



POLYORGANOPHOSPHAZENES – MATERIAUX INORGANIQUE NOUVEAUX AUX MULTIPLES APPLICATIONS♦

Raluca Stan Mateescu^{1*}, Denisa Manzu¹, Ioana Viezure²,
Mihaela Mocioi¹, Cornelia Guran¹

¹*Université « Politehnica » de Bucarest, Faculté de Chimie Appliquée et
Science des Matériaux, Bucarest, Roumanie*

²*Centre de Recherche des Matériaux Macromoléculaires et des
Membranes, Bucarest, Roumanie*

*Correspondance: ralucasm2003@yahoo.com

Abstract: In this paper we report the results regarding the synthesis of two polyphosphazenes derivatives, from phosphazene having as side groups: *o*-tolylbiguanide and 4,4 - diamino 2,2 - stilbene disulfonate acid. These new polymers were characterised by NMR, FT-IR. In interaction with *d* metals they form coordinative species and on this base they can be used for removal of *d* metal ions (Cu^{2+} , Cr^{3+} ; Mn^{2+} , Fe^{2+} ; Co^{2+} , Ni^{2+}) from wastewaters.

Keywords: *polyphosphazenes, biguanides, wastewaters.*

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

INTRODUCTION

Les polyphosphazènes sont des polymères inorganiques, dont la chimie mixte est à la frontière des chimies inorganique et organiques, constitués d'un squelette inorganique (alternance d'atomes de phosphore et d'azote -N=P-). Le groupement latéral R est organique, inorganique ou organo-métallique et le degré de polymérisation de ces polymères, n , peut être égale à 15000 ou plus grand.

Cette molécule hybride permettra l'exploration d'un territoire quasi inconnu. En tenant compte de la variété des méthodes de synthèse des polyphosphazènes et de leur structure moléculaire (la flexibilité de la liaison -N=P-), la diversité de groupements R introduits latéralement, il est possible de contrôler et diriger les propriétés vers celles similaires de métaux, de céramiques ou de polymères organiques. [2]

Dans les dernières années les polyphosphazènes ont été utilisés : en médecine (comme biomatériaux), en microélectronique, comme membranes séparatrices de gaz et en nano filtration, comme ligands, en biochimie etc. [1].

Les biomatériaux basés sur des polyphosphazènes substitués peuvent être classés en : bio polymères inertes, solides ; matériaux membranaires ; hydrogels ; bio polymères actifs, hydrosolubles ; polymères solides à surface hydrophile ou bio active ; polymères biodégradables [2].

Un domaine intéressant dans lequel ces polymères peuvent être utilisés, est celui de la protection de l'environnement, respectivement de l'épuration des eaux résiduelles qui contiennent des ions des métaux de transition.

MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSE

Hexachlorocyclotriphosphazène, morpholine, *o*-tolyl-biguanide et solvants sont provenus de *Merck* et ont été utilisés sans purification préalable.

La synthèse des monomères et des polymères de type phosphazénique se base sur la réaction entre le phosphazène et autres dérivés organiques (4,4' - diamino 2,2' - stilbene sodium disulfonate, *o*-tolyl-biguanide).

Les spectres infrarouges ont été effectués au moyen d'un spectromètre Karl Zeiss Jena UR 20, en utilisant KBr comme référence.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE DRX 400 en utilisant TMS comme standard intern.

L'analyse élémentaire a été réalisée utilisant un Carlo Erba Instrument.

L'analyse de la teneur en ions métalliques des solutés modelés des eaux synthétiques a été effectuée au moyen d'un spectrophotomètre AAS 3-1998.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La synthèse du poly(4,4' - diamino 2,2' - stilbene sodium disulfonate-tetramorpholino-cyclotriphosphazène)

La synthèse du poly (4,4' - diamino 2,2' - stilbene sodium disulfonate- tetramorpholino-cyclotriphosphazène) comporte deux étapes : la synthèse du monomère de départ, le dichloro-tetramorpholino-cyclotriphosphazène, et la polycondensation de ce dernier avec p- 4,4' - diamino 2,2' – stilbene sodium disulfonate [4].

