

LES EQUILIBRES DE REDISTRIBUTION DANS LES DERIVES FLUORES DES ELEMENTS DU IV^{ème} GROUPE

III. AFFINITE RELATIVE DU FLUOR ET DU CHLORE POUR DES CENTRES BASES SUR LES ELEMENTS CARBONE, SILICIUM, GERMANIUM, ETAIN, PHOSPHORE ET ARSENIC

S.C. PACE et J.G. RIESS

*Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Equipe de Recherche Associée au CNRS,
 Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)*

(Reçu le 12 mars 1974)

Summary

Equilibrium distributions have been investigated for the scrambling of fluorine vs. chlorine between pairs of the following centres: Me_2C , Me_2Si , Me_3Si , Me_2Ge , Me_3Ge , MeP(O) , Me_2As .

It was found that in Group IV there is a strong preference for fluorine to be bound to silicon rather than to comparable carbon or germanium centres. There is only a slight preference for fluorine to be bound to $\text{Me}_2\text{P(O)}$ rather than to Me_2Si , and this tendency can be inverted by decreasing the number of alkyl groups on silicon or by decreasing the electronegativity of the atom which is bound to phosphorus in the "isolated position". On the other hand, fluorine definitely prefers Me_2As to Me_3Ge . It is further confirmed that the mixed fluorochloro species are less abundant at equilibrium than would be expected from random sorting. The preferential affinities of fluorine vs. chlorine for a range of common silicon and phosphorus-based centres are predicted to be: $\text{MeSi} > \text{MeP(O)} > \text{P(O)} > \text{Me}_2\text{Si} > \text{Me}_2\text{P(O)} > \text{MeP(S)} > \text{Me}_3\text{Si} \approx \text{MeP(Se)} \gg \text{MeP}$.

Résumé

Les équilibres de redistribution résultant de l'échange du fluor et du chlore entre paires de centres pris dans la série suivante: Me_2C , Me_2Si , Me_3Si , Me_2Ge , Me_3Ge , MeP(O) , Me_2As sont décrits. Dans le Groupe IV il existe une forte préférence du fluor pour le silicium plutôt que pour des centres comparables dérivés du carbone ou de germanium. Il n'existe par contre qu'une faible affinité préférentielle du fluor pour MeP(O) plutôt que pour Me_2Si ; cet ordre peut être inversé, soit en réduisant le nombre de groupes alkyles sur le silicium, soit en diminuant l'électronégativité de l'atome lié au phosphore en "position isolée". Par

ailleurs le fluor, s'il est en compétition avec le chlore, préfère Me_2As à Me_3Ge . La moindre abondance des espèces mixtes fluorochlorées observée à l'équilibre dans le cas des redistributions sur Me_2C et Me_2Ge confirme la généralité de nos observations antérieures. L'affinité relative préférentielle du fluor par rapport au chlore a été évaluée pour une série de centres communs dérivés du silicium et du phosphore: $\text{MeSi} > \text{MeP(O)} > \text{P(O)} > \text{Me}_2\text{Si} > \text{Me}_2\text{P(O)} > \text{MeP(S)} > \text{Me}_3\text{Si} \sim \text{MeP(Se)} \gg \text{MeP}$.

Introduction

Les précédents articles de cette série et d'une série parallèle ont conduit à une évaluation de l'affinité relative du fluor et de divers autres substituants communs pour une variété de centres siliciés [1, 2] et phosphorés [3, 4]. Nous décrivons maintenant des réactions de redistribution d'atomes de fluor et de chlore entre des centres basés sur deux non-métaux pris dans les IVème et Vème Groupes. Il s'agit à notre connaissance de la première étude quantitative d'équilibres de redistribution entre dérivés fluorés d'éléments différents. En y connectant l'ensemble des données déjà disponibles pour chacun de ces éléments pris séparément, cette étude permet de prévoir quelles seront les distributions à l'équilibre pour de très nombreux systèmes faisant intervenir des substituants et des centres très divers basés sur les non-métaux des Groupes IV et V. Elle contribuera ainsi à la connaissance des équilibres de redistribution et des facteurs qui les régissent lorsque l'on parcourt le Tableau Périodique.

Méthodologie

Le symbolisme et le format utilisés pour les constantes d'équilibre, ainsi que les techniques employées pour préparer les échantillons, assigner les pics dans les spectres de RMN, acquérir et traiter les données analytiques nécessaires au calcul des constantes, sont exposées en détail dans les articles précédents [1, 2, 5].

Les centres étudiés ont été choisis de manière à conserver dans la mesure du possible le même nombre de sites échangeables, deux, pour l'ensemble des éléments examinés. En ce qui concerne les échanges entre germanium et arsenic, nous avons retenu le système $\{\text{F/Cl}-\text{Me}_3\text{Ge}/\text{Me}_2\text{As}\}$ [1] où les deux centres sont monofonctionnels, plutôt que le système $\{\text{F/Cl}-\text{Me}_2\text{Ge}/\text{MeAs}\}$ car l'analyse quantitative du second est gênée par la grande vitesse des phénomènes d'échange qui provoquent alors des coalescences de signaux en RMN. Les groupes méthyles (Me) liés à l'élément central, non échangeables dans les conditions de l'expérience, servent de sonde en RMN, les couplages entre ces protons et les atomes de fluor et/ou de phosphore facilitent l'attribution des signaux dans les spectres, enfin c'est aussi pour les centres méthylés que l'on trouve le maximum de données dans la littérature en ce qui concerne les équilibres de redistribution.

