

This article was downloaded by:
On: 28 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>

Synthese et Etude Structurale D'acides Alkylphosphoniques a Longue Chaine Hydrocarbonee

M. Gaboyard^a; Y. Hervaud^a; B. Boutevin^a

^a Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Gaboyard, M. , Hervaud, Y. and Boutevin, B.(2002) 'Synthese et Etude Structurale D'acides Alkylphosphoniques a Longue Chaine Hydrocarbonee', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 177: 4, 877 — 891

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500210664

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500210664>

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.



SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE D'ACIDES ALKYLPHOSPHONIQUES A LONGUE CHAINE HYDROCARBONEE

M. Gaboyard, Y. Hervaud, and B. Boutevin
*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de Montpellier*

(Received September 18, 2001; accepted October 9, 2001)

*Long-chain dialkyl alkylphosphonates were synthesized by radical addition of dialkyl hydrogenophosphonates onto alkenes in presence of di(*t*-butyl) peroxide. This synthetic route leads to high yields between 94 and 97%. We performed chemical modifications of these phosphonates in order to obtain acidic derivatives. The structure of these compounds was characterized by NMR analyses and mass spectroscopy. We also studied their thermal behaviour and various crystalline phases were put in evidence by differential scanning calorimetry and optical microscopy. The thermal stability of these compounds was compared by thermogravimetric analyses.*

Keywords: Crystalline phases; dialkyl alkylphosphonates; differential scanning analysis; phosphonic acid; thermogravimetric analysis

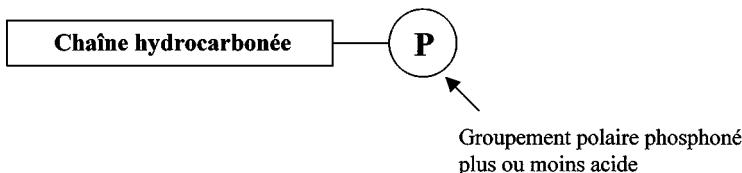
RESUME: La synthèse d'alkylphosphonates de dialkyle à longue chaîne hydrocarbonée a été réalisée par addition radicalaire d'hydrogénophosphonates de dialkyle sur des alcènes en présence de peroxyde de ditertiobutyle. Cette voie de synthèse conduit à des rendements compris entre 94 et 97%. Les phosphonates ainsi préparés ont alors fait l'objet de modifications chimiques de sorte à obtenir sélectivement des dérivés monoacides et diacides phosphoniques. La structure de ces composés a été caractérisée par analyses RMN et par spectroscopie de masse. Nous avons également étudié leur comportement thermique et différentes phases cristallines ont ainsi pu être mises en évidence par analyses calorimétriques différentielles à balayage et par microscopie optique. Une étude thermogravimétrique

Address correspondence to B. Boutevin, Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, 8, rue de l'Ecole Normale, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, F-34296 Montpellier Cedex, France.

a enfin permis de comparer la stabilité thermique de tous ces composés.

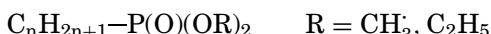
INTRODUCTION

Dans le but de préparer des additifs phosphonés compatibles avec des liants polymères de type polyoléfine, nous nous sommes intéressés à des composés possédant un caractère hydrophobe et comportant des groupements réactifs phosphonés. La structure recherchée est la suivante:



La synthèse de tels dérivés a déjà fait l'objet d'études au laboratoire. Ainsi, Pélaprat et al.¹ ont envisagé la préparation de produits de type $\text{RS}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}(\text{O})(\text{OR}')_2$ par télomérisation d'alkylmercaptans sur des vinyl- et allylphosphonates de dialkyle. Ils ont aussi comparé la phosphorylation directe d'halogénures d'alkyle par réaction d'Arbuzov et l'addition radicalaire d'hydrogénophosphonate de diéthyle sur des alcènes à longue chaîne hydrocarbonée.²

C'est sur la base de ces travaux que nous nous sommes intéressés à une famille d'alkylphosphonates de dialkyle dont la formule générale est la suivante:



Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec des chaînes comportant 12, 16, et 18 atomes de carbone ($n = 12, 16$, et 18).

Tous ces dérivés ont alors fait l'objet d'une modification chimique de sorte à obtenir des fonctions acides phosphoniques.

Afin de mieux comprendre le rôle de ces additifs en matière d'adhésion, dispersés dans une matrice polymère, nous avons également voulu mettre en évidence leur structure spécifique par analyse thermique et cristallographique comme l'ont fait par exemple Schultz et al.³ avec les acides décyl et dodécylphosphoniques, et aussi les comparer à leurs homologues phosphoriques⁴ et carboxyliques en terme de stabilité.

RESULTATS ET DISCUSSION

Addition Radicalaire d'Hydrogénophosphonates de Dialkyle sur des Alcènes

Comme nous l'avons dit précédemment, deux voies de synthèse d'alkylphosphonates sont envisageables: la phosphonation directe d'halogénures d'alkyle par la réaction d'Arbuzov^{5,6} et l'addition radicalaire d'hydrogénophosphonates sur des alcènes.

