

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RMN DU MECANISME DE L'ACTION DU 2-ETHYLHEXANOL SUR LE PENTOXYDE DE PHOSPHORE

A. Elias^a; A. Azzouz^a; L. Rodehüser^b

^a Laboratoire de Synthèse Organique/LSO/CDM, 2, Alger, Algerie ^b Laboratoire de Etude des Systemes Organiques et Colloïdaux (LESOC), Unité Associee au CNRS n° 406, Université NANCY 1, Faculté des Sciences, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

To cite this Article Elias, A. , Azzouz, A. and Rodehüser, L.(1993) 'ETUDE PAR SPECTROMETRIE RMN DU MECANISME DE L'ACTION DU 2-ETHYLHEXANOL SUR LE PENTOXYDE DE PHOSPHORE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 85: 1, 91 – 99

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308038186

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308038186>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ETUDE PAR SPECTROMETRIE RMN DU MECANISME DE L'ACTION DU 2-ETHYLHEXANOL SUR LE PENTOXYDE DE PHOSPHORE

A. ELIAS et A. AZZOUZ

*Laboratoire de Synthèse Organique/LSO/CDM, 2, Bd Frantz Fanon,
AL-16000 Alger, Algerie*

et

L. RODEHÜSER

*Laboratoire de'Etude des Systèmes Organiques et Colloïdaux (LESOC),
Unité Associée au CNRS n° 406, Université NANCY I, Faculté des Sciences,
BP 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France*

(Received February 23, 1993; in final form November 8, 1993)

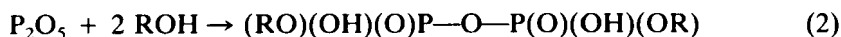
The reaction of phosphorus pentoxide with 2-ethylhexanol has been studied in the absence of solvent. The analysis of raw and purified reaction products has been carried out using ^{31}P NMR. This study allowed us to describe the different reaction steps and the evolution of the reagents, intermediates, and reaction products with time. The examination of the time and temperature dependence has shown the importance of kinetic effects and has given insight into the mechanism of the action of the alcohol on the P—O bonds of the phosphoric anhydride. The results suggest that only the progressive cleaving of these bonds leads to the products obtained under these conditions.

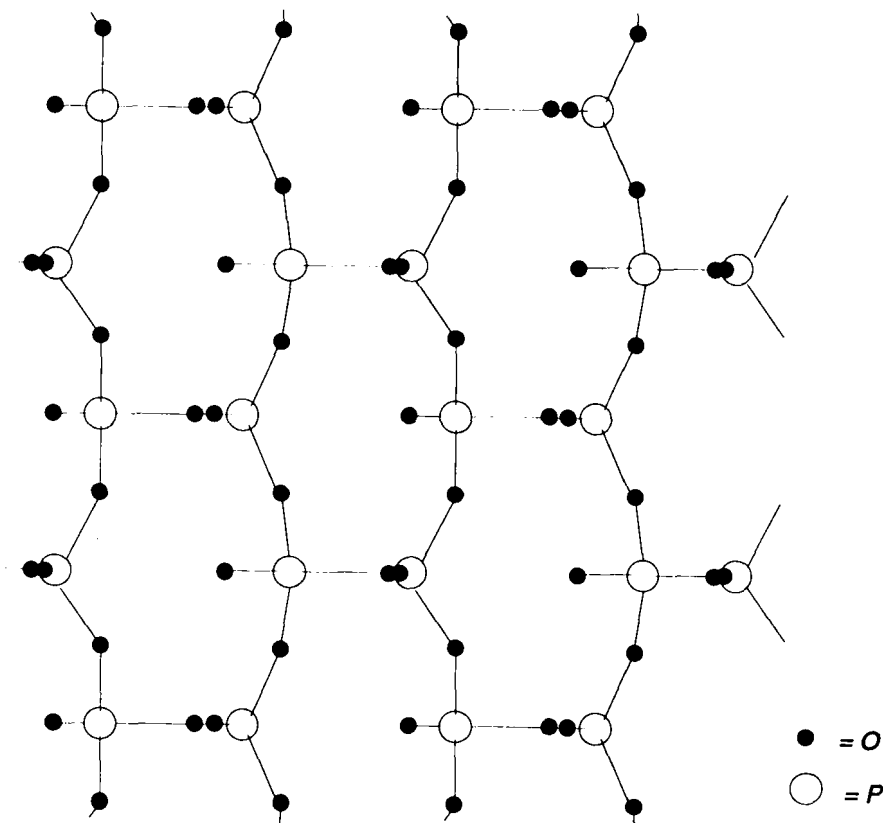
La réaction du 2-éthylhexanol avec le pentoxyde de phosphore a été étudiée en l'absence de solvant. L'analyse des produits de la réaction bruts et purifiés a été effectuée par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du phosphore-31. Cette étude a permis de décrire les différentes étapes de cette réaction et l'évolution dans le temps de la distribution des réactifs, produits et intermédiaires mis en jeu. L'étude de l'influence du temps et de la température a fait ressortir des aspects cinétiques importants qui ont permis d'élucider en partie le mécanisme de l'action de l'alcool sur les liaisons P—O de l'anhydride phosphorique. Les résultats obtenus indiquent que seule la rupture progressive de ces liaisons est impliquée dans ce type de réactions.