La fonctionnalité des centres ayant été limitée à deux dans la plupart des cas, il suffit de trois constantes pour décrire complètement la composition à l'équilibre de tous les mélanges résultant de la redistribution d'atomes de fluor et de chlore entre deux centres donnés. Deux d'entre elles représentent la distribution des deux halogènes sur chacun des centres Q et M:

$$K(Q) = [QF_2][QCl_2]/[QFCl]^2 \text{ dérivée de } 2 QFCl \rightleftharpoons QF_2 + QCl_2 \quad (1)$$

$$K(M) = [MF_2][MCl_2]/[MFCl]^2 \text{ dérivée de } 2 MFCl \rightleftharpoons MF_2 + MCl_2 \quad (2)$$

Dans la présente étude, Q et M seront pris dans la série Me₂C, Me₂Si, Me₂Ge, Me₂Sn, MeP(O), Me₃Si, Me₃Ge, Me₂As.

La 3ème constante est destinée à décrire la répartition des deux halogènes entre les centres Q et M en compétition. Nous avons choisi de l'exprimer dans le format très général:

$$K_I = \{ [QZ_q]^m [MT_m]^q / [QT_q]^m [MZ_m]^q \}^{1/m} \quad (3)$$

où elle se rapporte à un équivalent de substituant échangé (ou de site ou de liaison) par la réaction:



Cette écriture a le double avantage de donner aux valeurs mesurées une signification plus directement perceptible qu'avec les constantes antérieurement utilisées [1, 3, 5, 7] et de permettre la comparaison directe des K_I entre elles quelle que soit la fonctionnalité des centres.

La constante intersystème suffira pour décrire entièrement le système {F/Cl—Me₃Ge/Me₂As}.

Pour chacun des systèmes {F/Cl—Q/M} on a préparé une série d'échantillons, dans la mesure du possible à partir des deux jeux d'ingrédients symétriques chaque fois, et pour des compositions globales largement différentes. Les paramètres [1] choisis pour décrire ces compositions globales sont $R = F/(Q + M)$ et $R' = Q/(Q + M)$. Les tubes-échantillons ont été chauffés à 120°, température choisie par souci d'homogénéité avec les résultats déjà publiés pour d'autres systèmes, et examinés par RMN du proton à intervalles de temps réguliers. Nous avons considéré qu'un équilibre était atteint lorsque l'allure des spectres n'évoluait plus avec le temps. Les échanges sont dans l'ensemble suffisamment lents pour que les constantes, mesurées sur des échantillons rapidement refroidis jusqu'à la température d'enregistrement des spectres (25°), décrivent bien les distributions molaires à 120°. Ce n'est toutefois pas le cas pour les échanges de fluor et de chlore sur le germanium où l'équilibre est rapidement atteint à la température des mesures. Nous avons alors évalué la valeur de $K(\text{Me}_2\text{Ge})$ à 120° dans l'approximation généralement admise [5] où l'entropie varie peu en passant d'une distribution au hasard à la distribution réelle observée.

Redistribution des atomes de fluor et de chlore entre les centres diméthylsilicium et méthylphosphonyle

Huit échantillons ont été préparés pour l'étude du système {F/Cl—Me₂Si/MeP(O)} en mélangeant les composés Me₂SiF₂ et MeP(O)Cl₂ ou Me₂SiCl₂ et MeP(O)F₂ en des proportions diverses. L'attribution des signaux en RMN du proton est facilitée par la présence de deux types de groupes méthyles différents qui résonnent dans deux domaines suffisamment distincts du spectre (Fig. 1), grâce aussi à la connaissance des déplacements chimiques des espèces attendues de la redistribution [4, 1] et surtout à la multiplicité très caractéristique des signaux dûs aux couplages des protons avec les noyaux ¹⁹F et ³¹P. Cette attribu-

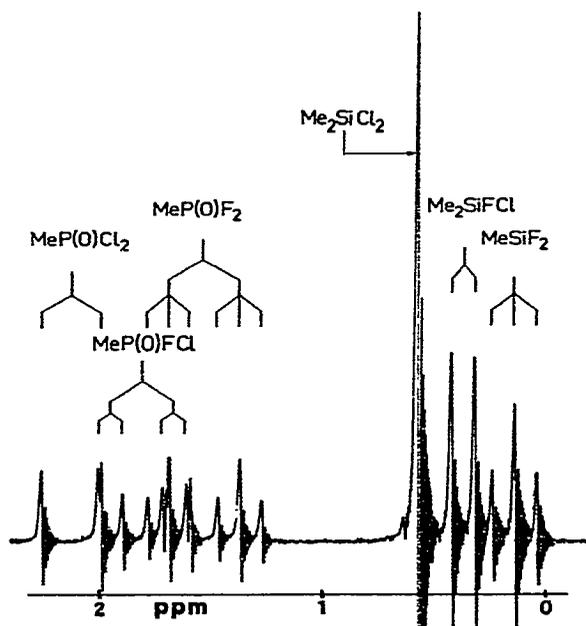


Fig. 1. Spectre de RMN de ^1H d'un mélange équilibré à 120° de Me_2SiCl_2 et MeP(O)F_2 ($R = 1.00$; $R' = 0.50$).

tion est confirmée par la cohérence générale de la description du système à l'équilibre pour l'ensemble des échantillons.

La redistribution des atomes de fluor et de chlore a été observée dans tous les échantillons examinés. Un état d'équilibre est atteint après environ 1 mois de chauffage à 120° . Les six espèces moléculaires attendues de la redistribution sont présentes dans tous les mélanges équilibrés. La formation d'aucune autre espèce n'a été détectée dans ces conditions, en particulier l'échange des groupes méthyles n'est pas observé.

