



HAL
open science

Synthèse de monomères méthacryliques phosphorés application à l'ignifugation

Pascal Chaudron

► **To cite this version:**

Pascal Chaudron. Synthèse de monomères méthacryliques phosphorés application à l'ignifugation. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ058S . tel-01775768

HAL Id: tel-01775768

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775768>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à l'Université de METZ
en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
MENTION CHIMIE**

par

Pascal CHAUDRON

**SYNTHESE DE MONOMERES
METHACRYLIQUES PHOSPHORES
APPLICATION A L'IGNIFUGATION**

**Soutenu le 14 Octobre 1999
devant la Commission d'examen**

Membres du jury :

- | | |
|------------------------------|--|
| M. Y. FORT | Professeur à la Faculté des Sciences de Vandoeuvre-les-Nancy
(Rapporteur) |
| M. D. NICOLE | Professeur à la Faculté des Sciences de Vandoeuvre-les-Nancy
(Rapporteur) |
| M. E. L'HERMINE | Responsable de l'unité R&D Chimie Industrielle
(PCAS, Longjumeau) |
| M. J. L. MIELOSZYNSKI | Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse) |
| M. N. OGET | Maître de conférences à l'Université de Metz |
| M. J. V. WEBER | Professeur à l'Université de Metz |

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1999 120 S
Cote	S/M3 99/58
Loc	Magasin

THESE

présentée à l'Université de METZ
en vue de l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
MENTION CHIMIE**

par

Pascal CHAUDRON

**SYNTHESE DE MONOMERES
METHACRYLIQUES PHOSPHORES
APPLICATION A L'IGNIFUGATION**

**Soutenu le 14 Octobre 1999
devant la Commission d'examen**

Membres du jury :

- | | |
|------------------------------|--|
| M. Y. FORT | Professeur à la Faculté des Sciences de Vandoeuvre-les-Nancy
(Rapporteur) |
| M. D. NICOLE | Professeur à la Faculté des Sciences de Vandoeuvre-les-Nancy
(Rapporteur) |
| M. E. L'HERMINE | Responsable de l'unité R&D Chimie Industrielle
(PCAS, Longjumeau) |
| M. J. L. MIELOSZYNSKI | Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse) |
| M. N. OGET | Maître de conférences à l'Université de Metz |
| M. J. V. WEBER | Professeur à l'Université de Metz |

A la mémoire du Professeur Daniel PAQUER

REMERCIEMENTS

Une page se tourne aujourd'hui, le voyage touche à sa fin.

Il aura été long, parfois difficile et parsemé d'embûches, mais également jalonné d'oasis.

Mais ce n'est qu'une étape sur le sentier de la vie.

Alors à tous ceux qui de près ou de loin ont, avec moi, fait un bout du chemin,

A tous ceux qui m'ont soutenu, guidé, conseillé, orienté, aidé,

A Messieurs les Rapporteurs, Professeurs, membres du jury

A tous mes collègues chercheurs,

A Barbara, Babeth, Bernard et Céline,

A mes Parents, mes Grands-Parents, à ma Marraine,

A toutes et à tous,

Je dis

Merci

TABLE DES MATIERES

Abréviations utilisées

INTRODUCTION **1**

PARTIE I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE LA COMBUSTION DU PMMA ET SON IGNIFUGATION

A. LA COMBUSTION DU PMMA **3**

I. Généralités **3**

I.1. Le modèle de la bougie 4

I.2. Phase condensée / Phase vapeur 6

II. La combustion du PMMA **6**

II.1. La pyrolyse du polymère 7

II.1.1. Les réactions de terminaison 7

II.1.2. Historique 8

II.1.3. La dégradation thermique sous atmosphère d'azote 9

II.1.4. La dégradation thermique du PMMA sous atmosphère oxydante 15

II.2. Inflammation des gaz de pyrolyse 20

II.3. Propagation de la flamme 20

II.4. Conséquences de la combustion 21

II.4.1. Effets thermiques : pouvoir calorifique et charges calorifiques 22

II.4.2. Produits de combustion 22

B. L'IGNIFUGATION **25**

I. Généralités et définitions **25**

I.1. Modes d'action 26

I.1.1. Action physique 26

I.1.2. Action chimique 27

I.2. L'indice d'oxygène 28

II. Les produits ignifuges du PMMA	29
II.1. Les composés du phosphore	29
II.1.1. Mode d'action	30
II.1.2. Les composés méthacryliques phosphorés dans l'ignifugation du PMMA ou utilisés comme homopolymères	35
II.2. Les composés halogénés	36
II.2.1. Descriptif et mode d'action	36
II.2.2. Les composés acryliques halogénés utilisés comme ignifugeants du PMMA	37
II.3. Les synergies	38
II.3.1. Définition	38
II.3.2. La synergie phosphore / halogène	38
II.3.3. La synergie phosphore / azote	41
II.4. Les ignifugeants inorganiques	41
II.4.1. Composés et mode d'action	41
II.4.2. Exemples de l'utilisation de composés inorganiques dans l'ignifugation du PMMA	43
II.5. Le phénomène d'intumescence	43
II.6. Les inhibiteurs de fumées	44
II.7. Effets de la toxicité due à la combustion des produits ignifugeants	45

CONCLUSION **45**

STRATEGIE DE SYNTHESE **46**

PARTIE II - SYNTHESE DE MONOMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES

A. PREPARATION DES PRODUITS DE BASE **54**

I. Synthèse de produits non phosphorés et non méthacrylés **54**

I.1. Synthèse d'époxydes hydroxylés	54
I.2. Synthèse de bromohydrines	55
I.2.1. Préparation d'un mélange d'isomères	55
I.2.2. Préparation de l'isomère ①	57

II. Synthèse de méthacrylates **59**

II.1 Réaction du chlorure de méthacryloyle	59
II.1.1. Réaction avec des hydroxyépoxydes	60
II.1.2. Réaction avec des diols	61

II.2. Réaction de l'acide méthacrylique	62
II.2.1. Introduction - Généralités	62
II.2.2. Utilisation du chlorure d'aluminium (AlCl ₃)	63
III. Synthèse de composés phosphorés	66
III.1. Synthèse de phosphates	66
III.1.1. Synthèse de chlorophosphates de dialkyle	66
III.1.2. Réaction du tetrabutylammoniumphosphate de dibutyle	69
III.1.3. Obtention de phosphates bromés	73
III.2. Synthèse de phosphonates	78
III.2.1. Préparation de chlorures d'acide phosphonaté	78
III.2.2. Synthèse d'hydroxyphosphonates	82
III.2.3. Synthèse d'aminoalkylphosphonate de diéthyle	94
III.2.4. Synthèse de bisphosphonates de diéthyle	98
B. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES METHACRYLIQUES PHOSPHORES	103
I. Synthèse de monomères méthacryliques phosphatés	103
I.1. Réaction du chlorophosphate de diéthyle	103
I.1.1. Réaction sur des hydroxyalkylméthacrylates	103
I.1.2. Réaction avec des méthacrylates porteurs d'une fonction époxyde	105
I.2. Réaction du chlorure de méthacryloyle (CMAO)	107
I.2.1. Réaction sur des hydroxyalkylphosphates	107
I.2.2. Réaction sur des bromohydroxyalkylphosphates	108
II. Synthèse de monomères méthacryliques phosphonés	109
II.1. Réaction avec l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)	109
II.2. Réaction avec le CMAO	110
II.2.1. Obtention de méthacrylate de méthylphosphonate de diéthyle	110
II.2.2. Obtention de méthacrylate d'éthylphosphonate de diéthyle	112
II.2.3. Obtention de méthacrylate de propylphosphonate de diéthyle	112
II.2.4. Obtention de méthacrylate d'aminophosphate de diéthyle	113
II.2.5. Synthèse de méthacrylate de bisphosphonate de diéthyle	114
CONCLUSION	115

PARTIE III-POLYMERISATION ET RELATION ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE ET LA RESISTANCE AU FEU

A. LA POLYMERISATION RADICALEAIRE DES MONOMÈRES METHACRYLIQUES PHOSPHORES	116
--	------------

I. Polymérisation radicalaire d'homopolymères	117
I.1. L'équation de Mayo	117
I.2. Une équation de Mayo simplifiée	119
II. Polymérisation radicalaire de copolymères	121
II.1. Aspect cinétique	121
II.2. Etude des rapports de réactivité	122
II.2.1. Classification des différents types de copolymérisation	122
II.2.2. Détermination des rapports de réactivité r_1 et r_2	126
II.2.3. Application aux copolymères phosphonés	128
III. Polymérisation et détermination des masses molaires	131
III.1. Aspect pratique des polymérisations	131
III.1.1. Polymérisation en masse	135
III.1.2. Copolymérisation en masse	135
III.2. Détermination des masses molaires	137
B ACTIVITE IGNIFUGE DES MONOMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES	142
I. Activité ignifugeante des polymères	142
I.1. Tests de résistance au feu	142
I.1.1. L'essai à l'épiradiateur	142
I.1.2. Le test UL 94 de combustion à la verticale	143
I.1.3. Le test ASTM D 635	143
I.1.4. L'indice d'oxygène limite IOL	143
I.1.5. L'indice d'oxygène modifiée	146
I.2. Caractère ignifugeant des polymères	147
I.2.1. Activité de méthacrylates phosphatés	147
I.2.2. Activité de méthacrylates phosphonés	155
II. Dégradation thermique des polymères	160
II.1. L'analyse thermogravimétrique	160
II.2. Etude des analyses ATG / IR	160
II.2.1. Cas des homopolymères phosphonés	160
II.2.2. Etude d'homopolymères phosphatés	166
II.2.3. Différence ATG entre homopolymère et copolymère	167
CONCLUSION	169

CONCLUSION GENERALE	172
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	174
A. SYNTHÈSE DES PRODUITS DE BASE	175
I. Synthèse de produits non phosphorés et non méthacrylés	175
I.1. Synthèse d'époxydes hydroxylés	175
I.2. Synthèse de bromohydrines	176
I.2.1. Préparation par une réaction non régiospécifique	176
I.2.2. Préparation par une réaction régiospécifique	178
II. Synthèse de méthacrylates	181
II.1. Réaction du chlorure de méthacryloyle	181
II.1.1. Réaction avec des hydroxyépoxydes	181
II.1.2. Réaction avec des diols	182
II.2. Réaction de l'acide méthacrylique	184
III. Synthèse de composés phosphorés	186
III.1. Synthèse de phosphates	186
III.1.1. Synthèse de chlorophosphates de dialkyle	186
III.1.2. Obtention de tétrabutylammoniumphosphate de dibutyle	188
III.1.3.. Réactions avec les bromhydrines	189
III.1.4. Obtention de phosphates bromés	192
III.2. Synthèse de phosphonates	196
III.2.1. Préparation de chlorures d'acide phosphonaté	196
III.2.2. Synthèse d'hydroxyphosphonates	199
III.2.3. Synthèse d'aminoalkylphosphonate de diéthyle	208
III.2.4. Synthèse de bisphosphonates de diéthyle	211
B. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES METHACRYLIQUES PHOSPHORÉS	216
I. Synthèse de monomères méthacryliques phosphatés	216
I.1. Réaction du chlorophosphate de diéthyle	216
I.1.1. Réaction sur des hydroxyalkylméthacrylates	217
I.1.2. Réaction avec des méthacrylates porteurs d'une fonction époxyde	220
I.2. Réaction du chlorure de méthacryloyle (CMAO)	222
I.2.1. Réaction sur des hydroxyalkylphosphates	222

I.2.2. Réaction sur des bromohydroxyalkylphosphates	225
II. Synthèse de monomères méthacryliques phosphonés	227
II.1. Réaction avec l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)	228
II.2. Réaction avec le CMAO	229
II.2.1. Obtention de méthacrylate de méthylphosphonate de diéthyle	229
II.2.2. Obtention de méthacrylate d'éthylphosphonate de diéthyle	236
II.2.3. Obtention de méthacrylate de propylphosphonate de diéthyle	237
II.2.4. Obtention de méthacrylate d'aminophosphate de diéthyle	238
II.2.5. Synthèse de méthacrylate de bisphosphonate de diéthyle	240
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	243

ABREVIATIONS UTILISEES

AIBN	azoisobutyronitrile
ATG	analyse thermogravimétrique
BHT	butylhydroxytoluène
Bu	butyle
Cat	catalyseur
CMAO	chlorure de méthacryloyle
CrDiPS	chélate du 3,5-diisopropylsalicylate de chrome III
CTP	catalyse par transfert de phase
D_L^{50}	dose absorbée d'une substance qui suffit à entraîner la mort de 50% du nombre des animaux en expérimentation
$\delta^{31}\text{C}$	déplacement chimique du carbone
$\delta^{31}\text{H}$	déplacement chimique de l'hydrogène
$\delta^{31}\text{P}$	déplacement chimique du phosphore
\overline{D}_{pn}	degré de polymérisation
DME	diméthoxyéthane
DTG	dérivé thermogravimétrique
Eb	point d'ébullition
EMHQ	éther méthylique de l'hydroquinone
éq	équivalent
Et	éthyle
exp	expérimental
GPC	chromatographie par perméation de gel
h	heure
HEMA	méthacrylate d'hydroxyéthyle
I	indice de dispersité
IO	indice d'oxygène
IRFT	infrarouge à transformée de Fourier
k	constante de vitesse
LCO	laboratoire de chimie organique
mCPBA	acide métachloroperoxybenzoïque
Mn	masse moléculaire en nombre
Mw	masse moléculaire en poids
Mz	masse moléculaire viscosimétrique
MDPE	méthacrylate de diéthylphosphonoéthyle
MAM	méthacrylate de méthyle
Me	méthyle
min	minute
mol	mole ou molaire
NBS	N-bromosuccinimide
ppm	partie par million
Ph	phényle
PMMA	polyméthacrylate de méthyle

r	rapport de réactivité
R	radical
Rdt	rendement
RMN	résonance magnétique nucléaire
S _N 1	substitution nucléophile 1
S _N 2	substitution nucléophile 2
T _{1/2}	température correspondant à 50% de perte de masse
T°Amb	température ambiante
THF	tétrahydrofurane
TMS	tétraméthylsilane
TS	stabilité thermique

INTRODUCTION

Si l'industrie des matières plastiques connaît un développement important, elle le doit aux excellentes propriétés mécaniques et à la grande facilité de mise en œuvre de ces polymères synthétiques. Ils possèdent une faible densité, des propriétés thermiques et optiques intéressantes et peuvent être assez facilement travaillés. Ceux-ci remplacent avec beaucoup de succès les matériaux antérieurs ou naturels...Cependant, un des problèmes les plus importants est leur faible résistance au feu.

Ce défaut a limité leur développement dans l'industrie du bâtiment, de l'électronique et de l'ameublement car les polymères, comme tous les produits organiques, sont inflammables lorsque les quantités relatives de chaleur et d'oxygène sont favorables à la combustion.

Les dangers d'incendie retiennent de plus en plus l'attention des pouvoirs publics : de ce fait l'ignifugation des matériaux macromoléculaires naturels et synthétiques est devenue une nécessité pressante. Cependant les vitesses de combustion et de propagation de la flamme peuvent être réduites par l'incorporation dans le mélange de certains adjuvants.

Le souci de réduire l'inflammation des matériaux ne date pas d'aujourd'hui¹ :

- sous le règne de Claudius, il ressort des écrits que les tours d'assauts en bois utilisées lors du siège du Pirée en 83 avant J.C. devaient être protégées du feu par un traitement à base de sel d'aluminium (alun de fer et d'aluminium),
- le premier brevet dans lequel les textiles et les papiers sont traités par un agent ignifuge a été publié en Angleterre en 1735. Le mélange utilisait de l'alun de borax et de vitriol (probablement du sulfate de fer impur),
- en 1783, les frères Mongolfier utilisèrent un revêtement à base d'alun pour l'enveloppe de leur ballon à air chaud,
- l'emploi de phosphates d'ammonium fut recommandé pour la première fois en 1786 pour réduire l'inflammation des textiles,
- quelques années plus tard, Louis XVIII chargeait Gay Lussac d'étudier un moyen pour réduire l'inflammabilité des textiles utilisés dans les théâtres. En 1820, Gay Lussac mettait à jour que le mélange phosphate d'ammonium, chlorure d'ammonium et borax augmentait la résistance au feu des tissus,
- en 1912, Perkin décrivit un traitement ignifugeant pour le coton utilisant un mélange de stannate de sodium et de sulfate d'ammonium,
- ...

Le problème à résoudre dans ce domaine pour le chimiste est de bien connaître les raisons de l'inflammabilité de ces matériaux polymères, dans le but :

- de préparer de nouveaux matériaux plus thermostables,
- de modifier les matériaux existants par adjonction d'additifs ignifugeants.

En ce qui concerne le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), on a su jusqu'à présent augmenter sa résistance au feu en introduisant dans sa masse des adjuvants de faibles masses moléculaires. Ces adjuvants contiennent en général des atomes de phosphore, d'halogène, ... Cette méthode pose un certain nombre de problèmes :

- la migration de l'additif,
- l'incompatibilité physique avec le PMMA,
- la chute importante des propriétés mécaniques ou optiques du polymère.

Afin de surmonter ces handicaps et fort de l'expérience du laboratoire dans les domaines de la chimie du phosphore et des acryliques, nous avons entrepris d'explorer le domaine des agents acryliques ignifugeants à base de phosphore.

La littérature relative à l'ignifugation des acryliques fait état de nombreuses publications et brevets concernant aussi bien l'atome de phosphore (sous ses divers états d'oxydation) que d'autres éléments. Cependant, peu d'auteurs se sont intéressés, dans le cas des acryliques, au mode d'action des composés phosphorés.

Notre but a donc été d'étudier l'influence de groupements situés à proximité de l'atome de phosphore en réalisant la synthèse de nombreux composés diversement fonctionnalisés et en caractérisant leurs effets sur l'ignifugation au moyen de techniques adaptées (indice d'oxygène, analyse thermogravimétrique, analyse des gaz de pyrolyse par infra rouge, ...).

Pour mener à bien notre étude, nous avons travaillé sur 2 catégories bien précises de produits phosphorés : les phosphates et les phosphonates. Le choix de ces composés s'appuie sur le fait que ceux-ci sont réputés pour leur action retardatrice de flamme dans un certain nombre de polymères et notamment le PMMA.

Notre travail de recherche se décompose ainsi en plusieurs parties distinctes :

- une bibliographie des connaissances actuelles concernant la combustion du PMMA, des moyens de l'ignifuger et des acryliques ignifugeants en général,
- la synthèse de nouveaux phosphates et phosphonates acryliques possédant un environnement structural varié,
- la polymérisation des monomères précédemment synthétisés,
- l'activité ignifuge des polymères (test de résistance au feu et analyse thermogravimétrique) et tentatives d'explication du rôle et du mode d'action des molécules ignifugeantes sur la combustion du PMMA.

PARTIE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

LA COMBUSTION DU PMMA ET SON IGNIFUGATION

L'ignifugation d'un polymère comme le PMMA ne signifie pas incombustibilité. Les matières ignifuges combustibles brûlent lorsque les conditions requises sont atteintes.

Le rôle de l'agent ignifugeant est donc avant tout préventif, en permettant au matériau de ne pas servir d'élément propagateur au feu : retarder l'inflammation, ralentir la combustion, voire favoriser l'inhibition proprement dite et obtenir l'extinction de la flamme. Les additifs ignifuges peuvent agir à différents stades de la combustion des polymères.

Une connaissance du phénomène de la combustion et des différents mécanismes de l'ignifugation inhérents au matériau permettra de mieux appréhender le problème "effet retardateur de flammes".

Afin de mieux comprendre le phénomène de combustion des polymères méthacryliques que nous avons synthétisés, il nous semble utile de rappeler les données concernant la combustion et l'ignifugation du plus simple et du plus connu des méthacrylates, à savoir le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

A. LA COMBUSTION DU PMMA

I. Généralités

Le PMMA² est un matériau macromoléculaire organique combustible. Sa combustion se traite par conséquent dans ses grandes règles comme celle de n'importe quel autre matériau solide.

Tandis qu'un combustible gazeux se mélange instantanément au comburant également gazeux, le polymère solide (tel que le PMMA) jouera le rôle d'un générateur de gaz combustibles. Il ne libérera sa charge de gaz que lorsqu'il sera soumis à un flux de chaleur qui provoquera sa dépolymérisation totale (en méthacrylate de méthyle) et sa dégradation thermique.

L'étude de la combustion du PMMA se ramène alors à celle des conditions de la dégradation thermique (pyrolyse) du polymère et à celle de la décomposition du mélange gazeux combustible-produit.

I.1. Le modèle de la bougie

En 1860, M. Faraday démontra que la cire d'une bougie ne brûlait pas directement mais qu'elle était tout d'abord transformée en combustibles volatils par la chaleur de la flamme³ (figure 1).

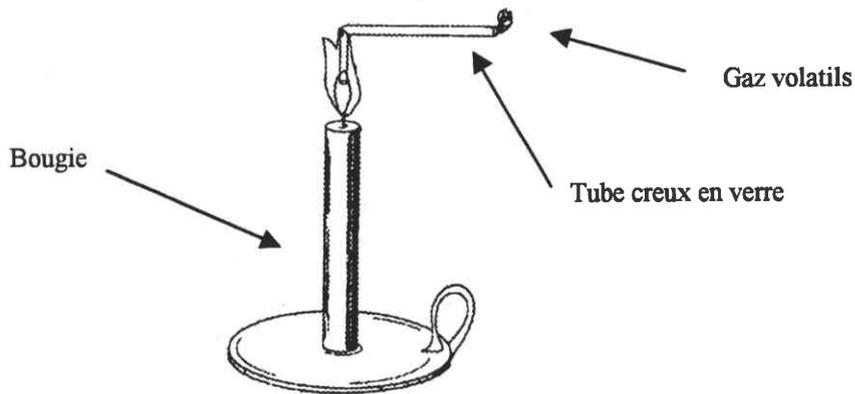


Figure 1 : expérience de M. Faraday démontrant la présence de combustibles volatils imbrûlés.

Concernant l'étude sur la combustion des polymères, les scientifiques d'aujourd'hui ont gardé à l'esprit l'expérience de M. Faraday relative à l'analyse des phénomènes observés car la première étape de toutes les combustions est bien l'inflammation de ces gaz de pyrolyse³.

Ainsi le PMMA est-il bien représentatif de ce fait, puisqu'au contact d'une flamme, il se dépolymérise totalement en méthacrylate de méthyle (MAM), lequel diffuse vers le front de flamme où il est dégradé en molécules de plus faibles poids moléculaires (CO , H_2 , hydrocarbures en C_2, \dots). Ces molécules (gaz combustibles) réagissent alors avec l'oxygène moléculaire pour produire la flamme et l'entretenir.

La figure 2 permet de comprendre l'expérience de M. Faraday appliquée à la combustion du PMMA. Elle permet de rendre compte de la concentration des composés issus de la combustion du PMMA en fonction de la température. Elle permet également de donner un aperçu de la concentration de ces produits au voisinage du front de combustion.

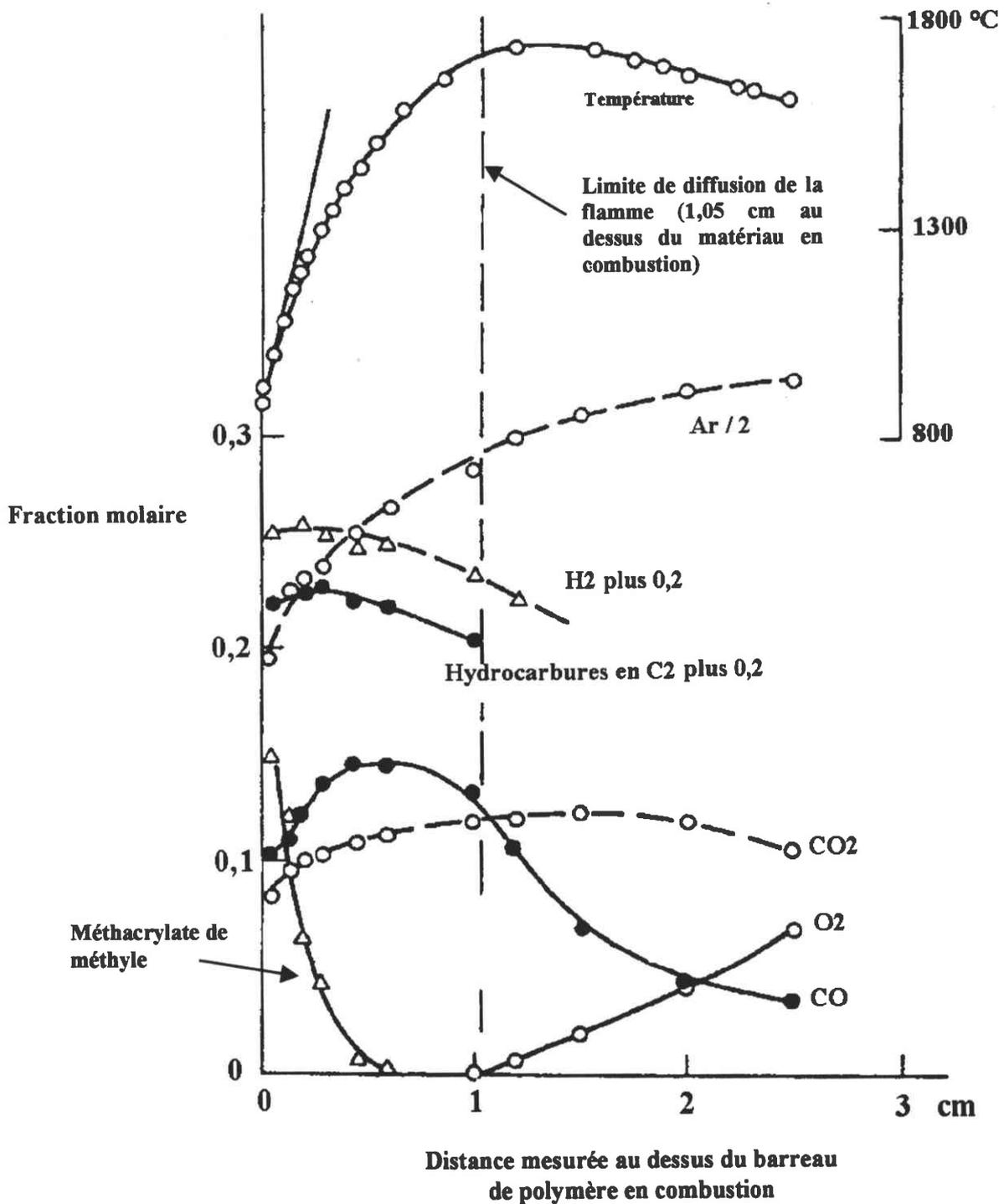


Figure 2³ : variation de la température et de la composition des gaz d'un barreau de PMMA en combustion (barreau de 0,36 cm² de section brûlant dans un mélange argon - oxygène de 20%). Par souci de clarté, les courbes relatives aux hydrocarbures et au dihydrogène ont été déplacées de 0,2 vers le haut.

Ainsi, ce n'est pas le monomère, issu de la dégradation du polymère, qui entretient la combustion mais bien les composés gazeux, produits par le monomère au contact de la flamme.

Nous verrons plus tard et en détail l'ensemble de ce processus.

I.2. Phase condensée / Phase vapeur

La combustion du PMMA est une sorte de cycle fermé, dans lequel une flamme cause la dépolymérisation du polymère au niveau de la **phase condensée**, ce qui produit des gaz combustibles qui vont réagir avec l'oxygène au niveau de la **phase vapeur**. La combustion est alors réalisée par la production de chaleur et l'entretien de la flamme¹.

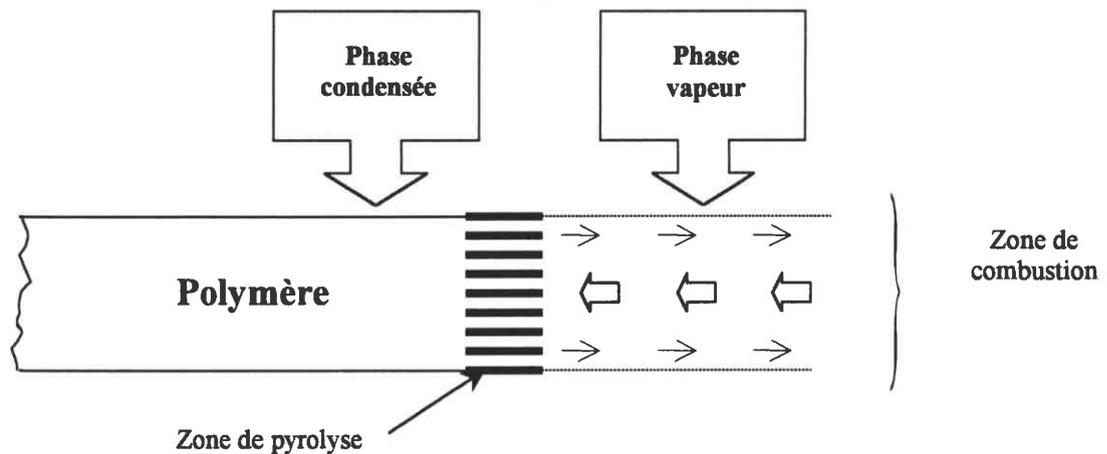


Figure 3 : combustion d'un barreau de polymère

Ces deux notions sont très importantes car le processus de combustion ainsi que l'action ignifugeante pourront s'exercer en phase condensée et en phase vapeur.

II. La combustion du PMMA

Comme toutes les matières plastiques, la combustion du PMMA comporte les phases successives suivantes⁴⁻⁷ :

- la pyrolyse du polymère en son monomère (le MAM),
- l'inflammation du mélange MAM + O₂ et naissance de la flamme,
- la propagation de la flamme grâce au transfert thermique,

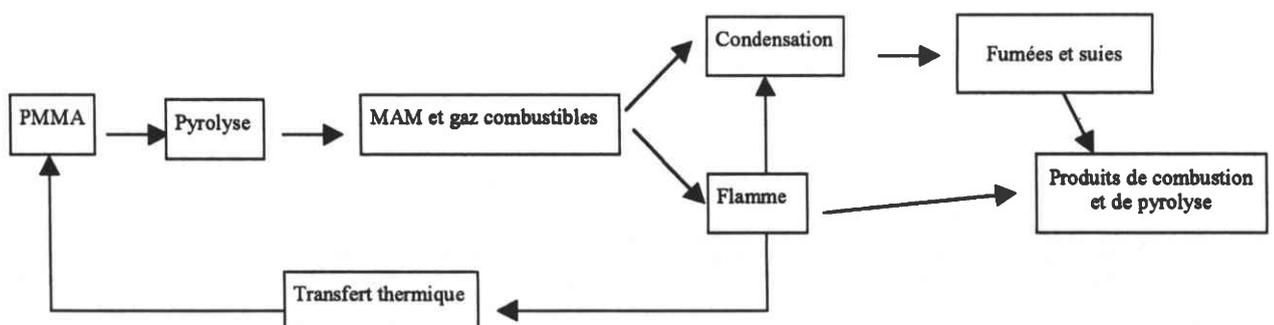


Figure 4 : organigramme des principales étapes du processus de combustion du PMMA

II.1. La pyrolyse du polymère

En cas d'incendie, le PMMA joue le rôle d'un générateur de gaz combustibles. Il ne libère sa charge de gaz que lorsqu'il est soumis à une source d'énergie externe (flamme, flux thermique, ...) qui l'amène à une température suffisante pour provoquer sa dépolymérisation et sa dégradation thermique. Ces réactions de dépolymérisation peuvent avoir lieu comme nous allons le voir soit en bout de chaînes, soit en des sites répartis de manière aléatoire le long du polymère.

II.1.1. Les réactions de terminaison^{8,9}

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation du PMMA, il semble judicieux de rappeler les réactions de terminaison qui apparaissent lors du processus de polymérisation. Ces dernières correspondent à une disparition des centres actifs (à savoir les radicaux dans le cadre d'une polymérisation radicalaire). Elles sont de trois types et se traduisent par la formation de liaisons anormales.

- **les réactions de combinaison**^{7, 8} : on a disparition des deux centres actifs par combinaison des radicaux en une liaison simple. Dans ce cas, on a doublement de la masse moléculaire et formation d'une liaison anormale **tête-tête** à l'intérieur de la chaîne.

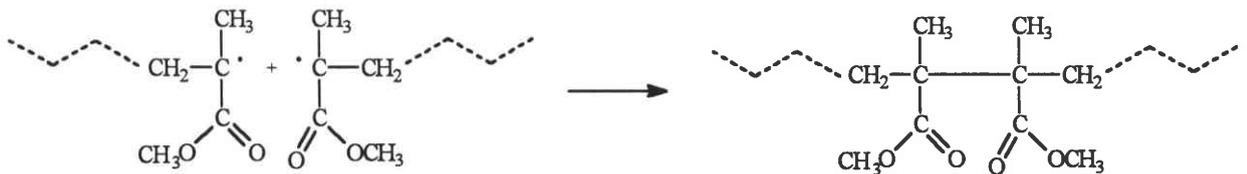


Schéma 1

Pour mémoire, la propagation se déroule suivant un enchaînement de type tête-queue lors d'un processus classique de polymérisation radicalaire.

- **les réactions de disproportion** engendrent un nombre égal de chaînes terminées par un groupe insaturé et un groupe saturé.

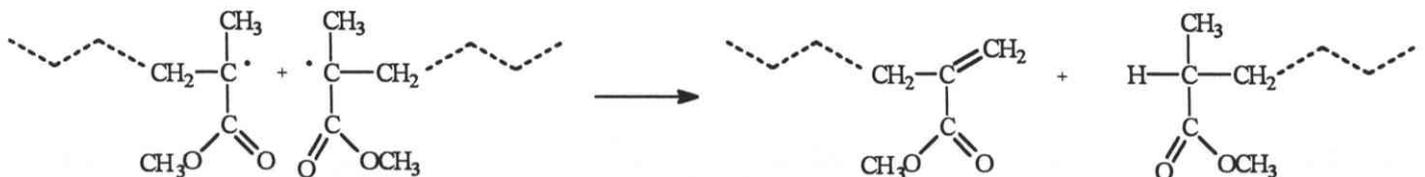


Schéma 2

- **les réactions de transfert** qui peuvent se faire avec le solvant (dans notre cas impossible car nous effectuons les polymérisations en masse), avec le monomère, le polymère ou enfin avec les additifs ou les impuretés.

De plus, il est utile de préciser que l'influence de ces liaisons anormales sur la stabilité des polymères lors du phénomène de pyrolyse est une notion assez récente¹⁰.

Remarque : on peut aussi polymériser le PMMA par voie anionique. A ce moment, le PMMA ne contient alors pas d'irrégularités de structures comme les liaisons tête-tête ou les groupements insaturés.

II.1.2. Historique

Pendant de nombreuses années, le manque d'évidences expérimentales n'a pas permis une compréhension précise du mécanisme de dégradation des polymères en général et du PMMA en particulier. Ceci étant essentiellement dû à la faible sophistication des appareils utilisés.

En 1941, Simha¹¹ suggéra que le mécanisme de la dégradation du PMMA dépendait presque exclusivement de ruptures en fin de chaînes. En 1945, Blatz et Tobolsky¹² considérèrent que la polymérisation était un processus de propagation pas à pas et ils proposèrent alors que la dépolymérisation était exactement l'inverse.

A partir de 1947, N. Grassie et H.W. Melville¹³ reprirent ces deux hypothèses et tentèrent de les valider grâce à de nombreuses études menées sur la dégradation thermique du PMMA. En mesurant le pourcentage de dégradation en monomère en fonction de la masse molaire du polymère restant pour des PMMA de différents poids moléculaires, leurs études ont permis de mettre à jour deux faits importants :

- d'une part, et ceci quel que soit le poids moléculaire, la dégradation est initiée en bout de chaîne,
- d'autre part, une différence apparaît quant au processus de dégradation de PMMA à différents poids moléculaires :
 - **pour les polymères de faible poids moléculaire**, les études cinétiques ont montré que la dégradation passait par une polymérisation inverse ("reverse polymérisation") : celle-ci est initiée à partir des bouts de chaînes.

Les petites chaînes étant dégradées les premières, le poids moléculaire reste constant et ne varie pas en fonction de la libération de monomère. Au delà d'une certaine dégradation (qui varie en fonction de la masse molaire), le poids moléculaire chute et devient proportionnel à la quantité de monomère libéré.

- **pour les PMMA de plus haut poids moléculaire (> 200 000)**, un processus de dégradation pas à pas est mis en jeu : les études cinétiques montrent le départ de MAM aux extrémités des chaînes au fur et à mesure que se déroule la dégradation. Ceci intervient quelle que soit la taille de ces chaînes.

Ainsi, la chute du poids moléculaire sera proportionnelle au nombre d'entités MAM formées.

Cependant, aucune démonstration n'avait été faite durant ces études quant à l'existence de liaisons anormales en bout de chaînes (supposées être le résultat de polymérisation radicalaire), de la structure de ces liaisons insaturées ou de leur quantité. Seul avait été mis en évidence le fait que la dégradation est initiée au niveau des extrémités des chaînes.

Plus récemment, grâce à l'apport de techniques modernes, l'existence de ces liaisons anormales (insaturées ou tête-tête) a été prouvée et des approches plus directes pour déterminer leurs effets sur la stabilité thermique du PMMA ont été réalisées. L'influence de ces liaisons sur la dégradation du PMMA a été démontrée. En effet, les PMMA ayant des liaisons insaturées en fin de chaînes sont moins stables que ceux qui possèdent des liaisons saturées en bout de chaînes.

Ainsi de nombreux auteurs ont travaillé sur les dégradations thermiques du PMMA¹⁴⁻¹⁹ (ou de copolymères du PMMA) sous atmosphère oxydante ou non, en mesurant les effets apportés par la variation du poids moléculaire ou par les liaisons du polymère.

II.1.3. La dégradation thermique sous atmosphère d'azote

II.1.3.1. Analyse thermogravimétrique et étude mécanistique

En 1986, T. Kashiwagi et coll.¹⁵ ont réalisé par thermogravimétrie une étude comparative entre un PMMA obtenu par polymérisation radicalaire et un PMMA réalisé par voie anionique. Leurs thermogrammes (ATG) et courbes dérivées (DTG) sont présentés en figure 5.

Les auteurs ont utilisé des échantillons de PMMA qui ont tous été polymérisés en masse. L'azobisisobutyronitrile (AIBN) a été employé comme initiateur.

Sur la figure 5, le pic ③ situé à 360°C est commun au PMMA radicalaire et anionique, lequel ne contient aucune structure irrégulière comme des liaisons tête-tête ou des liaisons insaturées. Il est donc raisonnable d'affecter ce pic à une dégradation par coupure aléatoire des chaînes.

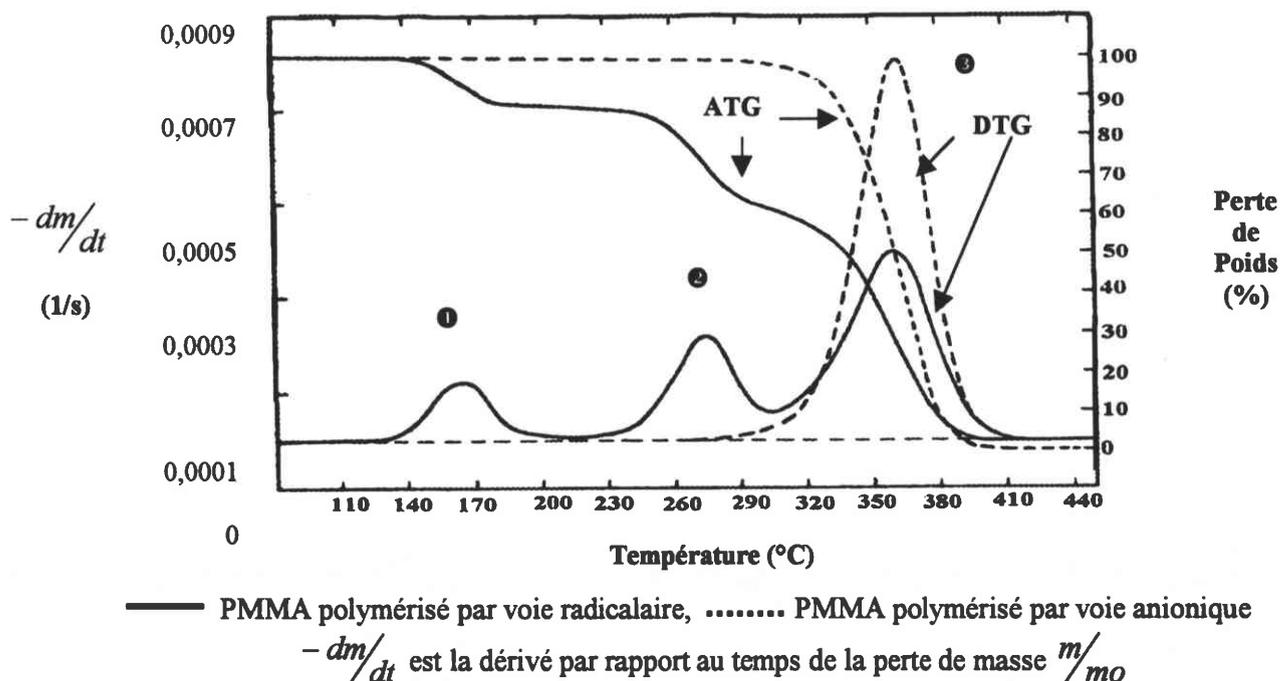


Figure 5 : courbes ATG et DTG d'échantillons de PMMA dégradés sous azote.
 Montée en température : 2 °C / min

Grâce à des analyses plus poussées, le pic ❶ est attribué à une initiation de la dégradation par des liaisons tête-tête (170°C), alors que le pic ❷ (270°C) est imputable à l'initiation de la dégradation à partir des liaisons vinyliques situées en bout de chaînes²⁰. Les enchaînements tête-tête sont ainsi moins stables que les groupes terminaux insaturés.

Cette étude est menée sur des PMMA radicalaires dont le pourcentage en structures irrégulières varie (tableau 1).

Echantillon	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C} \quad - \quad \text{C}- \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$
A	0	0
B	0,034	0
C	0,36	0,28

Tableau 1 : pourcentage de structures irrégulières pour des PMMA polymérisés par voie radicalaire. Ces différents pourcentages ont été obtenus en utilisant des agents de transfert pour les polymères A et B.

En effet, au regard de la figure 6, seul l'échantillon C présente un pic ❶ situé à 165°C. Ce pic peut être attribué à la scission des liaisons tête-tête. Pour preuve, les échantillons A et B, qui ne possèdent pas ou peu de liaisons tête-tête, ne conduisent pas à l'observation d'un pic à cette température.

La perte de poids au niveau du pic ❷ diminue dans l'ordre des échantillons C > B > A. En fait, le hauteur du pic ❷ est fonction du pourcentage de liaisons insaturées (de type vinylique) situées en bout de chaînes. Ainsi plus l'échantillon comporte de liaisons de ce type et plus le pic correspondant à la scission de ces liaisons est important.

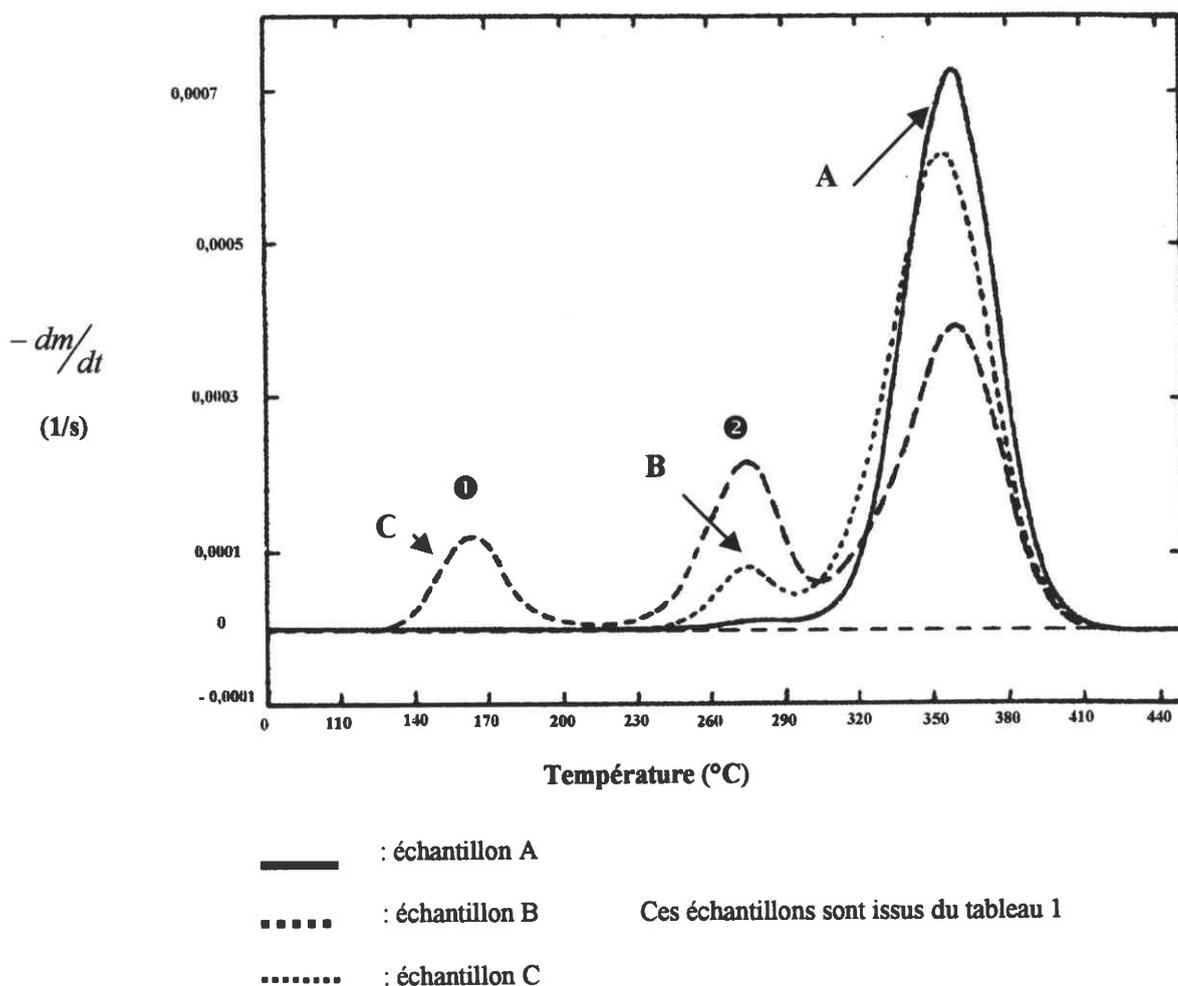


Figure 6 : effets de la quantité de liaisons irrégulières sur les courbes DTG de différents PMMA dégradés sous azote. Montée en température : 2 °C / min

Initiation de la dégradation à partir des liaisons tête-tête

La première étape (150°C) correspond donc à la rupture des enchaînements tête-tête situés en bouts de chaînes selon²⁰ :

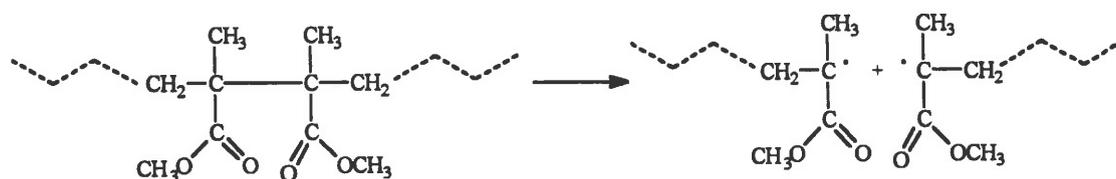
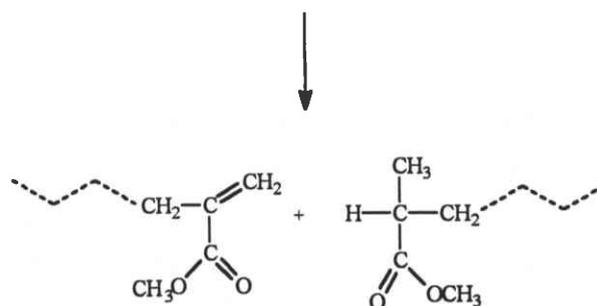


Schéma 3



La formation d'une liaison C=C en bout de chaîne est susceptible à nouveau d'initier la dégradation lors de la seconde étape à 250°C.

Remarque : en fait, d'autres possibilités que celles menant à la formation d'une double liaison peuvent être envisagées, comme par exemple une réaction de transfert ou une polymérisation (menée par les radicaux formés) sur du méthacrylate de méthyle. Mais le mécanisme présenté ci-dessus est privilégié grâce à d'autres mesures effectuées notamment au niveau des variations de poids moléculaire¹⁵.

Initiation de la dégradation à partir des liaisons C=C en bout de chaînes (250°C)

Si la localisation des liaisons insaturées (à savoir en bout de chaîne) est établie, le mécanisme d'initiation de cette dégradation n'est pas encore élucidé. Deux mécanismes sont possibles¹³ :

1) la scission β :

Puisqu'une liaison carbone-carbone en β d'une double liaison est à peu près 40 à 50 kJ / mol plus faible qu'une liaison carbone-carbone saturée, la scission peut se produire comme suit :

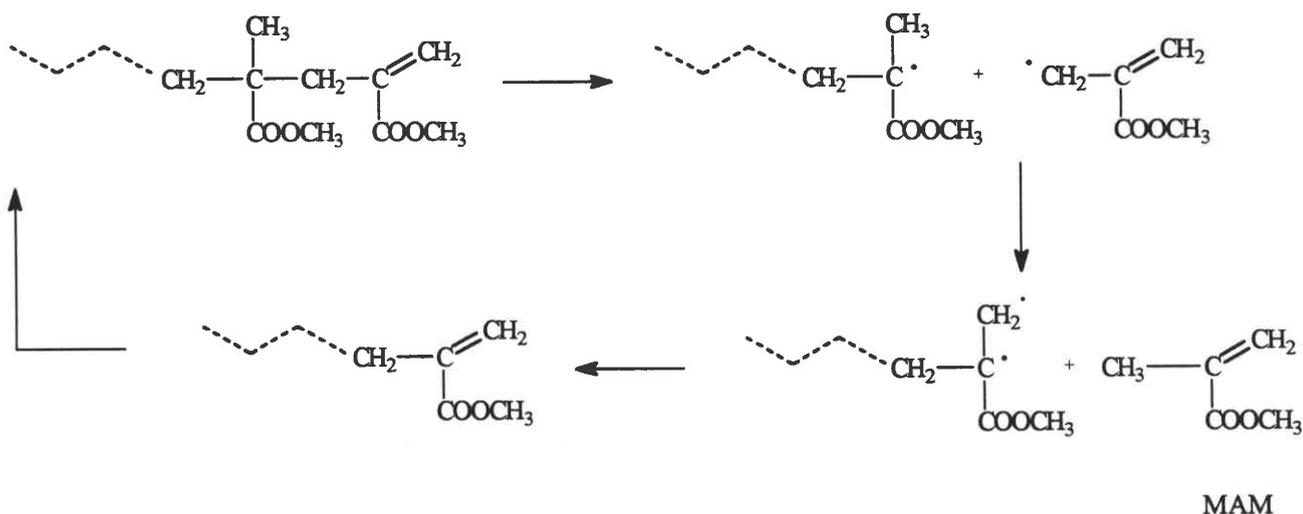


Schéma 4

2) la ène réaction :

Si l'initiation se déroule selon une ène réaction, ce sera :

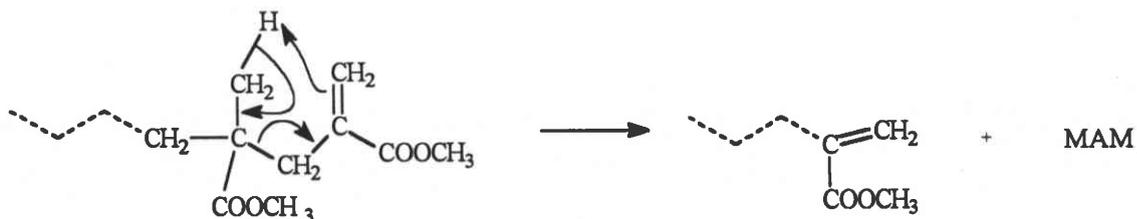


Schéma 5

Quelque soit le mécanisme envisagé, la dépolymérisation initiée en bout de chaînes sera "autoentretenu" (en effet, chaque étape génère un nouveau groupe vinylique en fin de chaîne qui peut à son tour amorcer une nouvelle dégradation).

Dégradation par coupure aléatoire de la chaîne (320°C)

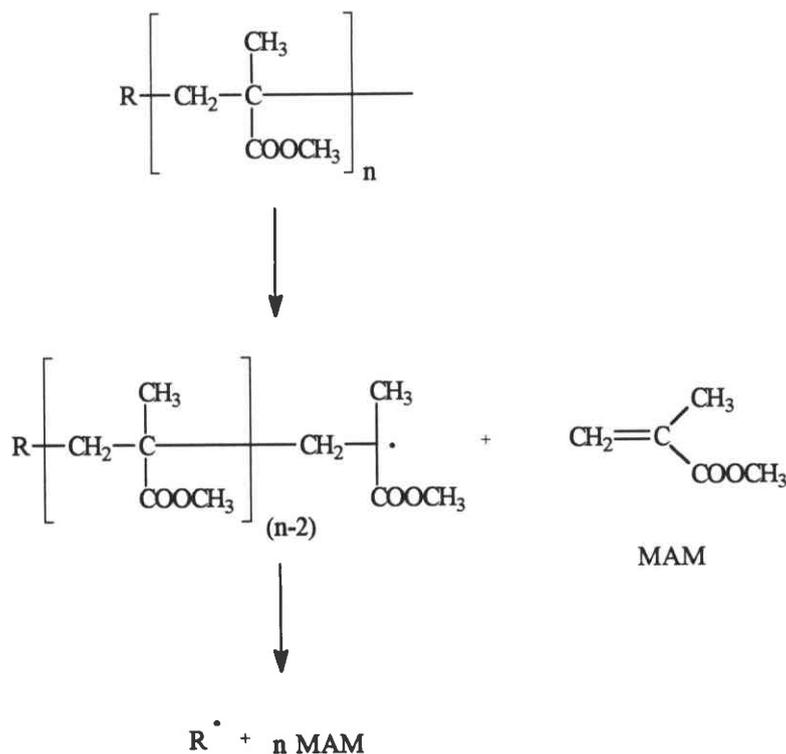


Schéma 6

II.1.3.2. Importance du poids moléculaire \overline{M}_n

En 1947, lorsque N. Grassie et H. W. Melville¹³ étudièrent la dégradation thermique du PMMA, ils constatèrent, grâce à des études cinétiques et à des déterminations de masses moléculaires, que des PMMA de différents poids moléculaires n'avaient pas le même comportement lors de la dégradation (voir paragraphe II.1.2).

La masse moléculaire d'un polymère est d'une importance capitale, à la fois lors de sa synthèse et au moment de considérer ses applications. En effet, les propriétés d'un polymère peuvent varier d'une manière importante avec la masse molaire mais selon des lois différentes. De plus, certaines propriétés peuvent croître avec la masse molaire jusqu'à une certaine valeur puis décroître pour des masses molaires plus élevées. Nous insistons donc déjà sur le fait de l'importance que peut avoir une variation de masse moléculaire pour un polymère donné.

Les effets du poids moléculaire initial sur les caractéristiques de dégradation sont examinés grâce à trois échantillons de PMMA de différents poids moléculaires et les résultats thermogravimétriques sont présentés sur la figure 7^{8,15}.

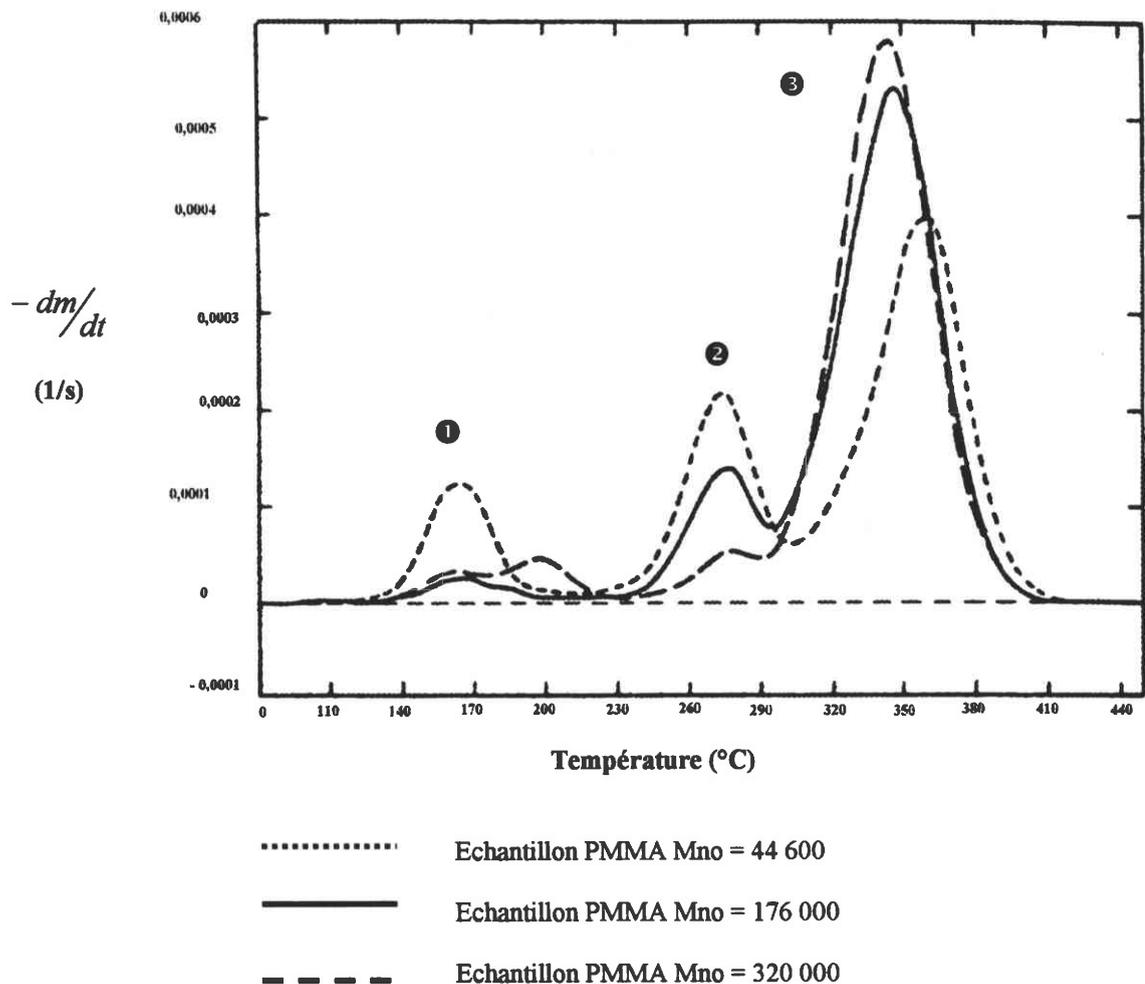


Figure 7 : effet du poids moléculaire sur les courbes de DTG pour des échantillons dégradés sous azote. Montée en température : 2 °C / min

Remarque : les trois échantillons contiennent le même pourcentage de liaisons irrégulières (tête-tête et insaturées) par rapport au nombre de chaînes.

Les trois échantillons montrent trois pics correspondant aux trois mécanismes de dégradation déjà évoqués à savoir :

- une dégradation initiée par la scission des liaison tête-tête ❶,
- une dégradation initiée par la scission des liaisons insaturées situées en bout de chaîne ❷,
- une scission aléatoire des liaisons dans la chaîne du polymère ❸.

Avec une augmentation de la masse moléculaire initiale, les hauteurs des pics ❶ et ❷ diminuent (en ce qui concerne le pic ❶, c'est pratiquement le cas). Cela veut donc dire que statistiquement pour des polymères de bas poids moléculaire, lors de la dégradation, les chances

de rencontrer une liaison tête-tête sont plus grandes que pour des polymères de plus haut poids moléculaire. De ce fait la dégradation des polymères de bas poids moléculaire est plus rapide.

En fait, cela revient à considérer que, bien que les polymères contiennent le même pourcentage de liaisons tête-tête par rapport aux chaînes de polymères, les polymères de bas poids moléculaire possèdent plus de liaisons tête-tête par rapport aux monomères présents dans ces chaînes.

On note également que la hauteur du pic ③ correspondant aux scissions aléatoires des chaînes (le pic le plus stable) augmente avec une augmentation du poids moléculaire. A cette température, toutes les liaisons (normales ou anormales) se rompent et, de ce fait, les polymères possédant le plus de monomères (donc de haut poids moléculaire) sont caractérisés par un pic plus important que les polymères de bas poids moléculaire.

II.1.3.3. Analyse des gaz de pyrolyse du PMMA sous azote

Sous atmosphère d'azote, la phase volatile est constituée de MAM à plus de 99%¹⁷. On trouve cependant à l'état de traces et pour à peu près 1%, du méthanol, de l'acétone, de la butanone, de l'acide acétique et de l'itaconate de diméthyle.

II.1.4. La dégradation thermique du PMMA sous atmosphère oxydante

Une question importante est de savoir comment l'oxygène peut modifier la dégradation thermique de PMMA polymérisés par voie radicalaire et plus particulièrement au niveau des liaisons tête-tête ou des liaisons insaturées situées en bout de chaînes.

II.1.4.1. Analyse thermogravimétrique et étude mécanistique

La figure 8 montre les effets de l'oxygène sur des courbes de DTG pour un PMMA polymérisé par voie radicalaire et de masse molaire 44 600¹⁵.

Plusieurs constatations peuvent être faites :

- le premier pic ① dû à la dégradation des liaisons tête-tête sous atmosphère d'azote a complètement disparu quand l'échantillon est dégradé sous air.
- un nouveau pic ④ (probable dégradation d'éthers) apparaît vers 300°C sous air entre le second et le troisième pic observés sous azote. En effet, le second pic ② causé par la dégradation des liaisons insaturées situées en bout de chaînes sous atmosphère d'azote est légèrement stabilisé. Il y a un déplacement vers les températures plus hautes et le pic ② semble constituer la base naissante du pic ④. Le troisième pic ③ dû à une scission aléatoire des chaînes sous atmosphère d'azote est à peine présent sous atmosphère d'oxygène et semble constituer la base finissante du pic ④.

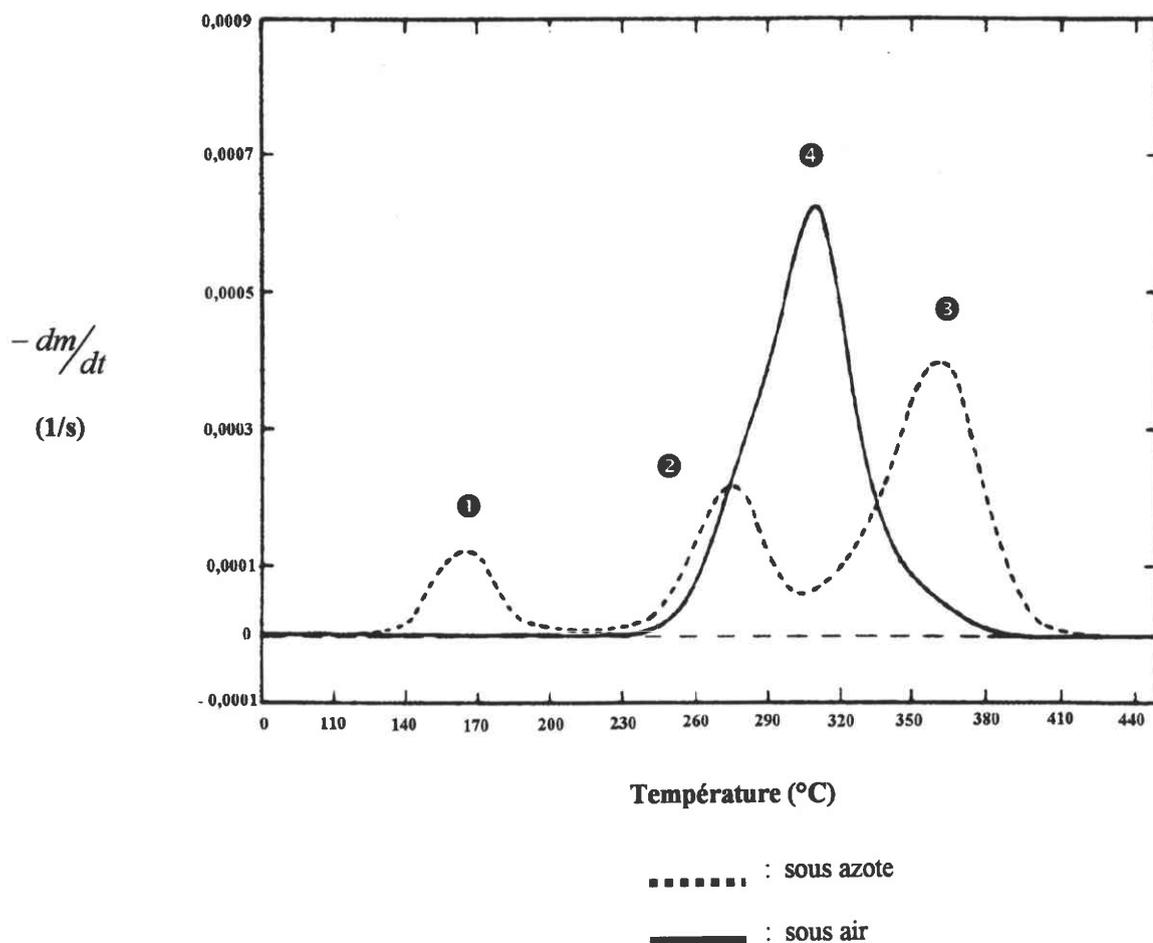


Figure 8 : effets de l'oxygène sur la DTG pour un échantillon de PMMA obtenu par voie radicalaire. Montée en température : 2 $^{\circ}C$ / min

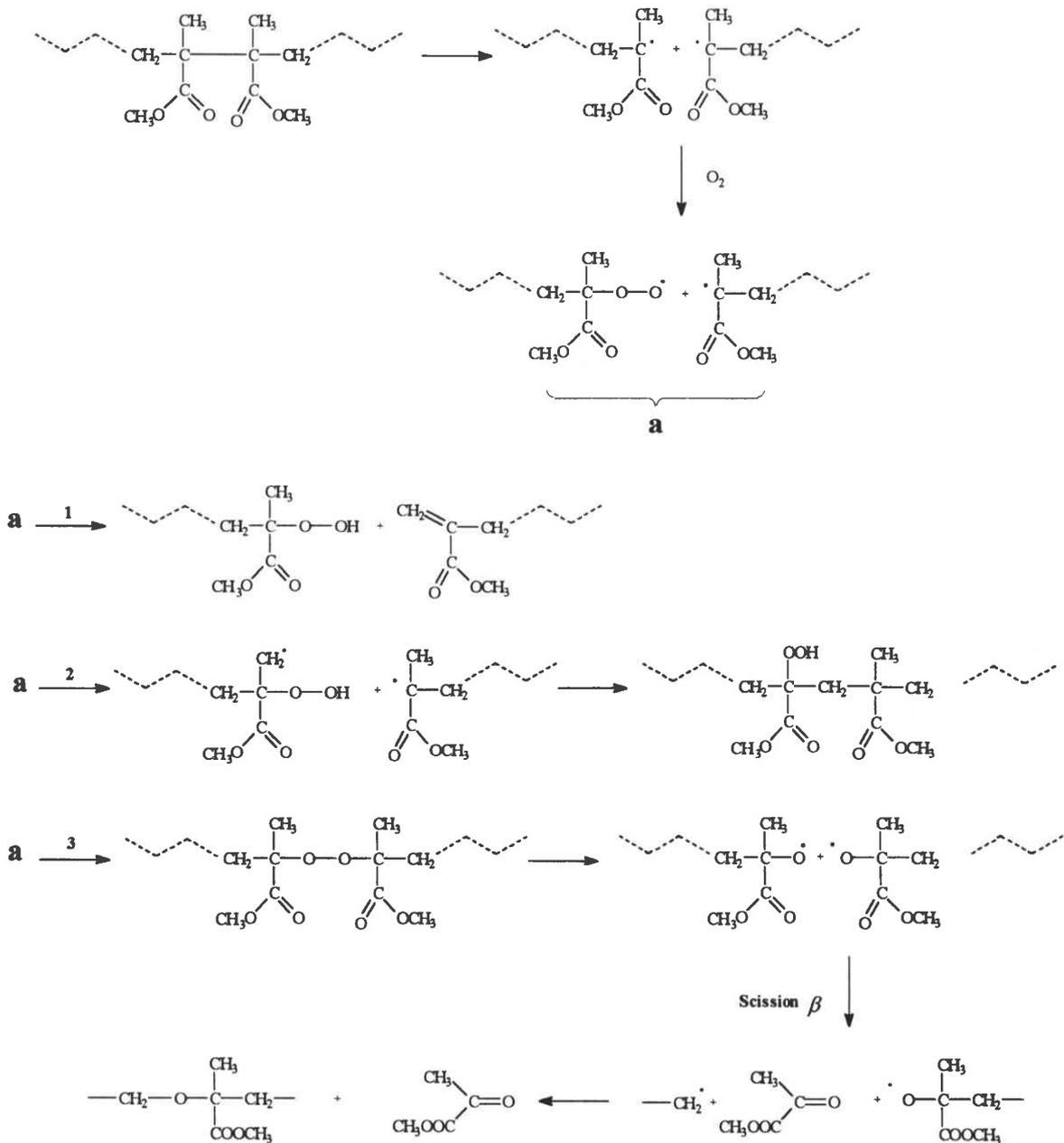
Ainsi, l'oxygène gazeux joue un double rôle dans la dégradation de PMMA polymérisé par voie radicalaire :

- d'une part, en diminuant la dégradation causée par les liaisons faibles à basse température (base gauche du pic ④),
- d'autre part, en augmentant sa dégradation à plus hautes températures (base droite du pic ④).

Notons que le mode de polymérisation (anionique ou radicalaire) n'a pas d'influence sur la dégradation des échantillons : la dégradation d'un PMMA anionique sous air conduit également à un seul pic. Il faut cependant remarquer que sous air, ce pic apparaît vers 300 $^{\circ}C$ contre 360 $^{\circ}C$ sous azote : ceci semble montrer que l'oxygène favorise la scission des chaînes de polymères.

L'absence de pic caractéristique des liaisons tête-tête lors d'une dégradation sous atmosphère oxydante peut s'expliquer par une recombinaison des radicaux formés après la scission avec l'oxygène. Les polymères peroxydés obtenus auraient à peu près la même longueur que le polymère initial, ce qui explique que l'on a peu de perte de poids causée par la scission des liaisons tête-tête lors d'une dégradation sous air¹⁵.

L'oxygène, qui semble très efficace pour capter les radicaux issus d'une rupture tête-tête, joue le rôle de stabilisant pour des températures inférieures à 200°C selon le mécanisme supposé ci-dessous :



Pic ④

Schéma 7

L'oxygène semble agir de deux façons :

- par formation de peroxydes, ce qui permet de stopper la réaction de dégradation au niveau des doubles liaisons,
- par inhibition des radicaux à basse température.

Toutefois, ce phénomène n'est plus vérifié à plus haute température pour les scissions statistiques, au sein de la chaîne polymère, que l'oxygène semble au contraire favoriser. Les radicaux ainsi formés peuvent réagir avec O₂ pour former ROO[•] qui capte un hydrogène conduisant à ROOH selon le mécanisme proposé ci-dessous.

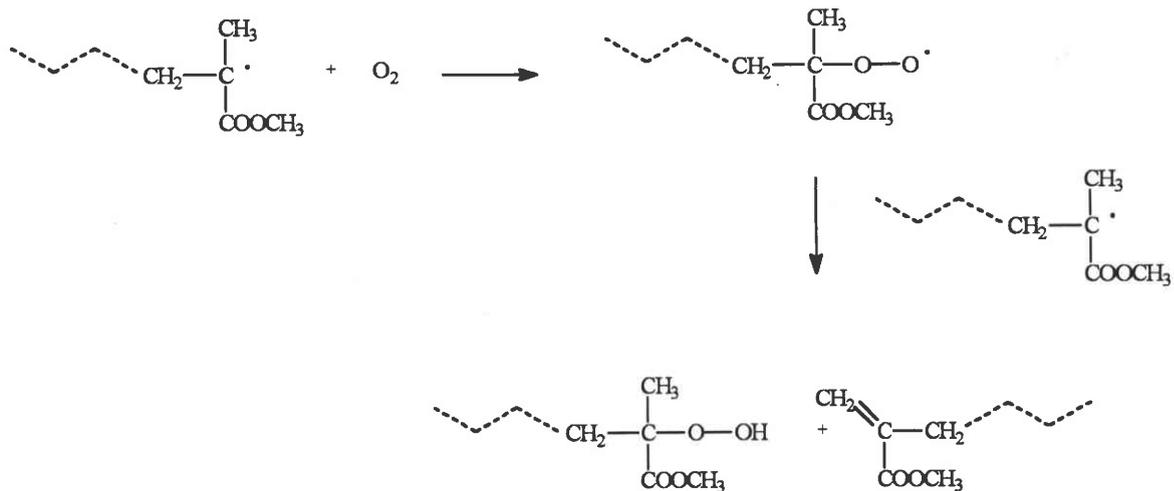


Schéma 8

Ensuite la disparition de ROOH s'accompagne de la formation des deux radicaux RO[•] et OH[•] très réactifs, qui vont donc pouvoir réagir sur d'autres chaînes polymères et ainsi accélérer la dégradation.

II.1.4.2. Importance du poids moléculaire

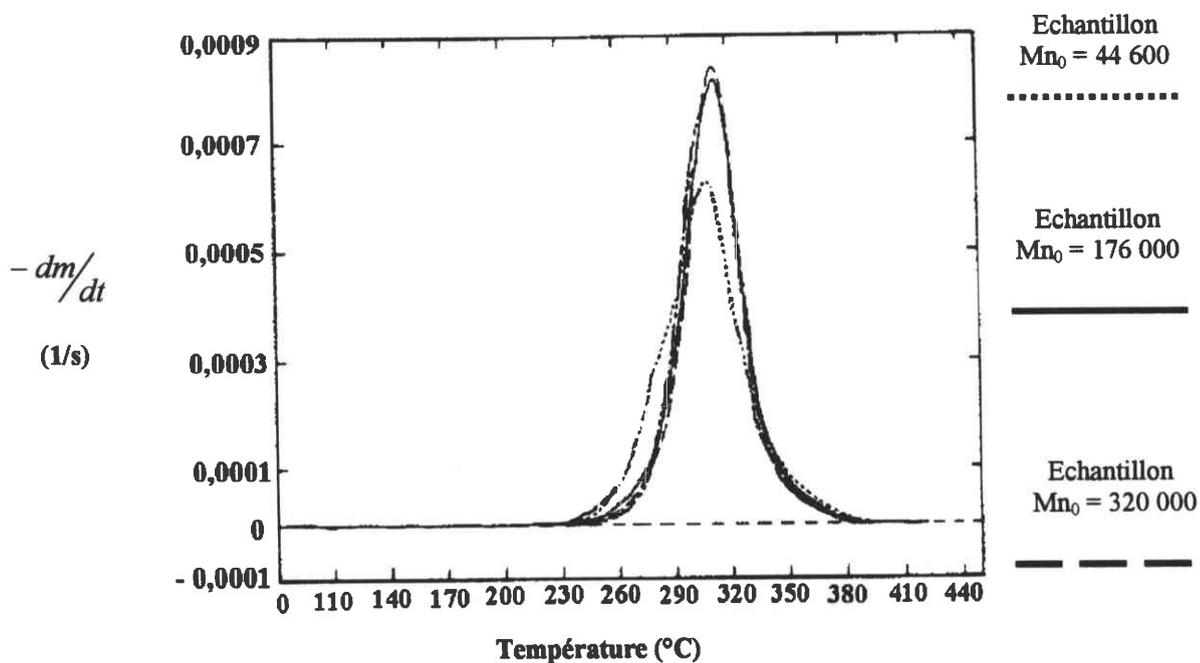


Figure 9 : effets du poids moléculaire sur les courbes DTG pour des PMMA de différents poids moléculaires dégradés sous air. Montée en température : 2 °C / min

La figure 9 présente trois échantillons de PMMA de différents poids moléculaires soumis à une dégradation sous atmosphère oxydante¹⁵.

L'allure des courbes DTG est sensiblement la même avec cependant une hauteur de pic plus faible pour le polymère ayant la masse molaire la plus faible.

Les mêmes conclusions que celles émises dans le paragraphe II.1.3.2. peuvent être formulées : les polymères de haut poids moléculaire ($M_n = 176\ 000$ et $M_n = 320\ 000$) donnent des pertes de masse plus importantes car ils connaissent plus de scissions à caractères aléatoires au sein de leurs chaînes.

II.1.4.3. Analyse des gaz de pyrolyse du PMMA sous air

Le tableau 2 présente l'analyse des gaz de pyrolyse d'un PMMA sous atmosphère oxydante¹⁷.

Produit	Formule	Pourcentage (%)
Méthacrylate de méthyle	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	95,6
1,2-époxy-2-méthylpropanoate de méthyle	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{COOCH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array} $	2,2
Pyruvate de méthyle	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{OCH}_3$	0,37
Itaconate de diméthyle	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{COOCH}_3)(\text{COOCH}_3)$	0,31
Méthanol	CH_3OH	0,3
Acide méthacrylique	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	0,16
Acétone	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	0,12
Acide acétique	CH_3COOH	0,05
Butanone	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	0,04
2-éthylacrylate de méthyle	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	0,04

Tableau 2 : analyse des gaz de pyrolyse d'un PMMA dégradé sous air

Une fois le polymère pyrolysé, les gaz produits s'enflamment lorsqu'ils sont chauffés à température suffisante en présence d'air ou d'une atmosphère comburante. Déjà en 1962, S. Strauss et S. L. Madorsky²¹ proposaient un descriptif des gaz analysés lors de la pyrolyse de PMMA et ce à différentes températures.

Grâce à l'amélioration des techniques et à l'augmentation de la sensibilité des appareils, d'autres auteurs comme J. Song *et coll.*¹⁷ ont pu déterminer qualitativement et quantitativement les gaz issus de la dégradation thermique en milieu oxydant (voir tableau 2). Ces produits ne seraient pas formés par une réaction de l'oxygène avec le MAM mais par une dégradation oxydante du polymère durant le chauffage.

II.2. Inflammation des gaz de pyrolyse

C'est la seconde étape de la combustion⁴. Le MAM, formé par pyrolyse, se mélange avec l'oxygène présent au voisinage du matériau et s'enflamme lorsqu'il est chauffé à température suffisante en présence d'une flamme ou d'une étincelle. L'auto-inflammation peut être observée à température et pression suffisamment élevées : l'auto-inflammation du PMMA est de 430°C.

L'inflammation (confirmée par des équations théoriques)⁴ dépend de facteurs tels que la nature des gaz, la concentration locale en oxygène par rapport à celle du gaz combustible, des conditions locales de température, pression, vitesse des gaz, etc...

Le modèle d'inflammation en phase gazeuse distingue trois temps caractéristiques :

- la période d'induction thermique (polymère)
- la période d'induction de diffusion (gaz)
- la période d'induction chimique (gaz)

La somme de ces trois temps constitue le **délai d'inflammation**. Les résultats expérimentaux indiquent qu'il est raisonnable d'obtenir des délais d'inflammation de l'ordre de 2 à 10 secondes, même pour des polymères difficiles à dégrader, dans l'air sous 1013 mbar, quand la température du gaz est de 900°C.

Comme pour toute inflammation d'un mélange gazeux combustible, les conditions les plus favorables à l'apparition d'une flamme sont celles où le combustible et l'oxygène sont en proportions stœchiométriques. Si localement le comburant est en défaut, l'oxygène consommé par l'oxydation manquera pour la combustion et le polymère subira une pyrolyse plus ou moins oxydante. Si le combustible est en défaut, l'effet de dilution due à la présence d'un diluant ou d'un excès d'oxygène favorisera les pertes de chaleur au détriment des processus de création et de développement de la flamme.

II.3. Propagation de la flamme

Ce que l'on entend généralement par propagation de flamme dans le cas de la combustion des polymères est la propagation de surface. La flamme reste "accrochée" au voisinage de la surface du polymère, sa vitesse de propagation est faible et dépend de la vitesse de production des gaz combustibles par pyrolyse. La vitesse de régression du polymère (vitesse de déplacement de la surface du matériau consommé) peut constituer une mesure de la vitesse de propagation²²⁻²⁵.

Cette vitesse est facilement mesurable et de nombreux résultats expérimentaux ont été acquis. Cependant, la complexité des phénomènes et le nombre des paramètres pouvant affecter la vitesse de propagation en surface font que les modèles théoriques restent généralement

insuffisants pour prédire la vitesse en surface pour un polymère particulier dans une situation donnée.

Matériau	Vitesse de propagation horizontale (cm / s)
Polychlorure de vinyle	0,04
Polyéthylène	0,11
Polyméthacrylate de méthyle	0,13
Polypropylène	0,18

Tableau 3 : vitesse de propagation horizontale de combustion sous oxygène à 0,34 atm.