Key words: Di(2-ethylhexyl)phosphate; phosphorus pentoxide; 2-ethylhexanol; synthesis; mechanism; NMR.

INTRODUCTION

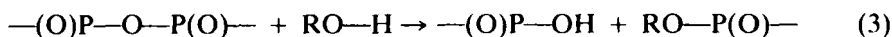
Diverses études dans la littérature^{1,2} relatives aux réactions entre des alcools et le pentoxyde de phosphore mentionnent la formation d'un mélange d'esters et de pyroesters phosphoriques, notamment le monoalkylphosphate $(\text{RO})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, le dialkyl phosphate $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ et l'ester de l'acide dialkyl pyrophosphorique $[(\text{RO})\text{P}(\text{O})(\text{OH})]_2\text{O}$. Les formulations suivantes:



SCHEMA I Structure du P_2O_5 solide (forme O').³

sont généralement proposées pour décrire ces réactions. Cependant, ces formulations n'expliquent pas la formation de l'acide orthophosphorique, du trialkylphosphate $(RO)_3P=O$ et de polyphosphates, souvent en faibles quantités parmi les produits précités de cette réaction. En effet, le pentoxyde de phosphore solide n'est pas constitué de simples molécules P_2O_5 mais existe sous forme polymérique ayant plusieurs modifications cristallines et amorphes. Dans ces dernières, chaque atome de phosphore se trouve lié à quatre atomes d'oxygène disposés sous forme de tétraèdres conformément au schéma suivant.³

L'alcool agit comme nucléophile sur le pentoxyde polymérique. Cette action consiste à rompre progressivement les liaisons anhydride $P-O-P$ de la structure précédente suivant le mécanisme réactionnel décrit ci-dessous.



Ce processus peut se poursuivre jusqu'à la rupture de toutes les liaisons anhydride en engendrant principalement du monoalkylphosphate et du dialkylphosphate. De faibles quantités d'acide orthophosphorique et des traces de trialkylphosphates sont souvent formées. Leurs proportions sont influencées, entre autres, par la nature du radical R, par effet stérique.¹ Les étapes de ce type de processus sont assez peu

décrites dans la littérature de spécialité et l'action du 2-éthylhexanol sur les liaisons P—O du P_2O_5 en est un exemple typique.⁴⁻⁶ Les étapes d'une telle réaction et la distribution des produits formés font l'objet de la présente étude.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les premières prises d'échantillons sont effectuées après la disparition totale de la phase solide (P_2O_5) dans l'alcool. Les spectres RMN du phosphore-31 permettent, par comparaison avec des produits authentiques, d'identifier et de doser les différents constituants organophosphorés de ces mélanges réactionnels.⁷⁻⁹