Les distributions moléculaires à l'équilibre telles qu'elles ont été évaluées par RMN sont rassemblées dans le Tableau 1, de même que les valeurs calculées pour chacun des échantillons analysés. On constate une concordance satisfaisante, pour l'ensemble des échantillons étudiés, entre les valeurs des paramètres de composition globale calculées à partir des distributions moléculaires à l'équilibre et à partir de la pesée des ingrédients (entre crochets), entre les valeurs des constantes d'équilibre évaluées pour des échantillons de compositions largement différentes, entre les pourcentages molaires estimés par RMN et ceux calculés (entre parenthèses à partir des constantes moyennes pondérées (données dans le Tableau récapitulatif) enfin entre les valeurs des deux premières de ces constantes et celles établies lors d'études indépendantes des systèmes $\{\text{F/Cl} - \text{Me}_2\text{Si}\}$ et $\{\text{F/Cl} - \text{MeP(O)}\}$ pris séparément [1,4] (Tableau 8). L'autocohérence de la description des mélanges en termes d'équilibres de redistribution est ainsi établie et confirme l'attribution des signaux dans les spectres de RMN.

La valeur de la constante intersystème $\overline{K}_1(\text{Me}_2\text{Si}/\text{MeP(O)})$ bien que significativement inférieure à la valeur statistique $K_1 = 1$ ne traduit qu'une faible préférence du fluor pour le centre MeP(O) .

TABLEAU I

SYSTEME $\{FCl-Me_2Si/MeP(O)\}$ A L'EQUILIBRE A 120°

R = F/(Si+P)	R' = P/(Si+P)	MeP(O)F ₂	MeP(O)FCl	MeP(O)Cl ₂	Me ₂ SIF ₂	Me ₂ SIFCl	Me ₂ SiCl ₂	K(Me ₂ Si)	K(MeP(O))	K _I
<i>Mélanges préparés à partir de Me₂SIF et MeP(O)Cl₂</i>										
0.66 ^a	0.76 ^a	17.0 ^a	21.9	37.4	2.1	5.5	16.1	1.12	1.32	0.54
[0.60] ^b	[0.70] ^b	(18.0) ^c	(21.5)	(36.4)	(4.5)	(7.4)	(12.1)			
1.15	0.30	20.2	6.5	3.7	22.8	22.8	24.0	1.05	1.77	0.41
[1.24]	[0.38]	(19.3)	(7.1)	(3.7)	(23.6)	(23.4)	(23.0)			
<i>Mélanges préparés à partir de Me₂SiCl₂ et MeP(O)F₂</i>										
0.44	0.15	4.5	5.4	5.4	5.2	18.7	60.8	0.91	1.61	0.46
[0.37]	[0.19]	(3.9)	(4.3)	(6.8)	(6.3)	(19.4)	(59.3)			
0.71	0.33	11.8	9.7	11.1	8.6	20.0	38.8	0.84	1.39	0.46
[0.65]	[0.33]	(12.6)	(9.7)	(10.7)	(8.7)	(18.7)	(39.6)			
0.93	0.43	19.7	12.5	11.2	11.0	18.8	26.8	0.84	1.41	0.48
[0.85]	[0.43]	(20.7)	(12.2)	(10.1)	(10.9)	(17.7)	(28.5)			
0.97	0.46	23.2	13.0	9.9	10.6	16.8	26.7	1.05	1.36	0.41
[0.94]	[0.47]	(22.8)	(12.9)	(10.3)	(10.8)	(16.9)	(26.3)			
1.00	0.49	25.5	13.5	10.3	10.5	14.8	25.1	1.21	1.43	0.41
[1.00]	[0.50]	(24.7)	(13.6)	(19.7)	(10.5)	(16.1)	(24.2)			
1.74	0.85	70.7	11.6	3.0	8.7	3.6	2.5	1.69	1.58	0.39
[1.75]	[0.88]	(70.1)	(12.0)	(2.9)	(8.8)	(4.2)	(2.0)			

^a Valeurs calculées à partir des spectres de RMN. ^b Valeurs obtenues par la pesée des ingrédients. ^c Les valeurs entre parenthèses sont les pourcentages théoriques calculés à partir de $K(Me_2Si) = 0.99$, $K(MeP(O)) = 1.42$ et $K_I = 0.44$

TABLEAU 2
 SYSTEME $\{F/Cl-Me_2Si/Me_2C\}$ A L'EQUILIBRE A 120°

R = F/(Si+C)	R' = Si/(Si+C)	Me ₂ SIF ₂	Me ₂ SIFCl	Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ CF ₂	Me ₂ CFCl	Me ₂ CCl ₂	K(Me ₂ Si)	K(Me ₂ C)	K _I
<i>Mélanges préparés à partir de Me₂SIF₂ et Me₂CCl₂</i>										
0.25 [0.24]	0.13 [0.12]	12.6 (11.9)	(0.7)	(0.0)	(0.0)	(0.8)	87.4 (86.6)			
1.24 [1.36]	0.62 [0.68]	62.1 (60.9)	(1.2)	(0.0)	(0.1)	(1.1)	37.9 (36.7)			
1.73 [1.75]	0.87 [0.88]	86.7 (85.8)	(0.9)	(0.0)	(0.1)	(0.7)	13.3 (12.5)			
<i>Echantillons préparés à partir de Me₂SiCl₂, de Me₂CCl₂ et du mélange Me₂CF₂ (87%), Me₂CFCl (5%) et Me₂CCl₂ (8%)</i>										
0.43 [0.47]	0.66 [0.63]	11.1 (10.9)	20.4 (20.7)	34.3 (34.2)	(0.0)	(0.0)	34.2 (34.2)		0.92	
0.47 [0.49]	0.24 [0.26]	23.0 (22.5)	1.2 (1.6)	(0.1)	(0.0)	(0.6)	75.8 (75.2)			
0.58 [0.60]	0.40 [0.39]	23.4 (23.1)	11.0 (11.6)	5.3 (5.0)	(0.0)	(0.1)	60.4 (60.2)		1.02	
0.73 [0.76]	0.46 [0.47]	30.9 (30.8)	11.1 (11.3)	3.7 (3.6)	(0.0)	(0.1)	54.4 (54.2)		0.92	
0.76 [0.80]	0.41 [0.43]	36.1 (35.4)	3.8 (5.0)	0.5 (0.6)	(0.0)	(0.2)	59.1 (58.7)		1.21	
0.78 [0.82]	0.46 [0.49]	34.3 (34.3)	9.8 (9.7)	2.3 (2.4)	(0.0)	(0.1)	53.6 (53.5)		0.83	
0.85 [0.88]	0.42 [0.44]	42.0 (41.3)	(0.7)	(0.0)	(0.2)	(1.7)	56.7 (56.1)			

