H-RMN (400 MHz, D₂O, 298 K) : δ_H (ppm) = 4.56 (d, $^2J(\text{P}-\text{CH}_2^c) = <4$ Hz, 6H, CH_2^c); 2.73 (dt, $^3J(\text{P}-\text{CH}_2^b) = <20$ Hz, $^3J(\text{CH}_2^b-\text{CH}_2^a) = <8$ Hz, 2H, CH_2^b); 2.46 (dt, $^2J(\text{P}-\text{CH}_2^a) = <16$ Hz, $^3J(\text{CH}_2^a-\text{CH}_2^b) = <8$ Hz, 2H, CH_2^a); 1.34 (s, 9H, CH_3 *tert*-butyls).

³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_P (ppm) = 27.9

MS-ESI (+) : 252.3 [M]⁺.

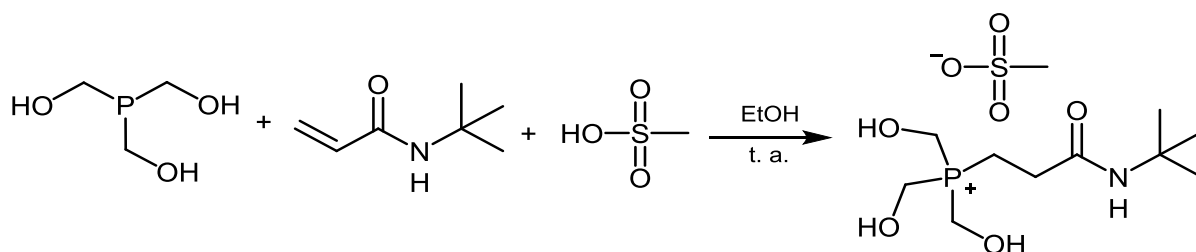
ATG : perte de masse : 1% à 155°C

5% à 170°C

10% à 180°C

Masse résiduelle à 800°C : 28%

2.5.2.6 Synthèse du méthanesulfonate de (3-(*tert*-butyl)-3-propylamide)tris(hydroxyméthyl)-phosphonium [6]^[161]



[6]

C₃H₉O₃P
[124.1]

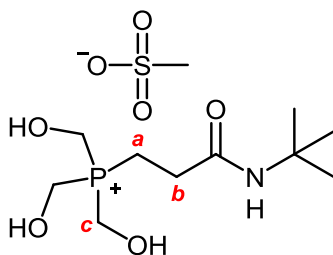
C₇H₁₃N
[127.2]

C₁₁H₂₆NO₇PS
[347.4]

Taux P, N, S : 22.1%

(P: 8.9%, N: 4.0%, S: 9.2%)

Sous argon, 2.3 g d'acide méthylsulfonique (23.6 mmol) sont ajoutés à une solution de 3.0 g d'acrylamide (23.6 mmol) dans 30 ml d'éthanol. Le mélange est agité 10 minutes, puis 7.3 g de solution brute de THP 40% (2.9 g (100%), 23.6 mmol) sont ajoutés en une fois. Après 5 minutes de réaction à température ambiante sous argon, la solution jaune devient orangée, puis redevient jaune après 30 minutes. Après 3h de réaction, le solvant est évaporé au maximum. Le résidu transparent est dissout dans 25 ml d'eau et extrait 3 fois avec 25 ml de butanol. La phase organique est concentrée à environ 10 ml et laissée à température ambiante jusqu'à la formation de cristaux blancs. Les cristaux sont filtrés, puis séchés à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (8.2 g, 63.5% de rendement, solide blanc **[6]**).



pF : 78-80°C

¹H-RMN (400 MHz, D₂O, 298 K) : δ_H (ppm) = 4.55 (d, ²J(P-CH₂^c) = <4 Hz, 6H, CH₂^c); 2.72 (dt, ³J(P-CH₂^b) = <20 Hz, ³J(CH₂^b-CH₂^a) = <8 Hz, 2H, CH₂^b); 2.72 (s, 3H, méthylsulfonate); 2.46 (dt, ²J(P-CH₂^a) = <16 Hz, ³J(CH₂^a-CH₂^b) = <8 Hz, 2H, CH₂^a); 1.34 (s, 9H, CH₃ tert-butyls).

³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_P (ppm) = 28.0

MS-ESI (+) : 252.3 [M]⁺.

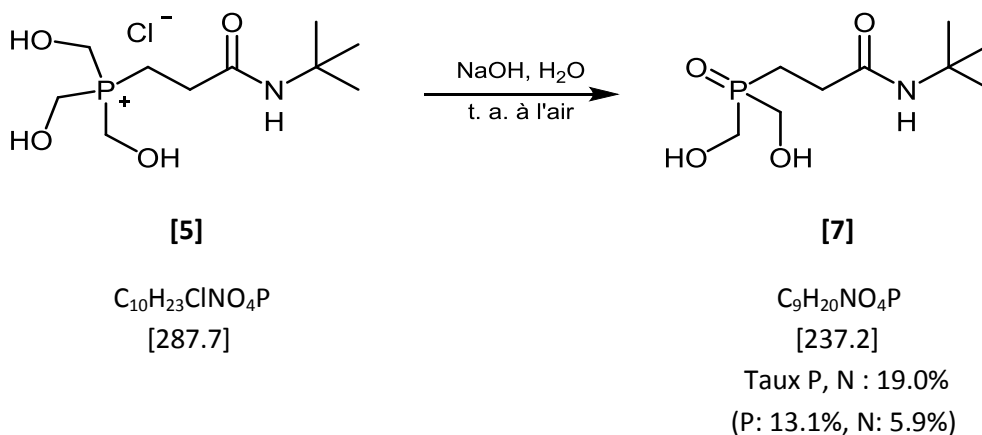
ATG : perte de masse : 1% à 140°C

5% à 165°C

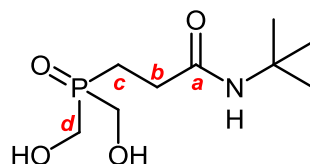
10% à 175°C

Masse résiduelle à 800°C : 24%

2.5.2.7 Synthèse de l'oxyde de N-(tert-butyl)-3-propylamide)-3-bis(hydroxyméthyl)phosphine [7]^[162]



Dans un ballon, 1.0 g de phosphonium **[5]** (3.47 mmol) sont dissout dans 6 ml d'eau (pH=2.5), puis le pH est augmenté à pH=12 avec NaOH 2M (formation de mousse à la surface). Le mélange est ensuite agité pendant une nuit à température ambiante sans bouchon de manière à laisser le produit s'oxyder lentement à l'air. Après une nuit, le solvant est évaporé à sec, puis 20 ml d'éthanol sont ajoutés afin de faire précipiter NaCl qui est filtré. Le filtrat est alors évaporé à sec pour former un solide collant blanc qui est lavé avec 20 ml d'acétone (utiliser un bain à ultrason pour décoller le produit du ballon). Le solide blanc est alors filtrer et séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (0.8 g, 100% de rendement, solide blanc **[7]**).



pF : 166-168°C

IR (pastille de KBr) : 3303s, 3243s, 3087m, 2981m, 2926m, 2901m, 2600w, 1637s, 1563s, 1440s, 1369m, 1305m, 1266m, 1223m, 1199m, 1186m, 1174m, 1159s, 1050s, 1039m, 1009w, 958m, 880s, 846w, 821w, 782w, 668s, 616w, 487w, 456m, 424w.

¹H-RMN (400 MHz, D₂O, 298 K) : δ_H (ppm) = 4.08 (dq système ABX, $^2J(H^dA-H^dB) = 3.3$ Hz, $^2J(P-CH_2^d) = 14.8$ Hz, 4H, CH₂^d); 2.49 (dt, $^3J(P-CH_2^b) = 10.8$ Hz, $^3J(CH_2^b-CH_2^c) = 8.2$ Hz, 2H, CH₂^b); 2.16 (dt, $^2J(P-CH_2^c) = 11.2$ Hz, $^3J(CH_2^c-CH_2^b) = 8.2$ Hz, 2H, CH₂^c), 1.30 (s, 9H, CH₃ tert-butyls).

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O, 298 K) : δ_C (ppm) = 173.1 (d, $^3J(P-C) = 11.9$ Hz, 4C, C^a); 55.8 (d, $^1J(P-C^d) = 78.2$ Hz, 2C, CH₂^d); 51.3 (s, 1C, CH₂^b); 27.7 (s, 4C, tert-butyls); 18.1 (d, $^1J(P-C^c) = 62.6$ Hz, 1C, CH₂^c).

³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_P (ppm) = 52.8

MS-ESI (+) : 260.3 [M + Na]⁺.

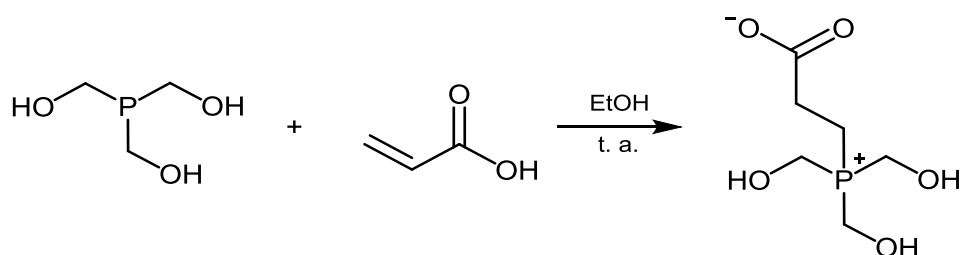
ATG : perte de masse : 1% à 130°C

5% à 170°C

10% à 190°C

Masse résiduelle à 800°C : 28%

2.5.2.8 Synthèse du propanoate de 3-(tris(hydroxyméthyl)phosphonium) [8]^[163]



[8]

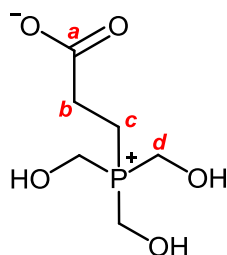
C₃H₉O₃P
[124.1]

C₃H₄O₂
[72.1]

C₆H₁₃O₅P
[196.1]

Taux P, N : 15.8% (P)

Sous argon, 31.0 g de solution brute de THP 40% (12.4 g (100%), 0.10 mol) sont dilués dans 40 ml d'éthanol, puis 7.2 g d'acide acrylique (0.10 mol) sont ajoutés goutte-à-goutte (exothermique). Le mélange réactionnel est agité à température ambiante sous argon pendant 1 nuit. Le solide blanc formé est filtré, déposé dans un ballon avec 50 ml d'éthanol et agité pendant une nuit pour le laver. Le produit est à nouveau filtré puis séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (18.1 g, 92.3% de rendement, solide blanc **[8]**).



pF : 146-148°C

IR (pastille de KBr) : 3138s (br), 2817s (br), 2638s, 2078w, 1595s (br), 1386s, 1312s, 1289s, 1203s, 1151m, 1052s, 975m, 923s, 883s, 851s, 772s, 719s, 679s, 621m, 513m, 431m.