L'observation de ces spectres révèle la formation des composés suivants: l'acide orthophosphorique (2–2,5 ppm), l'acide mono(2-éthylhexyl)phosphorique (M2EHPA; 0,9–1,7 ppm), l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA; –0,5 à 0,5 ppm) et le tri(2-éthylhexyl)phosphate (T2EHPA; –1 à –2 ppm). De nombreux pics apparaissent dans la région de –11 à –15 ppm; ils correspondent aux atomes de phosphore des constituants biphosphorylés, notamment les pyroesters et les acides pyrophosphoriques et probablement aussi aux atomes de phosphore terminaux d'un ester triphosphorique. Le pic le plus important dans cette région, à environ –13 ppm, correspond très probablement à l'acide symétrique di(2-éthylhexyl)-pyrophosphorique (D2EHPPA). Quant au triplet situé à –27 ppm, il a été attribué à l'atome central des esters acides triphosphoriques symétriques $(RO)(OH)P(O)—O—P(OR')(O)—O—P(O)(OH)(OR)$ [$R = C_8H_{17}$; $R' = C_8H_{17}$ ou H], couplé aux deux noyaux ^{31}P latéraux. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage $^2J_{P-P}$ de ces produits sont comparables à des valeurs reportées dans la littérature pour des composés analogues.^{10,11}

Evolution de la Distribution des Produits de la Réaction

L'action du 2-éthylhexanol sur le P_2O_5 a été suivie au cours du temps à différentes températures entre 21 et 95°C. Un exemple typique de l'évolution de la distribution des produits de la réaction est illustré dans la Figure 1.

Dans la Figure 1, les quantités des constituants sont exprimées par le rapport R du nombre de moles du constituant formé en question sur le nombre de moles de P_2O_5 initial. Les résultats obtenus montrent que le 2-éthylhexanol réagit dans une première étape rapide (quelques minutes) avec le P_2O_5 solide. Cette étape s'accompagne généralement d'un dégagement important de chaleur qui provient de la formation de liaisons P—OR. Dès la disparition totale du P_2O_5 solide qui marque la fin de cette étape, il se forme déjà des substances triphosphorylées, biphosphorylées et même monophosphorylées comme le montre le Tableau I.

Dans l'étape suivante, l'ester triphosphorique et les substances biphosphorylées continuent à réagir progressivement avec l'alcool selon le même schéma réactionnel que celui de l'Équation 3. Ces réactions sont relativement lentes, comparées à la durée de la première étape. Leurs produits finals sont aussi des substances monophosphorylées, mentionnées précédemment. Durant cette étape, la quantité d'es-