a Valeurs calculées d'après les spectres de RMN. *b* Valeurs calculées sur la base d'un spectre enregistré immédiatement après le mélange des ingrédients. *c* Valeurs calculées par pesée des ingrédients. *d* Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs calculées à partir de $K(Me_2Si) = 0.87$, $K(Me_2O) = 3.79$ et K_I estimée à 103.

Redistribution des atomes de fluor et de chlore entre les centres diméthylsilicium et diméthylcarbone, et sur le centre diméthylcarbone seul

Les trois échantillons que nous avons préparés à partir de Me_2CCl_2 et Me_2SiF_2 (Tableau 2) sont restés inchangés même après deux ans de chauffage à 120° . Par contre les spectres des échantillons contenant au départ du difluoro-2,2 propane, Me_2CF_2 , et du dichlorodiméthylsilicium, Me_2SiCl_2 , ont montré après quelques jours de chauffage à 120° le doublet caractéristique de la formation de fluorochlorodiméthylsilane. Le triplet du difluorodiméthylsilane n'apparaît que plus lentement (Fig. 2). L'évolution se poursuit pendant environ six mois. Il est possible d'accélérer considérablement le phénomène en ajoutant dans les tubes échantillons une trace de trichlorure d'aluminium, AlCl_3 . L'évolution est alors très rapide et l'on peut considérer qu'un équilibre est atteint en moins de quinze jours à 120° . On constate alors que dans tous les échantillons préparés, dont la composition est telle que $R < 1$, le fluor est transféré en totalité sur le silicium. Les seules espèces détectables sont dans ce cas Me_2SiF_2 , $\text{Me}_2\text{SiFCl}_2$ et Me_2CCl_2 .

Ces expériences permettent de conclure à une très forte affinité préférentielle du fluor par rapport au chlore pour le centre silicié. Dans ces conditions l'expérience ne permet d'établir qu'une limite supérieure de la constante intersystème. Pour

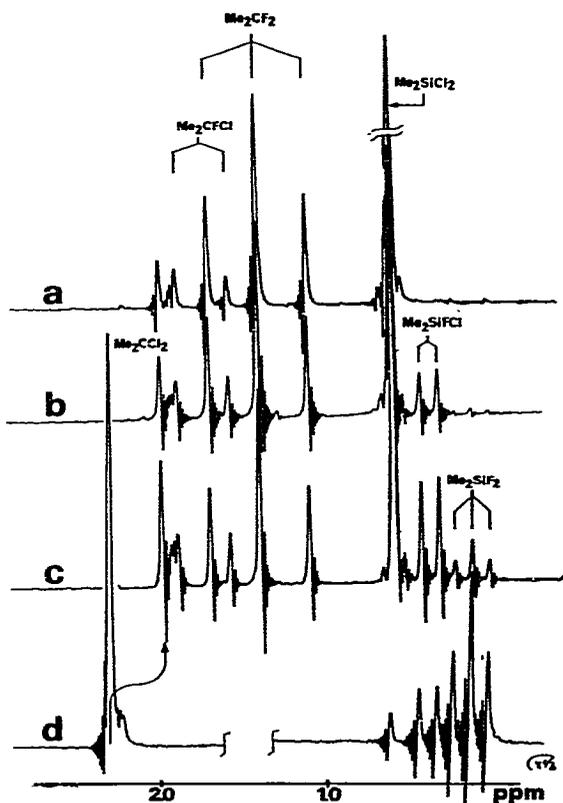


Fig. 2. Evolution des spectres de RMN de ^1H d'un mélange de Me_2CF_2 , $\text{Me}_2\text{CFC1}$ et Me_2CCl_2 avec Me_2SiCl_2 ($R = 0.78$; $R' = 0.46$) en fonction du temps: (a) 1 heure à température ambiante; (b) 1 mois à 120°C ; (c) 2 mois à 120°C ; (d) 4 mois à 120°C .

TABLEAU 3
 SYSTEME {F/Cl—Me₂C} A L'EQUILIBRE A 120°

R = F/C	Me ₂ CF ₂	Me ₂ CFCI	Me ₂ CCL ₂	K(Me ₂ C)
0.34 ^a	10.8 ^a	12.3	76.9	5.55
[0.38] ^b	(9.9) ^c	(14.1)	(76.0)	
0.53	16.5	20.1	63.3	2.59
[0.47]	(17.9)	(17.5)	(64.7)	
0.91	35.5	19.9	44.6	3.96
[0.98]	(35.3)	(20.3)	(44.4)	
1.58	72.6	12.8	14.6	6.51
[1.63]	(71.2)	(15.7)	(13.2)	
1.72	80.4	11.1	8.5	5.57
[1.75]	(79.6)	(12.7)	(7.7)	
1.81	85.8	9.6	4.6	4.28
[1.87]	(85.6)	(10.0)	(4.4)	

^a Valeurs calculées à partir des spectres de RMN. ^b Valeurs calculées à partir de la pesée des ingrédients. ^c Pourcentages calculés à partir de $K(\text{Me}_2\text{C}) = 3.79$.

tenter d'affiner cette limite et comme l'étude précédente ne nous a pas permis d'atteindre $K(\text{Me}_2\text{C})$ nous avons étudié séparément la redistribution des atomes de fluor et de chlore sur le centre Me₂ C. L'équilibre a été atteint après environ 6 mois de chauffage à 120°. La constante d'équilibre moyenne obtenue est $\bar{K}(\text{Me}_2\text{C}) = 3.79 \pm 0.36$ (Tableau 3).