¹H-RMN (400 MHz, D₂O, 298 K) : δ_H (ppm) = 4.62 (d, $^2J(P-CH_2^d)$ = 1.9 Hz, 6H, CH_2^d); 2.67 (dt, $^3J(P-CH_2^b)$ = 16.8 Hz, $^3J(CH_2^b-CH_2^c)$ = 7.9 Hz, 2H, CH_2^b); 2.53 (dt, $^2J(P-CH_2^c)$ = 20.4 Hz, $^3J(CH_2^c-CH_2^b)$ = 7.9 Hz, 2H, CH_2^c).

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O, 298 K) : δ_C (ppm) = 178.7 (d, $^3J(P-C^a)$ = 7.0 Hz, 1C, C^a); 51.2 (d, $^1J(P-C^d)$ = 55.3 Hz, 3C, CH_2^d); 28.7 (d, $^2J(P-C^b)$ = 5.0 Hz, 1C, CH_2^b); 11.5 (d, $^1J(P-C^c)$ = 44.3 Hz, 1C, CH_2^c).

³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_P (ppm) = 27.8

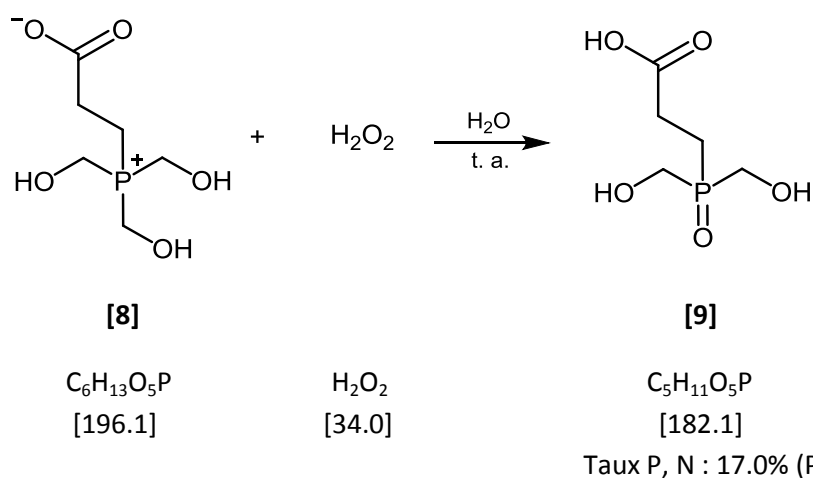
MS-ESI (+) : 197.00 [MH]⁺.

Solubilité (20°C)^[157] : H₂O : 508 g/L
DMSO : 3.33 g/L

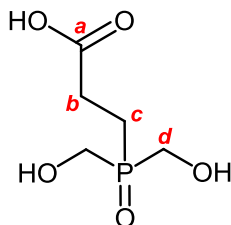
Densité (20°C)^[158] : 1.60 g/cm³

ATG : perte de masse : 1% à 135°C
5% à 160°C
10% à 170°C
Masse résiduelle à 800°C : 12%

2.5.2.9 Synthèse de l'acide 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoïque [9]^[164]



Dans un ballon, 20.0 g de zwitterion **[8]** (0.10 mol) sont dissouts dans 50 ml d'eau, puis 12 ml d'H₂O₂ 35% (13.6 g, 0.14 mol) sont ajoutés goutte-à-goutte (exothermique). Le mélange est agité une nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé à sec. Le solide huileux blanc obtenu est agité vigoureusement dans 40 ml d'éthanol jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche qui est filtrée et séchée à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (14.3 g, 77.3% de rendement, solide blanc **[9]**).



pF : 128-130°C

IR (pastille de KBr) : 3271s (br), 3091s (br), 2860s (br), 2667m, 1732s, 1427s, 1408m, 1349w, 1245s, 1194m, 1128s, 1042s, 1027s, 962m, 886m, 862m, 814m, 765m, 712m, 635m, 501w, 466m.

¹H-RMN (400 MHz, D₂O, 298 K) : δ_H (ppm) = 4.09 (dq système ABX, $^2J(H^dA-H^dB) = 3.6$ Hz, $^2J(P-CH_2^d) = 14.9$ Hz, 4H, CH₂^d); 2.72 (dt, $^3J(P-CH_2^b) = 11.8$ Hz, $^3J(CH_2^b-CH_2^c) = 7.8$ Hz, 2H, CH₂^b); 2.22 (dt, $^2J(P-CH_2^c) = 11.3$ Hz, $^3J(CH_2^c-CH_2^b) = 7.8$ Hz, 2H, CH₂^c).

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O, 298 K) : δ_C (ppm) = 176.3 (d, $^3J(P-C^a) = 11.5$ Hz, 1C, C^a); 55.8 (d, $^1J(P-C^d) = 78.6$ Hz, 2C, CH₂^d); 25.4 (d, $^2J(P-C^b) = 3.7$ Hz, 1C, CH₂^b); 17.2 (d, $^1J(P-C^c) = 63.2$ Hz, 1C, CH₂^c).

³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_P (ppm) = 50.9

MS-ESI (+) : 205.2 [M + Na]⁺, 247.2 [M + 2MeOH + H]⁺.

pKa : 3.9

ATG : perte de masse : 1% à 110°C

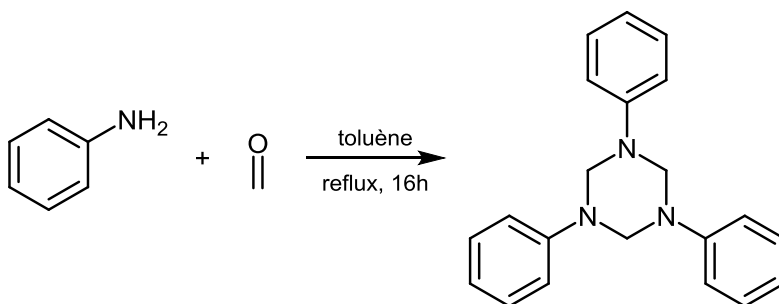
5% à 170°C

10% à 220°C

Masse résiduelle à 800°C : 1-2%

2.5.3 Condensations de Mannich

2.5.3.1 Synthèse du 1,3,5-triphényl-1,3,5-triazinane **[10]**^[165]



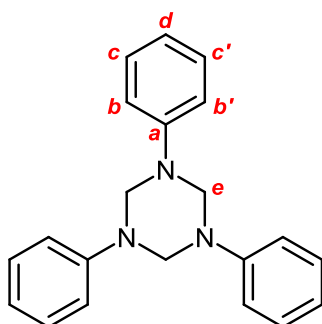
[10]

C₆H₇N
[93.1]

CH₂O
[30.0]

C₂₁H₂₁N₃
[315.4]

Dans un ballon, 10 ml d'aniline (10.2 g, 0.11 mol) sont mis en suspension dans 50 ml de toluène, puis 3.3 g de paraformaldéhyde (0.11 mol) sont ajoutés et le tout est porté à reflux. Après 16h de reflux, le toluène est évaporé à sec et le résidu obtenu est lavé avec 25 ml d'éther de pétrole. Le solide blanc obtenu est filtré et séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (22.3 g, 64.3% de rendement, solide blanc [10]).



pF : 146-148°C

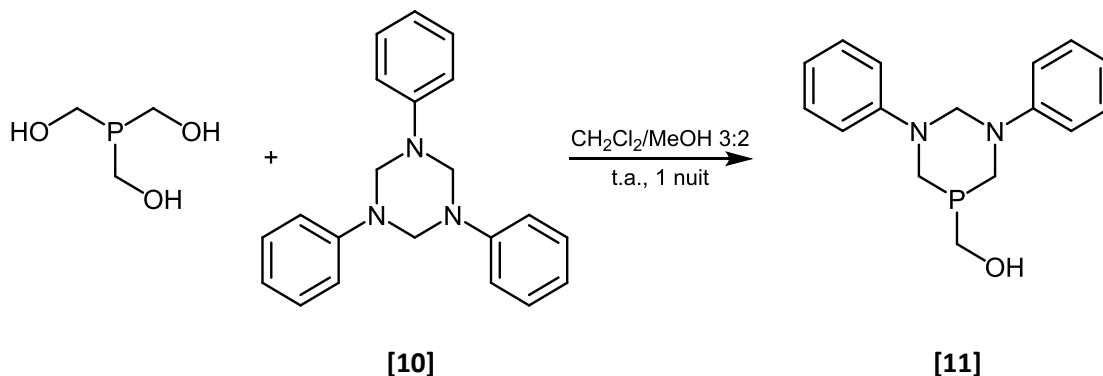
IR (pastille de KBr) : 3035w, 2847w, 1596s, 1578m, 1499s, 1455w, 1384m, 1334m, 1228m, 1203m, 1163s, 1128w, 1035w, 985m, 971m, 934m, 920m, 882w, 838w, 752s, 690s, 509w, 480w.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_H (ppm) = 7.18 (dd, ³J(CH₂^c-CH₂^b) = 7.5 Hz, ³J(CH₂^c-CH₂^d) = 7.2 Hz, 6H, H^{cc'}); 7.06 (dd, ³J(CH₂^b-CH₂^c) = 7.5 Hz, ⁴J(CH₂^b-CH₂^d) = 1.0 Hz, 6H, H^{bb'}); 6.78 (tt, ³J(CH₂^d-CH₂^c) = 7.2 Hz, ⁴J(CH₂^d-CH₂^b) = 1.0 Hz, 3H, H^d); 4.88 (s, 6H, H^e).

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_C (ppm) = 148.2 (s, 3C, C^a); 128.9 (s, 6C, C^c); 119.8 (s, 3C, C^d); 116.8 (s, 6C, C^b); 66.9 (s, 3C, C^e).

MS-ESI (+) : 338.7 [M + Na]⁺.

