

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>

DIFFERENCIATION PAR L'ANION DE LA REACTION DE DEUX SELS AYANT UN CATION COMMUN: ACTION DE L'HEXAMETHYLDISILAZANE SUR LE CHLORURE ET L'HEXACHLOROPHOSPHATE D'HEXACHLORODIPHOSHAZONIUM

Par Yahia Hammoutou^a; Joseph Heubel^a; Roger De Jaeger^{ab}

^a Université des Sciences et Technologies de LILLE Flandres—Artois, Villeneuve d'Ascq, Cedex, France

^b Laboratoire de Spectrochimie Infra Rouge et Raman (UPR 2631 L CNRS),

To cite this Article Hammoutou, Par Yahia , Heubel, Joseph and De Jaeger, Roger(1993) 'DIFFERENCIATION PAR L'ANION DE LA REACTION DE DEUX SELS AYANT UN CATION COMMUN: ACTION DE L'HEXAMETHYLDISILAZANE SUR LE CHLORURE ET L'HEXACHLOROPHOSPHATE D'HEXACHLORODIPHOSHAZONIUM', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 79: 1, 97 — 106

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034402

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034402>

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.

DIFFERENCIATION PAR L'ANION DE LA REACTION DE DEUX SELS AYANT UN CATION COMMUN: ACTION DE L'HEXAMETHYLDISILAZANE SUR LE CHLORURE ET L'HEXACHLOROPHOSPHATE D'HEXACHLORODIPHOSPHAZONIUM

PAR YAHIA HAMMOUTOU, JOSEPH HEUBEL et
 ROGER DE JAEGER†

Université des Sciences et Technologies de LILLE Flandres—Artois 59655,
 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

(Received December 8, 1992; in final form January 26, 1993)

A ^{31}P NMR investigation has been made of the action of $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{PCl}_6, \text{Cl}$) and PCl_5 on hexamethyldisilazane (HMDS) in *n*-heptane and benzene at the reflux temperature and at -8°C . The reactions yield cyclic oligomers and linear polymer $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n)$ in various amounts. With $\text{X} = \text{PCl}_6$ or with PCl_5 ionic oligomers of general formula $(\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3)^+ \text{X}^-$ are also formed. With $\text{X} = \text{Cl}$ only the linear polymer $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n)$ and pair cyclic oligomers are present in the reaction products. A mechanism is proposed.

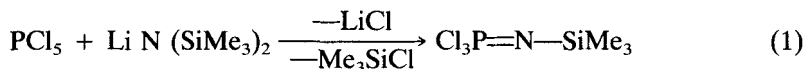
L'étude de la réaction de $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{PCl}_6$ et Cl) et de PCl_5 avec l'hexaméthyl-disilazane (HMDS) a été réalisée dans le *n*-heptane et le benzène à reflux et à -8°C . La réaction produit des oligomères cycliques et le polymère linéaire en quantités variables. Avec $\text{X} = \text{PCl}_6$ ou avec PCl_5 on forme aussi des oligomères ioniques de formule générale $(\text{Cl}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3)^+ \text{X}^-$. Avec $\text{X} = \text{Cl}$, on forme uniquement des polymères linéaires et des oligomères cycliques de degré pair. Un mécanisme est proposé.

Key words: Phosphazenes; hexachlorodiphosphazonium salts; hexamethyldisilazane; NMR.

INTRODUCTION

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

Le monophosphazène silylé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ obtenu par Niecke *et al.*¹ suivant:



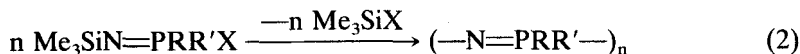
peut conduire par polycondensation avec élimination de Me_3SiCl au polydichlorophosphazène.

Les monoalkyl ou arylphosphazènes de type $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PRR}'\text{X}$ préparés par Neilson *et al.*^{2,3} sont à l'origine de toute une série de phosphazènes $[\text{---N}=\text{PRR}'\text{---}]_n$

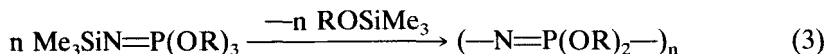
†Laboratoire de Spectrochimie Infra Rouge et Raman (UPR 2631 L CNRS).

porteurs de liaisons P—C, thermiquement plus stables que les liaisons P—O, P—S, ou P—N.