Synthèse du monomère

L'hexachloro-cyclotriphosphazène (5,26 g, 0,015 moles), morpholine (5,23 g, 0,06 moles), triéthylamine (4,03 mL) en présence de benzène - solvant (100 mL) sont maintenus sous agitation magnétique à 75°C pendant 26 h. La réaction a été réalisée en présence de triéthylamine, qui a pour fonction de capter le HCl formé. Le chlorhydrate de triéthylamine a été filtré. Après distillation, on obtient un solide blanc [4]. Cette synthèse est représentée par la réaction suivante :

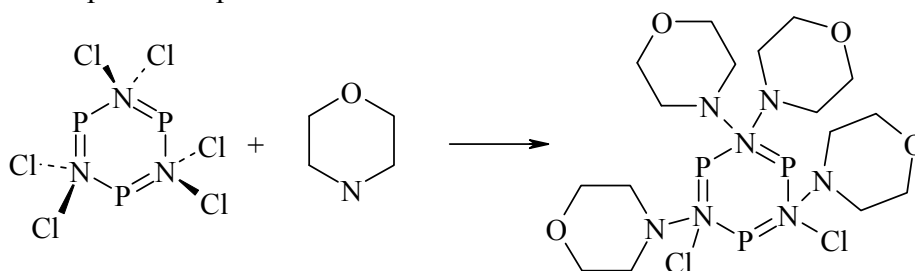


Figure 1. Synthèse du monomère dichloro-tetramorpholino-cyclotriphosphazène

Synthèse du polymère

Le polymère est le résultat de la condensation du dichloro-tetramorpholino-cyclotriphosphazène avec l'acide 4,4 - diamino 2,2 – stilbene sodium disulfonate. Dichloro-tetramorpholino-cyclotriphosphazène (6,28 g, 0,01 moles) et 4,4' - diamino 2,2' - stilbene sodium disulfonate (11,28 g, 0,03 moles) en présence de pyridine sont maintenus sous agitation magnétique à 75°C pendant 26 h. Le solvant de la réaction est la pyridine qui joue aussi le rôle de capteur de l'acide chlorhydrique libéré. Le solvant est extrait par évaporation. Cette synthèse est représentée par la réaction suivante :

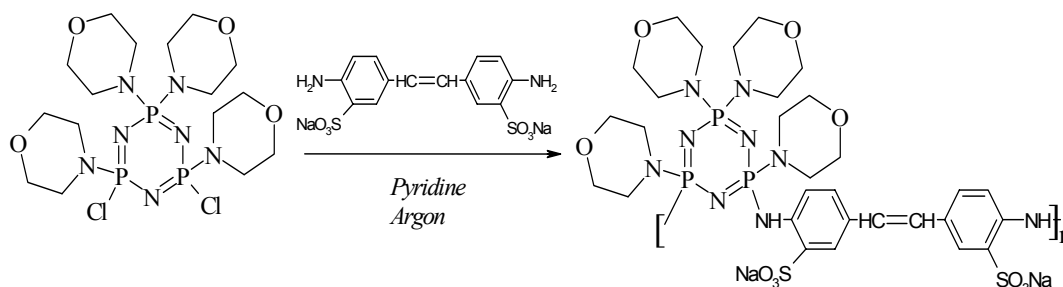


Figure 2. Synthèse poly(4,4' - diamino 2,2' - stilbene sodium disulfonate-tetramorpholino-cyclotriphosphazène)

Caractérisation du polymère

Tableau 1. Analyse élémentaire

Polymère	N	C	H
% calculé	11,79	36,77	3,98
% trouvé	10,82	36,27	3,58

Tableau 2. Spectroscopie infrarouge

	ν_{P-N}	ν_{P-Cl}	ν_{CH} aromatique	ν_{CH2} asim	$\nu_{P=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{N-H}	ν_{C-N}	ν_{CH2} sim	ν_{SO3H}
(PNCI ₂) ₃	520-545	645	-	-	1220		-	-	-	-
Polymère	400-620	630	705-980	1120-1170	1190	1600	1650	1610	2710-2895	2650

Nous notons la présence des bandes très intenses, caractéristiques du cycle phosphore-azote :

- la bande à 631 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν_{P-Cl}
- les bandes à 1600 cm^{-1} , à $705-980\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations $\nu_{C=C}$, ν_{CH}

Dans le spectre infrarouge du polymère, on peut détecter, en dehors des bandes caractéristiques du réactif de départ, les bandes spécifiques des groupements $-SO_3^-$ ($\nu_{SO_3^-} = 2650\text{ cm}^{-1}$). On observe un déplacement léger du spectre de polymère par comparaison du spectre du phosphazène.