2.5.3.2 Synthèse du 1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinan-5-yl)méthanol [11]^[166]



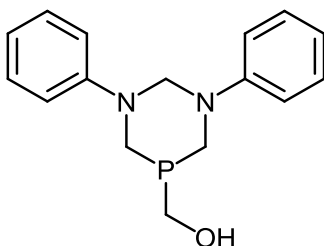
C₃H₉O₃P
[124.1]

C₂₁H₂₁N₃
[315.4]

C₁₆H₁₉N₂OP
[286.3]

Taux P, N : 20.6%
(P: 10.8%, N: 9.8%)

Dans un ballon sous argon, 37.8 g de triazine **[10]** (0.12 mol) sont dilués dans 500 ml de mélange dichlorométhane/méthanol 3:2, puis 37.2 g de solution brute de THP 40% (14.9 g (100%), 0.12 mol) sont ajoutés goutte-à-goutte. Le mélange est laissé une nuit à température ambiante (un précipité apparaît), puis le solide blanc est filtré, lavé avec 100 ml d'acétone et séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (25.4 g, 73.9% de rendement, solide blanc **[11]**).

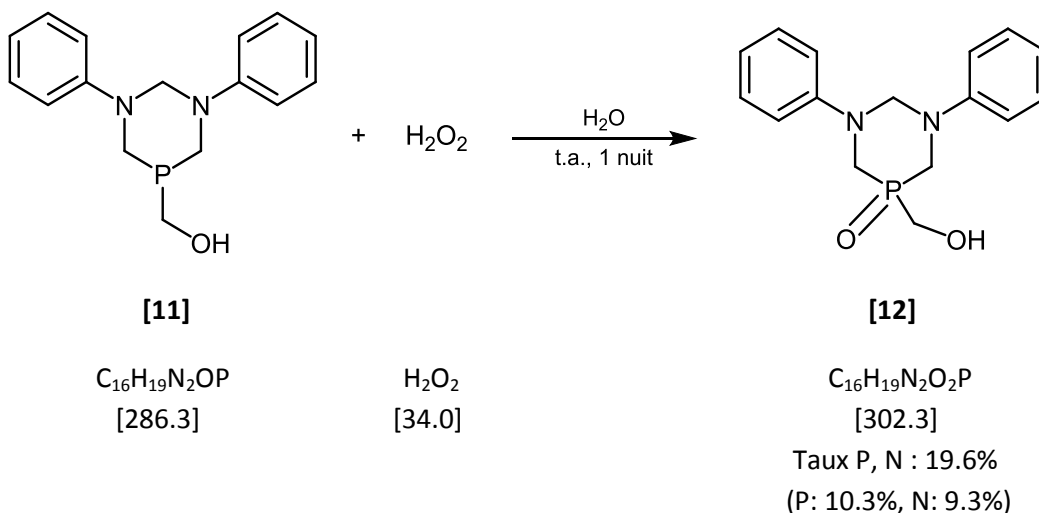


pF : 174-178°C

IR (pastille de KBr) : 3430m (br), 2921w, 1595s, 1503s, 1448m, 1373m, 1342m, 1249m, 1207m, 1153m, 1036m, 994m, 858w, 743m, 687m, 508w.

³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_P (ppm) = -55.2

2.5.3.3 Synthèse de l'oxyde de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane **[12]**^[167]



[11]

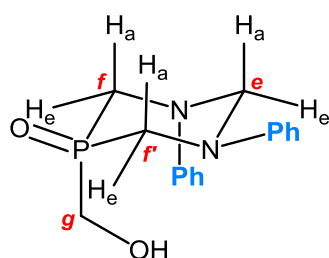
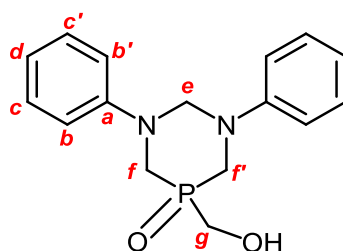
C₁₆H₁₉N₂OP
[286.3]

H₂O₂
[34.0]

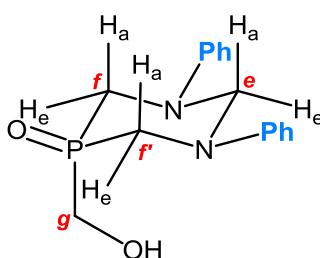
[12]

C₁₆H₁₉N₂O₂P
[302.3]
Taux P, N : 19.6%
(P: 10.3%, N: 9.3%)

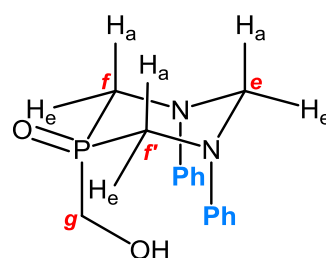
Dans un ballon sous argon, 11.4 g du dérivé d'aniline **[11]** (0.05 mol) sont mis en suspension dans 50 ml d'eau, puis 9 ml d'H₂O₂ 35% (10.2 g, 0.10 mol) sont ajoutés goutte-à-goutte (exothermique). Le mélange est laissé une nuit à température ambiante sous agitation, puis le solide blanc obtenu est filtré séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (14.3 g, 89.9% de rendement, solide blanc **[12]**).



I



II



III

pF : 214-216°C

IR (pastille de KBr) : 3393m (br), 3058w, 2903w, 2850w, 1597s, 1578m, 1498s, 1455w, 1416m, 1382m, 1347w, 1309w, 1264m, 1238s, 1205m, 1166s, 1119m, 1061w, 1032m, 993m, 975w, 934w, 903m, 869m, 835w, 814w, 753s, 693m, 630w, 616w, 522w.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO, 298 K) : δ_H (ppm) = 7.24 (dd, $^3J(\text{CH}_2^c\text{-CH}_2^b) = 8.2$ Hz, $^3J(\text{CH}_2^c\text{-CH}_2^d) = 7.2$ Hz, 4H, H^{cc'}); 7.03 (d, $^3J(\text{CH}_2^b\text{-CH}_2^c) = 8.2$ Hz, 4H, H^{bb'}); 6.84 (t, $^3J(\text{CH}_2^d\text{-CH}_2^c) = 7.2$ Hz, 2H, H^d); 5.01 (d, $^2J(\text{CH}_2^e(\text{H}_a)\text{-CH}_2^e(\text{H}_e)) = 13.2$ Hz, 1H, CH₂^e(H_a)); 4.42 (d, $^2J(\text{CH}_2^e(\text{H}_e)\text{-CH}_2^e(\text{H}_a)) = 13.6$ Hz, 1H, CH₂^e(H_e)); 4.11 (dd, $^2J(\text{P-CH}_2^{\text{ff}}(\text{H}_a)) = 16.5$ Hz, $^2J(\text{CH}_2^{\text{ff}}(\text{H}_a)\text{-CH}_2^{\text{ff}}(\text{H}_e)) = 7.5$ Hz, 2H, CH₂^{ff}(H_a)); 3.79 (s, 2H, CH₂^g); 3.58 (dd, $^2J(\text{P-CH}_2^{\text{ff}}(\text{H}_e)) = 15.2$ Hz, $^2J(\text{CH}_2^{\text{ff}}(\text{H}_e)\text{-CH}_2^{\text{ff}}(\text{H}_a)) = 7.5$ Hz, 2H, CH₂^{ff}(H_e)). La double liaison P=O est placée en position équatoriale puisque la littérature rapporte cette position comme étant la plus favorable pour les cycles phosphorinanes. La forme **III** n'est pas observée, certainement dû à la répulsion 1,3-diaxial. La forme **II** (cis) est la plus favorisée, ce qui se traduit par des intégrales environ 4 fois plus grandes que pour la forme **I**. La ¹H-RMN découplé du phosphore indique que les deux signaux à 3.79 ppm et 4.11 ppm sont des doublets.

¹³C-RMN (100 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_C (ppm) = 148.5 (s, 2C, C^a(**II**)); 147.9 (s, 0.5C, C^a(**I**)); 129.6 (s, 4C, C^{cc'}(**II**)); 129.0 (s, 1C, C^{cc'}(**I**)); 120.4 (s, 2C, C^d(**II**)); 117.6 (s, 0.5C, C^d(**I**)); 116.7 (s, 4C, C^{bb'}(**II**)); 113.2 (s, 2C, C^{bb'}(**I**)); 68.6 (s, 1C, C^e); 49.7 (s, 1C, C^{ff}(**II**)); 49.2 (s, 0.25C, C^g(**I**)); 49.1 (s, 1C, C^{ff}(**II**)); 48.5 (s, 0.25C, C^g(**I**)).

³¹P-RMN (162 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_P (ppm) = 24.9

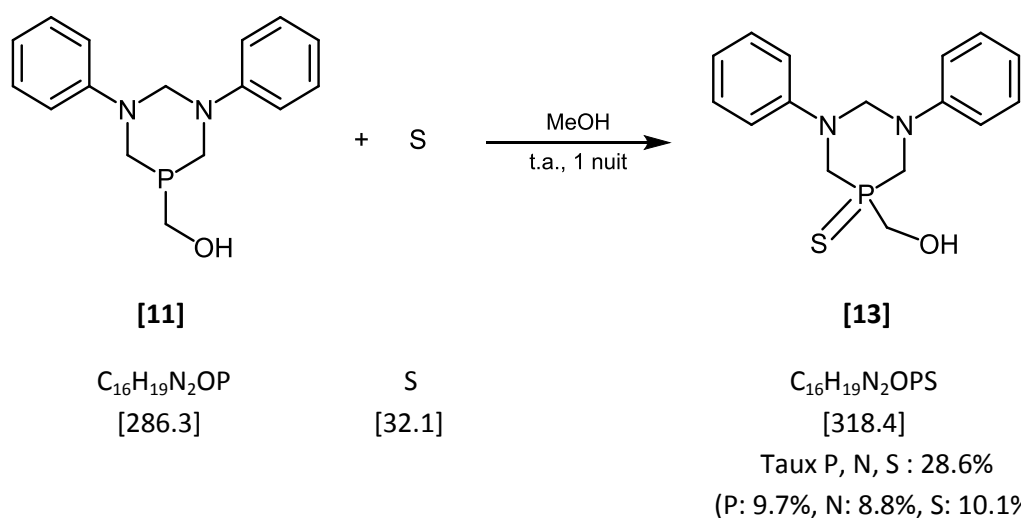
ATG : perte de masse : 1% à 230°C

5% à 290°C

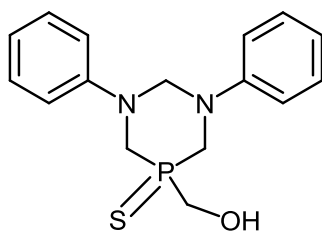
10% à 325°C

Masse résiduelle à 800°C : 14%

2.5.3.4 Synthèse du sulfure de 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphényl-1,3,5-diazaphosphinane **[13]**^[168]



Dans un ballon sous argon, 14.3 g du dérivé d'aniline **[11]** (0.05 mol) sont mis en suspension dans 50 ml de méthanol, puis 1.6 g de soufre (0.05 mol) sont ajoutés en une fois. Le mélange est laissé une nuit à température ambiante sous agitation, puis le solide blanc obtenu est filtré séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (15.5 g, 97.3% de rendement, solide blanc **[13]**).