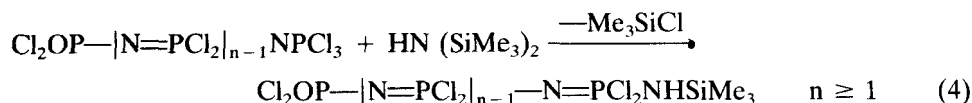
Leur synthèse peut s'écrire:



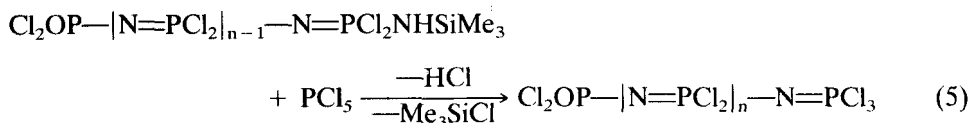
Les monoalkoxyphosphazènes silylés $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{P}(\text{OR})_3$ étudiés par Matyjaszewski *et al.*⁴ se polycondensent en présence de catalyseurs selon:



Les phosphorylphosphazènes de type: $\text{Cl}_2\text{OP}-|\text{N}=\text{PCl}_2|_{\text{n}-1}\text{N}=\text{PCl}_2-\text{NHSiMe}_3$ synthétisés par Riesel *et al.*⁵ selon:



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



Par analogie avec cette méthode Helioui⁶ avait fait réagir $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ sur $(\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3))^+ \text{PCl}_6^-$ (I) et constaté qu'il était possible d'allonger la chaîne cationique. Mais il avait observé que l'on formait aussi des oligomères cycliques et le polymère linéaire.

Nous avons repris ce travail en développant l'aspect quantitatif par l'examen de la répartition du phosphore dans les différentes phases préalablement séparées par des solvants (n-heptane, CCl_4 , CH_3NO_2 et parfois C_6H_6 et C_6H_{12}).

Nous l'avons aussi généralisé en y ajoutant les réactions de $(\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3))^+ \text{Cl}^-$ et de PCl_5 avec $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, ce qui nous a apporté des renseignements intéressants concernant les mécanismes.

Les essais ont été conduits au reflux des solvants, et à -8°C mais aussi en variant les rapports molaires des réactifs. La plupart des expériences a été réalisée dans le n-heptane, quelques unes dans le benzène.

RESULTATS

Réactions de $(\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3))^+ \text{PCl}_6^-$ (I) avec l'Hexaméthylidisilazane (HMDS) dans le n Heptane

Rapport molaire HMDS/ $\text{P}_3\text{NCl}_{12} = 1$. Pour un essai fait à reflux le spectre RMN du ^{31}P de la phase soluble dans le n-heptane [représenté sur la Figure 1a] comporte six singulets attribuables comme suit: (d'après Allcock⁷). $\delta = 20 \text{ ppm}$ (NPCl_2)₃; δ