Nous avons préféré mettre en œuvre l'addition radicalaire d'hydrogénophosphonates de dialkyle (télogènes) sur des alcènes car on limite la formation de produits secondaires et les rendements sont meilleurs:



R = CH₃, C₂H₅

n = 12 **1a-1b**

n = 16 **2a-2b**

n = 18 **3a-3b**

Pour cela, profitant de notre expérience en matière d'addition radicalaire de ces télogènes sur des dérivés insaturés,^{2,7,8} nous avons choisi de travailler à 135°C en présence de peroxyde de di tertiobutyle ((tBuO)₂). On opère avec 5% molaire d'amorceur par rapport au télogène. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie capillaire en phase gazeuse et par RMN ³¹P. Dans ce dernier cas, on observe la disparition du pic caractéristique des hydrogénophosphonates de diméthyle et de diéthyle respectivement à 8,5 et 7,8 ppm, et l'apparition vers 33 ppm d'un pic caractéristique de l'adduit formé. Les bruts réactionnels sont purifiés par distillation sous pression réduite. Le Tableau I rassemble les résultats obtenus et montre que les rendements sont très satisfaisants (de 94 à 97%).

En RMN ¹H, outre la disparition des protons éthyléniques des alcènes, nous observons à 1,6 ppm le signal du méthylène lié au groupement phosphonate, ainsi que les signaux caractéristiques des esters phosphoniques à savoir un doublet à 3,8 ppm pour les esters méthyliques, et un triplet 1,2 et un multiplet 4,0 ppm pour les esters éthyliques (Figure 1).

TABLEAU I Résultats des Additions Radicalaires d'Hydrogénophosphonates de Dialkyle sur des Alcènes à 135°C en présence de (tBuO)₂ (5% mol./Télogène)

	Composés	Temps (h)	Rendement (%)
1a	C ₁₂ H ₂₅ P(O)(OCH ₃) ₂	15	96
1b	C ₁₂ H ₂₅ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	15	95
2a	C ₁₆ H ₃₃ P(O)(OCH ₃) ₂	8	95
2b	C ₁₆ H ₃₃ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	8	96
3a	C ₁₈ H ₃₇ P(O)(OCH ₃) ₂	8	94
3b	C ₁₈ H ₃₇ P(O)(OC ₂ H ₅) ₂	6	97

Clivage des Esters Phosphoniques

Le plus souvent afin de libérer les fonctions acides, on réalise le clivage hydrolytique acide ou basique des esters. Dans de nombreux cas, ces méthodes ne sont pas applicables notamment si le substrat possède des groupements fonctionnels sensibles à ces traitements. Ainsi, de nombreuses méthodes plus douces et plus sélectives ont été développées et décrites dans la littérature.

Les principales méthodes mises en œuvre sont les suivantes :

- Hydrolyse acide ou basique: elle nécessite l'emploi d'acides ou de bases fortes, ainsi que des conditions draconiennes de concentration et de température.⁸⁻¹⁴

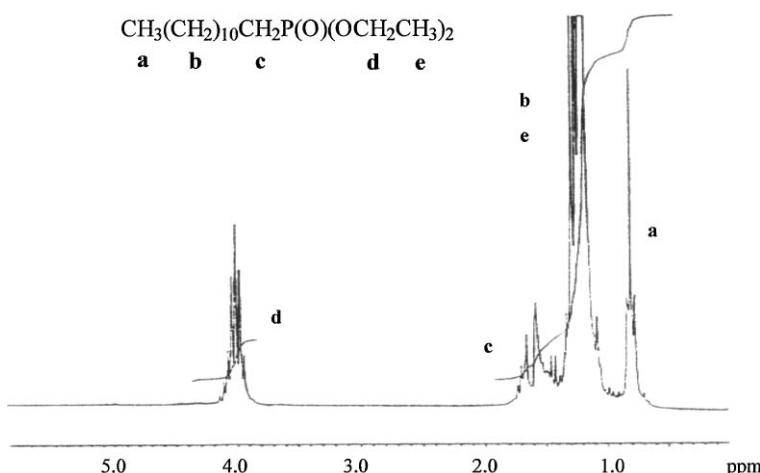


FIGURE 1 Spectre RMN ¹H (CDCl₃) du dodécylphosphonate de diéthyle **1b**.

- Clavage par silylation: cette méthode consiste à substituer les esters phosphoniques par des esters silylés sous l'action d'halogénures de triméthylsilyle, puis à les cliver en présence d'alcool.¹⁵⁻¹⁹



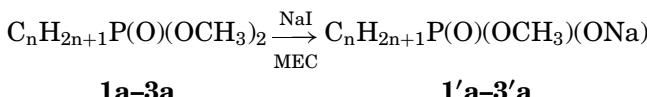
Cette voie de synthèse est sélective et conduit quantitativement aux diacides si l'on utilise les réactifs silylés en proportions stoechiométriques.