pF : 193-195°C

³¹P-RMN (162 MHz, DMSO-D₆, 298 K) : δ_P (ppm) = 44.4

ATG : perte de masse : 1% à 220°C

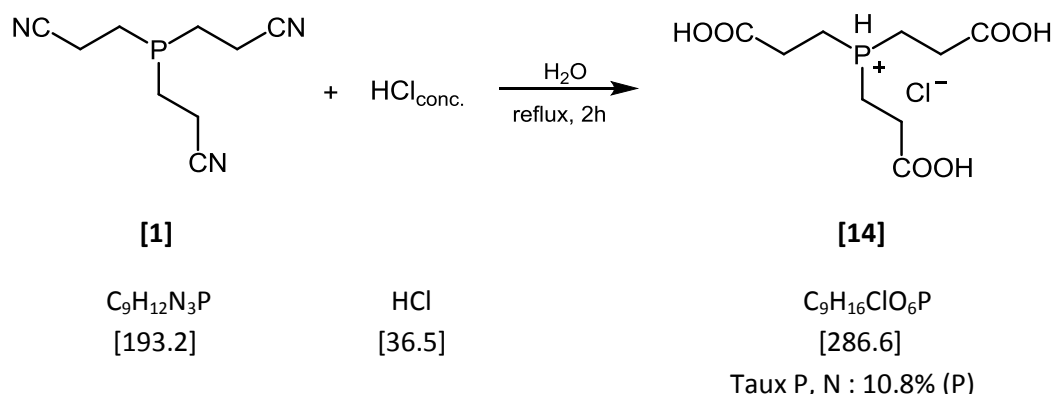
5% à 250°C

10% à 270°C

Masse résiduelle à 800°C : 53%

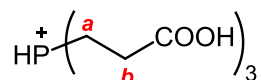
2.5.4 Synthèses à partir de dérivés du THP

2.5.4.1 Synthèse du chlorure de tris(2-carboxyéthyl)phosphonium **[14]**^[169]



Sous argon, 20.0 g de phosphine **[1]** (0.10 mol) sont mis en suspension dans 20 ml d'eau, puis 70 ml d'HCl 37% (83.3 g, 0.80 mol) sont ajoutés (exothermique). Le mélange est porté à reflux pendant 2 h sous agitation et sous argon. Après refroidissement à température ambiante, le solide blanc obtenu est filtré et recristallisé dans un minimum d'eau (très soluble!). Après 1 h au frigo (4°C), le solide est à nouveau filtré et recristallisé dans un minimum d'eau. Après 3 recristallisations, le solide blanc est séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (4.3 g, 14.4% de rendement, solide blanc **[14]**).

N.B. : Les filtrats du mélange réactionnel et des recristallisations peuvent être rassemblés. Le solvant est évaporé au maximum et le solide blanc obtenu est filtré et recristallisé dans un minimum d'eau. Après 1 h au frigo (4°C), le solide est filtré et séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (12.7 g, solide blanc **[14]** contenant environ 20% en masse de NH_4Cl).



pF : 178-180°C

IR (pastille de KBr) : 2955s (br), 1718s (br), 1399s, 1311m, 1245s, 1191s, 1048m, 971m, 937m, 901m, 850s, 817s, 782s, 631s, 562w, 497w, 460w.

¹H-RMN (400 MHz, D₂O, 298 K) : δ_{H} (ppm) = 3.00 (dt, $^3J(\text{P-CH}_2^{\text{b}}) = 16.0$ Hz, $^3J(\text{CH}_2^{\text{b}}-\text{CH}_2^{\text{a}}) = 8.0$ Hz, 6H, CH_2^{b}); 2.70 (dt, $^3J(\text{P-CH}_2^{\text{a}}) = 16.0$ Hz, $^3J(\text{CH}_2^{\text{a}}-\text{CH}_2^{\text{b}}) = 8.0$ Hz, 6H, CH_2^{a}).

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O, 298 K) : δ_{C} (ppm) = 175.1 (d, $^3J(\text{P-COOH}) = 8.0$ Hz, 3C, COOH); 27.2 (d, $^2J(\text{P-CH}_2^{\text{b}}) = 5.0$ Hz, 3C, CH_2^{b}); 13.8 (d, $^1J(\text{P-CH}_2^{\text{a}}) = 53.3$ Hz, 3C, CH_2^{a}).

³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_{P} (ppm) = 14.1

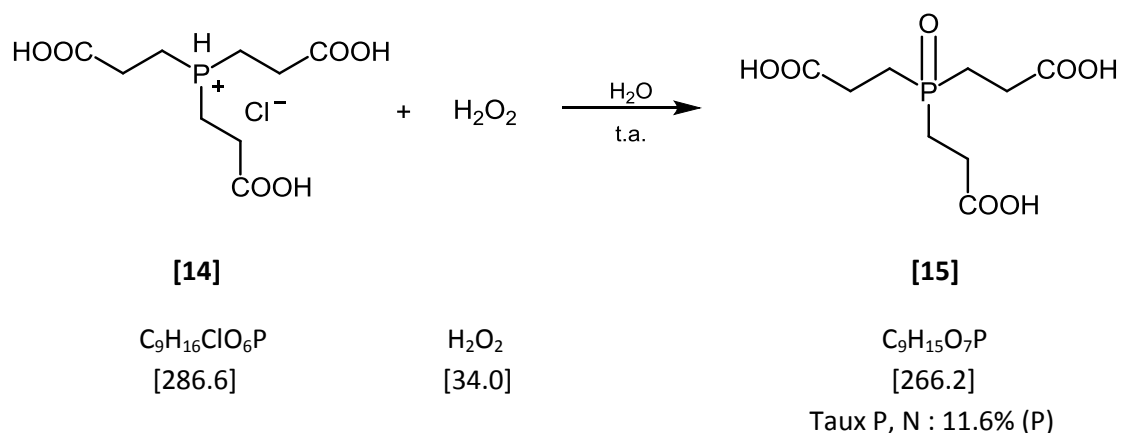
MS-ESI (+) : 251.1 (forme cationique) $[\text{M}]^+$.

pKa₁ : 3.0

ATG : perte de masse : 1% à 195°C
5% à 215°C

10% à 240°C
Masse résiduelle à 800°C : 9%

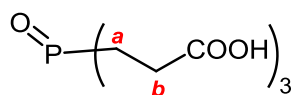
2.5.4.2 Synthèse de l'oxyde de tris(2-carboxyéthyl)phosphine **[15]**^[170]



Sous argon, 28.7 g de phosphonium **[14]** (0.10 mol) sont dissout dans 100 ml d'eau, puis 15 ml d' H_2O_2 35% (16.9 g, 0.17 mol) sont ajoutés goutte-à-goutte (exothermique). Le mélange est agité 1 nuit à température ambiante, puis le solvant est évaporé au maximum jusqu'à l'obtention d'une pâte épaisse transparente. Le produit est solubilisé dans 20 ml d'eau et placé au frigo (4°C) pendant 2 h. Le solide blanc formé est filtré, recristallisé dans un minimum d'eau (soluble!), à nouveau filtré et séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (15.3 g, 57.5% de rendement, solide blanc **[15]**).

N.B. : Ce produit peut également être obtenu par hydrolyse acide de **[2]** : 2.46 g de phosphine oxydée **[2]** (11.8 mmol) sont mis en suspension dans 5 ml d'eau, puis 9 ml d'HCl 37% (10.7 g, 0.10 mol) sont ajoutés (exothermique). Le mélange est porté à reflux pendant 2 h sous agitation et sous argon. Après refroidissement à température ambiante, le solide blanc obtenu est filtré (NH_4Cl !). Le filtrat est concentré au tiers du volume total, puis il est placé au frigo (4°C). Le solide blanc formé est filtré, recristallisé 2 fois dans un minimum d'eau, puis séché à la pompe à vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse (rendement non-déterminé).

Remarque : Les deux voies de synthèses sont en cours d'optimisation afin de trouver la méthode la plus aisée pour obtenir ce produit en grande quantité.



pF : 158-160°C

IR (pastille de KBr) : 3221m (br), 2932m, 2490m, 1911w, 1738s, 1709s, 1418m, 1259s, 1236s, 1202m, 1178s, 1163s, 1115s, 1059m, 1047m, 993m, 954m, 904m, 805m, 769m, 651w, 632w, 511w, 423m.

^1H -RMN (400 MHz, D_2O , 298 K) : δ_{H} (ppm) = 2.66 (dt, $^3J(\text{P}-\text{CH}_2^{\text{b}}) = 11.1$ Hz, $^3J(\text{CH}_2^{\text{b}}-\text{CH}_2^{\text{a}}) = 8.0$ Hz, 6H, CH_2^{b}); 2.21 (dt, $^3J(\text{P}-\text{CH}_2^{\text{a}}) = 11.7$ Hz, $^3J(\text{CH}_2^{\text{a}}-\text{CH}_2^{\text{b}}) = 8.0$ Hz, 6H, CH_2^{a}).

^{13}C -RMN (100 MHz, D_2O , 298 K) : δ_{C} (ppm) = 176.1 (d, $^3J(\text{P}-\text{COOH}) = 13.7$ Hz, 3C, COOH); 25.8 (d, $^2J(\text{P}-\text{CH}_2^{\text{b}}) = 3.0$ Hz, 3C, CH_2^{b}); 21.8 (d, $^1J(\text{P}-\text{CH}_2^{\text{a}}) = 67.3$ Hz, 3C, CH_2^{a}).

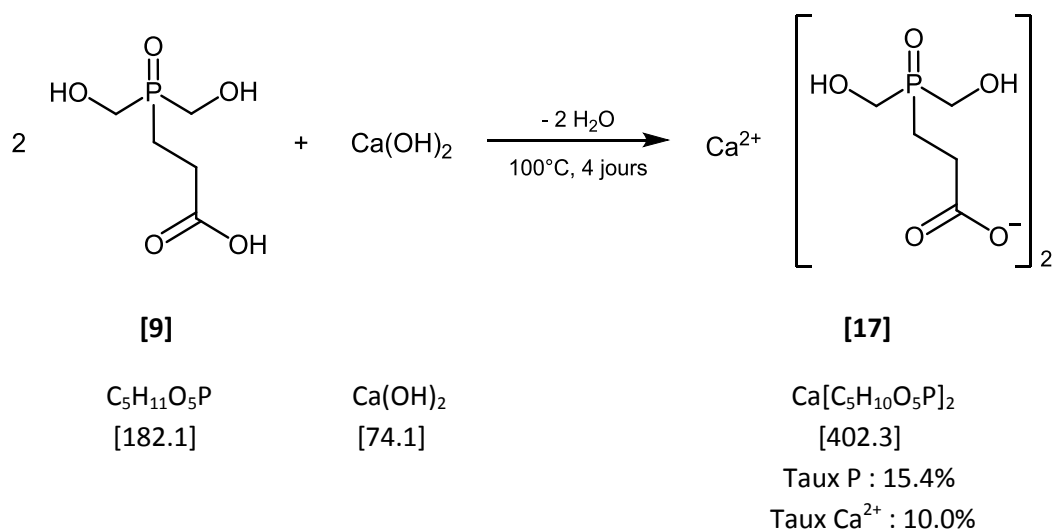
³¹P-RMN (162 MHz, D₂O, 298 K) : δ_P (ppm) = 57.3

MS-ESI (+) : 286.2 [M + Na]⁺, 302.1 [M + K]⁺.