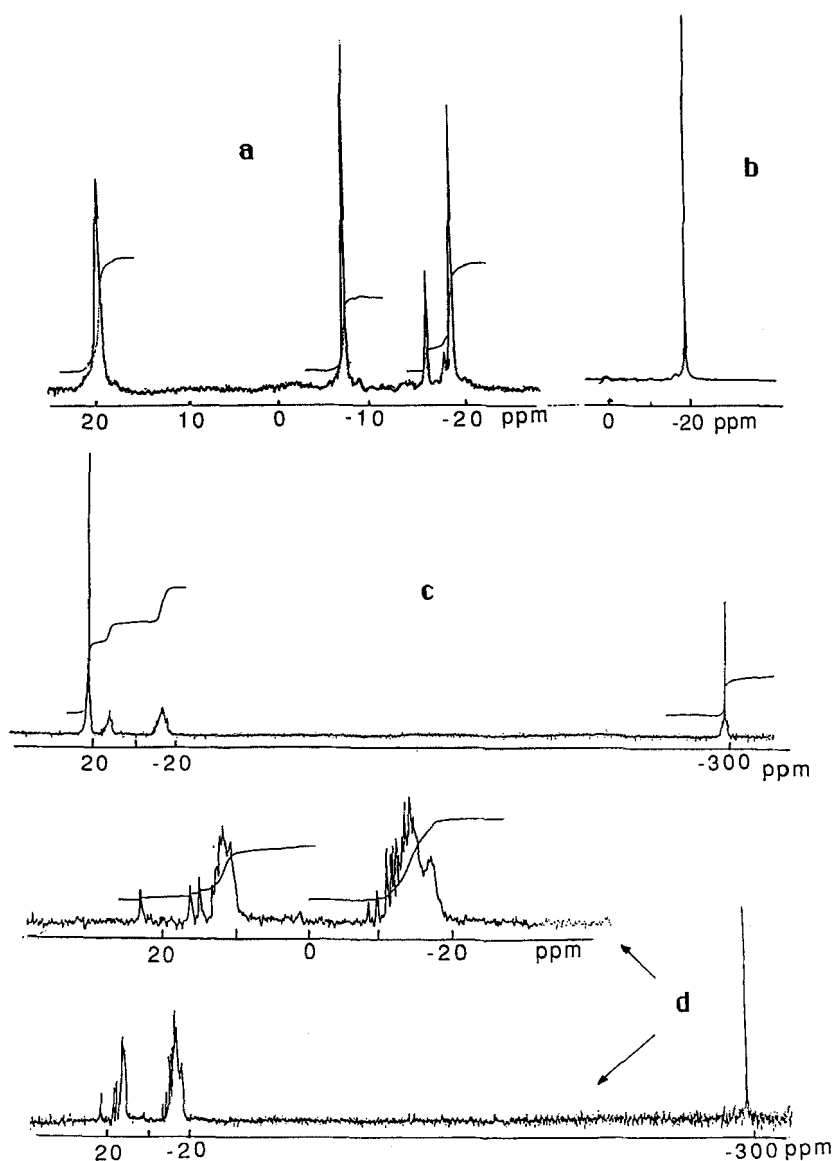


FIGURE 1 Spectres RMN du ^{31}P des produits de la réaction $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+ \text{PCl}_6^- + \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$.

-7 ppm ($\text{N}(\text{PCl}_2)_4$); $\delta = -17,8 \text{ ppm}$ ($\text{N}(\text{PCl}_2)_5$) $\delta = -15,9 \text{ ppm}$ ($\text{N}(\text{PCl}_2)_6$) et $\delta = -18,5 \text{ ppm}$ ($\text{N}(\text{PCl}_2)_{n>6}$)

L'insoluble se dissout partiellement dans CCl_4 . Le spectre RMN du ^{31}P de cette solution ne comporte qu'un singulet à $\delta = -18,8 \text{ ppm}$ (Figure 1b) caractéristique d'un polydichlorophosphazène linéaire.

Le précipité restant est séparé en deux fractions dont l'une, dissoute dans CH_3NO_2 , donne le spectre de la Figure 1c. Il comporte deux singulets majoritaires l'un à $\delta = 22,4 \text{ ppm}$ (P_2NCl_6^+) l'autre à $\delta = -298 \text{ ppm}$ (PCl_6^-) et deux massifs l'un compris entre $\delta = 16 \text{ ppm}$ et $\delta = 11 \text{ ppm}$, l'autre entre $\delta = -9 \text{ ppm}$ et $\delta = -16 \text{ ppm}$

TABLEAU I

Tableau récapitulatif des proportions des différentes espèces obtenues lors de la réaction de $(\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3))^+ \text{Cl}^-$ ou $(\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{Cl}_3))^+ \text{Cl}^-$ avec HMDS en faisant varier les paramètres: rapport molaire, température et solvant de la réaction

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

*Dans la plupart des cas on observe la formation de chlorure d'ammonium.

que les données de Lemmouchi⁸ reprenant un travail de Fluck⁹ permettent d'attribuer à $(\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3)^+$. L'autre fraction traitée par le benzène (dans lequel (I) est insoluble), ne comprend plus que les oligomères ioniques $(\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3)^+ \text{X}^-$.

Le terme pour lequel $n = 2$ étant facilement identifiable par le doublet à $\delta = 15,5$ ppm et le triplet à $\delta = -9,7$ ppm $J = 42$ Hz (Figure 1d).

L'intégration des deux massifs permet de calculer un n moyen. La répartition entre anions Cl^- et PCl_6^- est obtenue en se basant sur l'intégration du signal à $\delta = -298$ ppm. Les résultats quantitatifs (répartition du phosphore entre les espèces) sont consignés dans le Tableau I colonne a.