Un schéma du phénomène de propagation de flamme à la surface du polymère est donné ci-dessous¹ :

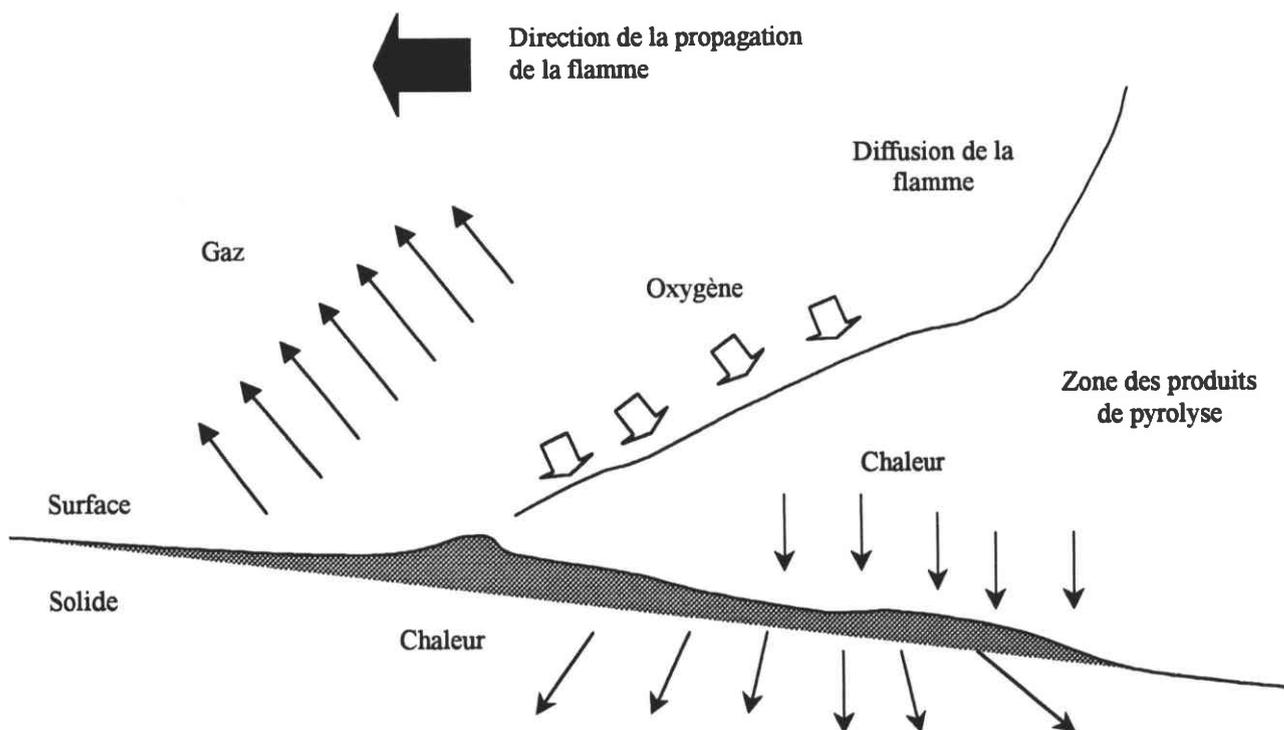


Figure 10 : modélisation de la propagation de la flamme à la surface du polymère

II.4. Conséquences de la combustion

Les conséquences de la combustion du PMMA et des matières plastiques en général, lorsqu'elle se produit de manière involontaire et non contrôlée (par exemple au cours d'un

incendie) sont de plusieurs ordres. On peut en effet distinguer les effets thermiques dus à l'enthalpie de combustion, les effets liés à l'accumulation de gaz combustibles, à leur embrasement et les effets dus à la nature spécifique des produits de combustion, leur opacité (fumées et suies), leur toxicité ou leur corrosivité .

II.4.1. Effets thermiques : pouvoir calorifique et charges calorifiques

La combustion des matières plastiques dont le pouvoir calorifique est élevé libère des quantités de chaleur importantes, qui contribuent à la dégradation pyrolytique des polymères non encore brûlés et tendent par conséquent à accélérer le processus de combustion. Le pouvoir calorifique et la quantité de polymère utilisée (c'est-à-dire la charge calorifique en polymère) sont deux paramètres permettant d'évaluer à priori l'effet thermique dû à la combustion complète²⁶ .

Exemple : Pouvoir calorifique de certains matériaux (kj / g)

Polyéthylène : 46,4

PMMA : 26,3

Polychlorure de vinyle : 18,0

II.4.2. Produits de combustion

II.4.2.1. Formation des fumées

La combustion de matières plastiques s'accompagne de la formation de fumées, particules fines solides ou liquides, dispersées dans le volume gazeux, qui aggravent les dangers résultant d'un incendie^{1,20,26-27} , leur opacité perturbant l'évacuation des personnes. En outre, elles agressent vivement le système respiratoire à cause de leur petite taille. Elles peuvent aussi favoriser la propagation de l'incendie par effet de transfert du rayonnement énergétique de la flamme.

La fumée, selon Probe²⁸⁻²⁹, est formée par des réactions radicalaires impliquant la formation et la condensation d'acétylène (schéma 4).

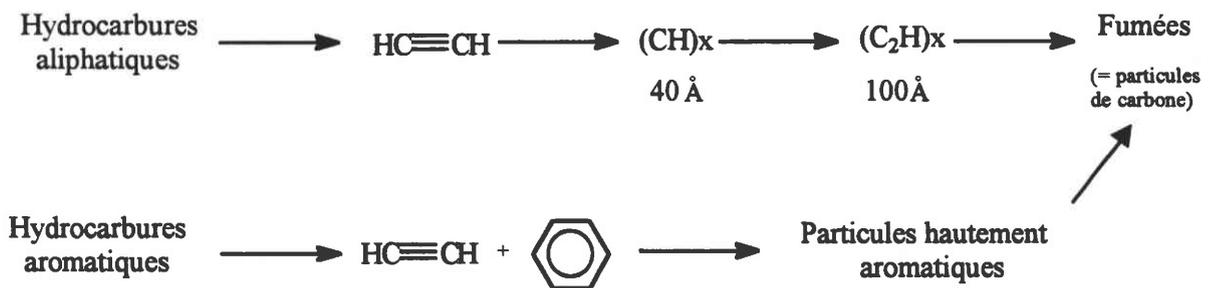


Schéma 9 : développement des fumées lors de la combustion

Ces fumées, essentiellement constituées de particules de suie (ou noir de carbone) sont formées dans les étapes suivantes :

- réactions en phase gazeuse produisant les précurseurs (hydrocarbures polyaromatiques),
- nucléation de la phase condensée, liquide puis solide,
- croissance par agglomération des noyaux ou par condensation d'espèces gazeuses à la surface des noyaux.

Une dernière étape d'oxydation des particules peut suivre les précédentes dans une flamme.

S. K. Brauman³⁰ a montré qu'une augmentation de la teneur en oxygène de l'air se traduit par une augmentation de la quantité de suies formées. Ce résultat est apparemment étonnant, car la quantité d'hydrocarbures susceptibles de donner du noir de carbone devrait diminuer.

Cependant, lorsque l'on augmente la teneur en oxygène de l'air, on augmente également la température de la flamme et, par conséquent, le transfert de chaleur à la surface du polymère. Or celui-ci est un paramètre essentiel de la perte en masse du polymère et donc de la concentration en hydrocarbures du mélange gazeux. Ce résultat souligne l'interdépendance des effets et la difficulté d'interpréter de façon sûre les valeurs expérimentales.

On peut enfin ajouter que les adjuvants incorporés pour diverses raisons au PMMA se retrouvent dans la phase gazeuse et affectent la formation de suies³⁰. Ainsi, certains agents retardants de flamme, tendent à augmenter la masse de suies formées de façon bien supérieure à la masse des adjuvants inclus dans les particules. Il y a donc un effet catalytique complexe et encore très mal connu.

II.4.2.2. Toxicité des gaz

Les problèmes de toxicité constituent seulement une partie du problème de la sécurité des personnes en cas de feu. I.N. Einhorn³¹⁻³² résume ainsi les voies principales d'accès des toxiques :

- le composé peut agir comme irritant primaire de la peau et des muqueuses,
- le composé peut être absorbé par le torrent circulatoire et provoquer ensuite l'intoxication,
- le composé peut être un agent de sensibilisation,
- le composé, à faibles doses, peut altérer le comportement mental.

Le type et le pourcentage de gaz toxique produit de part la combustion varient considérablement en fonction du type de polymère utilisé et des conditions de la combustion. En général, les gaz typiques sont CO, CO₂, des acides organiques, des aldéhydes, des acides halogénés, HCN, H₂S, SO₂, etc...

Lors de sa combustion le PMMA conduit essentiellement à la formation de vapeur d'eau et de CO₂¹.

Toutefois, selon les conditions dans lesquelles se déroule la combustion, il est possible de retrouver dans les effluents gazeux :

- du monoxyde de carbone (D_L⁵⁰ 55 mg/m³),
- des composés polyaromatiques produits à faibles taux mais pouvant être cancérigènes,

- du MAM provenant de la dépolymérisation du polymère,
- du méthanol, du formaldéhyde et du méthane provenant de la décomposition du MAM.

Le défaut d'oxygène peut également causer des troubles et des effets incapacitants au cours d'un incendie.

Les études sur la toxicité des feux de polymères se sont beaucoup développées au cours des dernières années³³. La diversité des modes opératoires, l'impossibilité de ramener l'évaluation précise de risques complexes à de simples tests toxicologiques, la difficulté de représenter des feux réels par des modèles expérimentaux véritablement représentatifs (modèles de feux et modèles de comportements des animaux) montrent que ces études n'en sont encore qu'au stade de l'accumulation de données et à celui de leur maturation.

B. L'IGNIFUGATION

I. Généralités et définitions

L'ignifugation est un moyen de protection qui consiste à améliorer le comportement au feu d'un matériau facilement inflammable en évitant ou retardant son inflammation et en supprimant la propagation des flammes.

Pour qu'un corps s'enflamme, il est essentiel que plusieurs conditions soient réunies. La combustion nécessite la présence d'un combustible (le polymère), d'un comburant (l'oxygène) et d'une source d'ignition¹.

La flamme ne se maintient que si les éléments combustibles diffusent vers la zone de combustion (ou que la zone de combustion se déplace) et qu'en même temps, la chaleur produite suffise à entretenir les processus décrits dans la figure 11.

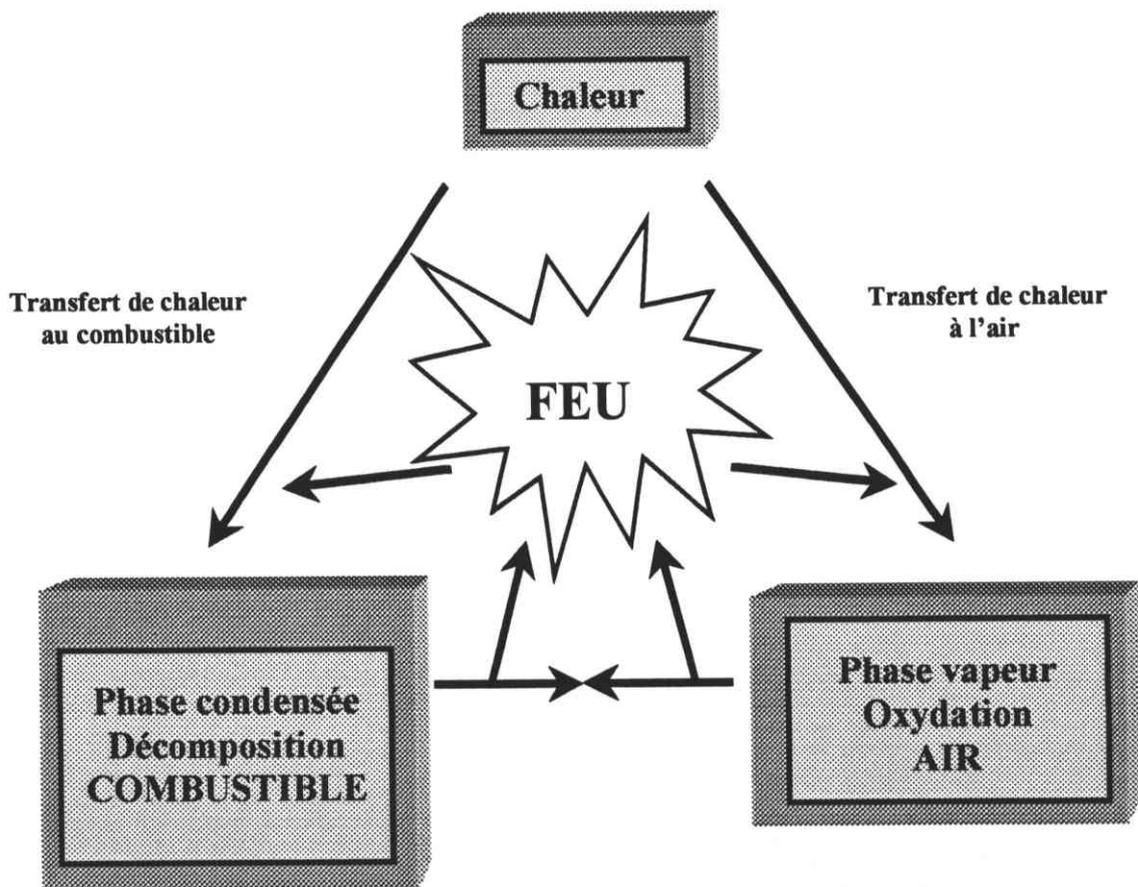


Figure 11 : triangle du feu

L'interruption de ce triangle est la clé pour supprimer un feu. Dans les plastiques, ceci est généralement obtenu en incorporant des éléments retardateurs de flamme dans le polymère de base.

Cette ignifugation peut se faire :

- soit par application en surface de produits créant un film ou une carapace protectrice (peintures, vernis...),
- soit par une protection dans la masse en introduisant des charges dans le matériau terminé ou au cours de sa fabrication :
 - en utilisant des additifs présentant un effet physique ou chimique retardant,
 - en modifiant la macromolécule par incorporation de fonctions ignifugeantes.

D'après leur nature, les ignifugeants peuvent agir chimiquement ou physiquement. Ces deux modes ne se produisent pas séparément mais doivent être plutôt considérés comme des processus complexes dans lesquels de nombreux stades individuels se déroulent simultanément et ce, aussi bien en phase solide qu'en phase gazeuse³³.

I.1. Modes d'action

La combustion des plastiques est un processus complexe de réactions radicalaires avec des étapes de propagation, de branchements de chaînes et de terminaison. Ainsi les espèces les plus actives dans les étapes de propagation sont les radicaux H^\bullet et OH^\bullet .

Le schéma 10 rend compte des réactions rencontrées de façon simplifiée:

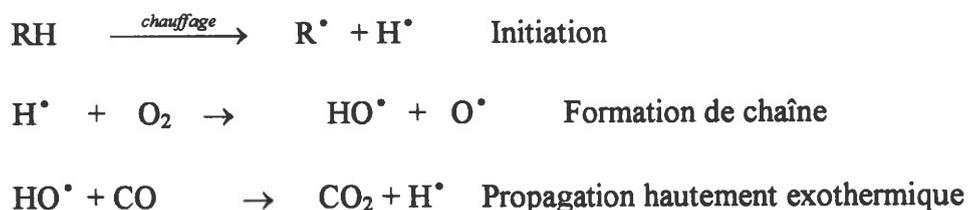


Schéma 10 : déroulement (de façon simplifiée) du processus de combustion

De ce fait, tout composé qui permettra de diminuer la concentration de ces radicaux ou qui augmentera le pourcentage de terminaison sera considéré comme ayant une action ignifugeante.

I.1.1. Action physique

Il y a de nombreux moyens par lesquels un processus de combustion peut être retardé par une action physique :

Par refroidissement : des processus endothermiques se déclenchent grâce à l'action d'additifs qui refroidissent le substrat à une température inférieure à celle requise pour prolonger le processus de combustion,

Par la formation d'un revêtement protecteur : le combustible peut être isolé de la phase gazeuse par l'action d'une couche protectrice solide ou gazeuse. La phase condensée est ainsi refroidie, de petites quantités de gaz de pyrolyse sont libérées, l'oxygène nécessaire pour le processus de combustion est exclu et le transfert de chaleur est gêné,

Par dilution : l'incorporation d'additifs, qui évoluent en gaz inertes par décomposition, dilue le combustible en phases gazeuse et solide si bien que la limite minimale d'inflammation du mélange gazeux n'est pas dépassée.

I.1.2. Action chimique

Les principales réactions chimiques interférentes avec le processus de combustion prennent place en phase solide et gazeuse :

- a) réaction en phase gazeuse : le mécanisme radicalaire du processus de combustion qui prend place en phase gazeuse est donc interrompu par l'ignifugeant. Le processus exothermique est ainsi arrêté, le système se refroidit et le supplément de gaz inflammables est réduit, voire même totalement supprimé,
- b) réaction en phase condensée : ici, trois types de réactions prennent place,
 - premièrement, la décomposition du polymère peut être accélérée par l'ignifugeant causant un flux prononcé de polymère d'où son retrait de la sphère d'influence de la flamme qui s'éteint,
 - deuxièmement, l'ignifugeant peut engendrer une couche carbonée qui se forme à la surface du polymère. Ceci peut se produire par exemple à travers l'action déshydratante d'ignifugeants générant des doubles liaisons dans le polymère. Ces liaisons insaturées forment alors la couche carbonée par des réactions de cyclisation et de réticulation,
 - troisièmement, le processus de refroidissement est aussi important. L'ignifugeant, par des réactions endothermiques, peut évacuer la chaleur présente, ce qui le rend moins combustible.

Si les avantages de l'ignifugation sont clairs, il existe divers inconvénients qui ne peuvent être négligés. D'abord, les propriétés physiques du PMMA sont souvent modifiées de façon importante. Les propriétés optiques (transparence,...) et les propriétés mécaniques (élasticité,...) sont en particulier affectées. En outre, la tenue au vieillissement des polymères ignifugés est souvent moins bonne et nécessite l'addition de stabilisants particuliers. Enfin, les retardants de flamme ne sont pas toujours neutres et, en cas de pyrolyse ou de combustion, ils peuvent contribuer au dégagement de substances toxiques.

Avant d'avancer dans la discussion que présente les différents types d'additifs employés dans le cadre de l'ignifugation du PMMA, rappelons quelques exigences auxquelles devraient idéalement satisfaire les additifs ignifugeants³³ :

- faible coût,
- efficacité élevée : fournir une performance ignifuge avec une faible charge, avec des effets secondaires minimales sur les autres propriétés (fluage, propriétés mécaniques ou électriques,...),
- sans couleur,
- compatibilité avec le polymère afin d'éviter ou de minimiser la séparation,
- compatibilité avec d'autres additifs pour éviter d'interférer avec leur fonction,
- faible volatilité et bonne stabilité thermique pour pouvoir survivre aux différentes étapes du processus,
- sécurité pour la manutention et compatibilité avec l'environnement.

Bien évidemment, il reste encore à mettre au point l'additif ignifuge universel. Cependant, certains des additifs peuvent satisfaire à plusieurs de ces exigences à un degré plus ou moins intéressant.

De plus, il est nécessaire de rappeler que la structure même du polymère entraîne des modifications de comportement face au feu et un type d'ignifugeant apportant de bonnes propriétés anti-feu pour un polymère donné peut se révéler bien souvent inefficace lorsqu'il est appliqué à un autre polymère. Ainsi, de nombreuses formulations ont été développées pour l'ignifugation des plastiques. Elles sont basées sur des ignifugeants à pouvoir synergique et sur leur qualité en tant qu'additifs facilement incorporables dans la matrice polymérique.

I.2. L'indice d'oxygène³³

Parmi les méthodes utilisées pour vérifier les propriétés ignifugeantes de composés, l'indice d'oxygène (IO) est certainement la plus simple et la plus répandue. Il se définit comme étant la concentration minimale d'oxygène dans un mélange ascendant d'oxygène et d'azote qui permet d'entretenir la combustion avec flamme pendant 30 secondes d'un matériau compact et rigide dans des conditions d'essais spécifiées.

La reproductibilité et la précision de la méthode en font un outil très utilisé pour le classement des matériaux, comme les polymères, vis à vis de leur réaction au feu. Des appareils modifiés permettent de mesurer des indices d'oxygène pour des combustibles liquides ou dont l'absence de rigidité ne permet pas l'essai dans les conditions de la méthode normale.

Cette méthode nous permettra de classer les différents produits entre eux et par rapport au polymère de référence, le PMMA : ceci se faisant aussi bien sur les homopolymères que sur les copolymères.

L'indice d'oxygène du PMMA est de 17,5.

Nous reviendrons plus en détail sur cette technique dans la troisième partie de ce mémoire.

II. Les produits ignifuges du PMMA

Il n'existe pas de méthode standard pour classer les additifs ignifugeants puisque la plupart de ces agents présentent plusieurs principes d'action. Nous proposons une méthode de classification basée sur la nature chimique des composés : il est alors possible d'identifier quatre groupes principaux :

- les composés phosphorés,
- les composés organiques halogénés,
- les composés inorganiques,
- les composés à base de mélanine et le développement de l'intumescence.

Les additifs utilisés comme ignifugeants pour le PMMA peuvent être divisés en deux catégories :

- les entités possédant une double liaison polymérisable capable d'être copolymérisée (ici l'ignifugeant est fixé à un motif acrylique) : ces fonctions sont fixées chimiquement au polymère. Ceci empêche un processus de migration de ces molécules vers la surface du polymère durant la pyrolyse et la combustion. Ceci évite également une volatilisation trop rapide de ces molécules et contribue ainsi à retenir le plus longtemps possible le pouvoir ignifugeant.
- les composés non polymérisables qui sont additivés à la matrice polymérique avant, durant ou après la polymérisation.

Enfin, il faut noter que de nombreux composés acryliques à fonction ignifugeante ne sont pas utilisés en tant que retardateur de flamme du PMMA mais sont homopolymérisés pour des applications bien distinctes (revêtements protecteurs en électronique, plastifiants, composants thermostables,...)

Dans la suite de cette partie, nous ne parlerons que des composés acryliques à fonction ignifugeante pouvant être soit homopolymérisés, soit copolymérisés avec du MAM.

II.1. Les composés du phosphore

Les composés du phosphore constituent l'une des grandes catégories d'ignifugeants applicables aux plastiques en général et au PMMA en particulier.

Depuis ces 50 dernières années, de nombreux composés phosphorés ont été synthétisés et testés en tant qu'ignifugeants³⁴⁻³⁶. Ces composés se différencient principalement par le degré d'oxydation du phosphore qui varie de l'état d'oxydation +5 à l'état d'oxydation -3, mais dont les plus utilisés en ignifugation sont les états d'oxydation +3 et +5 :

Formule	Type de produits	Degré d'oxydation *
$(RO)_3PO$	Phosphate	+ 5
$(RO)_2R'PO$	Phosphonate	+ 5
$(RO)R'_2PO$	Phosphinate	+ 5
R_3PO	Oxyde de phosphine	+ 5
$(RO_3)P$	Phosphite	+ 3
R_3P	Phosphine	+ 3
$R_4P^{+}X$	Sel de phosphonium	+ 5

* R ≠ H

Tableau 4 : degrés d'oxydation du phosphore (formule et nom)

II.1.1. Mode d'action

L'action des composés phosphorés se déroule grâce à des mécanismes s'exerçant principalement en phase condensée (c'est-à-dire dans la zone de pyrolyse du polymère) et en phase vapeur (c'est-à-dire dans la zone de la flamme). Des processus physiques et chimiques sont impliqués dans ces deux phases.

L'inhibition de la flamme, la perte de chaleur, la formation d'une couche carbonée sont les résultats d'observations faites sur les systèmes polymériques contenant des retardateurs de flammes phosphorés, bien que la contribution relative de chaque mode d'action dépende du système polymérique et des conditions d'exposition au feu.

Mécanisme en phase condensée

Il a été montré pour des polymères riches en oxygène tels que la cellulose, les polyuréthanes ou encore le PMMA, que les composés phosphorés peuvent augmenter la production d'une couche carbonée à la surface du matériau. Celle-ci apparaît grâce à des réactions de décomposition de l'ignifugeant en acide phosphorique. Elle forme une barrière qui limite les échanges thermiques et les flux de gaz combustibles vers la zone de pyrolyse. Ce phénomène est connu sous le nom de glaçage.

Les dérivés phosphorés favorisent d'autre part la constitution de résidus carbonés en orientant la décomposition de la matière vers la formation de carbone plutôt que de gaz carbonique. J.W. Lyons³³, ainsi que R.R. Hindersinn et Witschard³⁷ ont décrit l'élaboration de la couche carbonée :

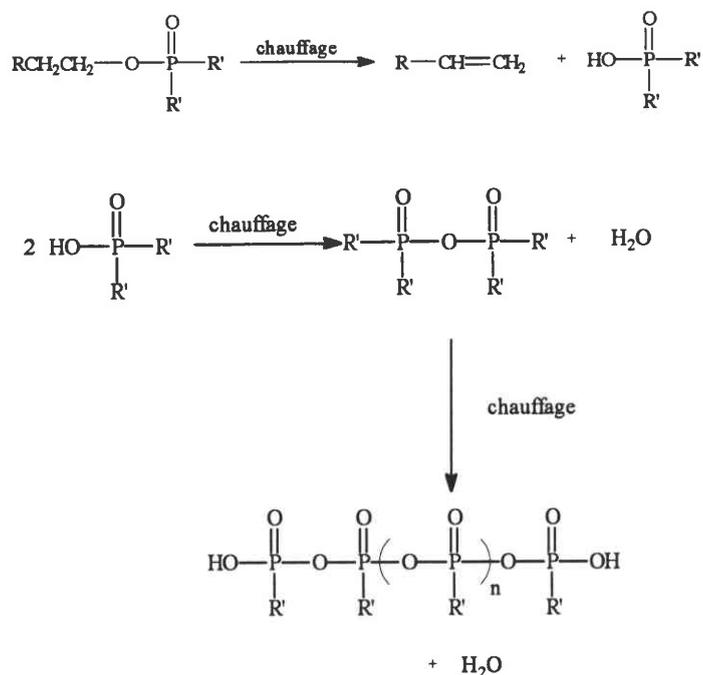


Schéma 11

La plupart des hypothèses d'action font intervenir des formes oxydées du phosphore. Le produit organophosphoré ignifugeant doit donc se décomposer dans les conditions thermiques du début de combustion³⁸ pour être le plus efficace possible.

La conséquence en est que le pourcentage de phosphore n'est pas le seul facteur déterminant l'efficacité de l'ignifugeant. Sa structure chimique doit être telle que sa décomposition commence au moment et dans l'état solide, liquide ou gazeux le plus favorable à l'extinction.

L'activité ignifugeante des organophosphorés semble directement liée à leur volatilité. De ce fait, de faibles variations de structure peuvent entraîner de grandes différences de comportement. A titre d'exemple, le point d'ébullition augmente dans la série phosphites, phosphonates, phosphates et avec l'apport de substituants. On peut donc penser qu'un phosphate organique sera bien meilleur ignifugeant qu'une phosphite.

De plus, les phosphates organiques commencent à se dégrader à des températures généralement comprises entre 160 et 200°C en donnant des acides phosphoriques et polyphosphoriques. Ce changement de structure permet de bloquer la dépolymérisation de deux façons :

- par un phénomène physique : formation en surface d'une couche visqueuse isolant le polymère à la fois de la flamme et de l'oxygène.
- par un phénomène chimique : formation de ponts anhydrides, par voie intermoléculaire (réticulation) ou intramoléculaire.

Différents schémas réactionnels (schémas 12,13 et 14) ont été proposés pour expliquer ces pontages par formation de groupements anhydrides.

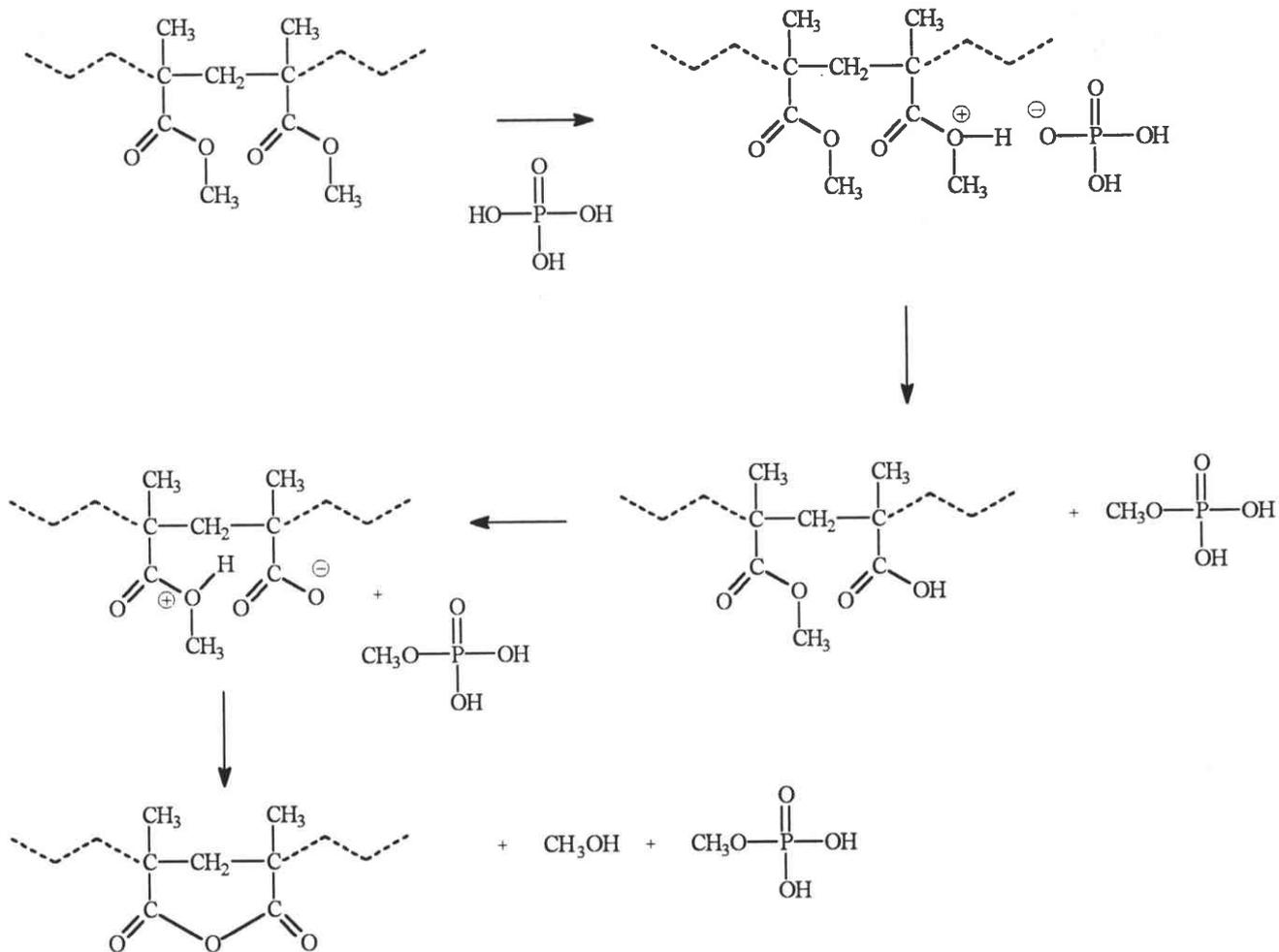


Schéma 12 : formation possible de l'anhydride selon G. Camino, N. Grassie et I. C. McNeill³⁹.

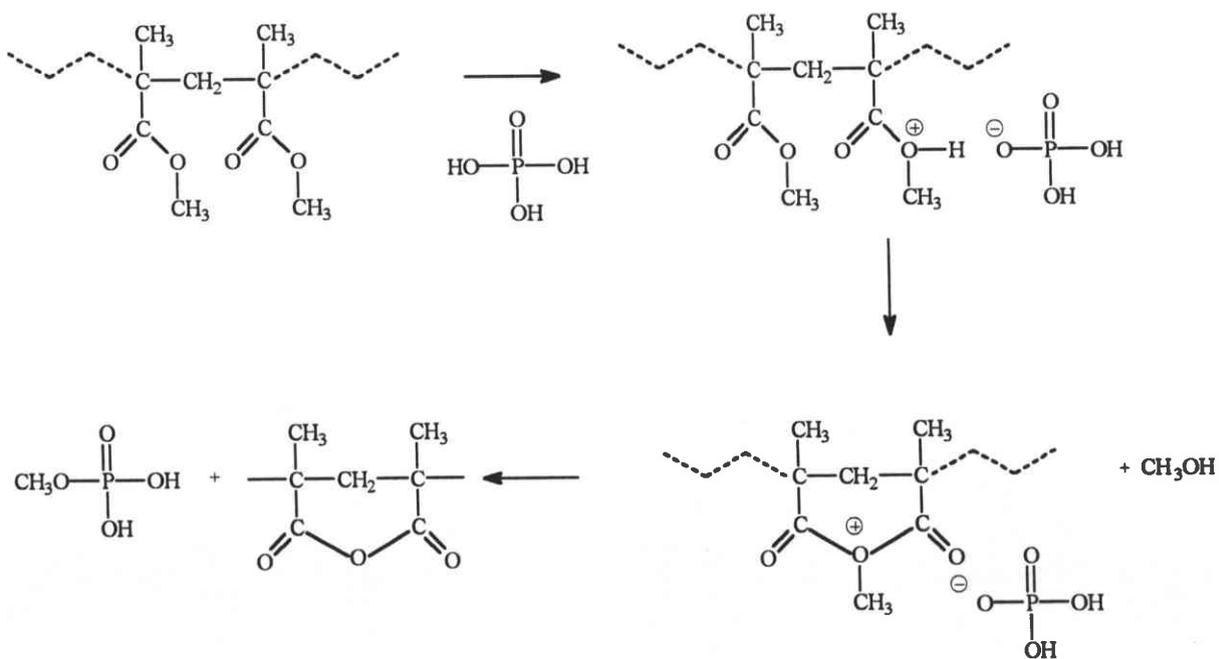


Schéma 13 : formation possible de l'anhydride selon I. C. Mc Neill et D. Neil⁴⁰.

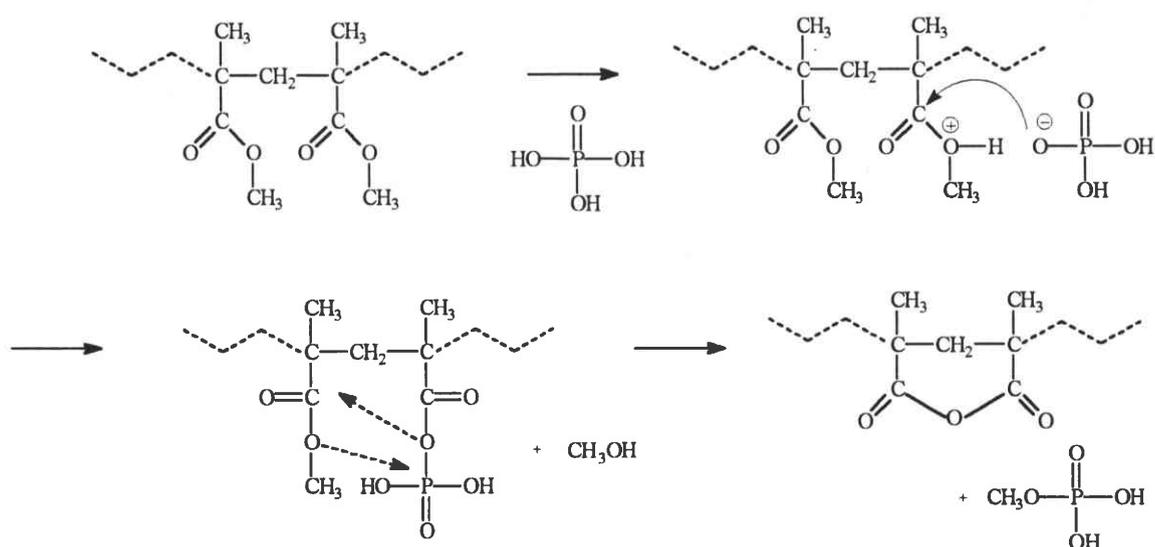


Schéma 14 : formation possible de l'anhydride selon A. Jamieson et I. C. McNeill⁴¹.

On retrouve ainsi le mécanisme général de la formation des couches carbonées par les composés phosphorés⁴².

A l'issue de ces réactions, il y a régénération d'acide phosphorique (pyrophosphorique ou polyphosphorique) par dégagement de méthanol et de diméthyléther selon le schéma suivant :

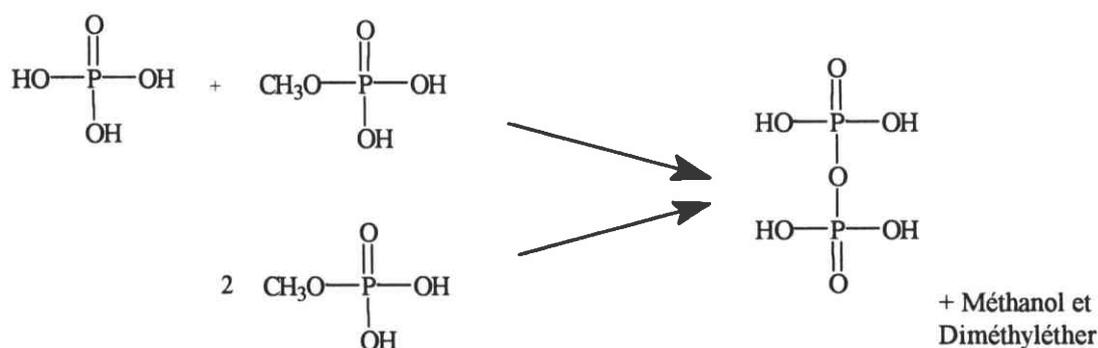


Schéma 15 : régénération de l'acide polyphosphorique.

Pour des températures plus importantes, l'unité MAM protonée peut se décomposer en donnant du méthanol ainsi que du monoxyde de carbone et former un t.Butyphosphate substitué connu pour se dégrader facilement sous l'action de la chaleur créant des composés éthyléniques (précurseurs de carbonisation), ainsi que des résidus phosphorés et des minéraux selon le schéma 16.

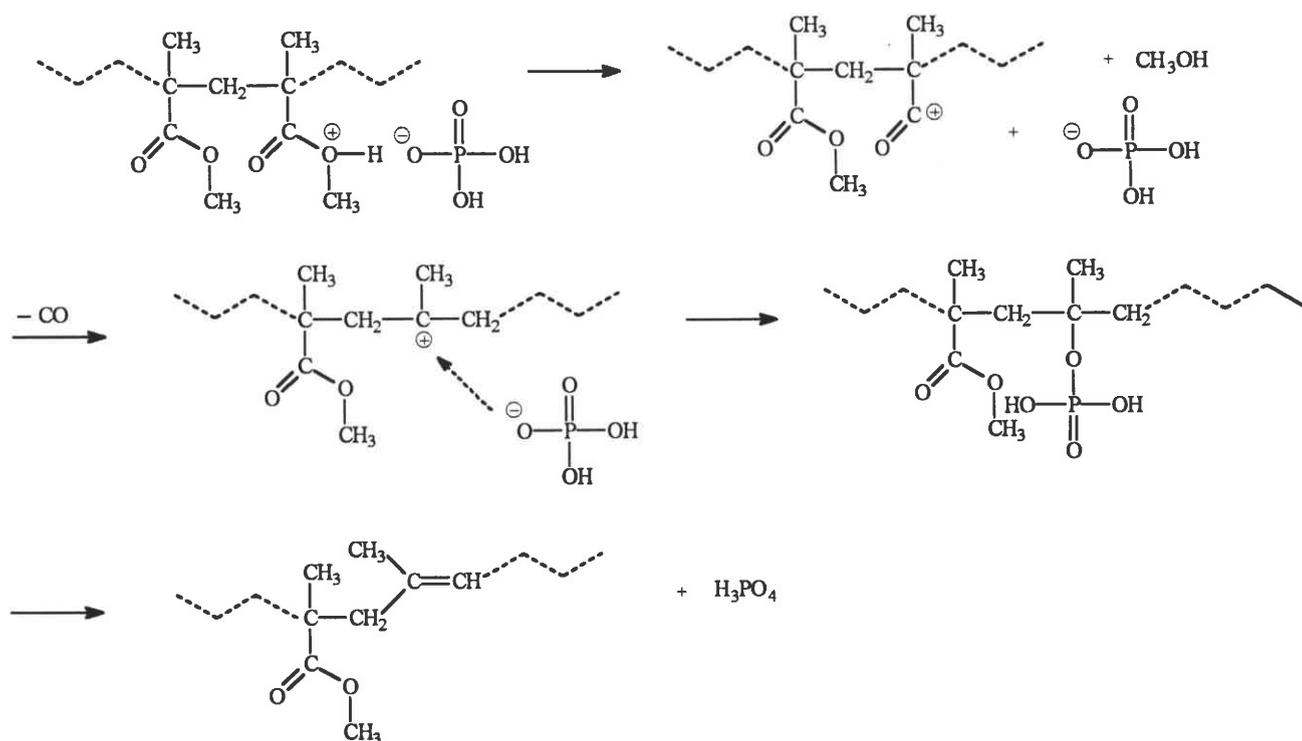


Schéma 16 : formation de la couche protectrice carbonée⁴².

Mécanisme en phase vapeur

Même si l'action ignifugeante du phosphore en phase vapeur est moins significative qu'en phase condensée, le radical PO^\bullet formé lors de la dégradation des additifs phosphorés joue un rôle prépondérant car il piège les radicaux H^\bullet et OH^\bullet responsables de l'activité d'une flamme^{28, 38, 42}. On trouve aussi en moindre quantité d'autres espèces comme P_2^\bullet et PO_2^\bullet et en plus petites quantités encore, HPO^\bullet et P^\bullet .

Notons qu'une action en phase vapeur n'a pas besoin d'être chimique. Une inhibition par une action physique, basée sur des réactions endothermiques, peut être un élément important de l'action de composés phosphorés. En effet, la libération d'eau issue de systèmes tels que des composés phosphorés déshydratés fournit des vapeurs non combustibles lesquelles retardent de manière physique la flamme par un phénomène de dilution.

De plus, il a été montré que l'introduction de composés phosphorés hautement volatiles peut amener de grandes propriétés ignifugeantes. Ainsi, A. Factor² indique que les composés organophosphorés agiraient également comme catalyseur de recombinaison de radicaux :



Cat : catalyseur organophosphoré

Quelques tentatives ont permis d'estimer l'efficacité relative du phosphore en phase condensée et en phase gazeuse.

Par exemple, des comparaisons ont été réalisées sur une large gamme entre des produits phosphorés non acryliques pour l'ignifugation du PMMA⁴³. Le pouvoir ignifugeant le plus faible a été trouvé pour l'oxyde de phosphine de triméthyle [(CH₃)₃PO], un composé stable mais volatil. Les meilleurs produits ont été des phosphates d'alkyles ou d'aryles non volatils de masses moléculaires élevées.

Ce résultat suggère que le mécanisme en phase condensée est le plus efficace avec le PMMA, même si ce dernier est un polymère se dépolymérisant rapidement en monomère volatil.

II.1.2. Les composés méthacryliques phosphorés dans l'ignifugation du PMMA ou utilisés comme homopolymères

Divers composés méthacryliques phosphorés ont été copolymérisés avec du MAM ou homopolymérisés pour être utilisés à des fins ignifugeantes dans d'autres matrices que le PMMA. Nous donnons des exemples de types de produits que l'on peut rencontrer dans la littérature.

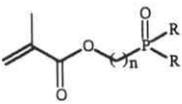
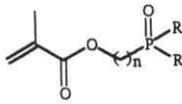
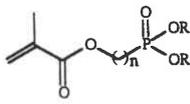
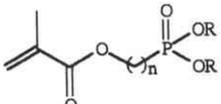
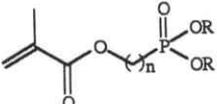
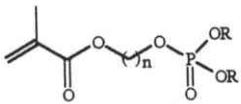
Produit	Type de polymérisation	Application du polymère
 $n = 1,3 \quad R = \text{Me, Et}$	Copolymérisation avec de l'acrylate d'éthyle	Ignifugeants de textile ⁴⁴
 $n = 1,3 \quad R = \text{Me, Et}$	Copolymérisation avec de l'acrylonitrile	Ignifugeants de textile ⁴⁵
 $n = 1,3 \quad R = \text{Me, Et}$	Copolymérisation avec du MAM	Plastiques ignifugeants ⁴⁶
 $n = 1,3 \quad R = \text{Me, Et}$	Copolymérisation avec du MAM	Ignifugeant acrylique ⁴⁷
 $n = 1,3 \quad R = \text{Me, Et}$	Copolymérisation avec du MAM (IO = 25 à 15% d'additif phosphoré dans le copolymère)	Fibre ignifugeante ⁴⁸
 $n = 1,6 \quad R = \text{Me, Et}$	Copolymérisation avec de l'acétate de vinyle	Résine ignifugeante ⁴⁹

Tableau 5 : composés méthacryliques phosphorés

II.2. Les composés halogénés³³

II.2.1. Descriptif et mode d'action

Les composés halogénés ont été utilisés et étudiés comme ignifugeants. L'efficacité des ignifugeants contenant des halogènes augmentent dans l'ordre

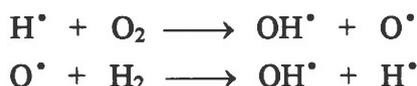


Le fluor ne peut être un piègeur efficace des radicaux en phase gazeuse à cause de sa trop forte liaison avec le carbone. L'iode, au contraire, a une énergie de liaison très faible si bien qu'il est libéré même à très faible énergie.

Des deux autres halogènes, le brome est le plus efficace puisqu'il a l'énergie de liaison la plus faible et qu'il est donc par conséquent capable d'interférer plus efficacement dans le processus de la combustion. Puisque l'acide bromhydrique peut être libéré dans une gamme de température assez étroite, cette espèce est disponible à haute concentration dans la zone de la flamme³³.

Dans le cas du chlore, l'acide chlorhydrique est formé sur une gamme de température plus large et se présente donc en quantité plus faible à un instant donné au niveau de la zone de la flamme. De ce fait, son efficacité est diminuée.

Les composés halogénés peuvent interagir avec les réactions radicalaires prenant place en phase gazeuse. Les radicaux de haute énergie OH^\bullet et H^\bullet formés par les réactions suivantes



sont supprimés par les ignifugeants halogénés, selon le mécanisme détaillé ci-dessous.

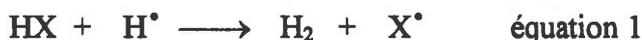
L'ignifugeant subit une coupure homolytique



et le radical halogéné X^\bullet formé, réagit pour conduire à un acide halohydrique



Ce dernier gêne le mécanisme de réaction en chaîne par réaction avec les radicaux de hautes énergies que sont H^\bullet et OH^\bullet . Ils sont remplacés par des radicaux halogénés X^\bullet de plus faible énergie.



Des études récentes¹ ont montré que c'est la réaction, dans laquelle le radical OH^\bullet est piégé, qui est l'étape déterminante dans le processus d'ignifugation par les composés halogénés.

Le mécanisme d'interception radicalaire a été étudié, en outre, par Larsen¹ qui émet l'hypothèse suivante : l'effet ignifugeant des composés halogénés serait dû à un processus physique. Les halogénures d'hydrogène n'étant pas inflammables, ils dilueraient les gaz combustibles et formeraient une couche protectrice au niveau de la phase condensée empêchant ou interférant avec le processus de combustion.

D'autres auteurs, comme R.R. Hindersinn et G.M. Wagner⁵¹ ont souligné que les ignifugeants contenant des halogènes sont aussi efficaces en phase condensée. Ainsi, HBr agirait comme catalyseur d'oxydation en formant des produits oxygénés, avec une tendance à la cyclisation et à la condensation, pour produire des dérivés carbonés. Ceux-ci protègent la phase condensée en dessous de la zone de flamme contre une "attaque" de l'oxygène et de la chaleur.

L'énergie de la réaction libérée en phase gazeuse est réduite par les produits carbonés formés par l'acide halohydrique. Ces composés s'échappent de la phase condensée pour devenir des suies ou des fumées évoluant dans la phase gazeuse. Ils contribuent alors à refroidir le système par des effets de paroi.

Par ailleurs, les atomes d'halogène peuvent être liés aliphatiquement ou aromatiquement au substrat polymérique. Les composés aliphatiques halogénés semblent moins efficaces car ils se dégradent plus facilement et sont donc moins résistants à faible température que les ignifugeants halogénés aromatiques.

II.2.2. Les composés acryliques halogénés utilisés comme ignifugeants du PMMA

Le tableau ci-dessous présentent quelques composés méthacryliques halogénés.

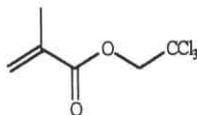
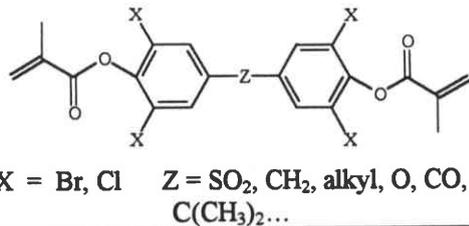
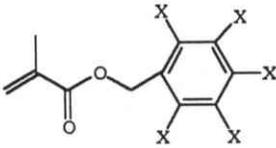
Produit	Type de polymérisation	Application
	Homopolymérisation	Polymère ignifugeant ⁵²
 <p>X = Br, Cl Z = SO₂, CH₂, alkyl, O, CO, C(CH₃)₂...</p>	Copolymérisation avec du MAM (IO = 24.5 à 21% d'additif)	Plastique ignifuge ⁵³
 <p>X = Br, Cl</p>	Copolymérisation avec du MAM (IO = 20 à 20% d'additif)	Plastique ignifuge ⁵³

Tableau 6 : composés méthacryliques halogénés

II.3. Les synergies

II.3.1. Définition

La synergie est un phénomène général qui n'est pas lié à la seule activité ignifugeante (on peut ainsi trouver des exemples de synergies dans d'autres domaines comme la parfumerie, la gastronomie, la pharmacie,...). De façon très générale, un composé A, doué d'un certain effet, introduit dans un produit, engendre une réponse R1 ; un composé B doué également d'un effet, employé isolément, entraîne une réponse R2 ; il y a synergie (ou au contraire antagonisme) entre A et B lorsque la réponse observée, quand on examine un mélange de A+B, est supérieure, toutes proportions égales, à celle qui serait observée avec l'un ou l'autre des composés A et B pris isolément⁵⁵.

Autrement dit, on a une relation de la forme $R1 + R2 \pm kR$, k étant un certain coefficient positif (ou négatif) traduisant la synergie (ou l'antagonisme) qui peut exister entre les composés A et B.

Deux types de synergies sont fréquemment rencontrés dans l'ignifugation des dérivés acryliques : la synergie phosphore / halogène et la synergie phosphore / azote.

II.3.2. La synergie phosphore / halogène

II.3.2.1. Mode d'action

Le mécanisme d'action des halogènes en phase gazeuse est très complémentaire de celui du phosphore en phase condensée. C'est ainsi que les organophosphorés halogénés sont couramment employés^{1, 33, 56}.

L'intérêt particulier que suscite ces molécules est probablement lié à la réaction suivante :



Schéma 17

Que cette réaction soit intramoléculaire ou intermoléculaire, elle accélère la décomposition des composés halogénés et libère des acides halohydriques.

Plusieurs faits peuvent expliquer ici le phénomènes de synergie en phase gazeuse :

- les composés phosphohalogénés peuvent agir comme agent refroidissant en phase gazeuse. Il a été montré expérimentalement^{1, 33} qu'ils sont de meilleurs piègeurs de radicaux que les halogénures d'hydrogène. De plus, ils ont un plus haut point d'ébullition que HX et donc ils

restent plus longtemps dans la zone de la flamme. Ceci augmente la probabilité de leur réaction avec les radicaux soutenant la flamme.

- b) les ignifugeants halogénés ne dégagent pas entièrement leur quantité d'halogène sous forme HX en phase gazeuse. Les composés phosphohalogénés dégagent HX quantitativement parce que la liaison phosphore-halogène est plus faible que la liaison carbone-halogène.
- c) les composés phosphohalogénés forment une couche protectrice au niveau de la phase condensée, formant ainsi un bouclier qui empêche l'air d'entretenir la combustion.

Dès 1970, J.W. Lyons³³ établissait un tableau comparatif des différentes synergies phosphores-halogènes et donnait les quantités requises pour obtenir l'auto-extinction dans différents polymères

Polymère	%P	%Cl	%Br	%P + %Cl	%P + %Br	%Sb ₂ O ₃ + %Cl	%Sb ₂ O ₃ + %Br
Cellulose	2,5-3,5	>24	1+9	12-15+9-12	...
Polyoléfines	5	40	20	2,5+9	0,5+7	5+8	3+6
PVC	2-4	40	5-15%Sb ₂ O ₃	...
Acrylates	5	20	16	2+4	1+3	...	7+5
Polyacrylonitrile	5	10-15	10-12	1-2+10-12	1-2+5-10	2+8	2+6
Styrène	...	10-15	4-5	0,5+5	0,2+3	7+7-8	7+7-8
ABS	...	23	3	5+7	...
Uréthane	1,5	18-20	12-14	1+10-15	0,5+4-7	4+4	2,5+2,5
Polyester	5	25	12-15	1+15-20	2+6	2+16-18	2+8-9
Nylon	3,5	3,5-7	10+6	...
Epoxy	5-6	26-30	13-15	2+6	2+5	...	3+5
Phénolique	6	16

Tableau 7 : quantités requises pour obtenir l'auto-extinction.

Ces données font apparaître que l'auto-extinction des polyacrylates est atteinte pour différentes combinaisons d'additifs :

$$[5\%P] \equiv [20\%Cl] \equiv [16\%Br] \equiv [2\%P + 4\%Cl] \equiv [1\%P + 3\%Br]$$

On a donc un effet de synergie nettement marqué au niveau des acrylates (par rapport à l'effet additif). Cependant, face au manque d'évidence expérimentale, il reste à savoir si ce sont les réactions prenant place en phase gazeuse qui exercent les principales influences sur le processus de combustion ou si c'est la phase condensée par la formation d'un revêtement protecteur.

II.3.2.2. les composés phosphohalogénés acryliques et l'ignifugation du PMMA

Le tableau ci-dessous présentent quelques structures de composés méthacryliques phosphohalogénés.

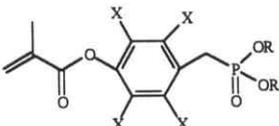
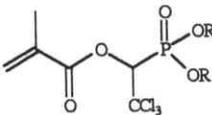
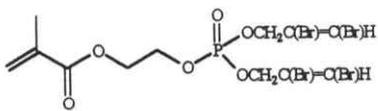
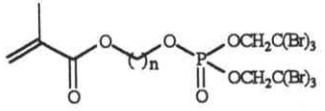
Produit	Type de polymérisation	Application
 <p>X = Cl, Br R = Et, Me</p>	Homopolymère IO = 22	Produit ignifugeant ⁵⁷
 <p>R = Et, Me</p>	Homopolymérisation et copolymérisation avec du MAM	Polymère ignifuge ⁵⁸
	Homopolymérisation et copolymérisation avec du MAM	Résine ignifuge ⁵⁹
	Homopolymérisation et copolymérisation avec du MAM	Ignifugation des textiles ⁶⁰

Tableau 8 : composés méthacryliques phosphohalogénés

II.3.3. La synergie phosphore / azote

Si un nombre important d'organophosphorés azotés⁴³ sont cités dans la littérature comme ignifugeants des polyuréthanes, de la cellulose et autres..., rares sont les brevets qui font état d'une action notable du phosphore et de l'azote dans les polyacryliques. E.D. Weil^{61,62} note que, curieusement, la synergie P-N n'est décelée que dans les polymères dont les structures contiennent de l'azote. Il exclut de ce fait les acryliques.

L'interprétation de ce phénomène de synergie P-N est délicate ; la présence d'azote modifierait la qualité et la quantité des couches carbonées formées par décomposition du dérivé phosphoré en présence des produits de décomposition du matériau.

Néanmoins, le grand intérêt que suscite depuis quelques années les composés ignifuges intumescents justifie l'utilisation de dérivés organophosphorés azotés.

L'azote est supposé accélérer la formation d'acide polyphosphorique, lequel est considéré comme intervenant en tant qu'agent déshydratant. La déshydratation mène alors à la formation d'une couche carbonée qui protège le substrat³³.

On suppose de plus que les zones carbonées peuvent être recouvertes :

- par une couche d'acide polyphosphorique,
- par une sorte de glaçage (une couche résistante à la chaleur formée par un polymère PNO),
- par une couche de phosphazène réticulé.

Les composés azotés peuvent aussi former une sorte de mousse carbonée sous l'action de produits de décomposition gazeux qui protègent le substrat très efficacement contre l'intense chaleur rayonnante provenant de la zone de combustion. Les composés azotés empêchent les composés phosphorés de s'échapper par pyrolyse en phase gazeuse où ils sont moins efficaces qu'en phase condensée.

Les composés azotés forment également eux-mêmes des acides (HNO_2 , HNO_3) qui peuvent induire la déshydratation du polymère *via* un mécanisme de type ionique. Les dérivés azotés se pyrolysent pour former des constituants légers qui réagissent avec la phase gazeuse et agissent comme piègeur de radicaux.

A l'exception des effets se déroulant dans la cellulose, toutes les observations faites ci-dessus ne sont pas prouvées expérimentalement. Les chercheurs pensent cependant, que le mécanisme impliqué prend place principalement en phase condensée, comme lorsque le phosphore est utilisé seul. Une discussion détaillée sur ce problème est donné par E.D. Weil⁶¹.

II.4. Les ignifugeants inorganiques

II.4.1. Composés et mode d'action

Des composés inorganiques sont utilisés dans le cas de l'ignifugation des méthacrylates. Ces composés sont efficaces dans la gamme des températures de décomposition des plastiques c'est-à-dire entre 150°C et 400°C^{1,33}.

A l'inverse des composés organiques, les ignifugeants inorganiques ne s'évaporent pas sous l'influence de la chaleur ; ils se décomposent en donnant des gaz ininflammables comme H_2O , CO_2 , HCl , etc... principalement par des réactions endothermiques. En phase gazeuse, ils agissent en diluant le mélange de gaz inflammables et en protégeant la surface du polymère contre une attaque de l'oxygène.

Les ignifugeants inorganiques agissent simultanément à la surface de la phase solide en refroidissant le polymère par un processus de cassure endothermique et en réduisant la formation des produits de pyrolyse. On se propose ci-dessous de décrire les principaux composés ignifugeants inorganiques et leur mode d'action :

- Sb_2O_3 ne montre pas d'action ignifugeante perceptible lorsqu'il est utilisé seul. Cependant, avec les composés halogénés, il produit un effet synergique assez marqué⁶²⁻⁶⁴. Aucune interprétation théorique satisfaisante n'a été établie jusqu'à présent. Cependant, il semble que les principales réactions prennent place en phase gazeuse et sont le résultat d'une influence de mécanismes radicalaires en chaîne.

La conséquence de ces réactions est que $SbCl_3$ est dégagé graduellement dans une gamme de température de 245 à 565°C. Les réactions sont de nature endothermiques et assurent donc un refroidissement du système. $SbCl_3$ agit alors comme un piègeur de radicaux comme le font HCl et HBr .

En phase gazeuse, $SbCl_3$ formerait de lourdes vapeurs constituant une sorte de "nuage" sur la phase condensée, stoppant l'attaque de l'oxygène et étouffant ainsi la flamme.

La phase condensée semble jouer un rôle également important. Dans certains polymères, la combinaison de composés halogénés et d'antimoine cause une tendance prononcée à la formation d'un revêtement carbonée, grâce à l'action des composés SbX_3 et SbO_x supposés avoir un effet déshydratant, déhydrohalogénant et déhydrogénant.

Parmi les effets négatifs du trioxyde d'antimoine, il faut noter une tendance à augmenter la production de fumées et également une contribution à l'effet d'incandescence rémanente.

- l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, l'oxyde de zinc ZnO , les oxydes de bores H_3BO_3 ainsi que les borates de zinc ($xZnO.yB_2O_3.zH_2O$) et les stannates de zinc, agissent tous de la même façon à savoir^{1, 33, 65} :
 - l'élimination de la chaleur au niveau de la zone de la flamme à l'aide d'une réaction hautement endothermique,
 - la dilution des gaz combustibles par le dégagement de vapeur d'eau,
 - la constitution d'une croûte ininflammable qui isole le substrat, supprime la formation de fumées et limite l'apport de carburant.

Cependant en raison de la nécessité d'utiliser des taux de charges élevées pour obtenir l'effet désiré, certains composés jouent le rôle d'une charge minérale inerte et affectent radicalement les propriétés rhéologiques et mécaniques du polymère.

- les composés du molybdène^{1,33}, qui comprennent le trioxyde de molybdène et l'octamolybdate d'ammonium, sont utilisés en combinaison avec d'autres produits ignifugeants, surtout des composés halogénés.

Le molybdène n'est actif que dans la phase solide, où il agit pour promouvoir la constitution d'un calcin et ainsi limiter l'échappement de carburants volatils vers la zone de la flamme, réduisant ainsi par la même l'émission de fumées. Tout comme en présence d'oxyde d'antimoine, des synergies ont été mises en évidence avec les oxydes de molybdène.

II.4.2. Exemples de l'utilisation de composés inorganiques dans l'ignifugation du PMMA

Produits	Pourcentage utilisé dans le PMMA	Application
Sb_2O_3	10%	Synergie avec composés halogénés ⁶⁶
$(Ph)_2SnCl_2$	20%	Résines ignifuges ⁶⁷
$Mg(OH)_2$	50 à 70%	Ignifugeant du PMMA sans halogène ⁶⁸
$Al(OH)_3$	20 à 60%	Résine composite ignifuge ⁶⁹

Tableau 9 : les composés inorganiques dans l'ignifugation du PMMA

II.5. Le phénomène d'intumescence

Mode d'action :

Les phosphates et pyrophosphates de mélamine sont un groupe de matières ignifugeantes qui reçoivent de plus en plus d'attention dans la recherche actuelle sur les systèmes sans halogènes^{1,33}.

Ces additifs sont une source de phosphore dont l'action ignifugeante a été décrite et semblent disposer d'une activité ignifugeante complémentaire en raison de la présence de mélamine et des interactions phosphore-azote.

Le dégagement de vapeur d'eau contribue également à la performance de certains de ces systèmes. Plusieurs phosphates de mélamine sont disponibles dans le commerce : ils diffèrent essentiellement à l'égard de leur teneur en phosphore (% P), de leur stabilité thermique, de leur solubilité dans l'eau et de leur distribution granulométrique. Il a été démontré que la distribution en dimensions particulières, la morphologie cristalline, les propriétés de dégagement d'eau et des petites différences de composition ont un effet important sur la performance des revêtements intumescents en phosphate de mélamine⁷⁰.

Ceci est à rapprocher du processus d'intumescence développé depuis 20 ans^{71, 72} et qui assurent une action ignifugeante par la création d'une mousse protectrice. L'effet intumescent est obtenu en utilisant les composés suivants :

- une source acide : c'est usuellement un sel d'un acide inorganique comme l'acide phosphorique. L'acide libéré (vers 150°C) initie la première série de réaction, laquelle commence avec la déshydratation de l'agent de carbonisation,
- un agent de carbonisation : c'est un composé polyhydroxylé qui se déshydrate et forme la couche carbonée à cause de l'attaque acide. Ici, on utilise fréquemment du pentaérythritol ou des résines phénoliques,
- un agent gonflant : c'est un composé tel que des chloroparaffines, de la mélanine ou de la guanidine. Sous l'effet de la température, ces molécules libèrent une quantité de gaz non combustible comme HCl, NH₃, CO₂ et assurent la formation d'une couche carbonée sur le substrat.

Au niveau des composés méthacryliques, l'intumescence n'est pas encore bien étudiée. De ce fait, les exemples de ce phénomène sont rarement rencontrés dans la littérature⁷¹.

II.6. Les inhibiteurs de fumées

Le PMMA seul ne produit pas ou presque pas de fumées. Cependant, le fait de l'additiver avec un ignifugeant peut entraîner la formation de fumées⁷³.

Le développement d'un feu entraîne la production de fumées et donc de gaz toxiques. Le niveau de développement de fumées dépend de nombreux facteurs tels que la source d'ignition, la disponibilité de l'oxygène ainsi que de la constitution et des propriétés du matériau combustible.

Mode d'action

Comme pour les ignifugeants, les inhibiteurs de fumées peuvent agir chimiquement (oxydation des suies aromatiques) en phase vapeur ou physiquement (dilution des gaz ou création d'un revêtement vitreux de type intumescent) en phase condensée.

Parmi les produits utilisés, on peut citer l'hydroxyde de magnésium et l'oxyde de zinc.

Remarque : l'addition d'inhibiteurs de fumées a une action chimique active en phase gaz et favorise les réactions d'oxydation. Ils interfèrent donc quelque peu avec l'effet ignifugeant. Ainsi les inhibiteurs de fumées peuvent agir en directions opposées de celles des ignifugeants en activant le processus de combustion.

Des cas sont rapportés où la présence d'un ignifugeant phosphoré réduit le développement de fumées, probablement par augmentation du résidu carboné. Par contre dans d'autres cas^{1,73}, l'ignifugeant phosphoré peut augmenter la fumée.

II.7. Effets de la toxicité due à la combustion des produits ignifugeants

Il n'y a pas d'exemple de documents de victimes du feu qui ont été tuées ou blessées par les vapeurs toxiques dues à des ignifugeants. La plupart des victimes succombent à cause du CO. Cependant, des études ont montré que la présence d'ignifugeants phosphorés conduit quelquefois à une augmentation ou à une diminution de la quantité de CO et de HCN⁷⁴.

CONCLUSION

Ce premier chapitre a permis d'approcher, au travers de la littérature, les divers processus intervenant lors de la dégradation de polymère en général et du PMMA en particulier ainsi que des possibilités qui peuvent être mises en jeu pour ignifuger efficacement les macromolécules. Les processus de dégradation sont complexes mais les moyens d'analyses actuelles permettent une meilleure compréhension des mécanismes d'action mis en jeu.

De ce fait, il existe aujourd'hui un panel de méthodes qui permettent d'ignifuger les matériaux polymériques. Dans le cas du PMMA, une action retardatrice de flamme peut être menée notamment par l'incorporation de phosphore au sein de la matrice.

Cette approche bibliographique montre ainsi l'intérêt d'utiliser des monomères méthacryliques phosphorés, lesquels par homopolymérisation ou copolymérisation avec le MAM, devraient apporter un effet ignifugeant non négligeable.

Ainsi, dans le second chapitre, nous allons développer la synthèse de divers composés méthacryliques phosphorés.

STRATEGIE DE SYNTHÈSE

Avant de développer les différentes méthodes de synthèse de nos composés, nous exposons les voies utilisées afin de les préparer au travers des sept schémas synthétiques suivants.

Les schémas proposés sont les suivants :

Schéma I ⇒ Synthèse de méthacrylates phosphatés

Schéma II ⇒ Synthèse de méthacrylates phosphatés

Schéma III ⇒ Synthèse de méthacrylates phosphatés halogénés

Schéma IV ⇒ Préparation de méthacrylates phosphonés possédant un motif ester

Schéma V ⇒ Synthèse d' α , β , γ méthacrylates phosphonés

Schéma VI ⇒ Préparation d'aminométhacrylates phosphonés

Schéma VII ⇒ Synthèse de méthacrylates bisphosphonés

Synthèse de méthacrylates phosphatés

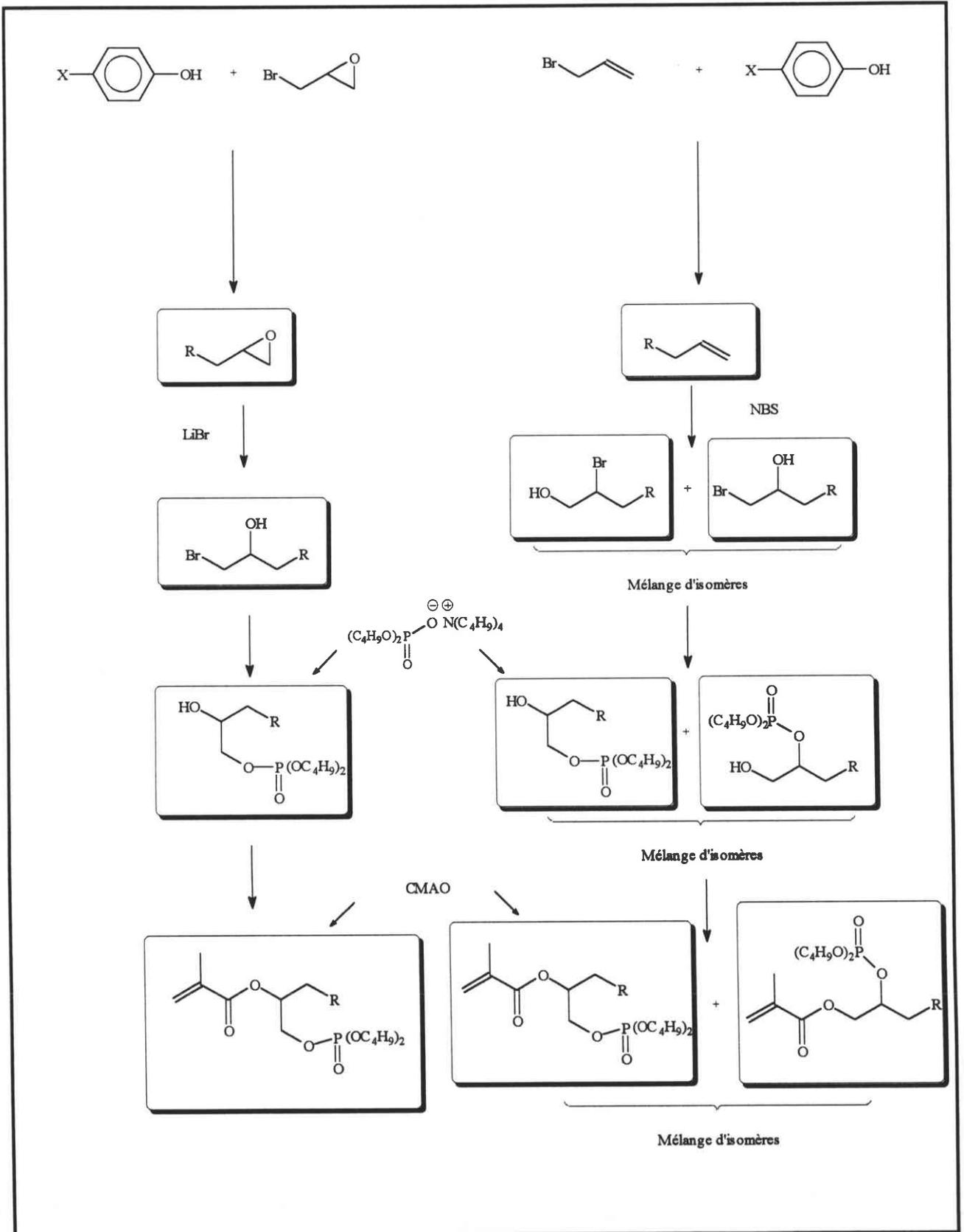


Schéma I

Synthèse de méthacrylates phosphatés

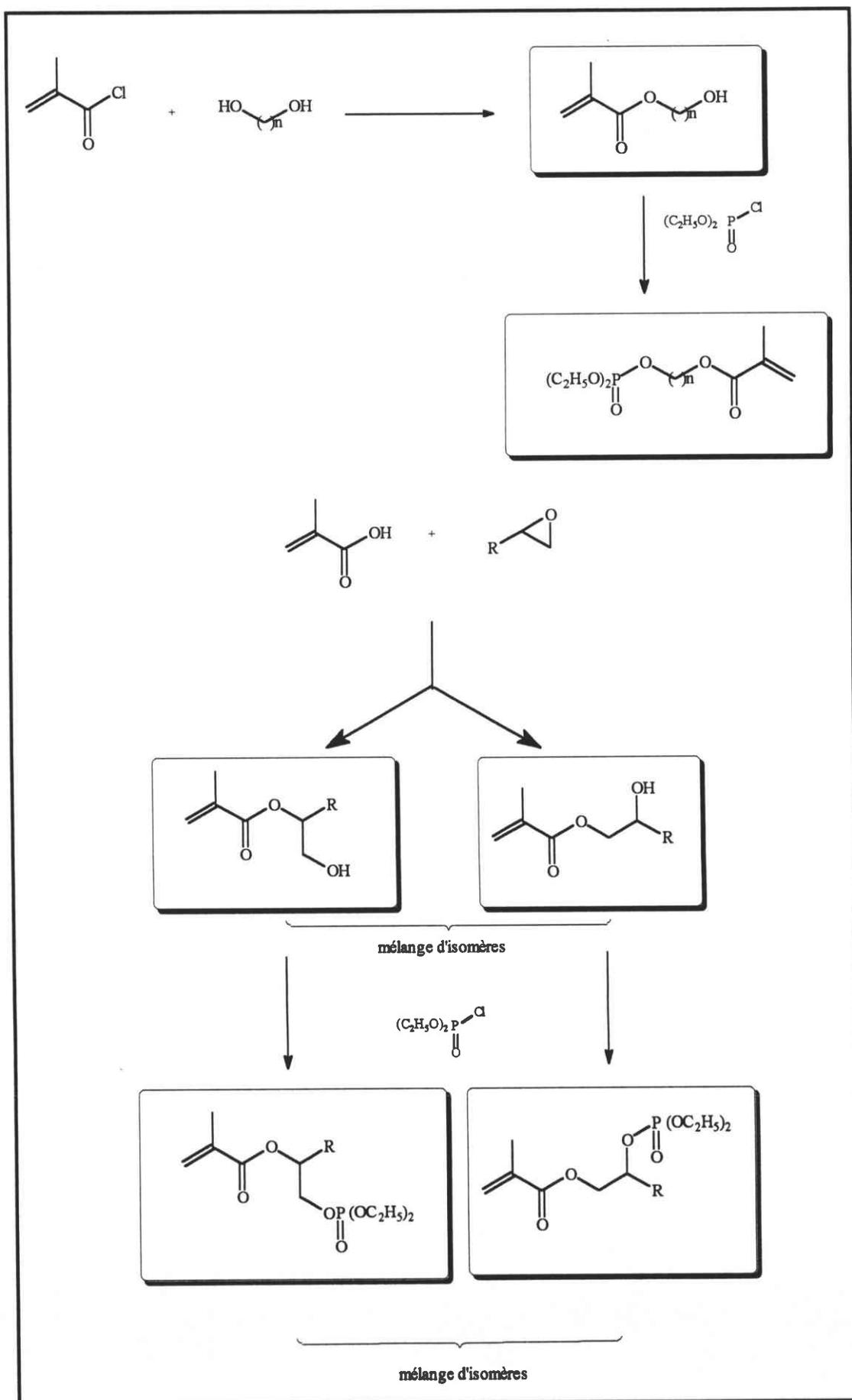


Schéma II

Synthèse de méthacrylates phosphatés halogénés

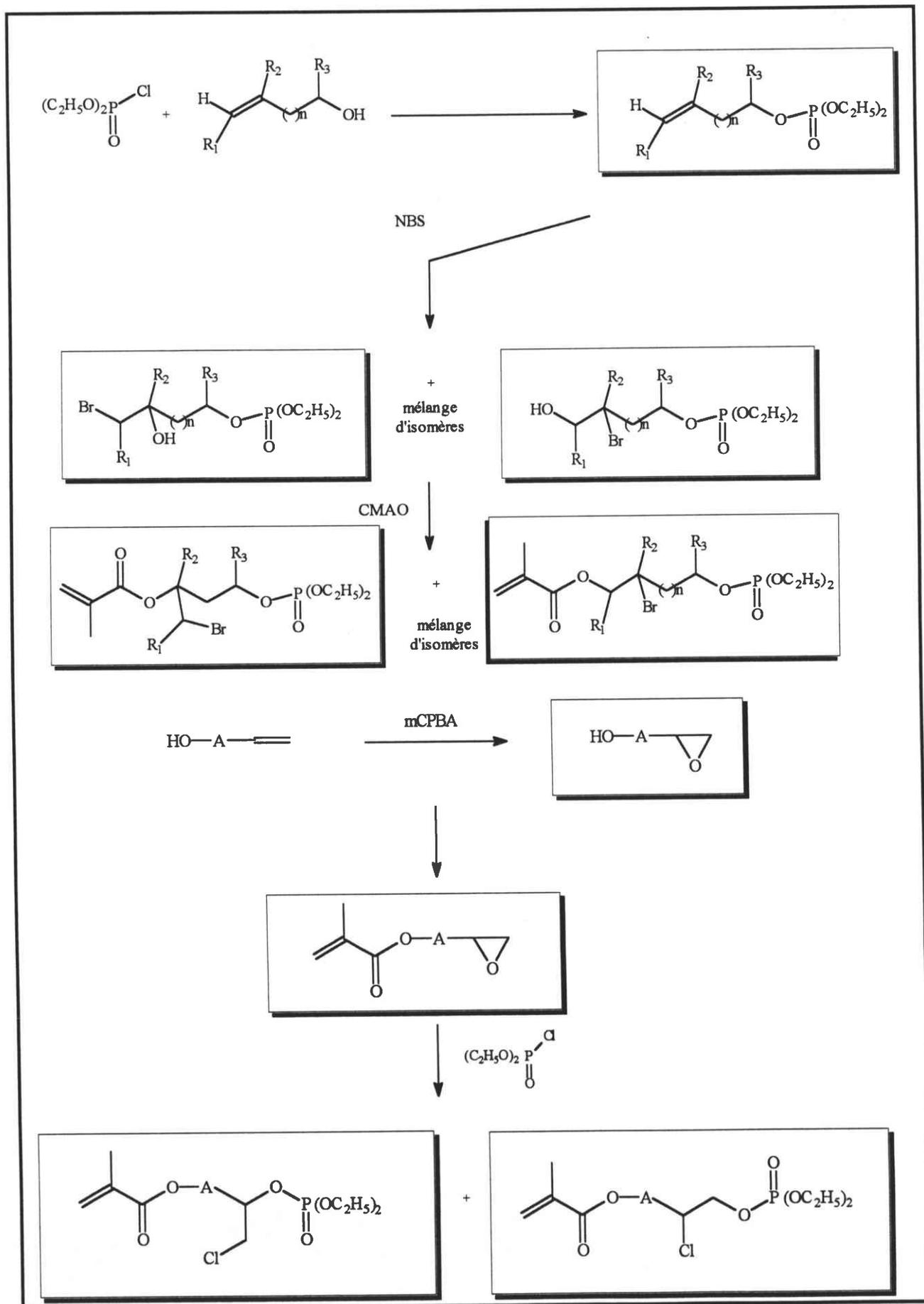


Schéma III

Préparation de méthacrylates phosphonés possédant un motif ester

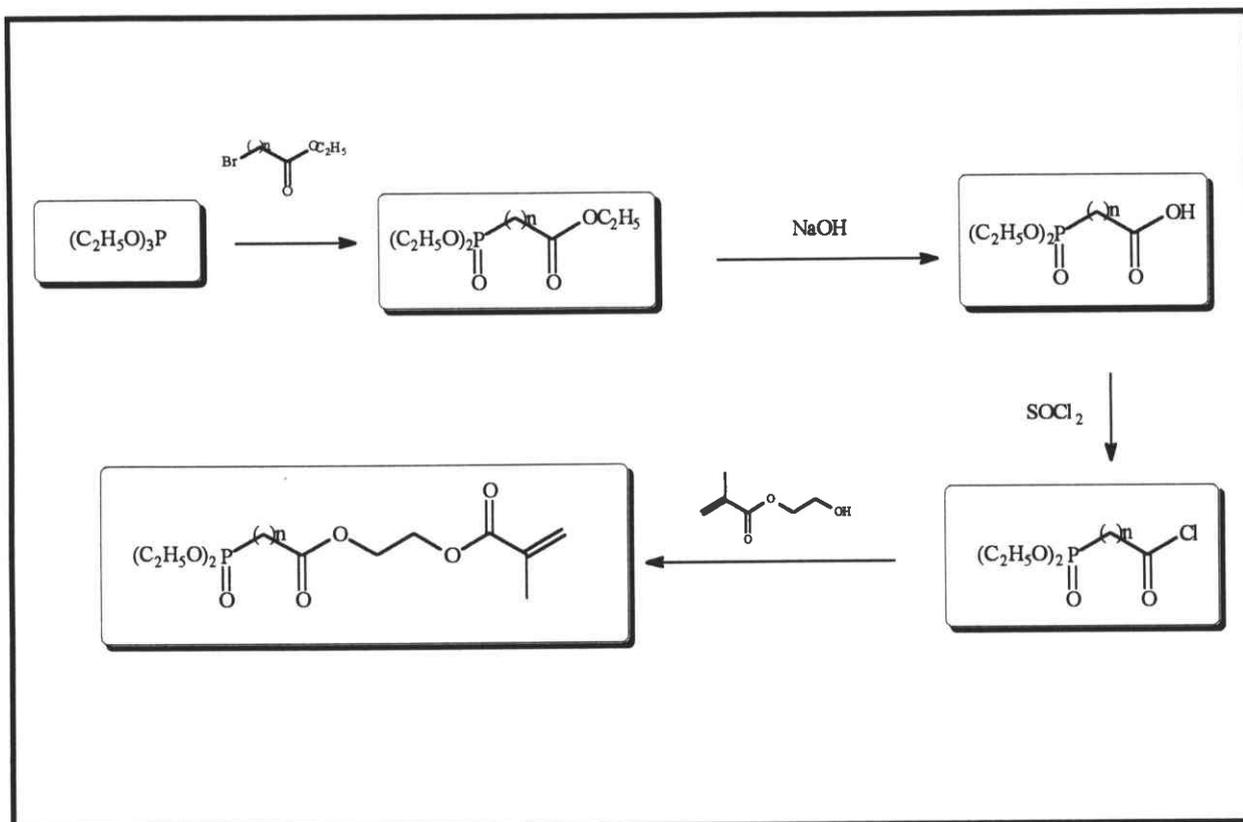


Schéma IV

Synthèse d' α , β , γ méthacrylates phosphonés

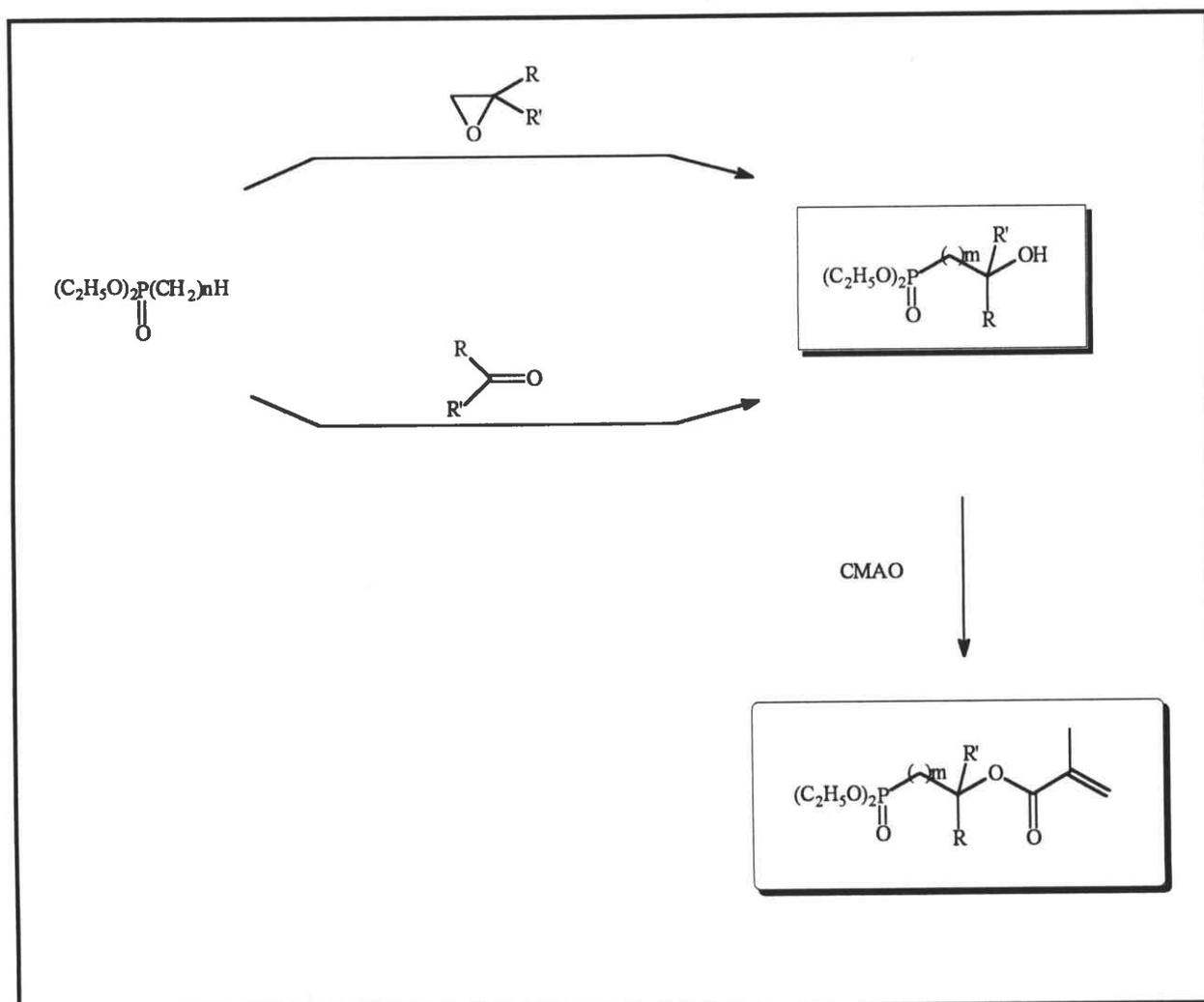


Schéma V

Préparation d'aminométhacrylates phosphonés

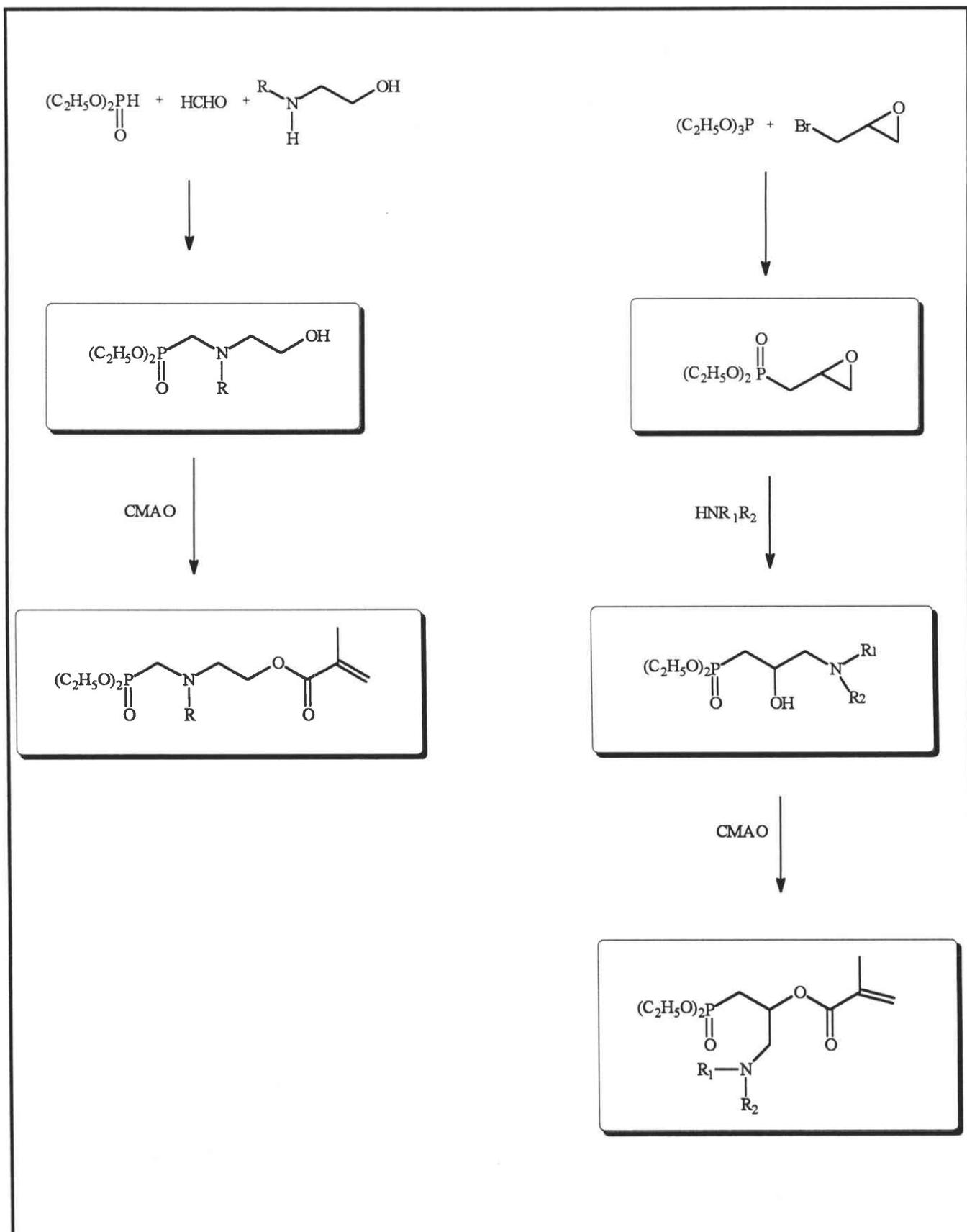


Schéma VI

Synthèse de méthacrylates bisphosphonés

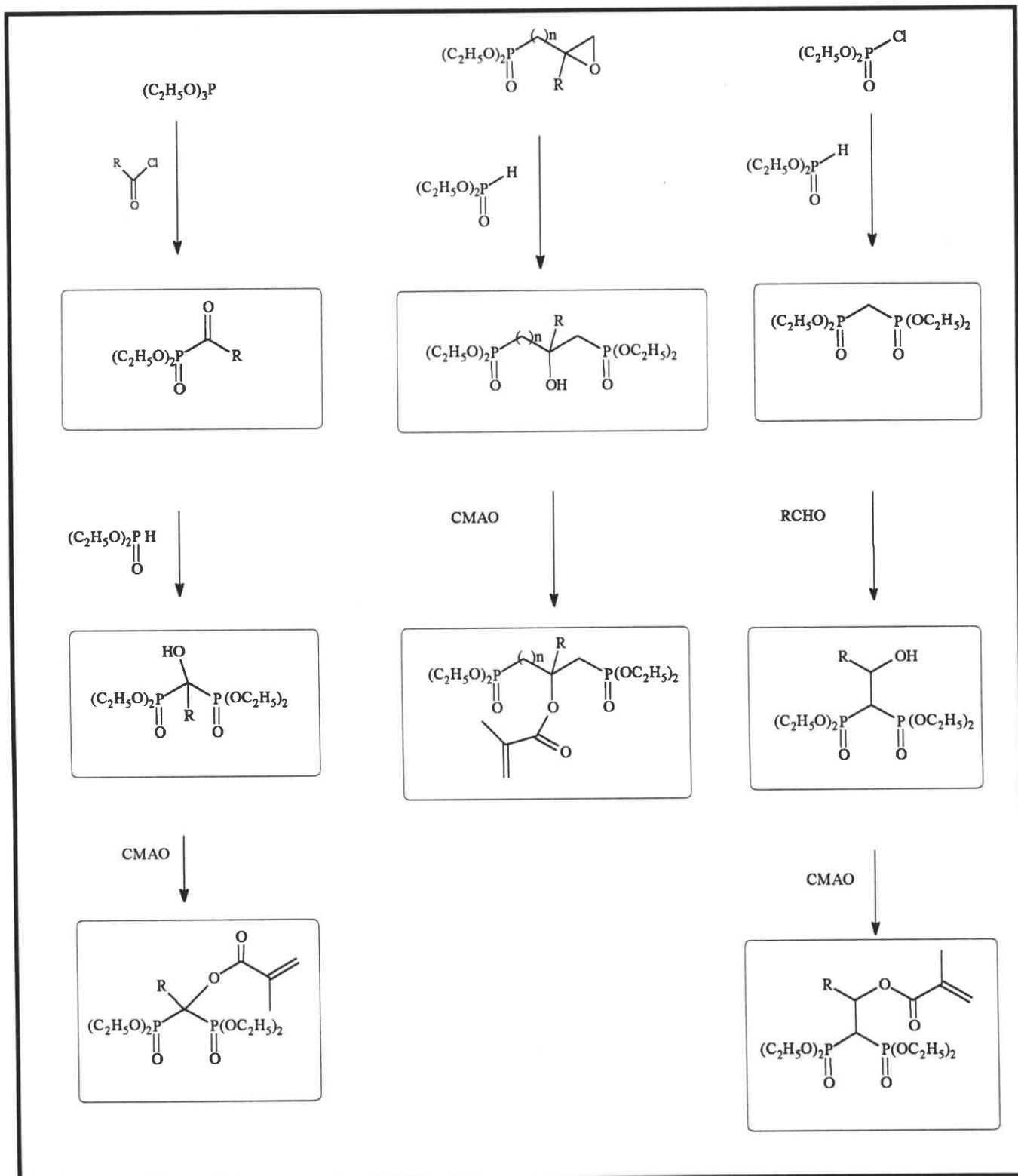


Schéma VII

PARTIE II

SYNTHESE DE MONOMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES

A. PREPARATION DES PRODUITS DE BASE

Comme nous le montrent les schémas réactionnels pages 46-53, la synthèse des méthacrylates phosphorés fait appel à plusieurs étapes de synthèse utilisant différents intermédiaires. Ces intermédiaires sont décrits dans ce chapitre.