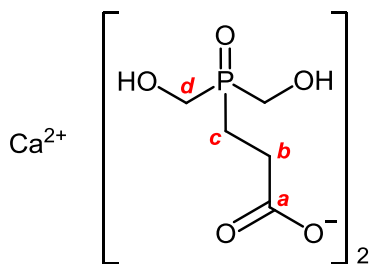
ATG : perte de masse : 1% à 110°C
5% à 160°C
10% à 195°C
Masse résiduelle à 800°C : 12%

2.5.5 Formations de sels métalliques de dérivés phosphorés

2.5.5.1 Synthèse du sel de calcium de 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate [17]^[172]



Dans un mortier, 1.00 g de phosphine-oxyde [9] (5.49 mmol) sont ajoutés à 0.20 g de Ca(OH)₂ (2.75 mmol), puis le tout est broyé énergiquement avec un pilon pendant 30 minutes. Le mélange est placé dans un cristallisateur préalablement taré, puis le tout est mis à l'étuve à 100°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après 4 jours, la masse s'est stabilisée et un solide blanc expansé est obtenu (perte de masse : 8.3%, perte de masse théorique correspondant à la perte de 2 molécules d'eau : 8.2%).



pF : < 400°C

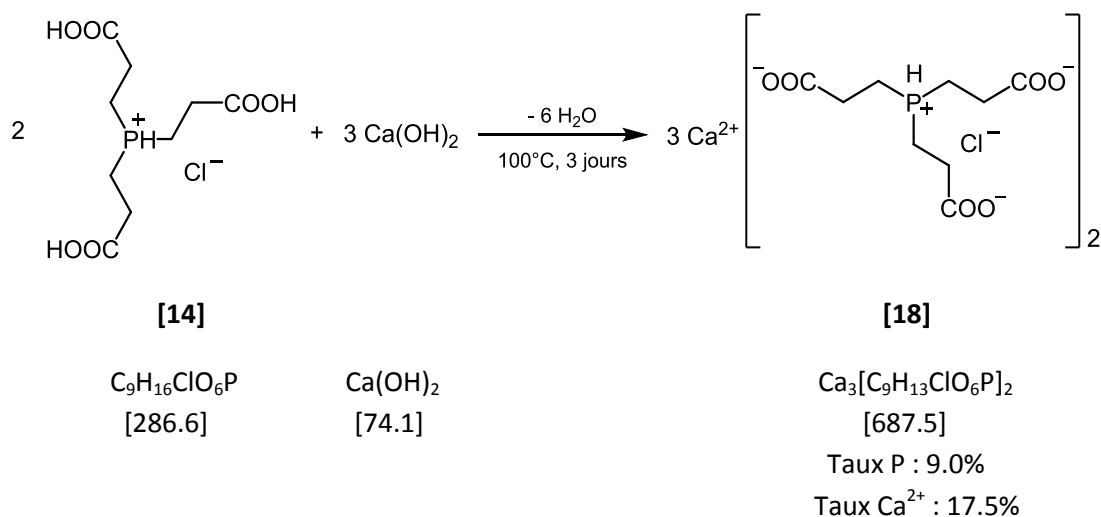
IR (pastille de KBr) : 3643s, 3284m (br), 2921m, 1578s, 1413s, 1313m, 1124m, 1045m, 958w, 860w, 660w, 475w.

¹³C-RMN (100 MHz, D₂O, 298 K) : δ_C (ppm) = 180.8 (s, 1C, C^a); 56.6 (d, ¹J(P-C^d) = 74.8 Hz, 2C, CH₂^d); 28.2 (d, ²J(P-C^b) = 3.9 Hz, 1C, CH₂^b); 18.9 (d, ¹J(P-C^c) = 60.0 Hz, 1C, CH₂^c).

^{31}P -RMN (162 MHz, D_2O , 298 K) : δ_{P} (ppm) = 50.8

ATG : perte de masse : 1% à 210°C
 5% à 230°C
 10% à 250°C
 Masse résiduelle à 800°C : 50%

2.5.5.2 Synthèse du sel de calcium de dichlorure de bis(3,3',3''-phosphoniotriyltripropionate) [18]^[173]



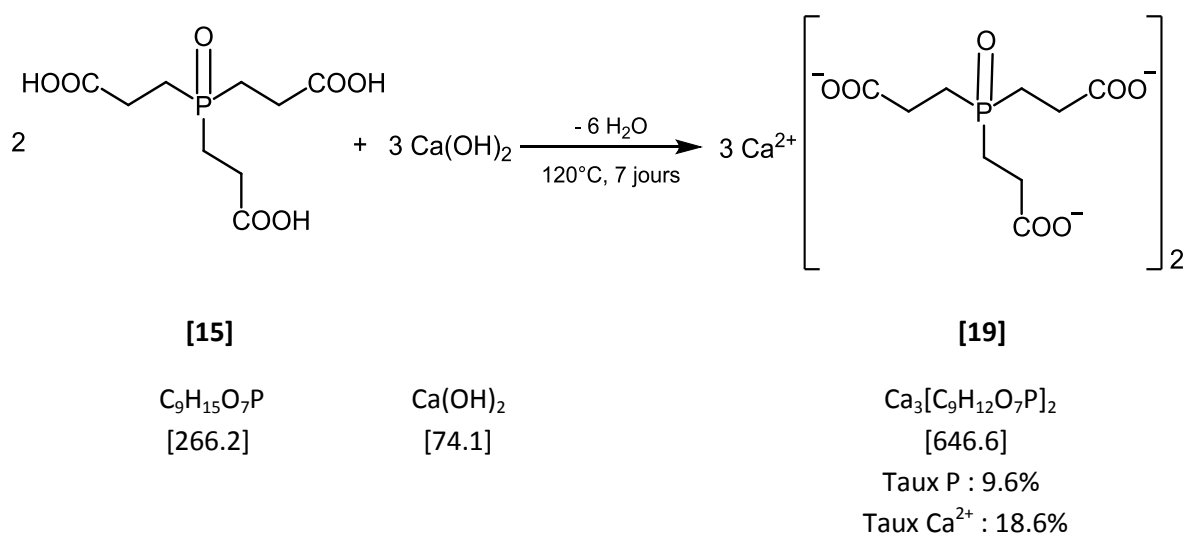
Dans un mortier, 1.00 g de chlorure de phosphonium **[14]** (3.49 mmol) sont ajoutés à 0.39 g de Ca(OH)_2 (5.23 mmol), puis le tout est broyé énergiquement avec un pilon pendant 30 minutes. Le mélange est placé dans un cristalliseur préalablement taré, puis le tout est mis à l'étuve à 100°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après 3 jours, la masse s'est stabilisée et une poudre blanche est obtenue (perte de masse : 11.6%, perte de masse théorique correspondant à la perte de 6 molécules d'eau : 13.6%).

pF : < 400°C

IR (pastille de KBr) : 3145m (br), 1599s, 1404s, 1319m, 1946m, 1009w, 939m, 823m, 676m.

ATG : perte de masse : 1% à 160°C
 5% à 200°C
 10% à 240°C
 Masse résiduelle à 800°C : 38%

2.5.5.3 Synthèse du sel de calcium de 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate [19]^[174]



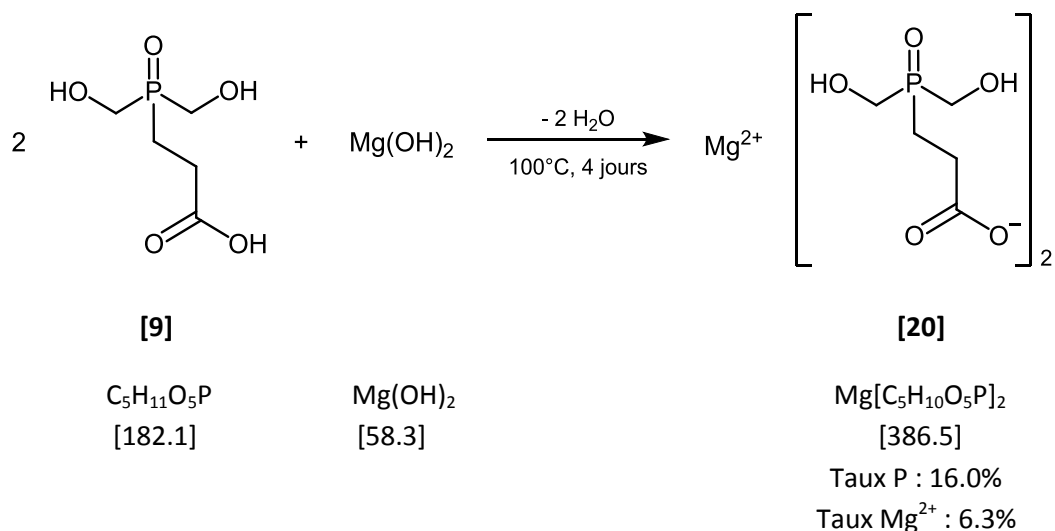
Dans un mortier, 0.50 g de phosphine-oxyde [15] (1.88 mmol) sont ajoutés à 0.21 g de Ca(OH)₂ (2.82 mmol), puis le tout est broyé énergiquement avec un pilon pendant 30 minutes. Le mélange est placé dans un cristallisateur préalablement taré, puis le tout est mis à l'étuve à 120°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après 7 jours, la masse s'est stabilisée et une poudre blanche est obtenue (perte de masse : 11.9%, perte de masse théorique correspondant à la perte de 6 molécules d'eau : 14.3%).

pF : < 400°C

IR (pastille de KBr) : 3644m, 3418m (br), 2925m, 2564w, 1725s, 1574s, 1417s, 1319m, 1241m, 1177m, 1148m, 1048w, 952w, 932w, 899w, 811m, 774w, 623w, 498w, 428w.

