

Journal of Organometallic Chemistry, 121 (1976) 307–320
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CONSTITUTION MOLECULAIRE D' α,ω -DIFLUOROPOLYDIMETHYL-SILOXANES EQUILIBRES OBTENUS PAR UNE REACTION DE REDISTRIBUTION

S.C. PACE et J.G. RIESS

Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Parc Valrose 06034 Nice Cédex (France)

(Reçu le 28 avril 1976)

Summary

α,ω -Difluoropolydimethylsiloxanes $F[(CH_3)_2SiO]_n(CH_3)_2SiF$ have been prepared by reaction of $(CH_3)_2SiF_2$ with cyclic dimethylsiloxanes $[(CH_3)_2SiO]_n$ ($n = 3$ or 4). An equilibrium is reached in the redistribution of fluorine vs. oxygen atoms after ca. 24 h at $200^\circ C$ or 15 days at $150^\circ C$ when catalysed by $AlCl_3$. 16 equilibrated samples of varied ($R = F/Si$) overall compositions have been analysed by 1H and ^{19}F NMR and by VPC. The presence of rings has been established for the lower values of R . The molecular constitution of the equilibrated samples is described by a set of constants. The abundance of the end units

$$\begin{array}{c} Me \\ | \\ F-Si-O \\ | \\ Me \end{array}$$
 is slightly larger than expected from random distribution. The good

resolution of the spectra permits the distinguishing of the 9th order of environment of the end units and the 5th order for the middle units and the verification that there is no preferential association among the building units, and thus the proportion of chains of various lengths obeys Flory's random distribution mode. The equilibrium molecular constitution of these α,ω -difluorosiloxanes is close to that of their dichloro analogs; the substitution of chlorine by fluorine atoms at the end of the chains thus appears to cause little perturbation. On the other hand, the kinetic evolution of the reaction appears to be different, since the

$$\begin{array}{c} Me \quad Me \\ | \quad | \\ F-Si-O-Si-F \\ | \quad | \\ Me \quad Me \end{array}$$
 first species which forms is always the pyro molecule instead

of long chains and large rings as in the case of the chloro analogs.

Résumé

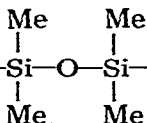
Les α,ω -difluoropolydiméthylsiloxanes $F[(CH_3)_2SiO]_n(CH_3)_2SiF$ ont été préparés par réaction de $(CH_3)_2SiF_2$ avec les diméthylsiloxanes cycliques $[(CH_3)_2SiO]_n$ ($n = 3$ ou 4). La redistribution des atomes de fluor et d'oxygène conduit à un équilibre après environ 24 h à $200^\circ C$ ou 15 jours à $150^\circ C$ en présence d' $AlCl_3$ comme catalyseur. 16 échantillons équilibrés de compositions $R = F/Si$ variées ont été examinés par RMN de 1H et ^{19}F et par CPV. La présence de cycles a été établie pour les faibles valeurs de R . La constitution moléculaire des échantillons a été décrite par un jeu de constantes d'équilibre.



L'abondance des unités terminales $F-Si-O-$ est légèrement supérieure à ce



que l'on attendrait d'une distribution stochastique des substituants. La bonne résolution des spectres, qui permet de distinguer le 9^e ordre d'environnement des groupes terminaux et le 5^e ordre d'environnement des groupes médians, a permis de vérifier qu'il n'y a pas d'association préférentielle notable des unités structurales entre elles, et que la proportion des chaînes de diverses longueurs obéit au modèle de distribution au hasard de Flory. Dans l'ensemble la constitution moléculaire à l'équilibre de ces siloxanes α,ω -difluorés est très proche de celle observée antérieurement pour leurs analogues dichlorés; la perturbation introduite par la substitution des chlores par des fluors aux extrémités des chaînes se révèle donc peu importante. Par contre l'évolution cinétique de la réaction est différente, la première espèce formée étant toujours



la molécule pyro $F-Si-O-Si-F$ et non les chaînes longues et les grands cycles

comme dans le cas des analogues chlorés. L'influence d' $AlCl_3$ comme catalyseur est très importante.

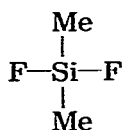
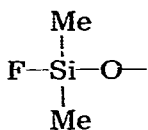
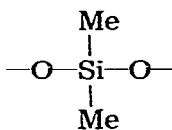
Introduction

Les polydiméthylsiloxanes $X[Me_2SiO]_nMe_2SiOX$ sont des polymères linéaires à squelettes labiles dont la réorganisation structurale par redistribution des liaisons $Si-O-Si$ et la constitution moléculaire à l'équilibre ont fait l'objet de nombreuses études [1], en particulier pour $X = CH_3$ [2,3], mais également pour $X = Cl$, OMe et NMe_2 [4]. On sait que leurs propriétés physiques, et par voie de conséquence leurs utilisations, sont fortement influencées par la proportion relative de cycles et chaînes de différentes tailles, qui elle-même dépend dans une certaine mesure de la nature des substituants placés en bouts de chaînes [5].