- Clavage par des halogénures de métaux alcalins: il est réalisé en présence de chlorure de sodium, de potassium ou des bromures et iodures correspondants. Il est principalement réservé aux esters méthyliques et conduit sélectivement aux monacides.²⁰⁻²³



Clavage en Monoacides Phosphoniques

Nous avons appliqué la méthode de clavage par action de l'iodure de sodium aux composés **1a**, **2a**, et **3a** suivant le schéma ci-dessous:



Les alkylphosphonates de diméthyle sont solubilisés dans la MEC (méthyle éthyle cétone) en présence de NaI et le tout est porté à reflux (90°C) pendant 16 h. Après refroidissement du mélange, on recueille un solide blanc qui est filtré et lavé à l'éther diéthylique. On le sèche sous vide et on isole ainsi le monosel de sodium avec des rendements supérieurs à 90%.

La RMN ¹H confirme la structure du produit attendu. En effet, l'intégration du signal des esters méthyliques à 3,8 ppm montre que l'on a bien eu monodéméthylation. D'autre part, la RMN ³¹P met en évidence un pic à 15 ppm ce qui signifie bien qu'un sel d'acide phosphonique s'est formé.

Les sels de sodium de monoacide phosphonique **1'a-3'a** sont alors solubilisés dans le méthanol et acidifiés par passage sur une résine sulfonique échangeuse d'ions. Le méthanol est évaporé et on recueille quantitativement les monoacides **4-6** correspondants sous la forme de solides blancs. Les points de fusion sont donnés dans le Tableau II.

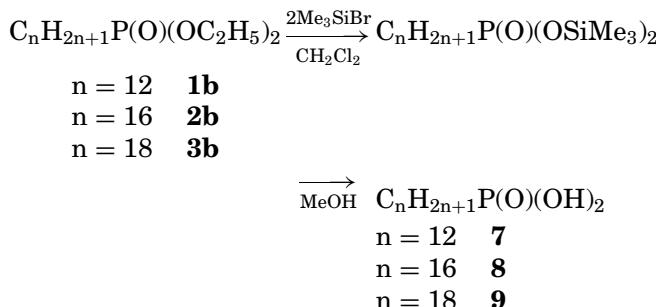
Là encore, les RMN ¹H et ³¹P confirment la structure de nos produits. Le déplacement chimique des monoacides en RMN ³¹P en solution dans le THF vaut alors 35,6 ppm (Tableau III).

TABLEAU II Point de Fusion des Acides Alkylphosphoniques de Méthyle **4**, **5**, et **6**

	Composés	Point de fusion (°C)
4	$C_{12}H_{25}P(O)(OCH_3)(OH)$	44
5	$C_{16}H_{33}P(O)(OCH_3)(OH)$	55
6	$C_{18}H_{37}P(O)(OCH_3)(OH)$	68

Clivage en Diacides Phosphoniques

Nous avons effectué le clivage des esters phosphoniques sur les composés **1b–3b** par action du bromotriméthylsilane selon le schéma suivant:



Après évaporation du méthanol, on recueille un solide de couleur jaune qui après lavage sur fritté à l'éther conduit à une poudre cristalline blanche avec un rendement quantitatif dans les trois cas que nous avons traités.

Bien que leur solubilité soit réduite, l'analyse RMN ^1H montre la disparition complète des signaux caractéristiques des esters éthyliques. En RMN ^{31}P , l'atome de phosphore résonne à 33,3 ppm en solution dans le THF.

Même si l'hydrolyse en milieu acide concentré est possible sur ces composés, nous avons préféré la méthode par silylation afin d'éviter toute présence d'eau au cours du mode opératoire qui pourrait conduire à des structures hydratées et gêner les autres analyses envisagées.

TABLEAU III Déplacements Chimiques ^{31}P (ppm) des différents Alkylphosphonates synthétisés

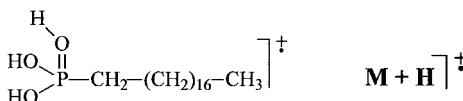
	$R^1=R^2=CH_3$	$R^1=R^2=C_2H_5$	$R^1=CH_3, R^2=H$	$R^1=R^2=H$
$C_{12}H_{25}P(O)(OR^1)(OR^2)$	34,6 1a	33,3 1b	35,6 4	33,2 7
$C_{16}H_{33}P(O)(OR^1)(OR^2)$	34,5 2a	33,4 2b	35,5 5	33,3 8
$C_{18}H_{37}P(O)(OR^1)(OR^2)$	34,6 3a	33,3 3b	35,6 6	33,4 9

Caractérisation Structurale et Thermique des Acides Alkylphosphoniques

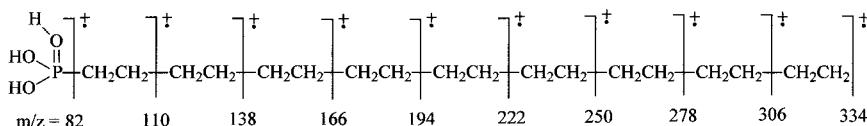
Afin de confirmer la structure et d'étudier le comportement thermique de nos additifs phosphonés à longue chaîne hydrocarbonée, nous les avons caractérisés par spectrométrie de masse, mais aussi par analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) et thermogravimétriques (ATG).