ATG : perte de masse : 1% à 200°C
 5% à 280°C
 10% à 330°C
 Masse résiduelle à 800°C : 46%

2.5.5.4 Synthèse du sel de magnésium de 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate [20]^[175]



Dans un mortier, 10.00 g de phosphine-oxyde **[9]** (54.91 mmol) sont ajoutés à 1.60 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (27.46 mmol), puis le tout est broyé énergiquement avec un pilon pendant 30 minutes. Le mélange est placé dans un cristallisoir préalablement taré, puis le tout est mis à l'étuve à 100°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après 4 jours, la masse s'est stabilisée et un solide blanc vitrifié est obtenu (le solide a pris en masse (augmentation de 0.25% de la masse), alors que la perte de masse théorique correspondant à la perte de 2 molécules d'eau : 8.5%).

pF : < 400°C

IR (pastille de KBr) : 3695m, 3366s (br), 1583s, 1413s, 1314m, 1159s, 1042s, 960w, 851m, 660w, 459m.

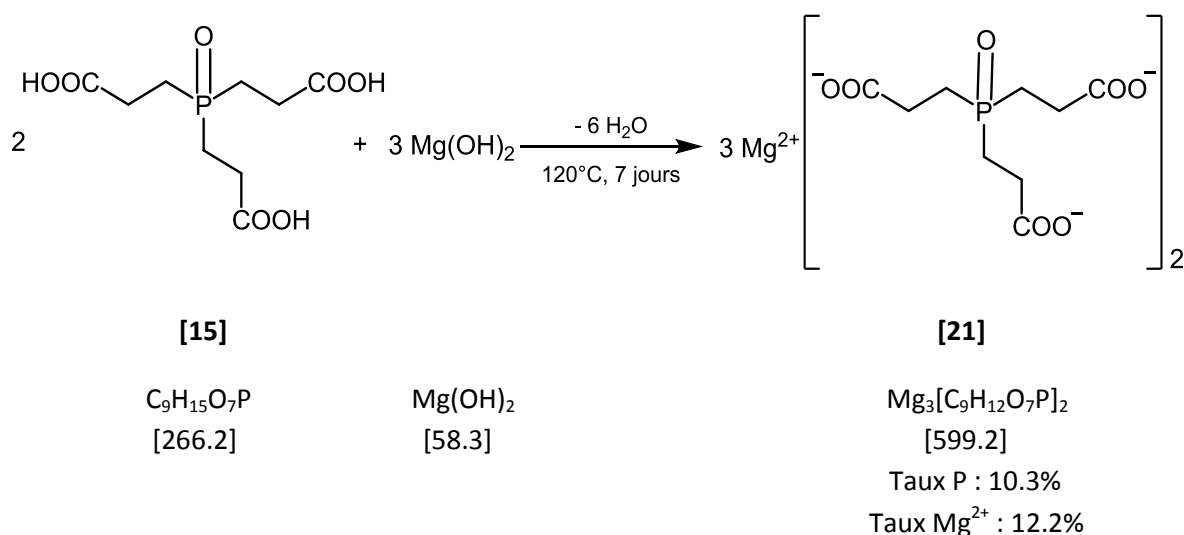
ATG : perte de masse : 1% à 155°C

5% à 220°C

10% à 230°C

Masse résiduelle à 800°C : 50%

2.5.5.5 Synthèse du sel de magnésium de 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate **[21]**^[176]



Dans un mortier, 0.50 g de phosphine-oxyde **[15]** (1.88 mmol) sont ajoutés à 0.16 g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (2.82 mmol), puis le tout est broyé énergiquement avec un pilon pendant 30 minutes. Le mélange est placé dans un cristallisoir préalablement taré, puis le tout est mis à l'étuve à 120°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après 7 jours, la masse s'est stabilisée et une poudre blanche est obtenue (perte de masse : 13.5%, perte de masse théorique correspondant à la perte de 6 molécules d'eau : 15.3%).

pF : < 400°C

IR (pastille de KBr) : 3693m, 3421s (br), 2926m, 1718s, 1575s, 1413s, 1316m, 1249s, 1136m, 1049w, 969w, 901w, 826m, 660w, 447w.

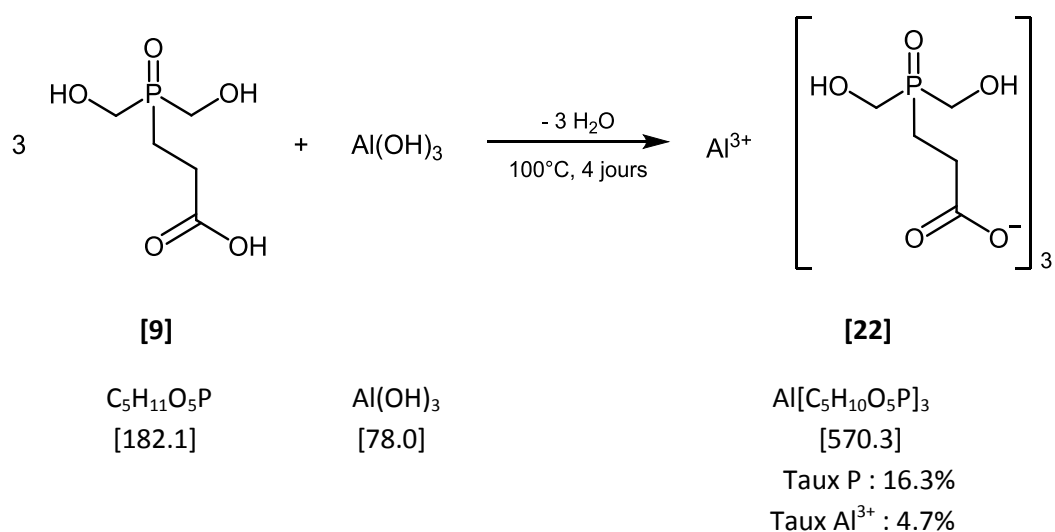
ATG : perte de masse : 1% à 205°C

5% à 270°C

10% à 300°C

Masse résiduelle à 800°C : 39%

2.5.5.6 Synthèse du sel d'aluminium de 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate [22]^[177]



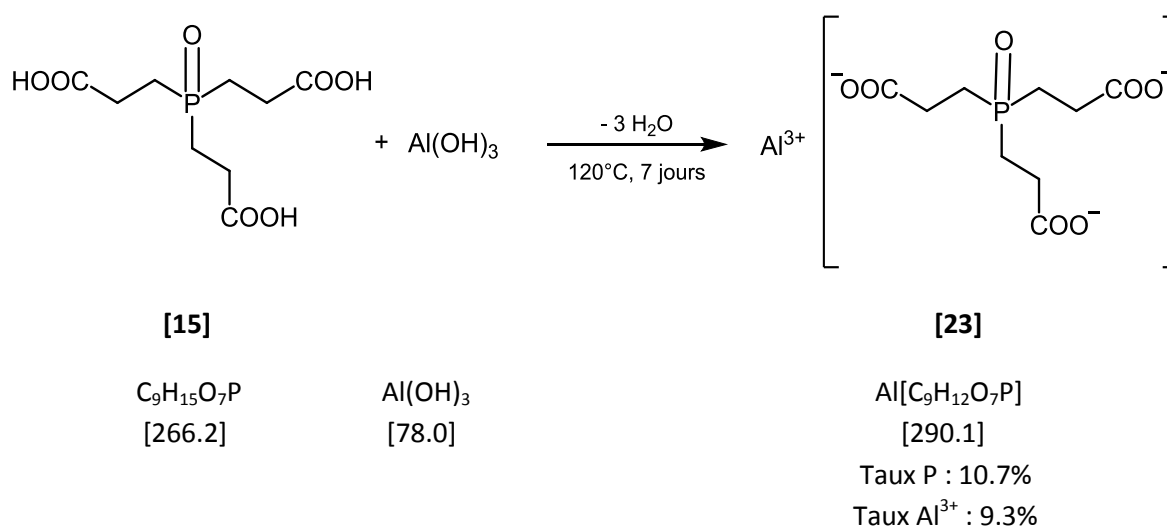
Dans un mortier, 1.00 g de phosphine-oxyde [9] (5.49 mmol) sont ajoutés à 0.14 g de Al(OH)₃ (1.83 mmol), puis le tout est broyé énergiquement avec un pilon pendant 30 minutes. Le mélange est placé dans un cristallisateur préalablement taré, puis le tout est mis à l'étuve à 100°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après 4 jours, la masse s'est stabilisée et un solide blanc collant est obtenu (le solide a pris en masse (perte de masse : 7.7%, perte de masse théorique correspondant à la perte de 3 molécules d'eau : 8.7%).

pF : < 400°C

IR (pastille de KBr) : non-mesurable.

ATG : perte de masse : 1% à 195°C
 5% à 250°C
 10% à 280°C
 Masse résiduelle à 800°C : 14%

2.5.5.7 Synthèse du sel d'aluminium de 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate [23]^[178]



Dans un mortier, 0.50 g de phosphine-oxyde **[15]** (1.88 mmol) sont ajoutés à 0.15 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (1.88 mmol), puis le tout est broyé énergiquement avec un pilon pendant 30 minutes. Le mélange est placé dans un cristalliseur préalablement taré, puis le tout est mis à l'étuve à 120°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après 7 jours, la masse s'est stabilisée et une poudre blanche est obtenue (perte de masse : 5.9%, perte de masse théorique correspondant à la perte de 3 molécules d'eau : 10.6%).

pF : < 400°C

IR (pastille de KBr) : 3429*m* (br), 3115*m* (br), 2919*m*, 2659*w*, 2572*w*, 1740*s*, 1695*s*, 1420*m*, 1341*w*, 1294*m*, 1249*s*, 1210*m*, 1191*m*, 1175*m*, 1142*m*, 1084*s*, 1053*m*, 973*w*, 952*w*, 900*m*, 822*m*, 801*m*, 761*w*, 634*w*, 489*w*, 432*w*.