Le but de notre étude est d'évaluer les perturbations apportées à la formation et à la constitution moléculaire des α,ω -dichloropolydiméthylsiloxanes [4] (distribution des unités structurales élémentaires, association de ces unités entre elles, proportion de cycles par rapport aux chaînes, etc.) lorsque l'on substitue les atomes de chlore par des atomes de fluor aux extrémités des chaînes. Il a été montré en effet que le fluor possède un comportement différent des autres

halogènes en ce qui concerne ses réactions de redistribution tant sur le plan cinétique que thermodynamique [6].

Les α, ω -difluoropolydiméthylsiloxanes ont été obtenus par réaction du difluorure de diméthylsilane Me_2SiF_2 , avec un polydiméthylsiloxane cyclique $[\text{Me}_2\text{SiO}]_r$ ($r = 3$ ou 4). Cette réaction consiste en un échange des substituants F— (monofonctionnel) et —O— (difonctionnel) sur le centre difonctionnel — Me_2Si —, ce qui conduit aux trois unités structurales élémentaires:

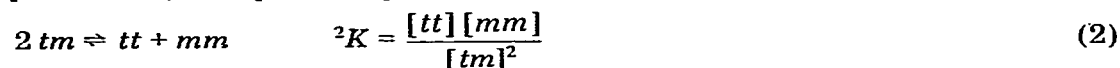
neso n unité terminale t unité médiane m

Les unités terminales t et médianes m pourront à leur tour s'associer d'une infinité de manières pour donner des chaînes et des cycles de diverses tailles. L'examen des échantillons par RMN de ^1H à intervalles de temps réguliers montre qu'un état d'équilibre est atteint quant à ces échanges après environ 15 jours de chauffage à 150°C , ou 24 h à 200°C , en présence d' AlCl_3 .

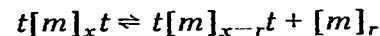
Le nombre infini de constantes nécessaires pour décrire cet état, c'est-à-dire pour décrire les équilibres entre l'ensemble des molécules qui constituent un échantillon de polydiméthylsiloxane, peut être réduit à un nombre restreint de constantes décrivant d'abord l'équilibre entre unités structurales élémentaires, soit:



puis entre un nombre limité de petites molécules et fragments moléculaires de petite taille, ainsi par exemple:



En effet, au delà d'un certain ordre d'environnement, généralement très limité, l'influence de la nature de l'unité structurale suivante sur l'abondance d'un fragment devient inappréciable et négligeable, et la distribution des fragments et molécules plus longs pourra être déduite des lois du hasard. Au cas où la présence de molécules cycliques est établie, il est nécessaire d'ajouter aux constantes qui décrivent la distribution des unités structurales dans les chaînes une constante reliant la distribution des unités m dans les chaînes et dans chacun des cycles m_r présent en quantités significatives:



Le symbolisme et la méthodologie utilisés dans cette étude seront pour l'essentiel ceux qui sont développés dans la littérature [6,7].

Partie expérimentale

Réactifs

Le difluorodiméthylsilane a été préparé par action de ZnF_2 sur le dichlorodiméthylsilane [8]. L'hexaméthylcyclotrisiloxane et l'octaméthylcyclotétra-

siloxane nous ont été fournis par la Société Rhône-Progil. Leurs spectres de RMN ne montraient que la présence d'autres siloxanes, et ceci dans les proportions inférieures à 1%. Le benzène et le tétrachlorure de carbone ont été distillés, séchés et conservés sur fil de sodium.

Equilibration des échantillons

Des échantillons de compositions diverses ont été préparés par pesée des quantités souhaitées de difluorodiméthylsilane et d'hexaméthylcyclotrisiloxane ou d'octaméthylcyclotétrasiloxane. La plupart des échantillons ont été dilués par un égal volume de benzène ou de tétrachlorure de carbone, puis chauffés à 150°C dans des tubes de 5 mm calibrés pour RMN à parois semi-épaisses en verre ordinaire, scellés et enfermés par précaution dans des gaines d'acier. L'évolution des échantillons a été suivie par RMN de ^1H . Un équilibre s'établit après environ 15 jours à 150°C en présence de AlCl_3 ; les spectres utilisés pour les analyses quantitatives ont été mesurés après 4 mois de chauffage à cette température.

D'autres échantillons ont été préparés sans solvant ou avec des dilutions plus importantes (jusqu'à 20 : 1) (voir Tableau 2). Le processus de redistribution a pu être accéléré de manière notable par l'addition d'une trace de AlCl_3 comme catalyseur. L'emploi de AlCl_3 s'est avéré essentiel pour assurer l'équilibre entre chaînes et cycles.

Analyses par chromatographie en phase vapeur

Les analyses ont été effectuées avec un chromatographe Carlo-Erba Fractovap 2400 équipé d'une colonne de SE30 sur chromosorb WR 80-100 mesh de 1 m X 2 mm. La température de la colonne a été programmée à 60°C pendant 12 min, puis élevée à 180°C à raison de 3°C/min.