Connaissant les constantes relatives aux systèmes {F/Cl—Me₂Si} [1] et {F/Cl—Me₂C} pris séparément, nous avons pu préciser la valeur limite de la constante intersystème du système {F/Cl—Me₂Si/Me₂C} bien que plusieurs espèces n'aient pas pu être détectées à l'équilibre dans les échantillons de ce système. Pour cela nous avons cherché quelle était la valeur de K_I qui, associée aux données précédentes, conduisait au meilleur accord entre pourcentages calculés et pourcentages mesurés et cela pour l'ensemble des compositions étudiées. L'accord devient satisfaisant à partir de $K_I = 10^3$ (Tableau 2).

Notons que dans de nombreux échantillons préparés pour l'étude de ces échanges il s'est formé des gommages insolubles, probablement polymériques, après une période d'induction non reproductible. Ces réactions secondaires sont surtout importantes lorsque la proportion des centres carbonés est importante et lorsque le solvant est le benzène. Seuls les échantillons présentant une phase homogène à l'équilibre ont été exploités et sont décrits dans le Tableau 2.

Redistribution des atomes de fluor et de chlore entre les centres diméthylsilicium et diméthylgermanium, triméthylsilicium et triméthylgermanium

Les spectres des mélanges Me₂SiF₂/Me₂GeCl₂ ne montrent, même après huit mois de chauffage à 120°, ou après l'addition de traces de diverses substances connues pour catalyser les réactions de redistribution (H₂O, AlCl₃, pyridine), qu'un faible pourcentage de Me₂SiFCl.

Par contre, les mélanges préparés à partir de fluorures de diméthylgermane et de dichlorodiméthylsilicium évoluent très rapidement dès la température ambiante. En effet pour ces échantillons et quelqu'en soit la composition, il suffit de quelques minutes pour voir apparaître dans leurs spectres de RMN le triplet relatif à l'espèce Me₂SiF₂ aux dépens du difluorodiméthylgermane. Ce n'est que dans un deuxième temps, en les chauffant à 120° pendant quelques jours, que l'on voit

TABLEAU 4
 SYSTEME {F/Cl—Me₂Ge} A L'EQUILIBRE A 25°

R = F/Ge	Me ₂ GeF ₂	Me ₂ GeFCl	Me ₂ GeCl ₂	K(Me ₂ Ge)
1.45 ^a	57.5 ^a	29.9	12.6	0.81
[1.50] ^b	(58.0) ^c	(29.0)	(13.0)	
1.39	54.4	30.6	14.9	0.87
[1.33]	(54.3)	(30.4)	(15.3)	
1.19	42.8	32.9	24.4	0.97
[1.15]	(42.7)	(33.6)	(23.7)	
0.97	31.0	35.3	33.8	0.84
[1.00]	(31.3)	(34.5)	(34.2)	
0.86	25.7	34.3	40.0	0.87
[0.81]	(26.0)	(34.0)	(40.0)	
0.53	13.9	25.1	60.9	1.38
[0.50]	(12.3)	(28.4)	(59.3)	
0.37	6.9	23.0	70.2	0.91
[0.40]	(6.9)	(23.2)	(70.0)	

^a Valeurs calculées à partir des spectres de RMN. ^b Valeurs obtenues par pesée des ingrédients. ^c Pourcentages calculés à partir de la moyenne pondérée $K(\text{Me}_2\text{Ge}) = 0.90$.

apparaître l'espèce mixte Me₂SiFCl dans les échantillons où la proportion de Me₂SiCl₂ reste suffisante pour donner lieu à un phénomène de redistribution sur le centre Me₂Si. Il faut alors attendre cinq à six mois pour atteindre un équilibre entre l'ensemble des constituants du système. Comme l'on a toujours au moins deux espèces non détectées dans les mélanges, seule une limite inférieure de la constante $K_1(\text{Si}/\text{Ge})$ peut être obtenue, limite que nous avons affinée comme précédemment (Tableau 4). Le Tableau 5 résume l'étude quantitative du système équilibré {F/Ge—Me₂Ge} que nous avons réalisée dans ce but.

Il faut noter que l'étude quantitative de ces systèmes est compliquée par l'existence de phénomènes d'échanges suffisamment rapides des substituants sur le germanium pour provoquer la disparition des couplages H—C—Ge—F et la coalescence des résonances de deux ou même des trois espèces germaniées présentes dans l'échantillon. Cet inconvénient peut être évité en diluant davantage les échantillons.

La très forte affinité préférentielle du fluor pour le centre silicié se retrouve lorsque l'on examine l'échange des deux halogènes entre les centres Me₃Si et Me₃Ge ($K_1 > 3 \cdot 10^2$).

Autres études de redistribution entre éléments des Groupes IV et V

Les échanges de fluor et de chlore sur les centres basés sur l'arsenic sont encore plus rapides que sur ceux basés sur le germanium et provoquent la coalescence des signaux dans les spectres de RMN. Ainsi les fluorures et chlorures de diméthylarsine donnent un signal unique dans les spectres même à -50° . La redistribution des deux halogènes entre deux centres basés, l'un sur le germanium, l'autre sur l'arsenic, est nettement plus lente. Nous l'avons étudiée pour le système {F/Cl—Me₃Ge/Me₂As} grâce à deux séries d'échantillons.