Dans les essais réalisés à -8°C , la proportion en oligomères cycliques et en polymère linéaire est nettement plus faible que dans l'essai à reflux; d'autre part il reste une fraction importante de (I) alors qu'on ne trouve pas d'oligomères ioniques (Tableau I colonne b).

Rapport molaire HMDS/I = 2. A la température du reflux la fraction d'oligomères cycliques est nettement plus importante qu'en A) sans que la fraction relative des oligomères individuels soit sensiblement affectée.

D'autre part, la phase insoluble dans le n-heptane se dissout entièrement dans CCl_4 ($\delta = -18,8$ ppm) ce qui implique que dans ce cas on ne forme que les oligomères cycliques et le polymère linéaire (Tableau I colonne a').

A -8°C , la fraction d'oligomères cycliques et de polymère est plus faible et il reste une quantité assez importante de (I) non transformé (Tableau I colonne b').

Si l'on porte r (nombre de moles d'oligomères cycliques $(\text{NPCl}_2)_n$ rapporté à 100 moles de (I) au départ) en fonction de n , on observe un minimum très net pour le terme $n = 5$ quelle que soit la température‡ (Figure 2).

Par ailleurs l'élévation de la température favorise globalement la formation d'oligomères cycliques.

Réactions de $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+ \text{PCl}_6^-$ (I) avec HMDS dans le Benzène à Reflux

S'il se forme encore du polymère et des oligomères ioniques pour un rapport molaire $\text{HMDS/I} = 1$ leur proportion est plus faible que dans le n-heptane au bénéfice des oligomères cycliques. Pour un rapport $\text{HMDS/I} = 2$ ce sont même les seuls produits de réaction, le trimère étant largement prépondérant (Tableau I colonne c et c') alors que l'on forme très peu de cycles avec $n > 6$.

Réactions de $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+ \text{Cl}^-$ (II) avec HMDS

Que l'on utilise un rapport $\text{HMDS/II} = 1$ ou 2, le résultat le plus frappant des essais faits à reflux est l'absence totale d'oligomères ioniques et surtout d'oligomères cycliques à nombre impair de chaînons, ce que montre, le spectre RMN du ^{31}P de la fraction soluble dans le n-heptane où le tétramère est prédominant (Figure 3), (Tableau I colonnes d et d').

‡On comparera en fait les points $n = 5$ et $n = 6$ nettement individualisés, le point $n = 8$ groupant arbitrairement les oligomères pour lesquels $n > 6$.

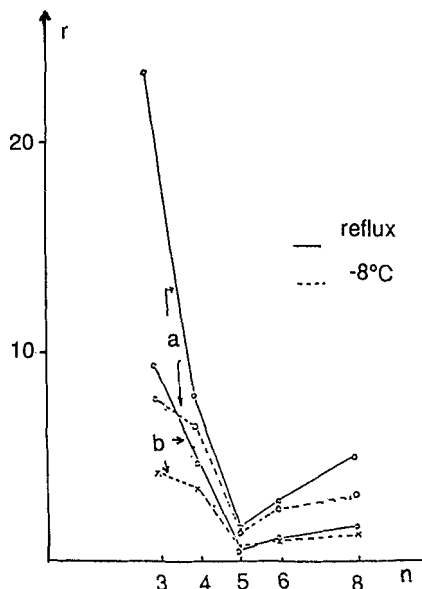


FIGURE 2 r (nombre de cycles $(\text{NPCI}_2)_n = f(n)$ pour 100 moles initiales de I: (a) $\text{HMDS/I} = 2$, (b) $\text{HMDS/I} = 1$.

A -8°C pour un rapport $\text{HMDS/II} = 1$ les résultats sont très voisins de ceux à reflux en ce qui concerne les oligomères cycliques. Mais la réaction n'est pas totale: il reste un excès de II (Tableau I colonne e).

Réaction de PCl_5 avec HMDS

La différence de comportement des sels d'hexachlorodiphosphonium est due à l'anion PCl_6^- , celui-ci étant responsable à la fois de la formation d'oligomères ioniques et d'oligomères cycliques à nombre impair de chaînons.