I. Synthèse de produits non phosphorés et non méthacrylés

I.1. Synthèse d'époxydes hydroxylés

La synthèse d'époxyde a été très largement étudiée⁷⁵⁻⁷⁸. Le traitement d'alcools insaturés par le mCPBA dans le chloroforme à température ambiante pendant 5 heures a permis l'obtention d'alcools époxydés avec de bons rendements⁷⁹. Les produits n'ont pas été purifiés, ceux-ci étant obtenus avec une pureté acceptable. Ils ont donc été utilisés tels quels pour la suite de la synthèse.

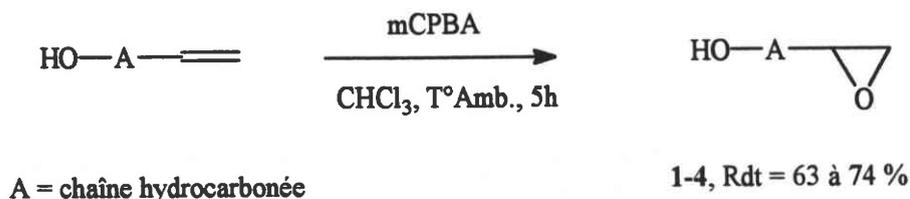
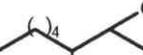


Schéma 18

Produit	Structure	Rdt(%) ^(a) en produit	Produit	Structure	Rdt(%) ^(a) en produit
1		Produit commercial	3		63
2		74	4		65

(a) : Rendements bruts

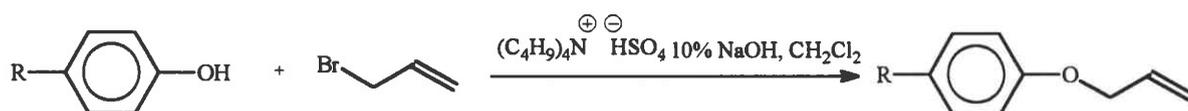
Tableau 10 : Obtention d'hydroxyépoxydes

I.2. Synthèse de bromohydrines

I.2.1. Préparation d'un mélange d'isomères

I.2.1.1. Synthèse d'éthers allyliques

Ces produits ont été synthétisés par une réaction de catalyse par transfert de phase (CTP)⁸⁰.



5-6, Rdt = 64 à 92 %

Schéma 19

Produit	R	Rdt (%) ^(a)	Produit	R	Rdt (%) ^(a)
5	H	92	6	Br	64

(a) : Rendements calculés après purification par distillation sous pression réduite

Tableau 11 : Synthèse d'éthers allyliques

I.2.1.2. Réaction des éthers allyliques avec le NBS

Une étude bibliographique a montré que différentes méthodes sont utilisées afin d'obtenir des bromoalcools en partant d'une insaturation. Mais toutes sont basées sur le même

schéma mécanistique à savoir la production de HOBr (acide hypobromeux), espèce réagissante, s'additionnant sur l'alcène :

- ainsi R.E. Buckles et *coll.* utilisent le dibrome en présence d'eau⁸¹,
- S. Winstein et *coll.* font leur réaction de bromhydratation en présence de N-bromoacétamide et de méthanol⁸²,
- D.R. Dalton et *coll.* préfèrent utiliser la N-bromosuccinimide en présence de DMSO⁸³.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à une méthode plus ancienne mais tout aussi efficace, à savoir celle de C.O. Guss qui utilise le N-bromosuccinimide (NBS)⁸⁴. Le NBS réagit sur les alcènes précédemment synthétisés afin d'obtenir les bromohydrines correspondantes. Celles-ci se présentent sous la forme de leurs deux régioisomères.

La réaction utilisée est la suivante :

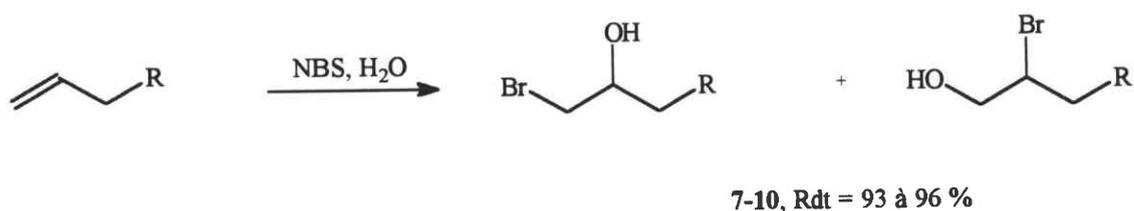


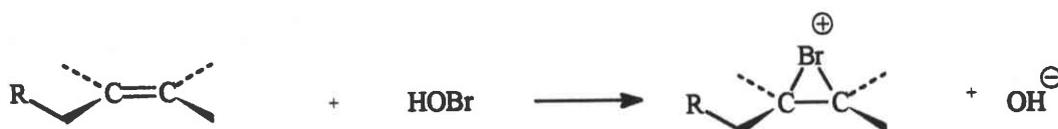
Schéma 20

La réaction se déroule en trois étapes⁸⁵ :

- **Etape 1** : Production de l'acide hypobromeux



- **Etape 2** : Réaction avec l'alcène



- **Etape 3** : Attaque nucléophile de l'eau, possible sur les deux atomes de carbone, conduisant aux deux isomères.

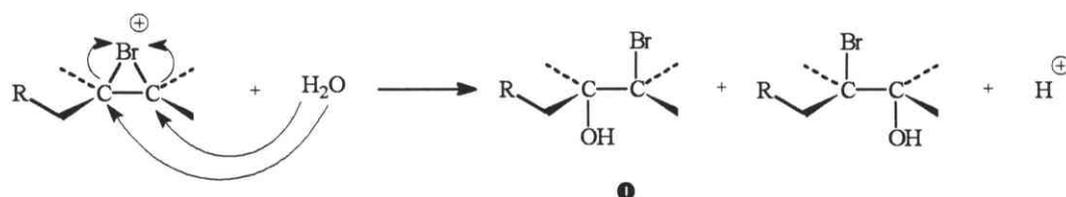


Schéma 21

Produit	R	Rdt (%) ^(a) du mélange	Produit	R	Rdt (%) ^(a) du mélange
7	Propyle	95	9	-p-O-C ₄ H ₆ -Br	93
8	Pentyle	96	10	-p-O-C ₆ H ₅	94

(a) : Rendements bruts

Tableau 12 : Synthèse de bromohydrines (sous la formes de leurs deux régioisomères)

Remarque : les alcènes utilisés pour préparer les produits 7 et 8 sont des alcènes commerciaux.

Les produits obtenus sont assez purs pour être utilisés tels quels dans la suite de la synthèse. Le pourcentage en régioisomères sera indiqué lors de l'incorporation de la fonction phosphate sur ces bromohydrines grâce à la RMN ³¹P (voir III.1.2.2.a. et III.1.2.2.b). Il semble cependant, d'après la littérature, que l'isomère majoritaire soit le produit ❶.

I.2.2. Préparation de l'isomère ❶

Dans le paragraphe précédent, nous avons obtenu les produits sous la forme d'un mélange de régioisomères. Nous avons voulu synthétiser spécifiquement l'un des régioisomères correspondants à chacun de ces mélanges afin de déterminer, ultérieurement, l'influence de la stéréochimie sur le comportement au feu des molécules.

I.2.2.1. Synthèse d'époxyphénolates

Cette réaction fait appel à la chimie de catalyse par transfert de phase et utilise l'épibromohydrine⁸⁰. Les produits obtenus ont été purifiés par distillation sous pression réduite et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

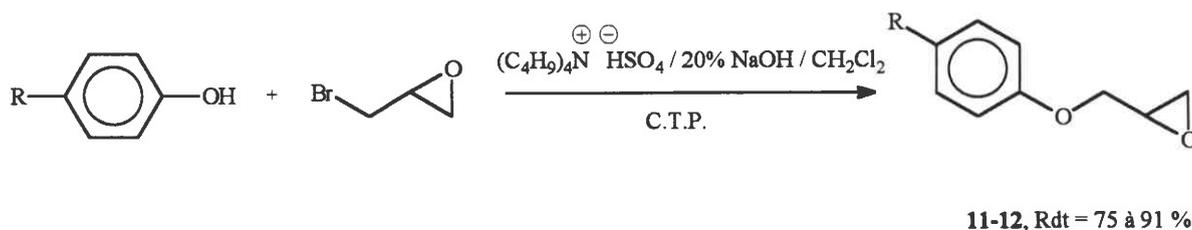


Schéma 22

Produit	R	Rdt(%) ^(a)	Produit	R	Rdt(%) ^(a)
11	H	91	12	Br	75

(a): Rendement obtenu après purification sous pression réduite

Tableau 13 : Synthèse de phénoxyépoxydes allyliques

Nous aurions pu partir des alcènes précédemment obtenus pour synthétiser les époxydes correspondants. Mais nous avons voulu limiter le nombre d'étapes pour y arriver et obtenir ainsi un meilleur rendement. C'est pourquoi nous sommes partis de l'épibromohydrine.

I.2.2.2. Réaction des époxydes avec LiBr

L'intérêt est ici d'ouvrir l'époxyde par une réaction régiospécifique afin d'obtenir un seul régioisomère. Le bromure de lithium (LiBr) en présence d'acide acétique dans le tétrahydrofurane permet d'obtenir des bromohydrines vicinales avec de très bons rendements⁸⁶.

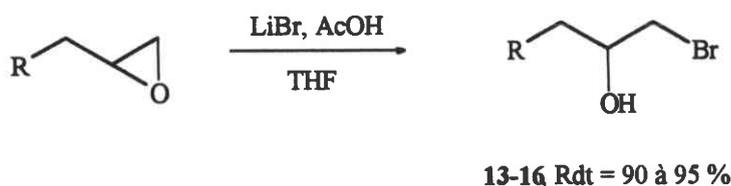


Schéma 23

Cette ouverture régiospécifique fixe l'atome de brome sur le carbone le moins substitué (produit de type Markovnikov).

Les diverses bromohydrines obtenues ayant une bonne pureté, nous n'avons pas jugé utile de les purifier pour la suite de la synthèse et les avons utilisées comme telles.

Produit	R	Rdt(%) ^(a)	Produit	R	Rdt(%) ^(a)
13	Propyle	90	15	-p-O-Ph-Br	91
14	Pentyle	92	16	-p-O-Ph	95

(a): Rendements bruts

Tableau 14 : Synthèse de bromohydrines

Remarque : les époxydes utilisés pour préparer les produits 13 et 14 sont des époxydes commerciaux

II. Synthèse de méthacrylates

La chimie des acryliques est bien connue au L.C.O. puisque de nombreux travaux y ont été consacrés⁸⁷⁻⁹². Nous les avons exploités au mieux afin de nous permettre d'introduire cette fonction nécessaire à l'obtention ultérieure des polymères.

Deux méthodes permettant d'accéder au motif méthacrylique ont été privilégiées dans ce paragraphe :

- la condensation du chlorure de méthacryloyle sur un alcool,
- la réaction catalysée de l'acide méthacrylique sur un époxyde.

II.1. Réaction avec le chlorure de méthacryloyle

Les monomères méthacryliques peuvent être préparés à partir d'alcools par réaction de condensation avec le chlorure de méthacryloyle ❶ en présence d'une amine tertiaire (très fréquemment la triéthylamine) selon le schéma^{87, 93} :

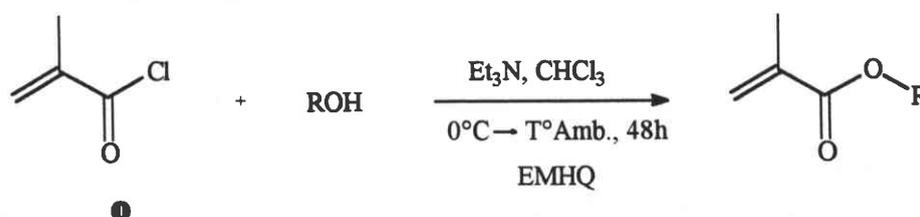


Schéma 24

Il faut distinguer deux sites réactifs dans la fonction acrylique :

- la double liaison, partie responsable de la polymérisation, mais aussi très réactive en présence de nombreux nucléophiles dans des réactions de type Michaël, ainsi que vis à vis de certains hydrures et agents d'hydrogénation,
- la fonction ester qui peut subir dans certaines conditions opératoires une saponification. De même, la fonction carbonyle réagit avec certains réducteurs.

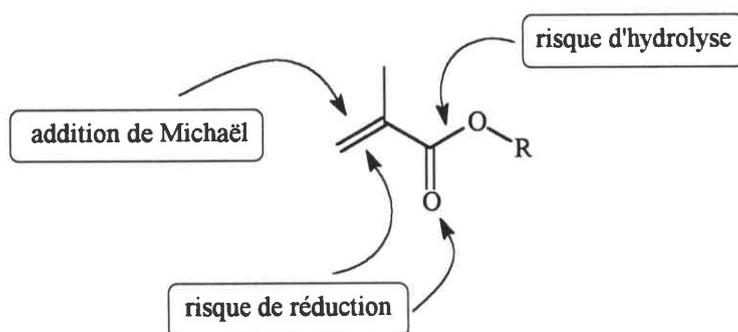


Schéma 25

Rappelons que les monomères ainsi obtenus sont facilement polymérisables. C'est pourquoi la présence d'un inhibiteur de polymérisation tel que l'éther monométhyle de l'hydroquinone (EMHQ) ou le butylhydroxytoluène (BHT) est indispensable.

Selon cette réaction d'estérification, plusieurs séries de composés ont été obtenues.

II.1.1. Réaction avec des hydroxyépoxydes

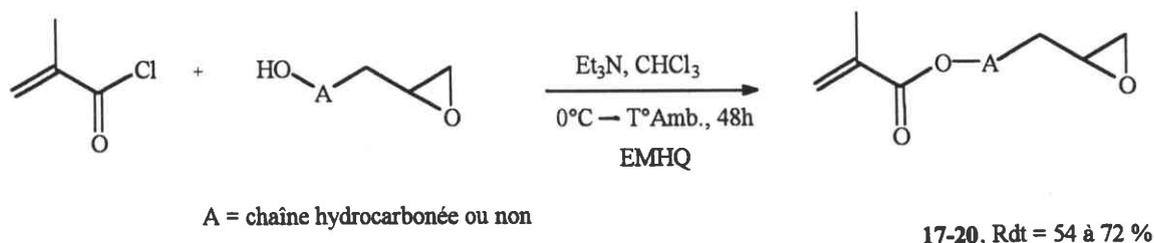
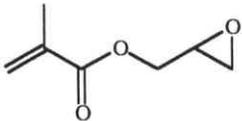
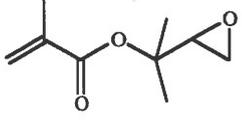
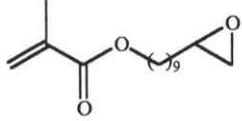
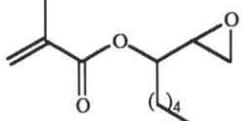


Schéma 26

Les précurseurs de ces différents esters ont été synthétisés au paragraphe I.1. Les produits ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice et ont été obtenus avec de bons rendements.

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)
17		72	19		62
18		54	20		57

(a) : Rendements calculés après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 15 : Synthèse d'esters méthacryliques époxydés

II.1.2. Réaction avec des diols

La réaction est identique à celle vue au paragraphe II.1. L'alcool est remplacé par un diol, présent en large excès (3 équivalents par rapport au chlorure d'acide). Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice et les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

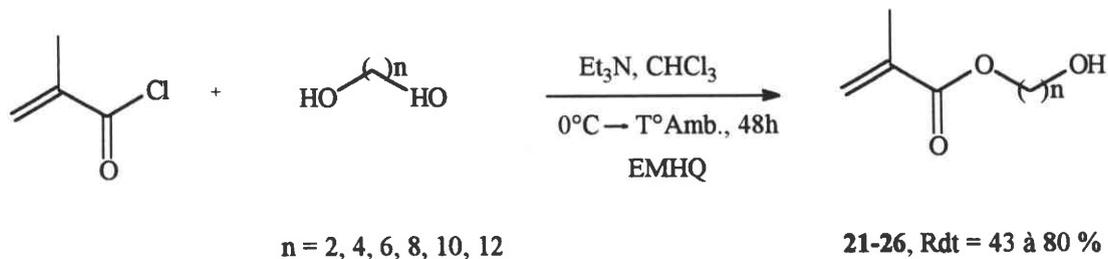


Schéma 27

Produit	n	Rdt (%) ^(a)	Produit	n	Rdt (%) ^(a)
21	2	80	24	8	66
22	4	75	25	10	52
23	6	74	26	12	43

(a) : Rendements obtenus après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 16 : Synthèse de méthacrylates d'alcanol

Il est à noter qu'à partir de $n = 8$, le diol se solubilise de plus en plus mal dans le chloroforme, d'où une chute du rendement global de la réaction. D'autres solvants ont été testés sans plus de succès (éther, DMSO,...). Une solution consiste à réaliser la réaction à chaud afin d'aider à la solubilisation : cependant, le risque de polymérisation augmente.

II.2. Réaction avec l'acide méthacrylique

Cette synthèse consiste à faire réagir des époxydes en présence d'acide méthacrylique, à l'aide d'un catalyseur.

II.2.1. Introduction - Généralités

La réactivité des époxydes a été largement étudiée, que ce soit vis à vis des amines, des alcools, des acides ou bien encore des anhydrides. L'essentiel des travaux concernant la réaction entre les acides carboxyliques et les époxydes ont porté sur les éthers glycidiques⁹⁴ de la forme

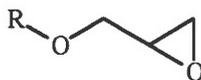


Schéma 28

La réaction est réalisée en général en présence de catalyseurs basiques à des températures se situant entre 80°C et 130°C.

Avec l'acide méthacrylique, il est impératif d'utiliser des catalyseurs permettant d'abaisser la température de la réaction et de diminuer le temps de réaction afin d'éviter la polymérisation.

Les catalyseurs utilisés dans la réaction acides carboxyliques - époxydes peuvent être de types basiques tels que la potasse⁹⁵, les amines secondaires ou tertiaires⁹⁶, les sels d'ammonium quaternaires⁹⁷, la pyridine⁹⁸, la triphénylphosphine⁹⁹ ou le sel de potassium de l'acide¹⁰⁰, mais les catalyseurs peuvent être également des systèmes plus compliqués tels que des chélates métalliques comme le CrDiPS (le chélate du 3,5-diisopropylsalicylate de chrome (III)). En effet, N. Uri¹⁰¹ a utilisé ce complexe pour ouvrir des éthers glycidiques par de l'acide hexanoïque dans le toluène.

La plupart des mécanismes exposés dans la littérature concernent une catalyse par les amines tertiaires. Les résultats cinétiques obtenus ont permis de proposer un schéma réactionnel comportant deux mécanismes : l'un faisant intervenir un complexe cyclique **A**, l'autre une espèce zwitterionique **Z**¹⁰⁰.

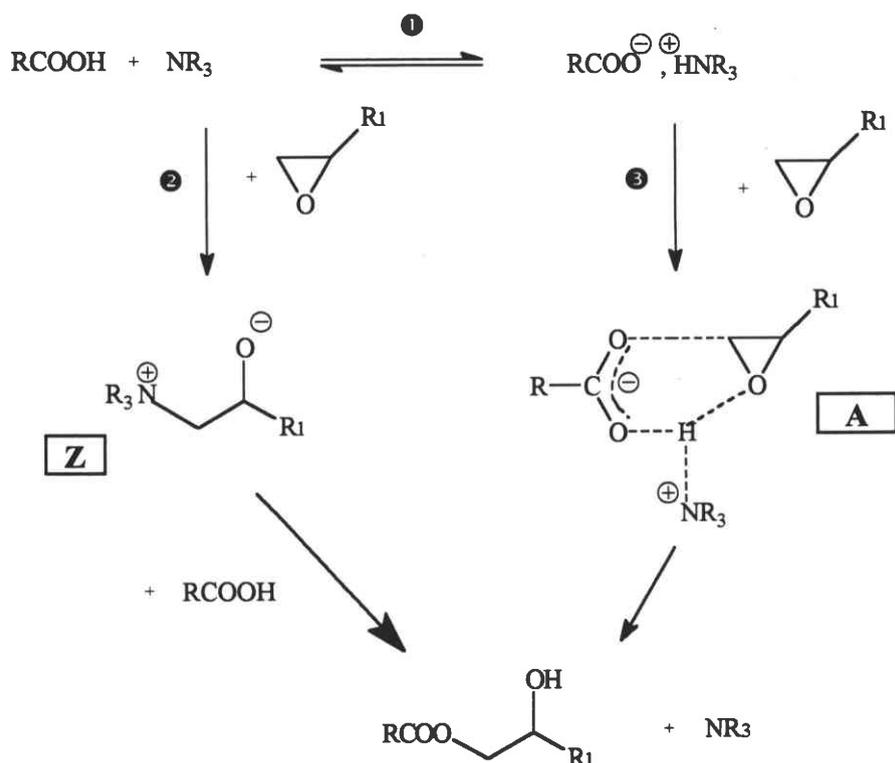


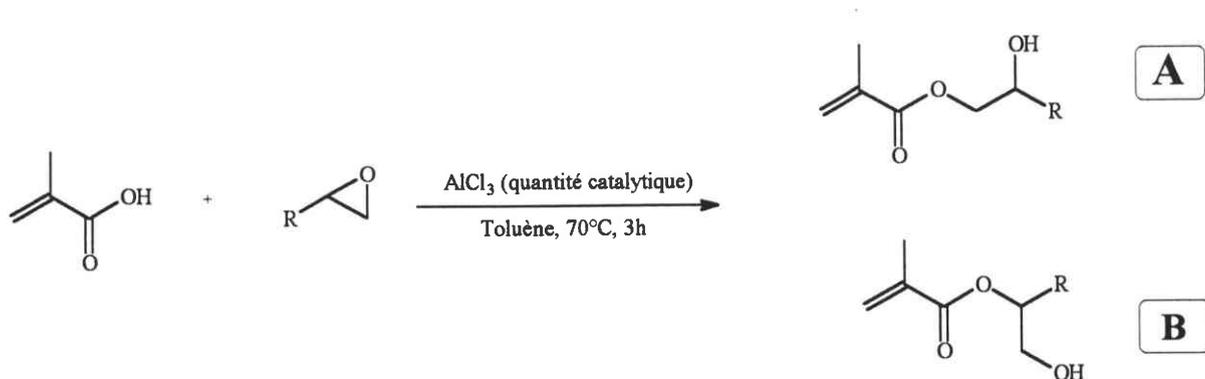
Schéma 29

L'ensemble du mécanisme est gouverné par l'équilibre ① de type acide-base. La réaction ② est considérée comme une réaction parasite, limitée dans le cas de réactions effectuées dans des solvants de constante diélectrique peu élevée, mais qui devient importante dans le cas de réactions dans un solvant de constante diélectrique plus forte.

La bibliographie montre la nécessité d'utiliser un catalyseur pour activer la réaction. De ce fait, nous avons commencé notre étude en utilisant un catalyseur différent de ceux listés ci-dessus : le chlorure d'aluminium.

II.2.2. Utilisation du chlorure d'aluminium (AlCl₃)

AlCl₃ a été utilisé dans le cadre de l'ouverture des époxydes par l'acide méthacrylique. Différents essais ont permis de montrer qu'AlCl₃ agit en quantité catalytique (0,1 équivalent).



27-29, Rdt = 65 à 74 %

Schéma 30

La réaction, bien que pratique à mettre en œuvre et donnant de très bons résultats, pose cependant un problème. En effet, le chlorure d'aluminium peut être un agent initiateur de polymérisation (il est notamment utilisé lors de la polymérisation anionique des acryliques). De ce fait, il est arrivé que l'ester obtenu polymérise. Nous avons alors travaillé avec un excès d'acide méthacrylique (1,5 équivalents), en évitant de chauffer à température trop élevée (70°C).

Les analyses RMN ont permis de déterminer le pourcentage en chacun des isomères **A** et **B**. Le produit majoritaire obtenu **A** résulte toujours de l'attaque de l'acide méthacrylique sur le carbone le moins encombré. L'ouverture serait donc principalement à une attaque nucléophile catalysée par l'acide de Lewis selon un processus d'assistance électronique conduisant à l'alcool secondaire majoritairement. La réaction s'effectue donc vraisemblablement selon un processus S_N2 avec attaque sur le carbone le moins substitué ❶.

Cependant, les analyses montrent également que l'on a un pourcentage correspondant à l'ouverture inverse, de l'ordre de 15 à 30%. Dans ce cas, l'attaque se produit sur le carbone le plus substitué ❷ via probablement un mécanisme de type S_N1 : l'alcool primaire est alors obtenu. Il semble que l'obtention de ce produit secondaire **B** soit influencée par le type de radical porté par l'époxyde. Le fait d'augmenter la longueur de la chaîne alkyle revient à faire varier les effets inductifs et stériques, ce qui conduit à un pourcentage en produit ❷ plus important⁸⁵.

Le mécanisme ci-dessous présente les deux types d'ouverture rencontrés.

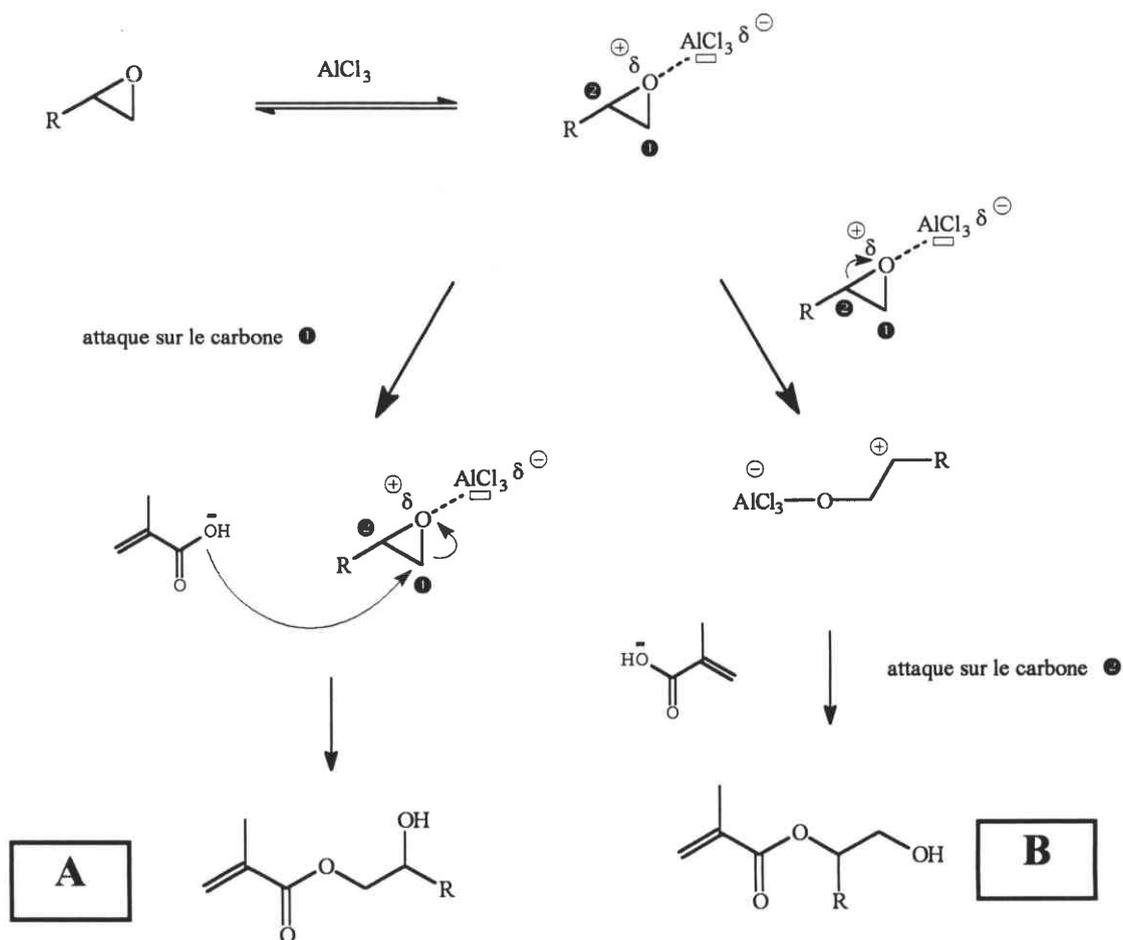


Schéma 31

Les produits ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Dans la suite, seul le mélange des deux produits sera à prendre en considération.

Produit	R	% A dans le mélange	Rdt (%) ^(a) du mélange
27	Ethyle	85	74
28	Butyle	75	68
29	Hexyle	60	65

(a) : Rendements calculés après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 17 : Synthèse d'hydroxyméthacrylates par ouverture d'époxydes avec AlCl_3

III. Synthèse de composés phosphorés

III.1. Synthèse de phosphates

III.1.1. Synthèse de chlorophosphates de dialkyle

Les voies d'accès aux chlorophosphates de dialkyle sont nombreuses et bien décrites dans la littérature¹⁰²⁻¹⁰³. La méthode utilisée ici procède en deux étapes : un phosphite de dialkyle est obtenu dans un premier temps, puis ce dernier est chloré pour donner les chlorophosphates souhaités.

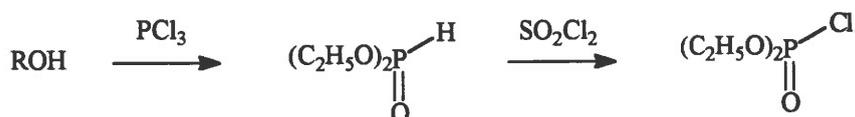
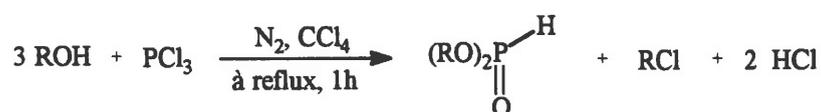


Schéma 32

III.1.1.1. Synthèse de phosphites de dialkyle

Ces produits sont synthétisés par réactions de 3 moles d'alcool avec 1 mole de trichlorure de phosphore sous azote dans le tétrachlorure de carbone, à reflux¹⁰⁴.



30-31, Rdt = 93 à 95 %

Schéma 33

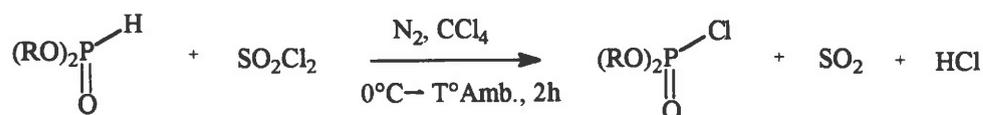
Produit	R	Rdt (%) ^(a)	Produit	R	Rdt (%) ^(a)
30	Ethyle	95	31	Butyle	93

(a) : Rendements calculés après purification par distillation sous pression réduite

Tableau 18 : Synthèse de phosphite de diéthyle

III.1.1.2. Obtention de chlorophosphates de dialkyle

Ces composés sont obtenus par chloration des phosphites de dialkyle précédemment obtenues, par réaction avec le chlorure de sulfuryle¹⁰⁵.



32-33, Rdt = 91 à 94 %

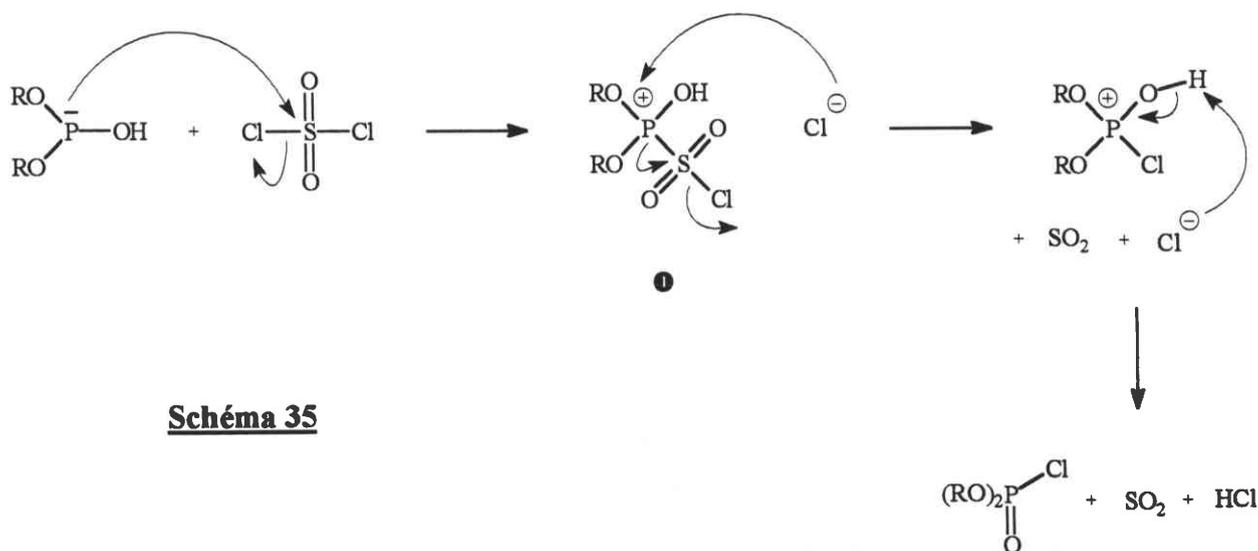
Schéma 34

Produit	R	Rdt (%) ^(a)	Produit	R	Rdt (%) ^(a)
32	Ethyle	94	33	Butyle	91

(a) : Rendements obtenus après purification par distillation sous pression réduite

Tableau 19 : Synthèse de chlorophosphates de dialkyle

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, un ester inorganique **1** est tout d'abord formé. En effet le composé phosphoré pentavalent est en équilibre avec sa forme trivalente et c'est cette dernière qui réagit sur le chlorure de sulfuryle. L'anion chlorure, créé lors de ce processus, attaque ensuite le produit formé par une réaction nucléophile.



Remarque : le chlorophosphate de diéthyle a été synthétisé chaque fois que cela s'avérait nécessaire. En effet, les chlorophosphates sont des produits très hygroscopiques qui peuvent donner des acides phosphoriques, en s'hydrolysant :



Schéma 36

Ces acides phosphoriques peuvent alors réagir sur les chlorophosphates pour donner des produits secondaires : les pyrophosphates.



Schéma 37

Les phosphates et les pyrophosphates sont facilement identifiés grâce aux spectres de RMN ^{31}P ¹⁰⁴. Les déplacements chimiques très différents sont reportés dans le tableau 20.

Type de produit phosphoré	Déplacement chimique en $\delta^{31}\text{P}$
Chlorophosphate de diéthyle	3,67 ppm
Phosphate de diéthyle	- 1 ppm
Pyrophosphate de diéthyle	- 13,48 ppm

Tableau 20 : Types de produits phosphorés rencontrés et déplacements chimiques correspondants

Remarque 1 : Il est donc important de souligner l'utilité de la RMN ^{31}P qui ne laisse subsister aucun doute sur la pureté d'un produit phosphoré vis à vis d'autres produits phosphorés.

Remarque 2 : d'autres méthodes permettent l'accès aux chlorophosphates en particulier l'addition d'un alcool avec l'oxychlorure de phosphore ($\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$). Cependant, cette réaction ne nous permet pas d'obtenir les produits attendus car elle est très peu sélective¹⁰⁶.

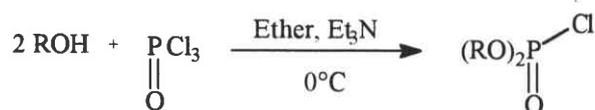
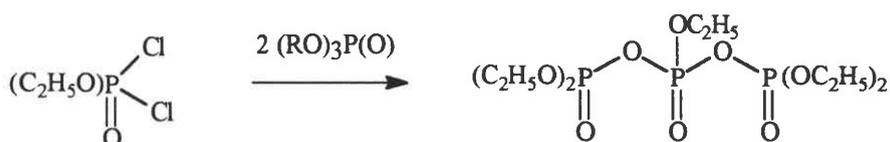


Schéma 38

En effet, la RMN ^{31}P de ce produit met en évidence la présence du chlorophosphate attendu (30%) mais aussi du phosphate (30%) et du pyrophosphate (30%) correspondant. Il semble également que le dichlorophosphate d'éthyle intermédiaire conduise à d'autres produits secondaires par couplage avec le phosphate de trialkyle et notamment à des bispyrophosphates de diéthyle dont le déplacement chimique en RMN ^{31}P serait de - 25 ppm.



RMN ^{31}P = - 25 ppm

Schéma 39

III.1.2. Réaction du dibutylphosphate de tétrabutylammonium

Pour mener à bien certaines de nos synthèses, nous avons été amenés à préparer des sels d'ammoniums de l'acide phosphorique de dialkyle $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$. Nous nous sommes servis des travaux de A. Zwierzak et *coll.*, qui ont travaillé sur ce type de produits, en utilisant le radical t. Butyle. Pour notre part, le sel de phosphate possédant le radical éthyle n'a pu être obtenu. Ceci semble dû à une hydrophilie trop importante pour être extrait de la phase aqueuse. Par contre, les phosphates d'ammonium possédant le radical butyle ont été obtenus.

III.1.2.1. Généralités

Au contraire de leurs homologues dithiophosphoriques¹⁰⁷ et phosphorothioiques¹⁰⁸, les sels de potassium et de sodium des acides O,O' dialkylphosphoriques sont connus pour être de très mauvais nucléophiles.

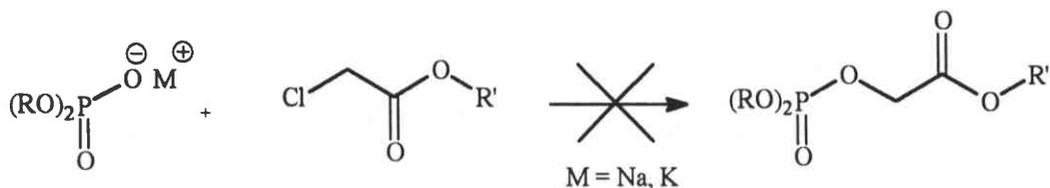


Schéma 40

Cependant certains auteurs, et notamment l'équipe de A. Zwierzak¹⁰⁹, ont cherché à augmenter la nucléophilie des sels de phosphates, pour permettre ainsi la réaction de ces sels avec des halogénures. Ainsi, ils remplacent le sel de potassium par un sel d'ammonium beaucoup plus réactif :

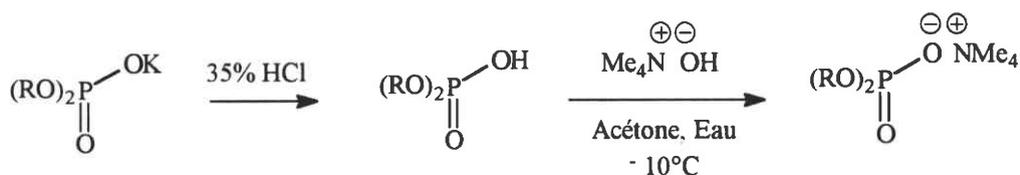


Schéma 41

La préparation du tétraméthylammoniumphosphate de dialkyle est rapidement réalisée par neutralisation de l'hydroxyde de tétraméthylammonium avec le phosphate de dialkyle dans une solution d'eau et d'acétone.

Le phosphate attendu est alors obtenu par réaction de ce sel d'ammonium avec un halogénure d'alkyle dans le diméthoxyéthane (DME).

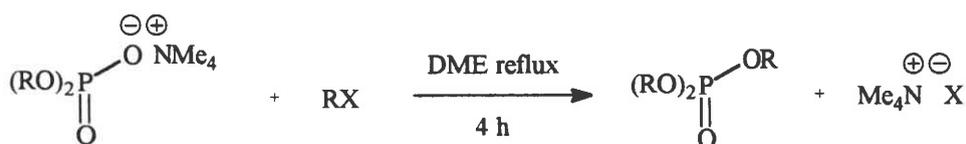


Schéma 42

Par contre, cette méthode n'est pas toujours idéale pour les raisons suivantes :

- la synthèse du phosphate d'ammonium est une méthode laborieuse et relativement chère,
- le sel d'ammonium est un produit très hygroscopique,
- les halogénures secondaires semblent bien moins réactifs et ne peuvent pas être phosphorylés avec de bons rendements.

Ainsi d'autres travaux, toujours menés par la même équipe, ont permis de montrer l'utilité de passer par un autre sel d'ammonium, à savoir un sel de tétrabutylammoniumphosphate de dialkyle selon la réaction décrite ci-dessous¹¹⁰ :

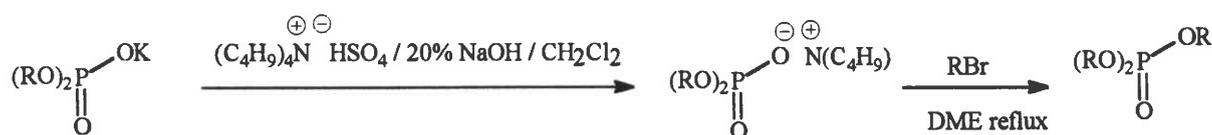
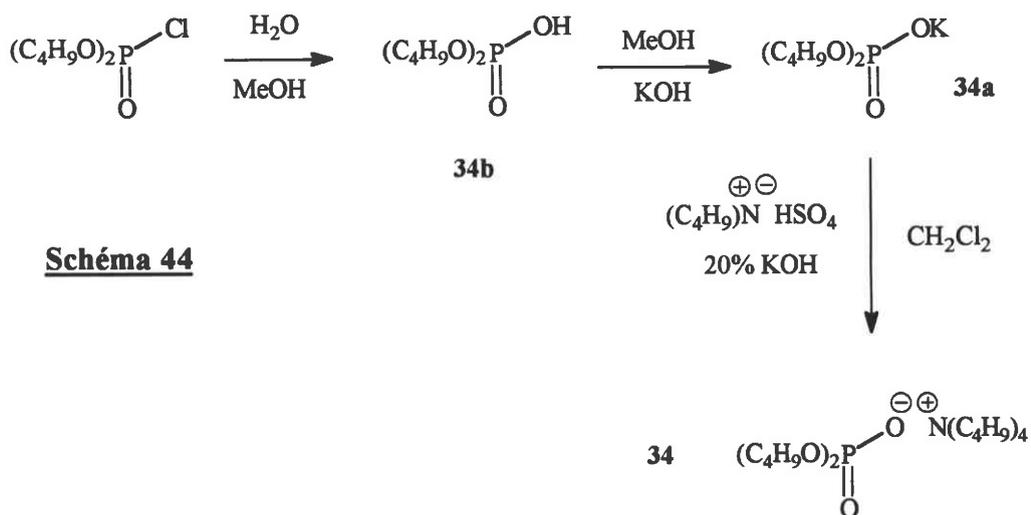


Schéma 43

D'autres auteurs, comme T. Muramatsu *et coll*¹¹¹, ont utilisé des sels d'argent et les ont fait réagir avec des bromoalcane. Les résultats obtenus ne semblent pas meilleurs que ceux obtenus par A. Zwierzak. Pour les diverses synthèses se référant au schéma réactionnel décrit ci-dessus, nous sommes partis du chlorophosphate de dibutyle.

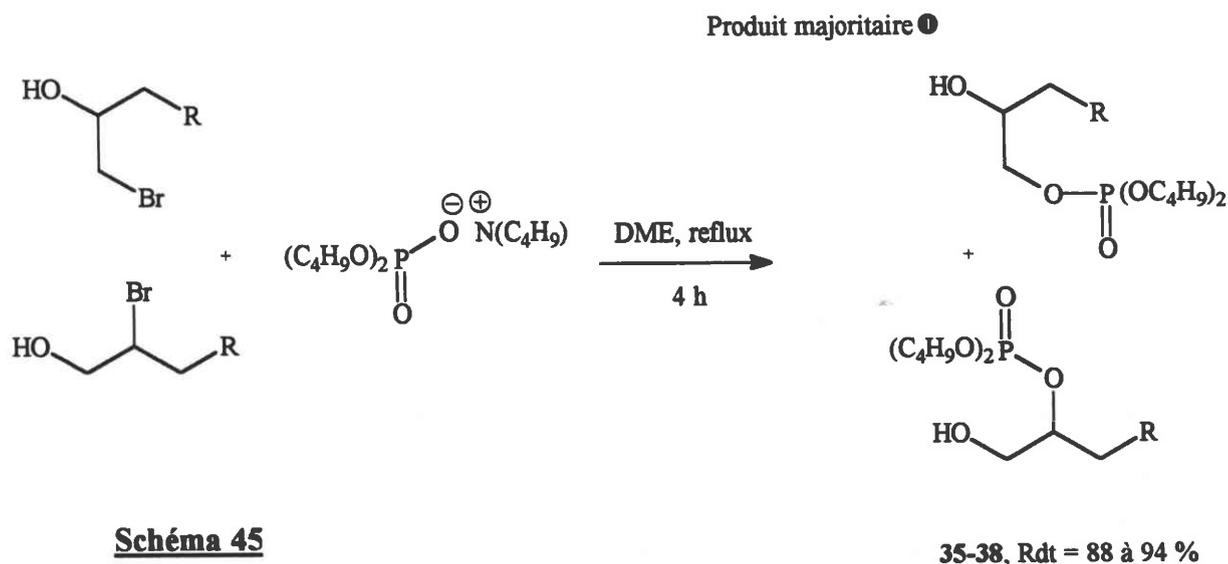
Dans un premier temps, les chlorophosphates de dibutyle sont hydrolysés en phosphates de dibutyle, puis transformés en leur sel potassique. Ces sels sont alors convertis en ammoniums selon la méthode de A. Zwierzak :



III.1.2.2. Réactions avec les bromhydrines

III.1.2.2.a. Réactions sur un mélange de deux régioisomères

Le mélange utilisé de bromhydrines a été obtenu au paragraphe I.2.1.2. La réaction est la suivante :



Produits	Structure	Rdt(%) ^(a) du mélange
35		88
36		90
37		89
38		94

(a) : Rendements bruts

Tableau 21 : Synthèse d'hydroxyalkylphosphates de dibutyle

Le produit majoritaire ❶ est toujours obtenu entre 75 et 90 % par rapport à l'autre isomère. L'obtention de ces différents pourcentages est à relié à l'obtention des bromhydrines avec NBS.

Il est important de préciser, que la fonction phosphate, comme la fonction méthacrylique, est une fonction fragile. De ce fait, elle doit être manipulée avec précaution.

Ainsi, le manque de stabilité à la chaleur, aux diverses hydrolyses (aqueuse, acide ou basique), aux réducteurs, aux oxydants,... contribue à rendre instable les motifs esters.

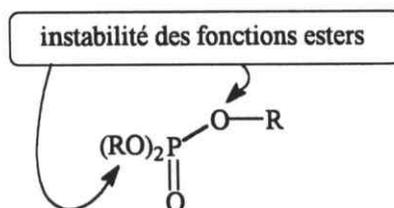
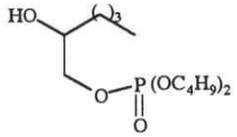
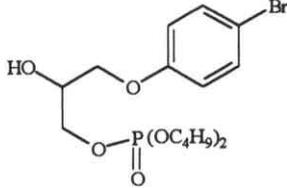
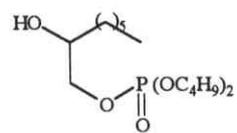
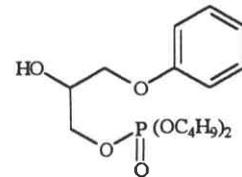


Schéma 46

De plus, la purification par chromatographie sur gel de silice peut entraîner également une cassure de la structure phosphate, par réaction d'hydrolyse.

III.1.2.2.b. Réactions sur un régioisomère

Les bromhydrines utilisées ici ont été obtenues au paragraphe I.2.2.2. La réaction est la même que celle vue au paragraphe précédent, mais en utilisant une bromohydrine pure :

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a) du régioisomère	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a) du régioisomère
39		89	41		94
40		92	42		92

(a) : Rendements bruts

Tableau 22 : Synthèse d'hydroxyalkylphosphates de dibutyle

III.1.3. Obtention de phosphates bromés

Avec l'intention de posséder une gamme de produits assez complète, en vue d'établir une corrélation structures chimiques - propriétés anti-feu, nous avons voulu synthétiser des produits possédant un atome de brome dans leur structure.

Depuis quelques temps déjà, une politique se développe, visant à interdire l'utilisation de composés halogénés au sein de structures ignifugeantes, du fait principalement de leur toxicité¹¹². Cette interdiction vise en fait à réduire la formation de composés toxiques et potentiellement carcinogènes comme les furannes et les dioxines durant la combustion.

La volonté de synthétiser ce type d'ignifugeants halogénés peut se défendre sur la base des critères rapportés ci-dessous :

- tout d'abord, les produits synthétisés dans ce mémoire ont comme utilité de mieux comprendre leur comportement au feu. Ils s'inscrivent donc dans une démarche visant à corréler certaines propriétés entre elles,
- au niveau industriel, peu de produits sans halogène peuvent rivaliser sur le plan de l'efficacité anti-feu avec les produits halogénés.

Et donc, bien que toxiques, ces derniers se révèlent être indispensables. De nombreuses entreprises ont ainsi décidé de relancer leur recherche sur des produits halogénés bien ciblés, soumis à des études toxicologiques.

Ainsi, la société Albright et Wilson, spécialiste de la chimie du phosphore et des acryliques, propose à ses clients un vaste choix de produits ignifugeants phosphohalogénés tels que ceux de la famille des Antiblaze (ex : Antiblaze 125 (11,2% de phosphore et 34% de chlore) ou l'Empicryl 6835 (phosphate méthacrylique bromé)). D'autres produits contiennent jusqu'à 50% de chlore. De même, Dead Sea Bromine Compagny propose également des produits à très haute teneur en halogène, tel que l'indane bromé à 76% de brome.

III.1.3.1. Obtention de phosphates éthyléniques

III.1.3.1.a. Sans catalyseurs

Nous avons entrepris tout d'abord, de faire cette réaction sans catalyseurs, en nous référant à un type de protocole, à savoir la réaction du chlorophosphate de diéthyle avec un alcool en présence de triéthylamine¹¹³ :

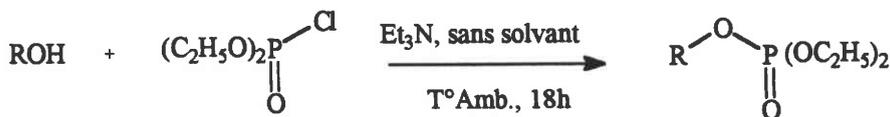


Schéma 47

En RMN ³¹P, nous avons constaté la présence du produit attendu avec un pourcentage de 38%. Le reste est constitué du phosphate chloré de départ (14%) ainsi que de pyrophosphates.

Nous indiquons ci-dessous les structures ainsi que les déplacements chimiques (δ) et les rendements des produits rencontrés.

Structure	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	Pourcentage de produit dans la réaction (%)
	3,87	14
	- 1,41	38
	- 13,53	48

Tableau 23 : Les structures et leurs pourcentages obtenus dans la réaction

Suite à ces constatations, nous avons travaillé sur la même réaction que ci-dessus en utilisant un solvant afin d'apporter un effet de dilution et limiter de la sorte la formation des pyrophosphates.

Les solvants testés ont été l'éther et le toluène, la réaction se déroulant à température ambiante, pendant une nuit et toujours en présence de triéthylamine. Les résultats sont à mettre en relation avec ceux déjà obtenus, à savoir que le phosphate attendu est synthétisé avec un pourcentage ne dépassant pas les 50%. Les 50% restants sont constitués par un mélange de chlorophosphates et pyrophosphates. Il est à noter que même à reflux du solvant, le pourcentage de phosphates n'augmentent pas. Au contraire, celui-ci peut chuter fortement.

Une recherche bibliographique approfondie sur ce type de réaction a permis de constater que de nombreux auteurs utilisent un catalyseur lors de cette réaction et ceci afin d'activer le composé phosphoré pour faciliter le départ de l'atome de chlore.

Parmi ces catalyseurs, citons¹¹⁴ :

- le 5-chloro-1-éthyl-2-méthylimidazole,
- l'aliquat 336,
- le dichlore gaz,
- la triéthylamine,...

III.1.3.1.b. Utilisation de chlorure d'aluminium

Dans la littérature, certains auteurs préconisent d'utiliser le chlorure d'aluminium lors de la réaction de l'oxychlorure de phosphore avec un alcool¹¹⁵⁻¹¹⁶ :



Schéma 48

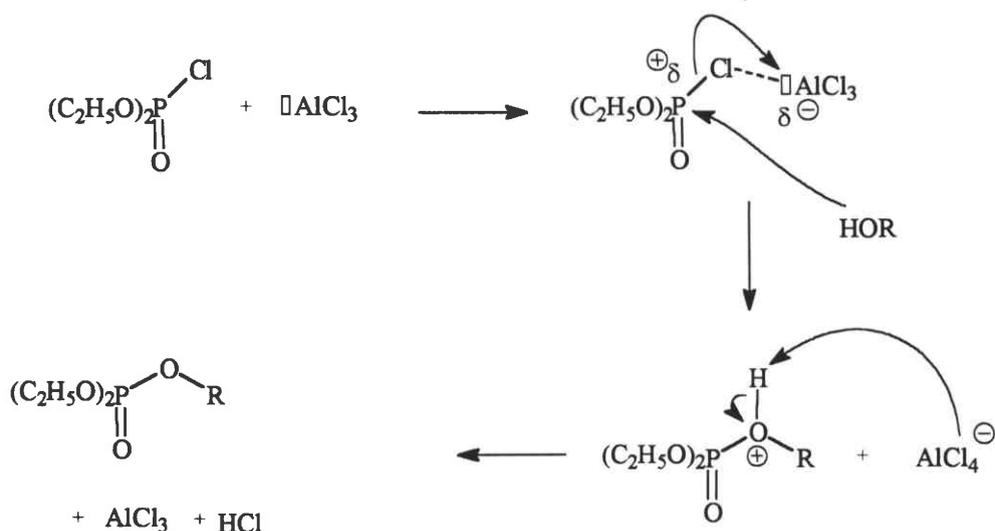
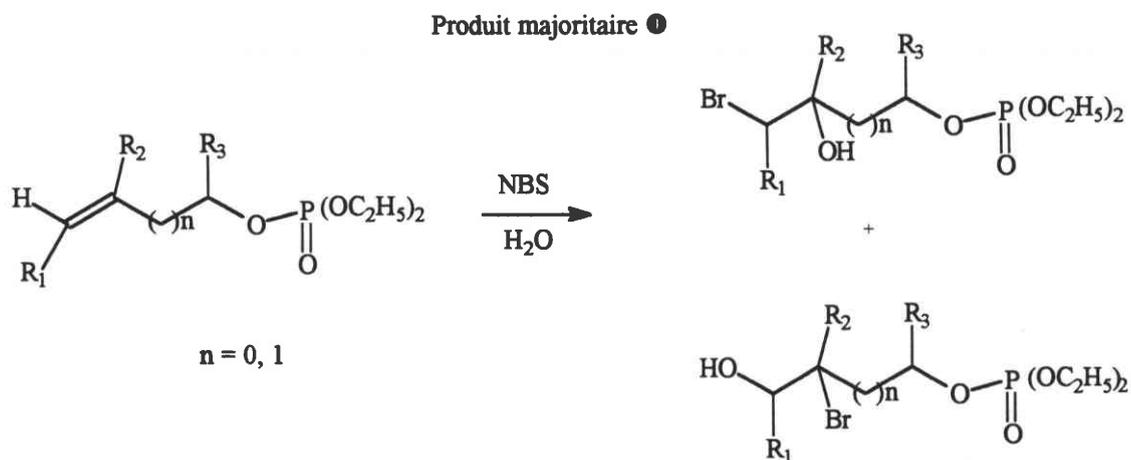


Schéma 51

Les produits bruts étant très purs, aucune purification ultérieure n'est nécessaire. C'est donc une méthode simple, efficace et très sélective permettant l'obtention de phosphates éthyléniques. Elle constitue également une méthode utile de préparation de composés possédant une fonction phosphate en général.

III.1.3.2. Synthèse de bromhydrines phosphatées

La réaction utilisée ici est celle qui a déjà été étudiée au paragraphe I.2.1.2. Les réactifs phosphatés employés ont été synthétisés dans le paragraphe précédent.



$n = 0, 1$

47-50, Rdt = 64 à 72 %

Schéma 52

Produit	R ₁	R ₂	R ₃	n	Rdt (%) ^(a)	Produit	R ₁	R ₂	R ₃	n	Rdt (%) ^(a)
47	H	H	H	0	67	49	H	H	Pentyle	0	68
48	CH ₃	H	H	0	64	50	H	CH ₃	H	1	72

(a) : Rendements bruts du mélange des deux bromohydrines régioisomères

Tableau 25 : Synthèse de bromohydrines phosphatées

Dans le cas du composé **50**, les carbones éthyléniques sont suffisamment différenciés ($H_2C=C(CH_3)R$) et l'attaque nucléophile s'effectue sur le carbone le plus encombré, ce qui aboutit à un seul régioisomère (ceci est confirmé par RMN ³¹P) : on obtient 100% d'isomère de type **1**. Dans les autres cas 47-49, la réaction conduit aux deux isomères et les étapes réactionnelles ultérieures s'effectueront sur le mélange où le produit **1** est présent à près de 80%.

L'intérêt de cette réaction se caractérise par sa facilité de mise en œuvre et par des conditions opératoires douces. De ce fait, la fonction phosphate est ainsi préservée. Certains faits peuvent être signalés :

- le composé phosphaté semble résister à l'hydrolyse puisque aucune trace de dégradation n'est visible en RMN ³¹P (notamment dégradation en acide diéthyle phosphorique),
- l'éther permet d'extraire le produit. La succinimide étant soluble dans l'eau, le produit est alors isolé avec une pureté acceptable. Aucune purification ultérieure n'est nécessaire.

III.2. Synthèse de phosphonates

Au paragraphe III.1, nous avons pu constater que :

- la synthèse de la fonction phosphate n'était pas simple (procédés multiétapes),
- la fragilité de la liaison P-O-C (notamment à l'hydrolyse) rendait quasiment impossible les techniques habituelles et courantes de purification.

Par conséquent, nous avons voulu synthétiser des composés méthacryliques possédant une autre fonction phosphorée. Notre choix s'est porté sur les phosphonates, très utilisés également en ignifugation pour leur bonne tenue au feu. Du fait de la stabilité de la liaison P-C, les phosphonates résistent mieux que les phosphates aux hydrolyses acides ou basiques et peuvent être purifiés par les techniques courantes (distillation ou chromatographie)¹¹⁷.

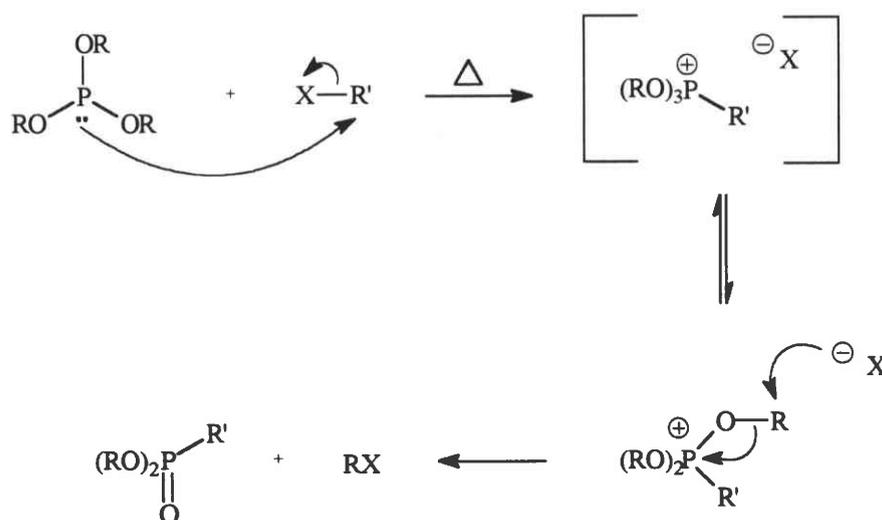
III.2.1. Préparation de chlorures d'acide phosphonaté

III.2.1.1. La réaction d'Arbuzov

Cette réaction a été décrite par A. Michaélis et R. Kaehne¹¹⁸⁻¹²² en 1898 puis explorée en détails par E.A. Arbuzov¹²³. Cette synthèse apparaît comme l'une des plus utilisées et étudiées en ce qui concerne la synthèse des composés organophosphorés et permet l'accès non seulement aux phosphonates mais aussi aux esters d'acides phosphiniques et aux oxydes de phosphines.

Cette voie de synthèse comprend deux étapes principales :

- ⇒ une quaternisation du phosphite de trialkyle par l'halogénure d'alkyle,
- ⇒ une attaque nucléophile du cation alkoxyphosphonium par l'halogénure et obtention d'un phosphonate.



Cette réaction permet donc, en fonction du choix du phosphite et du composé halogéné de départ, d'aboutir à un large choix de phosphonates.

III.2.1.2. Synthèse de ω-phosphonoalcanoate de triéthyle

Nous avons préparé ces produits¹²³ par addition de 1,1 équivalents de phosphite de triéthyle sur un bromoalkylate d'éthyle à reflux (130-140°C) durant 4h. Les produits obtenus ont été purifiés par distillation sous pression réduite.

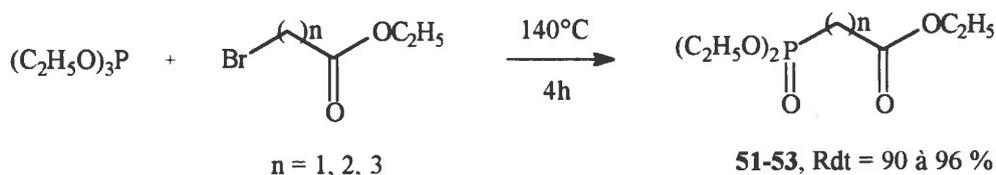


Schéma 54

Produit	n	Rdt (%) ^(a)
51	1	96
52	2	94
53	3	90

(a) : Rendements obtenus après purification par distillation sous pression réduite

Tableau 26 : Synthèse d'esters phosphonates

III.2.1.3. Synthèse d'acide ω-diéthylphosphonoalcanoïque

Plusieurs voies permettent d'obtenir l'acide diéthylphosphonoacétique à partir de l'ester correspondant.

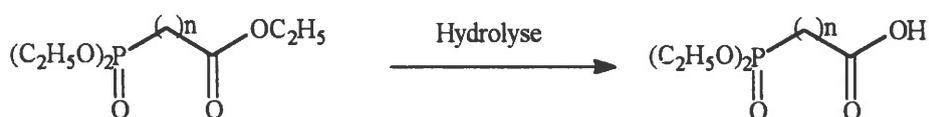


Schéma 55

Les méthodes relevées dans la littérature sont :

- l'hydrolyse par une solution aqueuse de KOH 1M à température ambiante durant 16 heures suivie par un échange ionique grâce à une résine Dowex¹²⁴⁻¹²⁵.
- l'utilisation d'une solution aqueuse de carbonate de potassium pendant 10 minutes à reflux puis acidification du milieu¹²⁶.

Il est à noter que P. Coutrot et P. Savignac¹²⁷ ont synthétisé directement l'acide selon la réaction suivante, limitée cependant au seul acide diéthylphosphonoacétique.

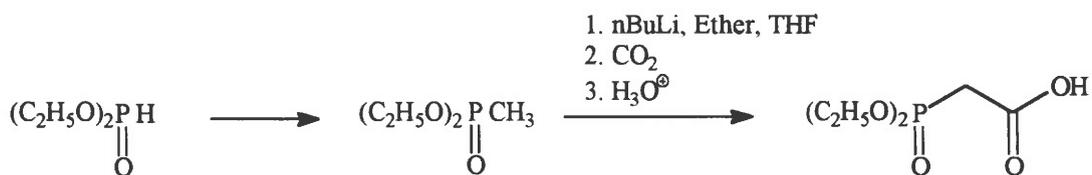
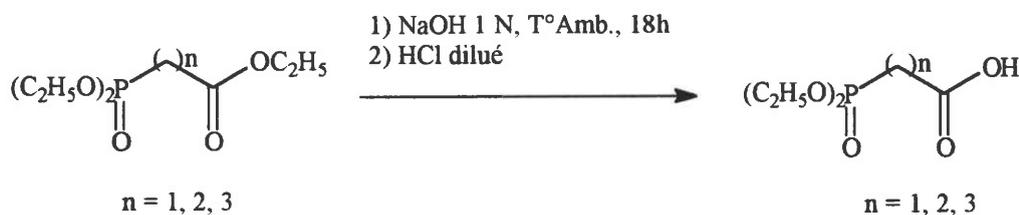


Schéma 56

Aussi, nous avons utilisé le mode opératoire préconisé par J.P. Clayton¹²⁸ en utilisant la saponification de l'ester par une solution d'hydroxyde de sodium 1N à température ambiante pendant 18 heures. On procède alors à une acidification grâce à une solution d'acide chlorhydrique diluée. Cette réaction, réalisée sur la série précédente de composés a donné lieu à la formation de leurs homologues acides.



54-56, Rdt = 60 à 75 %

Schéma 57

Produit	n	Rdt (%) ^(a)
54	1	60
55	2	72
56	3	75

(a) : Rendements bruts

Tableau 27 : Synthèse de phosphonates de diéthyle possédant une fonction acide

Les rendements obtenus sont tout à fait corrects. En purifiant les produits par un lavage basique, puis acide, suivi d'une extraction, les produits présentent une bonne pureté en composé phosphoré (entre 95 et 99 % en RMN ³¹P).

III.2.1.4. Synthèse de ω-chlorocarbonylphosphonate de diéthyle

Les chlorures d'acides sont synthétisés de manière classique à partir des acides précédemment obtenus sur la base des travaux de P. Coutrot¹²⁹⁻¹³⁰.

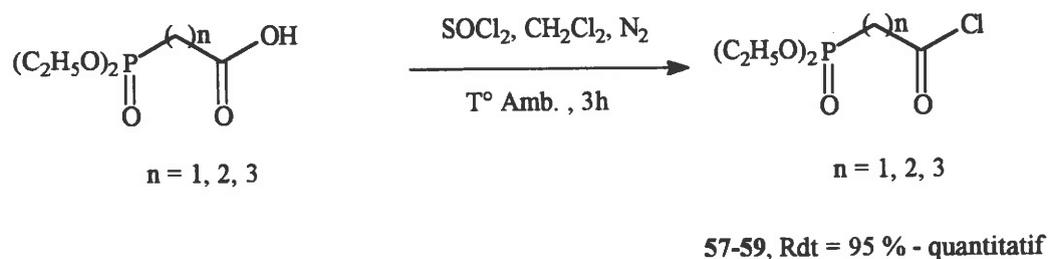


Schéma 58

Produit	n	Rdt (%) ^(a)
57	1	Quantitatif
58	2	96
59	3	95

(a) : Rendements bruts

Tableau 28 : Synthèse de phosphonates de diéthyle possédant une fonction chlorure d'acide

Les rendements obtenus sont tout à fait corrects et les produits ont été utilisés tels quels sans purification lors de l'étape d'estérification.

III.2.2. Synthèse d'hydroxyphosphonates

III.2.2.1. Préparation d'α-hydroxyphosphonates

III.2.2.1.a. Généralités

L'addition de phosphonates de dialkyle (ou de diaryle), catalysée par une base de type alcoolate, sur des composés tels que les aldéhydes ou les cétones, conduit directement aux α-hydroxyphosphonates. La base de type alcoolate peut être remplacée par des amines comme la diéthylamine ou la triéthylamine (schéma 59)¹³¹⁻¹³³.

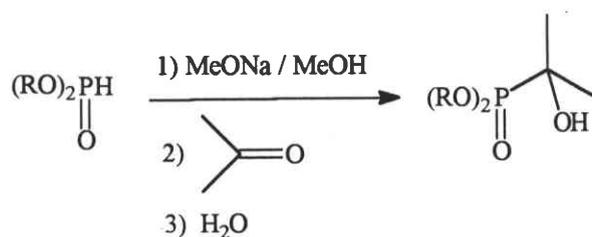


Schéma 59

La synthèse des α -hydroxyphosphonates peut se faire également par le biais de l'activation anionique de phosphites de diéthyle, grâce à des réactions en milieu hétérogène liquide-solide en présence de fluorure de potassium ou de césium. L'anion phosphonate réagit alors avec les aldéhydes ou les cétones pour former des α -hydroxyphosphonates.

Pour notre part, nous avons utilisé comme base, la triéthylamine et les fluorures de potassium et de césium.

Il faut cependant noter que dans la littérature, les α -hydroxyphosphonates peuvent également être obtenus soit :

- directement par réaction d'un aldéhyde activé avec une phosphite de diéthyle ou de diaryle sous chauffage¹³⁴⁻¹³⁵,
- par réaction du phosphite de diéthyle et du carbonyle en présence de sodium¹³⁶,
- par réaction avec du butyllithium sur un phosphonate de diéthyle en présence d'un aldéhyde¹³⁷,
- par réaction d'un phosphite silylé en présence d'un aldéhyde ou d'une cétone. L'alcool est obtenu alors par une réaction d'hydrolyse (schéma 60)¹³⁸⁻¹⁴¹.

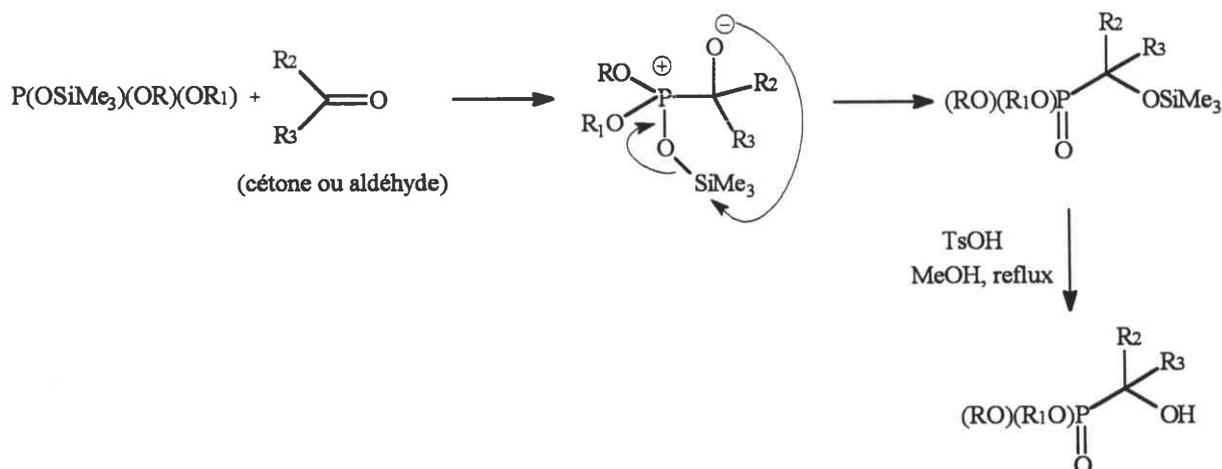


Schéma 60

Remarque au sujet de la stabilité des α -hydroxyphosphonates :

En milieu acide (18% HCl), les α -hydroxyphosphonates sont rapidement hydrolysés en acides α -hydroxyphosphoniques selon la réaction suivante¹⁴² :

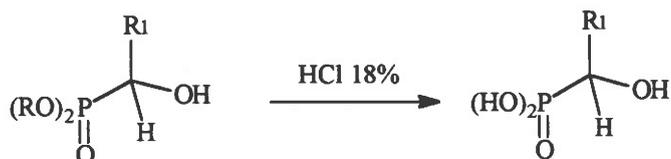


Schéma 61

En milieu basique, M.S. Karasch *et coll.*¹⁴² ont montré que les α -hydroxyphosphonates ne sont pas hydrolysés, mais qu'ils régénèrent quantitativement l'aldéhyde de départ. En effet, la réaction procède par arrachage d'un proton par la base pour produire l'intermédiaire **1**. Ce dernier subit alors la rupture de la liaison P-C pour produire un aldéhyde.

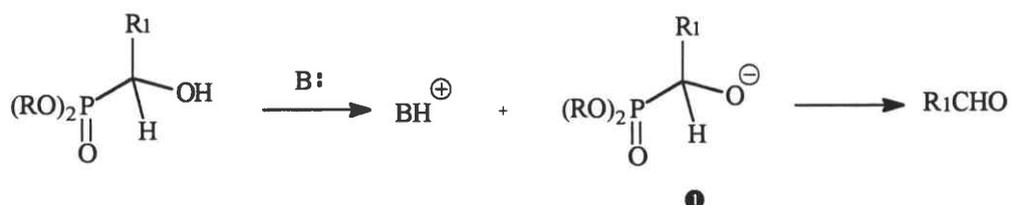


Schéma 62

Ainsi, l' α -hydroxyisobutylphosphonate de diéthyle, l' α -hydroxybenzylphosphonate de diéthyle et l' α -hydroxy- γ -phényl-2-propénylphosphonate de diéthyle donnent respectivement l'isobutyraldéhyde (96,2%), le benzaldéhyde (99,3%) et le cinnamaldéhyde (94,5%) lorsqu'ils sont traités par une solution de soude à 10%.

Cependant, en 1955, W.F. Barthel *et coll.*¹⁴³ d'une part et W. Lorenz *et coll.*¹⁴⁴ d'autre part, ont reporté le réarrangement d' α -hydroxyphosphonates en phosphates en milieu alcalin. Ils montrèrent que ces phosphates étaient obtenus quand le carbone porteur de la fonction alcool était substitué avec un groupe électro-attracteur comme CN, CCl₃,...