La diminution du nombre d'onde caractéristique à la vibration d'élongation de P-N-P (de 1220 cm^{-1} pour le hexachlorocyclo-triphosphazène à 1190 cm^{-1} pour le dérivé organosubstitué) correspond à un phénomène observé dans le cas des dérivés aminés: le flux d'électrons provenant de l'atome d'azote exocyclique réduit la délocalisation de la paire d'électrons libres de l'atome d'azote du cycle et affaiblit ainsi la liaison π du squelette.

Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN 1H et ^{13}C du 4,4' - diamino 2,2' - stilbene sodium disulfonate-tetramorpholino-cyclotriphosphazène présentent des signaux attribués aux groupements 4,4 - diamino 2,2 - stilbene sodium disulfonate (deux doublets : un à $\delta = 7,7\text{ ppm}$ et un à $\delta = 7,3\text{ ppm}$; deux singlets : un à $\delta = 7,7\text{ ppm}$ et un à $\delta = 6,3\text{ ppm}$). Les protons de morpholine se présentent comme multiplet centré à $3,0\text{ ppm}$; $3,2\text{ ppm}$.

Synthèse du monomère pentachloro-o-tolylbiguanide- cyclotriphosphazène

Hexachloro-cyclotriphosphazène (1 g, 0,003 moles), o-tolyl-biguanide (0,548 g, 0,003 moles) sont maintenus sous agitation à 60°C pendant 20 h en présence de benzène (50 mL). Le solvant a été évaporé sous vide.

Cette synthèse est représentée par la réaction suivante :

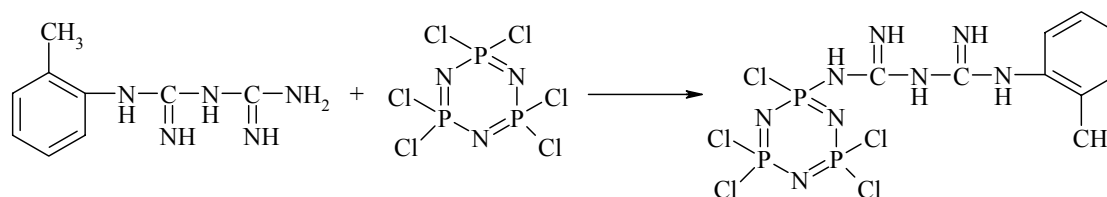


Figure 3. Synthèse du monomère pentachloro-*o*-tolyl-biguanide- cyclotriphosphazène

Caractérisation

Tableau 3. Analyse élémentaire

Monomère	N
% calculé	22,28
% trouvé	21,36

Tableau 4. Spectroscopie infrarouge

	ν P-N	ν P-Cl	ν CH sim	ν CH asim	ν P=N	ν C=C	ν C=C arom	ν N-H	ν C=N
(PNCI ₂) ₃	520-645	645	-	-	1220	-	-	-	-
Monomère	530	630	780	1080	1230	1410	1420-1480	1650	1670

- les nouvelles bandes à 1670 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹ correspondant aux vibrations ν C=N, ν C=C, ν N-H indiquent la présence du *o*-tolyl-biguanide.
- le changement de la bande attribuée à la vibration ν P-Cl du 645 cm⁻¹ jusqu'à 630 cm⁻¹ prouve la substitution de l'atome du chlore par *o*-tolyl-biguanide.

Etude de la rétention de l'ion Cu²⁺ et de l'ion Cr³⁺ des eaux résiduelles par des dérivés phosphazéniques. La sélectivité du polymère

On avait testé le polymère pour la rétention de l'ion Cu²⁺, de l'ion Cr³⁺ et d'un mélange des ions Cu²⁺ et Cr³⁺ (en suivant aussi la possibilité de la séparation sélective des ions). L'étude expérimentale se réfère à la sélectivité du polymère avec une structure contrôlée et a été effectuée sur des solutés modelés des eaux synthétiques avec les concentrations suivantes : Cu²⁺ = 2,9 g/L; Cr³⁺ = 2,6 g/L ; Cu²⁺ + Cr³⁺ = 2,6 g/L.