Dans ceux préparés par mélange de Me₂AsF avec Me₃GeCl les échanges sont lents: l'espèce Me₃GeF n'apparaît qu'après plusieurs jours de chauffage à 120° et l'équilibre ne s'établit qu'après environ un mois à cette température. La constante intersystème $K_1(\text{Me}_3\text{Ge}/\text{Me}_2\text{As})$ est de l'ordre de 10^{-3} ce qui traduit une nette affinité préférentielle du fluor pour le centre arsénié (Tableau 6). L'imprécision de la

TABLEAU 5
 SYSTEME $\{F/Cl-Me_2Ge\}$ A L'EQUILIBRE

$R = F/(Si+Ge)$	$R' = Si/(Si+Ge)$	Me_2SiF_2	Me_2SiFCl	Me_2SiCl_2	Me_2GeF_2	Me_2GeFCl	Me_2GeCl_2	$K(Me_2Si)$	$K(Me_2Ge)$	K_I
<i>Mélanges préparés à partir de Me_2SiF_2 et Me_2GeCl_2</i>										
0.61 ^a	0.35 ^a	27.2 ^a	6.7	1.0	d		65.0			
[0.66] ^b	[0.33] ^b	(27.2) ^c	(6.4)	(1.3)	(0.0)	(0.1)	(65.0)			0.61
1.84	0.71	62.5	8.6				28.9			
[1.36]	[0.68]	(63.5)	(6.8)	(0.6)	(0.0)	(0.1)	(29.0)			
<i>Mélanges préparés à partir de Me_2SiCl_2 et d'un mélange contenant les trois espèces Me_2GeF_2, Me_2GeFCl et Me_2GeCl_2</i>										
0.68	0.42	29.2	9.8	2.5			58.6			
[0.73]	[0.37]	(29.0)	(10.0)	(3.0)	(0.0)	(0.1)	(57.9)			0.76
0.78	0.94	33.9			1.4	7.8	56.9			1.31
[0.76]	[0.31]	(33.9)	(0.1)	(0.0)	(1.0)	(8.0)	(57.1)			
0.91	0.45	45.3					54.7			
[0.90]	[0.49]	(44.4)	(0.6)	(0.0)	(0.0)	(1.5)	(53.5)			2.17
1.16	0.23	22.5			25.0	19.3	32.4			
[1.21]	[0.28]	(23.0)	(0.0)	(0.0)	(21.3)	(26.4)	(29.3)			

^a Valeurs calculées d'après les spectres de RMN. ^b Valeurs provenant de la pesée des ingrédients. ^c Les valeurs entre parenthèses sont les pourcentages théoriques calculés à partir de $K(Me_2Si) = 0.87$ (à 120°), $K(Me_2Ge) = 0.90$ (à 25°) et $K_I = 3 \cdot 10^3$.

TABLEAU 6
 SYSTEME {F/Cl—Me₃Ge/Me₂As} A L'EQUILIBRE A 120°

R = F/(As+Ge)	R' = Ge/(As+Ge)	Me ₃ GeF	Me ₃ GeCl	Me ₂ AsF	MeAsCl	K _I
0.17 ^a	0.83	0.5	82.3	16.7	0.5	
[0.18] ^b	[0.82]	(1.5) ^c	(81.3)	(15.7)	(1.5)	
0.25	0.75	0.9	74.5	23.7	0.9	
[0.23]	[0.77]	(1.7)	(73.7)	(22.9)	(1.7)	
0.40	0.60	1.8	57.9	38.6	1.8	1.5·10 ⁻³
[0.37]	[0.63]	(2.0)	(57.7)	(38.4)	(1.9)	
0.57	0.43	3.7	39.7	52.9	3.7	6.5·10 ⁻³
[0.52]	[0.48]	(2.0)	(41.4)	(54.6)	(2.0)	

^a Valeurs calculées à partir des spectres de RMN. ^b Valeurs calculées à partir de la pesée des ingrédients.
^c Pourcentages calculés à partir de K_I = 4·10⁻³.

valeur obtenue pour cette constante tient au fait que les espèces Me₂AsCl et Me₂AsF ne peuvent pas être distinguées dans les spectres et que leur proportion relative ne peut être évaluée qu'indirectement grâce à la relation $R = F/(As + Ge) = R' = As/(As + Ge)$ propre à cette série d'échantillons. La redistribution est beaucoup plus rapide, quelques minutes à la température ambiante, dans les échantillons préparés à partir de Me₃GeF et Me₂AsCl, ce qui se traduit par l'apparition immédiate de Me₃GeCl dans les spectres. Mais nous avons aussi noté l'apparition, dans tous les échantillons préparés de cette manière, d'un nouveau signal situé vers 0.15 ppm, pouvant provenir de la formation d'hexaméthylidgermane Me₃GeGeMe₃ [6]. Simultanément il se dépose un produit cristallisé non identifié au fond des tubes, rendant impossible l'évaluation de constantes d'équilibre à partir de ces échantillons.

L'insolubilité des dérivés fluorés de l'étain ne permet pas l'étude quantitative du système {F/Cl—Me₂Si/Me₂Sn}. Nous avons cependant toujours observé un transfert rapide du fluor du centre Me₂Sn vers le centre Me₂Si en phase hétérogène. En effet si l'on mélange Me₂SiF₂ et Me₂SnCl₂ on n'observe aucun changement dans les spectres de RMN de ces mélanges même après trois ans de chauffage à 120°. Par contre les échantillons préparés à partir de Me₂SnF₂ et Me₂SiCl₂ montrent, quelques minutes après le mélange réalisé à -50°, l'apparition sur les spectres mesurés à 25°, des signaux de Me₂SiF₂ et de Me₂SnCl₂. Il est remarquable à nouveau le fluorochlorure mixte Me₂SiFCl n'apparaît qu'après plusieurs heures de chauffage à 120°. La présence de solides insolubles interdit le calcul d'une constante inter-système.

Discussion et conclusions

Les résultats présentés dans cette série d'articles montrent que les redistributions impliquant l'échange d'atomes de fluor sont un phénomène général dans la chimie des non-métaux des Groupes IV et V.