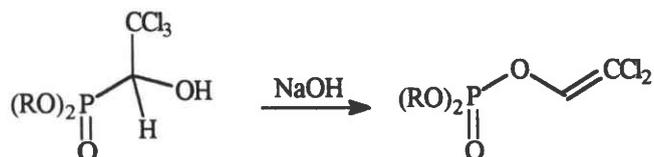


Schéma 63

III.2.2.1.b. Méthode utilisant la triéthylamine

Dans la littérature, la triéthylamine (Et_3N) est l'amine la plus utilisée lors de la réaction d'obtention des α -hydroxyphosphonates. Ainsi de nombreuses références concernant l'obtention de ces composés font état de l'utilisation de cette amine en quantité catalytique ou stoechiométrique¹³¹⁻¹³³. Les avantages de cette manipulation sont divers : simplicité de mise en œuvre, réaction sans solvant. Les conditions opératoires (chauffage, quantité d'amine,...) varient d'une publication à l'autre. Pour notre part, nous avons suivi le protocole opératoire de P.J. Baraldi *et coll.*¹³² en effectuant la réaction à température ambiante avec une quantité catalytique d'amine.

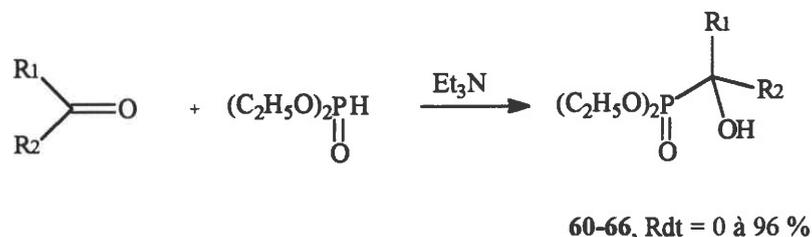


Schéma 64

Le schéma ci-dessous précise le mécanisme de la réaction.

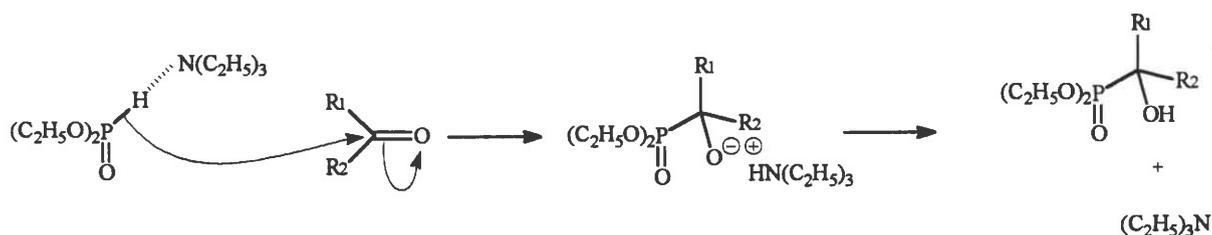


Schéma 65

Cette réaction a été menée sur des aldéhydes (ou des cétones) aliphatiques (ou aromatiques) avec des rendements variables (tableau 29).

Produits	R ₁	R ₂	Rdt (%)	Produits	R ₁	R ₂	Rdt (%)
60	H	H	70 ^(a)	64	Ph	H	95 ^(b)
61	Me	Et	0	65	Ph	Ph	0 ^(b)
62	Pentyle	H	34 ^(b)	66	p-Br-Ph	H	96 ^(b)
63	Heptyle	H	25 ^(b)				

(a) : Rendements obtenus après purification sous pression réduite

(b) : Rendements bruts

Tableau 29 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates par action de la Et_3N

A la vue de ce tableau, plusieurs observations peuvent être formulées :

- malgré les différents essais et les modifications des conditions opératoires (chauffage, purification des produits de départ, variation de la quantité de triéthylamine, présence de solvant, utilisation de diéthylamine...), nous ne sommes pas arrivés à obtenir les produits désirés en partant de cétones,
- de même, les essais effectués sur les aldéhydes n'ont pas permis de donner de résultats satisfaisants sauf lorsque le paraformaldéhyde ou un aldéhyde activé est utilisé.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces résultats :

- la triéthylamine doit être anhydre : la présence d'eau inhibe l'action de l'amine et par la même la réaction. Le tableau 29 donne des rendements pour des réactions utilisant de la triéthylamine anhydre. En effet, dans le cas contraire, les rendements sont encore plus faibles.
- les cétones sont réputées pour être moins réactives que les aldéhydes (du fait de leur carbone moins électrophile et de l'encombrement stérique).

De ce fait, il est nécessaire d'employer d'autres bases afin d'arriver aux produits souhaités, avec de meilleurs rendements.

III.2.2.1.c. Méthode utilisant un catalyseur en milieu hétérogène

Conjointement avec un autre chercheur du laboratoire¹⁴⁵, nous avons essentiellement travaillé avec les fluorures de potassium et de césium, sans solvant, à température ambiante. Les fluorures (de potassium et de césium) sont utilisés comme base dans différentes réactions anioniques (alkylation, estérification, élimination, réaction de Knoevenagel, oxydation,...)¹⁴⁶⁻¹⁴⁸.

Le phosphite de diéthyle réagit facilement avec les aldéhydes et les cétones en présence de fluorure de potassium ou de césium¹⁴⁹⁻¹⁵⁰.

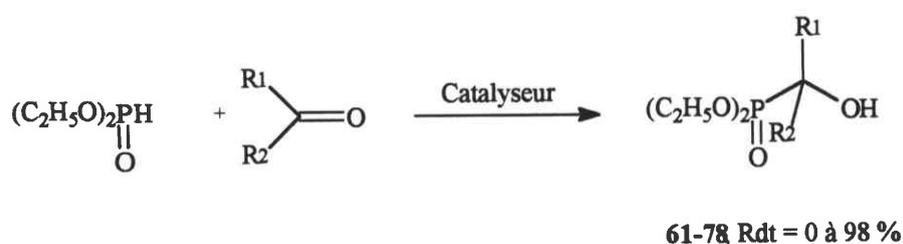
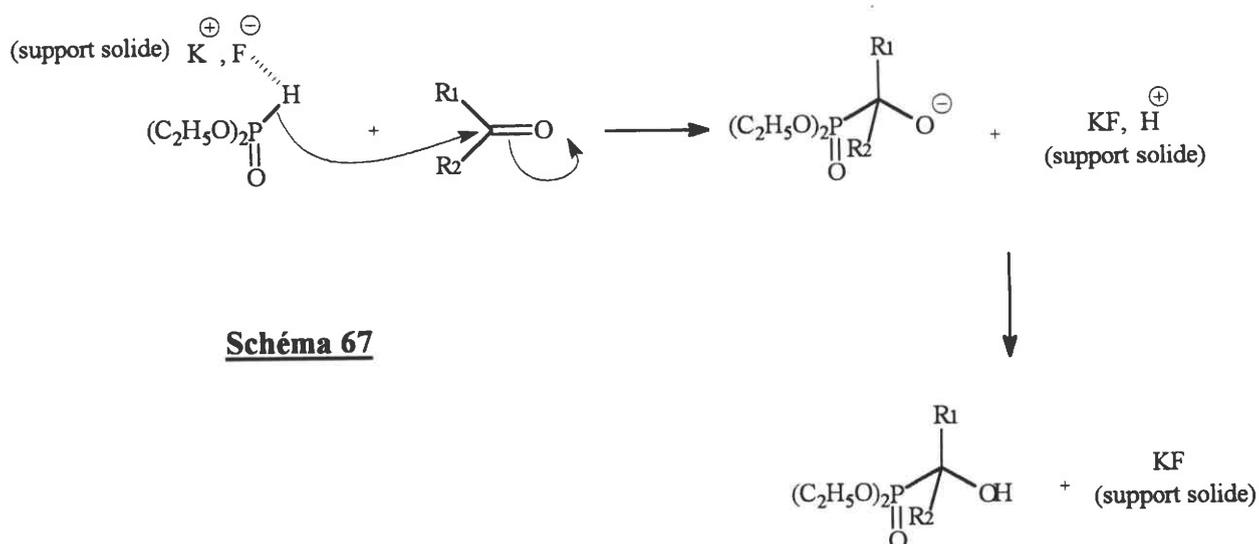


Schéma 66

Le mécanisme de la réaction n'est pas parfaitement élucidé, mais il semble que la réaction prendrait place à la surface du fluorure alcalin par des phénomènes d'adsorption. Des analyses spectroscopiques montrent que l'ion fluorure est capable de former de très fortes liaisons hydrogènes¹⁴⁷.

Le mécanisme réactionnel, en partant de phosphonate de diéthyle, pourrait être le suivant :



Concernant les conditions opératoires, il est à noter les points suivants : cette réaction est très simple de mise en œuvre, elle s'effectue sans solvants, sans chauffage, les temps de réaction sont relativement courts (de 5 minutes à 4 heures maximum), les rendements peuvent être excellents et aucune étape de purification n'est nécessaire (les produits étant obtenus avec une grande pureté : contrôle RMN ^{31}P).

Importance de la présence d'eau :

La présence d'eau a un effet prononcé sur le comportement basique de l'anion fluorure. En l'absence d'un accepteur de liaison hydrogène plus puissant, l'eau solvatera et masquera l'anion fluorure. Ainsi, Rozhkov¹⁵¹ a montré que de petites quantités d'eau pouvaient avoir un effet dommageable sur le pouvoir basique du fluorure avec une chute jusqu'à 20 unités de la constante d'ionisation de HF.

Cependant, les fluorures diffèrent ici des bases conventionnelles dans le sens que bien qu'ils aient une affinité pour l'eau, ils ne réagissent pas avec celle-ci.

Comparaison KF / CsF :

Dans les années 1950, Yakobson et Vorozhtsov¹⁵² ont travaillé sur les fluorures associés à divers métaux (Cs, Rb, K, Na, Li) et ont montré au travers de diverses réactions (alkylation, arylation, Knoevenagel, Michael,...) que le fluorure de césium possédait le maximum d'activité : $\text{CsF} \gg \text{KF}$.

Cette activité supérieure peut se traduire par le fait que le cation Cs^{\oplus} est beaucoup plus volumineux que le cation potassium d'où une réactivité plus grande de l'anion fluorure rattaché au cation césium. Le cation césium va augmenter la nucléophilie de l'anion phosphite.

Il faut également noter que la granulométrie a un rôle non négligeable dans l'action de catalyseurs en milieu hétérogène. Plus la taille des particules est petite et plus la réactivité est grande car les échanges sont meilleurs.

Cette meilleure activité se traduit par une diminution de la quantité utilisée en fluorure alcalin, ainsi :

- KF : la quantité optimale est de 5 équivalents (par rapport au phosphonate)
- CsF : la quantité optimale est de 2 équivalents (par rapport au phosphonate).

L'utilisation de telles quantités de support solide suppose que les deux réactifs (carbonyle et phosphite) soient liquides ou du moins l'un des deux, pour que l'on puisse assurer une agitation et un mélange des réactifs.

Par contre, il faut noter quelques inconvénients à l'utilisation des fluorures en général et de CsF en particulier, à savoir que ce sont des produits assez chers, très hygroscopiques, et relativement toxiques (cas du fluorure de césium entraînant le cancer des os)¹⁵⁷.

Nous avons donc synthétisé grâce aux fluorures alcalins, un certain nombre d' α -hydroxyphosphonates de diéthyle. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Produit	R ₁	R ₂	Base	Rdt (%) ^(a)	Produit	R ₁	R ₂	Base	Rdt (%) ^(a)
61	Me	Et	CsF	86	70	Naphta	H	KF	88
62	Pentyle	H	CsF	83	71	Et	Et	CsF	85
63	Heptyle	H	CsF	74	72	p-CH ₃ -Ph	H	KF	93
64	Ph	H	KF	95	73	Me	Me	CsF	92
65	Ph	Ph	CsF	0	74	Me	Propyl	CsF	89
66	p-Br-Ph	H	KF	97	75	Furanne	H	KF	94
67	p-Cl-Ph	H	KF	96	76	Thiophène	H	KF	95
68	Me	CH ₂ Cl	KF	98	77	Hexyle	H	CsF	87
69	Ph-(CH ₂) ₂ -	H	CsF	87	78	Octyle	H	CsF	72

(a) : Rendements bruts

Tableau 30 : Synthèse d' α -hydroxyphosphonates par catalyse sur support solide.
Le réactif phosphoré utilisé est le phosphonate de diéthyle.
(C₂H₅O)₂P(O)H

CsF a été systématiquement utilisé avec les cétones et avec des aldéhydes lorsque KF se montrait inefficace.

Diverses observations peuvent être faites à partir de ce tableau :

- l'obtention possible de certains produits avec les catalyseurs fluorés, alors que les mêmes produits n'avaient pas été obtenus avec la triéthylamine (sauf pour le produit 65 non obtenu

dans tous les cas),

- l'inefficacité du fluorure de potassium à réagir sur les cétones et sur les aldéhydes non activés,

Comme nous l'avons vu, le fluorure de césium permet d'obtenir de très bons résultats et son efficacité est très nettement supérieure au fluorure de potassium. Cependant le fluorure de césium est un produit plus toxique et beaucoup plus cher que son homologue fluoré. Nous avons donc voulu exploiter les possibilités offertes par la littérature pour changer de support actif. Ainsi, des réactions ont pu être réalisées en utilisant d'autres catalyseurs comme l'alumine, des phosphates ou bien encore des mélanges dopant alumine / KF¹⁵³⁻¹⁵⁴.

Des chercheurs, comme Villemin et Racha¹⁵⁰ ont montré que l'alumine, dans des mélanges binaires KF / Al₂O₃, joue un rôle synergique en augmentant l'activité basique de KF. Cette synergie est utilisée dans les réactions de Michael, dans les réactions de Knoevenagel, dans les réactions d'obtention d' α -hydroxyphosphonates¹⁵⁵⁻¹⁵⁶.

Enfin, d'autres auteurs, comme S. Sebti *et coll*¹⁵⁷⁻¹⁵⁸, ont montré que le phosphate naturel ou des mélanges binaires de phosphate trisodique / KF pouvaient être utilisés pour obtenir des α -hydroxyphosphonates.

La réaction suivante a été réalisée en utilisant différents catalyseurs. Nous avons utilisé des aldéhydes ne réagissant pas avec le fluorure de potassium afin de juger de l'activité de ces supports actifs.

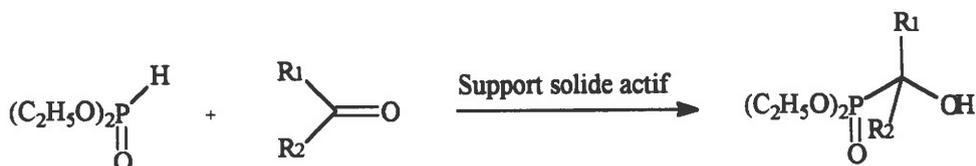


Schéma 68

Produit	R ₁	R ₂	Support solide	Rdt (%) ^(a)
63	Heptyle	H	Na ₃ PO ₄	24
63	Heptyle	H	KF / Al ₂ O ₃	43
69	Ph-(CH ₂) ₂	H	Al ₂ O ₃	35
69	Ph-(CH ₂) ₂	H	KF / Al ₂ O ₃	54
69	Ph-(CH ₂) ₂	H	Na ₃ PO ₄	30

(a) Rendements bruts

Tableau 31 : Synthèse d' α hydroxyphosphonates par catalyse sur support solide.

Le réactif phosphoré utilisé est le phosphite de diéthyle $(C_2H_5O)_2P(O)H$

De façon générale, les performances ne sont pas meilleures en changeant de support solide. Les aldéhydes ne réagissent pas mieux et les rendements sont largement inférieurs que ceux obtenus avec le fluorure de césium.

III.2.2.2. Synthèse de β et de γ -hydroxyphosphonates

Le schéma réactionnel envisagé afin d'obtenir ces composés est le suivant :

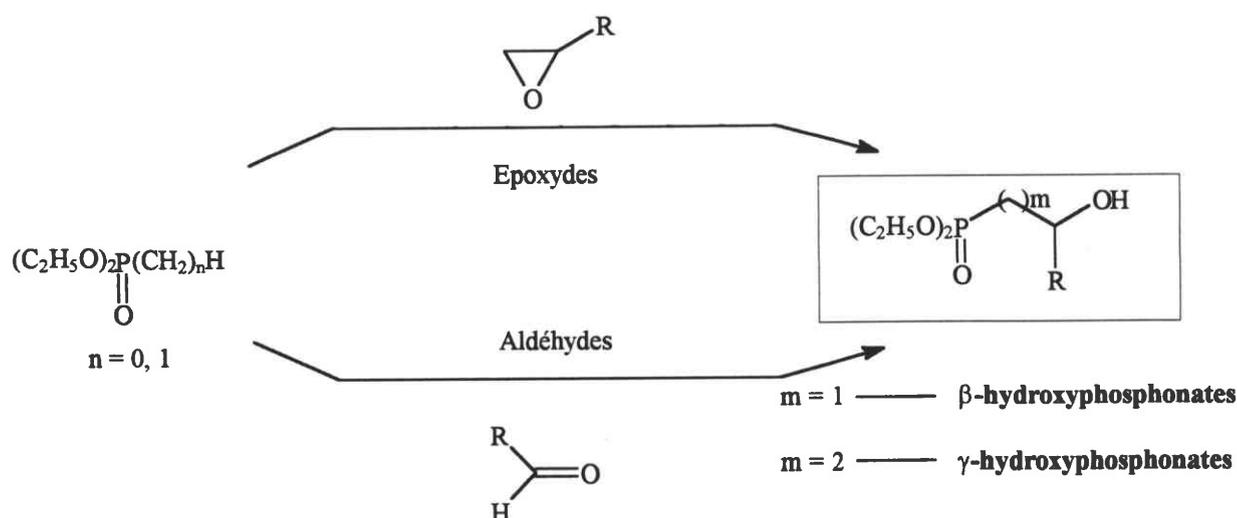


Schéma 69

Le produit phosphoré de départ est soit le phosphite de diéthyle, soit le méthylphosphonate de diéthyle. Ce dernier est obtenu, par une réaction de type Arbusov¹⁵⁹ :

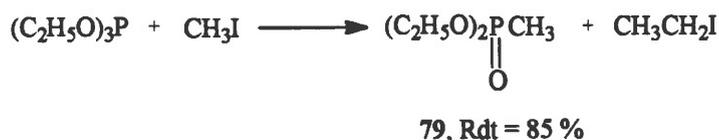
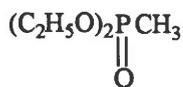


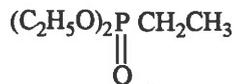
Schéma 70

Le produit est obtenu avec un très bon rendement (85%) après purification par distillation sous pression réduite. Il est cependant difficile de le séparer du produit secondaire de cette réaction, l'éthylphosphonate de diéthyle. Ce dernier est obtenu par réaction entre l'iodure d'éthyle formé et le phosphite de triéthyle¹⁵⁹. Par contre, le pourcentage de pureté des produits peut être donné grâce au spectre de RMN ³¹P.

Rendement de la distillation : 85%



Méthyl phosphonate de diéthyle
Pourcentage dans le mélange : 90%
 $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) : 29.9



Ethyl phosphonate de diéthyle
Pourcentage dans le mélange : 10%
 $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) : 33.1

III.2.2.2. a. Synthèse de β -hydroxyphosphonates

III.2.2.2. a.1. Méthode utilisant les époxydes et le phosphite de diéthyle

La réaction consiste à faire réagir des époxydes commerciaux sur le phosphite de diéthyle à l'aide de butyllithium (BuLi) en présence de trifluorure de bore étheré ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$)¹⁶⁰.

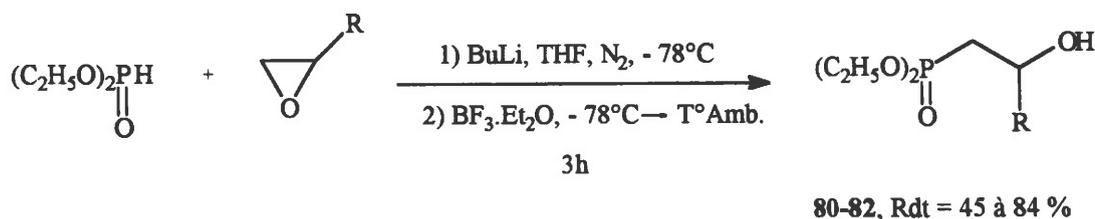
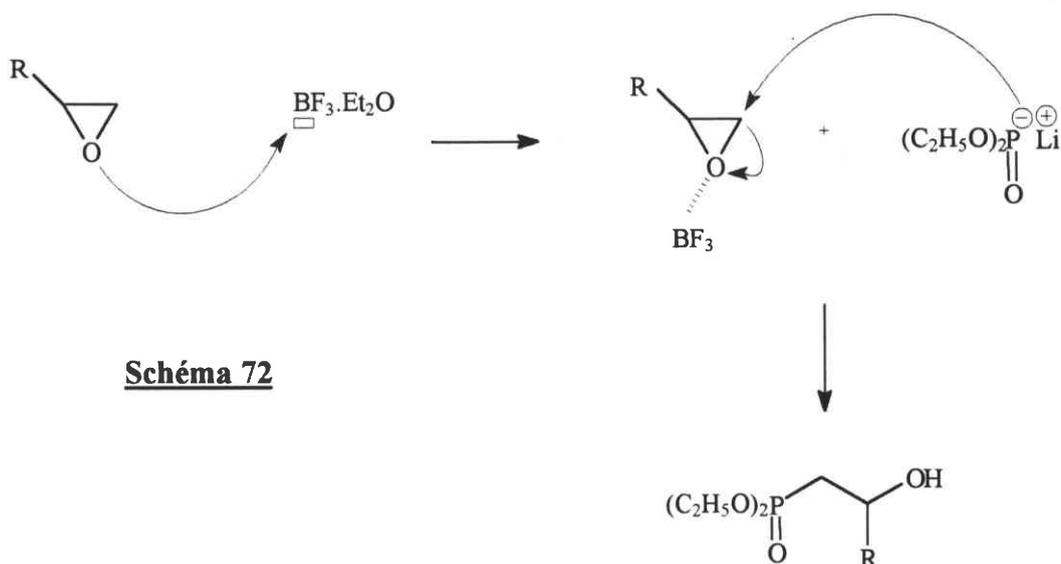


Schéma 71

L'intérêt essentiel de l'utilisation de BF_3 est l'ouverture nucléophile régiospécifique des époxydes. Cet acide de Lewis se complexe à l'atome d'oxygène de l'époxyde et donne ainsi naissance à un intermédiaire réactionnel. Cet intermédiaire présente des liaisons oxygène-carbone considérablement polarisées, ce qui facilite ainsi l'attaque nucléophile de l'anion phosphonate. La réaction est donc vraisemblablement de type $\text{S}_{\text{N}}2$ avec assistance électrophile de BF_3 et attaque sur le carbone le moins encombré.

Le schéma réactionnel semble être le suivant.



Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Produit	R	Rdt (%) ^(a)	Produit	R	Rdt (%) ^(a)
80	Ethyle	45	82	Hexyle	84
81	Butyle	75			

(a) : Rendements bruts

Tableau 32 : Synthèse de β-hydroxyphosphonates de diéthyle par réaction sur des époxydes

Les produits obtenus n'ont pas été purifiés et ont été utilisés tels quels lors de la réaction d'estérification.

III.2.2.2.a.2. Méthode utilisant les aldéhydes et le méthylphosphonate de diéthyle

La réaction est la suivante :

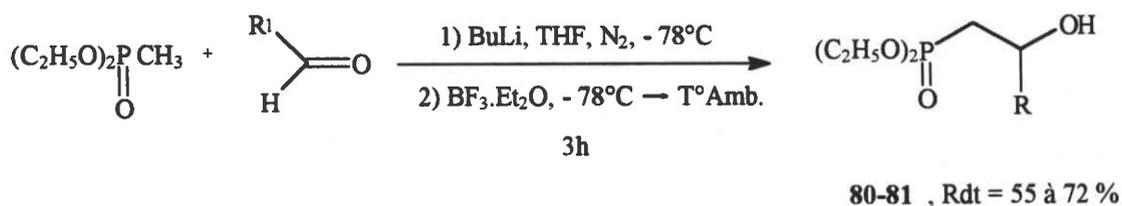


Schéma 73

Produit	R	Rdt (%) ^(a)
80	Ethyle	55
81	Butyle	72

(a) : Rendements bruts

Tableau 33 : Synthèse de β -hydroxydiéthylphosphonates par réaction sur des aldéhydes

Les produits obtenus n'ont pas été purifiés et ont été utilisés tels quels pour la réaction d'estérification.

III.2.2.2.b. Synthèse de γ -hydroxyphosphonates

Pour obtenir cette famille de produits (3 carbones entre la fonction ester méthacrylique et le phosphonate), nous avons fait réagir le méthylphosphonate de diéthyle sur des époxydes commerciaux¹⁶⁰ :

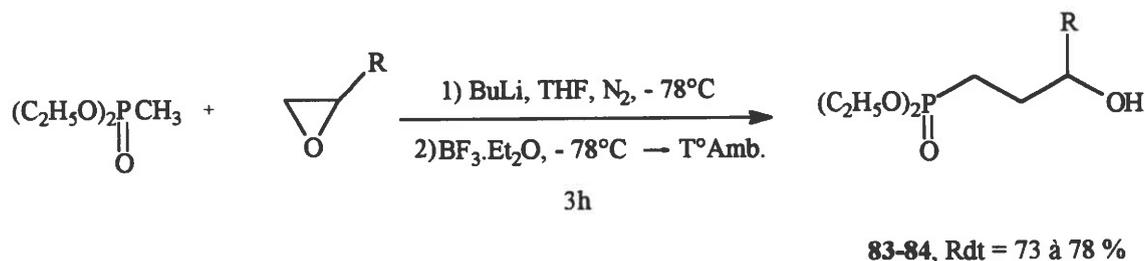


Schéma 74

Produit	R	Rdt (%) ^(a)
83	Butyle	73
84	Hexyle	78

(a) : Rendements bruts

Tableau 34 : Synthèse de γ -hydroxyphosphonates par réaction sur des époxydes

Les produits obtenus n'ont pas été purifiés et ont été utilisés tels quels pour la réaction d'estérification.

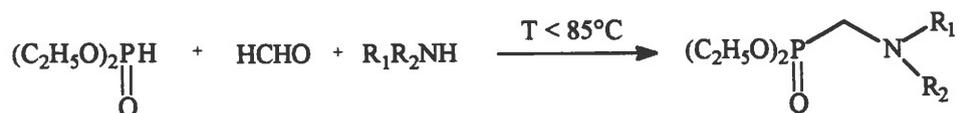
III.2.3. Synthèse d' aminoalkylphosphonates de diéthyle

III.2.3.1. Introduction - Généralités

Comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce mémoire, l'atome d'azote semble ne pas avoir d'action ignifugeante propre mais combiné au phosphore, une synergie P / N peut apparaître dans certains cas³³. Nous avons donc voulu synthétiser des molécules méthacryliques possédant à la fois les atomes de phosphore et d'azote : les aminophosphonates méthacryliques. De ce fait, dans ce paragraphe, nous décrivons la synthèse d' aminoalkylphosphonates de diéthyle qui nous serviront de précurseurs.

III.2.3.2. Préparation de 1-(N,N-dialky(diaryl)amino)méthylphosphonate de diéthyle

Ce type de composés est préparé à partir d'un aldéhyde ou d'une cétone, qui réagit avec un phosphonate de dialkyle en présence d'une amine primaire voire secondaire, pour donner un diester substitué de l'acide aminométhylphosphonique. Les produits synthétisés ont été obtenus après addition du formaldéhyde (35%) à une quantité équimolaire de phosphite de diéthyle et d'amine secondaire¹⁶¹. La réaction s'effectue en trente minutes environ à une température de 85°C et ne nécessite aucune purification ultérieure :



85-86, Rdt = 91 à 92 %

Schéma 75

Cette réaction de Mannich exothermique est décrite par le mécanisme réactionnel suivant :

- dans un premier temps, il y a formation de dialkylaminométhanol,
- puis celui-ci réagit avec un phosphonate de dialkyle pour former les composés attendus avec perte d'une molécule d'eau.

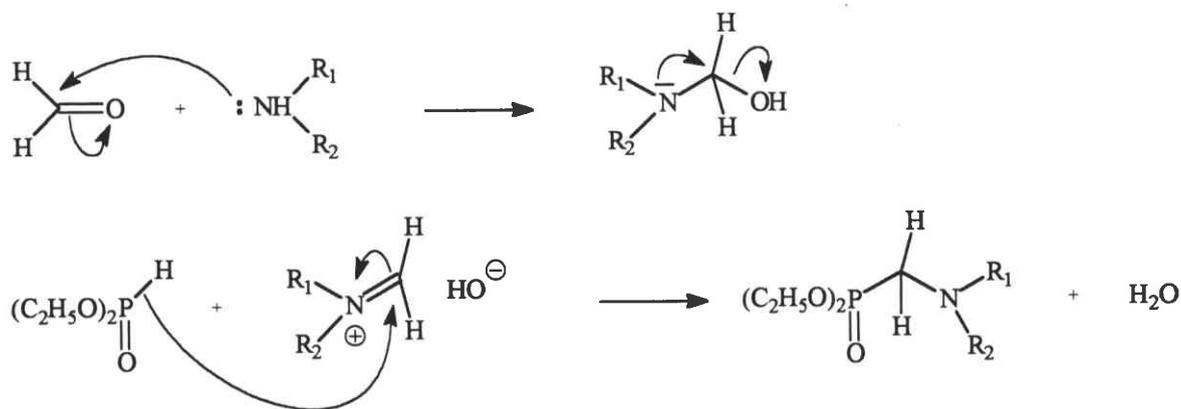


Schéma 76

Produit	R ₁	R ₂	Rdt (%) ^(a)
85	-CH ₂ -Ph	-CH ₂ CH ₂ OH	91
86	Me	-CH ₂ CH ₂ OH	92

(a) : Rendements bruts

Tableau 35 : Synthèse de 1-N,N-dialkyl(ou diaryl)amino-1,1-dialkyl(ou diaryl)méthylphosphonate de diéthyle

Remarque : il est à noter que l'ordre d'addition des composés est très important : si l'amine est ajoutée en dernier au mélange phosphite de diéthyle / aldéhyde, un mélange de divers composés est obtenu et non le produit attendu.

III.2.3.3. Synthèse de 3-N,N-dialkyl(ou diaryl)amino-2-hydroxy-propylphosphonate de diéthyle

Afin de mesurer l'influence que peut avoir la longueur de chaîne entre les deux motifs, phosphoré et azoté, nous avons synthétisé des produits où le phosphore et l'azote ne sont plus distants d'un groupement méthylène comme précédemment, mais de trois.

III.2.3.3.a. Synthèse du 2,3-époxypropylphosphonate de diéthyle

La synthèse de ce produit se fait de manière assez simple par le biais d'une réaction de type Arbusov écrite ci-dessous :

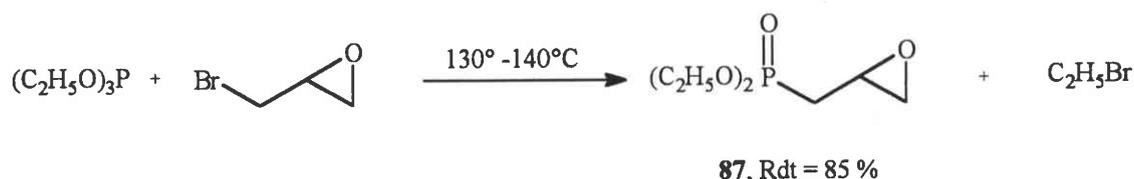


Schéma 77

Le produit désiré est obtenu avec un très bon rendement (85%) après purification par distillation sous pression réduite.

III.2.3.3.b. Préparation de 3-N,N dialkyl(ou diaryl)amino 2-hydroxypropylphosphonate de diéthyle

Les β -aminoalcools constituent une grande classe de composés organiques bien connus. Les réactions d'ouverture d'époxydes par les amines (ou l'ammoniaque) est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour parvenir à ces produits. Cependant, de nombreux problèmes limitent ces réactions d'aminolyse d'époxydes. Le problème majeur revenant au choix du catalyseur, à sa préparation et à son utilisation.

Cependant, M. Chini *et coll.*¹⁶² ont développé une nouvelle et efficace méthode d'aminolyse d'oxiranes grâce à l'utilisation de perchlorate de lithium. Les époxydes non symétriques sont attaqués sur le carbone le moins substitué avec une très haute régiosélectivité. La réaction est la suivante :

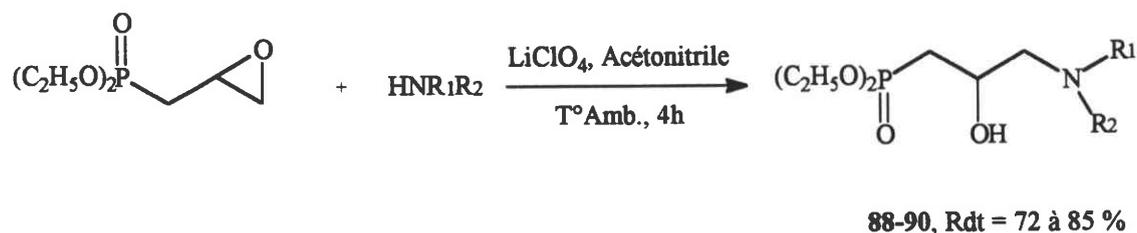


Schéma 78

Le mécanisme réactionnel proposé est le suivant :

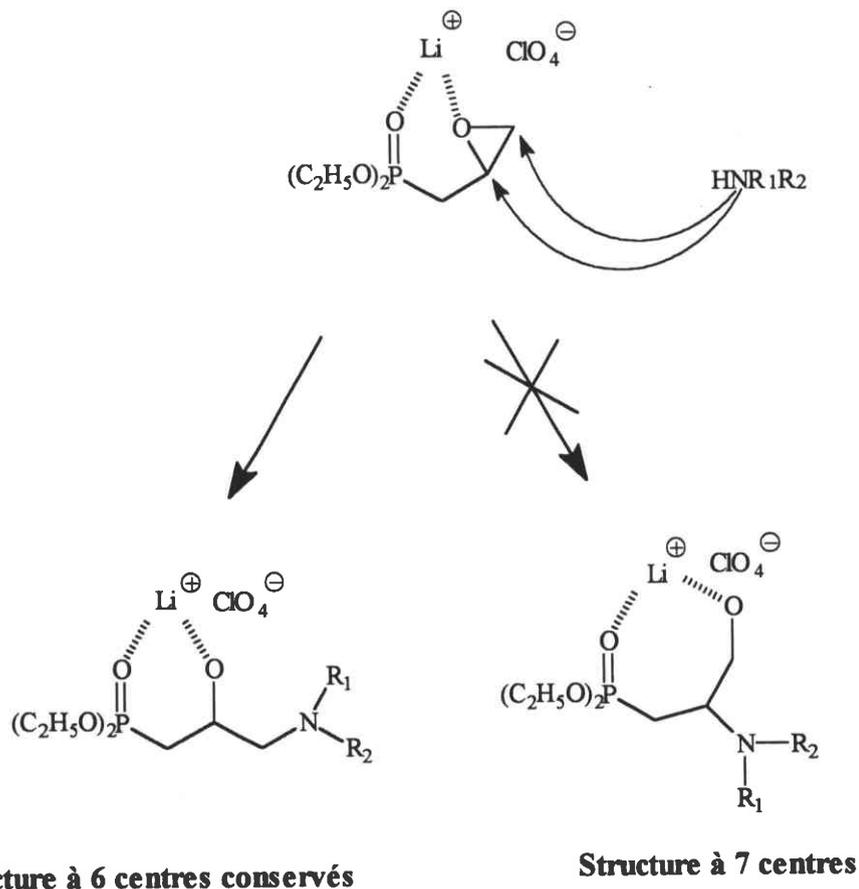


Schéma 79

Il semble probable que l'effet catalytique de l'ion métallique (de type acide de Lewis) sur l'aminolyse des époxydes est relié à la capacité de l'ion à se coordonner à l'oxygène de l'oxiranne et du phosphonate. Il y aurait formation d'un chélate de lithium, constituant un cycle à 6 avec la structure phosphoré. La réaction du dérivé azoté, sur le carbone le moins encombré, permet de conserver cette structure à 6 centres beaucoup plus stable qu'une structure à 7 centres qui se formerait par attaque sur le carbone le plus substitué. La réaction semble être de type S_N2 .

Produit	R1	R2	Rdt (%) ^(a)
88	Et	Et	85
89	CH ₂ Ph	Me	76
90	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	72

(a) : rendements bruts

Tableau 36 : Synthèse de β -hydroxyaminophosphonates de diéthyle

III.2.4. Synthèse de bisphosphonates de diéthyle

Afin de renforcer le comportement au feu des esters méthacryliques, nous avons pensé synthétiser des molécules comportant deux atomes de phosphore : les bisphosphonates. En effet, dans la mesure où il est admis que les propriétés ignifuges des composés phosphorés résultent principalement de leur aptitude à former des ponts pyrophosphoriques lors de la combustion (partie I), la présence de plusieurs atomes de phosphore pourrait être une solution permettant d'augmenter l'efficacité de l'additif tout en diminuant son pourcentage dans le polymère.

III.2.4.1. Synthèse de 1-hydroxyméthylènebisphosphonate de diéthyle

III.2.4.1.a. Synthèse du 1-oxoalkylphosphonate de diéthyle

Nous avons synthétisé cette famille de produits selon la méthode de J. Zon¹⁶³ :

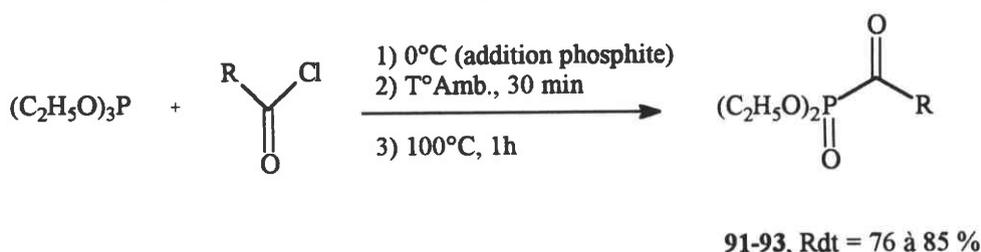


Schéma 80

Cette méthode présente l'intérêt de fournir exclusivement le produit attendu, au contraire de la méthode utilisée par K.D. Berlin¹⁶⁴ qui fournit en plus de nombreux produits secondaires (phosphates, pyrophosphates,...).

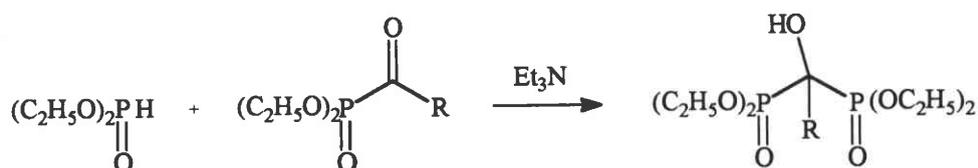
Produit	R	Rdt (%) ^(a)
91	Me	85
92	Et	80
93	Ph	76

(a) : rendements calculés après purification sous pression réduite

Tableau 37 : Synthèse de 1-oxoalkylphosphonate de diéthyle

III.2.4.1.b. Synthèse de 1-hydroxy-1-alkylméthylènebisphosphonate de diéthyle

La réaction utilisée est celle de A.N. Pudovik *et coll.*¹⁶⁵ :



94-96, Rdt = 0 à 65 %

Schéma 81

La triéthylamine doit être employée en quantité catalytique, sinon, il y a isomérisation de la molécule avec obtention d'un phosphate, bien visible en RMN ³¹P, obtenu selon le mécanisme suivant :

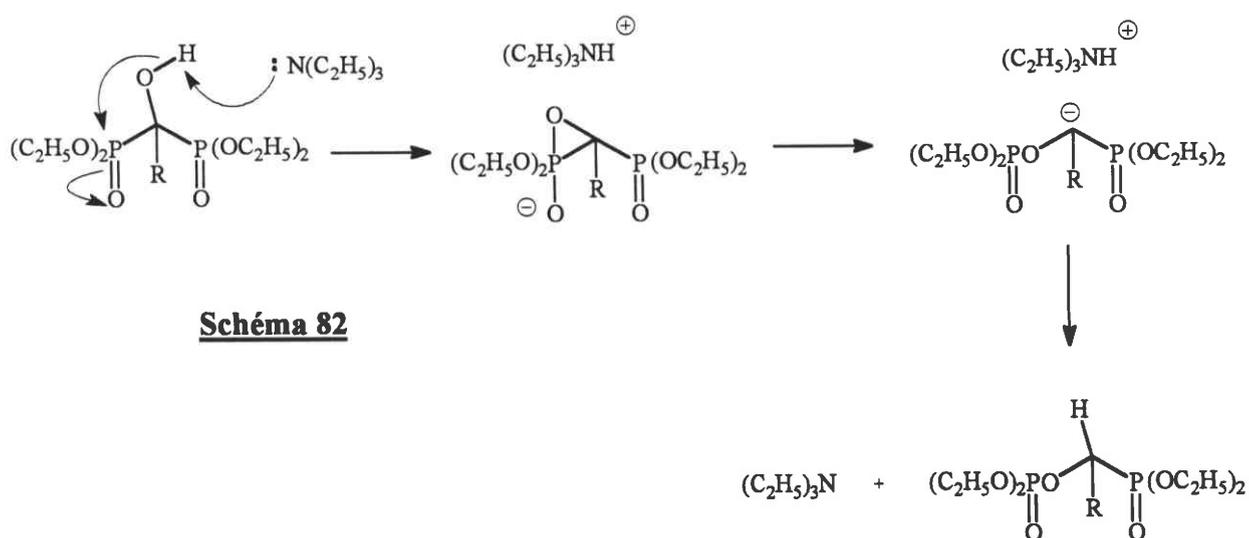


Schéma 82

Produit	R	Rdt (%) ^(a)
94	Me	55
95	Et	65
96	Ph	0

(a) : rendements bruts

Tableau 38 : Synthèse de 1-hydroxy-1-alkylméthylènebisphosphonate de diéthyle

L'utilisation de KF ou de CsF, en remplacement de la triéthylamine, fournit exclusivement le produit de type phosphate.

III.2.4.2. Réaction à partir du méthylènebisphosphonate de diéthyle

III.2.4.2.a. Généralités

Plusieurs méthodes de préparation du méthylène bisphosphonate de diéthyle ont été proposées par divers auteurs. J.A. Cade¹⁶⁶ décrit en 1959 la synthèse de ce composé à partir de la condensation du phosphite de triéthyle sur le diiodométhane.

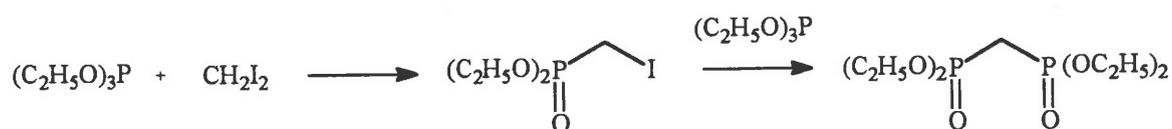


Schéma 83

Une autre méthode consiste à faire intervenir la condensation de Michaelis-Becker¹⁶⁷ sur le chlorométhylphosphonate de diéthyle.

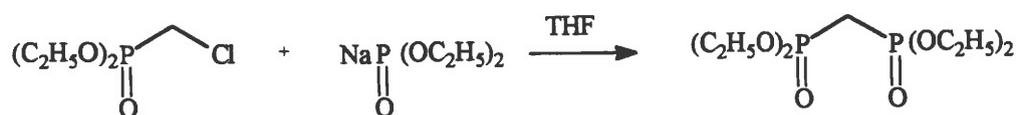


Schéma 84

Cette réaction conduit à des rendements voisins de 80% lorsque le phosphonate sodé est rajouté sur le chlorométhylphosphonate. Elle est quantitative lorsque le phosphonate est rajouté sur le phosphonate sodé.

Cette réaction semblait intéressante mais nécessitait la synthèse préalable du chlorométhylphosphonate de diéthyle. Une étude bibliographique menée sur ce produit nous a montré que sa synthèse se révélait assez délicate¹⁶⁸⁻¹⁶⁹.

De ce fait, nous avons préféré partir de produits que nous avons à disposition et dont la synthèse est déjà mentionnée dans ce mémoire.

III.2.4.2.b. Synthèse du méthylène bisphosphonate de diéthyle

La synthèse envisagée est la suivante :

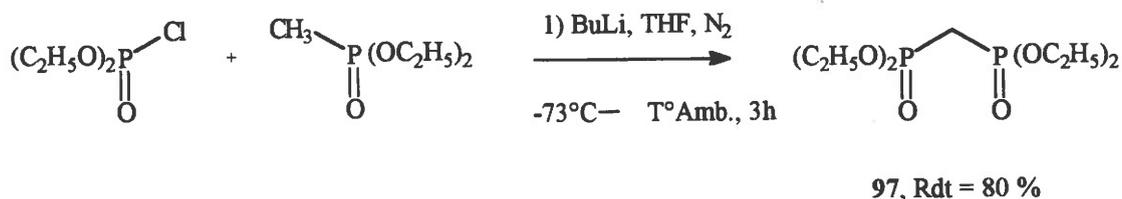


Schéma 85

Elle consiste à faire réagir le chlorophosphate de diéthyle avec le méthylphosphonate de diéthyle en présence de butyllithium. Cette méthode a permis d'obtenir le produit attendu avec un rendement de 80 % après purification par distillation sous pression réduite.

III.2.4.2.c. Réaction des bisphosphonates avec des aldéhydes.

Cette synthèse consiste à faire réagir le bisphosphonate précédemment obtenu avec des aldéhydes en présence de butyllithium, selon un protocole déjà vu dans ce mémoire.

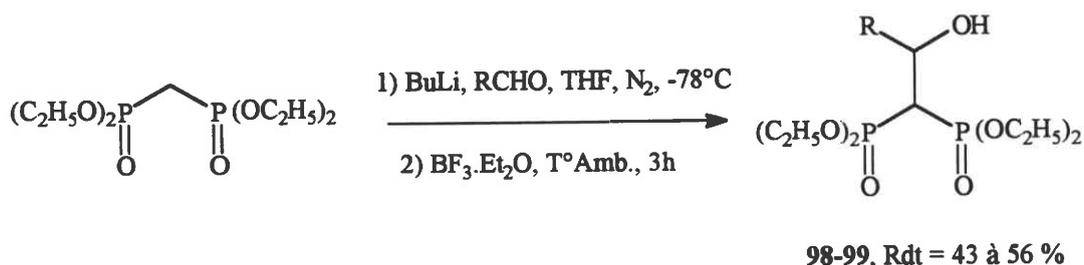


Schéma 86

Produit	R	Rdt (%) ^(a)
98	Ph	56
99	Pentyle	43

(a) : Rendements bruts

Tableau 39 : Synthèse de β-hydroxybisphosphonates de diéthyle

III.2.4.3. Synthèse de bisphosphonates à partir d'époxydes

III.2.4.3.a. Synthèse des époxydes de départ

L'un des deux époxydes utilisé est le 2,3-époxypropylphosphonate de diéthyle, dont la synthèse a déjà été vue au paragraphe III.2.3.3.a.

L'autre époxyde utilisé est le 1-méthyl-1,2-époxyéthylphosphonate de diéthyle synthétisé selon le schéma suivant :

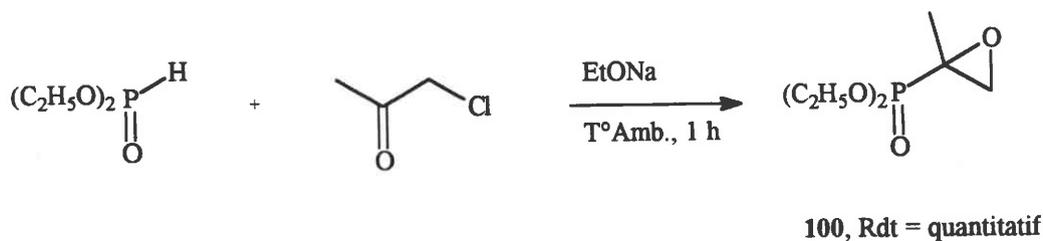


Schéma 87

G. Sturtz¹⁷⁰ a bien étudié ces produits : la synthèse de cet époxyde réside en une addition d'un sel d'alcoolate sur le phosphite de diéthyle et une α -halogénocétone (ici la chloroacétone), à température ambiante pendant une heure.

III.2.4.3.b. Réaction avec le phosphite de diéthyle

La réaction décrite ci-dessous est la même que celle déjà vue au paragraphe III.2.2.2.a.1. et consiste à faire réagir les époxydes phosphorés décrits ci-dessus avec le phosphonate de diéthyle en présence de butyllithium.

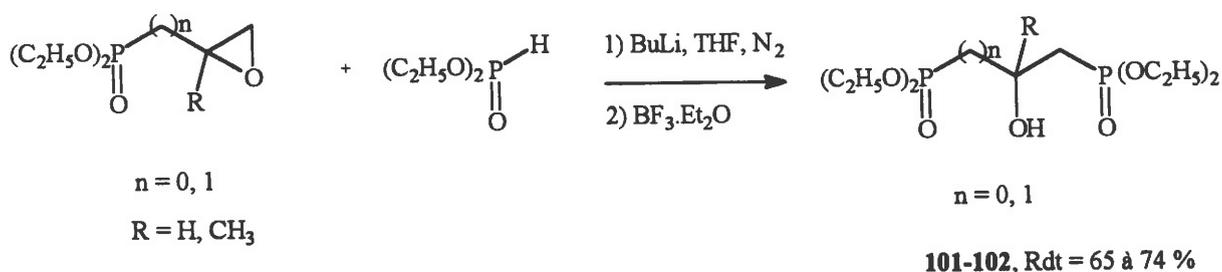


Schéma 88

Produit	R	n	Rdt (%) ^(a)
101	CH ₃	0	65
102	H	1	74

(a) : Rendements bruts

Tableau 40 : Synthèse d'hydroxyalkylbisphosphonates de diéthyle

B. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES METHACRYLIQUES PHOSPHORES

Dans cette seconde partie, nous présentons les composés méthacryliques obtenus à partir des précurseurs synthétisés dans la partie précédente.

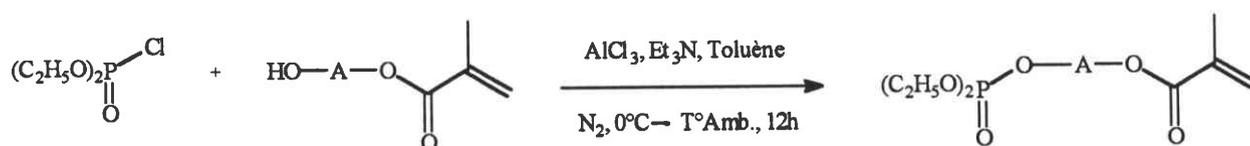
I. Synthèse de monomères méthacryliques phosphatés

Ceux-ci sont préparés soit en faisant réagir le chlorophosphate de diéthyle sur des composés possédant une fonction méthacrylique, soit par réaction du chlorure de méthacryloyle sur des phosphates possédant une fonction alcool.

I.1. Réaction du chlorophosphate de diéthyle

I.1.1. Réaction sur des hydroxyalkylméthacrylates

La réaction générale est la suivante :



A = chaîne hydrocarbonée

Schéma 89

Les hydroxyalkylméthacrylates qui sont utilisés ici ont été synthétisés aux paragraphes II.1.2. et II.2.2. La réaction de phosphorylation utilisant le chlorophosphate de diéthyle a été vue au paragraphe III.1.3.1. Le chlorure d'aluminium a été employé en quantité catalytique (0,1 équivalent). Les différents résultats obtenus sont regroupés ci-dessous :

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)
103		95	106		84
104		93	107		80
105		92	108		74

(a) : Rendements bruts

Tableau 41 : Synthèse de méthacrylates phosphatés
(les hydroxyalkylméthacrylates correspondants ont été préparés au paragraphe II.1.2)

Produit	Structure	Rdt(%) ^(a)
109		94
110		92
111		92

(a) : Rendements bruts

Tableau 42 : Synthèse de méthacrylates phosphatés
(Les hydroxyalkylméthacrylates correspondants ont été préparés au paragraphe II.2.2.)
Le produit majoritaire est obtenu entre 75 et 90%.

I.1.2. Réaction avec des méthacrylates porteurs d'une fonction époxyde

La littérature ne fait que peu état de l'action de composés chlorophosphorés sur un époxyde. Pudovik *et coll.*¹⁷¹⁻¹⁷², en 1964, ont, les premiers, rapporté leurs expériences concernant la réaction entre le chlorophosphate de diéthyle sur des époxydes (comme l'oxyde de propylène) sans solvant à 90°C. Ils ont ainsi montré la nécessité d'utiliser de petites quantités d'eau ou d'acide chlorydrique afin d'accélérer la réaction.

Pour notre part, nous avons réalisé cette synthèse en utilisant le chlorure d'aluminium comme activateur (0,1 équivalent) en faisant réagir 1 équivalent de chlorophosphate avec 1 équivalent de méthacrylate époxydé à la température de 50°C maximum (afin d'éviter les problèmes de polymérisation). La réaction est suivie par RMN ³¹P : en effet, le chlorophosphate de départ (≈ 4 ppm) et le phosphate d'arrivée (≈ -1.5 à -2.0 ppm) ont des déplacements chimiques différents. La réaction est la suivante :

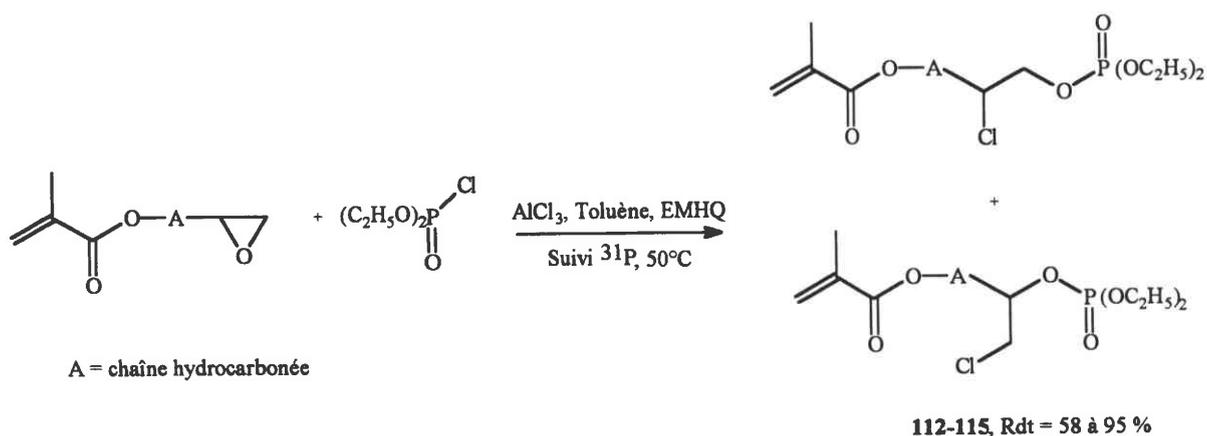


Schéma 90

Durant cette réaction, il semble que le chlorure d'aluminium activerait la réaction de phosphatation selon le mécanisme suivant :

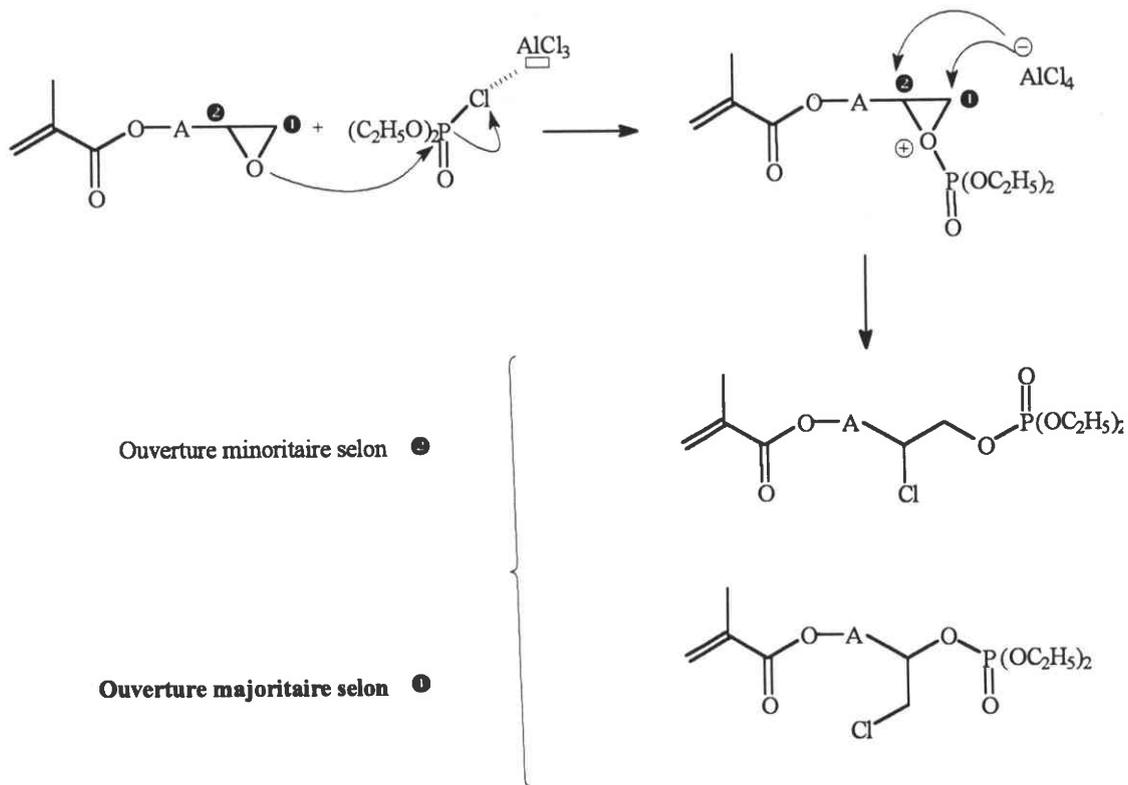


Schéma 91

L'oxirane subit alors l'attaque nucléophile de l'ion halogénure porté par le composé phosphoré, ce qui aboutit à la formation de β -chloroalkylphosphates.

Il semble qu'au vue de la RMN ^{13}C , le produit majoritaire dans le mélange est celui résultant de l'attaque du chlorure sur le carbone le moins encombré ①. La proportion d'isomères pour les différents produits obtenus est sensiblement la même : 85 à 90 % d'isomère ① et 10 à 15 % d'isomère ②.

Les résultats des réactions menés sur les époxydes méthacryliques sont rassemblés ci-dessous.

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)
112		95	114		0 ^(b)
	+ autre isomère			+ autre isomère	
113		75	115		72
	+ autre isomère			+ autre isomère	

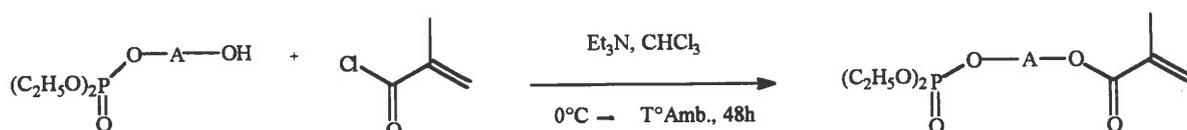
(a) : Rendements bruts ; (b) : le produit a polymérisé

Tableau 43 : Synthèse de phosphates méthacryliques chlorés

I.2. Réaction du chlorure de méthacryloyle (CMAO)

I.2.1. Réaction sur des hydroxyalkylphosphates

Les hydroxyalkylphosphates ont été synthétisés aux paragraphes III.1.2.2.a. et III.1.2.2.b. La réaction est celle qui a été vue au paragraphe II.1, à savoir :



A = Chaîne hydrocarbonée

Schéma 92

Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

Produits	Structure	Rdt(%) ^(a) du mélange
116	<p>Produit majoritaire</p>	40
117	<p>Produit majoritaire</p>	42
118	<p>Produit majoritaire</p>	50
119	<p>Produit majoritaire</p>	45

(a) : Rendement du mélange calculé après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 44 : Synthèse de phosphates méthacryliques

Les composés sont présentés sous la forme de leur deux régioisomères. Le produit majoritaire est obtenu entre 75 et 90% (analyses R.M.N.).

Les produits ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice. En effet, les analyses RMN avant purification ont montré, bien souvent, la présence, soit de chlorure de méthacryloyle (utilisé légèrement en excès), soit de reste de triéthylamine, soit enfin de présence d'acide diéthylphosphorique. Ce dernier semble se former par hydrolyse du phosphate sous l'action de l'acide chlorydique formé lors de la réaction.

Cependant, comme il a déjà été vu, la fonction phosphate est fragile et le fait de passer les produits sur la colonne peut :

- soit entraîner la dégradation du phosphate, principalement en acide diéthylphosphorique,
- soit entraîner la polymérisation de ces produits sur la colonne,

Ces considérations semblent expliquer les faibles rendements obtenus.

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a) du régioisomère	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a) du régioisomère
120		43	122		64
121		52	123		61

(a) : Rendement du mélange calculé après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 45 : Synthèse de phosphates méthacryliques

I.2.2. Réaction sur des bromohydroxyalkylphosphates

Les bromohydroxyphosphates de diéthyle ont été synthétisés au paragraphe III.1.3.2. Ils sont présents sous la forme d'un mélange de deux régioisomères sauf pour le composé 50. Un mélange de deux régioisomères est alors obtenu, sauf pour le composé 126. La réaction est la suivante :

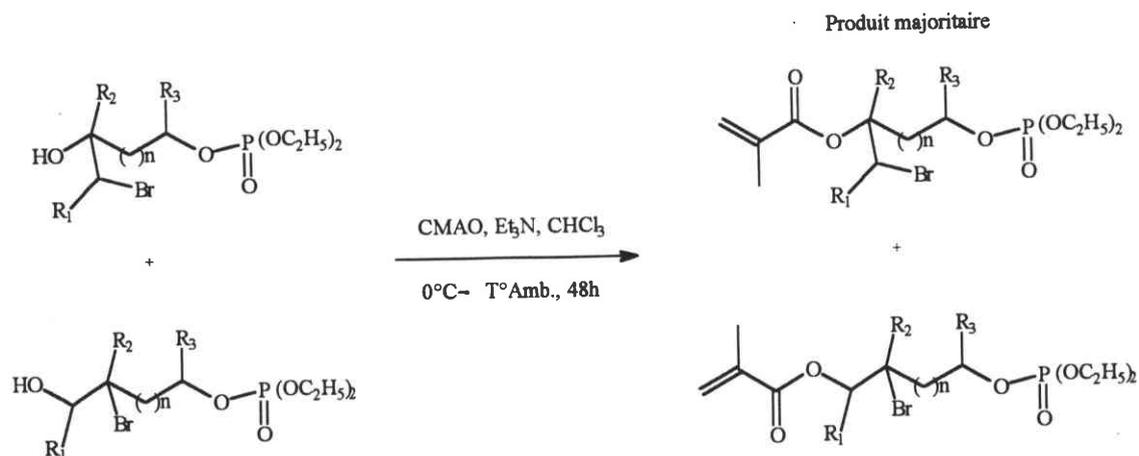


Schéma 93

Produit	R ₁	R ₂	R ₃	n	Rdt (%) ^(a)	Produit	R ₁	R ₂	R ₃	n	Rdt (%) ^(a)
124	H	H	H	0	54	126	H	H	Pentyle	0	44
125	CH ₃	H	H	0	49	127	H	CH ₃	H	1	45

(a) : Rendement du mélange calculé après purification par chromatographie sur gel de silice

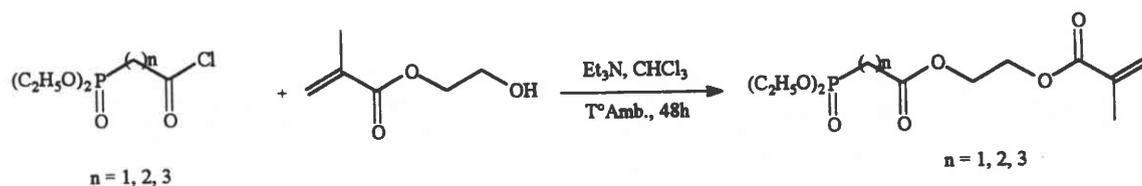
Tableau 46 : Synthèse d'esters méthacryliques phosphatés bromés

II. Synthèse de monomères méthacryliques phosphonés

Ceux-ci sont préparés soit en faisant réagir un composé de type phosphonate possédant une fonction chlorure d'acide sur l'hydroxyéthylméthacrylate, soit par réaction du chlorure de méthacryloyle sur des hydroxyphosphonates.

II.1. Réaction avec l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)

Le schéma réactionnel est le suivant :



127-129, Rdt = 74 à 84 %

Schéma 94

Cette réaction a fourni des produits de bonne pureté. Ils n'ont donc pas été purifiés et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 47 ci-dessous.

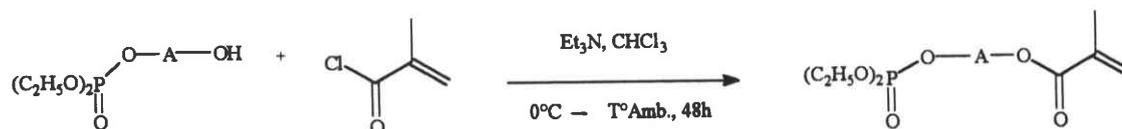
Produit	n	Structure	Rdt (%) ^(a)
128	1		84
129	2		76
130	3		74

(a) : rendements bruts

Tableau 47 : Synthèse de méthacrylates de phosphonate de diéthyle comportant une fonction ester

II.2. Réaction avec le CMAO

La réaction générale utilisée ici est la suivante (elle a déjà été vue au paragraphe II.1.) :



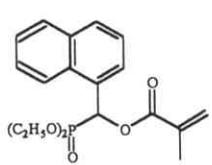
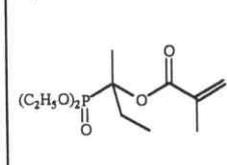
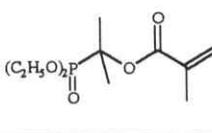
A = Chaîne hydrocarbonée

Schéma 95

II.2.1. Obtention de méthacrylates de méthylphosphonate de diéthyle

Les hydroxyphosphonates de diéthyle ont été synthétisés au paragraphe III.2.2.1. La réaction est celle qui a été vue au paragraphe II.1. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)
131		56	141		76
132		87	142		85
133		82	143		78
134		71*	144		77
135		69	145		83
136		86	146		70
137		67	147		72
138		84	148		65

139		68	149		66
140		74			

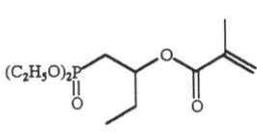
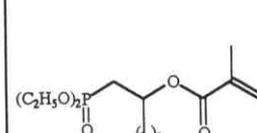
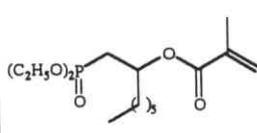
(a) : rendements calculés après purification par chromatographie sur gel de silice

* : l'hydroxyphosphonate dont est issu cet ester est un produit commercial

Tableau 48 : Synthèse de méthacrylates de méthylphosphonate de diéthyle

II.2.2. Obtention de méthacrylates d'éthylphosphonate de diéthyle

L'étape d'estérification a été réalisée à partir des différents alcools phosphorés dont la synthèse a été détaillée au paragraphe III.2.2.2.a.

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)
150		45	152		55
151		52			

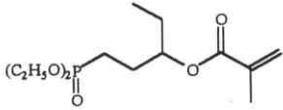
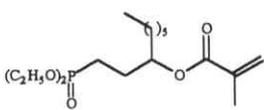
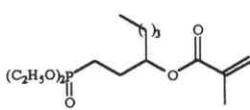
(a) : Rendements obtenus après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 49 : Synthèse de méthacrylates d'éthylphosphonate de diéthyle (alcools précurseurs obtenus par ouverture d'époxydes : paragraphe III.2.2.2.a.)

Au paragraphe III.2.2.2.a.2., nous avons synthétisé deux produits dont les esters correspondants sont identiques aux produits n° 149 et 151 figurant dans le tableau précédent.

II.2.3. Obtention de méthacrylates de propylphosphonate de diéthyle

L'étape d'estérification a été réalisée à partir des différents alcools phosphorés obtenus au paragraphe III.2.2.2.b.

Produit	Structure	Rdt(%) ^(a)
153		45
154		40
155		43

(a) : Rendements obtenus après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 50 : Synthèse de méthacrylates de propylphosphonate de diéthyle

II.2.4. Obtention de méthacrylates d'aminophosphate de diéthyle

Nous obtenons ces produits en faisant réagir les aminohydroxyphosphonates de diéthyle obtenus au paragraphe III.2.3.2. et III.2.3.3. avec le chlorure de méthacryloyle.

Les rendements chutent sensiblement du fait de la présence de cet atome d'azote qui, par son caractère basique, est susceptible de piéger l'acide chlorhydrique formé et ce, même en présence de triéthylamine. Tous les méthacrylates aminophosphonés sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Produit	Structure	Origine de l'alcool	Rdt (%) ^(a)
156		III.2.3.2.	45
157		III.2.3.2.	36
158		III.2.3.3.	27
159		III.2.3.3.	38
160		III.2.3.3.	57

(a) : Rendements calculés après purification par chromatographie sur gel de silice

Tableau 51 : Synthèse de méthacrylates aminophosphonate de diéthyle

II.2.5. Synthèse de méthacrylates de bisphosphonate de diéthyle

La réaction consiste à nouveau à faire réagir le chlorure de méthacryloyle sur des alcools bisphosphonés synthétisés aux paragraphes III.2.4. Nous avons regroupés dans un même tableau tous ces composés.

Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)	Produit	Structure	Rdt (%) ^(a)
161		54	164		56
162		61	165		45
163		53			

Tableau 52 : Synthèse de méthacrylates de bisphosphonate de diéthyle

CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de monomères méthacryliques phosphorés. Deux grandes classes de produits phosphorés ont été étudiées : les phosphates et les phosphonates.

Dans les deux cas, nous avons fait appel à de nombreuses réactions de la chimie organique. Certaines de ces réactions, catalysées ou non, ont été spécialement adaptées pour obtenir des voies intéressantes de synthèse de méthacryliques phosphorés : ainsi une soixantaine de ces produits ont pu être obtenus.

Dans le prochain chapitre, nous présenterons la polymérisation des produits que nous avons sélectionné et les résultats de leur potentialité anti-feu.

PARTIE III

POLYMERISATION ET RELATION ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE ET LA RESISTANCE AU FEU

Les divers monomères méthacryliques phosphorés synthétisés lors du chapitre précédent nous ont permis dans un premier temps de les polymériser. Dans un second temps, à l'aide de divers tests et analyses menés sur ces polymères, nous avons tenté d'établir des relations entre la structure chimique des composés synthétisés et leur résistance au feu.

Il a été montré qu'il existe une influence de la taille des polymères, d'une part sur l'allure des courbes thermogravimétriques (ATG, voir Partie I) et d'autre part sur les valeurs des indices d'oxygène (IO). En effet, W. Zhu et E.D. Weil¹⁷³ ont précisé récemment l'influence de la masse moléculaire de poly (2,6-diméthylphénylène oxyde) (PPO) sur l'ignifugation d'élastomères à base d'éthylène, de propylène et de diène modifiés. Ces élastomères contiennent des formulations à base de PPO et des masses moléculaires différentes de PPO ont affecté divers tests utilisés dans le cadre de l'ignifugation, comme l'indice d'oxygène. Ces auteurs ont montré que l'indice d'oxygène pouvait augmenter de 13 % lorsque l'on double la masse molaire du PPO. De plus, C.P.R. Nair et coll.¹⁷⁴ ont également signalé que les propriétés ignifugeantes de polystyrènes phosphorés n'étaient pas uniquement dépendantes de la quantité de phosphore présente mais également de la position de ce dernier dans la macromolécule¹⁷⁵⁻¹⁷⁶. De ce fait, on peut s'attendre à ce que les propriétés retardatrices de flamme d'un copolymère soient influencées par la distribution des séquences des monomères qui le constituent dans la chaîne polymérique.

Nous avons donc cherché à obtenir nos polymères homogènes en taille et en répartition de taille ou, plus exactement, à vérifier que cette variable n'intervenait pas pour nos produits. Dans un second temps, pour les copolymères, nous avons cherché à connaître la répartition des unités monomériques (phosphorées et MAM) le long des chaînes polymériques. Ceci afin de vérifier que le copolymère formé ne soit pas un mélange de deux homopolymères ce qui entraînerait entre autre des problèmes d'échantillonnage ou encore un copolymère bloc.

A. LA POLYMERISATION RADICALAIRE DES MONOMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES

I. Polymérisation radicalaire d'homopolymères

I.1. L'équation de Mayo

La polymérisation radicalaire est essentiellement le résultat de trois processus¹⁷⁷ : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Un quatrième processus se produit, le transfert, qui perturbe en général la polymérisation par son incidence sur la longueur des chaînes.

Ces étapes et l'expression de leur constante de vitesse sont décrites ci-dessous :

Amorçage

Formation des radicaux par clivage de l'amorceur : $I_2 \xrightarrow{k_d} 2 I^\bullet$

Ces radicaux réagissent par recombinaison : $2 I^\bullet \rightarrow I_2$

ou en s'additionnant avec le monomère : $I^\bullet + M \xrightarrow{\text{rapide}} IM^\bullet$

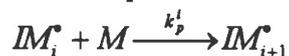
D'où la vitesse de polymérisation :

$$v_a = \frac{d[IM^\bullet]}{dt} = 2fk_d[I_2]$$

f est le facteur d'efficacité de l'amorceur I_2 .
 k_d est la constante de dissociation de l'amorceur I_2 .

Propagation

La vitesse de polymérisation est définie par :



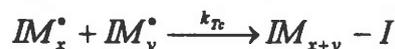
$$v_p = \sum v_{p_i} = k_p[M] \sum [IM_i^\bullet] = k_p[M][M^\bullet] = -\frac{d[M]}{dt}$$

k_p est la constante de propagation de la réaction de polymérisation

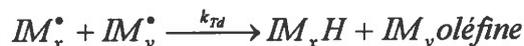
Terminaison

Il existe deux grands modes de terminaison vus au chapitre I :

➤ la recombinaison des radicaux



➤ la dismutation



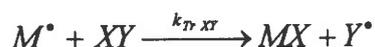
D'où la vitesse de terminaison s'écrit :

$$v_{Te} = 2k_{Te}[M^\bullet]^2 \quad \text{avec } k_{Te} = k_{Tc} + k_{Td}$$

k_{Te} est la constante de terminaison de la polymérisation

Transfert

Toute molécule possédant une liaison covalente (X-Y = amorceur, monomère, polymère, oxygène,...) clivable de façon homolytique en présence de radicaux est un agent de transfert potentiel selon la réaction :



La vitesse de transfert à l'agent XY s'écrivant :

$$v_{TrXY} = \frac{-d[XY]}{dt} = k_{TrXY}[M^\bullet][XY]$$

Ces molécules viennent donc perturber la réaction de polymérisation par arrêt de la croissance des chaînes. Les constantes de transfert C_{XY} se définissent comme le rapport des constantes de vitesse de transfert à celle de propagation :

$$C_{XY} = \frac{k_{TrXY}}{k_p}$$

A partir de ces constantes cinétiques et en émettant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire, Mayo a établi l'équation ci-dessous qui permet de prévoir la taille des polymères synthétisés par le degré de polymérisation (\overline{D}_{pn})¹⁷⁸:

$$\frac{1}{\overline{D}_{pn}} = \frac{2\sqrt{fk_d}}{1+a} \frac{\sqrt{k_{Te}}}{k_p} \frac{\sqrt{I_2}}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_{I_2} \frac{[I_2]}{[M]} + C_M + C_P \frac{[P]}{[M]}$$

$$\text{avec } C_s = \frac{k_{TrS}}{k_p} ; C_{I_2} = \frac{k_{TrI_2}}{k_p} ; C_M = \frac{k_{TrM}}{k_p} ; C_P = \frac{k_{TrP}}{k_p}$$

Ce sont les constantes de transfert au solvant, à l'initiateur, au monomère et au polymère.

De plus, on a :

[M] = concentration en monomère

[S] = concentration en solvant

[I₂] = concentration en initiateur

[P] = concentration en polymère

a = terme qui tient compte du mode de terminaison (0 < a < 1)

Il faut noter que la formule qui relie le $\overline{D_{pn_i}}$ aux conditions expérimentales (concentrations en monomère, amorceur, agent de transfert éventuel) et aux diverses constantes de transfert de propagation, de terminaison et d'amorçage, donne les valeurs instantanées du $\overline{D_{pn_i}}$ et non la valeur du $\overline{D_{pn_{cum}}}$ global (ou cumulé) à ce même instant t. Or le degré de polymérisation cumulé dépend étroitement du degré de polymérisation instantané. De ce fait, nous avons travaillé uniquement avec ce dernier lié directement aux conditions expérimentales (concentrations en monomères, amorceur,...).

L'équation de Mayo étant assez délicate à utiliser, celle-ci va pouvoir être simplifiée dans notre cas puisque seuls des dérivés méthacryliques sont utilisés.

I.2. Une équation de Mayo simplifiée

L'équation de Mayo peut être exprimée selon la formule suivante :

$$\frac{1}{\overline{D_{pn_i}}} = \frac{2\sqrt{fk_d}}{1+a} * \frac{\sqrt{k_{Te}}}{k_p} * \frac{\sqrt{I_2}}{[M]} + \sum C_i \frac{[T_i]}{[M_i]}$$

En regardant les valeurs notées dans le Polymer Handbook¹⁷⁹ concernant la polymérisation de divers monomères méthacryliques (d'éthyle, de butyle,...), les constantes de transfert (du solvant, de l'initiateur, de propagation et du monomère) sont peu différentes d'un monomère à l'autre pour **des conditions de polymérisation constantes** (température, solvant, initiateur,...). Dans le cadre de polymérisations radicalaires, l'absence de solvant entraîne bien nécessairement une constante de transfert au solvant nulle.

De même, le facteur d'efficacité f ainsi que le terme a seront considérés constants d'une polymérisation à l'autre.

Nous pouvons donc remarquer à la vue des valeurs inscrites dans le Polymer Handbook¹⁸⁵ que :

- Le terme $(fk_d)^{1/2}$ dépend uniquement de l'amorceur, celui-ci est commun d'un polymère à l'autre (à une température donnée),
- Le terme (1+a) dépend du type de monomère utilisé (méthacrylique, styrénique,...),

➤ Le terme k_{Te} / k_p , qui est une caractéristique principale du monomère, est constant d'un monomère méthacrylique à l'autre.

De ce fait, l'équation de Mayo peut se simplifier si elle est écrite pour la polymérisation distincte de deux monomères méthacryliques différents.

Equation de Mayo pour la polymérisation d'un monomère méthacrylique A.

$$\frac{1}{(\overline{D_{pn}})^A} = \frac{2\sqrt{fk_d}}{1+a} * \frac{\sqrt{k_{Te}}}{k_p} * \frac{\sqrt{I_2}}{[M]} + \Sigma C_i \frac{[T_i]}{[M_i]}$$

①
②

Equation de Mayo pour la polymérisation d'un monomère méthacrylique B.

$$\frac{1}{(\overline{D_{pn}})^B} = \frac{2\sqrt{fk_d}}{1+a} * \frac{\sqrt{k_{Te}}}{k_p} * \frac{\sqrt{I_2'}}{[M']} + \Sigma C_i \frac{[T_i']}{[M_i']}$$

①
②

Le terme ② (constitué de la somme des constantes de transfert du monomère, du solvant, de l'amorceur, du polymère, de terminaison) est supposé être très petit devant le terme ①.

Le terme ② peut donc être négligé devant le terme ①. De plus, si l'on considère qu'en série méthacrylique k_p , k_t , k_d , a et f sont équivalents pour une même série de produits, la relation suivante peut être écrite, appliquée aux monomères A et B :

$$\frac{1}{(\overline{D_{pn}})^A} = \frac{2\sqrt{fk_t k_d}}{(1+a)k_p} * \frac{\sqrt{I_2}}{[M]}$$

(équation 1)

$$\frac{1}{(\overline{D_{pn}})^B} = \frac{2\sqrt{fk_t k_d}}{(1+a)k_p} * \frac{\sqrt{I_2'}}{[M']}$$

(équation 2)

Pour que les polymères aient sensiblement les mêmes longueurs de chaînes, il faut que équation 1 = équation 2. De ce fait, compte tenu des remarques précédentes, l'égalité suivante peut être écrite :

$$\frac{\sqrt{I_2}}{[M]} = \frac{\sqrt{I_2'}}{[M']}$$

D'où une équation simplifiée de Mayo

$$\frac{1}{(\overline{D_{pn}})^i} = Cte * \frac{\sqrt{I_2}}{[M]}$$

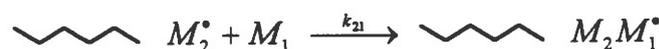
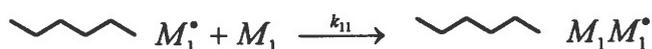
On aboutit ainsi à une condition qui nous permet de garder des masses moléculaires constantes d'un polymère à l'autre simplement en agissant sur la quantité d'initiateur à mettre lors de la réaction. D'ailleurs, l'objectif final est là, à savoir obtenir des polymères possédant des

masses moléculaires voisines, ce qui permet de les comparer entre eux et ainsi de s'affranchir d'un éventuel effet de la masse moléculaire sur l'indice d'oxygène.

II. Polymérisation radicalaire de copolymères

II.1. Aspect cinétique

Nous avons étudié le cas de la copolymérisation de deux monomères M_1 et M_2 par polymérisation radicalaire. L'un des deux monomères sera toujours le MAM, l'autre sera l'un des méthacrylates phosphorés précédemment synthétisés. Les réactions correspondant à la copolymérisation de deux monomères M_1 et M_2 sont données ci-après¹⁷⁷ :



Les monomères ont été copolymérisés avec le MAM par voie radicalaire. Dans le cas des copolymérisations, il n'existe plus d'équivalent de l'équation de Mayo pour les homopolymères. Afin d'obtenir des copolymères sensiblement équivalents en taille, nous nous sommes servis du résultat du paragraphe précédent et l'avons extrapolé à notre cas. A savoir que des quantités précises d'initiateur permettraient de garder des masses moléculaires constantes d'un copolymère à l'autre.

L'équation de composition instantanée (également appelée équation de Mayo-Lewis)¹⁸⁰ d'un mélange de deux monomères s'écrit :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right) = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} \quad (\text{équation 3})$$

où $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ et $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$. Ce sont les rapports de réactivités.

Cette équation (3) de copolymérisation relie la vitesse de polymérisation de chaque monomère, c'est à dire la composition du copolymère, à la composition du mélange des monomères $(M_1, M_2)_{MON}$ à un instant donné.

Les deux rapports de réactivité peuvent s'expliquer comme suit :

- r_1 est le rapport de la constante de vitesse d'addition de M_1 sur le radical M_1^\bullet à celle de l'addition de M_2 sur ce même radical M_1^\bullet .
- r_2 est le rapport de la constante de vitesse d'addition de M_2 sur le radical M_2^\bullet à celle de l'addition de M_1 sur ce même radical M_2^\bullet .

La tendance à la copolymérisation de deux monomères correspond à des valeurs de r comprises entre zéro et un. Une valeur de r_1 supérieure à l'unité signifie que M_1^\bullet s'additionne de préférence à M_2 . Une valeur de r_1 égale à zéro signifie que M_1 ne peut pas s'homopolymériser. r_1 et r_2 ne dépendent que des monomères M_1 et M_2 et de leurs radicaux correspondants. Ils ne dépendent pas de la vitesse de copolymérisation, ni de la vitesse de consommation des amorceurs.