L'étude de la réaction de PCl_5 avec HMDS s'imposait donc. La seule référence que nous ayons trouvée sur ce sujet est la publication de Niecke *et al.*¹ mentionnée dans l'introduction et qui concerne la réaction de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ sur PCl_5 .

Nos essais ont été réalisés à deux températures (reflux et -8°C) avec un rapport molaire $\text{HMDS/PCl}_5 = 1$ dans le *n*-heptane. La réaction est fortement exothermique. Pour la modérer, on mélange les solutions des réactifs à une température plus basse que celle indiquée puis on élève celle-ci progressivement jusqu'au palier désiré 98° ou -8°C respectivement.

Dans tous les essais, on obtient à la fois des oligomères cycliques, le polymère linéaire, les oligomères ioniques et plus ou moins de NH_4Cl mais les proportions varient avec la température.

Alors qu'à 98°C (reflux) environ 60% du phosphore initial se transforme en oligomères cycliques, le trimère étant largement prépondérant (45% du phosphore) le polymère linéaire concerne environ 10% du phosphore et les oligomères ioniques les 30% restants. La proportion de NH_4Cl est faible.

A -8°C la phase soluble dans le *n* heptane donne en RMN du ^{31}P un signal unique à $\delta = -59,1$ ppm qui correspond, d'après les indications de Niecke,¹ au

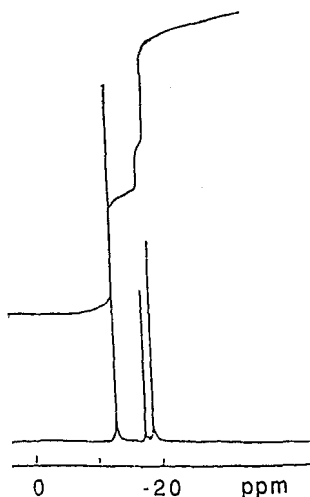


FIGURE 3 Réaction de $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+ \text{Cl}^- + \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ Spectre RMN du ^{31}P de la fraction soluble dans le n-heptane.

dérivé silylé $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ce qui est confirmé, dans le spectre du ^{13}C , par le signal à $\delta = 2,6$ ppm attribuable d'après les données de Neilson *et al.*¹⁰ au groupement $=\text{N}-\text{SiMe}_3$.

En solution $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ est assez stable même à température ambiante où il se transforme très lentement en oligomères cycliques et polymère linéaire. Il peut être éliminé, avec le solvant sous 0,1 Torr.

Mais, au dessus de 60°C la transformation totale se fait en quelques heures. Pour pouvoir faire une estimation quantitative des différents produits de réaction, il faut chauffer $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ vers 60°C afin de le transformer en oligomères et polymère non volatils et peser le résidu après élimination du n-heptane. Cette opération accomplie, les données quantitatives peuvent être obtenues comme précédemment.

Si elles ne sont pas strictement reproductibles en raison de variation de paramètres non comptabilisables (par exemple: en ce qui concerne les temps écoulés entre les prélèvements, le traitement thermique et l'enregistrement des spectres), les résultats fluctuent peu autour de l'essai moyen où l'on trouve 10% du phosphore sous forme de cycles, 30% sous forme de polymère linéaire et 60% sous forme d'oligomères ioniques. La proportion de NH_4Cl à -8°C n'est pas négligeable ce qui implique qu'une partie de HMDS réagit avec HCl et que pour un rapport HMDS/PCl_5 initialement égal à 1 il y a en réalité un excès de PCl_5 .

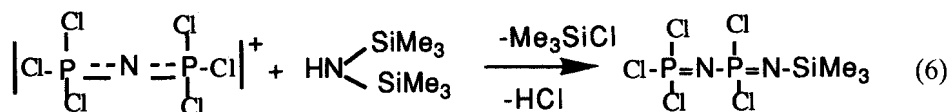
DISCUSSION

Deux faits expérimentaux primordiaux doivent servir de préalable. Ce sont:

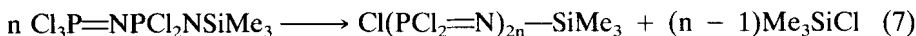
D'une part l'absence d'oligomères ioniques et d'espèces cycliques à nombre impair de chainons, quand HMDS réagit avec le chlorure d'hexachlorodiphosphazonium que se soit à froid ou à chaud et quelque soit le rapport $\text{HMDS}/\text{P}_2\text{NCl}_7$.