Analyse des échantillons par RMN

Les spectres de RMN de ^1H et ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil du type Jeol C-60 HL en utilisant l'étalement maximum (27 Hz pour l'ensemble du spectre). Un spectre de ^{19}F découplé a été réalisé sur un Bruker WH-90.

Un important effet du solvant sur l'allure des spectres et sur la valeur des déplacements chimiques a été observé en RMN de ^1H : d'une part une simple dilution des échantillons par dix volumes de CCl_4 permet d'améliorer considérablement la résolution des spectres (Fig. 1a), alors que les spectres des échantillons purs sont inexploitablement car l'ensemble des signaux est groupé dans un intervalle de déplacements chimiques très faible (~ 0.25 ppm pour 17 signaux) et se chevauchent fréquemment; d'autre part et plus remarquable encore est l'inversion totale de l'ordre des signaux que l'on observe lorsque l'on utilise de benzène comme solvant (Fig. 1b). Les conditions de mesures optimales sont observées pour des dilutions par environ 20 volumes de benzène.

Les échantillons ont été équilibrés soit à l'état pur puis dilués au moment de la mesure de leurs spectres, soit directement à l'état dilué. Nous n'avons pas observé de différence significative dans les valeurs des constantes d'équilibre en fonction de la dilution ou de la nature du solvant. Nous avons également préparé indifféremment des échantillons à partir de $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ ou de $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ (Tableau 2) sans observer de différences notables à l'équilibre, mais la vitesse d'échange est plus rapide quand l'espèce de départ est le trimère.