ATG : perte de masse : 1% à 210°C

5% à 245°C

10% à 275°C

Masse résiduelle à 800°C : 23%

- [1] Pour plus de détails, se référer au paragraphe 1.3.2
- [2] K. Ashley, D. Cordell, D. Mavinic, *Chemosphere*, **2011**, *84*, 737–746.
- [3] G. Monaco, S. Falconi, W. A. Crichton, M. Mezouar, *Physical Review Letters*, **2003**, *90* (25).
- [4] M. E. Weeks, *Discovery of the Elements*, *Journal of Chemical Education Publ.*, Easton, **1956**, Phosphorus, 109-139.
- [5] R. Boyle, *Phil. Trans.*, **1693**, *17*, 583.
- [6] R. E. Trelfall, *100 Years of Phosphorus Making*, Albright & Wilson Publication, **1951**, 1851-1951.
- [7] C. H. Fiske, Y. SubbaRow, *Science*, **1927**, *65*, 401.
- [8] C. H. Fiske, Y. SubbaRow, *J. Biol. Chem.*, **1927**, *74*, 22.
- [9] C. H. Fiske, Y. SubbaRow, *Science*, **1929**, *70*, 381–382.
- [10] C. H. Fiske, Y. SubbaRow, *J. Biol. Chem.*, **1925**, *66*, 375–400.
- [11] F. H. Westheimer, *Science*, **1987**, *235*, 1173.
- [12] W. C. Dickinson, *Phys. Rev.*, **1950**, *77*, 736.
- [13] D. M. Brown, A. R. Todd, *Annual Review of Biochemistry*, **1955**, *24*, 311-338.
- [14] J. Watson, F. Crick, *Chemistry World*, **2012**, *9* (11), 58-61.
- [15] P. D. Mitchell, *Angewandte Chemie*, **1979**, *91* (9), 718-733.
- [16] G. Wittig, *Angewandte Chemie*, **1980**, *92* (9), 671-675.
- [17] W. A. Henderson, C. A. Streuli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82* (22), 5791-5794.
- [18] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angewandte Chemie International Edition*, **1966**, *5* (4), 385-415.
- [19] H. Staudinger, *Helvetica Chimica Acta*, **1919**, *2*, 635-646.
- [20] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711-1732.
- [21] J. Driver, D. Lijmbach, I. Steen, *Environmental Technology*, **1999**, *20*, 651-662.
- [22] Image tirée du site internet : Naval History & Heritage (www.history.navy.mil)
- [23] <http://www.un.org/fr/disarmament/instruments/tiwc.shtml>
- [24] J. Boulaine, *Etude et Gestion des Sols*, **2006**, *13* (2), 129-137.
- [25] M. E. Schipanski, E. M. Bennett, *Ecosystems*, **2012**, *15* (2), 256-268.
- [26] Valeurs fournies par le Service de l'Energie et de l'Environnement, Département de la Gestion du Territoire, République et Canton de Neuchâtel.
- [27] M. Ankeetal, *Chemie der Erde*, **2009**, *69* (2), 75–90.
- [28] J. David, *Neurotoxicology*, **2012**, *33* (6), 1473-1475.
- [29] <http://www.cefic-efra.com>
- [30] O. Wyld, British patent n°551, **1735**.
- [31] J. L. Gay-Lussac, *Ann. Chim. Phys.*, **1821**, *18* (2), 211.
- [32] W. H. Perkins, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1913**, *5*, 57.
- [33] W. H. Perkins, *Text. Manuf.*, **1913**, *39*, 423.
- [34] Valeurs moyennes pour le Canton de Neuchâtel sur 5 ans (2007-2011) fournies par l'Etablissement Cantonal d'Assurance et de Prévention (ECAP Neuchâtel). Ces valeurs sont comparables aux valeurs européennes.
- [35] J. Troitzsch, *International Plastics Flammability Handbook*, 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich, **1990**.
- [36] Figure inspirée du schéma 1.6, p. 10 de livre *Fire Retardant Materials*, édité par A. R. Horrocks et D. Price, CRC Press, Woodhead Publishing Limited.
- [37] S. L. LeVan, *Chemistry of Fire Retardancy, The Chemistry of Solid Wood*, R. Rowell Edition, American Chemical Society, **1984**, 531-574.
- [38] S. V. Levchik, E. D. Weil, *Polym. Int.*, **2004**, *53*, 1585-1610.
- [39] S. Bourbigot, M. Le Bras, R. Leeuwndal, K. K. Shen, D. Schubert, *Polym. Degrad. Stab.*, **1999**, *64*, 419.
- [40] J. J. Pitts, P. H. Scott, D. G. Powell, *Journal of Cellular Plastic*, **1970**, 35-37.
- [41] A. Petsom, S. Roengsumran, A. Ariyaphattanakul, P. Sangvanich, *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, *80* (1), 17-22.
- [42] E. V. Gouinlock, US Patent 3,385,819, **1968**.
- [43] M. Lin, B. Li, Q. Li, S. Li, S. Zhang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2011**, *121*, 1951–1960.
- [44] Saffa S.p.A., US Patent 4,698,215, **1987**.
- [45] S. V. Levchik, L. Costa, G. Camino, *Macromol. Chem.*, **1993**, *74*, 95-99.
- [46] J. Troitzsch, *Plastics Additives : Flame Retardant*, 4th Edition, Hanser Publishers, Munich, **1993**, 709-748.
- [47] R. M. Aseeva, G. E. Zaikov, *Combustion of Polymeric Material Mechanism of Flame Retardant Action*, Hanser Publishers, Munich, **1981**, *3*, 214-218.
- [48] Voir le paragraphe 1.3.2 : Littérature existante, qui traite en détail des RF organophosphorés.
- [49] L. Costa, G. Camino, *Journal of Thermal Analysis*, **1988**, *34* (2), 423-429.
- [50] J. Green, *Fire and Materials*, **1995**, *19*, 197-204.
- [51] G. Camino, L. Costa, *Reviews in Inorg. Chem.*, Ed. Jenkins & Silver, **1986**, *8* (1-2), 69-100.
- [52] D. Price, G. Anthony, P. Carty, *Fire Retardant Materials*, Ed. Horrocks & Price, **2007**, 25.
- [53] *UL Standard for Safety for Information Technology Equipment*, 60950, 3rd Edition, **2000**, base sur IEC 60950, 3rd Edition, **1999**.
- [54] Critères de classification émis par *Underwriters Laboratories*, USA (www.ulttc.com).
- [55] C. P. Fenimore, F. J. Martin, *Combust. Flame*, **1966**, *10*, 295.
- [56] A. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, *43*, 1684-1688.
- [57] Messinger and Engels, *Ber.*, **1888**, *21*, 325.

- [58] Girard, *Ann. Chim.*, **1884**, 6 (2), 2.
- [59] A. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 2995-2998.
- [60] D. F. Houston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 914.
- [61] Albright & Wilson Ltd, Patent GB740269, **1955**.
- [62] W. A. Reeves, F. F. Flynn, J. D. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3923-3924.
- [63] Febex SA, Patent WO2011076798, **2011**.
- [64] Hoechst GmbH, Patent DE1035135B, **1958**.
- [65] L. I. Grekov, I. A. Novakov, *Kinetics and Catalysis*, **2006**, 47 (3), 358-366.
- [66] L. I. Grekov, D. P. Kalinkin, A. O. Litinskii, *Russian J. Gen. Chem.*, **2011**, 81 (6), 1111-1119.
- [67] Pour plus de détails, voir la partie 1.3.1.3.
- [68] Etude réalisée Febex SA, résultats non-publiés.
- [69] Bayer AG, Patent DE1203772, **1965**.
- [70] M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 82, 79-83.
- [71] Société Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Patent FR1011978, **1952**.
- [72] N. Filipescu, L. M. Kindley, H. E. Podall, F. A. Serafin, *Can. J. Chem.*, **1963**, 41, 821-825.
- [73] W. J. Vullo, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33 (9), 3665-3667.
- [74] Hooker Chemical Corporation, Patent US3732316, **1973**.
- [75] D. V. Moiseev, B. R. James, T. Q. Hu, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2012**, 187, 433-447.
- [76] A. Michael, *Journal für Praktische Chemie*, **1887**, 35, 349-356.
- [77] D. Enders, A. Saint-Dizier, M.-I. Lannou, A. Lenzen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 29-49.
- [78] Hoechst GmbH, Patent DE1045401, **1958**.
- [79] M. M. Rauhut, I. Hechenbleikner, H. A. Currier, F. C. Schaefer, V. P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 1103-1107.
- [80] F. G. Mann, I. T. Millar, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4453-4457.
- [81] Hoechst GmbH, Patent DE1082910, **1960**.
- [82] W. J. Vullo, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1966**, 5, 346-349.
- [83] C. Mannich, W. Krosche, *Archiv der Pharmazie*, **1912**, 250, 647-667.
- [84] E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 72, 1528-1531.
- [85] N. S. Zefirov, E. D. Matveeva, *ARKIVOC, Special Issue Reviews and Accounts*, **2008**.
- [86] D. J. Daigle, D. J. Donaldson, *J. of Appl. Polym. Science*, **1970**, 14, 248-249.
- [87] A. W. Frank, G. L. Drake, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37 (17), 2752-2755.
- [88] D. J. Daigle, A. B. Pepperman, *J. Chem. & Eng. Data*, **1975**, 20 (4), 448-449.
- [89] D. J. Daigle, A. B. Pepperman, S. L. Vail, *J. Heterocycl. Chem.*, **1974**, 11, 407.
- [90] USA Secretary of Agriculture, Patent US3865618, **1975**.
- [91] USA Secretary of Agriculture, Patent US3932390, **1976**.
- [92] A. B. Pepperman, D. J. Daigle, S. L. Vail, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41 (4), 675-678.
- [93] D. E. Berning, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1658-1664.
- [94] K. Raghuraman, K. K. Katti, L. J. Barbour, N. Paillarsetty, C. L. Barnes, K. V. Katti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6955-6961.
- [95] J. W. Rathke, J. W. Guyer, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35 (7), 2310-2313.
- [96] Hoechst GmbH, Patent US2937207, **1960**.
- [97] Hoechst GmbH, Patent DE1041958, **1958**.
- [98] Koppers Company, Inc, Patent US3037950, **1962**.
- [99] Hoechst GmbH, Patent DE1042583, **1958**.
- [100] USA Secretary of Agriculture, Patent US3697316, **1972**.
- [101] J. P. Stevens & Co., Inc., Patent US3758554, **1973**.
- [102] Hoechst GmbH, Patent DE1064511, **1959**.
- [103] D. W. Allen, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 572, 259-264.
- [104] Albright & Wilson Ltd, Patent US6476272, **2002**.
- [105] J. Chatt, G. J. Leigh, R. M. Slade, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 2021-2028.
- [106] K. N. Harrison, P. A. T. Hoye, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. B. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 1096-1097.
- [107] J. W. Ellis, K. N. Harrison, P. A. T. Hoye, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. B. Smith, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 3026-3033.
- [108] V. Sreenivasa Reddy, K. V. Katti, C. L. Barnes, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 240, 367-370.
- [109] V. Sreenivasa Reddy, D. E. Berning, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, A. R. Ketrang, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1753-1757.
- [110] D. E. Berning, K. V. Katti, P. R. Singh, C. Higgenbotham, V. Sreenivasa Reddy, W. A. Volkert, *Nucl. Med. & Biol.*, **1996**, 23, 617-622.
- [111] D. E. Berning, K. V. Katti, W. A. Volkert, C. Higgenbotham, A. R. Ketrang, *Nucl. Med. & Biol.*, **1998**, 25, 577-583.
- [112] Albright & Wilson Ltd, Patent EP380359, **1990**.
- [113] B. R. James, F. Lorenzini, *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 254, 420-430.
- [114] USA Secretary of Agriculture, Patent US2732278, **1956**.
- [115] Hooker Chemical Corporation, Patent US3655573, **1972**.
- [116] Hooker Chemical Corporation, Patent US3661953, **1972**.