Les rapports de réactivités sont déterminés par différentes techniques développées dans les ouvrages classiques (méthode de Kelen-Tudös¹⁸¹, Mayo et Lewis¹⁸⁰, Finemann et Ross¹⁸²,...). De très nombreuses valeurs ont été obtenues dans des conditions expérimentales très diverses, pour divers monomères et sont reportées dans le Polymer Handbook¹⁷⁹.

La connaissance des rapports de réactivité est essentielle pour estimer la distribution des unités monomériques dans les chaînes polymères finales.

II.2. Etude des rapports de réactivité

II.2.1. Classification des différents types de copolymérisation

Suivant les valeurs des rapports de réactivité, différents comportements peuvent être observés en copolymérisation.

II.2.1.1. Copolymérisation idéale : $r_1 r_2 = 1$

L'équation 3 s'écrit alors :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (\text{équation 4})$$

Lorsque le produit $r_1 \cdot r_2$ est égal à l'unité, la copolymérisation est dite idéale : les deux types de sites actifs M_1^\bullet et M_2^\bullet témoignent alors de la même affinité pour l'un des deux monomères. Les vitesses relatives d'incorporation des deux monomères dans le copolymère sont indépendantes de la nature de l'unité terminale constituant le site actif.

Lorsque $r_1 = r_2 = 1$, les deux types de sites actifs possèdent la même réactivité vis-à-vis des deux monomères. La composition du copolymère est égale à celle du mélange de monomères, les

motifs M_1 et M_2 se plaçant au hasard le long de la chaîne. Un tel comportement est appelé aléatoire ou de Bernoulli.

Lorsque les rapports de réactivité des deux monomères sont différents, l'un des deux monomères est plus réactif que l'autre vis-à-vis des sites actifs : le copolymère formé contient alors une proportion plus grande du monomère le plus réactif, placé de manière aléatoire le long de la chaîne.

Exemple : cas du couple Méthyl vinyl cétone (M_1) - Chlorure de vinylidène (M_2) à 70°C :

$$r_1 = 1.8, r_2 = 0,55 \text{ et } r_1 r_2 \approx 1$$

L'exemple ci-dessous reprend cette idée :

Copolymérisation A

Soient deux monomères M_1 et M_2 dont les rapports de réactivité respectifs sont :

$$r_1 > 1 \text{ et } r_2 < 1$$

On suppose que la copolymérisation est menée en introduisant 10% de monomère M_2 .

$M_1M_1M_1M_2M_1M_1M_1M_1$	3 % de M_2
$M_1M_1M_1M_2M_1M_1M_2M_1$	5 % de M_2
$M_2M_1M_1M_2M_1M_1M_2M_1$	10 % de M_2
$M_2M_1M_2M_2M_2M_1M_2M_2$	x % de M_2
	avec $x > 10\%$

Copolymérisation B

Soient deux monomères M_3 et M_4 dont les rapports de réactivité respectifs sont :

$$r_1 = 1 \text{ et } r_2 = 1 \text{ (cas d'une copolymérisation idéale)}$$

On suppose que la copolymérisation est menée en introduisant 10% de monomère M_4 .

$M_3M_3M_3M_4M_3M_4M_4M_3M_4M_4$	10 % de M_4
$M_3M_4M_4M_4M_3M_3M_3M_3M_4M_3$	10 % de M_4
$M_4M_4M_3M_3M_3M_4M_3M_3M_4M_4$	10 % de M_4
$M_3M_3M_4M_3M_4M_4M_4M_3M_4M_3$	10 % de M_4

Remarque : Les copolymérisations sont supposées avoir été menées jusqu'à consommation des deux monomères.

Dans le cas de la **copolymérisation A**, il a été introduit 10% de monomère M_2 dans le mélange. A la fin de la copolymérisation, un copolymère contenant globalement en moyenne 10% de monomère M_2 est obtenu. Or, les coefficients de réactivité sont tels que toutes les chaînes du copolymère n'auront pas le même pourcentage de monomère M_2 .

Au début de la copolymérisation, les chaînes contiendront plus de monomères le plus réactifs à savoir M_1 : la chaîne de copolymère formé contient alors une proportion plus grande du monomère le plus réactif. M_2 aura tendance à réagir préférentiellement avec M_1 . On aura donc une distribution de la proportion en M_2 dans les chaînes de copolymère : d'abord, peu de M_2 puis au fur et à mesure de la disparition de M_1 , le pourcentage de M_2 dans les chaînes va augmenter, pour être maximale à la fin de la copolymérisation.

⇒ on obtient un copolymère à 10% en moyenne de M_2 mais dont les chaînes polymères sont très différentes en composition.

Par contre, lors de la **copolymérisation B**, les rapports de réactivité égaux à l'unité font que les centres actifs possèdent la même réactivité vis-à-vis des deux monomères.

⇒ on obtient un copolymère à 10% de M_2 en moyenne avec des chaînes très différentes de celles obtenues dans le cas A.

II.2.1.2. Copolymérisation alternée : $r_1 \cdot r_2 = 0$

II.2.1.2.a. r_1 et $r_2 = 0$

Les deux monomères sont incorporés en quantités équimolaires et forment un arrangement alterné, non aléatoire, le long de la chaîne du copolymère. Ce type de copolymérisation est appelée copolymérisation alternée. Chaque type de site additionne préférentiellement l'autre monomère : M_2 ne s'additionne que sur M_1^\bullet et M_1 ne s'additionne que sur M_2^\bullet . L'équation de copolymérisation se réduit à :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1$$

Le copolymère possède une structure alternée qu'elle que soit la composition instantanée du mélange de monomères. De nombreuses copolymérisations radicalaires présentent une certaine tendance à l'alternance.

C'est le cas du couple : anhydride maléique (M_1) - acétate de vinyle (M_2) à 75°C

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 0 \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0,02$$

Dans ce cas, chaque radical préfère attaquer le monomère antagoniste et le copolymère présente un caractère très alterné.

II.2.1.2.b. $r_1 \gg 0$ et $r_2 = 0$

Un cas particulier se présente lorsque l'un des rapports de réactivité est beaucoup plus grand que l'autre. Dans le cas où $r_1 \gg r_2$ (avec $r_1 \gg 1$ et $r_2 \ll 1$), les deux types de centres actifs réagissent de préférence avec M_1 et une tendance à l'homopolymérisation consécutive des deux monomères est observée : le monomère M_1 tend d'abord à s'homopolymériser jusqu'à conversion complète, le monomère M_2 s'homopolymérisant ensuite. Un exemple de ce type de comportement est fourni par la copolymérisation radicalaire du styrène et de l'acétate d'allyle. couple styrène (M_1) - acétate d'allyle (M_2) à 60°C

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 90 \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0$$

Une chaîne terminée par un radical styrène préfère attaquer une molécule de styrène plutôt qu'une molécule d'acétate d'allyle. Il en est de même pour un radical acétate d'allyle qui a plus d'affinité pour une molécule de styrène que pour une molécule d'acétate d'allyle. La distribution des unités monomères est en conséquence très hétérogène : au début, il se forme des chaînes renfermant essentiellement des unités styrènes puis, à mesure que le bain s'épuise en styrène, les chaînes formées sont de plus en plus riches en acétate d'allyle (mélange d'homopolymères et de copolymères de compositions très variables).

II.2.1.3. Copolymérisation à blocs : $r_1 > 1, r_2 > 1$

Lorsque r_1 et r_2 sont tous deux plus grands que l'unité (et par conséquent $r_1 r_2 > 1$), la copolymérisation tend à donner naissance à un copolymère à blocs c'est à dire contenant des blocs homopolymères dans sa chaîne. Ce type de polymérisation n'a été observé que dans quelques copolymérisations amorcées par des catalyseurs de coordination. Le cas extrême où r_1 et r_2 seraient tous les deux beaucoup plus grands que l'unité (correspondant à l'homopolymérisation simultanée et indépendante des deux monomères) n'a que rarement été observé (un ou deux systèmes).

II.2.1.4. Autres copolymérisations

La plupart des mélanges de monomères se comportent de manière intermédiaire entre les deux extrêmes constitués par les copolymérisations idéales ($r_1 r_2 = 1$) et les copolymérisations alternées ($r_1 r_2 = 0$). Lorsque le produit $r_1 r_2$ décroît de 1 à 0, la tendance à l'alternance croît. L'alternance parfaite ne se produit que si r_1 et r_2 sont tous les deux égaux à zéro.

Pour des valeurs de r_1 et r_2 toutes deux inférieures à l'unité, il peut arriver un moment où la fraction molaire du monomère M_1 présent dans le milieu réactionnel à un moment donné (f_1) est égal à la fraction molaire de M_1 dans le copolymère formé (F_1) (copolymérisation azéotrope).

La composition en monomère pour ce type de copolymérisation est obtenue à partir de la relation 3 :

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(r_2 - 1)}{(r_1 - 1)}$$

Exemple : acrylonitrile (M_1) - acrylamide (M_2) à 40°C

$$r_1 = 0,86 \text{ et } r_2 = 0,81 \text{ d'où } \frac{[M_1]}{[M_2]} = 1,36$$

Remarque : rappelons que les conditions expérimentales n'influencent que très peu sur les rapports de réactivité qui sont intrinsèquement liés à la nature des monomères (gène stérique, résonance,...).

II.2.2. Détermination des rapports de réactivité r_1 et r_2

II.2.2.1. Cas des méthacrylates phosphatés

C.P.R. Nair et *coll*¹⁷⁴ ont travaillé sur la copolymérisation d'acrylates (et méthacrylates) phosphatés en présence de MAM. Ils ont notamment montré dans le cas de la copolymérisation du méthacrylate de diéthylphosphonoxyéthyle avec le MAM, que les rapports de réactivité étaient sensiblement égaux à l'unité comme le montre le tableau ci-dessous :

Méthode utilisée	r_1	r_2
Fineman-Ross	0,95	0,96
Joshi-Joshi	0,97	0,98
Kelen-Tüdös	0,98	0,98

Tableau 53 : Rapports de réactivité du couple méthacrylate de diéthylphosphonoxyéthyle / MAM selon diverses méthodes

Nous remarquons que nous sommes dans un cas de copolymérisation quasi-idéale où les deux monomères se retrouvent de manière aléatoire dans le copolymère. Nous avons admis ces résultats et par extrapolation, nous avons considéré que nos divers monomères méthacryliques phosphatés devaient avoir sensiblement un comportement proche de l'idéal dans le cas d'une copolymérisation avec le MAM.

Par contre, en série méthacrylique phosphoné, nous n'avons pas trouvé d'exemples de la détermination de rapport de réactivité. Nous avons donc décidé d'explorer cette voie pour savoir comment s'insèrent les chaînes phosphorés avec le MAM dans le polymère.

II.2.2.2. Cas des méthacrylates phosphonés

La plupart des procédés permettant de calculer r_1 et r_2 sont basés sur la détermination expérimentale de la composition de copolymères issus de mélanges de monomères de compositions initiales différentes.

Plusieurs méthodes permettent de déterminer les coefficients de réactivité r_1 et r_2 . Pour notre part, nous avons utilisé la méthode de Kelen-Tüdös modifiée¹⁸³ pour les taux de conversion élevés (de l'ordre de 30%). En effet, au delà de cette valeur, la viscosité augmente fortement et les monomères voient leur mobilité ralentie, ce qui influe sur les constantes cinétiques de réaction. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet Trommsdorff, qui est lié à l'augmentation de cette viscosité (à partir de 30% de conversion en général). La diffusion des macroradicaux en croissance devient de plus en plus lente ce qui rend les réactions de terminaison de plus en plus

difficiles. Le monomère lui, continuant à diffuser et à réagir avec les radicaux présents, et l'amorceur continuant à en générer de nouveaux, cela a pour résultat un emballement de la réaction (k_{Tc} diminue plus vite que k_p d'où k_p^2 / k_{Tc} (= terme principal de l'équation de vitesse de polymérisation)). Les mesures faites à ce moment, pour déterminer r_1 et r_2 , ne permettent pas d'obtenir les résultats réels du fait de l'augmentation de cette viscosité.

Kelen-Tüdös proposent une linéarisation de l'équation de Mayo-Lewis par l'introduction de nouvelles variables et obtiennent l'équation ci-dessous :

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad \text{équation de Kelen-Tüdös}$$

$$\text{avec} \quad \eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{et} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

$\alpha = \sqrt{F_{\min} F_{\max}}$ (F_{\min} et F_{\max} sont définis lors des calculs des rapports de réactivité où diverses concentrations des deux monomères sont utilisées)

La signification de G et F est :

$$G = \frac{(y-1)}{z} \quad \text{et} \quad F = \frac{y}{z^2}$$

Dans ces expressions :

$$z = \frac{\ln(1 - \xi_1)}{\ln(1 - \xi_2)}$$

où ξ_i est la conversion molaire partielle du monomère i,

$$\xi_2 = w \frac{(x_0 + \mu)}{(y + \mu)} \quad \text{et} \quad \xi_1 = \xi_2 \frac{y}{x_0}$$

Finalement, la détermination des rapports de réactivité r_1 et r_2 des couples monomères phosphonés / MAM nécessite de connaître :

- La composition du mélange initial : M_{1_0} et M_{2_0} sont le nombre de moles de monomères méthacryliques phosphonés et de MAM ($x_0 = M_{1_0} / M_{2_0}$)
- la composition du copolymère X' et Y' ($y = X' / Y'$). X' et Y' sont les pourcentages molaires en monomère méthacrylique et en MAM dans le copolymère.
- le rendement massique de la copolymérisation, w
- le rapport des masses molaires des deux monomères, $\mu = \frac{M_{MAM}}{M_{(\text{monomère méthacrylique phosphoré})}}$

La représentation graphique de $\eta = f(\xi)$ permet d'obtenir r_1 (pour $\xi = 1$) et $-r_2 / \alpha$ (pour $\xi = 0$).

II.2.3. Application aux copolymères phosphonés

La méthode de Kelen et Tüdös nécessite la détermination de la composition du copolymère en unités monomériques phosphonés et MAM.

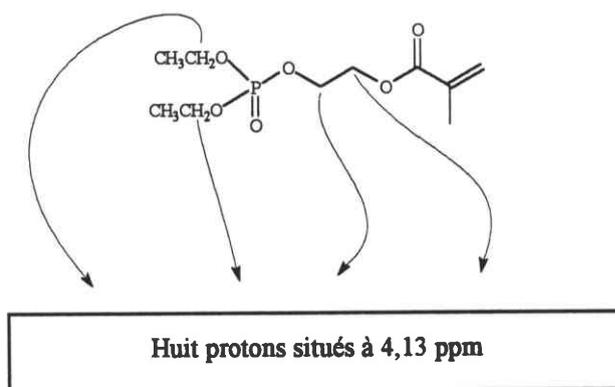
Détermination de la composition du copolymère

La composition du copolymère peut être déterminée par RMN ^1H . En effet, les groupements fonctionnels appartenant à chacun des monomères peuvent être assez bien différenciés, ce qui permet d'effectuer des calculs de pourcentage pour connaître la composition du copolymère. A titre d'exemple, nous présentons le spectre d'un copolymère MAM-méthacrylate de diéthylphosphonoxyéthyle (MDPE = composé **103C**), copolymère à 2,53% de phosphore en masse (voir figure 12).

Remarque : on indique un **copolymère** par le numéro correspondant au **monomère** dont il est issu suivi de la lettre C (exemple : monomère 103 devient copolymère **103C**).

Nous isolons deux massifs distincts qui permettent de différencier les deux monomères :

- à 4,13 ppm, nous avons un multiplet attribué au composé **103C**. Plus précisément, il s'agit des 8 protons situés en α d'atomes d'oxygène, comme nous le montrons ci-dessous :



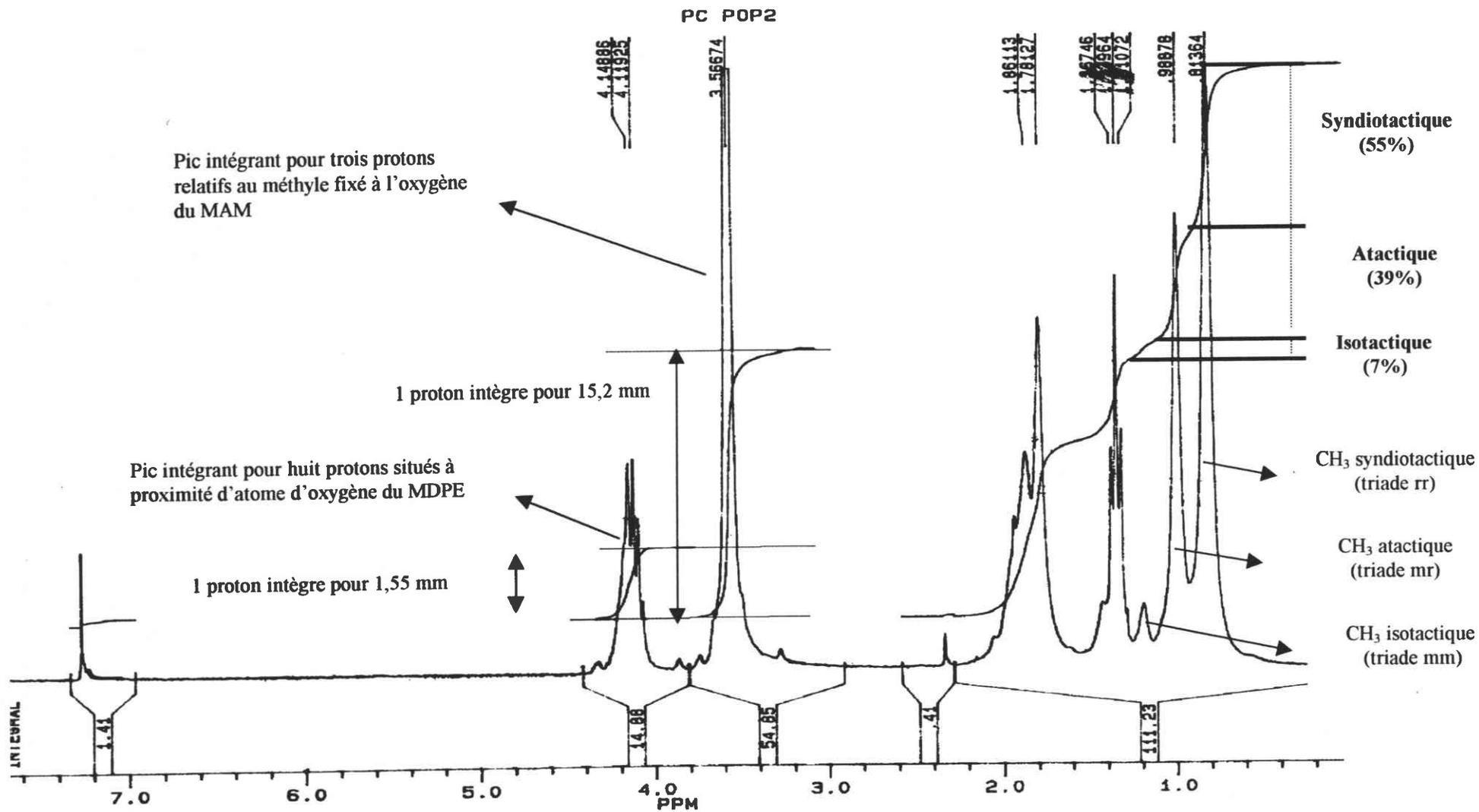
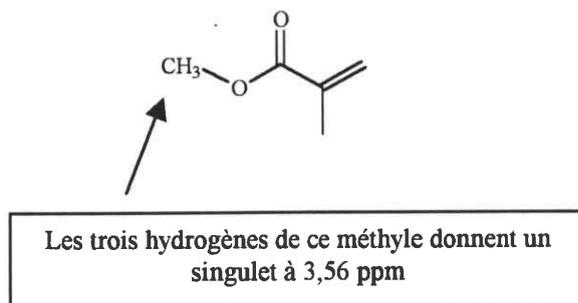


Figure 12 : spectre du copolymère de méthacrylate de diéthylphosphonoxyéthyle (MDPE) / MAM

- à 3,56 ppm, nous avons un singulet caractéristique du signal des trois protons du groupement méthoxy :



Chacun des huit protons relatifs au composé phosphoré intègre pour 1,55 mm. De même, un des trois protons relatif au MAM intègre pour 15,2 mm.

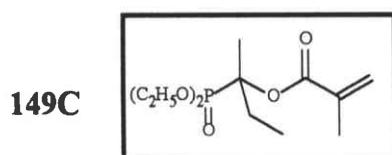
De ce fait, par calcul, les pourcentages molaires suivants sont déterminés :

MAM : 90,7 (au lieu de 90,5%) et MDPE : 9,3% (au lieu de 9,5%)

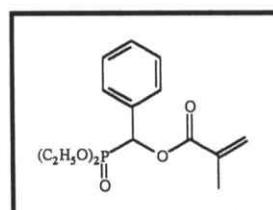
Ces résultats montrent donc que la détermination des pourcentages molaires en monomères peut être menée à partir des spectres RMN ^1H . Ces derniers permettent également de connaître le pourcentage de phosphore dans les copolymères.

Remarque : par ailleurs, du spectre précédent, il est également possible de déterminer la tacticité du copolymère. Dans ce cas, nous observons 55% d'enchaînements de type syndiotactique (0,81 ppm), 39% de type atactique (0,98 ppm) et 6% de type isotactique (1,15 ppm).

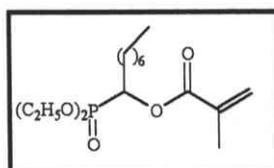
Ayant déterminé la composition des copolymères, nous avons calculé les rapports de réactivité r_1 et r_2 des couples monomères méthacryliques phosphorés / MAM suivant la méthode de Kelen-Tüdös modifiée pour les taux de conversion élevés. Les résultats des calculs des différents paramètres des équations sont donnés dans les tableaux 54 à 56. La représentation graphique de $\eta = f(\xi)$ pour chaque couple de monomères est indiquée sur les figures 13 à 15. Nous avons calculé les rapports de réactivité pour trois monomères méthacryliques phosphorés qui sont :



132C



141C



Ces monomères ont été choisis parce qu'étant représentatifs des différents monomères méthacryliques qui ont été synthétisés. Les rapports de réactivité calculés pour les trois couples de monomères sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Couple de monomères	r_1	r_2	$r_1 * r_2$
149C	1,13	0,84	0,95
132C	1,30	0,81	1,05
141C	1,26	0,91	1,15

Tableau 57 : Rapports de réactivité r_1 et r_2 des couples Monomère phosphoné / MAM

r_1 est ici le rapport de la vitesse d'addition du monomère phosphoné sur le radical phosphoné (M^\bullet) à celle de l'addition du MAM sur ce même radical phosphoné. r_2 est son pendant relatif au MAM.

Interprétation des résultats :

Ces premiers résultats indiquent que r_1 est légèrement supérieur à 1 et que r_2 est légèrement inférieur à 1. De ce fait, le monomère phosphoné réagira plutôt sur lui-même que sur le MAM et le MAM aura plus tendance à réagir sur le monomère phosphoné que sur lui-même.

Cependant, aux erreurs d'expériences près, le produit $r_1 * r_2$ est très proche de 1 ce qui signifie que la copolymérisation est quasi-idéale et que la composition des copolymères est proche de celle du mélange des deux monomères à tout instant. Ceci montre donc que lors de nos copolymérisations, la répartition de l'unité phosphonée dans la chaîne polymérique est homogène et aléatoire. De plus, il semble qu'en série phosphate et phosphonate la copolymérisation s'effectue de la même façon (copolymérisation quasi-idéale).

Par extrapolation, il semble que l'on puisse admettre le même type de comportement pour l'ensemble de nos copolymères. Ainsi les différences de comportement face à la flamme entre divers polymères ne seront pas à mettre au compte d'une inhomogénéité de répartition du monomère phosphoné dans le copolymère.

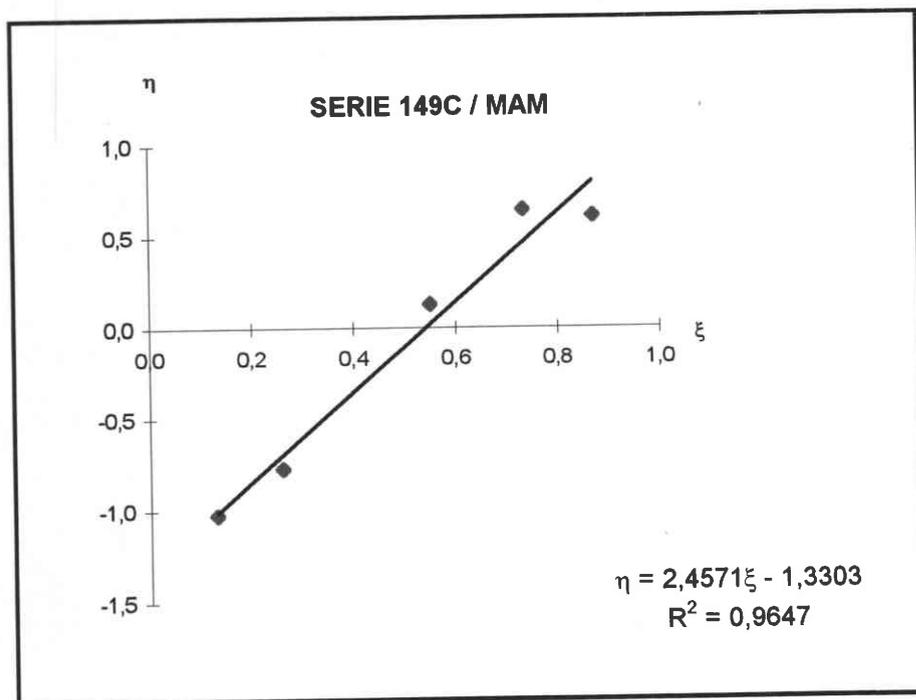
III. Polymérisation et détermination des masses molaires

III.1. Aspect pratique des polymérisations

Calcul des rapports de réactivité dans le cas d'une copolymérisation entre du MAM et un méthacrylique phosphoré

N°	A ₀ (mole)	B ₀ (mole)	X' (%)	Y' (%)	x ₀	y	w	ξ ₂	ξ ₁	z	F	G	ξ	η
1	0,007	0,00175	79,4	20,6	4	3,854	0,35	0,362	0,349	0,954	4,231	2,990	0,870	0,615
2	0,007	0,003	75,2	24,8	2,33	3,032	0,12	0,095	0,124	1,320	1,740	1,539	0,734	0,649
3	0,007	0,007	55,2	44,8	1	1,232	0,2	0,171	0,210	1,262	0,774	0,184	0,551	0,131
4	0,007	0,028	21,3	78,7	0,25	0,271	0,4	0,387	0,419	1,109	0,220	-0,657	0,258	-0,772
5	0,007	0,063	11,4	88,6	0,11	0,129	0,1	0,096	0,112	1,168	0,094	-0,746	0,130	-1,028

Tableau 54 : Calcul des rapports de réactivité r_1 et r_2 du couple de monomères 149C / MAM par la méthode de Kelen-Tüdös modifiée pour les taux de conversion élevés ($\mu = 0,36$ et $\alpha = 0,631$)



Rapports de réactivité r_1 et r_2 du couple de monomères 149C / MAM

$$r_1(149C) = 1,13$$

$$r_2(MAM) = 0,84$$

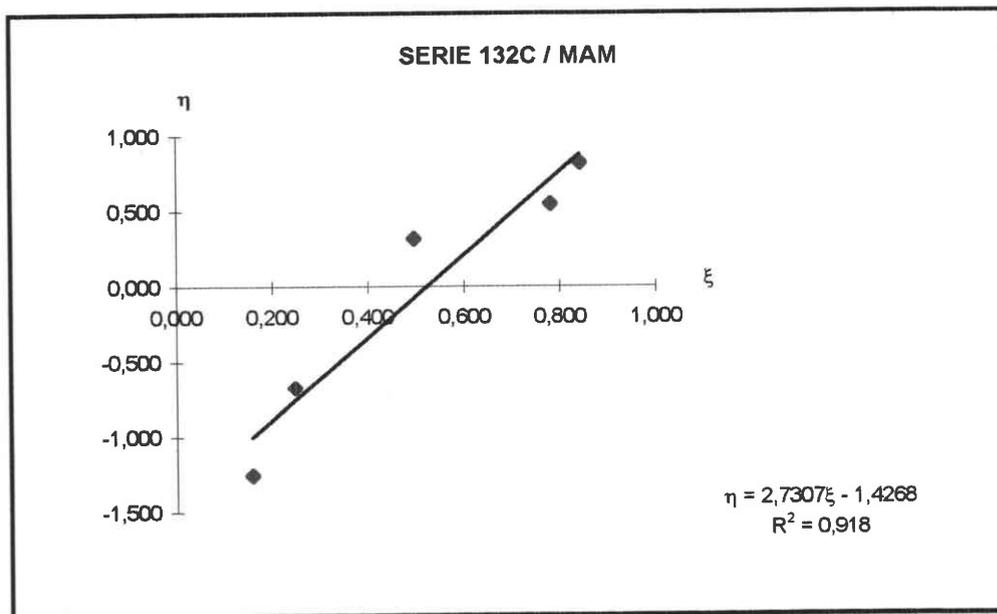
$$r_1 * r_2 = 0,95$$

Figure 13 : $\eta = \phi(\xi)$ pour le couple 149C / MAM

Calcul des rapports de réactivité dans le cas d'une copolymérisation entre du MAM et un méthacrylique phosphoré

N°	A ₀ (mole)	B ₀ (mole)	X' (%)	Y' (%)	X ₀	y	w	ξ ₂	ξ ₁	z	F	G	ξ	η
1	0,006	0,0015	82,3	17,7	4	4,650	0,5	0,435	0,505	1,234	3,054	2,958	0,843	0,817
2	0,006	0,00257	72,3	27,7	2,33	2,610	0,23	0,208	0,233	1,135	2,026	1,419	0,781	0,547
3	0,006	0,006	61,7	38,3	1	1,611	0,21	0,144	0,231	1,697	0,559	0,360	0,496	0,319
4	0,006	0,024	24,6	75,4	0,25	0,326	0,11	0,097	0,127	1,327	0,185	-0,508	0,246	-0,674
5	0,006	0,054	10,4	89,6	0,11	0,116	0,15	0,148	0,155	1,049	0,106	-0,843	0,157	-1,252

Tableau 55 : Calcul des rapports de réactivité r_1 et r_2 du couple de monomères **132C** / MAM par la méthode de Kelen-Tüdös modifiée pour les taux de conversion élevés ($\mu = 0,32$ et $\alpha = 0,568$)



Rapports de réactivité r_1 et r_2 du couple de monomères 132C / MAM

$$r_1 (132C) = 1,30$$

$$r_2 (MAM) = 0,81$$

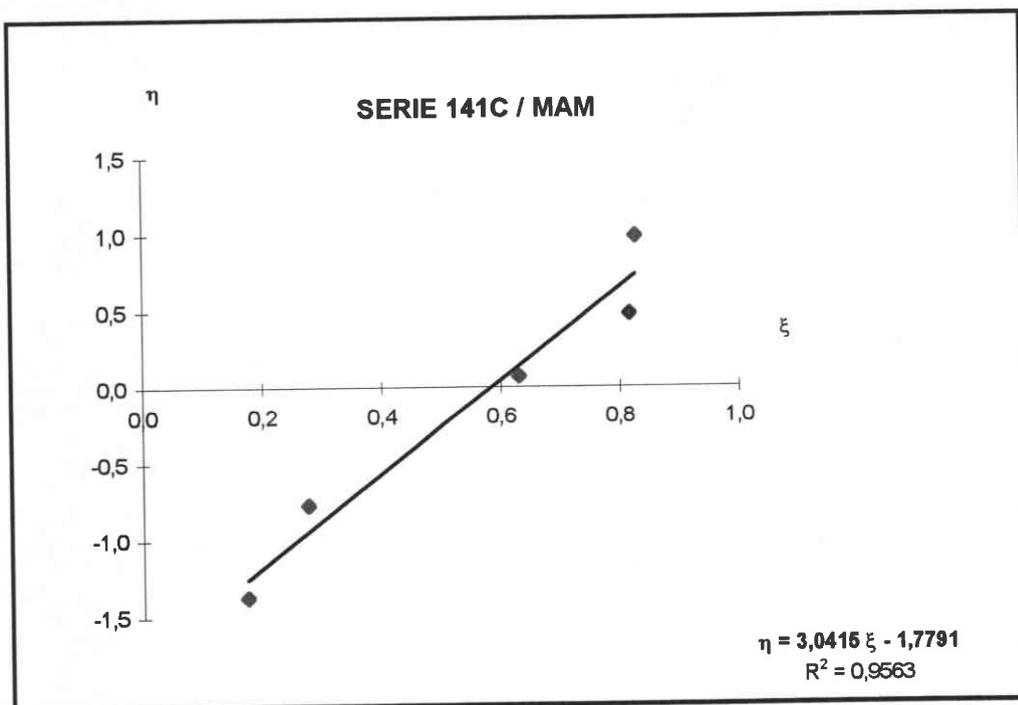
$$r_1 * r_2 = 1,05$$

Figure 14 : $\eta = \phi(\xi)$ pour le couple 132C / MAM

Calcul des rapports de réactivité dans le cas d'une copolymérisation entre du MAM et un méthacrylique phosphoré

N°	A ₀ (mole)	B ₀ (mole)	X' (%)	Y' (%)	x ₀	y	w	ξ ₂	ξ ₁	z	F	G	ξ	η
1	0,0058	0,00145	84	16	4	5,250	0,53	0,410	0,539	1,464	2,449	2,902	0,827	0,981
2	0,0058	0,0025	70,2	29,8	2,32	2,356	0,33	0,326	0,331	1,019	2,269	1,331	0,816	0,479
3	0,0058	0,0058	52,5	47,5	1	1,105	0,29	0,268	0,296	1,126	0,872	0,093	0,630	0,068
4	0,0058	0,023	23,7	76,3	0,25	0,311	0,21	0,190	0,233	1,265	0,194	-0,545	0,275	-0,773
5	0,0058	0,052	10,4	89,6	0,11	0,116	0,1	0,099	0,103	1,043	0,107	-0,848	0,173	-1,372

Tableau 56 : Calcul des rapports de réactivité r_1 et r_2 du couple de monomères 141C / MAM par la méthode de Kelen-Tüdös modifiée pour les taux de conversion élevés ($\mu = 0,29$ et $\alpha = 0,512$)



Rapports de réactivité r_1 et r_2 du couple de monomères 141C / MAM

$$r_1 (141C) = 1,26$$

$$r_2 (MAM) = 0,91$$

$$r_1 * r_2 = 1,15$$

Figure 15 : $\eta = \phi(\xi)$ pour le couple 141C / MAM

III.1.1. Homopolymérisation en masse

Dans un premier temps, nous avons choisi d'effectuer des polymérisations en solution. L'avantage de la polymérisation en solution est le contrôle aisé du dégagement thermique. Des polymères de faible masse moléculaire sont ainsi obtenus. De plus, ces polymères sont d'une grande pureté et présentent un degré de polymérisation facilement contrôlable. Le solvant utilisé a été le toluène, l'amorceur a été l'azobisisobutyronitrile, à une température de 80°C et sous azote. Une fois la réaction terminée, le polymère est précipité dans un solvant hydrocarboné léger de type pentane ou heptane.

Cependant, la polymérisation en solution ne permet pas de retrouver tout le monomère sous forme de polymère et ne disposant que de peu de monomères, les rendements ne sont pas très élevés par cette méthode. De ce fait, nous avons opté pour un autre type de polymérisation radicalaire, la polymérisation en masse.

Avec ce type de polymérisation, nous nous affranchissons des problèmes rencontrés au paragraphe précédent. Nos homopolymérisations ont toutes été menées en masse à 90°C, sous azote, en utilisant l'AIBN (1% molaire) comme amorceur. Il est très important d'effectuer un bullage d'azote dans la solution avant de débiter la polymérisation pour s'affranchir des problèmes d'inhibition par l'oxygène. Les polymères obtenus sont solubilisés dans le chloroforme et, afin de les débarrasser des longueurs de chaînes trop courtes et des éventuelles impuretés comme l'initiateur, précipités dans un hydrocarbure léger. Le polymère est alors récupéré par filtration.

Les rendements obtenus ont été très satisfaisants. Cependant, la polymérisation en masse pose certains problèmes comme celui de la difficulté de contrôler les échanges de chaleur, la plus grande difficulté aussi de contrôler le degré de polymérisation (contrairement à la polymérisation en solution) et l'obtention d'une distribution large des masses molaires moyennes pour les fortes conversions.

Les polymères se présentent sous la forme de poudres plus ou moins colorées (incolore, blanc, rouge pâle, ...).

Comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre traitant de la synthèse, tous les monomères n'ont pas été homopolymérisés. Seuls ceux possédant une bonne pureté (> 90%) ont été utilisés. De même, tous les monomères d'une même famille de produits de synthèse n'ont pas été employés.

III.1.2. Copolymérisation en masse

Les monomères sont copolymérisés par voie radicalaire en masse, à 90°C, sous azote, en utilisant l'AIBN comme amorceur. Les réactions sont menées à leur terme jusqu'à disparition complète des deux monomères. La quantité d'initiateur utilisée est de 1% molaire par analogie avec la polymérisation des homopolymères.

Les copolymères ont été synthétisés de façon à contenir 2,53% en masse de phosphore, afin d'obtenir un comportement au feu acceptable, c'est à dire un PMMA auto-extinguible (indice d'oxygène > 21). Cela correspond à un PMMA chargé avec 8% d'acide phosphorique¹⁹². L'acide phosphorique étant un produit commercial peu cher, un nouvel ignifugeant devra donc pour présenter un réel intérêt procurer, pour un taux de phosphore comparable, des propriétés retardatrices de flammes supérieures.

La formule suivante permet de déterminer la quantité de MAM à utiliser lorsque l'on désire créer un copolymère avec un monomère méthacrylique phosphoré, pour obtenir les 2,53 % de phosphore :

$$x = \frac{3100y}{2,53M} - y$$

y = quantité d'ignifugeant en masse
M = masse molaire de l'ignifugeant
x = quantité de MAM à mettre en masse

De plus, grâce aux spectres RMN ¹H, nous pouvons vérifier que le copolymère contient bien 2,53% de phosphore. Ainsi, on peut reprendre le spectre précédemment étudié (spectre de la figure 12) et appliquer la relation suivante :

$$\%P = \frac{31}{M + \frac{nMAM}{nPhosphoré} * 100} * 100$$

M = masse molaire de l'ignifugeant
nMAM = nombre de moles de méthacrylate de méthyle, que l'on peut calculer grâce au spectre de la figure 12

$$nMAM = \frac{\text{Intégration d'un hydrogène correspondant au MAM}}{\left(\begin{array}{c} \text{Intégration d'un hydrogène correspondant au MAM} \\ + \\ \text{Intégration d'un hydrogène correspondant au monomère phosphoré} \end{array} \right)}$$

nPhosphoré = nombre de moles de monomère phosphoré, que l'on peut calculer grâce au spectre de la figure 12

$$nPhosphoré = \frac{\text{Intégration d'un hydrogène correspondant au monomère phosphoré}}{\left(\begin{array}{c} \text{Intégration d'un hydrogène correspondant au MAM} \\ + \\ \text{Intégration d'un hydrogène correspondant au monomère phosphoré} \end{array} \right)}$$

Grâce aux spectres de RMN ¹H, nous sommes en mesure d'étudier les copolymères obtenus et de déterminer les pourcentages molaires des monomères qui les constituent ainsi que le pourcentage en masse de phosphore présent dans le polymère.

III.2. Détermination des masses molaires

Nous avons utilisé la chromatographie par perméation de gel (GPC) pour évaluer la masse moléculaire des polymères et l'indice d'oxygène (IO) pour déterminer leur potentiel ignifugeant.

La GPC repose sur un type particulier de séparation. La vitesse de migration dans la colonne d'une espèce présente dans l'échantillon dépend de sa taille et donc indirectement de sa masse moléculaire.

Pour ce type d'application, une courbe d'étalonnage est tracée à partir de macromolécules (ici de PMMA) de masses connues en portant en abscisse les temps de rétention et en ordonnée le logarithme des masses moléculaires correspondantes. Une relation pratiquement linéaire, dans un domaine de masse moléculaire bien précis, est alors obtenue.

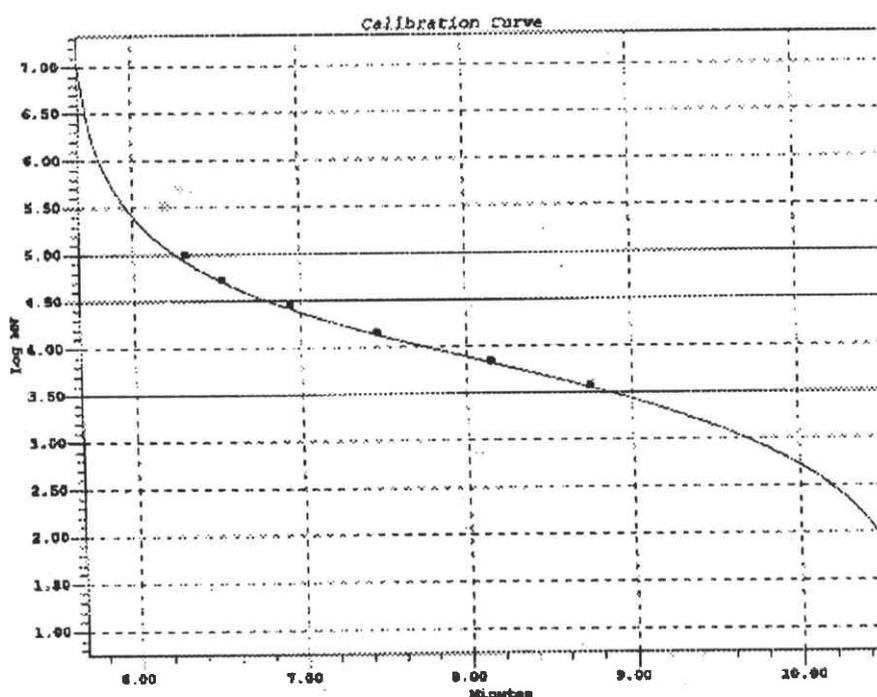


Figure 16 : étalonnage de l'appareil de GPC pour le calcul des masses moléculaires en nombre \overline{M}_n

Remarque : le solvant d'éluion est le THF

Ce graphe permet de déterminer la masse moléculaire d'un polymère à partir de son temps de rétention. Il est donc utilisé dans notre cas pour connaître les masses moléculaires des homopolymères et des copolymères.

Dans le tableau 58, nous présentons les résultats obtenus à partir de nos polymères. Les valeurs correspondent aux diverses masses molaires et à l'indice de dispersité :

- **masses molaires moyennes** : pour un polymère pouvant être séparé en n fractions telles que la fraction i contienne une masse m_i de matière formée de n_i macromolécules de masse molaire M_i , on définit un certain nombre de masses molaires moyennes (implicitement exprimées en g / mol) dont les formules sont :

masse moléculaire moyenne en nombre :

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

masse moléculaire moyenne en poids

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

masse moléculaire moyenne viscosimétrique

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

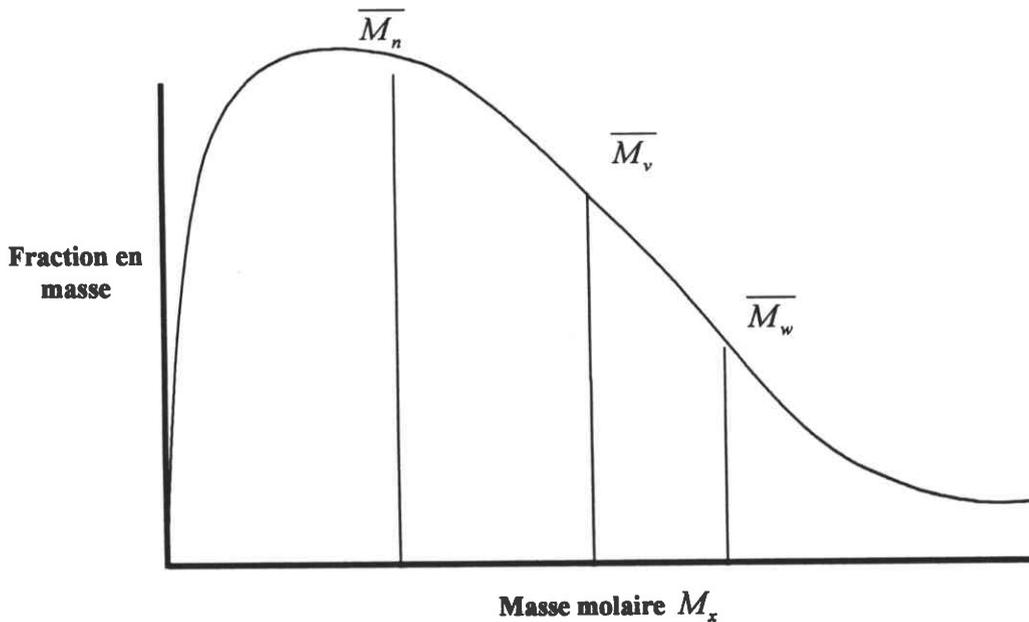


Figure 17 : Distribution des masses molaires dans un échantillon de polymère

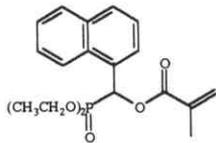
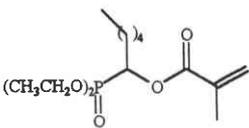
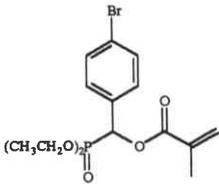
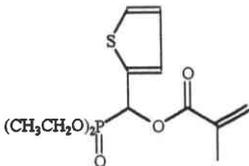
- l'indice de dispersité constitue une estimation de la polydispersité du polymère. Si toutes les chaînes ont la même longueur, on a $I = 1$. Le polymère est dit unimoléculaire ou homomoléculaire ou homodisperse. Dans le cas contraire, il est dit polymoléculaire ou polydisperse.

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

Dans la première partie du chapitre III, nous avons expliqué la façon dont nous avons procédé pour essayer d'obtenir des polymères de masses moléculaires à peu près identiques. Ceci

afin de pouvoir mieux comparer entre eux les divers polymères au niveau de leur caractéristique ignifugeante. On souhaite ainsi s'affranchir de l'influence que peut avoir une différence de masse moléculaire sur le comportement au feu d'un polymère. L'indice de dispersité constitue ainsi une bonne méthode pour vérifier de l'homogénéité ou non de nos macromolécules en terme de masse moléculaire.

Remarque : les polymères sont identifiés par un numéro suivie d'une lettre : le numéro renvoie au monomère dont est issu le polymère et la lettre indique s'il s'agit d'une homopolymérisation (**H**) ou d'une copolymérisation à 2,53% de phosphore en masse (**C**).

Polymère	Structure	Mn	Mw	Mz	I
Homopolymères					
PMMA (LCO)	PMMA réalisé au laboratoire	24403	36961	50816	1.5
139H		70018	82041	96704	1.2
133H		22975	33410	44687	1.4
136H		36556	63884	91541	1.7
142H		45649	116763	375282	2.5

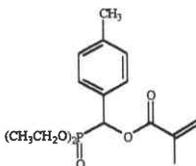
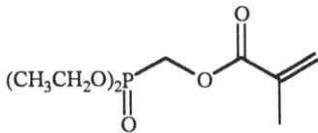
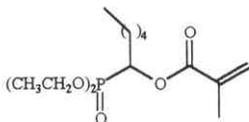
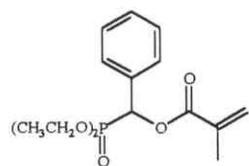
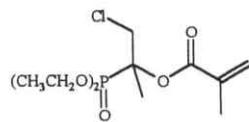
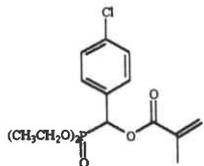
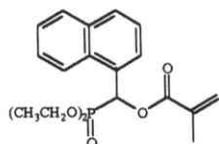
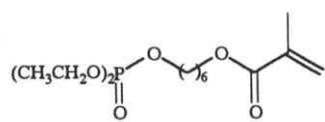
138H		60244	103503	205078	1.7
Copolymères					
131C		35382	165550	2198419	4.7
133C		94147	501825	3385870	5.3
132C		127897	3530397	6615973	4.4
135C		85096	357407	3467254	4.2
137C		76207	350334	2819557	4.6
139C		75920	323748	2613069	4.2
105C		50435	216873	1546738	4.3

Tableau 58 : masse molaire en nombre, en poids, viscosimétrique et indice de polydispersité de divers polymères

Interprétation des résultats obtenus :

a) Cas des homopolymères :

Les valeurs des indices de dispersité obtenues pour nos homopolymères posent problème car ils correspondent à une polymérisation radicalaire contrôlée (les divers indices ont en effet des valeurs proche de l'unité). Or ce n'est pas le cas. Dans notre situation, l'obtention d'indices proches de 1 n'est pas le reflet d'une polymérisation radicalaire. Vraisemblablement, le fait que ces données ne soient pas exploitables peut être relié à des problèmes de solubilité des homopolymères rencontrés au moment de les passer en GPC. Ainsi l'échantillon injecté n'est pas représentatif de notre produit car seules les chaînes de faibles masses moléculaires (les plus stables) seront détectées ce qui se traduit par un recentrement des indices de dispersité.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour tenter d'expliquer les problèmes de solubilité rencontrés avec les homopolymères :

- mauvaise solubilité de l'homopolymère dans le THF (d'autres solvants ont été employés sans plus de succès),
- forte hygroscopie de ce type de produit (observations visuelles).

Il faut ainsi noter que Nair *et coll*¹⁷⁵ observaient des problèmes de solubilité pour des homopolymères méthacryliques phosphatés obtenus par polymérisation en masse. Ils indiquaient, dans leur cas, que cela pouvait être dû à la présence de composés phosphatés possédant deux fonctions méthacryliques. Ces produits apparaîtraient lors de la purification du monomère par distillation et entraîneraient des réticulations lors de la polymérisation et une insolubilité du polymère.

b) Cas des copolymères :

Les masses molaires en nombre varient de 35 000 à 130 000. Cet écart semble faible compte tenu du mode de polymérisation par voie radicalaire. Il est important de constater que l'indice de dispersité varie peu d'un copolymère à l'autre. Ceci montre que la répartition en taille des chaînes est sensiblement la même d'un copolymère à l'autre. De ce fait, notre approximation réalisée au paragraphe précédent semble fiable.

B ACTIVITE IGNIFUGE DES MONOMERES METHACRYLIQUES PHOSPHORES

I. Activité ignifugeante des polymères

I.1. Tests de résistance au feu¹

De nombreux tests différents peuvent déterminer l'efficacité des produits ignifuges. Malheureusement, il n'existe pas un test universel capable de prévoir la performance d'un matériau dit ignifuge dans le cas d'un incendie réel.

Ceci résulte du fait qu'il est très difficile de concevoir et de définir un état standard de feu. Cependant, pour différencier et comparer entre eux les différents produits quant à leur comportement au feu, un certain nombre de tests normalisés ou non ont été mis au point.

Ces tests dépendent soit du domaine d'application des produits testés, soit de leur structure. Ainsi il y a des tests particuliers pour les matériaux utilisés dans les domaines de l'électricité, de l'automobile, de l'aviation, du bâtiment...Et il existe des tests suivant la morphologie du polymère, comme ceux utilisés pour des films, des feuilles, des polymères alvéolaires...

I.1.1. L'essai à l'épiradiateur

Il consiste à chauffer une éprouvette de polymère (ou autre matériau) en présence d'une flamme pendant 20 minutes et à relever :

- le temps nécessaire à l'inflammation du matériau,
- la hauteur des flammes.

Partant de ces résultats, un classement est réalisé qui s'étend de M0 à M5 :

- M0 : matériaux incombustibles (plâtre, ciment),
- M1 : matériaux non inflammables,
- M2 : matériaux difficilement inflammables,
- M3 : matériaux moyennement inflammables,
- M4 : matériaux facilement inflammables,
- M5 : matériaux très facilement inflammables.

A titre d'exemple, le PMMA est classé M4 à ce test.

I.1.2. Le test UL 94 de combustion à la verticale

Il s'agit d'approcher deux fois de suite une flamme du bord inférieur d'un échantillon pendant 10 secondes. Le temps d'inflammation est noté ainsi que l'inflammation éventuelle de la ouate de cellulose placée sous l'éprouvette.

I.1.3. Le test ASTM D 635

Une éprouvette horizontale est enflammée au moyen d'un bec Bunsen pendant 30 secondes et le temps et la vitesse de combustion sont déterminés.

I.1.4. L'indice d'oxygène limite IO (ASTM D 2863-70 ou NF T 51-071)

I.1.4.1. Description

C'est un essai tout à fait particulier, qui a pour origine une étude de la NASA après l'incendie de la capsule Apollo qui avait coûté la vie à trois astronautes américains. La mesure de l'indice d'oxygène a fait ses preuves par sa répétabilité et sa reproductibilité, ce qui la distingue de la plupart des autres méthodes. Ce test a été proposé en 1966 par Fenimore et Martin¹⁸⁵.

L'indice d'oxygène est la concentration minimale d'oxygène dans un mélange ascendant d'oxygène et d'azote qui permet d'entretenir la combustion avec flamme d'un matériau compact et rigide dans des conditions d'essai spécifiées :

$$I_0 = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} * 100$$

La norme précise les caractéristiques de l'appareillage d'essai (dimensions, vitesse d'écoulement des gaz, emplacement et caractéristique de la flamme pilote servant à l'inflammation du matériau,...), de l'éprouvette (longueur 70 à 150 mm, largeur 6,5 mm, épaisseur 3 mm) et du processus d'essai : on procède pour chaque matériau étudié par une série d'essais avec des concentrations décroissantes d'oxygène jusqu'à atteindre la concentration minimale pour que la combustion se maintienne pendant 3 minutes ou se propage sur une longueur de 50 mm.

I.1.4.2. Appareillage

Le dispositif expérimental permettant de déterminer l'indice d'oxygène limite est le suivant

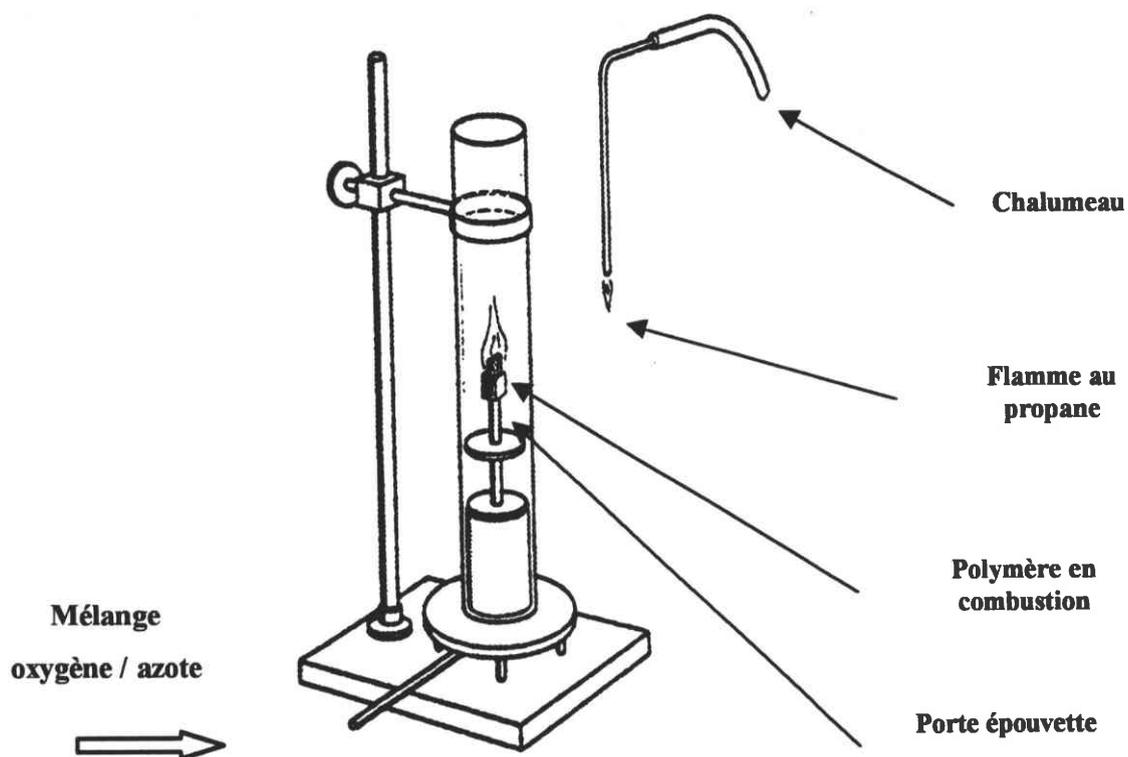


Figure 18 : appareil d'indice d'oxygène

L'échantillon constitué par un barreau (dont les dimensions ont été mentionnées plus haut) est disposé verticalement au centre d'une cheminée en verre de 75 mm de diamètre et de hauteur minimum de 450 mm. Un mélange oxygène / azote de composition connue est alors envoyé à travers la cheminée, avec un débit d'environ $4 \text{ cm}^3 / \text{sec}$. Avant d'atteindre la zone de combustion, le mélange gazeux est homogénéisé par passage à travers un lit de billes de verre disposées à la base de la cheminée. L'appareil étant purgé, la partie supérieure de l'éprouvette est enflammée. La teneur du mélange gazeux en oxygène correspond à l'indice d'oxygène limite du matériau lorsque la combustion se maintient pendant 3 minutes ou se propage sur une longueur de 50 mm. Un oxymètre, dont la sonde plonge directement dans la cheminée, permet de noter avec précision le pourcentage en oxygène.

I.1.4.3. Avantages et inconvénients

I.1.4.3.a. Avantages

L'avantage essentiel de la méthode de l'indice d'oxygène réside dans le fait qu'elle permet d'exprimer de façon quantitative le comportement d'un matériau du point de vue de sa combustibilité. Il devient possible ainsi de comparer entre eux des produits différents, d'établir une échelle d'inflammabilité relative.

De plus, il est possible d'établir une corrélation entre les valeurs de l'IO trouvées et les valeurs obtenues par d'autres tests d'inflammation plus complexes: C'est le cas des polystyrènes ignifugés par des dérivés organiques halogénés, qui ont été contrôlés parallèlement par les méthodes ASTM D-635 et ASTM 2863-70. Une première comparaison de ces méthodes a permis de dégager les corrélations suivantes :

- les produits ayant un indice d'oxygène inférieur ou égal à 21,5 sont classés **combustibles** par le test ASTM D-635,
- les produits ayant un indice d'oxygène supérieur à 21,5 sont classés **non combustibles** ou **autoextinguibles**.

Une droite de l'IO en fonction du taux d'additif incorporé peut être établie. La pente de cette droite pour un polymère donné est une mesure de la capacité ignifugeante de cet additif. Les éventuelles interactions (synergie ou antagonisme) entre différents polymères ou entre différents additifs pour le même polymère peuvent être ainsi quantifiées.

De plus, l'utilisation de l'appareil d'indice d'oxygène peut sous certaines conditions élucider le mode d'action d'un composé ignifuge. En effet si l'on remplace le mélange gazeux O_2 / N_2 par le mélange N_2O / N_2 , on peut connaître le mode d'action d'un produit. Si ce produit brûle avec un certain pourcentage d'oxygène dans un mélange O_2 / N_2 , et également avec le même pourcentage mais en dioxyde d'azote dans un mélange N_2O / N_2 , alors le produit possède une action ignifugeante en phase condensée. Si les pourcentages sont différents, le mode d'action se situe en phase vapeur. Ce principe peut être appliqué dans le cas d'homopolymères ou de copolymères¹⁸⁶.

Enfin, l'indice d'oxygène de liquide peut également être déterminé. Cela concerne les travaux de G.L. Nelson et J.L. Webb¹⁸⁷ qui ont ainsi pris l'IO de nombreux liquides et ont établi des corrélation entre cet IOL et la température d'auto-inflammation ou les chaleurs de combustion de ces liquides.

I.1.4.3.b. Inconvénients

Dans le cas des polymères thermoplastiques, le polymère tend à fluer et la flamme peut s'éteindre parce que la partie enflammée du polymère se détache sous forme de gouttes.

L'indice d'oxygène permet d'établir une échelle d'inflammabilité relative mais les chiffres obtenus ne présentent aucune valeur absolue. Il suffit par exemple de mentionner le cas de deux matériaux connus, le charbon et le bois. Ils ont des indices d'oxygène de 40 et 30 respectivement, alors que ce sont des combustibles réputés. L'indice d'oxygène devra donc être utilisé uniquement comme un moyen d'obtenir des valeurs relatives.

Autre inconvénient majeur, l'IO reste un test industriel qui nécessite des quantités considérables de matière et qui est donc peu adapté aux possibilités d'un laboratoire de synthèse. Pour surmonter cet handicap, on fait appel à la notion d'indice d'oxygène modifié. Cependant, il est bon de préciser que cet IO modifié est une modification apportée au véritable test et que par conséquent, bien que largement utilisé par la communauté scientifique, cette modification n'est pas normée.

I.1.5. L'indice d'oxygène modifiée

L'indice d'oxygène modifié permet d'utiliser l'appareil normale d'indice d'oxygène. Le porte échantillon comporte un portoir réalisé en aluminium. Le polymère à analyser est placé à sa surface. Les quantités utilisées sont nettement moindres que pour un test réalisé selon la norme. Ainsi nous utilisons à chaque mesure 200 mg de produit.

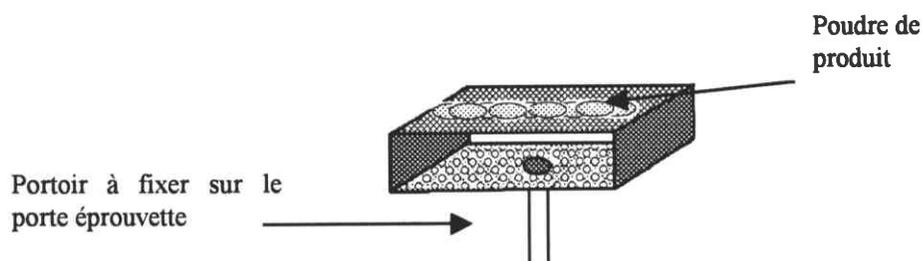


Figure 19 : porte échantillon pour l'appareil d'indice d'oxygène modifié

L'indice d'oxygène modifié correspond au pourcentage en oxygène du mélange gazeux (O_2/N_2) pour lequel le polymère s'enflamme et continue à brûler pendant au moins 30 secondes.

Avec ce test, le PMMA brûle avec un indice d'oxygène de 17,5

Pour étalonner notre appareil, nous nous sommes servis des valeurs existantes dans la littérature pour certains polymères. Ceux-ci ont été choisis afin de couvrir une assez large plage de valeurs IO. Nous avons obtenu les valeurs répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Polymère	IO LCO	IO van Krevelen ¹⁸⁸⁻¹⁸⁹	IO Cassidy ¹⁹⁰
PMMA	17,5	17	17,4
Polystyrène	19	18,5	18,1
Polyvinylalcool	21,5	22	22,5
Poly-2,5-diméthyl-2,4-	34		30,5
PVC	40,5	42(41)	47
Polysulfone	30,5	30	30-32
Nylon 6/6	23	23	25-26

Tableau 59 : Valeurs d'IO de certains polymères servant à l'étalonnage de l'appareil

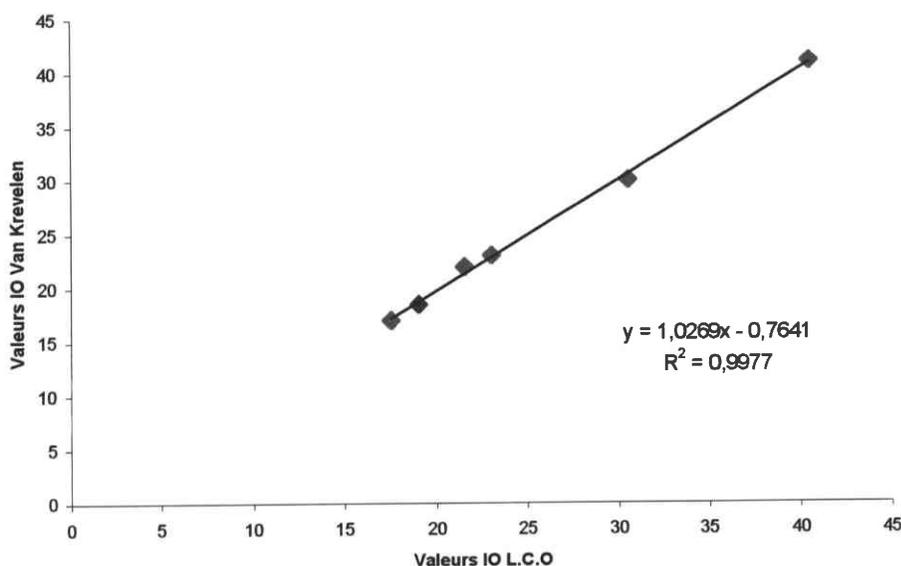


Figure 20 : courbe d'étalonnage de l'appareil d'IO

Au vue de la courbe obtenue, notre méthode peut être qualifiée de juste. Les valeurs des IO sont données avec un pas de 0,5 et elles sont précises à $\pm 0,1$. De nombreux essais de répétabilité ont été menés périodiquement afin de contrôler la justesse de la méthode.

I.2. Caractère ignifugeant des polymères

Le caractère ignifugeant de certaines des molécules synthétisées lors du chapitre II a été évalué grâce à l'indice d'oxygène modifiée. En effet, les monomères obtenus avec un rendement trop faible ou avec une mauvaise pureté n'ont pas été retenus pour cette étude. Ils n'ont donc pas été polymérisés.

I.2.1. Activité de méthacrylates phosphatés

I.2.1.1. Influence du phosphore et de la longueur de chaîne sur l'ignifugation des méthacrylates

Différents composés de type phosphate ont été homopolymérisés.

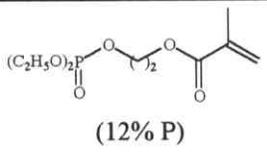
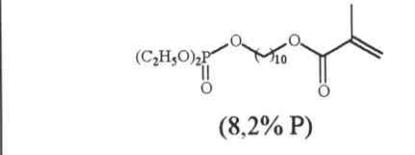
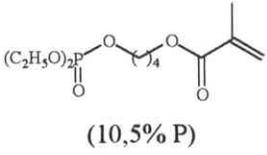
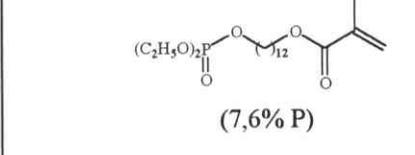
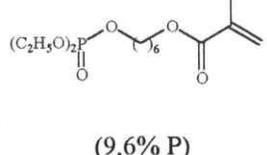
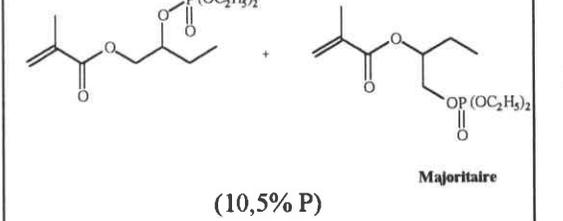
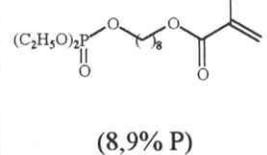
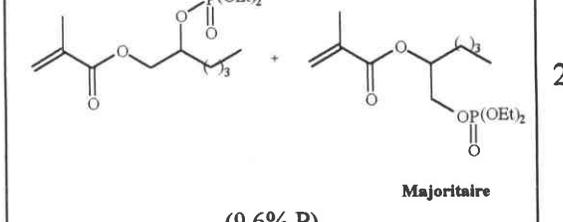
Produit	Structure du monomère	IO	Produit	Structure du monomère	IO
103H	 (12% P)	31,5	107H	 (8,2% P)	29
104H	 (10,5% P)	30,5	108H	 (7,6% P)	28
105H	 (9,6% P)	30	109H	 (10,5% P) Majoritaire	30
106H	 (8,9% P)	29,5	110H	 (9,6% P) Majoritaire	29,5

Tableau 60 : indice d'oxygène pour des homopolymères phosphatés

Les résultats obtenus sont retranscrits dans le graphique suivant. Il traduit l'activité ignifuge des homopolymères organophosphorés lorsque l'on porte en abscisse le taux de phosphore employé et en ordonnée les indices d'oxygène correspondants.

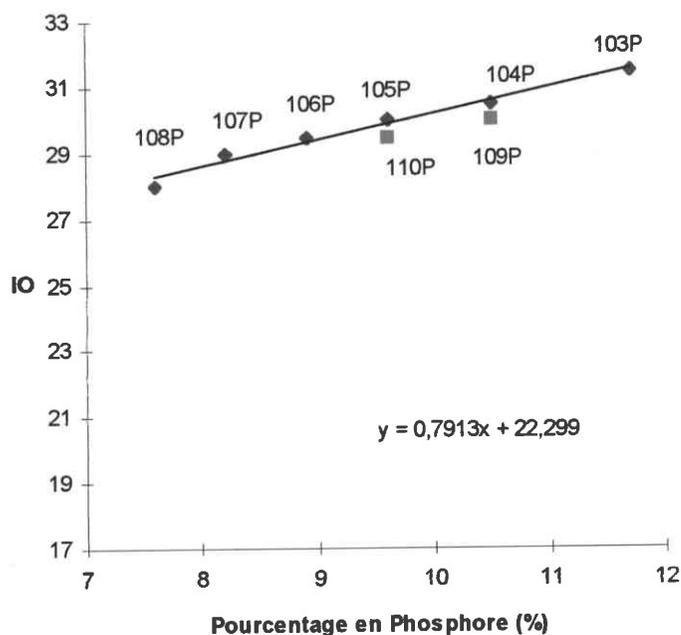
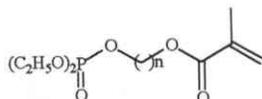


Figure 21 : variation de l'indice d'oxygène en fonction du pourcentage de phosphore

Interprétation des résultats obtenus :

- De façon générale, plus le pourcentage de phosphore augmente et plus l'indice d'oxygène augmente. Ce fait est déjà bien rapporté par la littérature^{1, 33, 191, 192}.
- Lorsque la chaîne carbonée augmente fortement, la valeur d'IO diminue, ce qui est logique puisque d'une part le pourcentage de phosphore diminue et aussi parce qu'une chaîne hydrocarbonée constitue un bon combustible.
- Il est à noter, lors de la combustion des homopolymères, la formation d'un résidu qui semble être dû principalement au phosphore. Celui-ci aurait donc une action manifeste en phase condensée dans le cas de l'ignifugation de homopolymères méthacryliques.

Si l'on regarde maintenant les valeurs d'IO des copolymères à 2,53 % de phosphore, il semble qu'une variation de structure puisse entraîner des variations sur l'activité ignifuge. Les produits étudiés sont ceux du type :



Les résultats sont présentés dans le tableau et la figure ci-dessous :

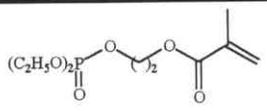
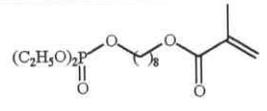
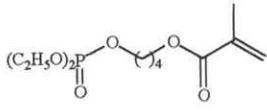
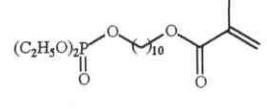
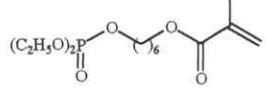
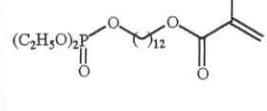
Produit	Structure du monomère	IO	Produit	Structure du monomère	IO
103C	 (2,53% P)	24	106C	 (2,53% P)	25
104C	 (2,53% P)	24,5	107C	 (2,53% P)	23,5
105C	 (2,53% P)	25	108C	 (2,53% P)	23

Tableau 61 : indice d'oxygène pour des copolymères phosphatés (2,53% P)

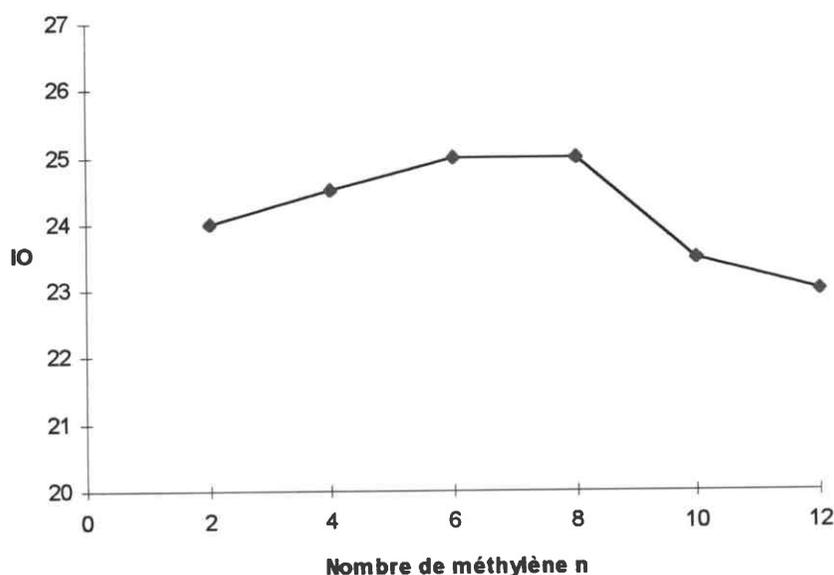


Figure 22 : variation de l'indice d'oxygène en fonction du nombre de motifs méthyléniques

Interprétation des résultats :

Dans le cas des copolymères, de faibles variations d'IO sont enregistrées. L'IO augmente d'abord jusqu'à $n = 8$ puis diminue. Il semble donc qu'il faille un minimum de carbone pour former une sorte de croûte carbonée qui isole alors le polymère. Mais, lorsque ce nombre de carbone augmente, alors ceci constitue un accroissement de combustible propice à une meilleure propagation de la flamme. Ceci n'est pas propre aux méthacryliques. En effet, G. Sturtz et B. Grandmontagne avaient également observé le même phénomène dans le cas de l'ignifugation de polyoléfines.

I.2.1.2. Influence de la régioisométrie sur l'activité ignifugeante

L'influence de la régioisométrie peut être mesurée en comparant des produits présents sous la forme de l'un de leurs régioisomères ou sous la forme d'un mélange de leurs régioisomères. L'intérêt est de voir si une différence de position entre la fonction phosphorée et méthacrylate peut influencer le pouvoir ignifuge du polymère.

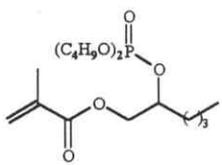
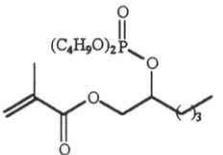
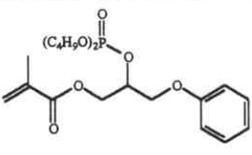
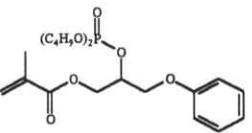
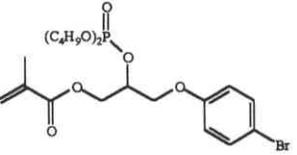
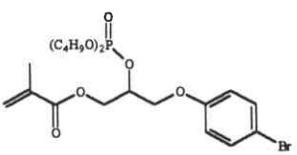
N°	Structure	IO homo et copolymère	N°	Structure	IO homo et copolymère
116H et 116C	 et autre régioisomère	28 - 24	120H et 120C		27,5 - 24
118H et 118C	 et autre régioisomère	29 - 25	122H et 122C		29 - 25,5
119H et 119C	 et autre régioisomère	28 - 24	123H et 123C		27 - 24

Tableau 62 : influence de la stéréochimie sur l'indice d'oxygène

A la vue de ce tableau, la régioisométrie ne semble pas affecter le caractère ignifuge des polymères correspondants. En effet, le fait d'obtenir un mélange de deux isomères ou un produit pur n'a que peu d'incidence sur la valeur d'indice d'oxygène (aux erreurs de mesure près). En ce qui concerne le cas des composés 119 et 123, la présence d'un atome de brome peut laisser supposer la présence d'une synergie phosphore / brome. Ce cas va être discuté dans le prochain paragraphe.

I.2.1.3. Recherche d'une synergie phosphore-brome

Comme mentionné déjà au chapitre I, le phosphore agit en phase condensée en favorisant la création d'un revêtement carboné. Au contraire, les composés halogénés sont reconnus pour exercer leur influence au niveau de la phase vapeur en générant des gaz qui inhibent les radicaux entrant dans les réactions de la combustion.

La synergie phosphore / halogène et plus particulièrement la synergie phosphore / brome semblerait ainsi être une solution intéressante pour obtenir des indices d'oxygène élevés.

Pour notre part, les homopolymères issus des monomères 124, 125 et 127 ont donné les résultats ci-dessous :

Produit	Structure	% Brome	% Phosphore	IO
124H		22,2	8,7	35
125H		21,5	8,3	34
127H		20,7	8	34

Tableau 63 : valeurs d'indice d'oxygène pour des homopolymères phosphatés comportant un atome de brome

Alors que les taux de phosphore sont moyens, on note des valeurs d'indice d'oxygène nettement plus élevées que celles rencontrées précédemment pour les homopolymères phosphatés du tableau 60 à taux de phosphore équivalent. Pour autant, à t-on à faire à une synergie phosphore / brome ou à un fort pouvoir ignifugeant du brome ?

Ainsi, avec le produit 124C copolymérisé à 2,53 % de phosphore (d'où 6,45 % de brome), nous avons voulu voir s'il existait une synergie entre le brome et le phosphore. Pour ce faire, nous avons considéré la molécule 124 comme pouvant être constitué de l'alcool bromé et du phosphate de triéthyle selon le schéma ci-dessous :



Ainsi, le phosphate de triéthyle a été incorporé au PMMA à divers pourcentage, de même que le méthacrylate bromé. Leur efficacité a été comparée séparément. Ensuite, ils ont été ajoutés ensemble dans le PMMA. Le graphique ci-dessous montre :

- ❶ l'effet individuel du phosphate de triéthyle, incorporé dans du PMMA, à différents pourcentage de phosphore,
- ❷ l'effet individuel du méthacrylate bromé, incorporé dans du PMMA, à différents pourcentage de brome,
- ❸ l'effet calculé de l'ajout de ces deux composés (additivation), dans du PMMA,
- ❹ l'effet obtenu par l'ajout de ces deux composés, incorporé dans du PMMA, de façon à obtenir 2,53% de phosphore (par le phosphate de triéthyle) et 6,45% de brome (par le méthacrylate bromé),
- la valeur du composé **124C** (2,53 % de phosphore et 6,45 % de brome).

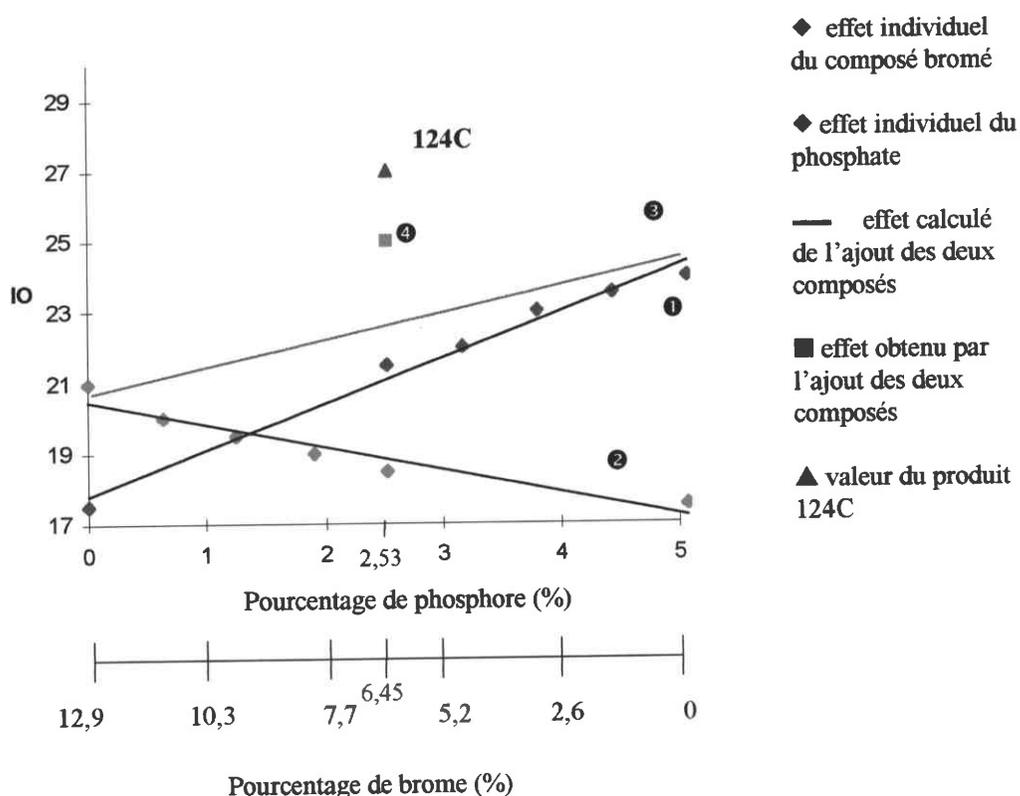


Figure 23 : variation de l'indice d'oxygène en fonction du pourcentage de phosphore et de brome

Les observations déduites de ce graphe montrent que l'on a un effet synergique phosphore / brome dans le copolymère **124C** : en effet, la valeur d'IO correspondant au copolymère **124C** (IO = 27) est supérieure à celle correspondant lorsque l'on ajoute le méthacrylate bromé et le phosphate de triéthyle dans du PMMA (IO = 25). Cette valeur étant elle-même supérieure à ce que l'on pouvait attendre d'un effet cumulé des deux additifs (IO ≈ 22,5). Tout ceci, bien sur, à des taux de phosphore et de brome constant (%P = 2,53 et %Br = 6,45).

Il est bon également de remarquer que la présence de brome permet d'augmenter l'effet ignifugeant du PMMA (voir courbe ❷). Cependant, pour atteindre une valeur donnée en IO, des quantités beaucoup plus importantes de brome sont nécessaires par rapport à l'atome de phosphore. En effet, pour gagner deux unités d'IO, il faut un PMMA à 10% de brome contre un PMMA à 2% de phosphore.

Bien évidemment, ces conclusions seront à valider par d'autres expériences. Il est cependant important de préciser que cette synergie est obtenue avec des produits de type aliphatique. Si l'on regarde maintenant l'IO des produits **119C** et **123C**, issus du tableau 62, il peut être constaté qu'à taux de phosphore de 2,53% et de brome de 6,50 (soit sensiblement les mêmes taux que pour le produit **124C**), l'IO obtenu est plus faible que le copolymère **124C**. Ce résultat paraît surprenant car les composés aromatiques halogénés sont connus pour être plus résistants que leurs homologues aliphatiques. Ce fait pourrait être interprété de la façon suivante : le cycle aromatique aurait tendance à former une croûte carbonée lors de la combustion. Celle-ci emprisonnerait alors l'atome d'halogène et empêcherait sa libération en phase gazeuse d'où l'absence de synergie à ce niveau.