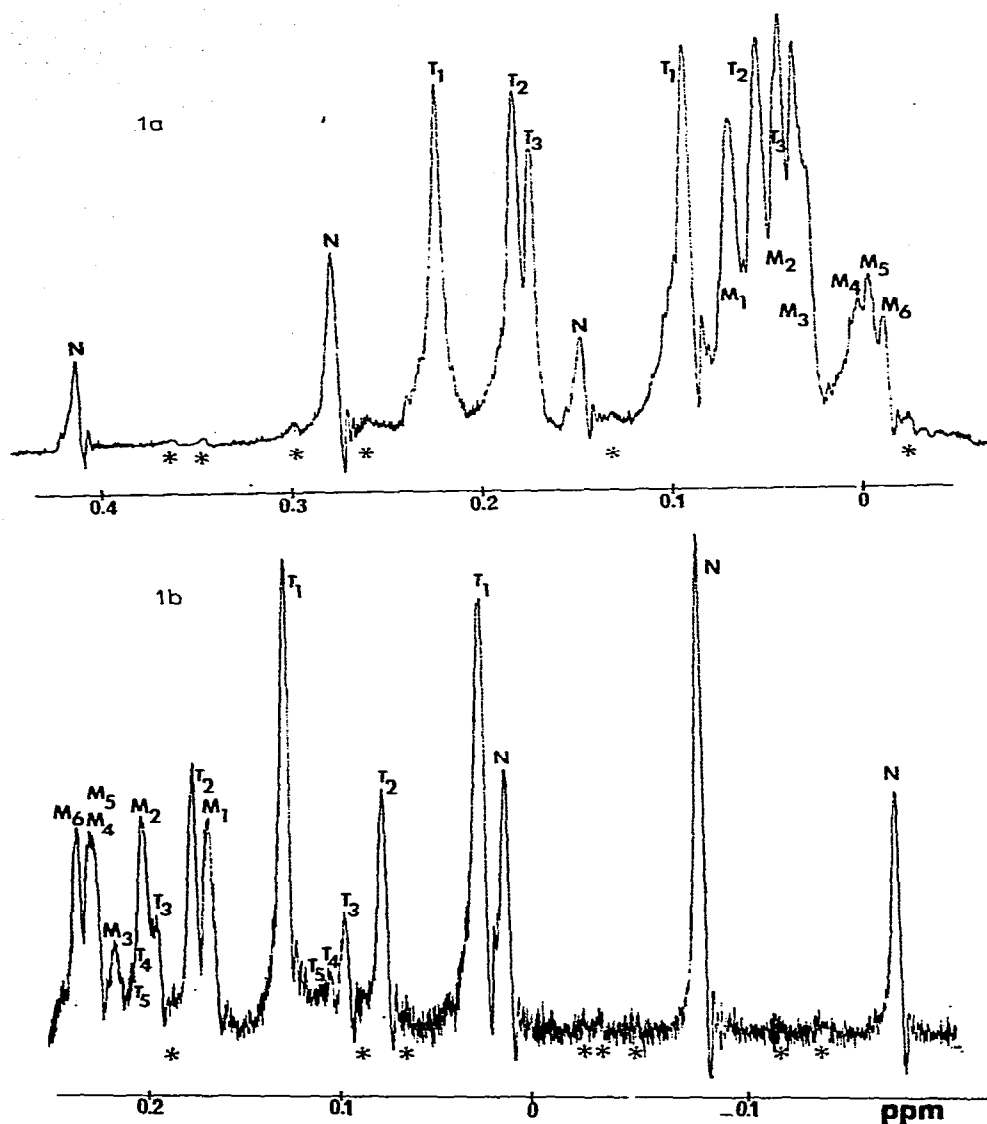


Fig. 1. Influence de la nature du solvant sur les déplacements chimiques des espèces obtenues par redistribution du fluor et de l'oxygène sur le centre Me_2Si . Spectres de RMN de ^1H mesurés (a) sur un échantillon de composition $R = 0.68$ en solution dans CCl_4 (1 : 1 en vol), (b) sur un échantillon de composition $R = 1.10$, en solution dans le benzène (20 : 1 en vol). Les astérisques désignent les satellites dus aux couplages avec ^{29}Si .

Mesures cinétiques

Les études cinétiques ont été réalisées en tubes scellés sur des mélanges de Me_2SiF_2 et $[\text{Me}_2\text{SiO}]_3$ ou $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$, de compositions globales $R = 1.08$ et $R = 0.3$ à 150 ou 200°C, en présence ou non d'une trace de AlCl_3 , avec ou sans solvant. Des spectres de RMN ont été enregistrés à intervalles de temps réguliers, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement dans les spectres. Pour les réactions conduites en l'absence de solvant, les prélèvements refroidis ont été dilués par 20 volumes de benzène avant l'enregistrement des spectres.

Résultats et discussion

I. Analyse des spectres de RMN *

Notre description des α,ω -difluoropolydiméthylsiloxanes est principalement basée sur l'analyse par RMN de ^1H d'un ensemble de 16 échantillons équilibrés de compositions globales variées définies par $R = \text{F/Si}$. La Fig. 1 représente un exemple de spectres typiques mesurés sur des échantillons équilibrés à 150°C .

Les attributions des signaux sont résumées dans le Tableau 1. Ces attributions ont été établies sur les bases suivantes: (1) l'existence de couplages $J(\text{H}-\text{F})$, qui permet de distinguer les signaux provenant des unités n (triplet), t (doublets) et m (singulets); (2) la régularité attendue pour les variations des déplacements chimiques des signaux, par exemple dans les séries n , t et m , puis tt , tmt , $tmmt$, $tmmmt$, $tmmmm$, etc.; (3) l'existence éventuelle de rapports définis constants entre les surfaces des signaux correspondants aux groupes t et m appartenant à une même molécule. Par exemple les signaux T_2 et M_1 , qui sont attribués à la molécule tmt , devront, dans tous les échantillons, être dans le rapport de surface 2 à 1. De même les signaux T_3 et M_2 attribués à $tmmt$, devront être dans le rapport 1 à 1, etc.; (4) le fait que ces rapports doivent être indépendants à la fois de la composition globale de l'échantillon (définie par R), et du degré d'avan-

TABLEAU 1

ATTRIBUTIONS DES SIGNAUX DANS LES SPECTRES DE RMN DE ^1H ET ^{19}F DES ECHANTILLONS D' α,ω -DIFLUOROPOLYDIMETHYLSILOXANES EQUILIBRES DANS LE BENZENE (20 : 1 EN VOLUME)

Molécules ou fragments moléculaires					Signal ^1H	δ (^1H) (ppm/TMS)	δ (^{19}F) (ppm/ CCl_3F)	$J(\text{H}-\text{F})$ (Hz)
Ordre d'environnement de l'unité structurale soulignée								
0	3	5	7	9				
	<u>n</u>				N (t) ^a	-0.088	127.8 (sept)	6.15
	<u>t</u>	<u>tt</u>			T_1 (d)	+0.078	127.2 (sept)	6.08
		<u>tm</u>			T_2 (d)	+0.127	126.9 (sept)	6.00
			<u>tmt</u>		T_3 (d)	+0.147	126.7 (sept)	5.93
			<u>lmm</u>		T_4 (d)	+0.153		5.85
				<u>$lmmt$</u>				
				<u>$lmmm$</u>	T_5 (d)	+0.157		5.78
				<u>$tmmmt$</u>				
				<u>$tmmmm$</u>				
	<u>m</u>	<u>mt</u>			M_1 (s)	+0.170		
		<u>tm</u>			M_2 (s)	+0.203		
			<u>$tmmt$</u>		M_3 (s)	+0.218		
			<u>$lmmm$</u>		M_4 (s)			
			<u>$tmmmt$</u>		M_5 (s)	+0.231		
			<u>$tmmmm$</u>		M_6 (s)	+0.239		
			<u>m</u>					
			<u>mm</u>					
			<u>mmm</u>					
			<u>$mmmm$</u>					

^a s = singulet, d = doublet, t = triplet, sept = septuplet.