Si l'on combine les constantes déterminées expérimentalement dans le présent travail (Tableau 7) avec celles qui ont été évaluées antérieurement pour d'autres systèmes, on peut prévoir quelles seront les distributions à l'équilibre qui résulteront de l'échange de fluor avec de très nombreux substituants entre des centres très divers, grâce à la relation:

TABLEAU 7

CONSTANTES D'EQUILIBRE A 120° POUR L'ECHANGE DU FLUOR ET DU CHLORE ENTRE CENTRES BASES SUR DIVERS ELEMENTS DES GROUPES IV ET V (SYSTEMES {F/Cl-Q/M})

Système		Constantes d'équilibre		
Q	M	K_Q	K_M	$K_I(Q/M)$
Me ₂ Si	MeP(O)	0.99 ± 0.08 (0.87 ± 0.06) ^a	1.42 ± 0.13 (1.45 ± 0.14) ^b	0.44 ± 0.05
Me ₂ Si	Me ₂ C	(0.87 ± 0.06) ^a		> 10 ³
Me ₂ Si	Me ₂ Ge	(0.87 ± 0.06) ^a	3.79 ± 0.36	> 3·10 ³
Me ₃ Ge	Me ₂ Ge		0.65 ± 0.07 ^c	
	Me ₂ As			4·10 ⁻³

^a Réf. 2. ^b Réf. 4. ^c Evaluée pour 120° à partir de la constante mesurée à 25° (Tableau 5.)

$$K_I(Q/N) = K_I(Q/M) \cdot K_I(M/N)$$

qui décrivent l'échange de deux substituants Z et T entre trois centres Q, M et N. Cette relation est valable quelle que soient les fonctionnalités de ces centres si l'on adopte le format (3) pour les K_I . Le Tableau 8 rassemble quelques-unes de ces prévisions pour l'échange des substituants fluor et de chlore entre des centres siliciés et phosphorés divers.

L'ensemble des données ainsi acquises permet de dégager plusieurs conclusions générales en ce qui concerne les équilibres de redistribution du fluor dans les dérivés des non-métaux des Groupes IV et V.

(1) La différence d'affinité du fluor et du chlore pour des éléments d'une même colonne est importante ($\Delta H \geq 5$ kcal par équivalent de substituant échangé par la réaction (4) entre le silicium et le carbone ou le silicium et le germanium). Dans le IVème Groupe l'affinité du fluor est la plus forte pour le silicium. Les tentatives que nous avons faites pour situer l'affinité relative des halogènes pour le carbone et le germanium sur des bases quantitatives ont échoué du fait de la formation de gommages polymériques insolubles.

(2) La différence d'affinité des deux halogènes est nettement moins prononcée lorsque les éléments en compétition sont voisins dans la même Période. La Figure 3 compare les distributions molaires à l'équilibre pour deux coupes diagonales [2] dans les systèmes {F/Cl—Me₂Si/MeP(O)} et {F/Cl—Me₂Si/Me₂Ge}. A l'inverse de ce qui a été observé pour le chlore et le brome [7], l'affinité relative du fluor et du chlore est plus forte pour MeP(O) que pour Me₂Si. Cette tendance pourra être inversée si l'on substitue l'oxygène du groupe phosphoryle par un élément plus électro-négatif ou si l'on réduit le nombre de groupes alkyles sur le silicium. On peut ainsi classer les centres alkylés communs du phosphore et du silicium en fonction de

TABLEAU 8

PREVISION ET COMPARAISON DES CONSTANTES K_I POUR DIVERS SYSTEMES {F/Cl—Me₂Si/M}

M ^a	MeSi	> MeP(O) > P(O)	> Me ₂ Si	> Me ₂ P(O) > MeP(S)	> Me ₃ Si	> MeP(Se) > MeP			
$K_I(\text{Me}_2\text{Si}/\text{M})$	0.20	0.44	0.46	1	2.6	3.5	10	10	140
Réf. ^b	1		3		3	4	1	4	4

^a Les centres M sont classés dans l'ordre décroissant de leur affinité préférentielle pour le fluor par rapport au chlore. ^b Références des données utilisées pour le calcul.

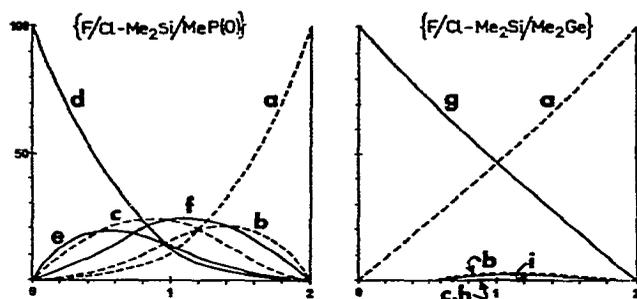


Fig. 3. Distributions molaires comparées pour deux coupes diagonales dans le domaine de composition des systèmes: $\{F/Cl-Me_2Si/MeP(O)\}$ et $\{F/Cl-Me_2Si/Me_2Ge\}$. (a) Me_2SiF_2 ; (b) Me_2SiFCl ; (c) Me_2SiCl_2 ; (d) $MeP(O)Cl_2$; (e) $MeP(O)FCl$; (f) $MeP(O)F_2$; (g) Me_2GeCl_2 ; (h) Mr_2GeFCl ; (i) Me_2GeF_2 .

leur plus grande affinité pour le fluor dans l'ordre indiqué dans le Tableau 8.

(3) La différence d'affinité entre fluor et chlore pour deux centres donnés se répercutera sur la différence d'affinité entre le fluor et un substituant Z quelconque. Elle pourra être évaluée sans difficulté, en particulier à partir des nombreuses données disponibles sur les échanges avec le chlore [2], grâce à la relation:

$$K_I(F/Z) = K_I(F/Cl) \cdot K_I(Cl/Z)$$

(4) Les nouvelles constantes intrasystème $\bar{K}(Me_2C)$ et $\bar{K}(Me_2Ge)$ mesurées montrent que les fluorochlorures mixtes sont dans les deux cas moins abondants que si fluor et chlore se distribuait au hasard, ce qui confirme le caractère général de nos observations antérieures [1-4].