Spectrométrie de Masse

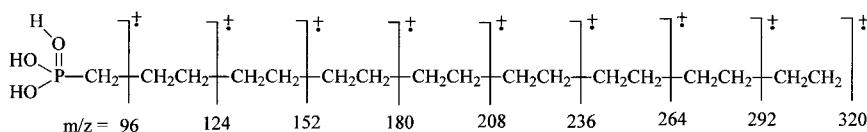
L'analyse par spectrométrie de masse est un bon moyen de caractérisation de la structure de nos composés. Elle permet de visualiser la fragmentation de la chaîne hydrocarbonée. En effet, en mode positif, sous l'action d'un bombardement atomique, l'ion moléculaire $M + H$ se fragmente selon deux voies distinctes. Ainsi, pour le composé **9**, on observe les fragments suivants (Figure 2):



Voie (1): arrachement de H^+ , suivi d'une perte successive d'éthylène.



Voie (2): arrachement de CH_3^+ , suivi d'une perte successive d'éthylène.



De la superposition des deux fragmentations résulte le spectre de masse suivant (Figure 2).

Ainsi, quelque soit la longueur de la chaîne hydrocarbonée, on retrouve les fragments 82 et 96 correspondants au groupement phosphoné après perte d'éthylène selon les voies (1) et (2) respectivement. Chaque pic est séparé d'une valeur égale à 14 qui correspond à la masse d'un motif "CH₂". Ce type de fragmentation est caractéristique des composés à longue chaîne et confirme donc la structure linéaire de nos produits.

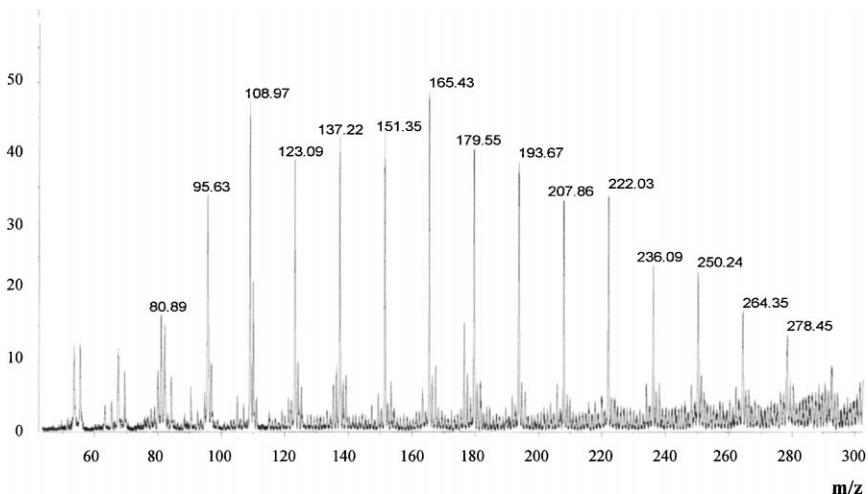


FIGURE 2 Fragmentation de l'ion moléculaire $M + H$ du composé **9**.

Stabilité Thermique Comparée

Pour cela, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques de chacun de nos additifs réactifs sous azote à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Il faut savoir que sous air, les dérivés phosphorés acides s'oxydent et ont tendance à former des croûtes qui finissent par empêcher la dégradation complète du produit (propriétés d'intumescence). C'est pourquoi nous ne parlerons ici que des analyses sous azote.

Les dérivés monoacides **4**, **5**, et **6** présentent une dégradation en deux étapes comme le montre la Figure 3. Une première perte massive intervient vers 215°C que l'on attribue à la dégradation subie par l'ester phosphonique. Elle est suivie par la dégradation principale de la chaîne hydrocarbonée vers 430°C . On note une légère augmentation de stabilité lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente.

Les composés diacides **7**, **8**, et **9** présentent une stabilité remarquable jusqu'à 350°C . On n'observe qu'une seule dégradation qui intervient vers 400°C . On peut voir sur la Figure 4 la superposition des différents thermogrammes et les comparer à celui de l'acide laurique ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$) qui, dans les mêmes conditions, se dégrade vers 180°C .