* Nous désignerons par T_1 , T_2 , T_3 , T_4 et T_5 les signaux dus aux groupes terminaux soulignés dans les molécules et fragments tt , tmt , $tmmt$, $tmmmt$, $tmmmm$ respectivement; par M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 et M_6 ceux des groupes médians soulignés dans les espèces tmt , $tmmt$, $tmmmm$, $tmmmt$, $tmmmm$ et m respectivement. Dans le dernier cas nous distinguerons les groupes médians appartenant à des cycles contenant r groupes médians par la notation $(m)_r$.

gement de la réaction de redistribution dans le temps; (5) lorsque la composition du mélange s'éloigne de $R = 2$ (neso pur) l'abondance relative des signaux T augmente dans l'ordre T_1 , puis T_2 , puis T_3 , puis T_4 , puis T_5 , ce qui correspond aux molécules ou fragments *tt*, *tmt*, *tmmt*, *tmmmt* et *tmmmm*. A noter encore que nous avons souvent pu tirer parti des effets de solvants décrits plus haut pour reconnaître et éviter les chevauchements de pics.

Les attributions ainsi établies ont été confirmées après l'analyse quantitative des spectres en vérifiant: (1) que les compositions globales R évalués à partir des spectres dans l'hypothèse de ces attributions, correspondent bien, aux erreurs expérimentales près, aux compositions globales des échantillons telles qu'elles ont été établies lors de la pesée des ingrédients, et ceci pour l'ensemble du domaine de composition étudié; (2) que les surfaces relatives des signaux de T_1 à T_5 ainsi que de M_1 à M_6 , lorsqu'il a été possible de les évaluer séparément (Tableau 3) varient de façon régulière en fonction de R ; (3) que la somme des surfaces des signaux T_1 à T_5 passe par un maximum pour $R = 1$, ce qui correspond à la stœchiométrie de l'unité structurale *t*; (4) elles sont également vérifiées par l'invariance, dans la limite des erreurs expérimentales, des constantes d'équilibre en fonction de R et d'une manière générale par la cohérence des résultats obtenus pour des échantillons de compositions diverses. (5) un spectre de ^{19}F découplé a permis de mesurer les déplacements chimiques de ^{19}F donnés dans le Tableau 1 et de retrouver les proportions relatives des espèces et fragments *n*, *tt* et *tm* telles qu'elles avaient été établies par RMN de ^1H .

Chaque fois que la résolution des spectres le permettait, nous avons essayé d'évaluer la proportion de chaque molécule ou fragment de molécule identifié dans les mélanges équilibrés. Le Tableau 3 donne les résultats de cette évaluation. Il faut noter la variation continue des proportions de chaque espèce en fonction de R , qui est également une preuve de la cohérence des assignations.

II. Détection de cycles

La détection et l'identification de composés cycliques par RMN sont rendues difficiles pour le système étudié du fait de la proximité des déplacements chimiques des groupes médians engagés dans ces cycles et dans les chaînes longues. En effet nous avons vérifié, en ajoutant les composés cycliques $[\text{Me}_2\text{SiO}]_3$ et $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$ à des échantillons équilibrés, que les signaux dûs à ces cycles apparaissent aux mêmes déplacements que ceux du massif M_4-M_6 , et plus particulièrement du signal M_6 (lorsque celui-ci est séparé de M_5) et qu'ils ne peuvent donc être distingués des groupes médians appartenant à des chaînes longues. Tout au plus avons nous constaté dans certains échantillons, ceux qui étaient préparés sans catalyseurs, une abondance du pic M_6 légèrement supérieure à celle que l'on trouve dans les échantillons contenant du catalyseur pour des valeurs comparables de R .

Cependant plusieurs autres facteurs peuvent a priori fournir une indication sur la présence de cycles. Tout d'abord, la présence de cycles entraîne une diminution du nombre d'unités *m* dans les chaînes, il s'ensuit que si l'on évalue K en négligeant la présence de cycles les valeurs obtenues seront sur-évaluées. Autrement dit l'apparition de cycles devrait s'accompagner d'une augmentation de K . Or nous n'avons pas constaté d'augmentation significative de K lorsque R se rapproche de 0 ou lorsque la dilution augmente (voir Tableau 2), c'est-à-