D'autre part la formation d'oligomères ioniques et de toute la série des oligomères cycliques lorsque c'est PCl_5 qui réagit avec HMDs le passage par l'espèce $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ étant ici nettement établi.

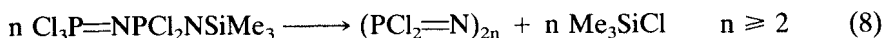
Dans le cas de $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+ \text{Cl}^-$ on peut admettre que la première étape de la réaction est:



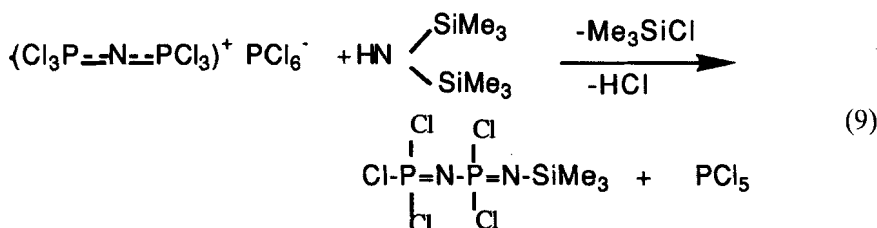
suivie à la fois de la réaction de polycondensation (7).



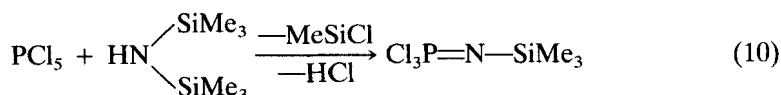
conduisant au polydichlorophosphazène et de la réaction de cyclisation (8) qui ne peut conduire qu'à des degrés de condensation pairs, comme la réaction du Phosphore rouge sur (I).¹¹



Dans le cas de l'hexachlorophosphate la première étape s'accompagne de la formation de PCl_5 selon (9).



Or



Le processus de condensation (11) de même type que (7) et (8)



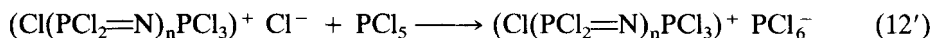
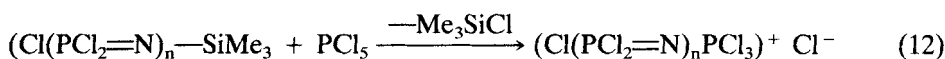
peut conduire aux mêmes espèces, mais comme on part de $\text{PCl}_3=\text{NSiMe}_3$ les degrés impairs sont possibles au même titre que les degrés pairs.

La présence d'oligomères ioniques s'explique par une réaction de PCl_5 sur $\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{SiMe}_3$ $n \geq 1$ suivant (12) et (12').

TABLEAU II

Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés à partir des réactions (6) à (13)

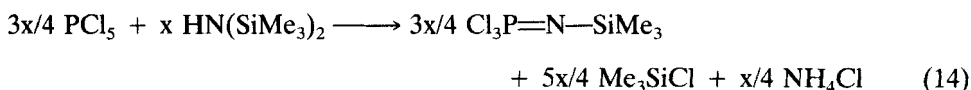
CALCUL	RESULTATS EXPERIMENTAUX
NH ₄ Cl : 2,18g (équation 9)	2,1g Pesée de l'insoluble dans CH ₃ NO ₂
PCl ₅ excès : 3,88.10 ⁻² mol (équation 9)	4.10 ⁻² mol (RMN et équations 5,7,7')
n moyen dans les oligomères ioniques : 1	n : 1,3 (RMN)
Perte de Me ₃ SiCl : 37 g	35,8 g (bilan pondéral)



Ceci implique notamment dans le cas de la réaction $\text{PCl}_5 + \text{HMDS}$ que PCl_5 soit en excès par rapport à HMDS ou encore que, si au départ $\text{HMDS}/\text{PCl}_5 = 1$, une partie de HMDS soit consommée par HCl qui se forme dans les réactions de type (9) ou (10). En effet selon Becke-Goehring et Wunsch.¹²



En se basant sur la constatation qu'on forme plus de NH_4Cl à basse température (probablement en raison d'une plus forte solubilité de HCl) on peut faire l'hypothèse que (13) est quantitative à -8°C . Dans ce cas en combinant les réactions (10) et (13) et en appelant x le nombre de moles $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ mises en jeu on obtient (14).