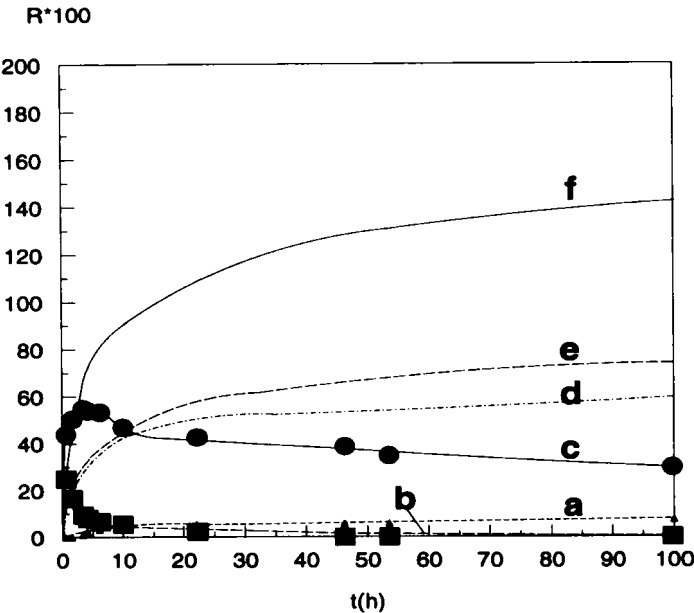


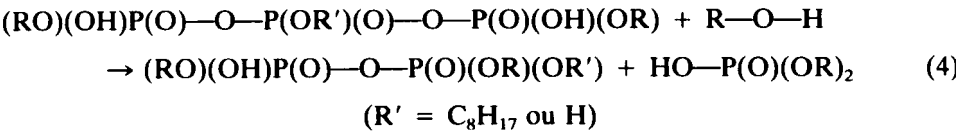
FIGURE 1 Distribution en fonction du temps de réaction, des constituants dans le mélange réactionnel lors d'une synthèse à 21°C. a—H₃PO₄, b—ester triphosphorique, c—produits biphosphorylés, d—D2EHPA, e—M2EHPA, f—somme des produits monophosphorylés.

TABLEAU I
Composition des mélanges réactionnels après la dissolution du P₂O₅ solide

		R * 100 (%)				
T (°C)	t (min)	Ester triphosphorique	Produits biphosphorylés	D2EHPA	M2EHPA	H ₃ PO ₄
21	37	25,0	43,8	21,9	15,6	0,0
35	25	19,4	49,9	19,4	22,6	0,0
78	15	5,3	41,2	39,9	58,5	3,2
95	10	0,0	11,2	48,6	117,8	11,2

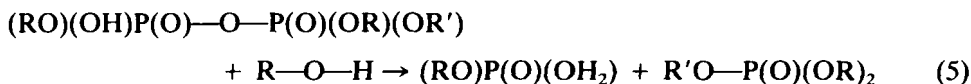
T : température du mélange réactionnel fixée au cours de la synthèse
t : instant où la première analyse a été effectuée
R : rapport molaire (constituant/P₂O₅ utilisé)

ter triphosphorique diminue continuellement au cours du temps, probablement suivant la réaction ci-dessous:

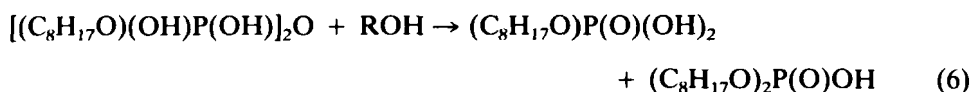


Dans ce schéma, les atomes d'oxygène sont liés soit au groupement alkyle C₈H₁₇ soit à l'atome d'hydrogène. Les substances biphosphorylées formées au cours de

la première étape ou par la Réaction (4) réagissent, elles aussi, avec l'alcool pour former des substances monophosphorylées diverses suivant la réaction:



Comme exemple de ce type de réaction, on cite celle du D2EHPPA avec l'alcool pour former du M2EHPPA et du D2EHPPA suivant la réaction ci-dessous:



La Formulation (4) semble être bien justifiée par les résultats des expériences effectuées. En effet, pendant les trois premières heures de la réaction, on observe une diminution brusque et importante de la quantité d'ester triphosphorique, accompagnée d'une augmentation sensible en quantité de produits biphosphorylés. Ce résultat implique aussi que les quantités de composés biphosphorylés formées par la Réaction (4) sont supérieures à celles consommées par la Réaction (5) pendant la même période comme le montre le Tableau II et la Figure 1.

Il faut préciser que ν_4 et ν_5 sont respectivement les vitesses moyennes de consommation de l'ester triphosphorique (Réaction (4)) et des substances biphosphorylées (Réaction (5)). Après une durée approximative de 3 heures de réaction, la quantité d'ester triphosphorique a diminué jusqu'à devenir négligeable. Il s'ensuit qu'il se forme beaucoup moins de substances biphosphorylées par la Réaction (4) qu'il ne s'en consomme par la Réaction (5). Ceci se traduit par une diminution continue jusqu'à épuisement total de ces substances.