TABLEAU 2
 SYSTEME {F/O—; Me₂Si} A L'EQUILIBRE A 150°C

$R = F/Si_{total}$	neso n	terminaux t	médians m	$^1K = [n][m]/[t]^2$
0.21 ^{a,f} [0.18] ^b	0.7 (0.6) ^c	19.6 (19.9)	79.7 (79.5)	0.21
0.24 ^{d,g} [0.28]	0.6 (0.7)	22.4 (22.5)	77.0 (76.8)	0.09
0.31 ^{d,h} [0.33]	1.8 (1.3)	27.0 (28.4)	71.3 (70.3)	0.17
0.40 ^f [0.37]	2.4 (2.2)	35.3 (35.5)	62.3 (62.3)	0.12
0.62 ^{d,g} [0.56]	8.0 (6.2)	45.7 (49.7)	46.3 (44.1)	0.18
0.68 ^d [0.62]	8.8 (7.7)	50.6 (52.6)	40.6 (39.7)	0.14
0.79 ^{e,g} [0.83]	12.2 (11.1)	54.6 (56.8)	33.2 (32.1)	0.14
0.88 ^d [0.85]	16.4 (14.5)	55.3 (59.0)	28.3 (26.5)	0.15
0.95 ^f [1.02]	17.5 (17.5)	59.5 (59.9)	23.0 (22.6)	0.11
1.01 ^f [1.12]	18.2 (20.4)	64.8 (60.2)	17.0 (19.4)	0.07
1.08 ^f [1.11]	23.8 (24.2)	60.5 (59.6)	15.7 (16.2)	0.10
1.13 ^f [1.21]	29.6 (27.1)	54.1 (58.8)	16.3 (14.1)	0.17
1.36 ^f [1.39]	43.4 (42.6)	49.3 (50.7)	7.3 (6.7)	0.13
1.41 ^f [1.48]	46.9 (46.5)	47.6 (48.0)	5.5 (5.5)	0.12
1.55 ^f [1.51]	57.5 (57.9)	39.7 (39.2)	2.8 (2.9)	0.10
1.78 ^f [1.85]	78.3 (78.6)	21.7 (20.8)	0.6 (0.6)	0.10

^a Valeurs calculées à partir des spectres de RMN. ^b Valeurs obtenus par la pesée des ingrédients. ^c Les valeurs entre parenthèses sont les pourcentages théoriques calculés à partir de la moyenne pondérée des ¹K soit ¹K = 0.11 ± 0.02. ^d Mélanges équilibrés dans CCl₄ dans les proportions 1 : 1 en volume pour R = 0.24, R = 0.31; R = 0.68, R = 0.88 et 10 : 1 pour R = 0.62. ^e Mélange équilibré sans solvant. ^f Mélanges équilibrés dans le benzène dans les proportions 10 : 1 pour R = 0.21, R = 0.40, et R = 1.41; 20 : 1 pour R = 1.01; 15 : 1 pour R = 1.08 et R = 1.13; 5 : 1 pour R = 0.95 et 1.36; 1 : 1 pour R = 1.55 et R = 1.78. ^g Mélanges préparés à partir de [Me₂SiO]₄. ^h Echantillon préparé à partir d'un mélange de [Me₂SiO]₄ et de [Me₂SiO]₃. Tous les autres échantillons ont été préparé à partir de [Me₂SiO]₃.

dire dans les conditions les plus favorables à la formation de cycles. Il ne faut cependant pas perdre de vue que K est peu sensible à la présence de cycles, ainsi même si 50% des groupes médians étaient engagés dans ces cycles, l'effet sur K resterait dans le domaine de l'erreur standard admise.

La détection et l'identification des cycles ont cependant pu être réalisées

de façon sûre par CPV. L'examen des chromatogrammes de divers échantillons ($R = 0.21; 0.24; 0.31; 0.68; 0.68$ et 1.13) préparés en l'absence de catalyseur a révélé la présence de cycles même après un an de chauffage à 150°C . Nous n'avons pas détecté d'espèces cycliques dans les échantillons de composition $R = 0.68$ et $R = 1.13$ mais contenant une trace de chlorure d'aluminium ou de pyridine. Il faut donc en conclure que l'équilibre entre chaînes et cycles n'était pas atteint dans les échantillons sans catalyseur, bien que les valeurs de K se situaient dès le 5ème mois de chauffage dans le même domaine aux erreurs expérimentales près. En ajoutant une trace de AlCl_3 à ces échantillons nous avons observé la disparition des pics dûs aux cycles sur les chromatogrammes enregistrés après quelques heures de chauffage à 150°C . Ceci montre l'importante influence du catalyseur sur la cinétique des réactions d'échange en particulier entre chaînes et cycles.

Dans les mélanges équilibrés en présence de catalyseur on n'observe la présence de cycles dans des proportions appréciables que pour $R \leq 0.3$. Ainsi par exemple pour $R = 0.21$ on trouve de 10 à 30% de cycles pour des dilutions par 1 à 10 volumes de solvant. Les proportions relatives de ces cycles entre eux sont d'une manière générale comparables à celles observées par Carmichael et Heffel pour les α, ω -diméthylpolydiméthylsiloxanes [3]. Ainsi pour cet échantillon on trouve environ 0.5% de $(m)_3$, 15% de $(m)_4$, 10% de $(m)_5$, 3.5% de $(m)_6$ et 1% de $(m)_7$ pour une dilution dans 10 volumes de benzène. Notons que pour cet échantillon on observe aussi la présence en RMN de deux massifs situés à 0.264 et 0.289 ppm probablement attribuables à ces cycles.