Phases Cristallines

Les acides alkylphosphoriques sont connus pour présenter deux formes cristallines. La forme la plus stable est obtenue par recristallisation tandis qu'une forme thermodynamiquement instable est obtenue par cristallisation du solide fondu.⁴ Nous avons déterminé les températures de transition de phase par analyses DSC en réalisant le cycle fusion-cristallisation suivant: chauffage de 50 à 110°C à $20^\circ\text{C}/\text{min}$,

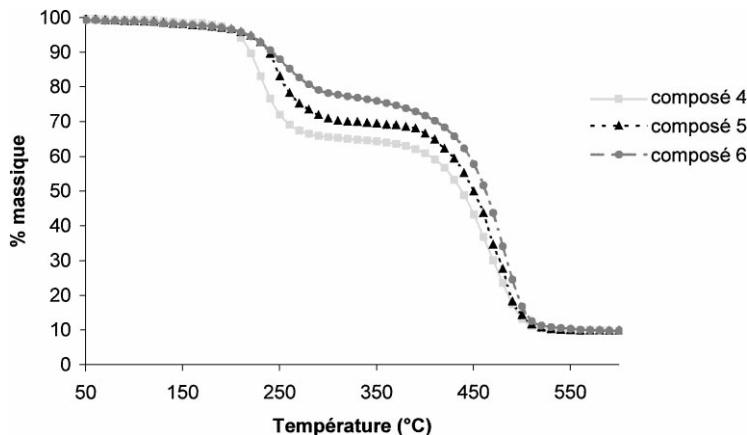


FIGURE 3 Stabilité thermique des acides alkylphosphonates de méthyle **4**, **5**, et **6** sous azote à 10°C/min.

isotherme à 110°C pendant 5 min et refroidissement de 110 à 50°C à 1°C/min.

Les courbes de refroidissement (étape 3) pour les composés **7**, **8**, et **9** sont présentées sur la Figure 5.

Les monoacides alkylphosphoniques **4**, **5**, et **6** ne présentent pas deux transitions de phase et donc ne sont pas soumis à une organisation intermédiaire intermoléculaire.

Les composés **7**, **8**, et **9** présentent tout comme leurs homologues phosphoriques deux transitions thermiques dont l'intervalle se réduit

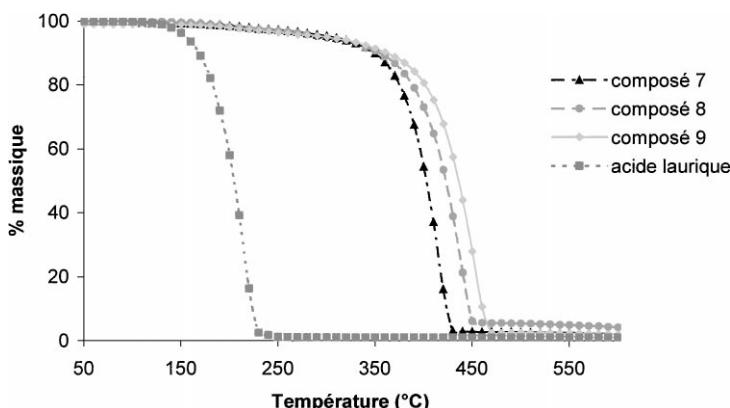


FIGURE 4 Stabilité thermique des acides alkylphosphoniques **7**, **8**, et **9** sous azote à 10°C/min.

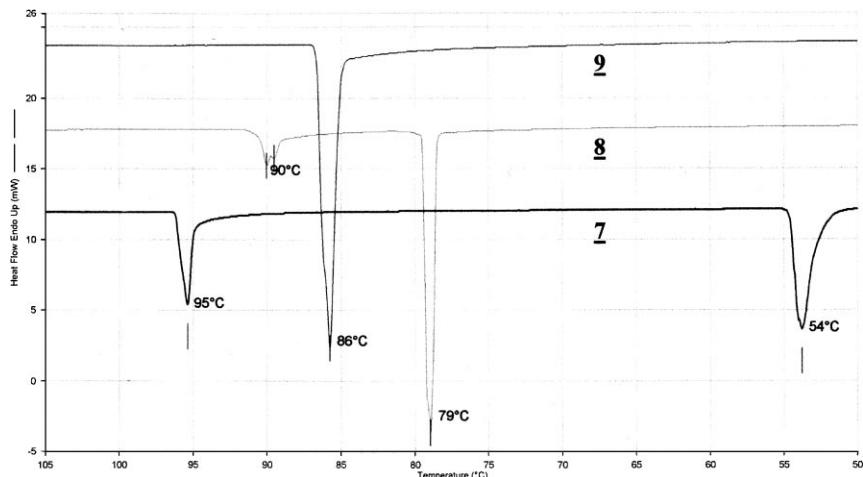


FIGURE 5 Transitions de phases des acides alkylphosphoniques **7**, **8**, et **9**.

lorsque la longueur de la chaîne augmente. Il faut remarquer que bien que le refroidissement soit réalisé à une vitesse de 1°C/min, on n'arrive pas totalement à s'affranchir des phénomènes cinétiques de cristallisation. Ainsi, les transitions apparaissent dédoublées dans le cas du composé **8** vers 90°C. Il est aussi probable que la transition à 86°C du composé **9** résulte en fait de la superposition de deux transitions voisines (Tableau IV).