I.2.1.4. Recherche d'une synergie phosphore-chlore

Les monomères **112** et **115** ont été polymérisés et les résultats de leur comportement au feu sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

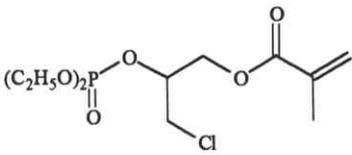
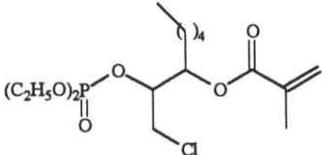
Produit	Structure	IO Homo.	IO Copo.
112H et 112C	 et autre isomère	31 (9,9 % P - 11,3 % Cl)	24 (2,53 % P - 2,9 % Cl)
115H et 115C	 et autre isomère	30 (8,1 % P - 9,2 % Cl)	24,5 (2,53 % P - 2,9 % Cl)

Tableau 64 : valeurs d'indice d'oxygène pour des polymères phosphatés comportant un atome de chlore

A partir de ce tableau, il peut être constaté :

Cas des homopolymères : les composés avec un atome de chlore ne montre pas d'effet significatif par rapport aux composés qui en sont dépourvus (exemple des composés **115H-107H** et **112H-105H**, tableau 60). Les améliorations ne sont pas franchement significatives par rapport à la série du tableau 60.

Cas des copolymères : on se retrouve avec l'ordre de grandeur des copolymères **103C** à **108C** (tableau 61) pour des pourcentages de phosphore sensiblement équivalents. A priori, la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore ne semble pas entraîner d'amélioration. Nous ne pouvons pas mettre ici en évidence de synergie phosphore / chlore. Il

semblerait que cette dernière soit observée pour des taux de chlore assez important (> 25%) et dans des structures de type phosphate acide⁶. Par ailleurs, J.W. Lyons³³ notait que l'efficacité du chlore était deux fois moindre que celle du brome lorsqu'il était associé au phosphore.

I.2.2. Activité de méthacrylates phosphonés

Les tableaux ci-dessous présentent les résultats obtenus dans le cas des polymères phosphonés.

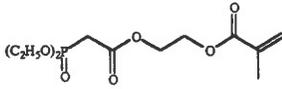
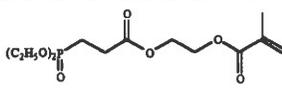
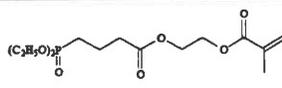
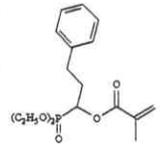
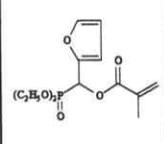
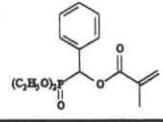
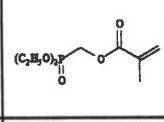
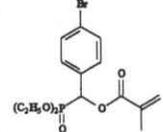
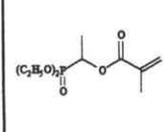
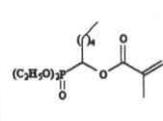
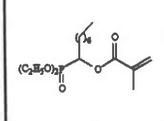
Produit	Structure	IO homopolymère	IO copolymère
128H et 128C		24,5 (10,1 %P)	23
129H et 129C		24 (9,6 %P)	22,5
130H et 130C		24 (9,2 %P)	22,5

Tableau 65 : indice d'oxygène pour des homopolymères phosphonés possédant une fonction ester

N°	Structure	IO Homo et %P	IO Copo. à 2,53% P	N°	Structure	IO Homo et %P	IO Copo. à 2,53% P
145H et 145C		28 (9,1 %P)	25	143H et 143C		30 (10,3 %P)	non déterminé
132H et 132C		28 (9,9 %P)	25,5	131H et 131C		33 (13,1 %P)	23,5
136H et 136C		31 (7,9 %P)	non déterminé	134H et 134C		32 (12,4 %P)	24
133H et 133C		29 (10,1 %P)	non déterminé	141H et 141C		28,5 (9,3 %P)	non déterminé

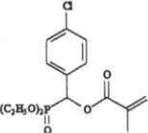
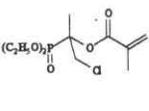
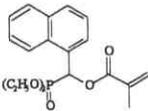
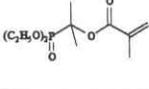
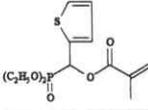
137H et 137C		27 (8,9 %P)	non déterminé	135H et 135C		30 (10,4 %P)	non déterminé
139H et 139C		26,5 (8,6 %P)	non déterminé	140H et 140C		31 (11,7 %P)	non déterminé
142H et 142C		28,5 (9,7 %P)	non déterminé				

Tableau 66 : valeur d'indice d'oxygène pour des homopolymères phosphonés (fonction méthacrylate en α)

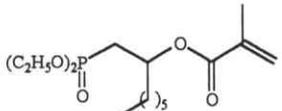
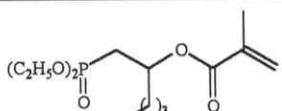
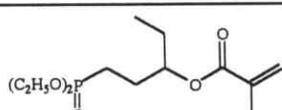
N°	Structure	IO (% P) Homo.	IO (2,53 %P) Copo.
151H et 151C		26 (9,3 %P)	23
152H et 152C		27 (10,1 %P)	25
153H et 153C		27 (10,6 %P)	24,5

Tableau 67 : valeur d'indice d'oxygène pour des homopolymères phosphonés (fonction méthacrylique en β et γ)

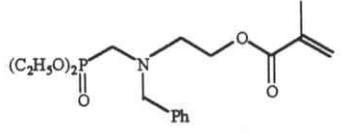
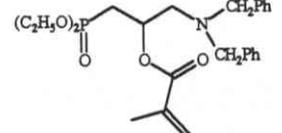
N°	Structure	IO (% P)
156H		28 (8,4 %P)
160H		26 (6,8 %P)

Tableau 68 : valeurs d'indice d'oxygène pour des polymères aminophosphonés

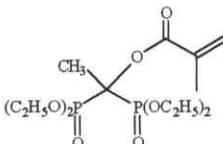
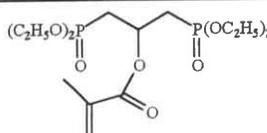
N°	Structure	IO (%P)
161H		35 (16,1 %P)
164H		33,5 (15,5 %P)

Tableau 69 : valeurs d'indices d'oxygène pour des polymères bisphosphonés

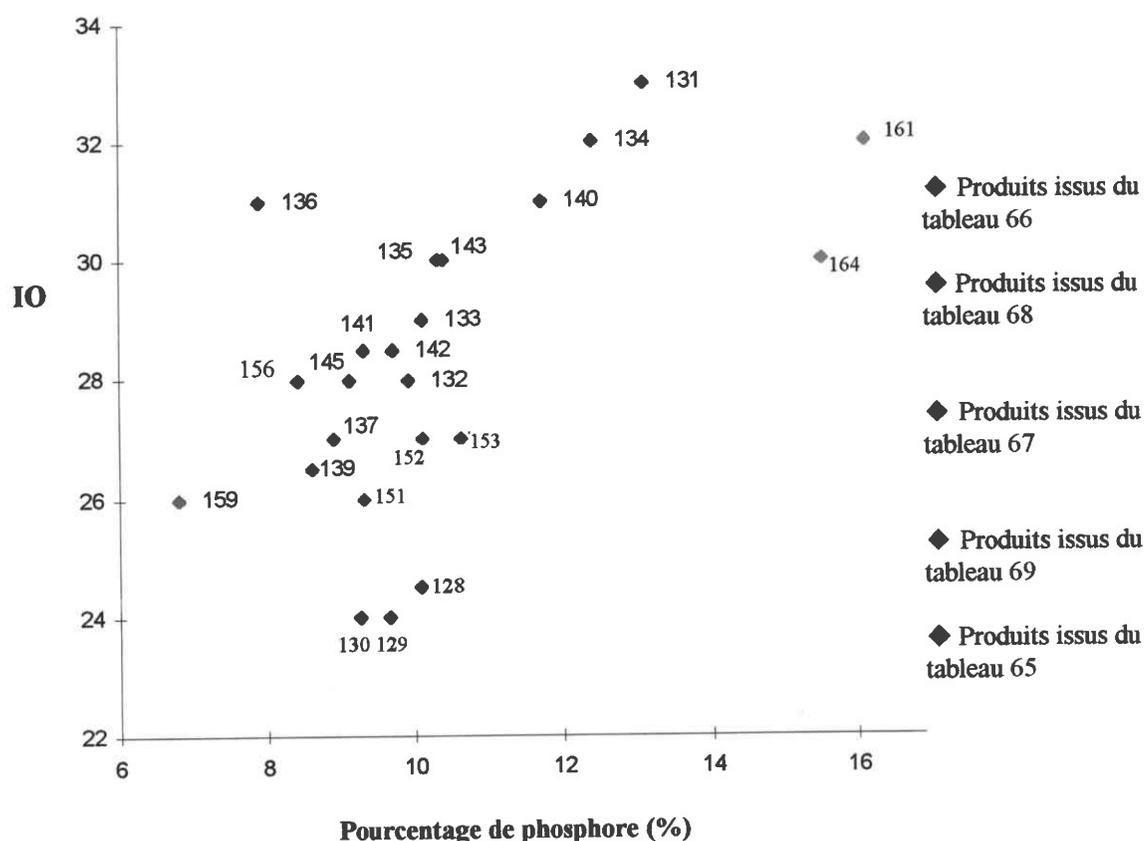


Figure 24 : variation de l'indice d'oxygène en fonction du pourcentage de phosphore dans le cas de polymères phosphonés

Interprétation sur l'ensemble des résultats obtenus en série phosphonate :

Avec les homopolymères :

➤ A la vue du graphe 24, la tendance générale que l'on retrouve une nouvelle fois est que l'augmentation du pourcentage de phosphore entraîne une augmentation des valeurs d'IO. Mais ceci est à relativiser pour les composés bisphosphonates 161H et 164H. En effet, alors qu'ils présentent une charge importante en phosphore, l'IO obtenu n'a pas la valeur attendue pour de

tels composés. B. Grandmontagne avait également observé ce fait dans le cas de l'ignifugation de polyoléfines³⁸ et il considère qu'un composé de type bisphosphonate n'apporte pas plus de pouvoir ignifugeant qu'un composé de type phosphonate. Il faut ainsi en conclure que le pourcentage de phosphore seul ne suffirait pas à conférer des propriétés ignifugeantes mais que la chaîne carbonée semble jouer un rôle physico-chimique non négligeable dans les processus d'inhibition de la flamme (formation d'un processus de carbonisation).

➤ 3 composés ont un IO très faible : **128H**, **129H** et **130H**. Deux de ces composés, à 1 motif CH₂O près, ont la même formule brute que les dérivés phosphatés (**128H** ≈ **104H** et **130H** ≈ **105H**). Ainsi, 6 unités d'écart en valeur d'IO sont observées entre ces produits en faveur des composés phosphatés. Est-ce dû à la présence de la fonction ester ou à l'éloignement des fonctions phosphonate et méthacrylate ? A la vue du tableau 67, les β et γ méthacrylates présentent également des IO assez bas ce qui favoriserait l'hypothèse de l'éloignement entre les fonctions méthacrylique et phosphorée. Cependant, cette théorie est peu observée en série phosphate (tableau 60) et les valeurs d'IO du tableau 65 étant très basses, l'hypothèse de la présence de la fonction ester entraînant une chute d'IO semble être privilégiée dans notre cas.

➤ En ce qui concerne les dérivés azotés (tableau 68), ces produits présentent des IO qui ne se distinguent pas véritablement. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de ce qu'il peut être attendu compte tenu du pourcentage de phosphore présent dans ces molécules. Dans notre cas, il ne semble pas y avoir de synergie phosphore / azote.

Avec les copolymères :

Nous ne possédons pas assez de résultats en ce qui concerne les copolymères pour pouvoir en tirer des conclusions. Ces valeurs nous permettraient d'évaluer, à pourcentage de phosphore équivalent, l'influence de la structure sur les propriétés ignifugeantes des polymères. Simplement, il faut remarquer que ce sont également les polymères possédant une fonction ester qui présentent les valeurs d'IO les plus faibles (composés **128C** à **130C**).

Différence phosphates / phosphonates

Le graphe de la figure 25 présente l'ensemble des valeurs IO obtenues dans le cas des homopolymères phosphatés et phosphonés et ceci, à divers pourcentages de phosphore.

➤ De façon assez générale, à la vue du graphe, il apparaît que les phosphates bromés se dégagent très nettement avec des valeurs d'IO supérieures à 30. De même, à l'inverse, ce sont les phosphonates possédant une fonction ester qui présentent les valeurs d'IO les plus faibles.

➤ De plus, à taux de phosphore sensiblement égale, les composés phosphatés ont un comportement ignifugeant équivalent, voir même le plus souvent supérieur (de 1 à 2 unités d'IO en plus), par rapport aux composés phosphonés. Ceci est surtout visible sur le graphe au regard des points jaunes (phosphates du tableau 60) et bleus (phosphonates du tableau 66). Il faut également remarquer qu'un éloignement entre les fonctions phosphore et méthacrylate est plus défavorable à l'obtention de propriétés ignifugeantes intéressantes dans le cas des phosphonates (points rouges, tableau 67) alors qu'il est nuisible dans le cas des phosphates (points jaunes, tableau 60).

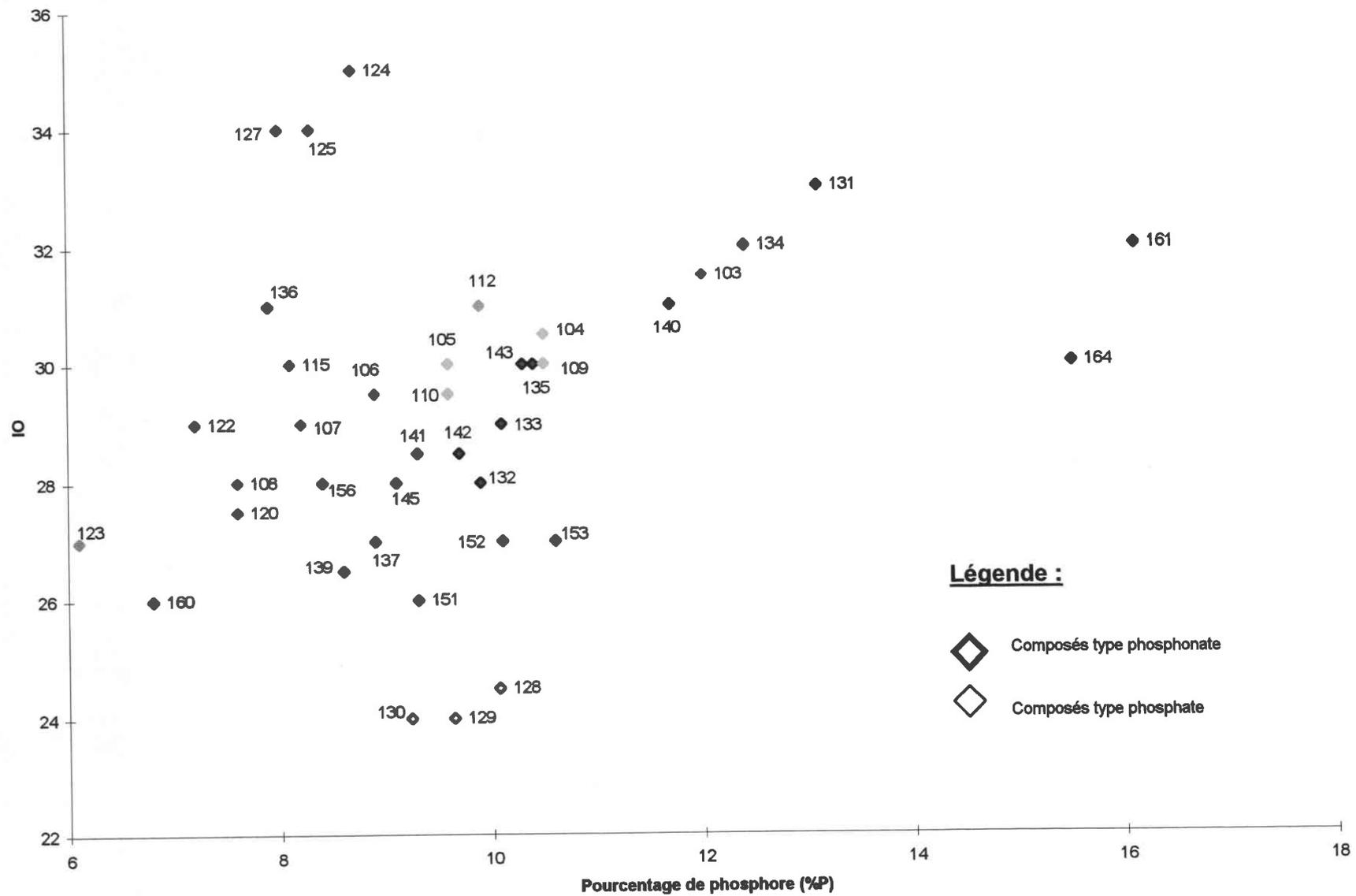


Figure 25 : variation de l'indice d'oxygène (IO) en fonction du pourcentage de phosphore dans le cas d'homopolymères phosphatés et phosphonés

➤ Enfin, hormis les phosphates bromés (points bleus ciel, tableau 63), les phosphonates à fonction ester (points bleus clair, tableau 65) et quelques exceptions (comme les bisphosphonates, points mauves), l'indice d'oxygène, et donc le caractère ignifugeant, est directement relié au pourcentage de phosphore présent dans la molécule.

II. Dégradation thermique des polymères

II.1. L'analyse thermogravimétrique

Parmi les différentes techniques de caractérisation d'un composé par analyse thermique, la thermogravimétrie permet de suivre les variations de masse d'un échantillon soumis à un programme de températures contrôlées¹⁹³⁻¹⁹⁵. Au cours du chauffage, le produit subit des transformations chimiques souvent accompagnées de modifications de sa composition initiale et d'émission de vapeurs.

L'analyse par une cellule IR des espèces gazeuses émises apporte le complément d'information qualitatif nécessaire aux résultats quantitatifs donnés par la thermogravimétrie pour déterminer la nature, voire identifier le composé étudié, souvent inconnu au départ. Inversement à partir d'échantillons de composition connue, l'identification des gaz émis permet de comprendre le mécanisme de telles transformations subies par l'échantillon soumis à un programme de température particulier sous une atmosphère choisie.

II.2 Etude des analyses ATG / IR

Nous avons analysé des homopolymères de structures variées afin de voir l'influence sur les courbes thermogravimétriques. Le graphe de la figure 26 présente toutes les courbes obtenues en série phosphonate et phosphate.

Les analyses thermogravimétriques sont couplées avec l'infrarouge, ce qui permet d'analyser les gaz qui se dégagent lors des diverses étapes de dégradation.

II.2.1. Cas des homopolymères phosphonés

II.2.1.1. Analyses thermogravimétriques

Les informations recensées sont regroupées ci-après. Nous avons utilisé les données fournies par la dérivée de la courbe thermogravimétrique (DTG) pour nous donner des renseignements complémentaires.

Le programme de températures est le suivant :

- 25°C pendant 60s
- montée en températures jusqu'à 90°C à 50°C / min
- palier de 1 heure
- montée à 950°C à 10°C / min
- palier de 10 minutes
- descente à 10°C / min jusqu'à la température ambiante.

* Atmosphère : argon

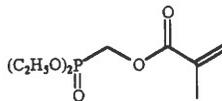
- Creuset : silice

* **courbe grise : correspond au PMMA**

- 1^{ère} dégradation : 18 minutes ; T° = 160°C ; 7 % de perte de masse
produits identifiés : * monoxyde et dioxyde de carbone

- 2^{ème} dégradation : 26 minutes ; T° = 270°C ; 51,5 % de perte de masse
produits identifiés : * MAM

- 3^{ème} dégradation : 36 minutes ; T° = 350°C ; pratiquement 100 % de perte de masse
produits identifiés : *MAM



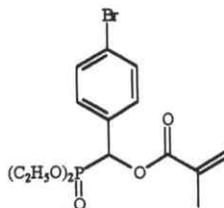
* **courbe noire : correspond au produit de formule**

131H

- 1^{ère} dégradation : 28 minutes ; T° = 320°C ; 51,5 % de perte de masse
produits identifiés : * éthylène (2988 ; 1888 ; 1448 ; 945)
* dioxyde de carbone (2346)
* monoxyde de carbone (2114 ; 2183)
* acétaldéhyde (2874 ; 1744)
* phosphite de diéthyle (1010 ; 1128 ; 1296 ; 2200-2400)

- 2^{ème} dégradation : 53 minutes ; T° = 526°C ; 70,7 % de perte de masse
produits identifiés : * monoxyde et dioxyde de carbone

- 3^{ème} dégradation : 75 minutes ; T° = 754°C ; 91,8 % de perte de masse
produits identifiés : * dioxyde de carbone



* **courbe rouge : correspond au produit de formule**

136H

- 1^{ère} dégradation : 26 minutes ; T° = 314°C ; 57,7 % de perte de masse
produits identifiés : * éthylène (2988 ; 1888 ; 1448 ; 945)
* éthanol

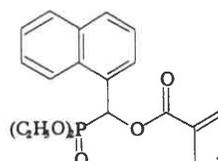
- * dioxyde de carbone (2346)
- * monoxyde de carbone (2114 ; 2183)
- * bromobenzaldéhyde (2868 ; 2751 ; 1744)
- * phosphite de diéthyle (1010 ; 1128 ; 1296 ; 2200-2400)

- 2^{ème} dégradation : 30 minutes ; T° = 363°C ; 66,5 % de perte de masse

- produits identifiés : *
- monoxyde et dioxyde de carbone
 - bromobenzaldéhyde
 - phosphite de diéthyle

- 3^{ème} dégradation : 82 minutes ; T° = 898°C ; 84,4 % de perte de masse

- produits identifiés : * dioxyde de carbone



139H

* courbe bleu foncé : correspond au produit de formule

- 1^{ère} dégradation : 25 minutes ; T° = 305°C ; 30,6 % de perte de masse

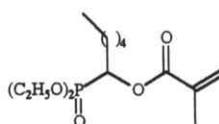
- produits identifiés : *
- éthylène (2988 ; 1888 ; 1448 ; 945)
 - éthanol
 - dioxyde de carbone (2346)
 - naphtaldéhyde (2980 ; 1740)
 - phosphonate de diéthyle (1010 ; 1128 ; 1296 ; 2200-2400)

- 2^{ème} dégradation : 33 minutes ; T° = 396°C ; 59,2 % de perte de masse

- produits identifiés : * monoxyde et dioxyde de carbone

- 3^{ème} dégradation : 81 minutes ; T° = 898°C ; 72,7 % de perte de masse

- produits identifiés : * dioxyde de carbone



133H

* courbe verte: correspond au produit de formule

- 1^{ère} dégradation : 25 minutes ; T° = 314°C ; 60 % de perte de masse

- produits identifiés : *
- éthylène (2988 ; 1888 ; 1448 ; 945)
 - éthanol (3657)
 - dioxyde de carbone (2346)
 - monoxyde de carbone (2114 ; 2183)
 - hexanal (2820 ; 2710 ; 1744)
 - phosphonate de diéthyle (1010 ; 1128 ; 1296 ; 2200-2400)

- 2^{ème} dégradation : 32 minutes ; T° = 380°C ; 76,7 % de perte de masse

- produits identifiés : *
- monoxyde et dioxyde de carbone
 - phosphite de diéthyle
 - hexanal

* éthanol

- 3^{ème} *dégradation* : 83 minutes ; T° = 600°C ; 94 % de perte de masse
produits identifiés : * dioxyde de carbone

II.2.1.2 Observations et discussions

II.2.1.2.a. Les dégradations

A partir du graphe de la figure 26, il peut être constaté que les polymères utilisés présentent 3 dégradations comme dans le cas du PMMA (voir chapitre I), mais à des températures différentes : 300°C, 400°C et 800°C pour les polymères contre 150°C, 270°C et 350°C pour le PMMA. Il semblerait donc que les dégradations de ces produits soient produites par les mêmes mécanismes réactionnels. D'ailleurs, au vu des analyses infrarouges, on constate que les mêmes groupements sont repérés pour tous les composés (voir description des gaz obtenus). Le fait que la dépolymérisation intervienne pour une température d'une centaine de degrés supérieure à celle du PMMA prouve qu'il y a eu réaction entre la matrice et les molécules ignifugeantes et que celles-ci interviennent pour une part importante en phase condensée dans les processus d'ignifugation. De plus tous les produits présentent encore à 800°C une masse restante de près de 20% et les observations faites lors des tests d'indice d'oxygène montrent la présence de résidu charbonneux. Tous ces faits sont également en faveur d'un mécanisme se déroulant principalement en phase condensée.

Il peut être également remarqué que tous les produits présents (hors PMMA) ont des températures de dégradation supérieures au PMMA et qu'ils se dégradent beaucoup moins rapidement que le PMMA. Ainsi, alors que ce dernier a disparu à 350°C, tous les autres polymères n'ont subi que 60% de perte de masse environ. Les pertes de masse sont donc plus faibles pour les polymères phosphorés que pour le PMMA.

Par contre les pourcentages de perte de masse ne sont pas équivalents d'un type de polymère à l'autre, ce qui est normal puisque les molécules sont différentes. Les molécules qui se forment lors de la dégradation (et qui sont repérées en IR) auront donc des masses différentes, même si elles appartiennent à la même famille chimique.

II.2.1.2.b. Analyses des gaz émis

Au niveau des produits de dégradation isolés par infrarouge, les modes de décomposition et de cassure peuvent être extrêmement variés et complexes, de même que les produits obtenus¹⁹⁶⁻¹⁹⁷. Aussi, nous ne pouvons donner ici l'ensemble des mécanismes intervenant lors du processus de combustion. Il semble cependant qu'il y ait trois axes principaux de dégradation pour nos homopolymères. Le schéma ci-dessous a seulement pour but de montrer l'étendu des possibilités.

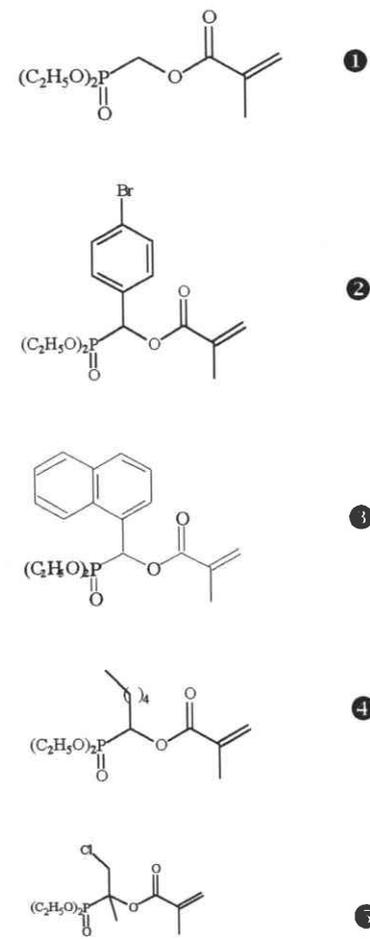
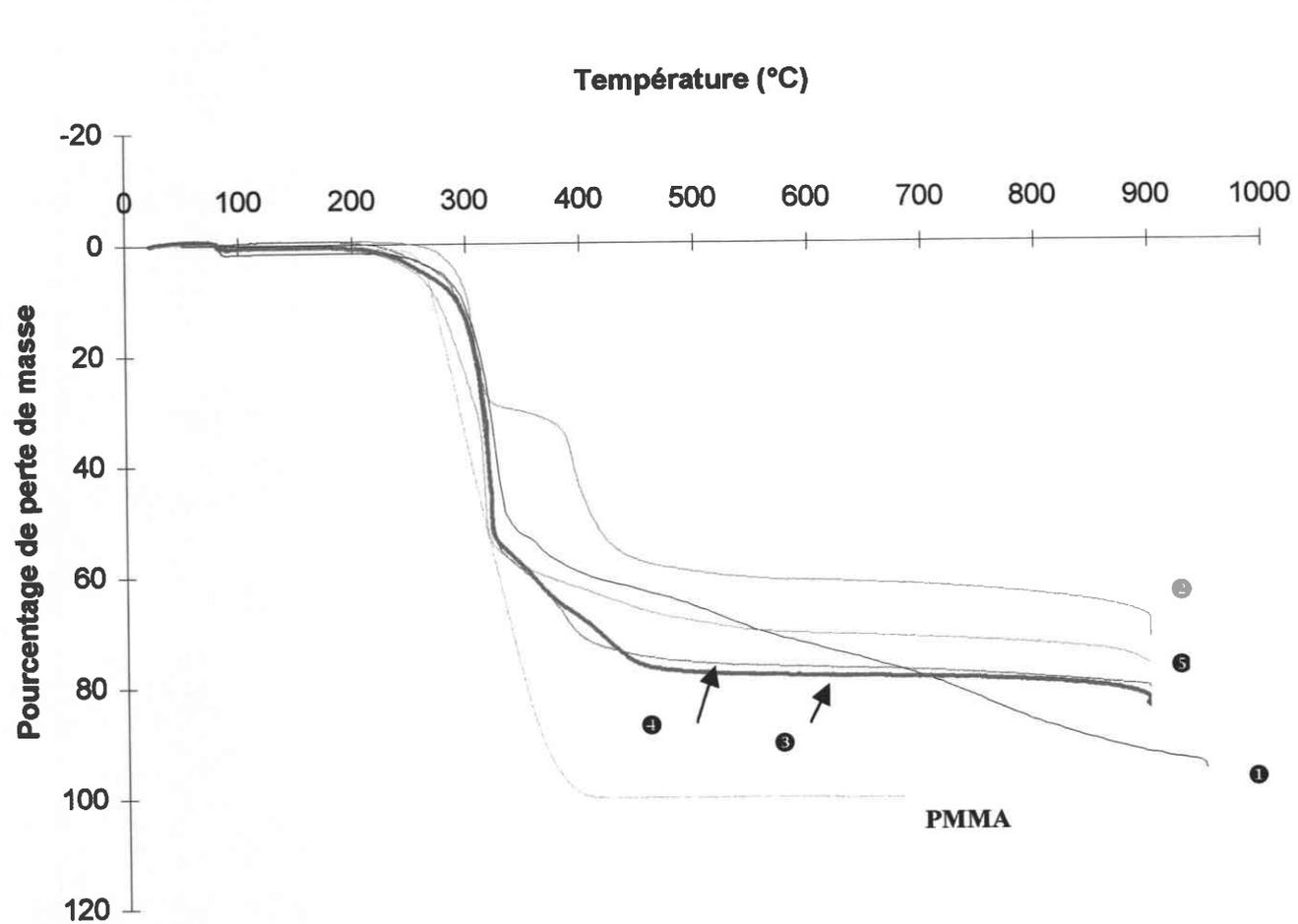


Figure 26 : courbes thermogravimétriques d'homopolymères phosphates et phosphonates

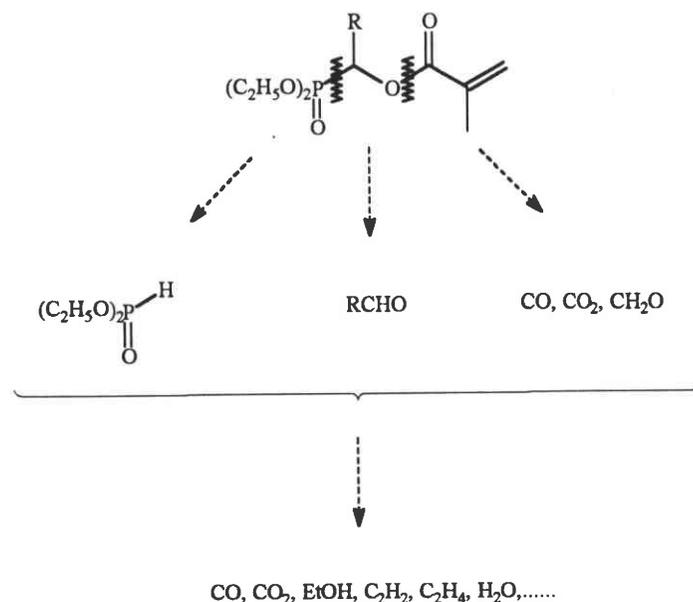


Schéma 96 : axes de dégradation rencontrés lors de la combustion des méthacrylates phosphonés

Il semble que nos polymères phosphorés se dégradent en trois parties :

- Une partie composée principalement du motif méthacrylique qui semble donner uniquement du monoxyde et dioxyde de carbone, du formaldéhyde et de l'éthylène. Ce sont ces derniers composés qui sont isolés et non le motif méthacrylique tel quel,
- Une partie composée du carbone situé en α du phosphore, ainsi que des substituants situés sur ce carbone : la présence d'aldéhyde est souvent décelée en infrarouge. L'aldéhyde de départ se régénérerait donc dans un premier temps avant de se dégrader,
- Une troisième partie constituée de la fonction phosphorée : il semble que ce soit à ce niveau qu'interviennent le plus de mécanismes et que la présence de sous produits de dégradation soit la plus importante. C'est ici notamment que l'on peut trouver la présence d'éthylène, d'éthanol, d'eau et de divers et multiples produits phosphorés dont la plupart semblent acides. Ce qui pose le problème de la corrosivité due à des ignifugeants lors d'un feu.

Parmi les produits décelés, la présence d'éthylène, d'éthanol, de molécules plus ou moins grandes de type aliphatique ou aromatique peuvent alimenter la flamme et ainsi gêner le processus d'ignifugation, de même que toutes ces molécules diluent les composés actifs retardateurs de flamme. Cependant, la décomposition de ces molécules contribue également à produire de l'eau qui aide à l'action ignifugeante.

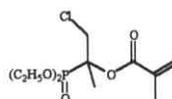
Ainsi, la combustion des molécules est un processus extrêmement complexe et un compromis doit être envisagé pour atteindre des effets optimums. D'après les valeurs d'indice d'oxygène, le meilleur ignifugeant semble être le composé **131H** : or d'après la figure 25, cet homopolymère présente une dégradation beaucoup plus lente et continue dans le temps. Il semble donc que l'action ignifugeante soit plus diffuse dans le temps, avec une dégradation

homogène et qui aboutit à une disparition totale du polymère à des températures (800-900°C) où les autres polymères sont encore présents à 20% de leur masse initiale. De ce fait, on peut soupçonner, pour le composé 130P, une action à la fois en phase gaz et en phase condensée.

II.2.2. Etude d'homopolymères phosphatés

Sur le graphe de la figure 26, nous avons fait figurer la courbe correspondant à un copolymère phosphaté présenté ci-dessous.

II.2.2.1. Présentation des résultats



135C

* **courbe bleu ciel** : correspond au produit de formule

- *1^{ère} dégradation* : 23 minutes ; T° = 312°C ; 60,4 % de perte de masse

produits identifiés : * éthylène (2988 ; 1888 ; 1448 ; 945)

* dioxyde de carbone (2346)

* monoxyde de carbone (2114 ; 2183)

* cétone : chloroacétone ? (2874 ; 1744)

* phosphonate de diéthyle (1010 ; 1128 ; 1296 ; 2200-2400)

- *2^{ème} dégradation* : 37 minutes ; T° = 444°C ; 67,5 % de perte de masse

produits identifiés : * monoxyde et dioxyde de carbone

* phosphite de diéthyle

* cétone : chloroacétone ?

- *3^{ème} dégradation* : 82 minutes ; T° = 900°C ; 81,3 % de perte de masse

produits identifiés : * dioxyde de carbone

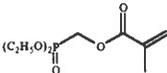
II.2.2.2. Observations et discussion

Le polymère phosphaté, qui a été utilisé ici dans le cadre de notre étude thermogravimétrique, présente sensiblement les mêmes temps de dégradation et les mêmes pourcentages de dégradation que ses homologues phosphonés. Il ne nous semble pas possible ici à la seule vue de ce graphique de montrer une différence flagrante avec les polymères phosphonés. Cependant, il convient d'être extrêmement prudent car cette observation n'est faite qu'à partir d'un seul composé. D'autres analyses sont nécessaires pour conforter cette hypothèse.

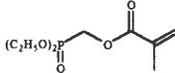
II.2.3. Différence ATG entre homopolymère et copolymère

II.2.3.1. Présentation des résultats

Sur le graphe de la figure 27, nous présentons les spectres ATG du PMMA et ceux de deux polymères. Ces deux macroradicaux sont constitués soit à partir du monomère **131** seul pour donner l'homopolymère correspondant, soit à partir des monomères **131** et MAM pour donner le copolymère correspondant.

* **Courbe noire** : correspondant au produit de formule  **131H**

* **Courbe bleue**: PMMA

* **Courbe rouge** : correspond au copolymère à 2,53 % de phosphore  **131C**

- **1^{ère} dégradation** : 10 minutes ; T° = 190°C ; 7 % de perte de masse

produits identifiés : * éthylène
* phosphite de diéthyle

- **2^{ème} dégradation** : 53 minutes ; T° = 323°C ; 53 % de perte de masse

produits identifiés : * formaldéhyde
* monoxyde et dioxyde de carbone

- **3^{ème} dégradation** : 66 minutes ; T° = 421°C ; 98 % de perte de masse

produits identifiés : * dioxyde de carbone

II.2.3.2. Observations et discussion

Le graphe de la figure 27 montre la dégradation du PMMA, de l'homopolymère **131H** et du copolymère **131C** à 2,53 % de phosphore. A la vue des résultats IO de ces deux produits, il apparaît qu'ils présentent chacun une certaine activité ignifugeante. Il est cependant intéressant d'étudier leur ATG respectives comparées à celle du PMMA.

Dans le cas de l'homopolymère **131H**, il a été vu au paragraphe précédent que les diverses dégradations rencontrées apparaissent à des températures plus grandes que dans le cas du PMMA d'où l'action positive de l'incorporation d'une certaine quantité en phosphore. Cette activité ignifugeante se déroulant principalement, comme il a été mentionné, en phase condensée.

Dans le cas du copolymère **131C**, celui-ci subit tout d'abord une première dégradation à une température et un pourcentage de perte de masse plus importants que le PMMA (10% à 190°C au lieu 5% à 160°C). Ainsi, le phosphore semble catalysée des réactions de dégradation : il ne faut pas oublier que dans ce cas les fonctions acides, de type acide phosphorique, peuvent réagir avec les groupements esters du PMMA pour former des ponts anhydrides avec

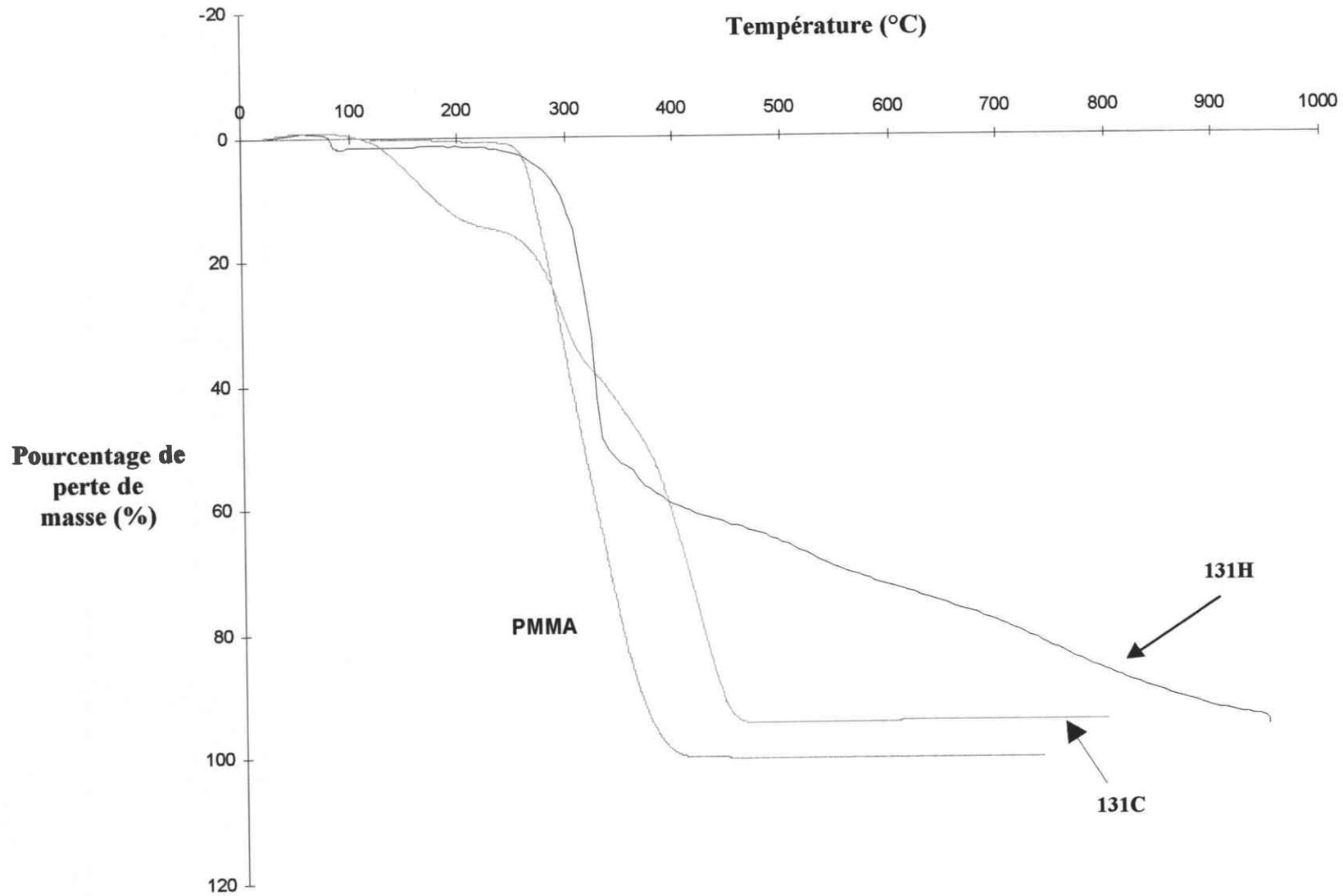


Figure 27 : courbes thermogravimétriques du **PMMA**, d'un homopolymère (**131H**) et d'un copolymère (**131C**)

élimination de méthanol et de diméthyléther selon les réactions vues au chapitre I. La perte de masse enregistrée lors de la première dégradation peut être également due à la volatilisation de cet alcool et de cet éther. Toutes ces réactions permettent d'obtenir des réticulations de chaînes et d'accroître ainsi la résistance au feu du polymère. Des composés phosphorés légers semblent également se dégager comme de la phosphite de diéthyle.

Ce phénomène ne s'applique pas au cas de l'homopolymère qui a sa première dégradation à température beaucoup plus haute (320°C). Le pourcentage de phosphore serait ainsi directement impliqué dans cette différence de comportement. Avec l'homopolymère, le pourcentage de phosphore (13%) crée une couche carbonée assez importante (aspect visuel) qui empêcherait la libération des produits volatils. Au contraire, ceci ne serait pas empêché par le pourcentage de phosphore du copolymère (2,53%) d'où une dégradation plus importante.

Par contre, en fin de combustion, ce pourcentage permet tout de même la création d'un résidu charbonneux. Le 100% de perte de masse est obtenu deux fois moins vite que dans le cas du PMMA. Ceci, et les observations précédentes, tendent à montrer qu'en présence de copolymère, une action ingifugeante se manifeste à la fois en phase condensée et en phase vapeur.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, un certain nombre de monomères méthacryliques phosphorés ont été polymérisés et testés comme ignifugeants soit en tant qu'homopolymères soit en tant que copolymères avec le MAM.

Dans le cas des polymérisations des homopolymères méthacryliques phosphonés, nous avons montré que celles-ci sont de type quasi-idéale (tout comme celle des homopolymères méthacryliques phosphatés). De plus, dans le cas des copolymères, le fait d'avoir une répartition aléatoire de l'additif au sein de la matrice polymérique et d'obtenir une certaine homogénéité dans les valeurs des indices de dispersité permet de s'affranchir du risque de voir la structure entraîner des modifications ou des perturbations sur les caractéristiques ignifugeantes du polymère.

Deux techniques ont été utilisées pour évaluer le caractère ignifugeant des polymères : l'indice d'oxygène et l'analyse thermogravimétrique. En ce qui concerne l'indice d'oxygène, il a été remarqué une corrélation entre le pourcentage de phosphore introduit dans le polymère et la valeur d'indice d'oxygène obtenue. Dans le cas des homopolymères, le facteur le plus influent reste le pourcentage de phosphore. Les polymères phosphatés présenteraient des indices d'oxygène peut être un peu meilleurs que leurs homologues phosphonés. De plus, en série phosphate, alors qu'une synergie phosphore / brome a pu être observée, il semble que rien ne puisse créditer la thèse de l'existence, dans le cas de nos polymères, d'une synergie phosphore / chlore ou phosphore / azote.

Dans le cas des copolymères, il n'y a malheureusement pas assez de résultats pour pouvoir vérifier si la structure a réellement une influence importante sur les propriétés ignifugeantes. Des données supplémentaires doivent donc être accumulées et exploitées (par des méthodes statistiques comme l'analyse par composantes principales (A.C.P.)). Il a

également été vu qu'un polymère issu d'un mélange de régioisomères n'affectait pas la valeur IO par rapport à un polymère issu d'un seul régioisomère. Enfin, les résultats obtenus pour l'ensemble des polymères sont très encourageants puisqu'ils sont tous auto-extinguibles (IO > 21). Ceci reste à confirmer par des mesures d'IO en atmosphère N₂O / N₂.

En ce qui concerne les A.T.G., dans le cas des phosphonates et des phosphates, il a été observé que les polymères se dégradent sensiblement selon les mêmes processus (mêmes temps de dégradations) en donnant de très nombreuses molécules. Au niveau des processus d'ignifugation, l'action en phase condensée prédomine dans le cas des homopolymères alors que dans le cas des copolymères l'effet retardateur de flamme se manifeste fortement à la fois en phase vapeur et en phase condensée.

Enfin, nous avons tenté de corréliser les trois paramètres qui nous semble agir ou caractériser le plus l'ignifugation, à savoir le pourcentage de phosphore (%P), l'indice d'oxygène (IO) et la température de stabilité (TS)¹⁹⁸⁻¹⁹⁹. Cette dernière est obtenue à partir de la température correspondant à 50% de perte de masse ($T_{1/2}$), grâce à la relation suivante²⁰⁰ :

Pourcentage de stabilité = 100 – pourcentage d'instabilité

$$TS = 100 - \frac{1000 - T_{1/2}}{1000} * 100 = \frac{T_{1/2}}{10}$$

C'est ce qui est fait en supposant qu'un polymère subissant 50 % de perte de masse à 1000°C a une stabilité thermique de 100 %. Alors qu'un polymère ayant une perte de masse de 50 % à 0°C a une stabilité thermique de 0 %. La limite supérieure a été choisie sur la base du fait que, à part quelques exceptions, la plupart des polymères ont déjà perdu 50 % de leur poids à 1000°C. Dans le cas de la limite inférieure, tous les polymères suivent cette limite car ils sont stables à température ambiante.

De ce fait, nous avons établi une relation structure-inflammabilité des polymères méthacryliques phosphorés. Grâce à une régression linéaire multiple, nous avons pu établir l'équation ci-dessous :

$$IO = 6,17 (TS)^{0,07}(P)^{0,57}$$

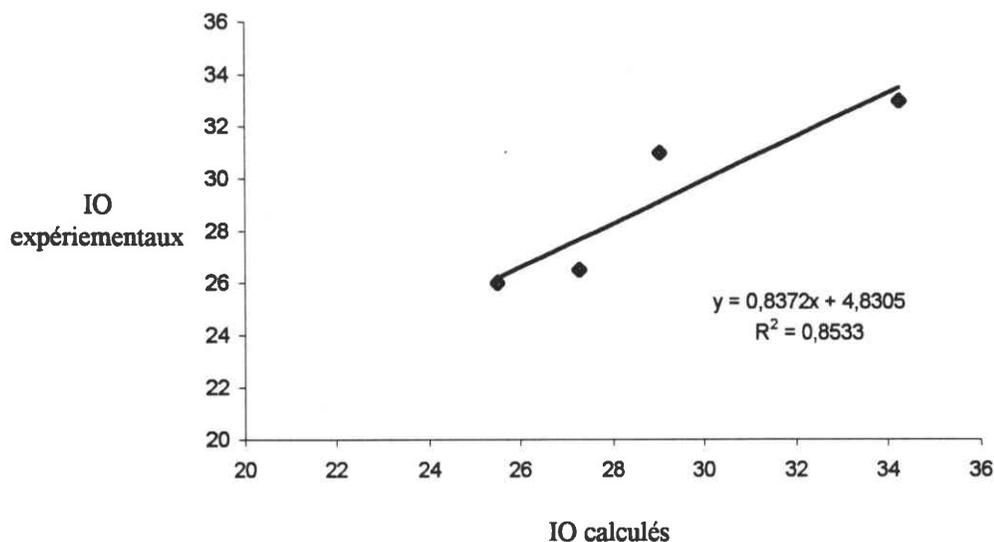


Figure 28 : estimation de la valeur d'indice d'oxygène (IO) à partir de la stabilité thermique (TS) et du pourcentage de phosphore (%P)

La figure ci-dessus permet de constater qu'il semble y avoir une corrélation entre les trois variables testées. L'inflammabilité des polymères méthacryliques phosphorés serait directement proportionnelle au pourcentage de stabilité et à la quantité de phosphore de ces polymères. Il est bon d'utiliser ici le conditionnel car nous n'avons testé que 4 produits et de ce fait, nous ne pouvons pas prétendre valider notre modèle avec 4 valeurs. De plus, le coefficient de corrélation n'est pas significatif. Cependant, ce modèle semble être une piste intéressante à explorer par l'apport de valeurs issues d'analyses d'autres polymères. Il pourrait constituer ainsi une alternative à toutes les analyses à mener pour caractériser un polymère au niveau de l'ignifugation. En effet, connaissant le taux de phosphore d'un polymère et ne disposant que de l'IO ou de l'ATG, l'autre mesure pourrait ainsi être déduite de ce modèle.

Les essais sont d'ailleurs en cours pour permettre de valider ce modèle avec beaucoup plus de précision.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail consiste en la synthèse de monomères et polymères méthacryliques phosphorés et la caractérisation des propriétés ignifugeantes de ces macroradicaux.

La première partie de ce mémoire est une bibliographie concernant la combustion et l'ignifugation des matériaux polymères en général et du PMMA en particulier. Ceci a permis d'approcher les divers mécanismes régissant le processus de combustion pour ainsi mieux comprendre le mode d'action et l'utilisation des composés ignifugeants.

Dans le second chapitre, nous décrivons la synthèse de monomères méthacryliques phosphorés. Notre but étant de disposer d'une large gamme de produits diversement fonctionnalisés, nous nous sommes attachés à la synthèse de composés de types phosphates et phosphonates.

Les réactions utilisées nous ont permis de faire varier d'une part la longueur de chaîne entre l'atome de phosphore et la fonction méthacrylique et d'autre part de faire varier les substituants présents au voisinage de l'atome de phosphore. La synthèse des composés phosphorés a donné lieu ou non à l'optimisation ou au développement de nouvelles réactions, permettant d'obtenir les produits attendus avec des rendements tout à fait acceptables et ce, avec ou sans purification. Ce travail de synthèse a permis d'obtenir 62 monomères méthacryliques phosphorés dont la plupart sont nouveaux.

Dans le troisième chapitre, nous avons polymérisé et étudié le comportement au feu de certains des monomères précédemment synthétisés. Les réactions de polymérisation sont de types radicalaires et ont été réalisées en masse. Nous avons montré que nos polymères avaient des indices de dispersité semblables entre eux, ce qui a permis d'écarter la possibilité d'une influence de la longueur de chaîne sur le caractère ignifugeant des macroradicaux. D'autre part, dans le cas des copolymères, nous avons montré que l'on avait une répartition homogène de l'additif au sein du copolymère.

Deux techniques ont été utilisées pour estimer le caractère anti-feu de nos produits : l'indice d'oxygène et l'analyse thermogravimétrique.

En ce qui concerne les valeurs d'indice d'oxygène, il a pu être montré qu'elles étaient corrélées, dans le cas des homopolymères et des copolymères en série méthacrylique, avec le pourcentage de phosphore introduit dans le polymère. De plus, à taux de phosphore équivalent, il semble que les composés phosphatés soient un peu meilleurs (de 1 à 2 unités IO) que les composés phosphonés. Nous avons également mis en évidence la présence d'une synergie phosphore / brome en série phosphate et que la régioisomérisation ne semblait pas avoir beaucoup d'influence sur l'IO. Enfin, il est bon de préciser que l'ensemble des polymères testés sont auto-extinguibles ($IO > 21$), avec d'excellentes valeurs en ce qui concerne les homopolymères phosphatés bromés ($IO = 30$).

En ce qui concerne la stabilité thermique des polymères, ceux-ci se dégradent sensiblement de la même façon en donnant des produits de même nature. Les homopolymères auraient une

activité ignifugeante prépondérante en phase condensée alors que dans le cas des copolymères, cette activité se manifesterait à la fois en phases condensée et gazeuse. Dans tous les cas, les températures de dégradation et de dépolymérisation sont largement supérieures à ce qu'il peut être observé lors de la combustion du PMMA.

Ce travail constitue ainsi le début d'une étude menée sur un plus long terme. De ce fait, certains axes doivent être approfondis comme :

- la caractérisation du pouvoir ignifugeant des copolymères, afin de mesurer l'influence réelle de la structure de la molécule sur l'effet anti-feu,
- le développement de la relation structure-inflammabilité dont nous avons parlé à la fin du chapitre III. Ceci permettant de corrélérer de manière plus significative l'indice d'oxygène, le pourcentage de phosphore et la température de stabilité (reliée directement à l'analyse thermogravimétrique),
- de mesurer, dans le cas des copolymères, l'influence de ces additifs sur les propriétés intrinsèques du PMMA (transparence, propriétés plastiques, mécaniques, thermiques et électriques).

Cette étude sera poursuivie dans les laboratoires de chimie organique et de chimie industrielle de l'université de Metz.

PARTIE EXPERIMENTALE

Indications générales

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 250 (250 Mhz) et Bruker AM 400 (400 Mhz). Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3), le tétraméthylsilane (TMS) est utilisé comme référence interne. Les spectres RMN ^{31}P ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC 250 fonctionnant à 101 Mhz : le solvant utilisé est le CDCl_3 , l'acide phosphorique à 85 % est utilisé comme référence externe. Les spectres de RMN ^{13}C découplés du proton ont été enregistrés à 62,9 Mhz sur l'appareil Bruker AC 250. La technique utilisée est l'écho de spin par transformée de Fourier (SEFT). Le CDCl_3 a été utilisé comme solvant, le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport à la référence, les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz et la multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes :

s (singulet), sl (singulet large), d (doublet), pd (pseudo-doublet), dd (doublet de doublet), t (triplet), pt (pseudo-triplet), dt (doublet de triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

Les chromatographies sur couche mince (ccm) ont été réalisées sur plaques de silice Kieselgel 60 F254 (Merck) observés en lumière UV ou révélés au moyen de permanganate de potassium. Les chromatographies sur colonne ont été faites à la pression normale avec la silice Kieselgel 60.

Les solvants suivants ont été distillés avant utilisation :

- le tétrahydrofurane et le toluène anhydre distillés sur sodium en présence de benzophénone et conservés sur sodium,
- le chlorure de méthylène et le chloroforme anhydre distillés sur P_2O_5 et conservés sur tamis moléculaire 4 Angström,
- la triéthylamine sur hydrure de calcium.

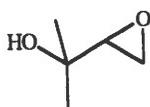
A. SYNTHÈSE DES PRODUITS DE BASE

I. Synthèse de produits non phosphorés et non méthacrylés

I.1 Synthèse d'époxydes hydroxylés

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une agitation, 0.15 mole d'acide métachloroperbenzoïque (pureté 85%) sont introduits dans une solution de 0,1 mole d'époxyde dans 200 ml de chloroforme. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 3 heures et agité une nuit à température ambiante. Le mélange est alors filtré et le filtrat est lavé avec une solution de bisulfite de sodium à 20%, puis par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Le produit est assez pur pour être utilisé tel quel.

2 \rightleftharpoons 3,4-époxy-2-méthylbutan-2-ol

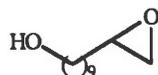


Rdt = 74 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 2.9-2.7 (m, motif époxyde, 3H) ; 2.0 (sl, 1H, OH) ; 1.3 (s, 3H, CH_3) ; 1.2 (s, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 67.5 (C-O) ; 58.3 (CHépoxyde) ; 44.0 (CH_2 époxyde) ; 27.3 (CH_3) ; 24.6 (CH_3)

3 \rightleftharpoons 10,11-époxyundécane-1-ol

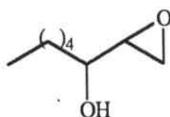


Rdt = 63 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 3.6 (t, 2H, CH_2OH) ; 2.4-2.8 (m, motif époxyde, 3H) ; 2.5 (sl, 1H, OH) ; 1.4-1.2 (m, 16H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 62.7 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 52.3 (CHépoxyde) ; 47.3 (CH_2 époxyde) ; 32.6 (CH_2) ; 32.5 (CH_2) ; 29.3 (CH_2) ; 29.1 (CH_2) ; 25.8 (CH_2) ; 25.6 (CH_2) ; 24.3 (CH_2) ; 22.5 (CH_2)

4 ⇌ 1,2-époxyoctan-3-ol



Rdt = 65 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 1H, CHO) ; 3.0-2.7 (m, motif époxyde, 3H) ; 2.4 (sl, 1H, OH) ; 1.6-1.4 (m, 8H, CH_2) ; 0.9 (t, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 71.7 (CH-O) ; 55.3 (CHépoxyde) ; 45.3 (CH_2 époxyde) ; 34.1 (CH_2) ; 31.6 (CH_2) ; 24.8 (CH_2) ; 22.4 (CH_2) ; 13.8 (CH_3)

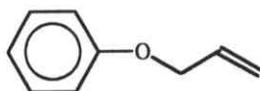
I.2 Synthèse de bromohydrines

I.2.1. Préparation par une réaction non régiospécifique

I.2.1.1. Synthèse d'éthers allyliques

Dans un ballon muni d'une agitation, on introduit 0.11 mole de sodium à une solution de 0,1 mole de composé phénolique et d'eau (100 ml). Après dissolution du sel résultant, on ajoute 0,01 mole de catalyseur de transfert de phase (tétrabutylammonium hydrogénosulfate) et 100 ml de dichlorométhane. Le mélange est laissé sous vive agitation durant 15 minutes, à température ambiante, à l'issue desquelles 0,15 mole d'agent bromé est introduit. Le mélange est agité durant une nuit. La phase organique est séparée du mélange et lavée avec une solution de soude à 10%. La phase aqueuse (résultant de la séparation effectuée sur le mélange réactionnel) est extraite avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de sodium et concentrées sous pression réduite. Le produit est purifié par distillation.

5 ⇌ 3-phénoxypropène



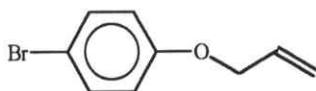
Rdt = 92 %

Eb = 65°C / $4 \cdot 10^{-2}$ mbar

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-7.0 (m, 5H, Ph) ; 6.1 (m, 1H, $\text{CH}=\text{}$) ; 5.4 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{}$) ; 4.6 (m, 2H, CH_2O)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 158.5 (Caro) ; 133.3 (C=) ; 129.3 (CHaro) ; 120.7 (CHaro) ; 117.3 ($\text{CH}_2=\text{}$) ; 114.6 (CHaro) ; 68.5 (CH_2O)

6 ⇌ 3-(4-bromophénoxy)propène



Rdt = 64 %

Eb = 75°C / 4.10⁻² mbar

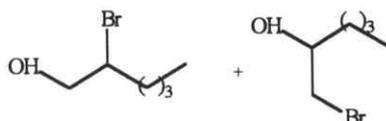
RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.3-7.0 (m, 4H, Ph) ; 6.0 (m, 1H, CH=) ; 5.3 (m, 2H, CH₂=) ; 4.5 (m, 2H, CH₂O)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 157.7 (Caro) ; 133.3 (C=) ; 129.3 (CHaro) ; 120.7 (CHaro) ; 117.3 (CH₂=) ; 114.6 (Caro) ; 68.5 (CH₂O)

I.2.1.2. Synthèse des bromhydrines par réaction avec le NBS

Dans un tricol muni d'une agitation, on introduit 0.1 mole d'alcène dans 100 ml d'eau. On joute alors sous vive agitation et à température ambiante, 0.105 mole de N-bromosuccinimide. On laisse alors le milieu réactionnel durant une nuit. L'avancée de la réaction peut être observé visuellement par disparition progressive du NBS (le produit résultant de la réaction du NBS, la succinimide, est soluble dans l'eau). L'extraction s'effectue à l'éther et la phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée sous pression réduite. Les produits sont utilisés bruts.

7 ⇌ 2-bromohexan-1-ol et 1-bromohexan-2-ol



Rdt = 95 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.3 (m, CHOH) ; 3.9-3.4 (m, CH₂OH, CH₂Br, CHBr) ; 2.8 et 2.3 (sl, OH) ; 1.5-1.2 (m, CH₂) ; 0.8 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 70.8 (CHOH) ; 66.9 (CH₂OH) ; 59.2 (CHBr) ; 40.0 (CH₂Br) ; 34.4 (CH₂) ; 33.1 (CH₂) ; 27.5 (CH₂) ; 26.4 (CH₂) ; 22.3 (CH₂) ; 21.8 (CH₂) ; 13.6 (CH₃) ; 13.4 (CH₃)

8 ⇌ 2-bromooctan-1-ol et 1-bromooctan-2-ol

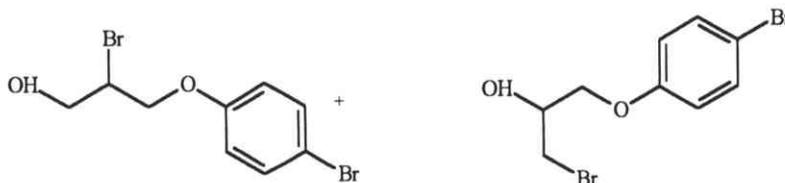


Rdt = 96 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.2 (m, CHO H) ; 3.8-3.4 (m, CH_2OH , CH_2Br , CHBr) ; 3.0 et 2.6 (sl, OH) ; 1.5-1.1 (m, CH_2) ; 0.9 (t, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 71.4 (CHO H) ; 64.3 (CH_2OH) ; 58.4 (CHBr) ; 42.7 (CH_2Br) ; 35.3 (CH_2) ; 35.2 (CH_2) ; 27.5 (CH_2) ; 27.3 (CH_2) ; 26.7 (CH_2) ; 26.4 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 24.1 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 21.8 (CH_2) ; 13.8 (CH_3) ; 13.6 (CH_3)

9 \rightleftharpoons 2-bromo-3-(4-bromophénoxy)propan-1-ol et 1-bromo-3-(4-bromophénoxy)propan-2-ol

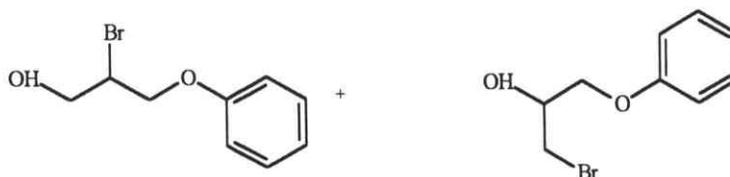


Rdt = 93 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.2-7.0 (m, Ph) ; 4.4 (m, CH_2O) ; 4.0-3.5 (m, CHBr , CH_2Br , CH_2OH et CHO H) ; 2.5 et 2.1 (sl, OH)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 157.1 (Caro) ; 132.2 (CHaro) ; 116.3 (CHaro) ; 113.2 (CaroBr) ; 69.3 (CHO H) ; 67.6 (CH_2O) ; 67.1 (CH_2O) ; 62.1 (CH_2OH) ; 52.1 (CHBr) ; 34.3 (CH_2Br)

10 \rightleftharpoons 2-bromo-3-phénoxypropan-1-ol et 1-bromo-3-phénoxypropan-2-ol



Rdt = 94 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-7.0 (m, Ph) ; 4.5 (m, CH_2O) ; 4.0-3.4 (m, CHBr , CH_2Br , CH_2OH et CHO H) ; 2.2 et 1.9 (sl, 2OH)

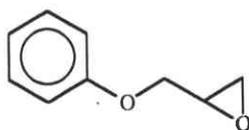
RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 158.1 (Caro) ; 128.5 (CHaro) ; 121.3 (CHaro) ; 115.3 (CHaro) ; 69.4 (CHO H) ; 68.5 (CH_2O) ; 68.2 (CH_2O) ; 63.5 (CH_2OH) ; 51.4 (CHBr) ; 34.6 (CH_2Br)

I.2.2. Préparation par une réaction régiospécifique

I.2.2.1. Synthèse d'époxyphénolates

Se référer au paragraphe I.2.1.1. pour le protocole opératoire.

11 \Rightarrow 1-phénoxy-2,3-époxypropane



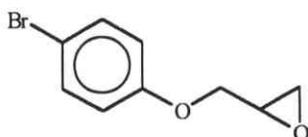
Rdt = 91 %

Eb = 113°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ , ppm) : 7.3-6.9 (m, 5H, Ph) ; 4.2-3.9 (m, 2H, CH₂O (CHa et CHb)) ; 3.5 (m, 1H, CHépoxyde) ; 2.9-2.7 (m, 2H, CH₂époxyde)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ , ppm) : 158.4 (Caro) ; 129.4 (CHaro) ; 121.1 (CHaro) ; 115.2 (CHaro) ; 68.7 (CH₂O) ; 50.0 (CHépoxyde) ; 44.5 (CH₂époxyde)

12 \Rightarrow 1-(4-bromophénoxy)-2,3-époxypropane



Rdt = 75 %

Eb = 126°C / 4.10⁻² mbar

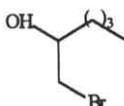
RMN ¹H (CDCl₃)(δ , ppm) : 7.3-6.9 (m, 5H, Ph) ; 4.2-3.9 (m, 2H, CH₂O (CHa et CHb)) ; 3.5 (m, 1H, CHépoxyde) ; 2.9-2.7 (m, 2H, CH₂époxyde)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ , ppm) : 157.1 (CHaro) ; 130.8 (CHaro) ; 119.4 (CHaro) ; 114.2 (CaroBr) ; 68.7 (CH₂O) ; 50.0 (CHépoxyde) ; 44.5 (CH₂époxyde)

1.2.2.2. Synthèse des bromhydrines par réaction avec LiBr

Dans un tricol muni d'une agitation, 0,16 mole de bromure de lithium est ajoutée à une solution de 0,1 mole d'époxyde et de 0,3 mole d'acide acétique dans du THF anhydre. La réaction est laissée sous vive agitation à température ambiante durant 5 heures. Le mélange réactionnel est alors dilué avec de l'eau et extrait avec de l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Les produits sont utilisés bruts

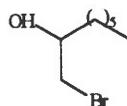
13 \Rightarrow 1-bromohexan-2-ol



Rdt = 90 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.3 (m, 1H, CHOH) ; 3.4 (m, 2H, CH_2Br) ; 2.5 (sl, 1H, OH) ; 1.5-1.1 (m, 6H, CH_2) ; 0.9 (t, 3H, CH_3)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 70.9 (CHOH) ; 40.3 (CH_2Br) ; 34.7 (CH_2) ; 27.6 (CH_2) ; 22.4 (CH_2) ; 13.8 (CH_3)

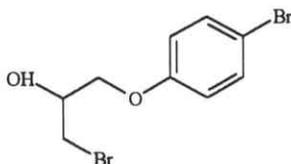
14 \rightleftharpoons 1-bromo-octan-2-ol



Rdt = 92 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 1H, CHO) ; 3.4 (m, 2H, CH_2Br) ; 2.5-2.0 (sl, 2OH) ; 1.5-1.1 (m, 10H, CH_2) ; 0.9 (t, 3H, CH_3)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 70.9 (CHOH) ; 40.3 (CH_2Br) ; 34.7 (CH_2) ; 27.6 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 22.4 (CH_2) ; 21.9 (CH_2) ; 13.8 (CH_3)

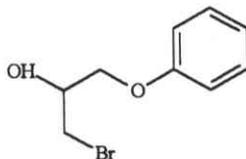
15 \rightleftharpoons 1-bromo-3-(4-bromophénoxy)méthyl)propan-2-ol



Rdt = 91 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.9 (m, 5H, Ph) ; 4.2-4.0 (m, 2H, CH_2O) ; 3.9 (m, 1H, CHOH) ; 3.6 (m, 2H, CH_2Br) ; 3.0 (sl, 1H, OH)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 158.4 (Caro) ; 129.4 (CHaro) ; 121.1 (CHaro) ; 115.2 (Caro) ; 69.5 (CHO) ; 68.7 (CH_2O) ; 35.4 (CH_2Br)

16 \rightleftharpoons 1-bromo-3-phénoxypropan-2-ol



Rdt = 95 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.9 (m, 5H, Ph) ; 4.2-4.0 (m, 2H, CH_2O) ; 3.9 (m, 1H, CHOH) ; 3.6 (m, 2H, CH_2Br) ; 3.0 (sl, 1H, OH)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 158.4 (Caro) ; 129.4 (CHaro) ; 121.1 (CHaro) ; 115.2 (CHaro) ; 69.5 (CHO) ; 68.7 (CH_2O) ; 35.4 (CH_2Br)

II. Synthèse de méthacrylates

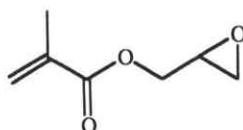
II.1 Réaction du chlorure de méthacryloyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 1 équivalent d'alcool, 1 équivalent de triéthylamine anhydre et une pointe de spatule (≈ 800 ppm) d'EMHQ dans 30 ml de chloroforme anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -5°C ; puis on additionne au goutte à goutte 1.1 équivalents de chlorure de méthacryloyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C . Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 24 heures.

Le mélange réactionnel est acidifié avec 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6N et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé. Les composés méthacryliques ainsi obtenus sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 90 / 10).

II.1.1. Réaction avec des hydroxyépoxydes

17 \Rightarrow méthacrylate de 2,3-époxypropyle

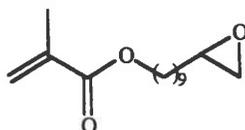


Rdt = 72 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.4 (dd, 1H, CHa) ; 3.9 (dd, 1H, CHb) ; 3.2 (m, 1H, CHépoxyde) ; 2.8 (m, 1H, CH_2 époxyde) ; 2.5 (m, 1H, CH_2 époxyde) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.8 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 125.8 ($=\text{CH}_2$) ; 71.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 58.3 (CHépoxyde) ; 44.0 (CH_2 époxyde) ; 19.3 (CH_3 acry)

18 \Rightarrow méthacrylate de 10,11-époxyundécyle

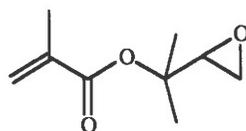


Rdt = 54 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.1 (t, 2H, CH_2O) ; 2.8-2.6 (m, motif époxyde, 3H) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3 acry) ; 1.5-1.1 (m, 16H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.4 (C=O) ; 136.5 (C=) ; 125.0 (=CH₂) ; 64.7 (CH₂-O) ; 52.4 (CHépoxyde) ; 46.9 (CH₂époxyde) ; 32.3 (CH₂) ; 28.7 (CH₂) ; 28.4 (CH₂) ; 25.3 (CH₂) ; 24.2 (CH₂) ; 23.7 (CH₂) ; 23.1 (CH₂) ; 22.5 (CH₂) ; 18.2 (CH₃acry)

19 \Leftrightarrow méthacrylate de 2,3-époxy-1,1-diméthylpropyle

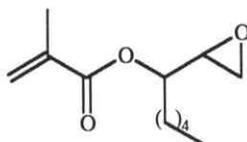


Rdt = 62 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 2.4-2.8 (m, motif époxyde, 3H) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.4-1.2 (m, 6H, CH₂)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.7 (C=O) ; 135.4 (C=) ; 125.2 (CH₂=) ; 81.4 (C-O) ; 55.8 (CHépoxyde) ; 47.3 (CH₂époxyde) ; 27.8 (CH₃) ; 24.5 (CH₃) ; 18.5 (CH₃acry)

20 \Leftrightarrow méthacrylate de 2,3-époxy-1-pentylpropyle



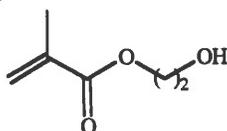
Rdt = 57 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.4 (m, 1H, CHO) ; 3.0-2.7 (m, motif époxyde, 3H) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.3-1.1 (m, 8H, CH₂) ; 0.8 (t, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.9 (C=O) ; 136.3 (C=) ; 125.6 (CH₂=) ; 74.2 (CH-O) ; 55.6 (CHépoxyde) ; 44.8 (CH₂époxyde) ; 35.9 (CH₂) ; 27.6 (CH₂) ; 23.2 (CH₂) ; 21.5 (CH₂) ; 19.4 (CH₃acry) ; 13.7 (CH₃)

II.1.2. Réaction avec des diols

21 \Leftrightarrow méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

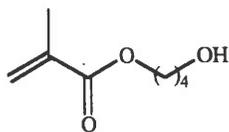


Rdt = 80 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : CH₂= : 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.2 (t, 2H, CH₂-O) ; 3.6 (t, 2H, CH₂-OH) ; 3.0 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.4 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.2 (CH₂=) ; 61.6 (CH₂-O) ; 58.3 (CH₂-OH) ; 17.9 (CH₃acry)

22 ⇌ méthacrylate de 4-hydroxybutyle

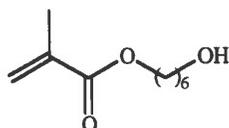


Rdt = 75 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.1 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.7 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 2.7 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.4 (m, 4H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.4 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.2 ($\text{CH}_2=$) ; 61.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 58.3 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 32.5 (CH_2) ; 29.4 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry)

23 ⇌ méthacrylate de 6-hydroxyhexyle

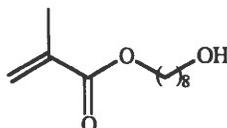


Rdt = 74 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.0 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.5 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 2.9 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.3 (m, 8H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.1 (C=O) ; 136.1 (C=) ; 124.8 ($\text{CH}_2=$) ; 64.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 32.3 (CH_2) ; 28.2 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry)

24 ⇌ méthacrylate de 8-hydroxyoctyle

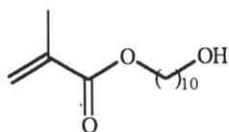


Rdt = 66 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.0 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.5 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3.1 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.3 (m, 12H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.4 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.2 ($\text{CH}_2=$) ; 65.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 58.5 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 32.5 (CH_2) ; 29.1 (CH_2) ; 28.9 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 24.6 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry)

25 \Rightarrow méthacrylate de 10-hydroxydécanyle

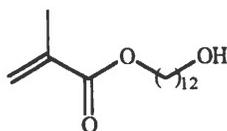


Rdt = 52 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.0 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.5 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3.1 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.2 (m, 16H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.5 (C=O) ; 136.5 (C=) ; 125.1 ($\text{CH}_2=$) ; 64.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 59.3 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 32.7 (CH_2) ; 29.5 (CH_2) ; 29.3 (CH_2) ; 28.7 (CH_2) ; 27.4 (CH_2) ; 25.8 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) ; 24.9 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry)

26 \Rightarrow méthacrylate de 12-hydroxydodécanyle



Rdt = 43 %

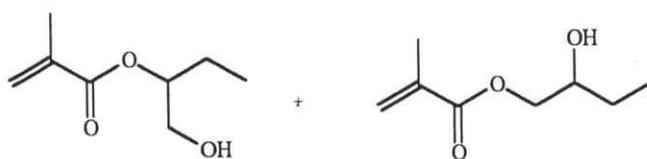
RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.0 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.5 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 3.1 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.1 (m, 20H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.8 (C=O) ; 135.4 (C=) ; 125.7 ($\text{CH}_2=$) ; 62.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 59.8 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 31.8 (CH_2) ; 28.8 (CH_2) ; 28.1 (CH_2) ; 27.2 (CH_2) ; 26.9 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 23.7 (CH_2) ; 22.1 (CH_2) ; 21.7 (CH_2) ; 21.5 (CH_2) ; 17.6 (CH_3acry)

II.2. Réaction de l'acide méthacrylique

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une agitation, on introduit 0,1 mole d'époxyde dans 100 ml de toluène. Le mélange est porté à 70°C et à cette température, on ajoute goutte à goutte 0,15 mole d'acide méthacrylique. 0,01 équivalent de chlorure d'aluminium est alors additionné au mélange. Celui-ci est agité pendant 3 heures à cette température. A l'issue de cette température, la phase organique est lavée avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Les produits sont purifiés par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 90 / 10).

27 \Rightarrow méthacrylate de 1-(hydroxyméthyl)propyle et méthacrylate de 2-hydroxybutyle

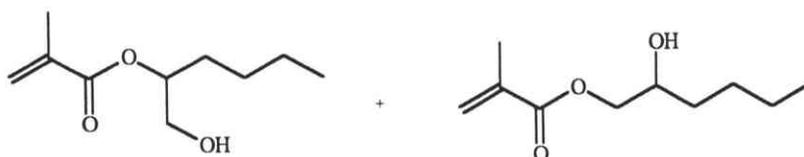


Rdt = 74 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ , ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.2-4.0 (m, CH₂-Oet CH-O) ; 3.8-3.6 (m, CH-OH et CH₂-OH) ; 2.6 et 2.4 (ps, OH) ; 2.0-1.9 (ps, CH₃) ; 1.4-1.2 (m, CH₂) ; 1.0-0.9 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ , ppm) : 167.7 et 167.4 (C=O) ; 136.3 et 136.0 (=C) ; 124.4 et 124.1 (=CH₂) ; 76.4 (CH-O) ; 71.2 (CH-OH) ; 68.5 (CH₂-O) ; 59.2 (CH₂OH) ; 26.3 (CH₂) ; 23.6 (CH₂) ; 19.5 et 18.1 (CH₃acry) ; 13.6 (CH₃) ; 9.6 (CH₃)

28 \Rightarrow méthacrylate de 1-(hydroxyéthyl)pentyle et méthacrylate de 2-hydroxyhexyle

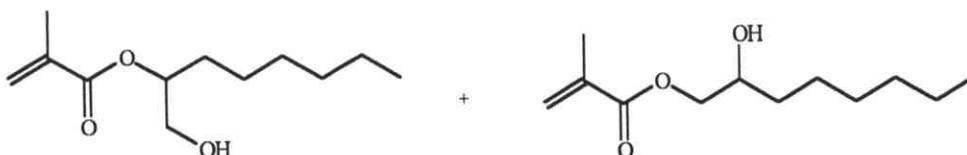


Rdt = 68 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ , ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.2-4.0 (m, CH₂-Oet CH-O) ; 3.8-3.6 (m, CH-OH et CH₂-OH) ; 2.8 et 2.5 (ps, OH) ; 2.0-1.8 (ps, CH₃) ; 1.5-1.2 (m, CH₂) ; 1.0-0.9 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ , ppm) : 167.3 et 167.5 (C=O) ; 136.4 et 136.1 (=C) ; 124.6 et 124.3 (=CH₂) ; 75.4 (CH-O) ; 70.2 (CH-OH) ; 68.5 (CH₂-O) ; 60.3 (CH₂OH) ; 33.6 (CH₂) ; 34.1 (CH₂) ; 27.2 (CH₂) ; 25.8 (CH₂) ; 23.3 (CH₂) ; 22.2 (CH₂) ; 19.1 et 18.4 (CH₃acry) ; 14.5 (CH₃) ; 12.7 (CH₃)

29 \Rightarrow méthacrylate de 1-(hydroxyéthyl)heptyle et méthacrylate de 2-hydroxyoctyle



Rdt = 65 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ , ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.2-4.0 (m, CH₂-Oet CH-O) ; 3.8-3.6 (m, CH-OH et CH₂-OH) ; 2.6 et 2.4 (ps, OH) ; 2.0-1.9 (ps, CH₃) ; 1.5-1.2 (m, CH₂) ; 1.0-0.9 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ , ppm) : 167.8 et 166.8 (C=O) ; 135.7 et 134.5 (=C) ; 124.4 et 123.7 (=CH₂) ; 75.7 (CH-O) ; 68.6 (CH-OH) ; 67.4 (CH₂-O) ; 57.4 (CH₂OH) ; 32.6 (CH₂) ; 30.5

(CH₂) ; 29.4 (CH₂) ; 28.6 (CH₂) ; 25.7 (CH₂) ; 24.3 (CH₂) ; 23.6 (CH₂) ; 22.4 (CH₂) ; 21.5 (CH₂) ; 21.1 (CH₂) ; 19.6 et 18.4 (CH₃acry) ; 14.3 (CH₃) ; 10.4 (CH₃)

III Synthèse de composés phosphorés

III.1. Synthèse de phosphates

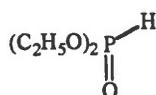
III.1.1. Synthèse de chlorophosphates de dialkyle

III.1.1.1. Synthèse de phosphites de dialkyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation, on introduit 0,3 mole d'alcool dans 150 ml de tétrachlorure de carbone. A température ambiante, on ajoute goutte à goutte 0.1 mole de trichlorure de phosphore dilué dans 50 ml de tétrachlorure de carbone. Le mélange réactionnel est alors porté à reflux pendant une heure au bout de laquelle le solvant est éliminé sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est alors purifié par distillation

Remarque : si le produit synthétisé est utilisé pour obtenir un chlorophosphate, il n'est alors pas nécessaire de pratiquer à une distillation à ce niveau. La phosphite obtenue ici peut être employée directement pour la chloration.

30 ⇌ phosphite de diéthyle



Rdt = 95 %

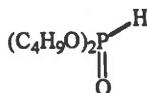
Eb = 135°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 8.2 et 5.4 (d, 1H, J_{P-H} = 690 Hz) ; 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.3 (t, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 64.6 (CH₂-O, J = 5.5 Hz) ; 15.9 (CH₃, J = 7.3 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.0

31 ⇌ phosphite de dibutyle



Rdt = 93 %

Eb = 155°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 8.1 et 5.6 (d, 1H, J_{P-H} = 720 Hz) ; 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.6-1.3 (m, 8H, CH₂) ; 0.7 (t, 6H, CH₃)

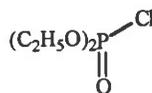
RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 67.5 (CH₂-O, J = 5.8 Hz) ; 32.1 (CH₂, J = 6.8 Hz) ; 18.4 (CH₂) ; 13.1 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.2

III.1.1.2 Obtention de chlorophosphates de dialkyle

Dans un tricol, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation, on introduit sous azote 0,1 mole de phosphite dans 100 ml de tétrachlorure de carbone. Le mélange est refroidi à 0°C et 0.11 mole de chlorure de sulfuryle est ajoutée au goutte à goutte durant 30 minutes. La réaction est fortement exothermique et on assiste à un bullage dans la solution (hors azote) dû au dégagement d'acide chlorydrique. Une fois l'addition terminée, la solution est laissée à 0°C pendant 30 minutes puis remontée à température ambiante. Le mélange réactionnel est alors laissé sous vive agitation et azote pendant deux heures. Le solvant est éliminé sous pression réduite et le produit est purifié par distillation.