Il a été constaté, par ailleurs, que l'ester triphosphorique réagit avec l'alcool d'une manière relativement rapide comparé aux substances biphosphorylées. Les liaisons anhydrides semblent être moins réactives à l'attaque d'alcool dans ce dernier cas. En effet la rupture d'une liaison anhydride dans l'ester triphosphorique implique la substitution d'un groupe phosphate (PO₄) par un groupe alkoxy ou

TABLEAU II
Evolution dans le temps de la composition du mélange réactionnel et des vitesses moyennes (ν_i) des réactions (4) et (5) pour la synthèse à 21°C

	R • 100 (%) ^{a)}			
t (h)	0,62	3,42	10,0	22,18
Ester triphosphorique	25,0	9,5	5,5	2,1
Produits biphosphorylés	43,8	54,9	46,8	42,5
Produits monophosphorylés	37,5	61,7	89,9	108,8
$\nu_4 \cdot 10^4$ (mol.h ⁻¹) ^{b)}	16,6	1,8	0,8	
$\nu_5 \cdot 10^4$ (mol.h ⁻¹)	4,6	5,5	3,8	

a) Valeur calculée p.r. au nombre de moles de P₂O₅ de départ (0,03)

b) Les vitesses moyennes ($\nu_i=0,03(DR_i/Dt_i)$) sont évaluées entre les moments de prélèvements successifs

hydroxyle. Ces derniers sont moins électroattracteurs que le groupe partant. La liaison anhydride restante de la substance biphosphorylée formée se trouve alors plus protégée de l'attaque nucléophile de l'alcool.

Les produits finals de la réaction de l'alcool avec le P_2O_5 puis avec les substances intermédiaires bi—et triphosphorylées (Réactions (4) et (5)) sont des substances monophosphorylées, notamment le M2EHPA, le D2EHPA, le H_3PO_4 et le T2EHPA. Les principaux produits formés sont le M2EHPA et le D2EHPA. Les quantités d'acide *ortho*-phosphorique formées sont généralement faibles. Le T2EHPA, quant à lui, n'est présent que sous forme de traces dans certains produits bruts synthétisés (Tableau III). Le mécanisme réactionnel présenté dans l'Équation (3) montre que la rupture d'une liaison anhydride engendre la fixation d'un groupe alkoxy sur l'un des atomes de phosphore impliqués et d'un groupe hydroxyle sur l'autre. Chaque atome de phosphore dans la structure du pentoxyde est lié par trois liaisons anhydride à d'autres atomes de phosphore. Les premiers groupes alkoxy et hydroxyle fixés initialement semblent orienter les ruptures ultérieures des liaisons anhydride restantes. Cette orientation ne favorise pas la fixation de plus d'un ou deux groupes alkoxy sur un même atome de phosphore. Les raisons sont probablement stériques mais aussi électroniques. En effet, le groupement alkoxy est relativement moins électroattracteur que les autres groupes pouvant être fixés sur l'atome de phosphore, notamment OH et PO_4 . L'alcool attaquera préférentiellement la liaison anhydride au niveau du phosphore le moins alcoxylé. Il existe cependant de faibles probabilités de fixation de trois groupements alkoxy ou hydroxyle sur un même atome de phosphore, d'où la formation du H_3PO_4 et du T2EHPA. Par ailleurs, la rupture des liaisons anhydrides sous l'action de l'alcool semble être la seule réaction qui a lieu dans les conditions de synthèse mentionnées. En effet, la composition du mélange brut ne varie plus une fois que les substances tri- et biphosphorylées ont totalement réagi comme le montre la Figure 2.

TABLEAU III
Composition des mélanges réactionnels après 22 h de réaction en fonction de la température de synthèse

T (°C)	R • 100 (%)			
	21	35	78	95
Ester triphosphorique	2,1	0,0	0,0	0,0
Produits biphosphorylés	42,5	38,5	0,1	0,0
D2EHPA	47,7	52,9	77,2	56,9
M2EHPA	56,9	64,9	111,8	126,3
H_3PO_4	4,2	5,1	9,5	16,7
T2EHPA	0,0	0,0	0,7	0,0