Nous avons voulu confirmer ces mesures par observation de ces phénomènes de transition de phase au microscope optique en lumière polarisée. Les solides sont déposés sur un porte-échantillon qui est placé sur une plaque chauffante dont la température est programmable. On porte ainsi l'échantillon vers 110°C (fusion complète), puis en le refroidissant à une vitesse de 1°C/min, on note les températures auxquelles on observe les phénomènes de cristallisation (Tableau IV). La Figure 6 montre les photos des cristaux observés dans leurs différentes phases.

Les photos prises au microscope optique montrent bien les différentes phases cristallines observées à diverses températures. On peut ainsi

TABLEAU IV Températures de Transition de Phases des Acides Alkylphosphoniques **7**, **8**, et **9**

Composé	1 ^{ère} transition (°C)	2 ^{ème} transition (°C)
7	90,5	52,0
8	89,0	67,5
9	84,0	80,0

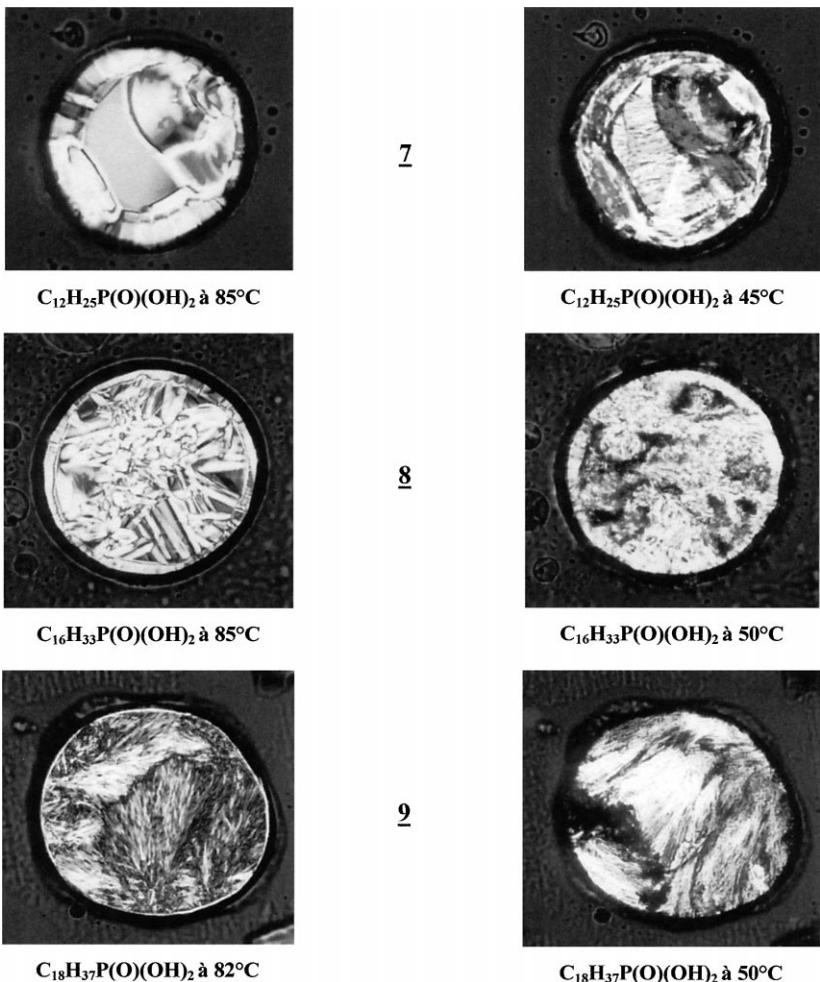


FIGURE 5 Les différentes phases cristallines des acides alkylphosphoniques 7, 8, et 9.

comparer l'aspect des cristaux des mésophases de chaque additif. On observe une cristallisation par larges plaques pour le composé 7, en bâtonnets pour le composé 8 et en arborescence pour le composé 9. Cela met en évidence la facilité plus ou moins grande qu'ils ont à cristalliser. Si l'apparition des cristaux de 7 est quasi instantanée une fois la transition atteinte ($90,5^{\circ}\text{C}$), elle est progressive pour le composé 9, la cinétique de cristallisation étant liée à la capacité d'auto-organisation des chaînes hydrocarbonées (Figure 6).

On remarque une légère différence entre les valeurs mesurées par DSC et celles observées au microscope. Cela dit, la même tendance apparaît et comme on l'avait supposé, on observe bien deux transitions très proches pour le composé **9**. Les deux techniques confirment que les transitions se rapprochent lorsque la longueur de la chaîne augmente. D'autre part, la cinétique de cristallisation est liée à la longueur de la chaîne hydrocarbonée puisque la cristallisation est plus lente lorsque cette dernière augmente.

Ces phénomènes traduisent le fait qu'à partir d'une certaine longueur, la chaîne ne permet plus d'engendrer un phénomène d'organisation intermoléculaire. On tend alors vers un système amorphe.

Ces observations indiquent qu'il faut s'attendre à des systèmes organisés dans le cas des composés acides alkylphosphoniques à chaîne hydrocarbonée de longueur limitée à 18 atomes de carbone.