32 ⇌ chlorophosphate de diéthyle



Rdt = 94 %

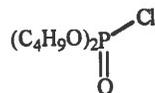
Eb = 145°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.3 (t, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 64.6 (CH₂-O, J = 5.5 Hz) ; 15.9 (CH₃, J = 7.3 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 3.8

33 ⇌ chlorophosphate de butyle



Rdt = 91 %

Eb = 156°C / 4.10⁻² mbar

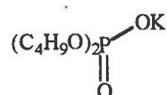
RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.6-1.3 (m, 8H, CH₂) ; 0.7 (t, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 67.5 (CH₂-O, J = 5.8 Hz) ; 32.1 (CH₂, J = 6.8 Hz) ; 18.4 (CH₂) ; 13.1 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.0

III.1.2. Obtention de dibutylphosphate de tétrabutylammonium

34a ⇌ dibutylphosphate de potassium



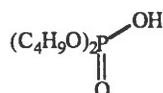
Rdt = 85 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 3.6 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.4-1.2 (m, 8H, CH_2) ; 0.7 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 65.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.8$ Hz) ; 32.6 (CH_2 , $J = 7.5$ Hz) ; 18.5 (CH_2) ; 13.6 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -0.4

34b ⇌ acide dibutylphosphonique



Rdt = 75 %

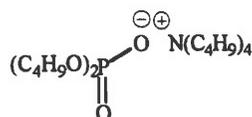
RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.0 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.6-1.3 (m, 8H, CH_2) ; 0.8 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 67.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.3$ Hz) ; 32.0 (CH_2 , $J = 7.7$ Hz) ; 18.7 (CH_2) ; 13.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -0.2

34 ⇌ dibutylphosphate de tétrabutylammonium (voir 34a et 34b)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, 12,5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20% est ajouté au goutte à goutte à température ambiante à une solution de tétrabutylammoniumhydrogénosulfate (0,05 mole) dans 10 ml d'eau. Une solution de dibutylphosphate de potassium (0,05 mole) dans l'eau (6 ml) est alors additionné au goutte à goutte à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à température ambiante et le mélange réactionnel est extrait avec du dichlorométhane (4 * 25 ml). Les divers extraits sont regroupés et concentrés sous pression réduite.



Rdt = 85 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 3.6 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.1 (t, 8H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 1.4-1.1 (m, 24H, CH_2) ; 0.8-0.6 (m, 18H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 64.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 57.5 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 32.1 (CH_2) ; 23.0 (CH_2) ; 18.7 (CH_2) ; 18.2 (CH_2) ; 13.1 (CH_3) ; 12.8 (CH_3)

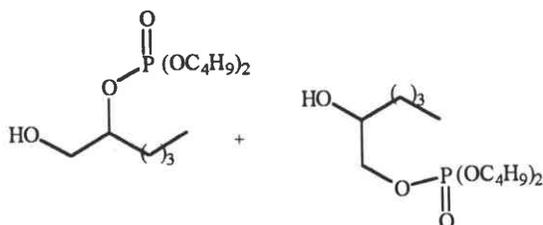
RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.0

III.1.3. Réactions avec les bromhydrines

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une agitation, 0.01 mole de dibutylphosphate de tétrabutylammonium est ajoutée à une solution de 0.01 mole de composé bromé dans 20 ml de diméthoxyéthane. Le mélange réactionnel est mis à reflux durant 4 heures, puis filtré, repris avec 30 ml d'éther de pétrole et refiltré afin déliminer le reste de sel. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et concentrée sous pression réduite. Les produits sont utilisés bruts.

III.1.3.1. Réactions sur un mélange de deux régioisomères

35 \rightleftharpoons 1-(hydroxyéthyl)pentylphosphate de dibutyle et 2-hydroxyhexylphosphate de dibutyle



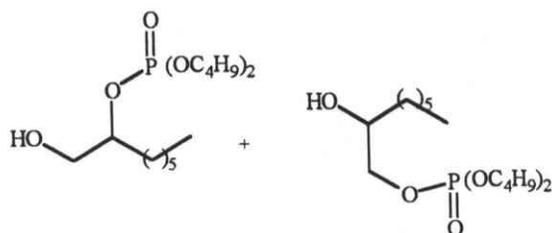
Rdt = 88 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.4-4.0 (m, CH_2OH , CHOH , CHOP , CH_2OP) ; 1.6-1.2 (m, CH_2) ; 0.8-0.7 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 71.2 (CHOH) ; 68.6, 68.2, 67.7, 67.1, 66.4 (non définis, correspond à CH_2OP , CHOP , (CH_2O)) ; 35.2 (CH_2) ; 34.8 (CH_2) ; 27.4 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 23.7 (CH_2) ; 22.1 (CH_2) ; 21.9 (CH_2) ; 18.5 (CH_2) ; 14.1 (CH_3) ; 14.0 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.1 et -1.5

36 \rightleftharpoons 1-(hydroxyéthyl)heptylphosphate de dibutyle et 2-hydroxyoctylphosphate de dibutyle



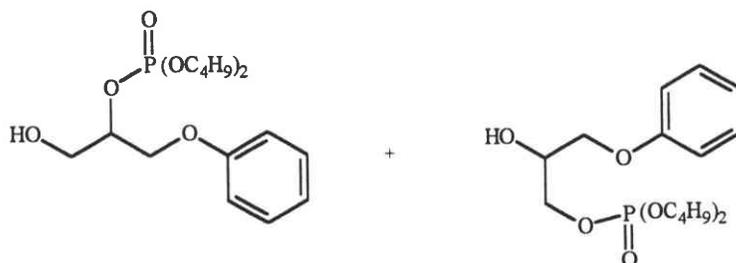
Rdt = 90 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.5-3.9 (m, CH_2OH , CHOH , CHOP , CH_2OP) ; 1.6-1.1 (m, CH_2) ; 0.8-0.7 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 71.6 (CHOH) ; 69.1, 68.7, 68.4, 67.3, 66.8 (non définis, correspond à CH_2OP , CHOP , CH_2O) ; 34.1 (CH_2) ; 33.7 (CH_2) ; 28.2 (CH_2) ; 27.9 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 24.2 (CH_2) ; 23.5 (CH_2) ; 22.5 (CH_2) ; 21.7 (CH_2) ; 19.1 (CH_2) ; 13.5 (CH_3) ; 13.2 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.6 et -1.4

37 \rightleftharpoons 1-(hydroxyméthyl)-2-phénoxyéthylphosphate de dibutyle et 2-hydroxy-3-phénoxypropylphosphate de dibutyle



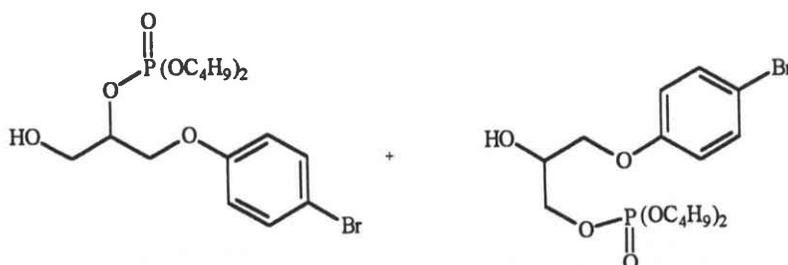
Rdt = 89 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-7.0 (m, 5H, Ph) ; 4.5 (m, CHO) ; 4.1 (m, CH_2O) ; 4.0-3.6 (m, CH_2O , CHOH) ; 2.8 et 2.5 (sl, OH) ; 1.5 (m, CH_2) ; 1.2 (m, CH_2) ; 0.9 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 158.3 (Caro) ; 127.3 (CH_{Aro}) ; 121.6 (CH_{Aro}) ; 115.1 (CH_{Aro}) ; 69.7 (CHOH) ; 68.6, 68.2, 67.7, 67.1, 66.4, 65.3 (non définis, correspond à CH_2OP , CHOP , $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$, CH_2O) ; 24.1 (CH_2) ; 23.9 (CH_2) ; 19.5 (CH_2) ; 19.1 (CH_2) ; 13.5 (CH_3) ; 13.6 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.4 et -1.3

38 \rightleftharpoons 1-hydroxyméthyl-2-(4-bromophénoxy)-éthylphosphate de dibutyle et 2-hydroxy-3-(4-bromophénoxy)-propylphosphate de dibutyle



Rdt = 94 %

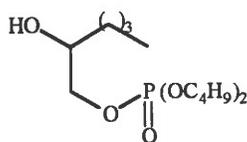
RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-7.0 (m, Ph) ; 4.4-3.8 (m, CH_2O , CHO, CHO) ; 2.7 et 2.2 (sl, OH) ; 1.5 (m, CH_2) ; 1.2 (m, CH_2) ; 0.8 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 157.0 (Caro) ; 132.1 (CH_{arO}) ; 116.5 (CH_{arO}) ; 113.7 (CaroBr) ; 69.5 (CHOH) ; 68.3, 67.6, 67.3, 67.5, 66.8, 66.4 (non définis, correspond à CH_2OP , CHOP , $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$, CH_2O) ; 23.6 (CH_2) ; 23.4 (CH_2) ; 18.3 (CH_2) ; 18.2 (CH_2) ; 13.2 (CH_3) ; 13.1 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.2 et -1.4

III.1.3.2. Réactions sur un régioisomère

39 \rightleftharpoons 2-hydroxyhexylphosphate de dibutyle



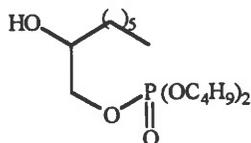
Rdt = 89 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.2 (m, 6H, CH_2OP) ; 3.9 (m, 1H, CHO) ; 1.5-1.1 (m, 10H, CH_2) ; 0.9 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 70.4 (CHOH) ; 68.4 (CH_2OP , $J = 6.2$ Hz) ; 66.5 (CH_2OP , $J = 5.5$ Hz) ; 35.1 (CH_2) ; 26.4 (CH_2) ; 23.2 (CH_2) ; 14.1 (CH_3 , $J = 7.1$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.4

40 \rightleftharpoons 2-hydroxyoctylphosphate de dibutyle



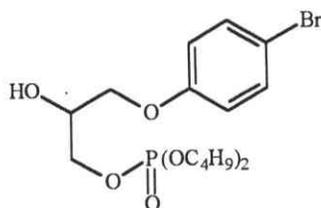
Rdt = 92 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 6H, CH_2OP) ; 3.9 (m, 1H, CHO) ; 1.5-1.0 (m, 18H, CH_2) ; 0.9 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 71.2 (CHOH) ; 68.1 (CH_2OP , $J = 5.9$ Hz) ; 67.2 (CH_2OP , $J = 5.1$ Hz) ; 34.5 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 25.2 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 21.5 (CH_2) ; 13.5 (CH_3 , $J = 7.0$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.6

41 \Rightarrow 2-hydroxy-3-(4-bromophénoxy)propylphosphate de dibutyle



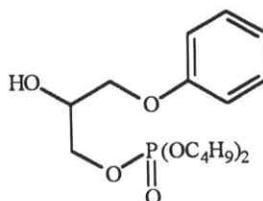
Rdt = 94 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-7.0 (m, 4H, Ph) ; 4.2 (m, 2H, OCH_2) ; 4.1-4.0 (m, 6H, CH_2OP) ; 2.3 (m, 1H, CHOH) ; 1.4-1.2 (m, 8H, CH_2) ; 0.8 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 158.4 (Caro) ; 131.6 (CH_{aro}) ; 117.8 (CH_{aro}) ; 113.6 (CaroBr) ; 70.4 (CHOH) ; 68.4 (CH_2O) ; 66.3 et 65.7 (CH_2OP , $J = 5.8$ et 5.6 Hz) ; 25.5 (CH_2) ; 18.7 (CH_2) ; 14.2 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.5

42 \Rightarrow 2-hydroxy-3-phénoxypropylphosphate de dibutyle



Rdt = 92 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.9 (m, 5H, Ph) ; 4.2 (m, 2H, OCH_2) ; 4.1-4.0 (m, 6H, CH_2OP) ; 2.7 (m, 1H, CHOH) ; 1.4-1.2 (m, 8H, CH_2) ; 0.8 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 158.7 (Caro) ; 129.4 (CH_{aro}) ; 118.2 (CH_{aro}) ; 114.2 (Caro) ; 70.1 (CHOH) ; 69.3 (CH_2O) ; 66.7 et 66.3 (CH_2OP , $J = 5.6$ et 5.3 Hz) ; 25.1 (CH_2) ; 19.4 (CH_2) ; 14.5 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.4

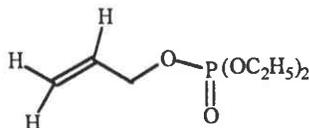
III.1.4. Obtention de phosphates bromés

III.1.4.1. Obtention de phosphates éthyléniques

Dans un réacteur et sous atmosphère d'azote, on introduit 0,1 mole (1 équivalent) d'alcool et 0,1 mole (1 équivalent) de triéthylamine en solution dans 100 ml de toluène anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C . A cette température, 0,1 équivalent de chlorure d'aluminium sont introduits sur une période de 15 minutes. Le chlorophosphate d'éthyle est alors ajouté au goutte à goutte, toujours à -10°C . Un sel (chlorhydrate de

triéthylamine) se forme aussitôt. Une fois l'addition terminée, la réaction est laissée à température ambiante pendant une nuit. Le mélange réactionnel est alors filtré et le solvant évaporé sous pression réduite. Les produits obtenus sont de très bonne pureté en RMN ^{31}P et seront utilisés tels quels dans la suite de nos réactions.

43 \Rightarrow allylphosphate de diéthyle



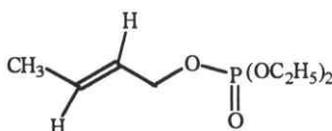
Rdt = 95 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 5.8 (m, 1H, CH=) ; 5.3 (m, 2H, CH₂=) ; 4.4 (m, 2H, CH₂-O) ; 4.0 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.2 (t, 6H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 132.3 (=C) ; 117.5 (=CH₂) ; 67.4 (CH₂-O, J = 5.1 Hz) ; 63.4 (CH₂-OP, J = 6.1 Hz) ; 15.7 (CH₃, J = 7.6 Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.3

44 \Rightarrow but-2-énylphosphate de diéthyle



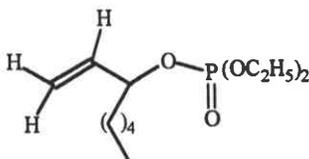
Rdt = 92 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 5.6-5.4 (m, 2H, CH=CH) ; 4.2 (m, 2H, CH₂-O) ; 4.0 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.8 (d, 3H, CH₃) ; 1.2 (t, 6H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 130.7 (CH=, trans) ; 127.7 (=CH, trans) ; 63.5 (CH₂-OP, J = 6.2 Hz) ; 17.5 (CH₃, J = 7.6 Hz) ; 16.1 (CH₃)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.1

45 \Rightarrow 1-pentylprop-2-énylphosphate de diéthyle

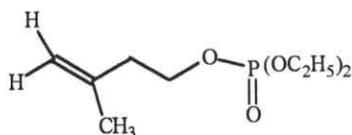


Rdt = 85 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 5.7 (m, 1H, CH=) ; 5.3 (m, 2H, CH₂=) ; 5.1 (m, 1H, CH-O) ; 4.0 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.4-1.2 (m, 8H, 4CH₂) ; 1.1 (t, 6H, CH₃) ; 0.8 (t, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 136.9 (=C) ; 116.8 (=CH₂) ; 79.6 (CH-O) ; 63.4(CH₂-OP, J = 6.2 Hz) ; 35.5 (CH₂) ; 31.1 (CH₂) ; 24.1 (CH₂) ; 22.3 (CH₂) ; 15.9 (CH₃, J =7.6 Hz) ; 13.7 (CH₃)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -2.0

46 \rightleftharpoons 3-méthylbut-3-énylphosphate de diéthyle



Rdt = 87 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.7 (d, 2H, CH₂=) ; 4.0-3.9 (m, 6H, CH₂-O) ; 2.3 (t, 2H, CH₂) ; 1.7 (ps, 3H, CH₃) ; 1.2 (t, 6H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 140.7 (=C) ; 112.3 (=CH₂) ; 65.3 (CH₂-O, J = 5.1 Hz) ; 63.4 (CH₂-OP, J = 6.1 Hz) ; 37.9 (CH₂) ; 22.1 (CH₃) ; 15.7 (CH₃, J =7.6 Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.5

III.1.4.2 Synthèse de bromhydrines phosphatées

Se référer au paragraphe I.2.1.2. pour le protocole opératoire.

47 \rightleftharpoons 3-bromo-2-hydroxypropylphosphate de diéthyle et 2-bromo-3-hydroxypropylphosphate de diéthyle



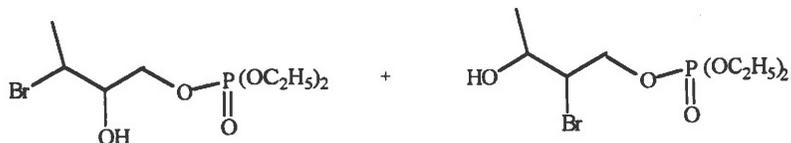
Rdt = 67 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.3 (m, CHOH et CH₂OH) ; 4.0-3.8 (m, CH-Br, CH₂O-P et 2CH₂OP) ; 3.4 (m, CH₂Br) ; 2.9 (sl, OH) ; 1.2 (t, 6H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 69.9 (CHOH) ; 66.8 et 64.1 (non définis, correspond à CH₂OP et (CH₃CH₂O)₂P) ; 62.2 (CH₂OH) ; 51.0 (CHBr) ; 33.3 (CH₂Br) ; 15.7 et 15.4 (non définis, correspond à CH₃ de (CH₃CH₂O)₂P)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : - 1.7 et -1.5

48 ⇌ 3-bromo-2-hydroxybutylphosphate de diéthyle et 2-bromo-3-hydroxybutylphosphate de diéthyle



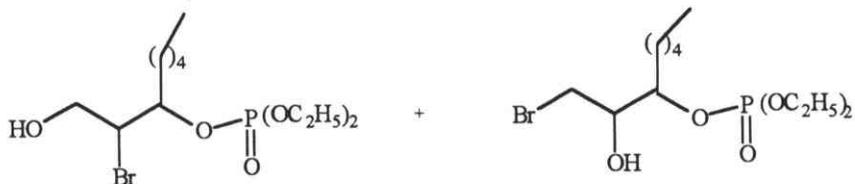
Rdt = 64 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2-3.6 (m, CH-O, CH-Br, CH₂OP) ; 3.0 (sl, OH) ; 2.4 (sl, OH) ; 1.2 (m, CH₃) ; 1.0 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 76.7 et 76.1 (CHOH) ; 69.4, 68.3, 66.8 et 65.4 (non définis, correspond à CH₂OP et (CH₃CH₂O)₂P) ; 58.5 et 58.3 (CHBr) ; 20.7 et 20.5 (CH₃) ; 15.5 et 15.0 (non définis, correspond à CH₃ de (CH₃CH₂O)₂P)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -1.5 et -1.6

49 ⇌ 3-bromo-2-hydroxyoctylphosphate de diéthyle et 2-bromo-3-hydroxyoctylphosphate de diéthyle



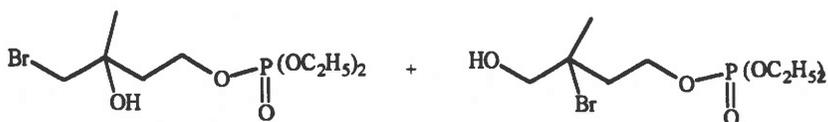
Rdt = 68 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.3-3.6 (m, CHOH, CHBr, CH₂OP, CH₂O) ; 2.8-2.6 (sl, OH) ; 1.4-1.0 (m, CH₂, CH₃) ; 0.8 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 79.6 (CH-O) ; 78.4 (CH-O) ; 66.4, 66.1, 63.4 et 62.8 (non définis, correspond à CH₂OP et (CH₃CH₂O)₂P) ; 57.3 (CH-Br) ; 56.4 (CH-Br) ; 31.5 (CH₂) ; 31.1 (CH₂) ; 24.7 (CH₂) ; 24.3 (CH₂) ; 22.7 (CH₂) ; 22.3 (CH₂) ; 20.1 (CH₂) ; 19.6 (CH₂) ; 15.9 et 15.7 (non définis, correspond à CH₃ de (CH₃CH₂O)₂P) ; 13.7 (CH₃) ; 12.3 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -2.0

50 ⇌ 4-bromo-3-hydroxy-3-méthylbutylphosphate de diéthyle et 3-bromo-4-hydroxy-3-méthylbutylphosphate de diéthyle



Rdt = 72 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1-3.7 (m, $\text{CH}_2\text{-O}$, C-OH , CH_2OH , CH_2OP , C-Br) ; 3.4 (s, CH_2Br) ; 3.1 (sl, OH) ; 2.3 (sl, OH) ; 2.0 (t, CH_2) ; 1.7 (t, CH_3) ; 1.2 (t, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 80.1 (C-OH) ; 71.4 (C-Br) ; 67.3, 66.8, 66.5, 65.4 et 65.3 (non définis, correspond à CH_2OP , CH_2OH et $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$) ; 37.9 ($\text{CH}_2\text{-Br}$) ; 27.3 (CH_2) ; 24.6 (CH_2) ; 22.1 (CH_3) ; 21.9 (CH_3) ; 16.3 et 16.1 (non définis, correspond à CH_3 de $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.5

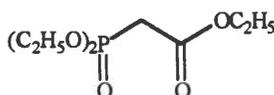
III.2 Synthèse de phosphonates

III.2.1. Préparation de chlorures d'acide phosphonaté

III.2.1.1 Synthèse de n-éthoxy-n-oxoalkylphosphonate de diéthyle (n = 1, 2, 3)

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et soumis à une agitation magnétique, 0.1 mole de bromoalcanoate d'éthyle est introduite et on additionne 0.12 mole de phosphite de diéthyle. Le mélange est mis sous fort reflux (130-140°C) durant 4 heures. Le produit est distillé sous pression réduite.

51 \rightleftharpoons phosphonoacétate de triéthyle



Rdt = 96 %

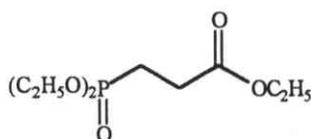
Eb = 108°C / 4.10⁻² mbar

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.9 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $J_{\text{P-H}} = 21.2$ Hz) ; 1.2 (m, 9H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.7 (C=O , $J = 5.8$ Hz) ; 62.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.1$ Hz) ; 61.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 34.2 (CH-P , $J = 148.5$ Hz) ; 16.2 (CH_3 , $J = 6.0$) ; 13.9 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 19.4

52 \rightleftharpoons 3-phosphonopropanoate de triéthyle



Rdt = 94 %

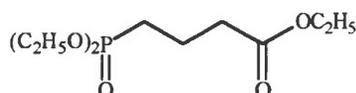
Eb = 120°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.1 (m, 6H, CH₂-O) ; 2.6 (m, 2H, CH₂) ; 2.1 (m, 2H, CH₂-P) ; 1.3 (m, 9H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 171.7 (C=O, J = 18 Hz) ; 61.2 (CH₂-O, J = 6.6 Hz) ; 60.3 (CH₂-O) ; 27.1 (CH₂, J = 1.9 Hz) ; 20.5 (CH₂-P, J = 144.5 Hz) ; 16.0 (CH₃, J = 5.9 Hz) ; 15.9 (CH₃, J = 6.3 Hz) ; 13.7 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 29.8

53 ⇌ 4-phosphonobutanoate de triéthyle



Rdt = 90 %

Eb = 145°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.1 (m, 6H, CH₂-O) ; 2.6 (m, 2H, CH₂) ; 2.1(m, 2H, CH₂-P) ; 1.8 (m, 2H, CH₂-O) ; 1.3 (m, 9H, CH₃)

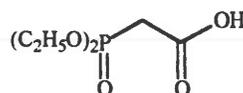
RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 172.5 (C=O) ; 61.3 (CH₂-O, J = 6.5 Hz) ; 60.2 (CH₂-O) ; 34.4 (CH₂) ; 24.9 (CH₂-P, J = 141.9 Hz) ; 18.0 (CH₂, J = 4.7 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 6.2 Hz) ; 14 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 30.8

III.2.1.2. Synthèse d'acide ω-diéthylphosphonoalcanoïque

Dans un réacteur, 0.1 mole de ω-éthoxy-ω-oxoalkylphosphononate de diéthyle est introduite dans 200 ml d'une solution de KOH 1N. Le mélange est mis sous vive agitation pendant une nuit. Le mélange est extrait au chloroforme (pour enlever les carboxylates qui n'ont pas réagi) et la phase aqueuse est acidifiée avec une solution d'acide chlorhydrique dilué à pH = 1. On extrait au chloroforme la phase aqueuse préalablement saturée en chlorure de sodium. La solution est extraite une dernière fois avec de l'acétate d'éthyle. Les produits obtenus sont conservés bruts.

54 ⇌ acide diéthylphosphonoacétique



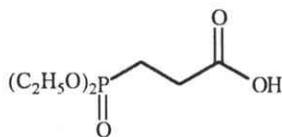
Rdt = 60 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 10.0 (sl, 1H) ; 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.0 (d, 2H, CH₂-P, J = 25.0 Hz) ; 1.3 (t, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 167.6 (C=O, J = 18 Hz) ; 63 (CH₂-O, J = 6.3 Hz) ; 35.9 (CH₂-P, J = 132 Hz) ; 16.0 (CH₃, J = 6.4 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 22.2

55 ⇌ acide 3-diéthylphosphonopropanoïque



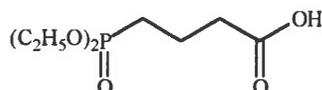
Rdt = 72 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 11.0 (sl, 1H) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.6 (m, 2H, CH_2) ; 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.1 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 174.3 (C=O , $J = 18.9$ Hz) ; 62.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.6$ Hz) ; 26.9 (CH_2 , $J = 3.8$ Hz) ; 20.6 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 145$ Hz) ; 16.1 (CH_3 , $J = 6.3$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 32.1

56 ⇌ acide 4-diéthylphosphonobutanoïque



Rdt = 75 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 10.2 (sl, 1H) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.4 (m, 2H, CH_2) ; 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 2.0 (m, 2H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

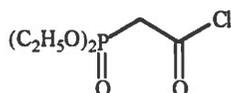
RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 175.7 (C=O) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.7$ Hz) ; 33.9 (CH_2) ; 24.6 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 141.3$ Hz) ; 17.8 (CH_2) ; 16.2 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 31.5

III.2.1.3. Synthèse de ω -chlorocarbonylphosphonate de diéthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, et sous atmosphère d'azote, 1 équivalent d'halogénure d'alcanoyle de phosphonate de diéthyle est introduit, au goutte à goutte, avec du dichlorométhane anhydre (40 ml pour 0.1 mole) à une solution de chlorure de thionyle (1.5 équivalent) dans le dichlorométhane anhydre (80 ml pour 0.1 mole). Le mélange est laissé ainsi 3 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Les produits sont utilisés bruts.

57 ⇌ 1-chlorocarbonylméthylphosphonate de diéthyle

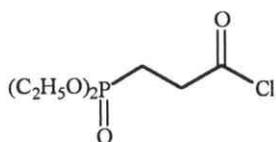


Rdt = quantitatif

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.5 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 21.4$ Hz) ; 1.3 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.6 (C=O, $J = 7.5$ Hz) ; 63.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 45.8 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 131.1$ Hz) ; 16.1 (CH_3 , $J = 6.4$ Hz)
RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 14.1

58 \rightleftharpoons 2-chlorocarbonyléthylphosphonate de diéthyle



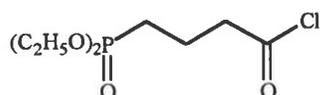
Rdt = 96 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.1 (m, 2H, CH_2) ; 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 172.3 (C=O, $J = 20.8$ Hz) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.6$ Hz) ; 40.0 (CH_2 , $J = 3.6$ Hz) ; 21 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 145.5$ Hz) ; 16.0 (CH_3 , $J = 5.8$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 27.1

59 \rightleftharpoons 3-chlorocarbonylpropylphosphonate de diéthyle



Rdt = 95 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.4 (m, 2H, CH_2) ; 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (m, 2H, CH_2) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 171.4 (C=O, $J = 19.7$ Hz) ; 61.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 39.9 (CH_2 , $J = 3.5$ Hz) ; 20.5 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 144.5$ Hz) ; 18.3 (CH_2 , $J = 4.5$ Hz) ; 16.0 (CH_3 , $J = 5.9$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 30.5

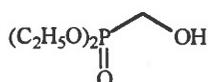
III.2.2. Synthèse d'hydroxyphosphonates

III.2.2.1. Préparation d' α hydroxyphosphonates

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, 0.1 mole de phosphite de diéthyle est mélangée à 0.1 mole de dérivé carbonyle. 5 équivalents de KF (ou 2 équivalents dans le cas du CsF) sont alors introduit progressivement : un échauffement plus ou moins prononcé se développe. Lorsque la réaction est terminée (généralement au bout d'une heure ou à la fin de l'échauffement), 50 ml de dichlorométhane sont ajoutés sous vive agitation. Le mélange est alors filtré, séché sur sulfate de sodium et le solvant évaporé sous pression réduite. Le produit est conservé brut.

60 ⇌ hydroxyméthylphosphonate de diéthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et équipé d'une agitation magnétique, on introduit 0.5 mole de paraformaldéhyde et 0.05 mole de triéthylamine. On additionne goutte à goutte 0.5 mole de phosphite de diéthyle. La solution est chauffée à fort reflux (120-130°C) et laissée sous vive agitation pendant 4 heures. Le mélange est concentré sous pression réduite afin d'éliminer la triéthylamine restante. Le produit est purifié par distillation sous pression réduite.



Rdt = 70 %

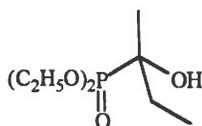
Eb = 118°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 5.0 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.8 (d, 2H, CH₂-P, J = 5.8 Hz) ; 1.2 (t, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 62.3 (CH₂-O, J = 6.9 Hz) ; 56.5 (CH₂-P, J = 162.9 Hz) ; 16.2 (CH₃, J = 5.7 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 24.3

61 ⇌ 1-hydroxy-1-méthylpropylphosphonate de diéthyle



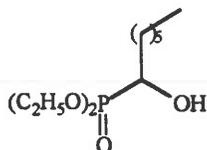
Rdt = 86 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.6 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (m, 2H, CH₂) ; 1.3 (m, 6H, CH₃) ; 1.1 (m, 3H, CH₃) ; 0.9 (t, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 71.4 (C-OH, J = 160.7 Hz) ; 62.2 (CH₂-O, J = 5.2 Hz) ; 39.5 (CH₂, J = 4.0 Hz) ; 21.5 (CH₃, J = 4.1 Hz) ; 16.2 (CH₃, J = 5.6 Hz) ; 14.1 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 27.4

62 ⇌ 1-hydroxyheptylphosphonate de diéthyle



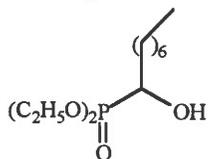
Rdt = 83 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.6 (m, 1H, CH-OH) ; 2.5 (sl, 1H, OH) ; 1.6-1.2 (m, 10H, CH₂) ; 1.1 (m, 6H, CH₃) ; 0.8 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 67.1 (CH-OH, J = 161.0 Hz) ; 62.2 (CH₂-O, J = 6.7 Hz) ; 32.8 (CH₂) ; 23.1 (CH₂) ; 22.9 (CH₂) ; 20.5 (CH₂) ; 19.3 (CH₂) ; 16.3 (CH₃, J = 5.4 Hz) ; 13.7 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 25.3

63 ⇌ 1-hydroxyoctylphosphonate de diéthyle



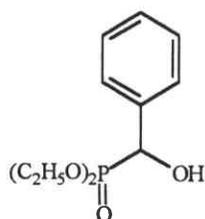
Rdt = 74 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.8 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.8 (m, 1H, CH-OH) ; 1.8-1.2 (m, 12H, CH₂) ; 1.0 (m, 6H, CH₃) ; 0.8 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 67.2 (CH-OH, J = 161.1 Hz) ; 62.3 (CH₂-O, J = 6.9 Hz) ; 32.8 (CH₂) ; 32.5 (CH₂) ; 32.4 (CH₂) ; 30.0 (CH₂) ; 23.1 (CH₂) ; 22.9 (CH₂) ; 16.2 (CH₃, JC-P = 5.6 Hz) ; 13.8 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 25.5

64 ⇌ hydroxyphénylméthylphosphonate de diéthyle



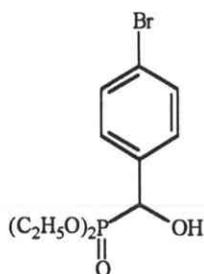
Rdt = 95 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.4 (m, 4H, Ph) ; 4.8 (d, 1H, CH-OH) ; 4.5 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.3 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 136.0 (C_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 128.3 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 69.5 (CH-OH, J = 158.0 Hz) ; 63.1 (CH₂-O, J = 7.4 Hz) ; 63.0 (CH₂-O, J = 7.0 Hz) ; 16.2 (CH₃, J = 5.9 Hz) ; 16.1 (CH₃, J = 5.8 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 21.0

66 ⇌ (4-bromophényl)hydroxyméthylphosphonate de diéthyle



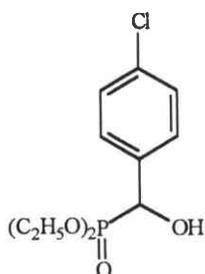
Rdt = 97 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.4-7.3 (m, système AA'XX', 4H, Ph) ; 5.0 (d, 1H, CH-OH) ; 4.4 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.3 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 134.8 (C_{aro}) ; 134.1 (C_{aro}) ; 128.6 (CH_{aro}) ; 128.4 (CH_{aro}) ; 69.8 (CH-OH, J = 157.8 Hz) ; 63.2 (CH₂-O, J = 7.4 Hz) ; 63.1 (CH₂-O, J = 7.2 Hz) ; 16.4 (CH₃, J = 5.9 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 5.9 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 20.4

67 ⇌ (4-chlorophényl)hydroxyméthylphosphonate de diéthyle



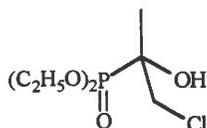
Rdt = 96 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.4-7.2 (m, système AA'XX', 4H, Ph) ; 5.1 (d, 1H, CH-OH) ; 4.6 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 134.9 (C_{aro}) ; 134.0 (C_{aro}) ; 128.5 (CH_{aro}) ; 128.3 (CH_{aro}) ; 70.2 (CH-OH , $J = 158.3$ Hz) ; 63.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.3$ Hz) ; 63.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.9$ Hz) ; 16.4 (CH_3 , $J = 6.1$ Hz) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.0$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 20.5

68 ⇌ 2-chloro-1-hydroxy-1-méthyléthylphosphonate de diéthyle



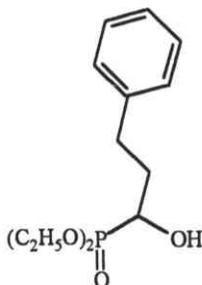
Rdt = 98 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.9-3.7 (2H, P-CHa, 3.9 dd, $J = 15.0$ Hz ; P-CHb, 3.7 dd) ; 2.9 (sl, 1H, OH) ; 1.3 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 71.2 (C-OH, $J = 162.3$ Hz) ; 63.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.1$ Hz) ; 50.1 (CH_2 , $J =$ Hz) ; 16.2 (CH_3 , $J = 4.9$ Hz) ; 20.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 24.4

69 ⇌ 1-hydroxy-3-phénylpropylphosphonate de diéthyle



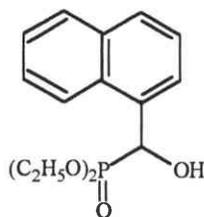
Rdt = 87 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3 (m, 5H, Ph) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.9 (m, 2H, CH-OH) ; 2.9 (sl, 1H, OH) ; 2.2 (m, 2H, CH_2) ; 1.9 (m, 2H, CH_2) ; 1.3 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 141.3 (C_{aro}) ; 128.5 (CH_{aro}) ; 128.3 (CH_{aro}) ; 125.9 (CH_{aro}) ; 66.7 (C-OH, $J = 161.1$ Hz) ; 62.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.5$ Hz) ; 31.6 (CH_2 , $J = 14.2$ Hz) ; 32.9 (CH_2) ; 16.4 (CH_3 , $J = 5.7$ Hz) ;

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 25.2

70 \Leftrightarrow 1-(diéthylphosphonohydroxyméthyl)naphtalène



Rdt = 88 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-7.2 (m, 7H, Naphta) ; 5.2 (d, 1H, CH, $J = 11.1$ Hz) ; 4.2 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.5 (sl, 1H, OH) ; 1.3 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) :

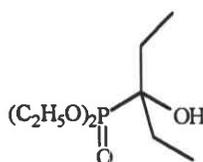
naphtyl(+) : 133.9, 131.1, 2 C (+) visibles

naphtyl(-) : 128.1, 128.0, 127.7, 126.1, 126.0, 124.8, 124.7

71.0 (C-OH, $J = 158.3$ Hz) ; 63.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.4$ Hz) ; 16.4 (CH_3 , $J = 5.6$ Hz) ;

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 20.9

71 \Leftrightarrow 1-éthyl-1-hydroxypropylphosphonate de diéthyle



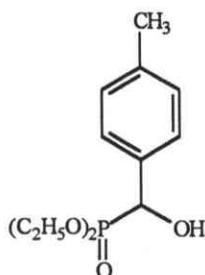
Rdt = 85%

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.7 (sl, 1H, OH) ; 1.8 (m, 4H, CH_2) ; 1.3 (t, 6H, CH_3) ; 1.0 (m, 6H, CH_2)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 74.7 (C-OH, $J = 157.8$ Hz) ; 62.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.5$ Hz) ; 27.0 (CH_2 , $J = 5.0$ Hz) ; 16.4 (CH_3 , $J = 5.5$ Hz) ; 7.3 (CH_3 , $J = 5.9$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 27.5

72 \Leftrightarrow hydroxy-(p-tolyl)-méthylphosphonate de diéthyle

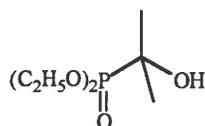


Rdt = 93 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.4-7.2 (m, système AA'XX', 4H, Ph) ; 4.9 (d, 1H, CH-OH) ; 4.7 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 135.2 (C_{aro}) ; 134.1 (C_{aro}) ; 128.6 (CH_{aro}) ; 128.2(CH_{aro}) ; 70.1 (CH-OH , $J = 159.1$ Hz) ; 63.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.1$ Hz) ; 63.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.8$ Hz) ; 16.3 (CH_3 , $J = 5.8$ Hz) ; 16.2 (CH_3 , $J = 5.6$ Hz)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 21.3

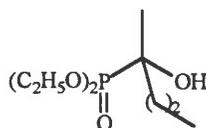
73 \rightleftharpoons 1-hydroxy-1-méthyléthylphosphonate de diéthyle



Rdt = 92 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.0 (sl, 1H, OH) ; 1.3 (d, 6H, CH_3) ; 1.2 (t, 6H, CH_3)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 69.4 (C-OH , $J = 163.1$ Hz) ; 62.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.5$ Hz) ; 24.9 (CH_3 , $J = 5.0$ Hz) ; 16.4 (CH_3 , $J = 5.5$ Hz)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 27.4

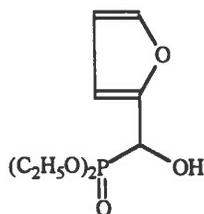
74 \rightleftharpoons 1-hydroxy-1-méthylbutylphosphonate de diéthyle



Rdt = 89 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.8 (sl, 1H, OH) ; 1.8 (m, 2H, CH_2) ; 1.4 (m, 2H, CH_2) ; 1.3 (m, 4H, CH_3) ; 1.2 (d, 3H, CH_3) ; 0.9 (t, 3H, CH_3)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 71.5 (C-OH , $J = 160.7$ Hz) ; 62.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.2$ Hz) ; 39.3 (CH_2 , $J = 4.1$ Hz) ; 21.6 (CH_3 , $J = 4.0$ Hz) ; 17.2 (CH_2) ; 16.4 (CH_3 , $J = 5.6$ Hz) ; 14.4 (CH_3)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 27.2

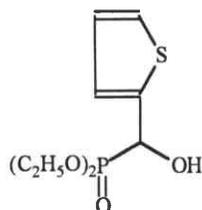
75 \rightleftharpoons 1-hydroxy-1-(2-Furyl)méthylphosphonate de diéthyle



Rdt = 94 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.2 (m, 3H, aromatique) ; 5.0 (d, 1H, CH) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.1 (sl, 1H, OH) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 150.3 (Caro) ; 142.5 (CHaro) ; 110.5 (CHaro) ; 109.0 (CHaro) ; 65.5(CHOH , $J = 168.3$ Hz) ; 62.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.1$ Hz) ; 15.9 (CH_3 , $J = 5.5$ Hz)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 19.2

76 ⇌ 1-hydroxy-1-(2-Thiényl)méthylphosphonate de diéthyle



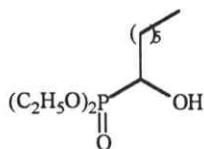
Rdt = 95 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.3-6.8 (m, 3H, aromatique) ; 5.2 (d, 1H, CH) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.5 (sl, 1H, OH) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 140.4 (Caro) ; 126.4 (CHaro) ; 125.6 (CHaro) ; 125.4 (CHaro) ; 67.6(CHOH, J = 154.7 Hz) ; 62.9 (CH₂-O, J = 5.4 Hz) ; 16.1 (CH₃, J = 5.1 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 20.3

77 ⇌ 1-hydroxyheptylphosphonate de diéthyle



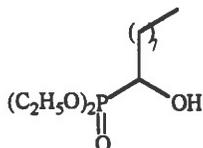
Rdt = 87 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.6 (m, 1H, CH-OH) ; 2.5 (sl, 1H, OH) ; 1.6-1.2 (m, 10H, CH₂) ; 1.1 (m, 6H, CH₃) ; 0.8 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 67.1 (CH-OH, J = 161.0 Hz) ; 62.2 (CH₂-O, J = 6.7 Hz) ; 32.8 (CH₂) ; 23.1 (CH₂) ; 22.9 (CH₂) ; 20.5 (CH₂) ; 19.3 (CH₂) ; 16.3 (CH₃, J = 5.4 Hz) ; 13.7 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 25.3

78 ⇌ 1-hydroxynonylphosphonate de diéthyle



Rdt = 72 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.8 (m, 1H, CH-OH) ; 2.6 (sl, 1H, OH) ; 1.8-1.2 (m, 14H, CH₂) ; 1.0 (m, 6H, CH₃) ; 0.8 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 67.0 (CH-OH, J = 159.4 Hz) ; 62.1 (CH₂-O, J = 6.7 Hz) ; 32.5 (CH₂) ; 25.4 (CH₂) ; 23.1 (CH₂) ; 22.9 (CH₂) ; 22.7 (CH₂) ; 21.6 (CH₂) ; 20.8 (CH₂) ; 16.1 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 13.7 (CH₃)

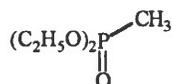
RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 25.1

III.2.2.2. Synthèse de β et de γ hydroxyphosphonates

III.2.2.2.a. Synthèse de β hydroxyphosphonates

79 \Rightarrow méthylphosphonate de diéthyle

Se référer au paragraphe III.2.1.1.



Rdt = 90 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.6 (d, 3H, CH_3) ; 1.1 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 60.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.6$ Hz) ; 15.9 ($\text{CH}_2\text{O-P}$, $J = 5.7$ Hz) ; 11.8 (CH_3 , $J = 141.5$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 29.9

Cas des époxydes :

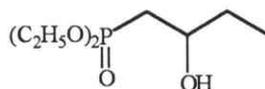
Dans un tricol et sous atmosphère d'azote, on introduit 50 mmoles de phosphite de diéthyle en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -78°C et à cette température, 1.05 équivalents de n-butyllithium (2.5 M en solution dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte. L'agitation est maintenue pendant une heure toujours à -78°C . Puis 50 mmoles d'époxydes sont lentement introduits au goutte à goutte. Après 15 minutes, 1 équivalent de BF_3 étherate est ajouté et la solution est agitée (à -78°C) pendant une heure. On laisse la température remontée et l'agitation est poursuivie encore une heure. Le mélange réactionnel est hydrolysé lentement à froid avec une solution de chlorure d'ammonium saturée. Après extraction à l'éther et séchage des phases organiques sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite. Les produits sont conservés bruts.

Cas des aldéhydes :

Dans un tricol et sous atmosphère d'azote, on introduit 50 mmoles de méthylphosphonate de diéthyle en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -78°C et à cette température, 1.05 équivalents de n-butyllithium (2.5 M en solution dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte. L'agitation est maintenue pendant une heure toujours à -78°C . Puis 50 mmoles de dérivé électrophile (aldéhyde) sont lentement introduits et la solution est agitée (à -78°C) pendant une heure. On laisse la température remontée et le mélange réactionnel est hydrolysé lentement à froid avec

une solution de chlorure d'ammonium saturée. Après extraction à l'éther et séchage des phases organiques sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite.

80 ⇌ 2-hydroxybutylphosphonate de diéthyle



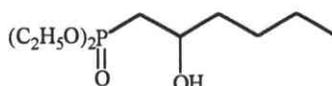
Rdt = 45 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.9 (ps, 1H, OH) ; 3.6 (m, 1H, CH-P) ; 1.3 (m, 2H, CH₂) ; 1.2 (t, 6H, CH₃) ; 0.9 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 66.8 (CH₂-P, JC-P = 5.2 Hz) ; 61.4 (CH₂-O, J = 6.2 Hz) ; 31.7 (CH-OH, JC-P = 153.3 Hz) ; 27.4 (CH₂) ; 16.0 (CH₃, JC-P = 6.4 Hz) ; 14.0 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 30.2

81 ⇌ 2-hydroxyhexylphosphonate de diéthyle



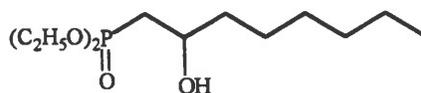
Rdt = 75 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 4.0 (sl, 1H, OH) ; 3.8 (m, 1H, CH-P) ; 1.4-1.2 (m, 4H, CH₂) ; 1.2 (t, 6H, CH₃) ; 0.9 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 66.4 (CH₂-P, JC-P = 5.2 Hz) ; 61.8 (CH₂-O, JC-P = 6.5 Hz) ; 33.5 (CH-OH, J = 138.2 Hz) ; 37.9 (CH₂) ; 27.4 (CH₂) ; 22.4 (CH₂) ; 16.3 (CH₃, JC-P = 6.5 Hz) ; 13.9 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 30.4

82 ⇌ 2-hydroxyoctylphosphonate de diéthyle



Rdt = 84 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.7 (ps, 1H, OH) ; 3.4 (m, 1H, CH-P) ; 1.4-1.2 (m, 6H, CH₂) ; 1.2 (t, 6H, CH₃) ; 0.9 (m, 3H, CH₃)

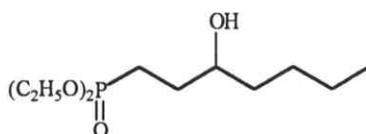
RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 66.6 (CH₂-P, JC-P = 5.8 Hz) ; 62.0 (CH₂-O, JC-P = 6.2 Hz) ; 30.4 (CH-OH, J = 165.9 Hz) ; 38.4 (CH₂) ; 34.6 (CH₂) ; 32.4 (CH₂) ; 25.4 (CH₂) ; 22.6 (CH₂) ; 16.3 (CH₃, JC-P = 6.4 Hz) ; 14.0 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 30.5

III.2.2.2.b. Synthèse de γ hydroxyphosphonates

Dans un tricol et sous atmosphère d'azote, on introduit 50 mmoles de méthylphosphonate de diéthyle en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -78°C et à cette température, 1.05 équivalents de *n*-butyllithium (2.5 M en solution dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte. L'agitation est maintenue pendant une heure toujours à -78°C . Puis 50 mmoles de dérivé électrophile (époxyde) sont lentement introduits au goutte à goutte. Après 15 minutes, 1 équivalent de BF_3 étherate est ajouté et la solution est agitée (à -78°C) pendant une heure. On laisse la température remontée et le mélange réactionnel est hydrolysé lentement à froid avec une solution de chlorure d'ammonium saturée. Après extraction à l'éther et séchage des phases organiques sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite.

83 \Rightarrow 3-hydroxyheptylphosphonate de diéthyle



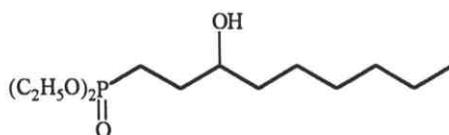
Rdt = 73 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 4.0 (sl, 1H, OH) ; 3.8 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 3.6 (1H, CH-OH) ; 1.4-1.1 (m, 8H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 65.7 (CH-O) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 33.5 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 138.2$ Hz) ; 29.4 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 22.4 (CH_2) ; 19.7 (CH_2) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz) ; 13.6 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 33.2

84 \Rightarrow 3-hydroxynonylphosphonate de diéthyle



Rdt = 78 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.7-3.5 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-P}$ et CH-OH et OH) ; 1.4-1.0 (m, 12H, CH_2) ; 1.1 (m, 6H, CH_3) ; 0.8 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 65.4 (CH-OH) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.4$ Hz) ; 33.5 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 135.7$ Hz) ; 29.4 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 22.4 (CH_2) ; 21.3 (CH_2) ; 19.7 (CH_2) ; 18.1 (CH_2) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz) ; 13.2 (CH_3)

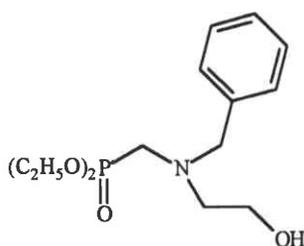
RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 33.4

III.2.3 Synthèse d' aminoalkylphosphonate de diéthyle

III.2.3.1. Préparation de 1-(N,N-dialky(diaryl)lamino)méthylphosphonate de diéthyle

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit en quantité équimolaire une amine secondaire et le phosphite de diéthyle. 1 équivalent de formaldéhyde (35%) est ajouté goutte à goutte. La température du mélange est maintenue en dessous de 85 °C (réaction exothermique). Une demi-heure après la fin de l'addition, la solution est ramenée à température ambiante et séchée sur sulfate de sodium. Les composés sont conservés bruts.

85 ⇌ 1-(N-(2-hydroxyéthyl), N-phénylméthyl)-N-méthylphosphonate de diéthyle



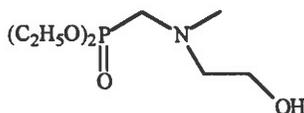
Rdt = 91 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.3 (m, 5H, Ph) ; 4.3 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.7 (s, 2H, CH₂) ; 3.4 (t, 2H, CH₂-OH) ; 2.5 (t, 2H, CH₂-N) ; 2.3 (d, 2H, CH₂-P, J = 10.8 Hz) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 133.7 (C_{aro}) ; 128.5 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.5 (CH_{aro}) ; 61.8 (CH₂-O, J_C = 6.5 Hz) ; 60.3 (CH₂OH) ; 56.3 (CH₂N-Ph, J = 4.2 Hz) ; 48.7 (CH₂-P, J = 163.3 Hz) ; 45.3 (CH₂) ; 16.3 (CH₃, J = 6.5 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 25.6

86 ⇌ 1-(N-[(2-hydroxyéthyl)méthylamino]-N-méthylphosphonate de diéthyle



Rdt = 92 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.4 (sl, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.5 (t, 2H, CH₂-OH) ; 2.8 (d, 2H, CH₂-P, J = 10.5 Hz) ; 2.5 (t, 2H, CH₂-N) ; 2.2 (s, 3H, CH₃) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 61.8 (CH₂-O, J = 6.5 Hz) ; 60.2 (CH₂OH) ; 48.7 (CH₂-P, J = 163.3 Hz) ; 45.3 (CH₂) ; 39.8 (CH₃) ; 16.3 (CH₃, J = 6.5 Hz)

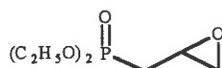
RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 25.4

III.2.3.2. Synthèse de 3-N,N-dialky(ou diaryl)amino-2hydroxy-propylphosphonate de diéthyle

III.2.3.2.a Synthèse du 2,3-époxypropylphosphonate de diéthyle

Se reporter au mode opératoire du paragraphe III.2.1.1.

87 \Rightarrow 2,3-époxypropylphosphonate de diéthyle



Rdt = 85 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.1 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{oxirane}}$) ; 2.8-2.6 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{oxirane}}$) ; 2.0 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

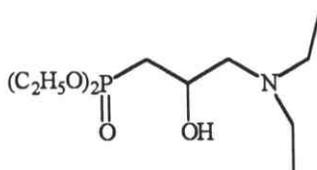
RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 61.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.7$ Hz) ; 46.6 ($\text{CH}_{2\text{oxirane}}$) ; 46.2 (CH , $J = 3.6$ Hz) ; 29.5 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 138.3$ Hz) ; 15.8 (CH_3 , $J = 6.7$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 25.8

III.2.3.2.b. Préparation de 3-N,N dialkyl(ou diaryl)amino 2-hydroxypropylphosphonate de diéthyle

Dans un réacteur, à une solution d'un équivalent d'époxyde dans de l'acétonitrile (10 mmoles pour 5 ml), on introduit 1 équivalent de perchlorate de lithium. La solution est mise sous vive agitation à température ambiante jusqu'à dissolution du sel métallique. 1 équivalent d'amine est alors ajouté toujours à température ambiante. Une exothermie prononcée peut alors se développer et une régulation de la température peut s'avérer nécessaire. Le mélange réactionnel est alors laissé durant 4 heures à température ambiante. La solution est lavée avec de l'eau et extraite à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Les produits sont conservés bruts.

88 \Rightarrow 3-(diéthylamino)-2-hydroxypropylphosphonate de diéthyle



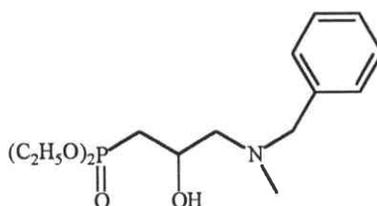
Rdt = 85 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.5 (m, 1H, CH-O) ; 2.9 (sl, 1H, OH) ; 2.5 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 2.0 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 66.4 (CH-O , $J = 5.7$ Hz) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 31.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 31.1 (CH_2N) ; 30.5 (CH_2N) ; 24.2 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 141.2$ Hz) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz) ; 11.8 (CH_3) ; 11.4 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 24.3

89 ⇌ 3-(benzylméthylamino)-2-hydroxypropylphosphonate de diéthyle



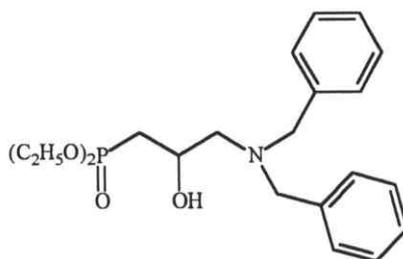
Rdt = 76 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3 (m, 5H, Ph) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.7 (s, 2H, CH_2) ; 3.5 (m, 1H, CH-O) ; 2.9 (sl, 1H, OH) ; 2.5 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 2.3 (s, 3H, CH_3) ; 2.0 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 133.5 (C_{aro}) ; 127.5 (CH_{aro}) ; 126.9 (CH_{aro}) ; 124.2 (CH_{aro}) ; 66.4 (CH-O , $J = 5.7$ Hz) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 57.2 ($\text{CH}_2\text{N-Ph}$, $J = 4.0$ Hz) ; 31.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 28.2 ($\text{CH}_3\text{-N}$) ; 24.2 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 143.6$ Hz) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 26.2

90 ⇌ 3-dibenzylamino-2-hydroxypropylphosphonate de diéthyle



Rdt = 72 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.2-7.4 (m, 10H, Ph) ; 4.3 (ps, 1H, OH) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.6 (s, 4H, CH_2) ; 3.3 (m, 1H, CH-O) ; 2.5 (d, 2H, CH_2) ; 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 134.4 (C_{aro}) ; 127.3 (CH_{aro}) ; 126.5 (CH_{aro}) ; 123.9 (CH_{aro}) ; 63.6 (CH-O , $J = 5.7$) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 57.5 (CH_2 , $J = 4.0$ Hz) ; 56.3 (CH_2 , $J = 4.2$ Hz) ; 30.7 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 25.7 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 6.3$ Hz) ; 16.4 (CH_3 , $J = 6.2$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 25.7

III.2.4 Synthèse de bisphosphonates de diéthyle

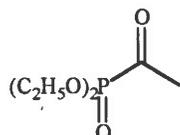
III.2.4.1 Synthèse de 1-hydroxy méthylène bisphosphonate de diéthyle

III.2.4.1.a. Synthèse du 1-oxoalkylphosphonate de diéthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit, sous atmosphère d'azote, 1 équivalent d'halogénure

d'alcanoyle. 1 équivalent de triéthyle phosphite est alors ajouté au goutte à goutte à une température de 0-5°C. Le mélange réactionnel est alors laissé sous vive agitation à température ambiante pendant une demi-heure, puis une heure à 100°C. Le produit est purifié par distillation sous pression réduite.

91 ⇌ 1-oxoéthylphosphonate de diéthyle



Rdt = 85 %

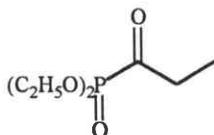
Eb = 134°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 2.4 (d, 3H, CH₃) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 208.7 (C=O, J = 172.6 Hz) ; 63.7 (CH₂-O, J = 7.2 Hz) ; 30.5 (CH₃, J = 59.2 Hz) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -3.3

92 ⇌ 1-oxopropylphosphonate de diéthyle



Rdt = 80 %

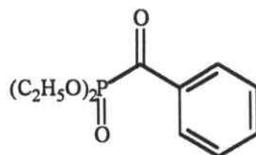
Eb = 145°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 2.6 (dt, 2H, CH₂) ; 1.2 (m, 6H, CH₃) ; 1.0 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 206.4 (C=O, J = 170.7 Hz) ; 62.4 (CH₂-O, J = 7.0 Hz) ; 32.7 (CH₂, J = à mettre) ; 16.4 (CH₃, J = 5.2 Hz) ; 15.4 (CH₃, J = 5,4 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -3.1

93 ⇌ oxophénylméthylphosphonate de diéthyle



Rdt = 76 %

Eb = 154°C / 4.10⁻² mbar

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.6 (m, 5H, Ph) ; 4.3 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.3 (m, 6H, CH₃)

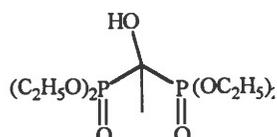
RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 198.7 (C=O, J = 175.3 Hz) ; 135.9 (C1) ; 134.6 (C3) ; 129.6 (C2) ; 128.7 (C4) ; 63.8 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 16.2 (CH₃, J = 5.2 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -1.7

III.2.4.1.b Synthèse de 1-hydroxy-1-alkylméthylènebisphosphonate de diéthyle

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, quelques gouttes (5 maximum) de triéthylamine anhydre sont ajoutées à une solution de diéthyle phosphite (1 équivalent) et de 1-oxoalkylphosphonate de diéthyle. Cette addition doit être la plus lente possible et l'on prévoira un système de refroidissement afin d'éviter un échauffement de la réaction (ceci pour éviter l'isomérisation de la molécule en phosphate). On détermine la fin de la réaction par suivi RMN ^{31}P (de quelques minutes à deux heures). La triéthylamine est évaporée sous pression réduite. Les produits sont conservés bruts.

94 \Leftrightarrow 1-hydroxy-1-méthylméthylènebisphosphonate de tétraéthyle



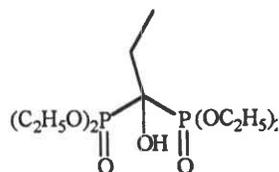
Rdt = 55 %

RMN ^1H (CDCl₃)(δ , ppm) : 4.6 (sl, 1H, OH) ; 4.2 (m, 8H, CH₂-O) ; 1.4 (m, 12H, CH₃) ; 1.2 (t, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl₃)(δ , ppm) : 72.4 (C-P, J = 165.3 Hz) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.5 (CH₂-O, J = 7.2 Hz) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.1 (CH₃, J = 5.2 Hz) ; 12.8 (CH₃, J = 153.3 Hz)

RMN ^{31}P (CDCl₃)(δ , ppm) : 25.4

95 \Leftrightarrow 1-éthyl-1-hydroxyméthylènebisphosphonate de tétraéthyle



Rdt = 65 %

RMN ^1H (CDCl₃)(δ , ppm) : 4.6 (sl, 1H, OH) ; 4.2 (m, 8H, CH₂-O) ; 1.9 (m, 2H, CH₂) ; 1.3 (m, 12H, CH₃) ; 1.2 (t, 3H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl₃)(δ , ppm) : 70.5 (C-P, J = 165.3 Hz) ; 62.6 (CH₂-O, J = 7.4 Hz) ; 61.3 (CH₂-O, J = 7.1 Hz) ; 29.5 (CH₂, J = 6.0 Hz) ; 16.2 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.0 (CH₃, J = 5.2 Hz) ; 12.8 (CH₃, J = 153.3 Hz)

RMN ^{31}P (CDCl₃)(δ , ppm) : 25.7

III.2.4.2. Réaction à partir du méthylènebisphosphonate de diéthyle

III.2.4.2.a. Synthèse du méthylène bisphosphonate de diéthyle

Dans un tricol et sous atmosphère d'azote, on introduit 50 mmoles de méthylphosphonate de diéthyle en solution dans 80 ml de tétrahydrofurane anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -78°C et à cette température, 1.05 équivalents de *n*-butyllithium (2.5 M en solution dans l'hexane) sont ajoutés goutte à goutte. L'agitation est maintenue pendant une heure toujours à -78°C . Puis 50 mmoles de chlorophosphate de diéthyle sont lentement introduits et la solution est agitée (à -78°C) pendant une heure. On laisse la température remontée et le mélange réactionnel est hydrolysé lentement à froid avec une solution de chlorure d'ammonium saturée. Après extraction à l'éther et séchage des phases organiques sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite.

97 \rightleftharpoons méthylènebisphosphonate de tétraéthyle



Rdt = 80 %

Eb = 175°C / 4.10^{-2} mbar

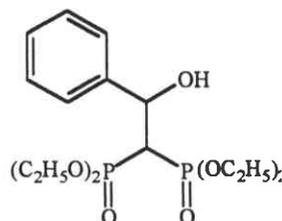
RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 4.2 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 7.5$ Hz) ; 2.5 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $J_{\text{P-H}} = 22$ Hz) ; 1.4 (m, 12H, CH_3 , $J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 62.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 40.6 ($\text{CH}_2\text{-P}$) ; 16.3 (CH_3 , $J = 5.4$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 19.2

III.2.4.2.b. Réaction des bisphosphonates avec des aldéhydes

98 \rightleftharpoons (1-hydroxy-1-phénylméthyl)méthylènebisphosphonate de tétraéthyle



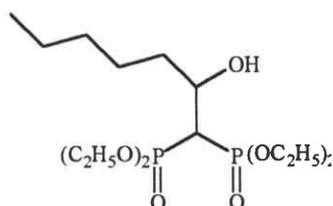
Rdt = 56 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3 (m, 5H, Ph) ; 4.6-4.4 (m, 2H, OH et CH-O) ; 4.1 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.3 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.4 (m, 12H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 136.0 (CH_{aro}) ; 128.3 (C_{aro}) ; 128.1 (C_{aro}) ; 127.8 (C_{aro}) ; 71.5 (CH-O) ; 62.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.5$ Hz) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.1$ Hz) ; 41.8 (CH-P) ; 16.1 (CH_3 , $J = 5.5$ Hz) ; 15.8 (CH_3 , $J = 5.2$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 20.1

99 ⇌ (1-hydroxyhexyl)méthylènebisphosphonate de tétraéthyle



Rdt = 43 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.8 (sl, 1H, OH) ; 4.4 (m, 1H, CH-O) ; 4.2 (m, 8H, CH₂-O) ; 2.4-1.2 (m, 9H, CH₂ et CH-P) ; 1.4 (m, 12H, CH₃) ; 0.9 (t, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 73.4 (CH-O) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.3 (CH₂-O, J = 6.8 Hz) ; 42.5 (CH-P) ; 34.6 (CH₂) ; 32.4 (CH₂) ; 25.4 (CH₂) ; 22.6 (CH₂) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.1 (CH₃, J = 5.1 Hz) ; 14.1 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 19.5

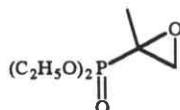
III.2.4.3. Synthèse de bisphosphonates à partir d'époxydes

III.2.4.3.a. Synthèse des époxydes de départ

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et soumis à une agitation magnétique, on introduit 0.03 mole de chloroacétone dissous dans 5 ml d'éthanol. On ajoute alors goutte à goutte 0.03 mole de phosphite de diéthyle à température ambiante. Dans un deuxième temps, on ajoute sur une période de 15 minutes environ, une solution d'éthylate de sodium au goutte à goutte (solution d'éthylate de sodium préparée en dissolvant 0.03 mole de sodium dans 25 ml d'éthanol absolu).

On laisse la solution sous vive agitation pendant une heure. On filtre alors la solution et on évapore le solvant sous pression réduite. On ajoute au résidu recueilli 10 ml d'éther afin de faire précipiter le chlorure de sodium éventuellement encore présent dans la solution. On filtre donc à nouveau le mélange et on évapore le solvant. On récupère le produit sous sa forme brut.

100 ⇌ 1-méthyl-1,2-époxyéthylphosphonate de diéthyle



Rdt = quantitatif

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 4.2 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.1-2.7 (pt, 1H, CH-P, J_{H-H} = 5 Hz et J_{P-H} = 5 Hz) ; 1.5 (d, 3H, CH₃, J = 11.2 Hz) ; 1.3 (m, 6H, CH₃)

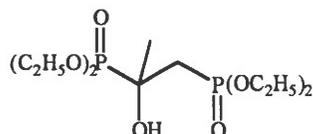
RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 62.9 (CH₂-O, J = 6.5 Hz) ; 62.7 (CH₂-O, J = 6.6 Hz) ; 51.1 (CH-P, J = 202.3 Hz) ; 17.4 (CH₃, J = 15.1 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 5.5 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 20.7

III.2.4.3.b. Réaction avec le phosphonate de diéthyle

Se rapporter au mode opératoire décrit au paragraphe III.2.2.a.

101 \Leftrightarrow 1-hydroxy-1-méthyléthylènebisphosphonate de tétraéthyle



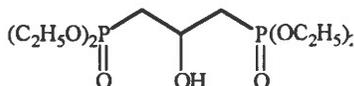
Rdt = 65 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ , ppm) : 4.5 (m, 1H, CH-O) ; 4.3-4.0 (m, 8H, CH₂-O) ; 2.7 (sl, 1H, OH) ; 2.5 (m, 2H, CH₂-P, J = à mettre) ; 1.4-1.1 (m, 12H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ , ppm) : 73.8 (CH-P) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.0 (CH₂O, J = 7.0 Hz) ; 39.2 (CH-P) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 7.8 Hz) ; 14.6 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ , ppm) : 21.5

102 \Leftrightarrow 1,3-(2-hydroxypropylène)bisphosphonate de tétraéthyle



Rdt = 74 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ , ppm) : 4.5 (m, 1H, CH-O) ; 4.2 (m, 8H, CH₂-O) ; 2.9 (sl, 1H, OH) ; 2.5 (m, 4H, CH₂-P) ; 1.2 (m, 12H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ , ppm) : 66.7 (CH-P) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 32.5 (CH₂-P) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 7.8 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ , ppm) : 19.8

B. SYNTHÈSE DE MONOMÈRES METHACRYLIQUES PHOSPHORES

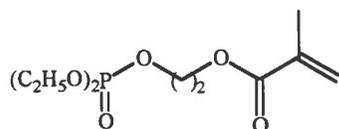
I. Synthèse de monomères méthacryliques phosphatés

I.1 Réaction du chlorophosphate de diéthyle

Se rapporter au mode opératoire du paragraphe III.1.4.1.

I.1.1 Réaction sur des hydroxyalkylméthacrylates

103 ⇌ méthacrylate de 2-(diéthylphosphonoxy)éthyle

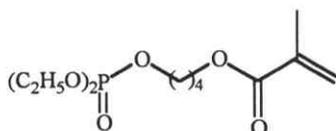


Rdt = 95 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.1-3.9 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.3 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.8 (C=O) ; 135.8 (C=) ; 125.6 ($\text{CH}_2=$) ; 65.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 64.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.9$ Hz) ; 63.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.3$ Hz) ; 17.9 (CH_3acry) ; 15.4 (CH_3 , $J = 7.8$ Hz)

104 ⇌ méthacrylate de 4-(diéthylphosphonoxy)butyle

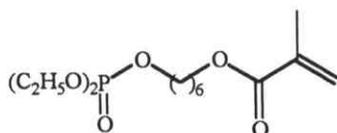


Rdt = 93 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.1-3.9 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.7-1.4 (m, 4H, CH_2) ; 1.2 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.5 (C=O) ; 136.4 (C=) ; 128.8 ($\text{CH}_2=$) ; 67.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 64.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.6$ Hz) ; 63.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.1$ Hz) ; 32.5 (CH_2) ; 29.4 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry) ; 14.8 (CH_3 , $J = 7.9$ Hz)

105 ⇌ méthacrylate de 6-(diéthylphosphonoxy)hexyle

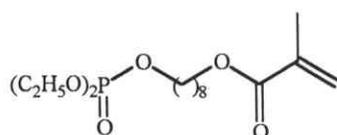


Rdt = 92 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.1-3.9 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.3 (m, 8H, CH_2) ; 1.2 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 168.4 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 123.2 ($\text{CH}_2=$) ; 64.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 63.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.6$ Hz) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.1$ Hz) ; 32.3 (CH_2) ; 28.2 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry) ; 15.8 (CH_3 , $J = 8.0$ Hz)

106 ⇌ méthacrylate de 8-(diéthylphosphonoxy)octyle

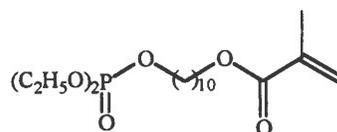


Rdt = 84 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.2-3.8 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.3 (m, 12H, CH_2) ; 1.2 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.4 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.2 ($\text{CH}_2=$) ; 65.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 62.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.7$ Hz) ; 61.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.5$ Hz) ; 32.5 (CH_2) ; 29.1 (CH_2) ; 28.9 (CH_2) ; 25.7 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 24.6 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry) ; 15.4 (CH_3 , $J = 7.6$ Hz)

107 ⇌ méthacrylate de 10-(diéthylphosphonoxy)décyle

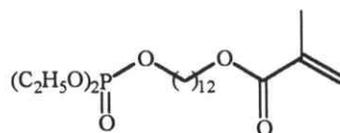


Rdt = 80 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.2-3.8 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.3 (m, 16H, CH_2) ; 1.2 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.1 (C=O) ; 137.2 (C=) ; 125.6 ($\text{CH}_2=$) ; 64.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 63.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.3$ Hz) ; 62.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.0$ Hz) ; 32.7 (CH_2) ; 29.5 (CH_2) ; 29.3 (CH_2) ; 28.7 (CH_2) ; 27.4 (CH_2) ; 25.8 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) ; 24.9 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry) ; 15.5 (CH_3 , $J = 7.2$ Hz)

108 ⇌ méthacrylate de 12-(diéthylphosphonoxy)dodécyle

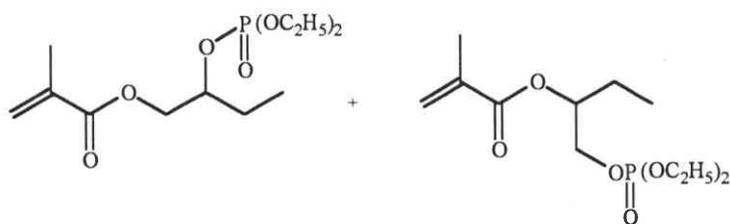


Rdt = 74 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.3-3.8 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6-1.3 (m, 20H, CH_2) ; 1.2 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.5 (C=O) ; 136.5 (C=) ; 125.1 ($\text{CH}_2=$) ; 65.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 64.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.5$ Hz) ; 62.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.1$ Hz) ; 32.7 (CH_2) ; 29.5 (CH_2) ; 29.3 (CH_2) ; 28.7 (CH_2) ; 27.4 (CH_2) ; 25.8 (CH_2) ; 25.4 (CH_2) ; 24.9 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 24.4 (CH_2) ; 17.9 (CH_3acry) ; 15.9 (CH_3 , $J = 7.3$ Hz)

109 ⇒ méthacrylate de 2-(diéthylphosphonooxy)butyle et méthacrylate de 1-(diéthylphosphonooxyméthyl)propyle



Majoritaire

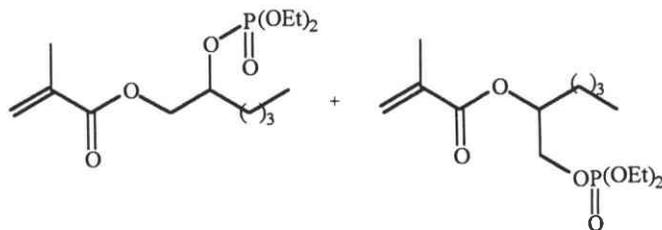
Rdt = 94 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.3-3.9 (m, $\text{CH}_2\text{-OPet}$ CH-OP, $\text{CH}_2\text{-O}$ et CH-O) ; 2.0-1.9 (ps, CH_3) ; 1.4-1.2 (m, CH_2 , CH_3) ; 1.0-0.8 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.1 et 166.3 (C=O) ; 135.2 et 134.6(=C) ; 124.7 et 124.1 (=CH $_2$) ; 75.3 (CH-O) ; 68.1 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 66.8 et 65.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$, J = 5.5 Hz) ; 25.8 (CH_2) ; 24.3 (CH_2) ; 19.1 et 17.4 (CH_3acry) ; 15.1 et 14.6 (CH_3 , J = 6.7 Hz) ; 14.4 (CH_3) ; 10.1 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : à mettre

110 ⇒ méthacrylate de 2-(diéthylphosphonooxy)hexyle et méthacrylate de 1-(diéthylphosphonooxyméthyl)pentyle



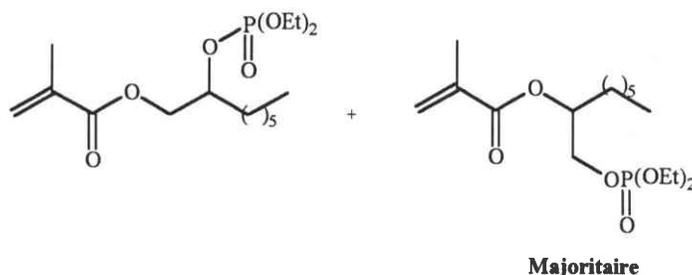
Majoritaire

Rdt = 92 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.3-3.9 (m, $\text{CH}_2\text{-Oet}$ CH-O, $\text{CH}_2\text{-OP}$ et CH-OP) ; 2.0-1.9 (ps, CH_3) ; 1.4-1.1 (m, CH_2 , CH_3) ; 1.0-0.8 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 168.2 et 167.6 (C=O) ; 137.4 et 136.3 (=C) ; 124.2 et 123.8 (=CH $_2$) ; 72.4 (CH-O) ; 67.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 66.4 et 65.7 (CH_2O , J = 5.8 Hz) ; 34.1 (CH_2) ; 32.6 (CH_2) ; 23.7 (CH_2) ; 26.1 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 21.3 (CH_2) ; 19.7 et 18.4 (CH_3acry) ; 16.1 et 15.7 (CH_3 , J = 6.3 Hz) ; 14.1(CH_3) ; 12.4 (CH_3)

111 ⇌ méthacrylate de 2-(diéthylphosphonoxy)octyle et méthacrylate de 1-(diéthylphosphonoxy)heptyle



Rdt = 92 %

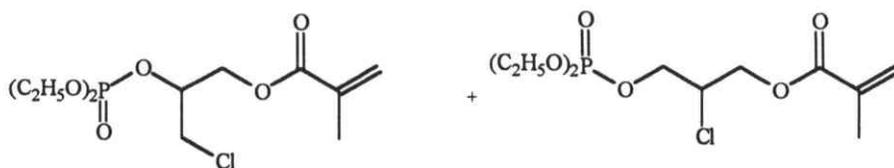
RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.2-3.8 (m, CH₂-Oet CH-O, CH₂-OP et CH-OP) ; 2.0-1.9 (ps, CH₃) ; 1.4-1.1 (m, CH₂ et CH₃) ; 1.0-0.9 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 167.2 et 166.4 (C=O) ; 137.1 et 136.5(=C) ; 126.3 et 125.7 (=CH₂) ; 74.2 (CH-O) ; 67.2 (CH₂-O) ; 66.1 et 65.3 (CH₂-O, J = 5.5 Hz) ; 32.1 (CH₂) ; 30.3 (CH₂) ; 29.1 (CH₂) ; 29.0 (CH₂) ; 26.3 (CH₂) ; 25.4 (CH₂) ; 23.8 (CH₂) ; 23.6 (CH₂) ; 22.5 (CH₂) ; 22.3 (CH₂) ; 19.7 et 18.4 (CH₃acry) ; 15.3 et 15.1 (CH₃, J = 6.1 Hz) ; 12.6 (CH₃) ; 10.1 (CH₃)

I.1.2 Réaction avec des méthacrylates porteurs d'une fonction époxyde

Dans un réacteur et sous atmosphère d'azote, on introduit 0,1 mole (1 équivalent) d'époxyde dans 100 ml de toluène anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -10°C. A cette température, 0,1 équivalent de chlorure d'aluminium sont introduits sur une période de 15 minutes. Le chlorophosphate d'éthyle est alors ajouté au goutte à goutte, toujours à -10°C. Une fois l'addition terminée, le mélange réactionnel est laissé remonté à température ambiante (un suivi RMN ³¹P peut être effectué) et agité pendant une nuit à 50°C. Le mélange réactionnel est alors filtré et le solvant évaporé sous pression réduite. Les produits obtenus sont de très bonne pureté en RMN ³¹P et seront utilisés tels quels dans la suite de nos réactions.

112 ⇌ méthacrylate de 2-(diéthylphosphonoxy)-3-chloro-propyle et méthacrylate de 2-chloro-3-(diéthylphosphonoxy)propyle



Rdt = 95 %

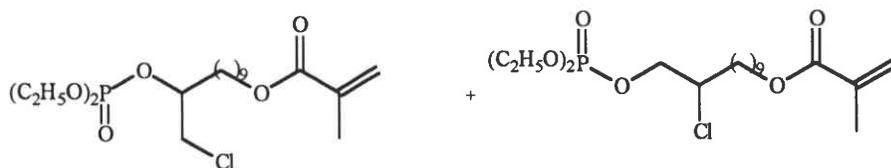
RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps) et 5.5 (ps) ; 4.4-4.3 (m, CH₂O) ; 4.2-3.9 (m, CH₂OP et CHOP, 2CH₂OP) ; 3.6-3.4 (m, CH₂Cl et CHCl) ; 1.9 (ps, CH₃) ; 1.3 (t, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 167.3 et 166.8 (C=O) ; 135.3 et 135.0 (C=) ; 125.8 et 125.7 (=CH₂) ; 73.6 et 73.4 (CH₂-O) ; 66.8 (CHOP) ; 64.3 et 64.1 (CH₂OP, J = 6.8 et 6.6 Hz) ; 61.5

(CH₂OP) ; 59.9 (CHCl) ; 47.7 (CH₂Cl) ; 19.3 et 19.0 (CH₃acry) ; 15.8 et 15.6 (CH₃, J = 7.8 et 6.5 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -1.9 et -2.5

113 ⇌ méthacrylate de 11-chloro-10-(diéthylphosphonoxy)undécyle et méthacrylate de 10-chloro-11-(diéthylphosphonoxy)undécyle



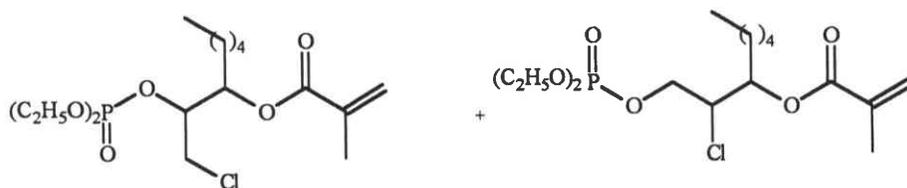
Rdt = 75 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps) et 5.5 (ps) ; 4.4-4.2 (m, CH₂) ; 4.1-3.9 (m, 2CH₂OP, CH₂OP et CHOP) ; 3.7-3.5 (m, CHCl et CH₂Cl) ; 1.9 (ps, CH₃acry) ; 1.5-1.3 (m, CH₂ et CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 166.8 et 166.3 (C=O) ; 137.3 et 136.8 (C=) ; 125.4 et 125.1 (=CH₂) ; 69.4 et 68.9 (CH₂-O) ; 66.3 (CHOP) ; 64.2 et 63.8 (CH₂OP, J = 5.3 et 5.1 Hz) ; 61.4 (CH₂OP) ; 58.3 (CHCl) ; 46.9 (CH₂Cl) ; 32.3 (CH₂) ; 31.7 (CH₂) ; 29.6 (CH₂) ; 29.3 (CH₂) ; 29.1 (CH₂) ; 28.7 (CH₂) ; 28.5 (CH₂) ; 27.9 (CH₂) ; 27.6 (CH₂) ; 26.5 (CH₂) ; 25.8 (CH₂) ; 25.1 (CH₂) ; 24.8 (CH₂) ; 24.2 (CH₂) ; 23.1 (CH₂) ; 22.6 (CH₂) ; 18.6 et 18.2 (CH₃acry) ; 16.9 et 16.7 (CH₃, J = 6.9 et 6.5 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -2.0 et -2.4

115 ⇌ méthacrylate de 1-[2-chloro-1-(diéthylphosphonoxy)éthyl]hexyle et méthacrylate de 1-[1-chloro-2-(diéthylphosphonoxy)éthyl]hexyle



Rdt = 72 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps) et 5.5 (ps) ; 4.5-4.3 (m, CHO) ; 4.2-3.9 (m, 2CH₂OP, CH₂OP et CHOP) ; 3.7-3.5 (m, CHCl et CH₂Cl) ; 1.9 (ps, CH₃) ; 1.3-1.1 (m, CH₂ et CH₃) ; 0.8 (t, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 166.9 et 166.6 (C=O) ; 136.3 et 136.1 (C=) ; 125.6 et 125.2 (CH₂=) ; 74.2 et 73.5 (CH-O) ; 65.7 (CHOP) ; 64.0 et 63.6 (CH₂OP, J = 5.5 et 5.3 Hz) ; 60.4 (CH₂OP) ; 57.4 (CHCl) ; 47.1 (CH₂Cl) ; 35.7 et 34.3 (CH₂) ; 32.8 et 31.5 (CH₂) ; 25.3 et 24.7 (CH₂) ; 22.8 et 22.3 (CH₂) ; 19.4 et 19.1 (CH₃acry) ; 16.4 et 16.0 (CH₃, J = 6.9 et 6.5 Hz) ; 13.7 et 13.3 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -1.8 et 2.1

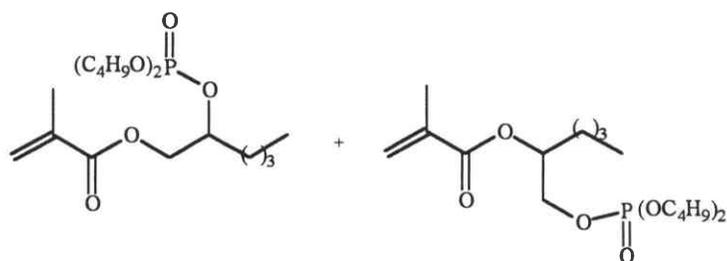
I.2 Réaction du chlorure de méthacryloyle (CMAO)

Se rapporter au mode opératoire du paragraphe II.1.