Rappelons que la présence de cycles n'avait pas davantage été mise en évidence lors d'une étude par RMN des α, ω -dichloropolydiméthylsiloxanes [4], alors que des constantes d'équilibre cycles/chaînes avaient pu être évaluées grâce à des analyses par CPV pour les α, ω -diméthylpolydiméthylsiloxanes [3].

En définitive la présence de cycles n'a été établie par CPV dans les mélanges équilibrés d' α, ω -difluoropolydiméthylsiloxanes que pour les faibles valeurs de R . Leur proportion est comparable à celle que l'on trouve dans les α, ω -diméthylpolydiméthylsiloxanes.

III. Constitution moléculaire à l'équilibre

L'abondance des unités structurales élémentaires, telles qu'elle résulte de l'analyse quantitative des spectres de RMN, est donnée dans le Tableau 2. La distribution à l'équilibre des unités élémentaires résultant de l'échange des atomes de fluor et d'oxygène sur le silicium est représentée sur la Fig. 2 en fonction de R . Pour chacun des échantillons étudiés nous avons évalué (Tableau 2) une constante K selon le format 1 en négligeant la présence des cycles, ce qui, comme nous l'avons montré, est ici justifié. Compte tenu de l'intervalle d'erreur associé aux mesures, ces valeurs sont bien groupées et il n'apparaît pas de variation régulière des K en fonction de R . La moyenne pondérée K de ces constantes est:

$${}^1\bar{K} = [n][m]/[t]^2 = 0.11 \pm 0.02 \text{ à } 150^{\circ}\text{C} \quad ({}^1\bar{K}_{\text{stochastique}} = 0.25)$$

Cette valeur est comparable à celle obtenue pour les α, ω -dichloropolydiméthylsiloxanes [4], établissant ainsi que la perturbation introduite par la substitution des chlores par des fluors aux extrémités des chaînes est peu importante. Dans

TABLEAU 3

POURCENTAGES, PAR RAPPORT AU SILICIUM TOTAL, DES DIFFERENTS FRAGMENTS, CALCULES A PARTIR DE L'AIRES DES SIGNAUX EN RMN DU PROTON

R = F/Si _{total}	neso n	T ₁ t _t	T ₂ t _{nt}	T ₃ t _{mmt}	T ₄ t _{mmmm}	M ₁ t _{mt}	M ₂ t _{mmt}	M ₃ t _{mmmm}	M ₄ M ₅ M ₆ t _{mmmt} t _{mmmm} t _{mmmmm}	$\sum K = \sum [t_i] [mm]$ [tm] ²
0.31	1.8	5.9	10.0		11.1	5.0		15.6	50.7	0.30
0.40	2.4	9.9	11.3		24.1	5.6		22.4	34.3	0.17
0.68	8.8	20.4	13.4		16.8	6.2		24.9	9.5	0.19
0.79	12.2	28.2	13.7		12.7	6.8		19.0	7.4	0.26
0.88	16.4	32.1	14.2		8.9	7.1		17.6	3.7	0.26
1.01	18.2	42.1	15.7	4.9		7.8	4.9	2.1	2.1	0.21
1.08	23.8	40.0	14.4	4.6	1.5	7.2	4.6	1.5	2.4	0.23
1.36	43.4	37.0	10.0	2.3		5.0	2.3			0.13
1.55	57.5	35.1	4.6			2.3	0.5			0.17
1.78	78.3	20.5	1.2			0.6				

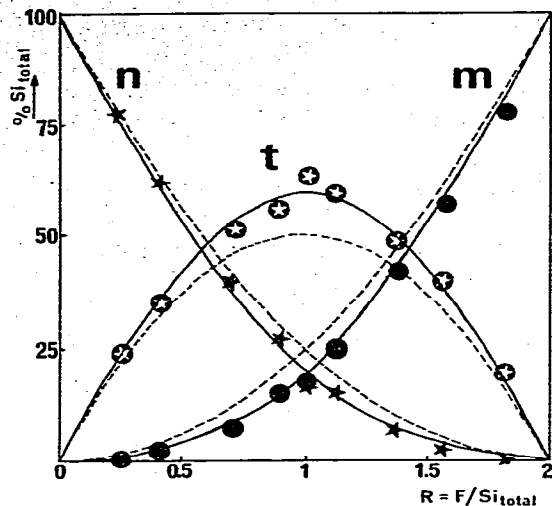


Fig. 2. Distribution des unités neso *n*, terminales *t*, médianes *m*, dans les α,ω -difluoropolydiméthylsiloxanes à l'équilibre à 150°C.

les deux cas l'abondance des groupes terminaux est légèrement supérieure à celle qui résulterait d'une distribution des substituants au hasard.