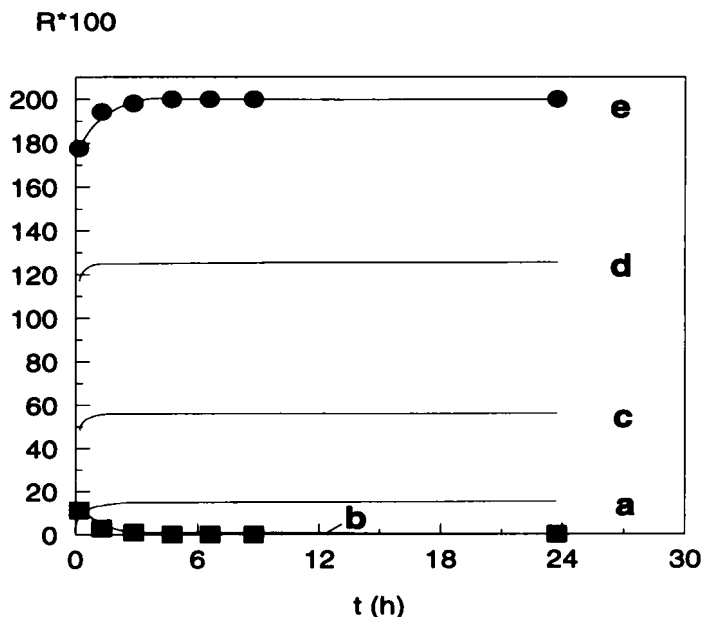


FIGURE 2 Distribution en fonction du temps de réaction, des constituants dans le mélange réactionnel lors d'une synthèse à 95°C. a— H_3PO_4 , b—produits biphosphorylés, c—D2EHPA, d—M2EHPA, e—somme des produits monophosphorylés.

Influence de la Température

Les distributions dans le temps des substances tri-, bi- et monophosphorylées formées au cours des différentes réactions, effectuées à différentes températures, sont illustrées dans la Figure 3.

Ces résultats montrent essentiellement que les étapes de cette réaction, décrite précédemment, sont similaires dans toutes les expériences effectuées. Cependant, la rapidité de la réaction, de même que les proportions des différents produits formés, sont sensiblement influencées par la température du mélange réactionnel. La dissolution du P_2O_5 solide de même que les réactions (4) et (5) deviennent de plus en plus rapides avec l'élévation de la température. Ainsi, à 95°C le P_2O_5 solide se dissout-il rapidement au contact de l'alcool et 90% des substances monophosphorylées obtenues sont formées en moins de 10 minutes de réaction. Pendant cette période, la quasi-totalité des liaisons anhydrides sont rompues. Seule une faible quantité de produits biphosphorylés n'a pas encore réagi. Aux plus basses températures, les quantités de substances biphosphorylées et d'esters triphosphoriques formés après la dissolution du P_2O_5 solide sont plus importantes que celles des substances monophosphorylées (Tableau I).

L'élévation de la température accélère aussi les Réactions (4) et (5), comme illustré sur la Figure 3. A titre de comparaison, les substances biphosphorylées non converties sont encore détectées au bout de 4 jours de réaction dans l'expérience réalisée à 21°C mais ont totalement réagi au bout de 3 heures à 95°C. Dans ce dernier cas le mélange réactionnel ne contient que les produits finals de la réaction (les substances monophosphorylées). Par ailleurs, les quantités d'ester triphospho-