Les échantillons de polymère (solutions de polymère 1 : 2, ou polymère solide – 0,1 g, 0,05 g, 0,025 g) et des solutés modelés des eaux synthétiques ont été maintenus sous agitation magnétique pendant 2 h. On avait suivi l'influence de quelques paramètres: pH, temps de réaction, quantité du polymère.

L'analyse de la teneur en ions métalliques des solutés modelés des eaux synthétiques après le contact avec le polymère se réalise par spectrophotométrie d'absorption atomique et nous avons utilisé un spectrophotomètre AAS 3-1998.

Le rendement de séparation a été déterminé grâce à la relation suivante :

$$\eta_{\text{separation}} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \text{ [%]} \quad (1)$$

c_i – la concentration initiale d'échantillon (avant contacter la solution avec polymère)

c_f – la concentration finale d'échantillon (après contacter la solution avec polymère)

Tableau 5. La séparation de l'ion Cu^{2+}

Echantillon	pH	Procède du contact	Rendement d'élimination (de séparation) Cu^{2+} [%]
a	4,5	p.l.* 1 : 2	65,86
b	4,6	p.s.** $1 \cdot 10^{-1}$ g	4,48
c	4,6	p.s.** $5 \cdot 10^{-2}$ g	53,84
d	4,6	p.s.** $2,5 \cdot 10^{-2}$ g	74,10

*p.l. – solution de polymère 1%

**p.s. – polymère solide

Tableau 6. La séparation de l'ion Cr^{3+}

Echantillon	pH	Procède du contact	Rendement d'élimination (de séparation) Cr^{3+} [%]
a	5	p.l.* 1 : 2	93,22
b	6,1	p.l.* 1 : 1	95,86
c	4,2	p.s.** $1 \cdot 10^{-1}$ g	36,55
d	4,2	p.s.** $5 \cdot 10^{-2}$ g	65,17
e	4,2	p.s.** $2,5 \cdot 10^{-2}$ g	84,82

*p.l. – solution de polymère 1%

**p.s. – polymère solide

Tableau 7. La sélectivité du polymère

Echantillon	pH	Procède du contact	Rendement d'élimination (de séparation) du :	
			Cu^{2+}	Cr^{3+}
a	4,5	p.l.* 1 : 2	93,18	94,22
b	6,7	p.l.* 1 : 1	99,88	100,0
c	4,3	p.s.** $1 \cdot 10^{-1}$ g	93,18	95,11
d	4,3	p.s.** $5 \cdot 10^{-2}$ g	95,00	91,11
e	4,3	p.s.** $2,5 \cdot 10^{-2}$ g	95,00	91,11

*p.l. – solution de polymère 1%

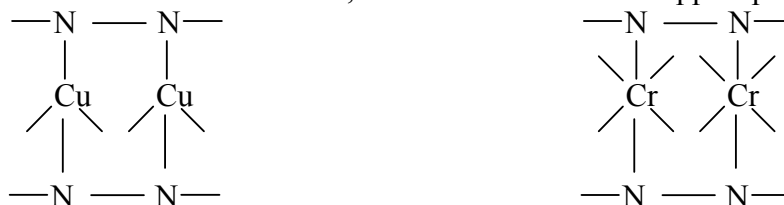
**p.s. – polymère solide

On avait observé que les meilleurs rendements de séparation ont été obtenus pour les échantillons qui contiennent une faible quantité de polymère.

La quantité de polymère, respectivement le nombre et la position des groupes fonctionnels responsables de la rétention du ion métallique, sont d'autres paramètres qui doivent être pris en considération dans l'industrie, là où on désire la diminution des

coûts d'un processus technologique et qui fait l'objet d'études ultérieures. Le pH du milieu de réaction est un paramètre essentiel pour que le processus de rétention se fasse par coordinations et non pas par précipitation.

Le mode de retenir de l'ion de Cu^{2+} , de l'ion de Cr^{3+} sur le support polymérique est :



On obtient, donc, des rendements satisfaisants de rétention de ceux-ci, résultats qui encouragent la continuation de l'étude expérimentale, en développant de cette manière un nouveau domaine de recherche qui supposerait l'utilisation des polymères inorganiques pour la solution des problèmes actuels d'environnement.

La synthèse de complexes avec l'ion de Cu^{2+} , l'ion de Cr^{3+}

On réalise de même une synthèse de certains complexes entre le monomère synthétisé – pentachloro-*o*-tolyl-biguanide-cyclotriphosphazène et de l'ion de Cr^{3+} , de l'ion de Cu^{2+} . Les complexes sont analysés par des méthodes d'analyse (analyse élémentaire, IR).