- [117] Hooker Chemical Corporation, Patent US3677956, **1972**.
- [118] Hooker Chemical Corporation, Patent US3681140, **1972**.
- [119] Ecole Polytechnique DGAR, Centre National de la Recherche Scientifique CNRS, Patent EP2230244, **2010**.
- [120] Gillette Industries Limited, Patent GB959356, **1964**.
- [121] Aluminum Company of America, Patent EP389967, **1990**.
- [122] Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Patent FR2082434, **1971**.
- [123] L. S. Bonnington, W. Henderson, H. H. Petach, *Enzyme Microb. Technol.*, **1995**, 17, 746-750.
- [124] V. Gandin, M. Pellei, F. Tisato, M. Porchia, C. Santini, C. Marzano, *J. Cell. Mol. Med.*, **2012**, 16 (1), 142-151.
- [125] C. Santini, M. Pellei, G. Papini, B. Morresi, R. Galassi, S. Ricci, F. Tisato, M. Porchia, M. P. Rigobello, V. Gandin, C. Marzano, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 232-240.
- [126] N. Pillarsetty, K. K. Katti, T. J. Hoffman, W. A. Volkert, K. V. Katti, H. Kamei, T. Koide, *J. Med. Chem.*, **2003**, 46, 1130-1132.
- [127] D. A. LeBlanc, R. B. LeBlanc, Patent US4136037, **1979**.
- [128] Monsanto Chemical Company, Patent US2401440, **1946**.
- [129] G. V. Plotnikova, S. F. Malysheva, N. K. Gusarova, A. K. Khaliulin, V. P. Udilov, K. L. Kuznetsov, *Russian J. Appl. Chem.*, **2008**, 81 (2), 304-309.
- [130] Q. Wu, J. Lü, B. Qu, *Polym. Int.*, **2003**, 52, 1326-1331.
- [131] J. Davis, M. Huggard, *Journal of Vinyl & Additive Technology*, **1996**, 2 (1), 69-75.
- [132] Sanko Chemical Company, Patent US3702878, **1972**.
- [133] Z. Hu, L. Chen, G.-P. Lin, Y. Luo, Y.-Z. Wang, *Polymer Degradation and Stability*, **2011**, 96, 1538-1545.
- [134] Ciba-Geigy AG, Patent DE2109702, **1971**.
- [135] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, *Polymer Degradation and Stability*, **1985**, 12 (3), 203-211.
- [136] G. Camino, L. Costa, L. Trossarelli, *Polymer Degradation and Stability*, **1984**, 6 (4), 243-252.
- [137] Albright & Wilson Americas Inc., Patent US5137937, **1992**.
- [138] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : 1,1',1''-phosphinidynetris-méthanol; n°CAS : 2767-80-8 (commercial); pKa = 13.2 ± 0.1; pEb (1 Torr) = 105-107°C; pF = 58°C. Pour plus d'informations sur les travaux préliminaires concernant le THP, se reporter au chapitre 1.3.1 (Synthèse, réactivité et utilisation du THP).
- [139] Selon étude ³¹P-RMN réalisée par le Dr. Olivier Vallat, Febex SA.
- [140] Mesures effectuées par ICP-optique par Febex SA.
- [141] Tests effectués par le Dr. Olivier Vallat, Febex SA. Les mesures du taux de nickel sont réalisées par ICP-optique, et la quantification des espèces phosphorées par ³¹P-RMN.
- [142] Ciba-Geigy AG, Patent GB1420998, **1976**.
- [143] A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. B. Smith, K. Worboys, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 550, 255-266.
- [144] M. J. Bennett, F. A. Cotton, B. H. C. Winquist, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89 (21), 5366.
- [145] Pour plus de détails, se référer au paragraphe 1.4.2.4.
- [146] Pour plus de détails, se référer au paragraphe 2.5.3.3.
- [147] Pour plus de détails, se référer au paragraphe 1.4.2.6.
- [148] J. A. Burns, J. C. Butler, J. Moran, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2648-2650.
- [149] A. Krezel, R. Latajka, G. D. Bujacz, W. Bal, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1994-2003.
- [150] A. R. Katritzky, B. Pilarski, L. Urogdi, *Synthesis*, **1989**, 12, 949-950.
- [151] Il est intéressant de signaler que de manière générale, les sels métalliques étudiés dans ce travail présentent des signaux anormalement larges en IR, ce qui est en général une indication fiable de la présence de nombreuses liaisons hydrogène entre les molécules.
- [152] Toutes les données et les résultats présentés dans ce chapitre ont été réalisés par le CERDATO (Centre d'Etude de Recherche et de Développement d'Arkema), Serquigny, France.
- [153] Pour plus de détails sur les critères de classification, se référer au paragraphe [1.1.4.7].
- [154] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : 3,3',3''-phosphinidynetris-propanenitrile; n°CAS : 4023-53-4 (commercial); pF = 96-98°C; pKa = 1.4. Synthèses préalables : à partir de phosphore blanc (*J. Org. Chem.*, 1963, 28, 478), à partir de PH₃ (sous pression) (Patent US2822376, 1958, American Cyanamid; Patent GB2092590, 1982, Canada Cyanamid), à partir de PH₃ (pression atmosphérique) (*J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1103), à partir de phosphures métalliques (Patent DE2653852, 1977, Monsanto), à partir de THPC générant le THP *in situ* (*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1966, 5, 346), à partir de THP pur (solide) (Patent DE1082910, 1960, Hoechst GmbH).
- [155] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : 3,3',3''-phosphinylidynetris-propanenitrile; n°CAS : 1439-41-4 (commercial); pF = 172-173°C. Synthèses préalables : par oxydation de [1] avec H₂O₂ en milieu acide à 50°C (*J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1103).
- [156] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : 3,3',3''-phosphinothioylidynetris-propanenitrile; n°CAS : 6783-73-9 (non-commercial); pF = 141-142°C; densité = 1.247 g/cm³. Synthèses préalables : par oxydation de [1] avec du soufre dans du benzène à reflux (*J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1103).
- [157] Mesures réalisées par ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH.
- [158] Mesure réalisée par Solvias AG.
- [159] Nom systématique : tetrakis(3-(*tert*-butylamino)-3-oxopropyl)phosphonium hydroxide. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.

- [160] Nom systématique : 3-(*tert*-butylamino)-3-oxopropyl)tris(hydroxyméthyl)phosphonium chloride. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [161] Nom systématique : 3-(*tert*-butylamino)-3-oxopropyl)tris(hydroxyméthyl)phosphonium méthansulfonate. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [162] Nom systématique : 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)-*N*-(*tert*-butyl)propanamide. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [163] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : (2-carboxyéthyl)tris(hydroxyméthyl)-phosphonium; n°CAS : 15931-64-3 (commercial); pF = 147-149°C. Synthèses préalables : à partir de THPC générant le THP *in situ* (*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1966, 5, 346), à partir de THP pur (solide) (Patent DE1045401, 1958, Hoechst GmbH).
- [164] Nom systématique : 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoic acid. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [165] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : hexahydro-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazine; n°CAS : 91-78-1 (commercial); pF = 140-142°C, densité (20°C) = 1.158 g/cm³, pKa = 3.78. Synthèses préalables : par réaction entre l'aniline et le formaldéhyde (*Chem. Ber.*, 1898, 31, 3250 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3698), par photolyse de la *N*-nitroso-*N*-phenylglycine (*Can. J. Chem.*, 1980, 58, 2477).
- [166] Nom systématique : (1,3-diphenyl-1,3,5-diazaphosphinan-5-yl)méthanol. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [167] Nom systématique : 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphenyl-1,3,5-diazaphosphinane 5-oxide. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [168] Nom systématique : 5-(hydroxyméthyl)-1,3-diphenyl-1,3,5-diazaphosphinane 5-sulfide. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [169] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : tris(2-carboxyéthyl)phosphonium chloride; n°CAS : 51805-45-9 (commercial); pF = 176-178°C; solubilité (H₂O, 20°C) = 310g/L. Synthèses préalables : à partir de phosphore d'aluminium et d'acide acrylique (Patent DE2653852, 1977, Monsanto Co.), par hydrolyse acide de **[1]** (*J. Org. Chem.*, 1991, 56, 2648).
- [170] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : 3,3',3''-phosphinylidynetris-propanoic acid; n°CAS : 5962-40-3 (non-commercial); pF = 155-156°C; densité (20°C) = 1.437 g/cm³; pKa = 3.8. Synthèses préalables : par oxydation de **[14]** avec H₂O₂ en présence de CH₃COONa (*J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81, 1103), par oxydation de **[14]** par des cristaux de iode ou par oxydation lente à l'air à pH<11 (*J. Org. Chem.*, 1995, 56 (8), 2648), par oxydation de **[14]** avec H₂O₂ à température ambiante (*Inorg. Chem.*, 2003, 42 (6), 1994).
- [171] Données disponibles dans la littérature sur le produit pur : Nom systématique : 3,3',3''-phosphinylidynetris-propanamide; n°CAS : 4116-00-1 (commercial); pF = 200-210°C; densité (20°C) = 1.292 g/cm³; pKa = 15.75 ± 0.40. Synthèses préalables : à partir de phosphore blanc et d'acrylamide (*J. Org. Chem.*, 1963, 28, 478), à partir de THPC générant le THP *in situ* (*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1966, 5, 346).
- [172] Nom systématique : calcium 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [173] Nom systématique : calcium bis(3,3',3''-phosphoniotriyltripropionate) dichloride. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [174] Nom systématique : calcium 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [175] Nom systématique : magnésium 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [176] Nom systématique : magnésium 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [177] Nom systématique : aluminium 3-(bis(hydroxyméthyl)phosphoryl)propanoate. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.
- [178] Nom systématique : aluminium 3,3',3''-(oxo-phosphanetriyl)tripropionate. Pas d'autres données disponibles dans la littérature sur le produit pur.