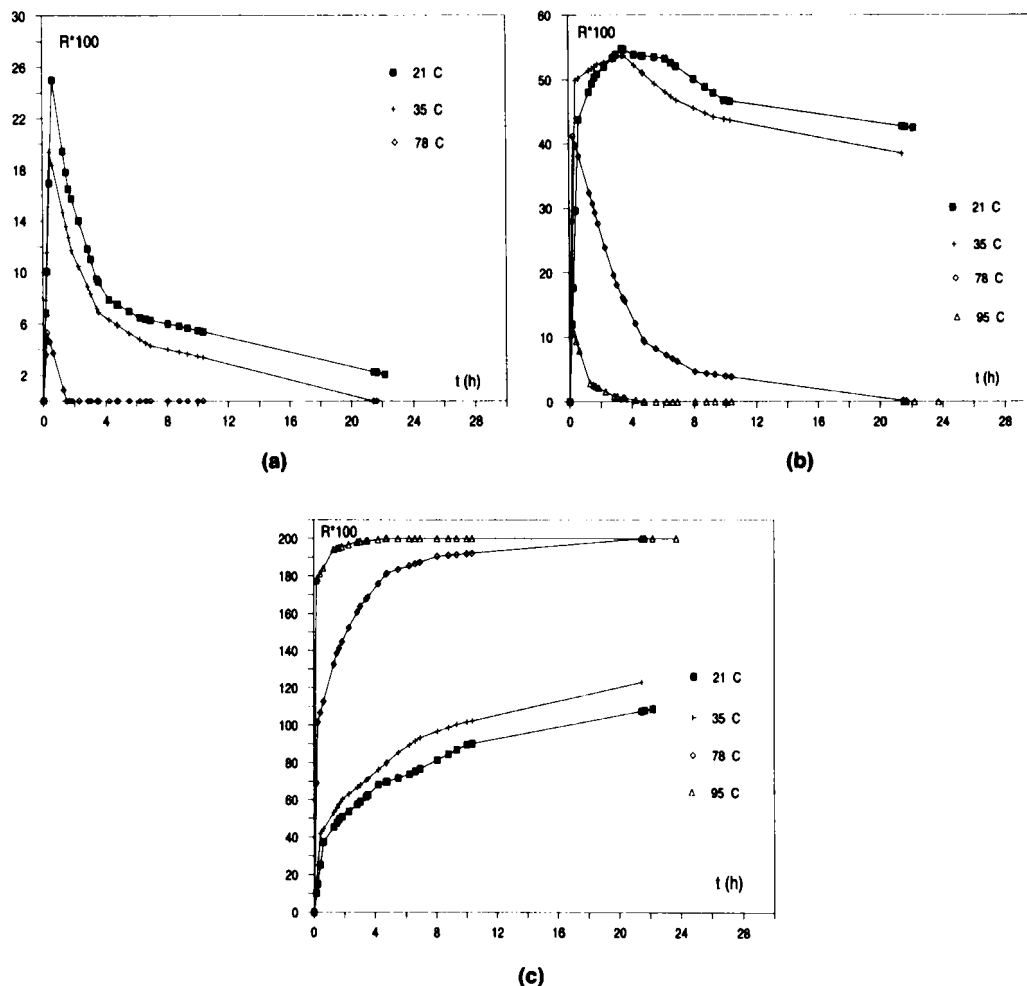


FIGURE 3 Distribution en fonction du temps, des constituants des mélanges réactionnels à différentes températures. a—ester triphosphorique, b—produits biphosphorylés, c—produits monophosphorylés.

rique formées après la dissolution du P_2O_5 sont très faibles aux températures élevées. Elles continuent à réagir rapidement avec l'alcool suivant la Réaction (4). Les quantités de substances biphosphorylées formées par cette réaction sont dans ce cas très faibles et à la limite de la détection, contrairement à ce que l'on observe aux faibles températures. A 21 et 35°C, les composés biphosphorylés n'ont réagi complètement qu'après 140 et 98 heures respectivement, se transformant en produits monophosphorylés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareillage. Un spectromètre BRUKER WP 80 multinucléaire a été utilisé pour l'identification et le dosage des produits bruts et purifiés de la réaction. Cet instrument, fonctionnant en mode transformée de Fourier, est équipé d'un découpleur proton "large bande" et d'une unité de variation de la température.

Produits. Les substances suivantes ont été utilisées comme réactifs dans la réaction étudiée ou comme étalon en analyse RMN: 2-éthylhexanol (Merck, 99%), pentoxyde de phosphore (Janssen chimica, 98%), di(2-éthylhexyl)phosphate (D2EHPA) (Merck, 98%), D2EHPA technique (Fluka), tri(2-éthylhexyl)phosphate (T2EHPA) (Fluka, 98%), H_3PO_4 (Prolabo, 85%), H_3PO_4 (Merck, 98%). Le $CDCl_3$ et le D_2O proviennent du service des molécules marquées du C.E.A.