- Pour les complexes avec Cu^{2+} ont avait utilisé pentachloro-*o*-tolyl-biguanide-cyclotriphosphazène (0,25 g, 0,005 moles), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1825 g, 0,005 moles) dans méthanol (50 mL).
- Pour les complexes Cr^{3+} ont avait utilisé : pentachloro-*o*-tolyl-biguanide-cyclotriphosphazène (0,25 g, 0,005 moles), $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2292 g, 0,005 moles) dans méthanol (50 mL).

Les solutions de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissoutes en méthanol ont été ajoutées dans la solution méthanolique du monomère pentachloro-*o*-tolylbiguanide-cyclotriphosphazène (rapport molaire sel : monomère = 1 : 1) et parties a reflux pour 2h. Le solvant a été évaporé sous vide.

Caractérisation des complexes

Tableau 8. Analyse élémentaire

	% N calculé	% N trouvé	% Me calculé	% Me trouvé
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	13,97	12,57	7,98	9,25
$[\text{CrL}(\text{H}_2\text{O})_3\text{ClO}_4](\text{ClO}_4)_2$	12,59	11,36	5,84	4,47

Tableau 9. Spectroscopie infrarouge

	ν_{P-N}	ν_{P-Cl}	ν_{CH} sim	$\nu_{P=N}$ (ciclu)	ν_{CH} asim	$\nu_{ClO_4^-}$	$\nu_{P=N}$ ciclu	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=C}$ arom	ν_{N-H}	ν_{H_2O}
$(PNCl_2)_3$	520-645	645	-	1220	-	-	1220	-	-	-	-
Monomère	530	630	705-780	1230	1090	-	1230	-	1470	1650	-
$[CuL(H_2O)_2](ClO_4)_2$	525	635	770	1030	1080	1130	1030	1410	1420-1480	1690	2930
$[CrL(H_2O)_3ClO_4](ClO_4)_2$	540	640	710-780	1090	1080	1140	1090	1390	1420-1480	1650-1690	2910

L = ligand (le monomère pentachloro-o-tolyl-biguanide- cyclotriphosphazène)

- la bande à 1130 cm^{-1} , et la bande à 1140 cm^{-1} sont attribuées à la vibration $\nu_{ClO_4^-}$
- dans le spectre IR sont présentes les bandes du ligand
- les déplacements des bandes ν_{N-H} prouvent le fait que les atomes de Cu et de Cr sont coordonnés par l'atome d'azote exocyclique du groupe o-tolyl-biguanide.

CONCLUSIONS

On avait synthétisé un nouveau polymère – (poly-4,4-diamino 2,2-stilbene sodium disulfonate-tetramorpholino-cyclotriphosphazène) et un nouveau monomère – pentachloro-o-tolyl-biguanide-cyclotriphosphazène de type phosphazénique.

Les polymères phosphazéniques sont utilisés pour la rétention d'ions des métaux de type d (Cr^{3+} , Cu^{2+}), en suivant aussi la possibilité de la séparation sélective des ions.

L'étude de recherche suit non seulement la synthèse de nouveaux matériaux, mais aussi l'ouverture d'un nouveau chemin dans les techniques d'épuration modernes de la protection de l'environnement, domaine largement étudié et d'un grand intérêt dans les dernières années.

Les polyorganophosphazènes peuvent être utilisés comme des ligands (on avait réalisé la synthèse des complexes avec le ion de Cu^{2+} , le ion de Cr^{3+} et leurs caractérisations).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hongyang Ma, Yaoxian Li, Hongwen Zhang, Feng Li, Xinyi Tang: *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, 73, 2579-2586.
2. Carriedo, Garcia Alonso, F.J., Gonzales, P.A., Valenzuela, C.D., Saez, N.Y.: *Polyhedron*, **2002**, 21, 2579-2586.
3. Christova, D., Ivanova, S.D., Velichkova, R.S., Tzeetrova, P., Mihailova, P., Akov, L.I., Peshev, O.: *Designed Monomers and Polymers*, **2001**, 4(4), 329-341.
4. Guran, C., Barboiu, M., Diaconescu, P., Iluc, V., Stan, C.: *Rev. Roum. Chim.*, **1999**, 44(9), 917-921.