CONCLUSION

Nous avons présenté une voie synthèse d'alkylphosphonates de dialkyle par addition radicalaire d'hydrogénophosphonates de dialkyle sur des dérivés insaturés à longue chaîne hydrocarbonée. Cette méthode conduit sélectivement aux structures désirées avec de bons rendements (de l'ordre de 90%).

Ces additifs ont fait l'objet de modifications chimiques de sorte à obtenir des groupements phosphoniques plus ou moins acides. Ainsi, il faut particulièrement noter l'utilisation de l'iодure de sodium qui permet d'accéder à des monoacides de façon sélective et quasi quantitative.

Nous avons enfin étudié la stabilité thermique et la structure de ces additifs. Ainsi, les dérivés diacides phosphoniques présentent une meilleure tenue thermique que leurs homologues monoacides et largement supérieure à celle des dérivés carboxyliques correspondants tel que l'acide laurique. D'autre part, les acides alkylphosphoniques possèdent différentes phases cristallines traduisant des arrangements moléculaires variables avec la température.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les réactifs employés ont été fournis par la société Aldrich et n'ont pas fait l'objet d'une purification préalable.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des instruments Bruker AC 200 ou 250 à 20°C en utilisant principalement le chloroforme deutéré

comme solvant. Les références pour les RMN ^1H et ^{31}P sont respectivement le TMS et H_3PO_4 . Les lettres s, d, t, q, et m correspondent respectivement à singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet.

Les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été réalisées avec un appareil Hewlett Packard 5890 series II avec une colonne capillaire DB210 (1 μm , 30 m) et un programme de températures de 60 à 200°C à 20°C/min.

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil CEC 21–110C équipé d'une source à ionisation de flamme. Les valeurs m/z sont données pour les pics principaux avec leur abondance relative au pic de base entre parenthèses.

Le microscope optique utilisé est un modèle ZEISS Axioskop. Il est équipé d'une plaque chauffante METTLER FP82HS relié à un processeur central METTLER FP90.

Les analyses DSC ont été réalisées sur un appareil PERKIN-ELMER Pyris-1. Quant aux thermogrammes, ils ont été enregistrés sur un appareil TA 2000.

Les analyses élémentaires ont été faites au service central de micro-analyses du CNRS de Montpellier ou de Lyon.

Addition Radicalaire D'hydrogénophosphonates de Dialkyle sur des Alcènes

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'argon, on introduit l'alcène. On dégaze pendant 15 min. Le ballon est porté à 135°C et on ajoute goutte à goutte l'hydrogénophosphonate de dialkyle et le peroxyde à l'aide de l'ampoule. Le mélange est laissé sous agitation à 135°C durant une période allant de 6 à 15 h. Le brut réactionnel est distillé sous vide ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) de sorte à éliminer les réactifs résiduels.

Les quantités de réactifs introduites sont telles que $R = [\text{HP(O)-(OR)}_2]/[\text{alcène}] = 1,1$ et $C_0 = [(t\text{BuO})_2]/[\text{alcène}] = 0,05$. Par exemple pour la synthèse du composé **3a**, nous avons introduit 100 g ($39,7 \cdot 10^{-2}$ mol) d'octadécène, 48 g ($43,6 \cdot 10^{-2}$ mol) d'hydrogénophosphonate de diméthyle et 2,9 g ($1,98 \cdot 10^{-2}$ mol) de peroxyde.

Les rendements et les analyses RMN des composés **1–3** sont donnés dans le texte.

Analyses Élémentaires

Dodécylphosphonate de Diméthyle 1a

Trouvé: C, ; H, 10,80; O, 17,31%. $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$ (278) théorique: C, 60,43; H, 11,15; O, 17,27%.

Dodécylphosphonate de Diéthyle 1b

Trouvé: C, 62,80; H, 10,97; O, 15,66%. $C_{16}H_{35}O_3P$ (306) théorique: C, 62,75; H, 11,44; O, 15,69%.

Hexadécylphosphonate de Diméthyle 2a

Trouvé: C, 65,01; H, 11,51; O, 14,46%. $C_{18}H_{39}O_3P$ (334) théorique: C, 64,67; H, 11,68; O, 14,37%.

Hexadécylphosphonate de Diéthyle 2b

Trouvé: C, 66,03; H, 11,74; O, 14,06%. $C_{20}H_{43}O_3P$ (362) théorique: C, 66,30; H, 11,88; O, 13,26%.

Octadécylphosphonate de Diméthyle 2a

Trouvé: C, 66,58; H, 11,75; O, 13,10%. $C_{20}H_{43}O_3P$ (362) théorique: C, 66,30; H, 11,88; O, 13,26%.

Octadécylphosphonate de Diéthyle 2b

Trouvé: C, 67,12; H, 12,13; O, 12,29 %. $C_{22}H_{47}O_3P$ (390) théorique: C, 67,69; H, 12,05; O, 12,31%.