Procédure. Les réactions du 2-éthylhexanol sur l'anhydride phosphorique ont été effectuées en l'absence de solvant dans un réacteur en discontinu, à pression atmosphérique et à différentes températures. L'anhydride phosphorique solide (0,03 mole) est lentement additionné en petites quantités à l'alcool sous forte agitation et à l'abri de l'humidité. Pour toutes les réactions, le rapport molaire alcool/ P_2O_5 a été fixé à 4. Les différentes réactions sont réalisées à des températures de 21, 35, 78 et 95°C. Des échantillons d'environ 0.1 ml de mélange réactionnel sont prélevés périodiquement dans le temps et analysés par RMN du phosphore-31 avec découplage large bande du proton. Ces échantillons sont dilués dans du $CDCl_3$. L'acide orthophosphorique 85% dilué dans le D_2O était la référence externe utilisée selon la technique dite "par substitution de tube."

CONCLUSIONS

Les résultats de cette étude montrent que l'action du 2-éthylhexanol en tant que nucléophile sur le pentoxyde de phosphore consiste à rompre progressivement, au cours du temps, les liaisons anhydrides de la structure polymérique du pentoxyde. Ces ruptures engendrent dès la dissolution du P_2O_5 solide de l'ester triphosphorique, des substances biphosphorylées, et même des produits monophosphorylés. Par le même mécanisme l'alcool continue à réagir dans une étape lente avec les substances biphosphorylées et l'ester triphosphorique pour former des substances monophosphorylées, notamment le M2EHPA, le D2EHPA, le H_3PO_4 et le T2EHPA. Cette réaction est complète au bout de quelques heures à des températures élevées. La température est un facteur d'activation important pour cette réaction qui s'avère être très lente aux faibles températures. L'action de l'alcool sur les liaisons anhydrides est généralement lente ce qui a rendu possible le suivi de cette réaction par RMN.

ACKNOWLEDGEMENTS

L'un des auteurs (A.E.) remercie la Commission des Communautés Européennes pour l'attribution d'une bourse de stage.

REFERENCES ET NOTES

1. G. M. Kosolapoff et L. Maier, ed., *Organic Phosphorus Compounds* (Wiley Interscience, New York, 1973), Vol. 6, p. 222.
2. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds* (Interscience Publishers, Inc., New York, 1961), Vol. II, pp. 1226-29.
3. J. R. Van Wazer, *Phosphorus and Its Compounds* (Interscience Publishers, Inc., New York, 1958), Vol. I, pp. 267-272.
4. J. Perka, S. Ropuszynsky et E. Mularczyk, *Przem. Chem.*, **57**, 64 (1978); (CA 89:15882a, 1978).
5. Brevet français N° 1.419.166 du 18 octobre 1965 (Brit. Pat. n° 1.027.425) (CA 65:5368a, 1966).
6. Brevet français N° 2.530.249 du 13 juillet 1983 (Ger. Pat. n° 3.325.337) (CA 100:156819t, 1983).
7. A. V. Ignatenko, I. V. Pastukhova, K. A. Petrov, V. S. Smelov, V. A. Chazov et V. S. Shmidt, *Zh. Anal. Khim.*, **37**, 744-47 (1988) (CA 97:84402w, 1982).
8. M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark et J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry* (Interscience Publishers, New York, 1967), Vol. 5: ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance.
9. J. W. Emsley, J. Feeney et L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Pergamon Press, Oxford, 1966), Vol. 2.
10. M. M. Crutchfield, C. F. Callis, R. R. Irani et G. C. Roth, *Inorg. Chem.*, **1**, 813 (1962).
11. D. G. Gorenstein, ed., *Phosphorus-31 NMR*, Academic Press, London, 1984, p. 574.