(5) Les vitesses d'échange intersystèmes ne sont pas nécessairement rapides si les échanges sur chacun des deux centres sont rapides. Elles dépendent considérablement de la nature des ingrédients et de la présence de catalyseurs tels que traces d'humidité, acides ou bases de Lewis. Une observation remarquable est que dans le cas de l'échange rapide entre Me_2GeF_2 et Me_2SiCl_2 nous ayons d'abord observé la formation de Me_2SiF_2 , ce qui correspondrait à l'échange simultané de deux atomes d'halogènes par centre. Le dérivé mixte, généralement observé comme premier produit de la réaction [7], n'apparaît dans notre cas que beaucoup plus lentement. La cinétique de cet échange est en cours d'étude.

Partie expérimentale

Le dichlorodiméthylsilane nous a été donné par le Dr. Jonas et la société Bayer (Leverkusen). Le fluorure correspondant a été préparé par action directe du fluorure de zinc [1]. Le dichlorure de méthylphosphonyle provenait de la Poudrerie Nationale à Toulouse. Nous l'avons fait réagir avec NaF pour obtenir le composé difluoré [3]. L'action de SbF_3 sur le dichloro-2,2 propane conduit à un mélange comportant le chlorure de départ (8%), le composé mixte Me_2CFCl (5%) et le composé Me_2CF_2 (87%) que nous n'avons pas du séparer complètement malgré plusieurs distillations. Ceci ne présente pas d'inconvénient majeur puisque la distribution molaire à l'équilibre est indépendante des ingrédients employés pour préparer les échantillons tant qu'ils appartiennent au système étudié. Notons également la présence d'un peu d'éthylénique dans des proportions toujours inférieure à 5% ($\delta(CH_2)$ 2.09; $\delta(CH)$ 5.75) ppm; nous nous sommes assurés que son

TABLEAU 9
PARAMETRES DE RMN ^a

Composés	δ (¹ H) ^b (multiplicité)	J(H-F) ^c
Me ₂ CF ₂	1.57 (t)	19.0
Me ₂ CFCl	1.91 (d)	18.3
Me ₂ CCl ₂	2.16 (s)	
Me ₂ SiF ₂	0.21 (t)	6.0
Me ₂ SiFCl	0.40 (d)	6.3
Me ₂ SiCl ₂	0.58 (s)	
MeP(O)F ₂	1.52 (dt)	5.1
		J(P-C-H) = 17.1
MeP(O)FCl	1.84 (dd)	5.9
		J(P-C-H) = 15.7
MeP(O)Cl ₂	2.18 (d)	
		J(P-C-H) = 13.8
Me ₂ GeF ₂	0.51 (t)	5.4
Me ₂ GeFCl	0.67 (d)	5.5
Me ₂ GeCl ₂	0.82 (s)	
Me ₃ GeF	0.25 (d)	6.9
Me ₃ GeCl	0.37 (s)	
Me ₂ AsF } Me ₂ AsCl }	1.17 (s) ^d	

^a Valeurs indicatives, mesurées dans des mélanges équilibrés en solution benzénique. ^b En ppm, comptés positivement par rapport au TMS vers les champs décroissants. ^c En Hertz. ^d Pics coalescés.

abondance ne varie pas au cours des expériences. Un échantillon de Me₂GeCl₂ nous a été donné par le Dr. K. Moedritzer de la Monsanto Co. que nous remercions ici. Sa fluoration par SbF₃ [8] nous a donné un mélange du chlorure initial, du produit mixte Me₂GeFCl et de difluorure Me₂GeF₂ qu'il est très difficile de séparer. Nous avons préparé du difluorodiméthylgermane pur en faisant réagir AsF₃ sur l'oxyde de diméthylgermanium tétramère: [(Me)₂GeO]₄ lui-même obtenu par hydrolyse de Me₂GeCl₂ [9]. Le fluorure de diméthylarsine a été obtenu par action d'un mélange ZnF₂-SbF₃ sur le bromure correspondant [10]. Tous les produits ont été redistillés avant utilisation; leur pureté a été contrôlée par RMN du proton et du fluor. Les solvants ont été purifiés et séchés selon les méthodes classiques.

Les échantillons de mélanges ont été préparés directement dans des tubes de RMN, en liquide pur ou dilués par un volume égal de tétrachlorure de carbone ou de benzène. Les tubes ont été remplis au maximum pour limiter le volume de la phase gazeuse, puis scellés et portés à 120°.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Jeol C-60 HL. Les déplacements chimiques et les constantes de couplage sont rassemblés dans le Tableau 9. L'intégration des signaux a été faite par découpage et pesée des pics correspondants sur les spectres de RMN.

Bibliographie

- 1 J.G. Riess et S.C. Pace, *Inorg. Chim. Acta.*, 9 (1974) 51.
- 2 S.C. Pace, J.-C. Elkaïm et J.G. Riess, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 141.
- 3 J.G. Riess, J.-C. Elkaïm et S.C. Pace, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2874.
- 4 J.G. Riess, R. Bender et J.-C. Elkaïm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391 (1972) 60.
- 5 J.R. Van Wazer, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 5;
J.G. Riess, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 174.
- 6 M.P. Brown et D.E. Webster, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
- 7 K. Moedritzer et J.R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2856.
- 8 V.A. Ponomarenko et G. Ya. Vzenkova, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1957) 1020.
- 9 S.C. Pace, en préparation.
- 10 L. Fournier, Thèse de spécialité, Nice, 1973.