I.2.1 Réaction sur des hydroxyalkylphosphates

Les produits ont été purifiés après purification par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 10 / 90).

116 \Rightarrow méthacrylate de 2-(dibutylphosphonoxy)hexyle et méthacrylate de 1-(dibutylphosphonoxyméthyl)pentyle



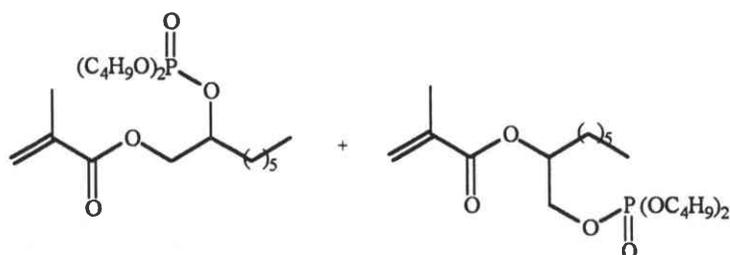
Rdt = 40 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps) et 5.5 (ps) ; 4.8-4.5 (m, CHO et CHOP) ; 4.1-4.0 (m, CH_2O , CH_2OP) ; 1.9 (ps, CH_3) ; 1.5-1.2 (m, 3 CH_2 et 2 CH_3) ; 0.8 (t, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.5 et 166.8 ($\text{C}=\text{O}$) ; 135.0 et 134.6 ($\text{C}=\text{C}$) ; 124.6 et 124.2 ($=\text{CH}_2$) ; 74.9 (CHO) ; 69.6 (CHOP, $J = 5.6$ Hz) ; 68.6 (CH_2O) ; 67.9 (CH_2OP) ; 64.4 et 63.8 (CH_2OP , $J = 5.8$ Hz) ; 34.4 (CH_2) ; 34.1 (CH_2) ; 27.5 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 25.2 (CH_2) ; 24.7 (CH_2) ; 22.7 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 21.5 (CH_2) ; 21.2 (CH_2) ; 19.7 et 19.4 (CH_3 acry) ; 15.4 (CH_3) ; 15.2 (CH_3) ; 13.6 (CH_3) ; 13.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.8 et -2.3

117 \Rightarrow méthacrylate de 2-(dibutylphosphonoxy)octyle et méthacrylate de 1-(dibutylphosphonoxyméthyl)heptyle



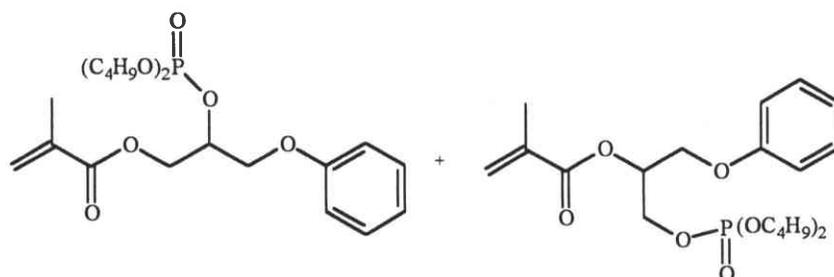
Rdt = 42 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps) et 5.5 (ps) ; 4.8-4.5 (m, CHO et CHOP) ; 4.1-4.0 (m, CH_2O , CH_2OP) ; 1.5-1.2 (m, 5CH_2 et 2CH_3) ; 0.8 (t, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.8 et 166.5 ($\text{C}=\text{O}$) ; 134.7 et 134.1 ($\text{C}=\text{C}$) ; 125.7 et 125.3 ($\text{CH}_2=$) ; 71.6 (CHO) ; 68.9 (CHOP, $J = 5.9$ Hz) ; 67.4 (CH_2O) ; 65.4 (CH_2OP , $J = 6.0$ Hz) ; 63.5 (CH_2OP , $J = 5.3$ et 5.0 Hz) ; 35.3 (CH_2) ; 34.8 (CH_2) ; 27.5 (CH_2) ; 27.1 (CH_2) ; 26.7 (CH_2) ; 26.5 (CH_2) ; 25.6 (CH_2) ; 25.3 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 24.1 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 21.8 (CH_2) ; 20.3 (CH_2) ; 19.7 (CH_2) ; 18.4 et 18.1 (CH_3acry) ; 16.4 (CH_3) ; 16.2 (CH_3) ; 13.8 (CH_3) ; 12.5 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.7 et -2.1

118 \rightleftharpoons méthacrylate de 3-phénoxy-2-(dibutylphosphonoxy)propyle et méthacrylate de 1-phénoxyéthyl-2-(dibutylphosphoxy)éthyle



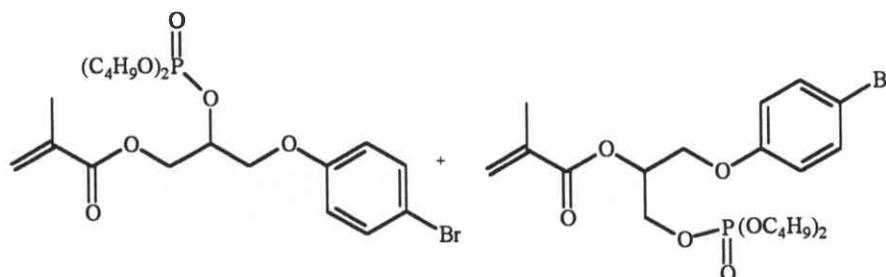
Rdt = 50 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-7.0 (m, Ph) ; $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps) et 5.5 (ps) ; 4.8-4.5 (m, CHO, CHOP) ; 4.0-3.7 (m, CH_2O) ; 1.4 (m, CH_2) ; 1.9 (ps, CH_3) ; 1.2 (m, CH_2) ; 0.9 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 159.4 et 158.7 (Caro) ; 135.8 et 135.1 ($\text{C}=\text{C}$) ; 126.8 et 126.2 (CH_{aro}) ; 125.3 et 124.6 ($=\text{CH}_2$) ; 120.4 et 119.7 (CH_{aro}) ; 115.8 et 114.5 (CH_{aro}) ; 71.4 (CHO) ; 68.6 (CH_2O) ; 68.1 (CHOP) ; 67.5 et 67.1 (CH_2O) ; 66.8, 66.2 et 65.7 (CH_2OP) ; 24.5 (CH_2) ; 23.8 (CH_2) ; 21.6 (CH_2) ; 21.4 (CH_2) ; 19.5 (CH_3acry) ; 19.2 (CH_3acry) ; 18.3 (CH_2) ; 18.1 (CH_2) ; 13.3 (CH_3) ; 12.9 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.3 et -1.2

119 \rightleftharpoons méthacrylate de 3-(4-bromophénoxy)-2-(dibutylphosphonoxy)propyle et méthacrylate de 1-(4-bromophénoxyéthyl)-2-(dibutylphosphonoxy)éthyle



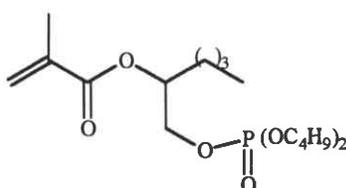
Rdt = 45 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.3-7.0 (m, Ph) ; CH₂= : 6.1 (ps) et 5.5 (ps) ; 4.6-4.4 (m, CHO) ; 4.2-4.1 (m, CHO) ; 4.1-4.0 (m, CH₂O, CHOP et CH₂OP) ; 1.9 (ps, CH₃) ; 1.3 (t, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 156.3 et 156.1 (Caro) ; 135.4 et 134.7 (C=) ; 129.8 et 129.4 (CHaro) ; 124.3 et 123.6 (=CH₂) ; 121.4 et 120.8 (CHaro) ; 113.4 et 113.1 (Caro) ; 72.3 (CHO) ; 68.4 (CH₂O) ; 67.8 (CHOP) ; 67.3 et 67.0 (CH₂O) ; 66.9, 66.5 et 65.9 (CH₂OP) ; 25.6 (CH₂) ; 24.9 (CH₂) ; 22.6 (CH₂) ; 22.3 (CH₂) ; 19.5 (CH₃acry) ; 19.1 (CH₃acry) ; 18.5 (CH₂) ; 17.9 (CH₂) ; 13.2 (CH₃) ; 12.5 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -2.0 et -2.3

120 ⇌ méthacrylate de 1-(dibutylphosphonoxyéthyl)pentyle



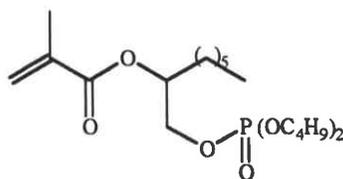
Rdt = 43 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.7 (m, 1H, CHO) ; 4.0-3.9 (m, 4H, CH₂O) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.5-1.1 (m, 20H, CH₂ et CH₃) ; 0.9 (t, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 166.7 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 124.8 (CH₂=) ; 72.4 (CHO) ; 68.4 et 68.1 (CH₂OP, J = 5.6 et 5.3 Hz) ; 34.7 (CH₂) ; 27.6 (CH₂) ; 25.1 (CH₂) ; 22.4 (CH₂) ; 19.1 (CH₃acry) ; 18.4 (CH₂) ; 15.3 (CH₃) ; 13.8 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -1.7

121 ⇌ méthacrylate de 1-(dibutylphosphonoxyéthyl)heptyle



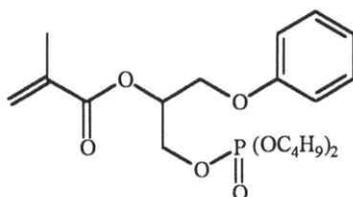
Rdt = 52 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.7 (m, 1H, CHO) ; 4.0-3.9 (m, 4H, CH₂O) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.5-1.1 (m, 24H, CH₂ et CH₃) ; 0.9 (t, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 166.4 (C=O) ; 134.7 (C=) ; 125.3 (CH₂=) ; 71.4 (CHO) ; 67.3 et 66.5 (CH₂OP, J = 5.8 et 5.3 Hz) ; 34.7 (CH₂) ; 27.6 (CH₂) ; 25.7 (CH₂) ; 23.6 (CH₂) ; 22.4 (CH₂) ; 21.9 (CH₂) ; 19.4 (CH₃acry) ; 18.2 (CH₂) ; 16.2 (CH₃) ; 13.8 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -1.9

122 ⇌ méthacrylate de 1-(dibutylphosphonoxyéthyl)-2-phénoxyéthyle



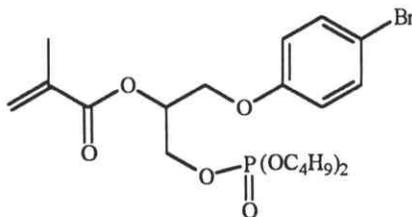
Rdt = 64 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.9 (m, 5H, Ph) ; $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.5 (m, 1H, CHO) ; 4.1-3.6 (m, 6H, CH_2O (CHa et CHb) et CH_2OP) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.3-1.0 (t, 14H, CH_2 et CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.6 (C=O) ; 158.4 (Caro) ; 135.3 (C=) ; 129.4 (CHaro) ; 125.6 (Caro=) ; 121.1 (CHaro) ; 119.4 (Caro) ; 69.5 (CHO) ; 68.7 (CH_2O) ; 66.5 et 66.1 (CH_2OP , J = 6.7 et 6.2 Hz) ; 25.3 (CH_2) ; 19.3 (CH_3acry) ; 18.1 (CH_2) ; 17.3 (CH_3 , J = 7.4 Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -2.1

123 ⇌ méthacrylate de 1-(bromophénoxyéthyl)-2-(dibutylphosphonoxy)éthyle



Rdt = 61 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.9 (m, 5H, Ph) ; $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.6 (m, 1H, CHO) ; 4.2-3.6 (m, 6H, CH_2O (CHa et CHb) et CH_2OP) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.3-1.0 (t, 14H, CH_3)

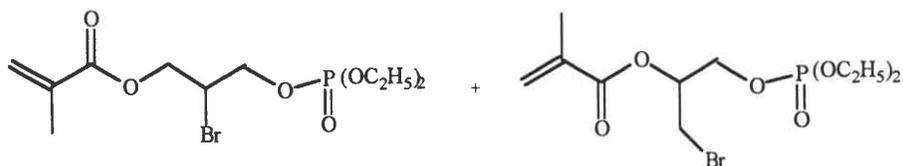
RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.1 (C=O) ; 158.4 (Caro) ; 135.2 (C=) ; 128.7 (CHaro) ; 124.3 ($\text{CH}_2=$) ; 119.5 (CHaro) ; 114.6 (CaroBr) ; 71.3 (CHO) ; 68.3 (CH_2O) ; 66.2 et 65.6 (CH_2OP , J = 7.1 et 6.6 Hz) ; 25.2 (CH_2) ; 19.3 (CH_3acry) ; 18.6 (CH_2) ; 16.2 (CH_3 , J = 7.1 Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -2.3

I.2.2 Réaction sur des bromohydroxyalkylphosphates

Les produits ont été purifiés après purification par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 10 / 90).

124 ⇌ méthacrylate de 2-bromo-3-(diéthylphosphonoxy)propyle et méthacrylate de 1-bromométhyl-2-(diéthylphosphonoxy)éthyle



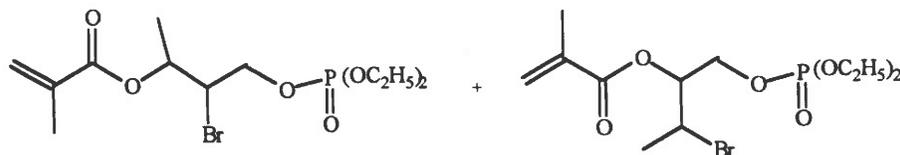
Rdt = 54 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (m, 1H) et 5.5 (m, 1H) ; 4.4 (m, CHO) ; 4.0-3.8 (m, CH-Br, CH₂O-P et 2CH₂OP, CH₂O) ; 3.4 (m, CH₂Br) ; 2.0 et 1.9 (ps, CH₃) ; 1.2 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 166.8 et 166.5 (C=O) ; 135.7 et 135.3 (C=) ; 125.5 et 125.2 (CH₂=) ; 72.4 (CHO) ; 69.3, 66.8, 66.1, 64.7, 64.1 (non définis, correspond à CH₂OP, CH₂OCO et (CH₃CH₂O)₂P) ; 51.0 (CHBr) ; 33.3 (CH₂Br) ; 20.1 et 19.7 (CH₃acry) ; 16.1 et 15.5 (non définis, correspond à CH₃ de (CH₃CH₂O)₂P)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : - 1.7 et -1.5

125 ⇌ méthacrylate de 2-bromo-3-(diéthylphosphonoxy)-1-méthylpropyle et méthacrylate de 2-bromo-1-(diéthylphosphonoxyéthyl)propyle



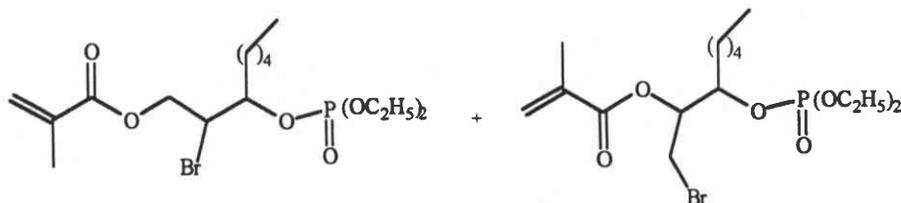
Rdt = 49 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.0 (m, 1H) et 5.4 (m, 1H) ; 4.7-4.5 (m, CHO) ; 4.2-3.8 (m, CH-Br, CH₂OP) ; 1.9 (m, CH₃) ; 1.2-1.1 (m, CH₃) ; 1.0-0.9 (m, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 169.5 et 169.1 (C=O) ; 134.6 et 134.3 (C=) ; 124.5 et 123.9 (CH₂=) ; 71.7 et 68.6 (CHO) ; 64.6, 64.4, 63.5 et 63.1 (non définis, correspond à CH₂OP et (CH₃CH₂O)₂P) ; 58.5 et 58.3 (CHBr) ; 20.7 (CH₃) ; 18.5 et 18.1 (CH₃acry) ; 15.5 et 15.2 (non définis, correspond à CH₃ de (CH₃CH₂O)₂P) ; 14.3 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : -1.5 et -1.6

126 ⇌ méthacrylate de 2-bromo-3-(diéthylphosphonoxy)octyle et méthacrylate de 1-(bromométhyl)-2-(diéthylphosphonoxy)heptyle



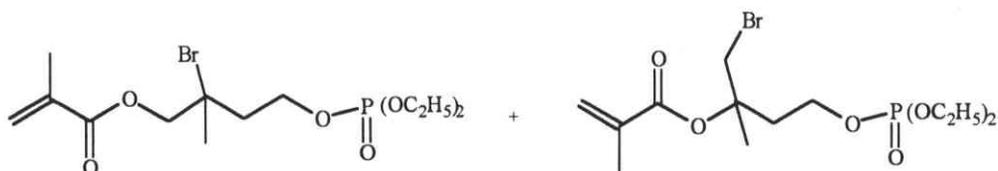
Rdt = 44 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (m, 1H) et 5.5 (m, 1H) ; 4.7-4.5 (m, CHO) ; 4.1-3.8 (m, CH_2O , CHBr , CH_2OP) ; 3.4 (d, CH_2Br) ; 2.0-1.9 (m, CH_3) ; 1.4-1.0 (m, CH_2 , CH_3) ; 0.9-0.8 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 167.8 et 167.6 ($\text{C}=\text{O}$) ; 136.9 et 136.3 ($=\text{C}$) ; 124.9 et 124.5 ($=\text{CH}_2$) ; 79.6 ($\text{CH}-\text{O}$) ; 76.3 ($\text{CH}-\text{O}$) ; 65.3, 63.8, 63.4 (non définis, correspond à CH_2OP et $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$) ; 57.1 ($\text{CH}-\text{Br}$) ; 35.5 (CH_2) ; 31.1 (CH_2) ; 24.1 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 18.1 (CH_3acry) ; 15.9 (CH_3 , $J=7.6$ Hz) ; 13.7 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -2.0

127 \rightleftharpoons méthacrylate de 2-bromo-4-(diéthylphosphonoxy)-2-méthylbutyle et méthacrylate de 1-méthyl-1-(bromométhyl)3-(diéthylphosphonoxy)-propyle



Rdt = 45 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (m, 1H) et 5.5 (m, 1H) ; 4.1-3.8 (m, CH_2-O , CH_2OP , $\text{C}-\text{Br}$) ; 3.4 (s, CH_2Br) ; 2.1-2.0 (m, CH_2) ; 1.8 (m, CH_3) ; 1.2-1.1 (m, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 168.4 et 168.1 ($\text{C}=\text{O}$) ; 139.6 et 139.2 ($=\text{C}$) ; 124.7 et 124.5 ($=\text{CH}_2$) ; 79.6 ($\text{C}-\text{O}$) ; 71.2 ($\text{C}-\text{Br}$) ; 67.1, 66.3, 65.9, 65.6, 64.1 (non définis, correspond à CH_2OP , CH_2OCO et $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$) ; ; 37.9 (CH_2-Br) ; 26.3 (CH_2) ; 22.1 (CH_3) ; 20.7 (CH_2) ; 18.2 et 17.9 (CH_3acry) ; 14.5 et 14.3 (non définis, correspond à CH_3 de $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}$)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : -1.5

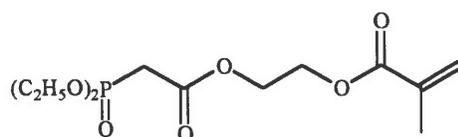
II. Synthèse de monomères méthacryliques phosphonés

II.1 Réaction avec l'hydroxyéthylméthacrylate (HEMA)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une agitation magnétique, on introduit 1 équivalent d'alcool, 1 équivalent de triéthylamine anhydre et une pointe de spatule (≈ 800 ppm) d'EMHQ dans 30 ml de chloroforme anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à -5°C ; puis on additionne au goutte à goutte 1.1 équivalents de chlorocarbonylalkylphosphonate de diéthyle en solution dans 20 ml de chloroforme, tout en maintenant la température à 0°C . Après retour à température ambiante, on laisse agiter pendant 24 heures.

Le mélange réactionnel est acidifié avec 50 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6N et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée successivement avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 10%. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé.

128 \Rightarrow méthacrylate de 2-[(diéthylphosphono)acétoxy]éthyle



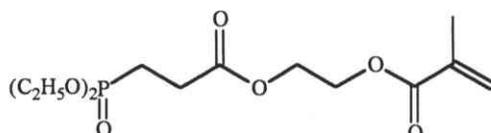
Rdt = 84 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.3-4.2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OCO}$) ; 4.0 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.0 (d, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (ps, 3H, CH_3) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 173.1 (C=O) ; 166.5 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 125.1 ($\text{CH}_2=$) ; 64.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.4$ Hz) ; 62.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 32.5 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 145.3$ Hz) ; 18.0 (CH_3acry) ; 16.5 (CH_3 , $J\text{-P} = 6.4$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 18.9

129 \Rightarrow méthacrylate de 2-[3-(diéthylphosphono)propanoyloxy]éthyle



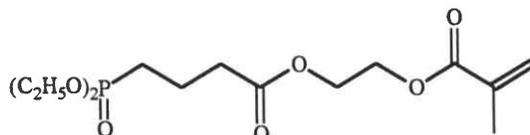
Rdt = 76 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.0 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.2 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OCO}$) ; 4.0 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.4 (m, 2H, CH_2) ; 2.0 (m, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (ps, 3H, CH_3) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 171.3 (C=O) ; 166.6 (C=O) ; 135.6 (C=) ; 125.7 ($\text{CH}_2=$) ; 62.3 ($\text{CH}_2\text{-OCO}$) ; 61.9 ($\text{CH}_2\text{-OCO}$) ; 61.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.3$ Hz) ; 27.2 (CH_2) ; 20.7 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 145.0$ Hz) ; 17.9 (CH_3acry) ; 16.1 (CH_3 , $J = 6.1$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 29.4

130 \Rightarrow méthacrylate de 2-[4-(diéthylphosphono)butanoyloxy]éthyle



Rdt = 74 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.3 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-OCO}$) ; 4.0 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.4 (m, 2H, CH_2) ; 2.0 (m, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (ps, 3H, CH_3) ; 1.6 (CH_2) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 172.4 (C=O) ; 166.8 (C=O) ; 135.9 (C=) ; 125.0 ($\text{CH}_2=$) ; 62.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 61.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J\text{-P} = 6.5$ Hz) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 34.0 (CH_2) ; 24.8 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 141.4$ Hz) ; 18.1 (CH_2) ; 18.0 (CH_3acry) ; 16.5 (CH_3 , $J = 6.4$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 30,7

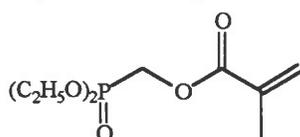
II.2. Réaction avec le CMAO

Se rapporter au mode opératoire du paragraphe II.1.

II.2.1. Obtention de méthacrylate de méthylphosphonate de diéthyle

Les produits ont été purifiés après purification par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 10 / 90).

131 \rightleftharpoons méthacrylate de diéthylphosphonométhyle



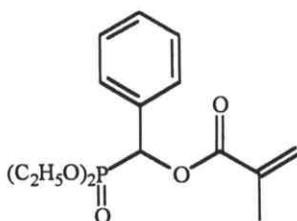
Rdt = 56 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.3 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $J_{\text{P-H}} = 8.6$ Hz) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, CH_3) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.7 (C=O , $J = 8.5$ Hz) ; 134.9 (C=) ; 126.3 ($\text{CH}_2=$) ; 62.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 56.5 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 169.2$ Hz) ; 17.7 (CH_3acry) ; 16.0 (CH_3 , $J = 5.9$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 18.6

132 \rightleftharpoons méthacrylate de (diéthylphosphono)phénylméthyle



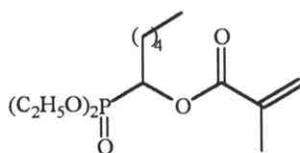
Rdt = 87 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.4 (m, 5H, Ph) ; $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 6.2 (d, 1H, CH-P , $J = 13.3$ Hz) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.0 (ps, 3H, CH_3) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.8 (C=O , $J = 8.6$ Hz) ; 135.7 (C=) ; 133.7 (C_{aro}) ; 128.5 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.8 (CH_{aro}) ; 126.9 ($\text{CH}_2=$) ; 70.7 (CH-P , $J = 169.7$ Hz) ; 63.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.1$ Hz) ; 63.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.9$ Hz) ; 18.3 (CH_3acry) ; 16.5 (CH_3 , $J = 6.0$ Hz) ; 16.2 (CH_3 , $J = 6.2$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 17.3

133 ⇌ méthacrylate de 1-diéthylphosphonohexyle



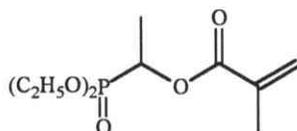
Rdt = 82 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 5.3 (m, 1H, CH-P) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.7-1.3 (m, 8H, CH₂) ; 1.2 (m, 6H, CH₃) ; 0.9 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.1 (C=O, J = 8.5 Hz) ; 135.0 (C=) ; 125.2 (CH₂=) ; 67.1 (CH-P, J = 165.4 Hz) ; 61.6 (CH₂-O, J = 5.9 Hz) ; 30.9 (CH₂) ; 28.2 (CH₂) ; 24.7 (CH₂) ; 21.3 (CH₂) ; 17.7 (CH₃acry) ; 15.8 (CH₃, J = 5.6 Hz) ; 12.9 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 20.5

134 ⇌ méthacrylate de 1-diéthylphosphonoéthyle



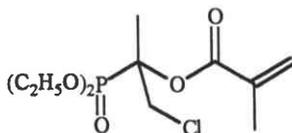
Rdt = 71 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 5.3 (m, 1H, CH-P) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 166.0 (C=O, J = 7.7 Hz) ; 135.7 (C=) ; 126.4 (CH₂=) ; 64.7 (C-P, JC-P = 171.5 Hz) ; 62.8 (CH₂-O, JC-P = 7.0 Hz) ; 18.2 (CH₃) ; 17.8 (CH₃acry) ; 16.4 (CH₃, JC-P = 5.7 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 22.5

135 ⇌ méthacrylate de 2-chloro-1-(diéthylphosphono)-1-méthyléthyle



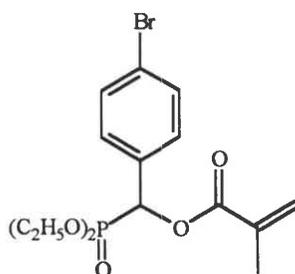
Rdt = 69 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 4.0 (m, 2H, CH₂) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.7 (d, 3H, CH₃) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.7 (C=O, J = 6.4 Hz) ; 136.1 (C=) ; 126.3 (CH₂=) ; 79.3 (C-P, J = 164.8 Hz) ; 63.3 (CH₂-O, J = 7.1 Hz) ; 46.8 (CH₂, J = 7.8 Hz) ; 19.9 (CH₃) ; 18.1 (CH₃acry) ; 16.3 (CH₃, J = 5.9 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 19.4

136 ⇌ méthacrylate de (4-bromophényl)diéthylphosphonométhyle



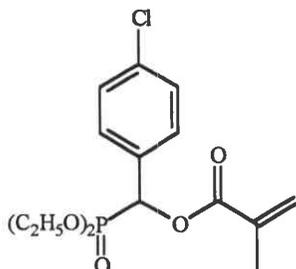
Rdt = 86 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.3-7.4 (m, 4H, Ph) ; CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 6.1 (d, 1H, CH-P, J = 13.6 Hz) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.4 (C=O, J = 8.6 Hz) ; 135.3 (C=) ; 132.7 (C_{aro}) ; 130.3 (C_{aro}) ; 129.2 (CH_{aro}) ; 122.6 (CH_{aro}) ; 126.9 (CH₂=) ; 69.3 (CH-P, J = 170.5 Hz) ; 63.1 (CH₂-O, J = 6.5 Hz) ; 63.0 (CH₂-O, J = 6.3 Hz) ; 18.1 (CH₃acry) ; 16.1 (CH₃, J = 6.2 Hz) ; 15.9 (CH₃, J = 6.0 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 16.6

137 ⇌ méthacrylate de (4-chlorophényl)-diéthylphosphonométhyle



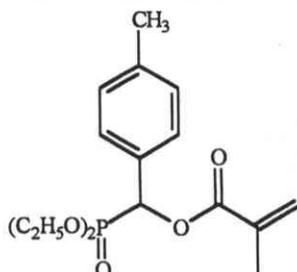
Rdt = 67 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.3-7.2 (m, 4H, Ph) ; CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 6.0 (d, 1H, CH-P, J = 13.5 Hz) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.1 (C=O, J = 6.1 Hz) ; 135.1 (C=) ; 134.3 (C_{aro}) ; 131.9 (C_{aro}) ; 128.8 (CH_{aro}) ; 128.4 (CH_{aro}) ; 126.7 (CH₂=) ; 69.1 (CH-P, J = 170.1 Hz) ; 63.1 (CH₂-O, J = 7.1 Hz) ; 63.0 (CH₂-O, J = 7.3 Hz) ; 17.8 (CH₃acry) ; 16.1 (CH₃, J = 6.0 Hz) ; 16.0 (CH₃, J = 5.8 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 16.6

138 ⇌ méthacrylate de diéthylphosphono(p-tolyl)méthyle



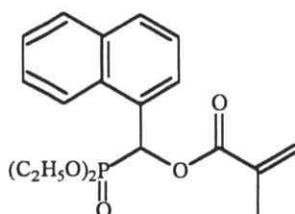
Rdt = 84 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.4-7.2 (m, 4H, Ph) ; $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 6.2 (d, 1H, CH-P, $J = 13.1$ Hz) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.3 (s, 3H, CH_3) ; 2.0 (ps, 3H, CH_3) ; 1.3 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.4 (C=O , $J = 9.9$ Hz) ; 135.5 (C=) ; 138.4 (C_{aro}) ; 130.4 (C_{aro}) ; 128.9 (CH_{aro}) ; 127.6 (CH_{aro}) ; 126.5 ($\text{CH}_2=$) ; 70.3 (CH-P , $J = 170.6$ Hz) ; 63.1 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.6$ Hz) ; 63.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.4$ Hz) ; 20.9 (CH_3) ; 18.0 (CH_3acry) ; 16.2 (CH_3 , $J = 6.6$ Hz) ; 16.1 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 17.5

139 \rightleftharpoons méthacrylate de diéthylphosphononaphtyl-1-méthyle



Rdt = 68 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 8.0-7.2 (m, 7H, Naphta) ; $\text{CH}_2=$: 6.3 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 6.2 (d, 1H, CH-P, $J = 13.5$ Hz) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

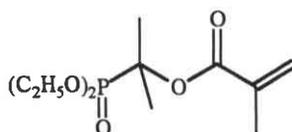
RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.6 (C=O) ; 135.5 (C=) ; 126.6 ($\text{CH}_2=$) ; 70.7 (CH-P , $J = 169.9$ Hz) ; 63.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.7$ Hz) ; 63.1 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 18.2 (CH_3acry) ; 16.2 (CH_3 , $J = 5.9$ Hz) ; 16.1 (CH_3 , $J = 5.5$ Hz)

C aromatiques : 133.3 ; 132.9 ; 131.0

CH aromatiques : 128.2 ; 128.1 ; 127.6 ; 127.3 ; 127.1 ; 126.2 ; 125.2

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 17.3

140 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-diéthylphosphono-1-méthyléthyle



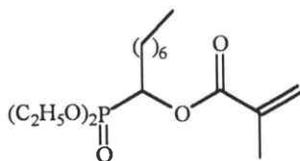
Rdt = 74 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.3 (m, 6H, CH_3) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.9 (C=O) ; 136.9 (C=) ; 125.5 ($\text{CH}_2=$) ; 79.2 (C-P , $J = 174.5$ Hz) ; 62.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.4$ Hz) ; 22.3 (CH_3) ; 17.9 (CH_3acry) ; 16.4 (CH_3 , $J = 5.7$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 22.8

141 ⇌ méthacrylate de 1-diéthylphosphonoctyle



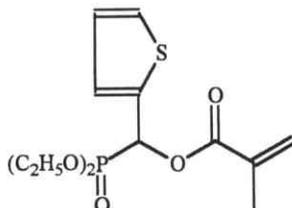
Rdt = 76 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 5.2 (m, 1H, CH-P) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.8-1.2 (m, 12H, CH_2) ; 1.0 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.0 (C=O) ; 135.2 (C=) ; 125.4 ($\text{CH}_2=$) ; 67.3 (CH-P, $J = 166.8$ Hz) ; 61.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.7$ Hz) ; 30.4 (CH_2) ; 28.6 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 21.5 (CH_2) ; 20.6 (CH_2) ; 19.8 (CH_2) ; 17.3 (CH_3acry) ; 15.6 (CH_3 , $J\text{-P} = 5.6$ Hz) ; 13.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 20.9

142 ⇌ méthacrylate de 1-diéthylphosphono-1-(2-thiényl)méthyle



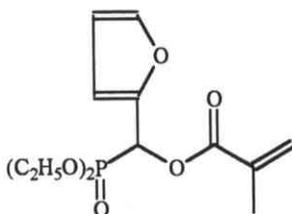
Rdt = 85 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.8 (m, 3H, aromatique) ; $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 5.2 (d, 1H, CH) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.5 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 164.3 (C=O) ; 141.8 (Caro) ; 134.6 (C=) ; 127.1 (CHar) ; 125.8 (CHar) ; 125.2 (CHar) ; 124.4 ($\text{CH}_2=$) ; 68.3 (CHP, $J = 163.7$ Hz) ; 62.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.2$ Hz) ; 18.2 (CH_3acry) ; 15.9 (CH_3 , $J = 5.4$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 15.8

143 ⇌ méthacrylate de 1-diéthylphosphono-1-(2-furyl)méthyle

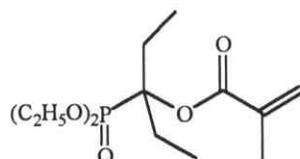


Rdt = 78 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3-6.2 (m, 3H, aromatique) ; $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 5.1 (d, 1H, CH) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.1 (sl, 1H, OH) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.6 (C=O) ; 149.5 (C_{aro}) ; 141.7 (CH_{aro}) ; 133.2 (C=) ; 124.8 ($\text{CH}_2=$) ; 112.4 (CH_{aro}) ; 109.7 (CH_{aro}) ; 68.3 (CHP, J = 163.1 Hz) ; 61.9 ($\text{CH}_2\text{-O}$, J = 4.9 Hz) ; 17.9 (CH_3acry) ; 15.3 (CH_3 , J = 5.1 Hz)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 16.3

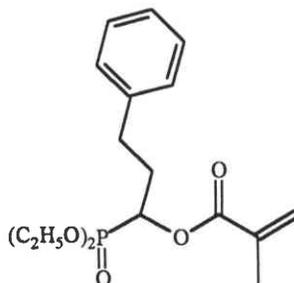
144 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-(diéthylphosphono)-1-éthylpropyle



Rdt = 77 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.0 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.0 (ps, 3H, CH_3) ; 1.8 (m, 4H, CH_2) ; 1.3 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 6H, CH_3)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 164.8 (C=O) ; 134.8 (C=) ; 124.6 ($\text{CH}_2=$) ; 79.5 (CH-P, J = 176.4 Hz) ; 61.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$, J = 5.9 Hz) ; 30.3 (CH_2) ; 17.3 (CH_3acry) ; 15.6 (CH_3 , J = 5.6 Hz) ; 13.7 (CH_3)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 21.7

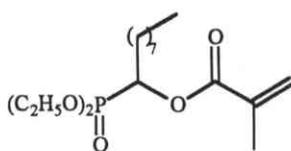
145 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-diéthylphosphono-3-phénylpropyle



Rdt = 83 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.2 (m, 5H, Ph) ; $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 5.3 (m, 1H, CH-P) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.8-1.4 (m, 4H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)
 RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.3 (C=O) ; 136.2 (C=) ; 133.7 (C_{aro}) ; 128.5 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.8 (CH_{aro}) ; 125.7 ($\text{CH}_2=$) ; 67.3 (CH-P, J = 164.3 Hz) ; 62.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, J = 7.1 Hz) ; 32.9 (CH_2) ; 31.6 (CH_2P , J = 14.2 Hz) ; 18.0 (CH_3acry) ; 16.3 (CH_3 , J = 5.6 Hz)
 RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 20.3

146 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-diéthylphosphonononyle



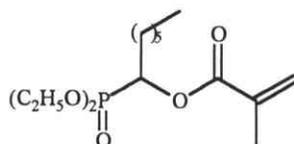
Rdt = 70 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 5.0 (m, 1H, CH-P) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.8-1.2 (m, 14H, CH_2) ; 1.0 (m, 6H, CH_3) ; 0.8 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.3 (C=O) ; 134.6 (C=) ; 123.1 ($\text{CH}_2=$) ; 67.7 (CH-P , $J = 167.8$ Hz) ; 60.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 5.9$ Hz) ; 31.2 (CH_2) ; 28.4 (CH_2) ; 25.1 (CH_2) ; 21.6 (CH_2) 20.3 (CH_2) ; 19.8 (CH_2) ; 19.4 (CH_2) ; 17.1 (CH_3acry) ; 16.1 (CH_3 , $J = 5.6$ Hz) ; 13.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 20.5

147 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-diéthylphosphonoheptyle



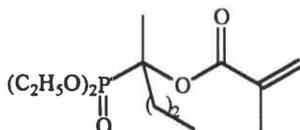
Rdt = 72 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 5.2 (m, 1H, CH-P) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.8-1.2 (m, 10H, CH_2) ; 1.1 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.0 (C=O) ; 135.0 (C=) ; 125.7 ($\text{CH}_2=$) ; 66.9 (CH-P , $J = 167.4$ Hz) ; 60.5 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.1$ Hz) ; 30.4 (CH_2) ; 28.6 (CH_2) ; 24.5 (CH_2) ; 21.5 (CH_2) ; 20.4 (CH_2) ; 17.3 (CH_3acry) ; 15.6 (CH_3 , $J = 5.6$ Hz) ; 13.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 20.4

148 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-diéthylphosphono-1-méthylbutyle



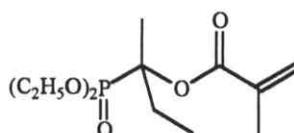
Rdt = 65 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.8-1.4 (m, 4H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 1.2 (CH_3) ; 0.9 (CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.8 (C=O) ; 136.8 (C=) ; 125.4 ($\text{CH}_2=$) ; 81.8 (C-P , $J = 168.7$ Hz) ; 62.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.1$ Hz) ; 37.7 (CH_2 , $J = 5.6$ Hz) ; 21.1 (CH_3) ; 18.1 (CH_3acry) ; 17.1 (CH_2) ; 16.3 (CH_3 , $J = 5.6$ Hz) ; 14.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 21.4

149 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-(diéthylphosphono)-1-méthylpropyle



Rdt = 66 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3) ; 1.8 (m, 2H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 1.2 (CH_3) ; 1.0 (CH_3)

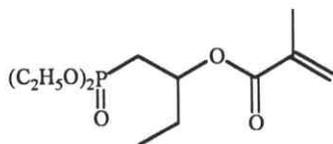
RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.1 (C=O , $J = 6.4$ Hz) ; 136.8 (C=) ; 125.5 ($\text{CH}_2=$) ; 82.1 (C-P , $J = 168.8$ Hz) ; 62.6 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 7.9$ Hz) ; 29.9 (CH_2 , $J = 5.6$ Hz) ; 20.8 (CH_3) ; 18.2 (CH_3acry) ; 16.4 (CH_3 , $J = 5.7$ Hz) ; 8.3 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 22.7

II.2.2 Obtention de méthacrylate d'éthylphosphonate de diéthyle

Les produits ont été purifiés après purification par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 10 / 90).

150 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-(diéthylphosphonométhyl)propyle



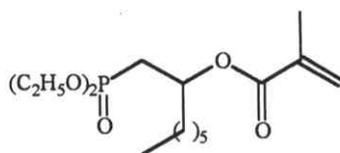
Rdt = 45 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.2-4.0 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{-O}$ et CH-O) ; 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (ps, 3H, CH_3acry) ; 1.4 (m, 2H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.0 (C=O) ; 135.2 (C=) ; 124.7 (CH_2) ; 66.4 (CH-O , $J = 5.7$) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J\text{-P} = 6.5$ Hz) ; 31.6 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 164.8$ Hz) ; 26.3 (CH_2) ; 17.9 (CH_3) ; 16.1 (CH_3 , $J\text{-P} = 6.5$ Hz) ; 13.9 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 29.5

151 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-diéthylphosphonométhyl)heptyle



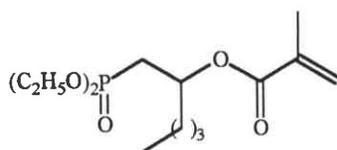
Rdt = 52 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.4 (m, 1H, CHO) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.4 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (ps, 3H, CH_3) ; 1.4-1.1 (m, 10H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 165.0 (C=O) ; 135.2 (C=) ; 124.7 ($\text{CH}_2=$) ; 66.4 (CH-OH , $J = 5.7$ Hz) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 32.3 (CH_2) ; 30.3 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 165.0$ Hz) ; 26.3 (CH_2) ; 25.5 (CH_2) ; 25.2 (CH_2) ; 22.4 (CH_2) ; 17.7 (CH_3acry) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz) ; 13.9 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 30.3

152 ⇌ méthacrylate de 1-(diéthylphosphonométhyl)pentyle



Rdt = 55 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.5 (m, 1H, CHO) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.2 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{-P}$ et CH-O) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3acry) ; 1.8-1.1 (m, 6H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 3H, CH_3)

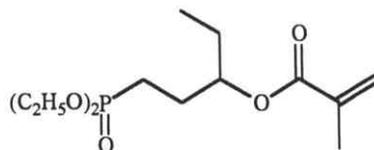
RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 162.8 (C=O , $J = 8.5$ Hz) ; 135.6 (C=) ; 126.7 ($\text{CH}_2=$) ; 66.4 (CH-O , $J = 5.5$) ; 61.7 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J_{\text{C-P}} = 6.5$ Hz) ; 30.3 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 165.7$ Hz) ; 26.3 (CH_2) ; 25.2 (CH_2) ; 22.3 (CH_2) ; 17.7 (CH_3) ; 16.3 (CH_3 , $J_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz) ; 13.8 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 30.1

II.2.3. Obtention de méthacrylate de propylphosphonate de diéthyle

Les produits ont été purifiés après purification par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 10 / 90).

153 ⇌ méthacrylate de 1-[2-(diéthylphosphono)éthyl]propyle



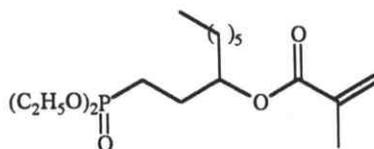
Rdt = 40 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.5 (CHO) ; 4.2-4.0 (m, 5H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.1 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (ps, 3H, CH_3acry) ; 1.4-1.2 (m, 4H, CH_2) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (m, 3H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.1 (C=O) ; 134.7 (C=) ; 125.2 ($\text{CH}_2=$) ; 64.4 (CH-O , $J = 5.3$ Hz) ; 61.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J_{\text{C-P}} = 6.5$ Hz) ; 31.4 (CH_2) ; 26.8 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 163.1$ Hz) ; 25.2 (CH_2) ; 17.3 (CH_3) ; 16.3 (CH_3 , $J_{\text{C-P}} = 6.5$ Hz) ; 13.9 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 30.1

154 ⇌ méthacrylate de 1-[2-(diéthylphosphono)éthyl]heptyle



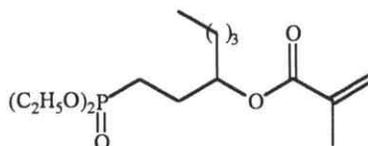
Rdt = 40 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.5 (CHO) ; 4.2-4.0 (m, 5H, CH₂-O) ; 2.1 (m, 2H, CH₂-P) ; 1.8 (ps, 3H, CH₃acry) ; 1.4-1.1 (m, 12H, CH₂) ; 1.2 (m, 6H, CH₃) ; 0.9 (m, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.0 (C=O) ; 135.2 (C=) ; 124.7 (CH₂=) ; 66.4 (CH-O, J = 5.7 Hz) ; 61.8 (CH₂-O, JC-P = 6.5 Hz) ; 32.3 (CH₂) ; 27.5 (CH₂-P, J = 165.0 Hz) ; 26.3 (CH₂) ; 25.5 (CH₂) ; 25.2 (CH₂) ; 22.4 (CH₂) ; 17.7 (CH₃) ; 16.3 (CH₃, JC-P = 6.5 Hz) ; 13.9 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 30.3

155 ⇌ méthacrylate de 1-[2-(di éthylphosphono)éthyl]pentyle



Rdt = 43 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.3 (m, 1H, CHO) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 2.1 (m, 2H, CH₂-P) ; 1.8 (ps, 3H, CH₃acry) ; 1.3-1.1 (m, 8H, CH₂) ; 1.2 (m, 6H, CH₃) ; 0.9 (m, 3H, CH₃)

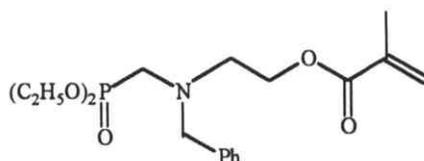
RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.0 (C=O) ; 135.2 (C=) ; 124.7 (=CH₂) ; 66.4 (CH-O, J = 5.7 Hz) ; 61.8 (CH₂-O, J = 6.5 Hz) ; 26.9 (CH₂-P, J = 165.0 Hz) ; 26.3 (CH₂) ; 25.5 (CH₂) ; 25.2 (CH₂) ; 22.4 (CH₂) ; 17.7 (CH₃) ; 16.3 (CH₃, J = 6.5 Hz) ; 13.9 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 30.7

II.2.4 Obtention de méthacrylate d'aminophosphate de diéthyle

Les produits ont été purifiés après purification par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 20 / 80).

156 ⇌ méthacrylate de 2-[benzyl(diéthylphosphonométhyl)amino]éthyle



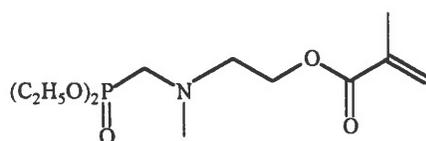
Rdt = 45 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.3 (m, 5H, Ph) ; CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.4 (t, 2H, CH₂-O) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.7 (s, 2H, CH₂) ; 2.8 (d, 2H, CH₂-P, J = 10.8 Hz) ; 2.5 (t, 2H, CH₂-N) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃acry) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 164.8 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 133.7 (C_{aro}) ; 128.5 (CH_{aro}) ; 127.9 (CH_{aro}) ; 127.5 (CH_{aro}) ; 124.3 (=CH₂) ; 66.6 (CH₂-O) ; 61.8 (CH₂-O, J = 6.5 Hz) ; 56.3 (CH₂, J = 4.2 Hz) ; 48.7 (CH₂-P, J = 163.3 Hz) ; 31.3 (CH₂N) ; 19.6 (CH₃acry) ; 16.3 (CH₃, J = 6.5 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 26.1

157 ⇌ méthacrylate de 2-[(diéthylphosphonoéthyl)méthylamino]éthyle



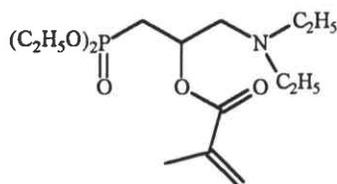
Rdt = 36 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.2 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.3 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.8 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 10.5$ Hz) ; 2.5 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 2.2 (s, 3H, CH_3) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3acry) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.3 (C=O) ; 134.6 (C=) ; 125.8 ($=\text{C}$) ; 68.4 ($\text{CH}_2\text{-O}$) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.3$ Hz) ; 56.3 (CH_2 , $J = 4.2$ Hz) ; 48.7 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 163.3$ Hz) ; 39.8 (CH_3) ; 30.5 ($\text{CH}_2\text{-N}$) ; 20.2 (CH_3acry) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 25.7

158 ⇌ méthacrylate de 1-(diéthylamino)méthyl-1-diéthylphosphonoéthyle



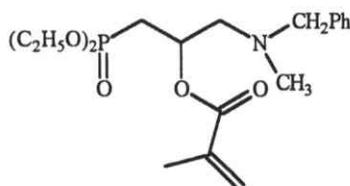
Rdt = 27 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : $\text{CH}_2=$: 6.3 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.5 (m, 1H, CH-O) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 2.55 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 1.9 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.9 (ps, 3H, CH_3acry) ; 1.2 (m, 6H, CH_3) ; 0.9 (t, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 164.1 (C=O) ; 136.3 (C=) ; 124.8 ($=\text{CH}_2$) ; 66.5 (CH-O , $J = 5.8$ Hz) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ; 31.3 (CH_2N) ; 31.2 (CH_2N) ; 30.7 (CH_2N) ; 24.4 ($\text{CH}_2\text{-P}$, $J = 139.9$ Hz) ; 18.4 (CH_3acry) ; 16.3 (CH_3 , $J = 6.5$ Hz) ; 11.9 (CH_3) ; 11.6 (CH_3)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 27.2

159 ⇌ méthacrylate de 1-(benzylméthylamino)méthyl-2-diéthylphosphonoéthyle



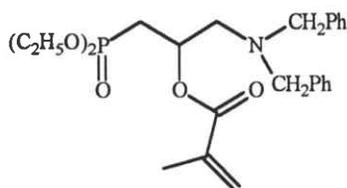
Rdt = 38 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : 7.3 (m, 5H, Ph) ; $\text{CH}_2=$: 6.1 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.3 (m, 1H, CH-O) ; 4.1 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ; 3.7 (s, 2H, CH_2) ; 2.5 (d, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$) ; 2.3 (s, 3H, CH_3) ; 2.0 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-P}$) ; 1.8 (ps, 3H, CH_3) ; 1.2 (m, 6H, CH_3)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.1 (C=O) ; 136.8 (C=) ; 133.5 (C_{aro}) ; 127.5 (CH_{aro}) ; 126.9 (CH_{aro}) ; 125.5 ($=\text{CH}_2$) ; 124.2 (CH_{aro}) ; 66.4 (CH-O , $J = 5.7$ Hz) ; 61.8 ($\text{CH}_2\text{-O}$, $J = 6.5$ Hz) ;

57.2 (CH₂, J = 4.0 Hz) ; 31.3 (CH₂-N) ; 28.2 (CH₃-N) ; 24.2 (CH₂-P, J = 143.6 Hz) ; 20.3 (CH₃acry) ; 16.3 (CH₃, J = 6.5 Hz)
 RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 27.8

160 ⇌ méthacrylate de 1-(dibenzylaminométhyl)-2-diéthylphosphonoéthyle



Rdt = 57 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : 7.2-7.4 (m, 10H, Ph) ; CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.5 (ps, 1H) ; 4.4 (m, 1H, CH-O) ; 4.1 (m, 4H, CH₂-O) ; 3.7 (s, 4H, CH₂) ; 2.5 (m, 2H, CH₂) ; 2.1 (m, 2H, CH₂-P) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.2 (m, 6H, CH₃)

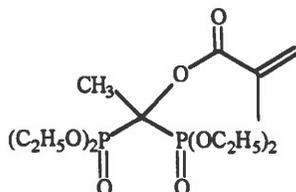
RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 164.8 (C=O) ; 135.3 (C=) ; 134.4 (C_{aro}) ; 127.3 (CH_{aro}) ; 126.5 (CH_{aro}) ; 124.7 (=CH₂) ; 123.9 (CH_{aro}) ; 66.4 (CH-O, J = 5.7) ; 61.8 (CH₂-O, J = 6.5 Hz) ; 57.5 (CH₂, J = 4.0 Hz) ; 56.3 (CH₂, J = 4.2 Hz) ; 30.7 (CH₂-N) ; 25.7 (CH₂-P, J = 6.3 Hz) ; 18.9 (CH₃acry) ; 16.4 (CH₃, J = 6.2 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 27.1

II.2.5. Synthèse de méthacrylate de bisphosphonate de diéthyle

Les produits ont été purifiés après purification par chromatographie sur gel de silice (acétate d'éthyle / éther de pétrole : 20 / 80).

161 ⇌ méthacrylate de 1,1-bis(diéthylphosphono)éthyle



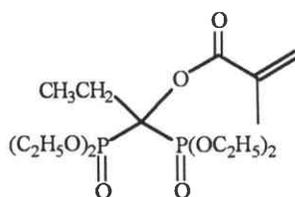
Rdt = 54 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.6 (ps, 1H) ; 4.2 (m, 8H, CH₂-O) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃acry) ; 1.4 (m, 12H, CH₃) ; 1.2 (t, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.8 (C=O, J = 8.4 Hz) ; 79.2 (C-P, J = 168.7 Hz) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.5 (CH₂-O, J = 7.1 Hz) ; 18.2 (CH₃acry) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 5.4 Hz) ; 12.8 (CH₃, J = 153.3 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 21.6

162 ⇌ méthacrylate de 1,1-bis(diéthylphosfono)propyle



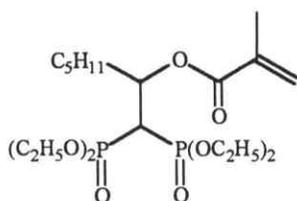
Rdt = 61 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.1 (ps, 1H) et 5.4 (ps, 1H) ; 4.1 (m, 8H, CH₂-O) ; 2.0 (ps, 3H, CH₃acry) ; 1.8 (m, 2H, CH₂) ; 1.4 (m, 12H, CH₃) ; 1.2 (t, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 166.9 (C=O, J = 9.2 Hz) ; 76.4 (C-P, J = 168.9 Hz) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.4 (CH₂-O, J = 7.3 Hz) ; 31.9 (CH₂, J = 6.1 Hz) ; 20.1 (CH₃acry) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.1 (CH₃, J = 5.2 Hz) ; 12.8 (CH₃, J = 153.3 Hz)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 21.4

163 ⇌ méthacrylate de 1-[bis(diéthylphosfono)éthyl]hexyle



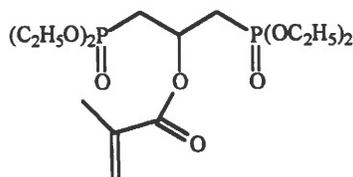
Rdt = 53 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.3 (ps, 1H) ; 4.8 (m, 1H, CH-O) ; 4.2 (m, 8H, CH₂-O) ; 2.4-1.2 (m, 9H, CH₂ et CH-P) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃acry) ; 1.4 (m, 12H, CH₃) ; 0.9 (t, 3H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 165.3 (C=O, J = 8.7 Hz) ; 69.2 (CH-O) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.4 (CH₂-O, J = 6.8 Hz) ; 42.5 (CH-P, J = à mettre) ; 34.6 (CH₂) ; 32.4 (CH₂) ; 25.4 (CH₂) ; 22.6 (CH₂) ; 18.2 (CH₃acry) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.1 (CH₃, J = 5.1 Hz) ; 14.1 (CH₃)

RMN ³¹P (CDCl₃)(δ, ppm) : 19.4

164 ⇌ méthacrylate de 2-(diéthylphosfono)-1-(diéthylphosponométhyl)éthyle



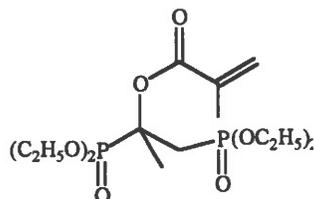
Rdt = 56 %

RMN ¹H (CDCl₃)(δ, ppm) : CH₂= : 6.2 (ps, 1H) et 5.7 (ps, 1H) ; 4.5 (m, 1H, CH-O) ; 4.2 (m, 8H, CH₂-O) ; 2.2-2.1 (m, 4H, CH₂-P) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃acry) ; 1.2 (m, 12H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃)(δ, ppm) : 167.4 (C=O, J = 8.5 Hz) ; 66.7 (CH-O) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.5 (CH₂-O, J = 6.9 Hz) ; 32.5 (CH₂-P) ; 19.7 (CH₃acry) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 7.8 Hz)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 19.7

165 \rightleftharpoons méthacrylate de 1-(diéthylphosphono)-2-(diéthylphosphonométhyl)-1-méthyléthyle



Rdt = 45 %

RMN ^1H (CDCl_3)(δ , ppm) : CH₂= : 6.3 (ps, 1H) et 5.6 (ps 1H) ; 4.3-4.0 (m, 8H, CH₂-O) ; 2.3 (m, 2H, CH₂-P) ; 1.9 (ps, 3H, CH₃) ; 1.5-1.1 (m, 15H, CH₃)

RMN ^{13}C (CDCl_3)(δ , ppm) : 166.1 (C=O, J = 8.5 Hz) ; 78.3 (C-O) ; 62.7 (CH₂-O, J = 7.5 Hz) ; 61.0 (CH₂O, J = 7.0 Hz) ; 39.2 (CH₂-P) ; 20.5 (CH₃acry) ; 16.4 (CH₃, J = 5.5 Hz) ; 16.3 (CH₃, J = 7.8 Hz) ; 14.6 (CH₃)

RMN ^{31}P (CDCl_3)(δ , ppm) : 22.6

BIBLIOGRAPHIE

1. J. H. Troitzsch
International Plastics Flammability Handbook, Second Edition, Hanser Publishers, 517 pages
2. "Le PMMA ", Altulor / Orkem / Techno-Nathan
3. A. Factor
J. Chem. Educ, **51**, p453-456, (1974)
4. R. Delbourgo, H.Mellottée
Techniques de l'Ingénieur, La Combustion A3170
5. R. M. Aseeva, G. E. Zaikov
" Combustion of Polymer Materials ", Hanser Publishers, 1981
6. X. Coquillaud
Thèse de doctorat de l'Université de Lille, 1995
7. I.C. McNeill
Makromol. Chem., Macromol. Symp., **74**, p 11, (1993)
8. J. L. O'Brien
J. Am. Chem. Soc, **77**, p4757, (1955)
9. E.P. Bonsall
Trans. Faraday. Soc., **49**, p686, (1953)
10. D.H. Solomon
J. Macromol. Sci. Chem, **A17**(2), p337, (1982)
11. Simha
J. Appl.Physic **12**, p569, (1941)
12. Blatz, Tobolsky
J. Physic. Chem, **49**, p77, (1945)
13. N. Grassie, H.W. Melville
Discuss. Faraday. Soc, **2**, p378, (1947)
14. T. Hirata, T. Kashiwagi, J.E Brown
Macromolecules, **18**, p1410, (1985)
15. T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown
Macromolecules, **19**, p2160, (1986)

16. S.M. Lomakin, R.M. Aseeva, G.E. Zaikov,
Polym. Degrad. and Stab, **36**, p187, (1992)
17. J. Song, C.H. Fisher, W. Schnabel,
Polym. Degrad. and Stab, **36**, p261, (1992)
18. H.H.G. Jelling, M.D. Luh
Makromol. Chem, **115**, p89, (1968)
19. J.R. MacCallum
Makromol. Chem, **83**, p137, (1965)
20. P. Caciotii, G. Moad, E. Rizzardo, A.K. Serelis, D.Solomon,
High. Polym. Bull, **11**, p325, (1984)
21. S.Strauss, S.L. Madorsky
J. Research Nat'l Bur. Standards, **66A**, p401, (1962)
22. R.S. Magee, R.F. McAlevy
J. Fire and Flamm., **2**, p271, (1971)
23. R. Friedman
Fire Res. Abstracts and Rev., **10**, p1, (1968)
24. W.A. Sirignano
Combust. Sci. Technol., **6**, p95, (1972)
25. T. Hirano, S.E. Noreikis, T.E. Waterman
Combust. and Flame, **22**, p353, (1974)
26. J.Layaye, G. Prado
" Les Plastiques et le Feu ", p85, (1978), Cie Française Editions
27. M. Jouany, Boudene
" Les Plastiques et le Feu ", p31, (1978), Cie Française Editions
28. J.W. Hastie
J. Res. NBS, vol 77A, p733, (1973)
29. C.P. Fenimore, F.J. Martin
" The Mechanism of Pyrolysis Oxidation and Burning of Organing Material ", Ed J.A. Wall
NBS Special Publication, **357**, p159, (1972)
30. S.K. Brauman, N. Fishman, A.S. Brolly, J.L. Chamberlain
J. Fire and Flamm, **16**, p41, (1971)
31. I.N. Einhorn
" The Nature and Concentration of Combustion Products from Urban Fires ", Division of
Materials Science and Engineering and Flammability Research Center, University of Utah,
Salt
Lake City. Report FRC / UU-13, UTEC, 73, (1974)

32. I.N. Einhorn
 " The Physiological and Toxicological aspects of Smoke produced during the combustion of Polymeric Materials "
 Annual Report Flammability
 Research Center / UU-12, UTEC 73-164
 Univ. Utah and National Science
 Foundation, Ranna Programme / GL 33650
33. J. W. Lyons
 " The Chemistry and Uses of Fire Retardants ", J. Wiley (N.Y.), (1970), 462 pages
34. C.A. Giudice
 Euro Coat, 5, p248, 1992
35. Flame Retardants Polymeric Materials, vol III, 1975, Marcel Dekker, Inc, 364 pages
36. Encyclopedia of polymer science and Technology
 Wiley Inter Science, New-York, (1987)
37. Flame Retardancy of Polymeric Materials
 vol 4, Marcel Dekker Inc., New-York, 1978
38. B. Grandmontagne, Thèse de Doctorat de l'Université de Brest, (1988)
39. G. Camino, N. Grassie, I.C. McNeill,
 J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 16, p95, (1978)
40. I.C. McNeill, D.Neil
 Eur. Polym. J, 6, p569, (1970)
41. A. Jamieson, I.C. McNeill
 J. Polym. Sci., 14, p1839, (1976)
42. J.W. Lyons
 J. Fire and Flamm., 1, p302, (1970)
43. Handbook of Organophosphorus Chemistry
 R. Engel, Marcel Dekker Ed., 1992
44. F. Linke, W. Duersch, H.J. Kleiner
 Ger. Offen., 2, 449, 465, (1976) ; C.A. 85, 48231h, (1976)
45. E. Schmidt, C. Beermann
 Ger. Offen., 2, 052, 568, (1972) ; C.A. 77, 62502, (1972)
46. J.L. O'Brien, C.Lane
 U.S. Patent, 2, 934, 555, (1960) ; C.A. 54, 18357c, (1960)
47. Kurarayco
 Kokai Tokkyo Koho, JP, 59, 137, 404 (1984) ; C.A. 101, 235619b, (1984)

48. H. Fujisawa, K.Noda
Kokai Tokkyo Koho, JP, 03, 128, 905 (1991) ; C.A. 115, 256937h, (1991)
49. R. Suzuki, S. Ikeda, S. Kato
Kokai Tokkyo Koho, JP, 63, 199, 712 (1988) ; C.A. 110, 115910d, (1988)
50. R. Bill, C. Mauric, R.Wolf,
Res. Disclosure, p270, (1983)
51. R.R. Hindersinn, G.M. Wagner
Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol 7, Interscience Publishers, 1967
52. F. Hrabak, M. Bezdek
Czech. 160, 419 ; C.A. 84, 151228r, (1976)
53. T. Akira, N. Setsuo
Kokai Tokkyo Koho, JP, 8033, 424, (1980) ; C.A. 93, 115422b, (1980)
54. S. Yanai, Y. Cohen
Plast. Compd., 8(7), p39, (1985)
55. M. Lecolier
“ Les Plastiques et le Feu ”, Cie Française Edition, 95, (1978)
56. J. Green,
J. Fire Sci., 12, p388, (1994)
57. Y. Chin-Ping, W. Sheng-Sung
J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 27, p3551, (1989)
58. T.Kh Gazizov, Yu. V. Chugunov, A.N. Pudovik
Zh. Obshch. Khim, 58(7), p1478, (1988)
59. G.D' Alelio
U.S. Patent 3, 950, 457, (1976) ; C.A. 85, 47507r, (1976)
60. E.D Weil
US Patent 3,955, 028, (1976) ; C.A. 85, 64749p, (1976)
61. E.D. Weil
“ Flame Retardancy of Polymeric Materials ”, vol 3, 215, N.Y., (1975)
62. W.C. Kuryla, A.J. Papa
“ Flame Retardancy of Polymeric Materials ”, vol 1, Marcel Dekker, Inc, New York, (1973)
63. F.K. Antia, P.J. Baldry, M.M. Hirschler
Eur. Polym. J., 18, p167, (1982)
64. J. Simon, T. Kantor, T. Kozma,
J. Therm. Anal., 25, p57, (1982)

65. I. Sobolev, E.A. Woycheshin
J. Fire Retard. Chem., **1**, p13, (1974)
66. A.L. Anderson
U.S. Patent 3, 971, 761, (1976) ; C.A. 85, 161246e (1976)
67. J.A. Chandrasiri, C.A. Wilkie
Polym. Degrad. and Stab, **45**, p83, (1994)
68. K. Sano, Y. Oishi, T. Sawazaki
Japan Kokai Tokkyo Koho, JP, 02, 69, 544 (1990) ; C.A. 113, 42033v (1990)
69. S. Uchiyama, S. Utsunomiya
Japan Kokai 73, 71, 447 ; C.A. 80, 60581b (1974)
70. G. Montauro, E. Scamporrino, D. Vitalini
J. Polym. Sci : Polym. Chem. Ed., **21**, p3361, (1983)
71. I.S. Reshetnikov, M. Yablokova
J. Appl. Polym. Sci., **67**, p1827, (1998)
72. G. Camino, L. Costa, G. Martinasso
Polym. Degrad. and Stab, **23**, p359, (1989)
73. G.L. Nelson
J. Fire and Flamm, **5**, p125, (1974)
74. W. Becker Makromol. Chem
Makromol. Chem., Macromol. Symp., **74**, p225, (1993)
75. A.S. Rao; S.K. Paknikar ; J.G. Kirtane
Tetrahedron, **39**, 14, p2323 (1983)
76. A. Pfenninger
Synthesis, p89, (1986)
77. J. Gorzynski Smith
Synthesis, p629, (1984)
78. R.E. Parker ; N.S. Isaacs
Chem. Rev., **59**, p737, (1959)
79. Org. Synth. Coll. Vol **5**, p467, (1973)
80. A. McKillop ; J.C. Fiaud ; R.P. Hug
Tetrahedron, **30**, p1379
et P. Caubère, " Le transfert de phase et son utilisation en Chimie Organique ", Masson S.A.
(1982)

81. R.E. Buckles ; J.E. Maurer
J. Chem. Soc., p 1585, (1953)
82. S. Winstein ; L.L. Ingraham
J. Am. Chem. Soc., **74**, p1160, (1952)
83. D.R. Dalton ; V.P. Dutta ; D.C. Jones
J. Am. Chem. Soc., **90**, p5498, (1968)
84. C.O. Guss ; R. Rosenthal
J. Am. Chem. Soc., **76**, p2549, (1955)
85. J. March
Advanced Organic Chemistry, Third Edition, 1984
86. J.S. Bajwa ; R.C. Anderson
Tetrahedron Letters, **32**, p26, p3024
87. M. Cerf, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (1991)
88. D. Jury, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (1997)
89. M. Curci, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (1992)
90. F. Caye, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (1997)
91. J-Y. Melwig, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (1995)
92. M. Cerf, J-L. Mieloszynski, D. Paquer, Brevet n° 90 / 07438 et 90 / 07439
93. A. Mitsutoshi ; S. Hiroyuki
JP 62, 195, 357 (1986) ; C.A. 108 : 57 489 u
94. C. Guery ; M. Viguier ; A. Commeyras
J. Fluorine. Chem., **35**, p497, (1987)
95. L. Schechter ; J. Wynstra ; R.P. Kurkjy
Ind. Eng. Chem., **48**, p86, (1956)
96. F.B. Alvey
J. Polymer Sci. Part A-1, **7**, p2114, (1969)
97. P.J. Madec ; E. Maréchal
Makromol. Chem., **184**, p323, p335, p343, p357, (1983)
98. J.C. Brosse ; J.C. Soutif ; C. Pinazzi
Makromol. Chem., **180**, p2109, (1979)
99. C. Guery ; M. Viguier ; A. Commeyras
Eur. Polym. J., **23**, p433 (1987)

- 100.C. Guery ; M. Viguier ; A. Commeyras
Macromol. Chem. Phys., **196**, p1063 (1995)
- 101.N. Uri
Br. Polym. J., **3**, p138, (1971)
- 102.L.A. Slotin
Synthesis, p737, (1977)
- 103.H. McCombie ; B.C. Saunders ; G.J. Stacey
J. Chem. Soc., p380, (1945)
- 104.O. Oberkane, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (1990)
- 105.G. Sosnovsky ; E.H. Zaret
J. Org. Chem., **34**, p968, (1969)
- 106.R.L. Magolda ; P.R. Johnson
Tetrahedron Lett., **26**, p1167, (1985)
- 107.Y. Jullien, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz, (1998)
- 108.E. Desforges, Thèse de Doctorat de l'Université de Metz en cours,
(soutenance prévue 2000)
- 109.A. Zwierzak ; M. Kluba
Tetrahedron, **27**, p3163, (1971)
- 110.A. Zwierzak ; M. Kluba
Synthesis, p770, (1978)
- 111.T. Muramatsu ; I. Hara ; M. Hayashi
Chem. and Phys. Lipids, **20**, p131, (1977)
- 112.6ème Congrès Européen sur l'ignifugation des matériaux polymères
F.R.P.M.'97, Lille, 24-26 Septembre, (1997)
- 113.R.L. Magolda ; P.R. Johnson
Tetrahedron Letters, **26**, p1167, (1985)
- 114.R. Arentzen ; C.A.A. van Boeckel ; G. van der Marel ; J.H. van Boom
Synthesis, p137, (1979)
- 115.A. M. Kinnear ; E.A. Perren
J. Chem. Soc., p3437, (1952)
- 116.H.D. Orloff ; C.J. Worrel ; F.X. Markley
J. Am. Chem. Soc., **80**, p727, (1958)
- 117.R. Engel
" Handbook of Organophosphorus Chemistry " , M. Dekker., 1990

- 118.G.M. Koolapoff
Org. Reactions, **6**, p273, (1951)
- 119.H. Cristol ; H-J. Cristeau
“ Composés organiques du phosphore ”
Colloques nationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, p117, (1966)
Editions du Centre National de la Recherche Scientifique
- 120.R.G. Harvey
Tetrahedron, **22**, p2561, (1966)
- 121.A.K. Bhattacharya ; G. Thyagarajan
Chem. Rev., **81**, p415, (1981)
- 122.R. Engel
“ Synthesis of Carbon-Phosphorus bonds ”, CRC Press, (1988)
- 123.E.A. Arbuzov
J. Phys. Russ. Chem. Soc., **38**, p687, (1906)
- 124.D.M. Floyd ; A.W. Fritz
Tetrahedron Letters, **22**, p2847, (1981)
- 125.L. Lombardo
Synth. Comm., **8**, p463, (1978)
- 126.J. Villieras ; M. Rambaud
Synthesis, p300, (1983)
- 127.P. Coutrot ; M. Snoussi ; P. Savignac
Synthesis, p133, (1978)
- 128.J.P. Clayton ; K. Luk ; N. Rogers
J. Chem. Soc. Perkin I, p308, (1979)
- 129.P. Coutrot ; C. Grison ; C. Charbonnier
Tetrahedron, **48**, p9841, (1992)
- 130.P. Coutrot ; A. Ghribi
Synthesis, p661, (1986)
- 131.R.L. McConnell ; H.W. Coover
J. Am. Chem. Soc., **78**, p4450, (1956)
- 132.P.G. Baraldi ; M. Guarneri ; F. Moroder ; G.P. Pollini ; D. Simoni
Synthesis, p653, (1982)
- 133.X. Creary ; M.E. Mehrsheikh
J. Org. Chem., **51**, p7, (1986)

- 134.W.F. Barthel ; P.A. Giang ; S.A. Hall
J. Am. Chem. Soc., **76**, p4186, (1954)
- 135.G.M. Blackburn ; D.E. Kent
J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, p913, (1986)
- 136.C.G. Overberger ; E. Sarlo
J. Org. Chem., **26**, p4711, (1961)
- 137.T. Kawashima ; T. Ishii ; N. Inamoto
Chem. Lett., **9**, p1375, (1983)
- 138.M. Sekine ; K. Okimoto ; K. Yamada ; T. Hata
J. Org. Chem., **46**, p2097, (1981)
- 139.D.A. Evans ; K.M. Hurst ; L.K. Truesdale ; J.M. Takacs
Tetrahedron Letters, **29**, p2495, (1977)
- 140.T. Hata ; A. Hashizume ; M. Nakajima ; M. Sekine
Tetrahedron Letters, **4**, p363, (1978)
- 141.D.A. Evans ; K.M. Hurst ; J.M. Takacs
J. Am. Chem. Soc., **100**, p3467, (1978)
- 142.M.S. Kharasch ; R.A. Mosher ; I.S. Bengelsdorf
J. Org. Chem., **25**, p1000, (1959)
- 143.L.A. Hall ; C.W. Stephens ; J.J. Drysdale
J. Am. Chem. Soc., **79**, p1768, (1957)
- 144.W. Lorenz ; A. Henglein ; G. Schrader
J. Am. Chem. Soc., **77**, p2554, (1955)
- 145.C. Commençais, D.E.A. Université de Metz (1998)
- 146.G.G. Yakobson ; N.E. Akhmetova
Synthesis, p169, (1983)
- 147.J.H. Clark
Chem. Rev., **80**, p429, (1980)
- 148.L. Land ; D. Haidukewych ; R.J. Dolinski
J. Org. Chem., **31**, p1272, (1966)
- 149.F. Texier-Boullet ; A. Foucaud
Synthesis, p165, (1982)
- 150.D. Villemin ; R. Racha
Tetrahedron Letters, **27**, p1789, (1986)

151. I.N. Rozhkov ; I.L. Knunyant
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **199**, p614, (1971) ; Chem. Abstr., **76**, 7291, (1972)
152. G.G. Yakobson ; N.N. Vorozhtsov
Zh. Vses. Khim. Ova. **6**, p360, (1961) ; Chem. Abstr., **55**, 27172, (1961)
153. A. McKillop ; D.W. Young
Synthesis, p481, (1979)
154. F. Texier-Boullet ; A. Foucaud
Synthesis, p916, (1982)
155. P. Laszlo ; P. Pannetreau
Tetrahedron Letters, **26**, p2645, (1985)
156. D. Villemin ; M. Ricard
Tetrahedron Letters, **25**, p1059, (1984)
157. S. Sebti ; A. Saber ; A. Rihhil
Tetrahedron Letters, **35**, p9399, (1994)
158. S. Sebti ; A. Saber ; A. Rihhil ; M. Laghrissi ; S. Boulaajaj
Tetrahedron Letters, **37**, p3999, (1996)
159. A.H. Ford-Moore ; J. Perry
Organic Synthesis, Collective volume 4, p325
160. S. Racha ; Z. Li ; H. El-Subbagh ; E. Abushanab
Tetrahedron Letters, **33**, p5491, (1992)
161. E.K. Fields
J. Am. Chem. Soc., **74**, p1528, (1952)
162. M. Chini ; P. Crotti ; F. Macchia
Tetrahedron Letters, **31**, p4661, (1990)
163. J. Zon
Synthesis, p324, (1981)
164. K.D. Berlin ; R.T. Claunch ; E.T. Gaudy
J. Org. Chem., **33**, p3090, (1968)
165. A.N. Pudovik ; I.V. Konovalova
Dokl. Akad. Nauk SSSR, **143**, p875, (1962) ; Chem. Abstr., **57**, p3480 (1962)
166. J.A. Cade
J. Chem. Soc., p2266, (1959)

167. Nylén, Dissertation, Uppsala, 1930, voir référence 38
168. T. Czekanski ; H. Gross ; B. Costisella
Journal f. prakt. Chemie. Band 324, p537, (1982)
169. R. Gobel ; F. Richter ; H. Weichmann
Phosphorus, Sulfur and Silicon, 73, p67, (1992)
170. G. Sturtz
Bull. Soc. Chim. Fr., p2333, (1964)
171. A.N. Pudovik ; E.M. Faizullin
Zh. Obsh. Khim., 34, p882, (1964)
172. A.N. Pudovik ; E.M. Faizullin ; G.I. Zhuravlev
Zh. Obsh. Khim., 36, p1454, (1966) ; translated p1461
173. W. Zhu ; E.D. Weil
J. Appl. Polym. Sci., 67, p1405, (1998)
174. C.P.R. Nair
Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg (1988)
175. C.P. Reghunadhan ; G. Clouet ; J. Brossas
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26, p1791, (1988)
176. C.P.R. Nair ; G. Clouet
Europ. Polym. J., 25, p251, (1989)
177. "La polymérisation : principes et applications"
G. Odian, Polytechnica, (1994)
178. F.R. Mayo
J. Am. Chem. Soc., 73, p1691, (1951)
179. Polymer Handbook, 3rd ed, John Wiley & Sons, New-York, (1989)
180. F.R. Mayo ; F.M. Lewis
J. Am. Chem. Soc., 66, p1594, (1944)
181. T. Kelen ; F. Tüdös
J. Macromol. Sci., Chem, A9, p1, (1975)
182. M. Fineman et S.D. Ross
J. Polym. Sci., 5, p259, (1950)
183. F. Tüdös ; T. Kelen ; T. Földes-Bereznich ; B. Turcsanyi
J. Macromol. Sci., Chem, A10, p1513, (1976)
184. Peirrefitte ; Kalaa Djerda
Société générale d'engrais et produits chimiques, Fr. 1, 245, 687, Feb. 1, (1961)

- 185.C.P. Fenimore ; F.J. Martin
Modern Plastics, **44**, p141, (1966)
- 186.A. Chiotis
Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg I, 1981
- 187.G.L. Nelson ; J.L. Webb
J. Fire & Flammability, **4**, p210, (1973)
- 188.D.W. van Krevelen
J. Appl. Polym. Sci., **31**, p269, (1977)
- 189.D.W. van Krevelen
Polymer, **16**, p615, (1975)
- 190.T.M. Aminabhavi ; P.E. Cassidy
Polym.-Plast. Technol. Eng., **28**, p717, (1989)
- 191.4ème congrès sur l'ignifugation des polymères, Freiburg, 1993
Macromolecular Retardant Polymers, **74**, (1993)
- 192.5ème congrès sur l'ignifugation des polymères, Salford, 1996
Polym. Degrad. Stab., **54**, n°2-3, (1996)
- 193.Techniques de l'ingénieur, A 3170
- 194.Techniques de l'ingénieur, AM 3170
- 195.Les analyses GPC et thermogravimétriques ont été réalisées au L.C.I. de l'I.U.T de Saint-Avoid – Université de Metz
- 196.W.R. Griffiths ; J.C. Tebby
Phosphorus and sulfur, **5**, p101, 1978
- 197.P. Leonard, Thèse CNAM, Metz, (1997)
- 198.T.D. Gracik ; G.L. Long
Thermochimica Acta, **212**, p163, (1992)
- 199.T.D. Gracik ; G.L. Long ; U.A.K. Sorathia
Thermochimica Acta, **212**, p209, (1992)
- 200.A. Ghafoor ; R.H. Still
J. Appl. Polym. Sci., **21**, p2905, (1977)

Résumé :

Le sujet de cette étude est d'examiner le comportement thermique et la résistance au feu de polymères méthacryliques phosphorés en tenant compte de la nature, de la position et de la composition des groupes fonctionnels. Ce mémoire se constitue de trois parties.

Le premier chapitre est consacré à des rappels bibliographiques sur la dégradation et l'ignifugation du PMMA et de PMMA additivé.

Dans une seconde partie, nous présentons la synthèse de quelques 60 monomères méthacryliques phosphorés de type phosphates et phosphonates de diéthyle. Nous avons modifié la longueur de la chaîne entre les fonctions phosphorées et méthacryliques, ainsi que les substituants se situant à proximité de l'atome de phosphore, ceci pour voir quel en pouvait être l'influence sur les propriétés ignifugeantes des polymères.

Dans une dernière partie, nous avons synthétisé des homopolymères et des copolymères avec du méthacrylate de méthyle. Les indices de dispersité ont montré que les polymères étaient comparables entre eux au niveau de leur longueur de chaînes et la détermination des rapports de réactivité, dans le cas des copolymères, a permis de constater la quasi-idéalité de ceux-ci. Le comportement thermique des polymères a été établi par mesures thermogravimétriques et infrarouges et le pouvoir ignifugeant a été déterminé par la méthode d'indice d'oxygène. Ces données ont permis de mesurer l'influence du phosphore dans le cadre de l'ignifugation, de mettre en évidence une synergie phosphore-brome et d'apprécier le caractère ignifugeant de l'ensemble des polymères obtenus.

Abstract :

The aim of the present study is to examine the thermal and flame resistant behaviour of a variety of phosphorous functionalized methacrylics polymers as a function of the nature, position and composition of the functional groups. This report is in three parts.

The first step is about bibliographics references concerning combustion and fire proffing performance of PMMA and additived PMMA.

In a second part, we synthesised around 60 phosphorous methcrylates monomers which are diethyl phosphates and phosphonates. We modified the chains lenght between phosphorous atom and methacrylate structure, as well as substituants near phosphorus atom, to observe this influences in fire proof characteristics of this polymers.

In a last part, we synthesised some homopolymers and copolymers with methyl methacrylate. To compare homo and copolymers about their fireproof resistant behaviour, constant molecular weight were obtained for each polymers. An examination of the reactivity ratio reveals that phosphonates monomers undergo a completely random copolymerisation with MMA, which forms an quasi-ideal comonomer pair with the r_1 and r_2 values approaching unity.

The thermal behaviour of polymers was established by thermogravimetric analysis (TGA) and infrared (FTIR) measurements and flammability properties were determinated by oxygen index method (IO). All this bring elements which enable us to study the influence of phosphorous compounds, the synergestic phosphorus-bromine effect and to understand ignifugation processes.