Clavage par NaI

Typiquement, le phosphonate de diméthyle et l'iodure de sodium sont solubilisés dans la méthyle éthyle cétone. Le mélange est porté au reflux (90°C) pendant 16 h. Après refroidissement de la solution, on recueille le sel de sodium par filtration. Il est rincé à l'éther et séché sous vide. Dans tous les cas les rendements massiques dépassent 90%.

Par exemple, 36,2 g (0,1 mol) de **3a** et 16,5 g (0,11 mol) de NaI sont dissous dans 250 ml de MEC. Aucun sel ne précipite en cours de réaction, cependant après refroidissement, le sel de sodium précipite. On récupère 33,20 g de sel **3'a** (rendement 90%).

Les sels de sodium **1'a-3'a** sont solubilisés dans le méthanol et passés sur une colonne garnie de résine AMBERLITE 120 IR plus (fournie par Aldrich). La solution est alors évaporée et on recueille les monoacides **4**, **5**, et **6** correspondants avec des rendements quantitatifs. Les analyses sont données dans le texte.

Clavage par Silylation

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'argon, on introduit 78,1 g (0,2 mol) de phosphonate **3b** en solution dans 200 ml de dichlorométhane. On met l'ensemble du montage sous atmosphère inerte (ampoule à brome y compris). On place alors

dans l'ampoule 52 ml (61,2 g, 0,4 mol) de bromotriméthylsilane à l'aide d'une seringue elle aussi dégazée. On additionne au goutte à goutte l'agent silylant à température ambiante. En fin d'ajout, on laisse 2 h sous agitation à température ambiante puis on évapore le solvant.

On introduit alors 200 ml de méthanol et on agite pendant 1 h. Enfin, après évaporation complète du solvant, on recueille un solide orangé qui est lavé sur fritté avec de l'éther diéthylique. Finalement, le dérivé diacide **9** est récupéré après séchage sous vide (60°C, 50 mmHg) sous la forme d'une poudre blanche cristalline avec un rendement global de 75% (ces acides phosphoniques étant partiellement solubles dans la plupart des solvants organiques, on observe une perte de produit lors du rinçage des poudres ce qui entraîne une baisse du rendement).

Les analyses RMN ^1H des composés **7**, **8**, et **9** sont semblables à celles des composés **1**, **2**, et **3** si ce n'est la disparition des signaux caractéristiques des groupements esters phosphoniques. Les déplacements chimiques ^{31}P (en ppm) (THF/sonde DMSO-d6) de ces composés sont regroupés dans le Tableau IV.

REFERENCES

- [1] N. Pélaprat, G. Rigal, et B. Boutevin, *Eur. Polym. J.*, **32**, 1189 (1996).
- [2] N. Pélaprat, G. Rigal, C. Brondino, et B. Boutevin, *Eur. Polym. J.*, **32**, 761 (1996).
- [3] P. C. Schultz, *Anales Quim. Argentina*, **71**, 271 (1983).
- [4] B. A. Brown, T. Malkin, et G. K. Maliphant, *J. Chem. Soc.*, 1584 (1955).
- [5] A. Michaelis et R. Kochine, *Chem. Ber.*, **31**, 1048 (1898).
- [6] A. E. Arbuzov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **38**, 687 (1906).
- [7] G. Bauduin, D. Bondon, et J. Martel, *Makromol. Chem.*, **182**, 2589 (1981).
- [8] M. Gaboyard, Y. Hervaud, et B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.*, **107**, 5 (2001).
- [9] N. O. Brace, *J. Org. Chem.*, **26**, 3197 (1961).
- [10] R. Classen et G. Haëgele, *J. Fluorine Chem.*, **77**, 71 (1996).
- [11] S. Ba-Saif et A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8115 (1990).
- [12] G. Akness et J. Songstad, *J. Acta. Chem. Scand.*, **19**, 893 (1965).
- [13] H. Christol, M. Lévy, et C. Marty, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 459 (1968).
- [14] H. Christol et C. Marty, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 471 (1968).
- [15] C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pélaprat, et A. Manséri, *J. Fluorine Chem.*, **76**, 193 (1996).
- [16] R. Rabinowitz, *J. Org. Chem.*, **28**, 2975 (1963).
- [17] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, et M. C. McKenna, *Tetrahedron Lett.*, **2**, 155 (1997).
- [18] Y. Machida, S. Nomoto, et I. Saito, *Synth. Commun.*, **9**, 97 (1979).
- [19] B. Boutevin, B. Hamoui, et J. P. Parisi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 449 (1994).
- [20] P. Schneider, R. Jentzsch, et G. Fisher, *J. Prakt. Chem.*, **316**, 1002 (1974).
- [21] C. Weis, P. Sutter, Ciba-Geigy, EP 0310559 (1989), Chem. Abs. 111:134475.
- [22] M. Hoffmann, *J. Prakt. Chem.*, **330**, 820 (1988).
- [23] B. Boutevin, Y. Hervaud, T. Jeanmaire, A. Boulhana, et M. Elasri, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **174**, 1 (2001).