L'excès de PCl_5 pour un rapport initial $\text{HMDS}/\text{PCl}_5 = 1$ est alors de $x/4$.

Par pesée des différentes fractions -après évaporation des solvants on peut connaître la masse d'oligomères cycliques, de polymère linéaire, d'oligomères ioniques et de NH_4Cl — En utilisant les données de la RMN du ³¹P et les Équations (6) à (13) on peut aboutir à des comparaisons telles celle établie pour un essai fait à -8°C avec 0,161 moles PCl_5 et 0,163 moles HMDS après traitement thermique (Tableau II). La concordance nous paraît satisfaisante et conforte les mécanismes proposés.

DONNEES EXPERIMENTALES

Réactions. Les essais sont réalisés selon le protocole suivant: La solution d'HMDS dans le n-heptane (~1 mole/litre) est introduite goutte à goutte sous courant d'azote sec dans le réacteur contenant une suspension de $(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^+ \text{X}^-$ ou PCl_5 dans le même solvant, brassée par une agitation magnétique. L'écoulement dure entre une heure et une heure trente. Le mixte est ensuite laissé sous agitation à la

température de l'essai pendant vingt quatre heures. Après retour à l'ambiante on analyse la solution par RMN du ^{31}P , évapore le solvant, (éventuellement après chauffage à 60°C), sous 0,1 Torr et pèse le résidu.

La fraction insoluble dans le n-heptane, généralement un solide pâteux, est extraite par CCl_4 solvant du polydichlorophosphazène linéaire, analysée par RMN du ^{31}P , séparée du solvant et pesée.

Lorsque les deux opérations précédentes laissent un résidu on le dissout dans CH_3NO_2 , on l'analyse par RMN du ^{31}P et on évalue la masse après élimination du solvant. S'il subsiste encore un résidu on l'identifie généralement par son spectre Infrarouge.

Produits de départ et solvants. $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+ \text{PCl}_6^-$ est obtenu par réaction de NH_4Cl sur PCl_5 suivant la méthode de Becke Goehring et al.¹³ $(\text{Cl}_3\text{P}\cdots\text{N}\cdots\text{PCl}_3)^+ \text{Cl}^-$ est préparé par réaction de l'hexachlorophosphate avec P_2S_5 ¹⁵ suivie d'un passage de chlore.¹⁴

Les solvants n-heptane, CCl_4 , CH_3NO_2 , C_6H_6 , qualité "pour analyses" sont utilisés après distillation simple et conservation sur tamis moléculaire.

Appareillage. Les spectres RMN du ^{31}P et du ^{13}C sont enregistrés sur un spectromètre Bruker WP 80. Les références sont H_3PO_4 85% et TMS respectivement.

REFERENCES

1. E. Niecke and W. Bitter, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **9**, 127 (1973).
2. P. Wisian-Neilson and R. H. Neilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2898 (1980).
3. R. H. Neilson and P. Wisian-Neilson, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A16**, 425 (1981).
4. K. Matyjaszewski, M. Cypryk, J. Dauth, Ph. Montagne and M. White, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **54/55**, 13 (1992).
5. L. Riesel and R. Somieski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **411**, 148 (1975).
6. M. Helioui, Thèse LILLE (Juin 1981).
7. H. R. Allock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Acad. Press, NY (1972).
8. Y. Lemmouchi, thèse LILLE (Février 1991).
9. E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **315**, 181 (1962).
10. R. H. Neilson, R. D. Jacobs, R. W. Scheirman and J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.*, **17**, 1880 (1978).
11. E. Fluck, *Z. Naturforsch.*, **18b**, 664 (1963).
12. M. Becke-Goehring and G. Wunsch, *Liebigs. Ann. Chem.*, **618**, 43 (1958).
13. M. Becke-Goehring and W. Lehr, *Chem. Ber.*, **94**, 1591 (1961).
14. M. Becke-Goehring and W. Lehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **325**, 287 (1963).
15. A. A. Khodak and V. A. Gilyarov, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Khim.*, **4**, 924 (1979); (C.A. **91**, 32092 b (1979)).