La question de l'association des unités structurales entre elles a également été examinée: une association préférentielle de *t* avec *m* au détriment de *tt* et *mm* aurait pour conséquence une prépondérance de chaînes de tailles courtes; à l'inverse une association préférentielle d'unités identiques donnerait l'avantage

aux chaînes longues et à la molécule "pyro" $\text{F}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})_2-\text{F}$. La qualité des

spectres réalisés, sur lesquels on peut reconnaître jusqu'au 9ème ordre d'environnement [7] des groupes terminaux et jusqu'au 5ème ordre d'environnement des groupes médians, nous a permis d'estimer l'abondance relative des molécules et fragments *tt*, *tm* et *mm*, pour un ensemble de 10 échantillons (Tableau 3), et d'évaluer la constante du second ordre ${}^2\bar{K}$ selon 2. On trouve comme moyenne pondérée:

$${}^2\bar{K} = [tt][mm]/[tm]^2 = 0.21 \pm 0.06 \text{ à } 150^\circ\text{C} \quad ({}^2\bar{K}_{\text{stochastique}} = 0.25)$$

Cette valeur, qui n'est pas significativement différente de la valeur stochastique, montre que la distribution des groupes terminaux et médians dans les molécules en chaînes se fait au hasard, ou encore que l'ordre thermique de la réorganisation structurale [7] est égal à 1. L'équilibre entre chaînes est donc décrit avec une approximation suffisante par la constante d'équilibre 1K , la proportion des chaînes de diverses tailles pouvant ensuite être évaluée grâce au modèle de distribution au hasard de Flory [9]. Notons que la valeur de 1K est du même ordre de grandeur que celle qui avait été trouvée pour l'échange de fluor et du groupement monofonctionnel $-\text{OCH}_3$ pour le centre $\text{Me}_2\text{Si}<$ ($K = 0.065 \pm 0.007$ à 120°C) [6].

En ce qui concerne les cycles, leur proportion est indépendante (pour un R et une dilution donnés) de la nature des extrémités des chaînes lorsque l'ordre thermique de la réorganisation est 1 [10]. Comme ceci est le cas ici les constantes d'équilibre chaînes/cycles seront les mêmes que celles établies avec précision par Carmichael et Heffel [3].

IV. Aspects cinétiques

Si l'on suit, à 200°C , l'évolution d'un mélange de composition $R \approx 1$ de Me_2SiF_2 et de $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$ dans 7 volumes de benzène, en présence d'une trace

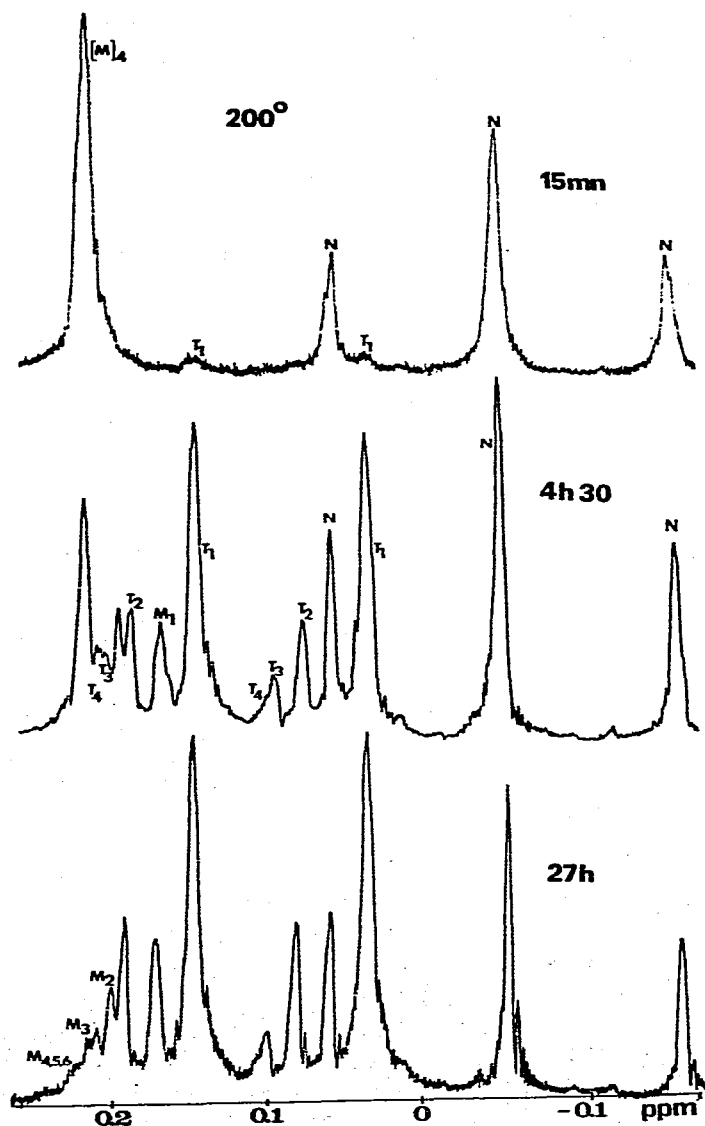


Fig. 3. Evolution dans le temps des spectres de RMN de ^1H d'un mélange de Me_2SiF_2 et de $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$ de composition globale $R = 1.08$ à 200°C (dilution 7 : 1 dans le benzène).

de AlCl_3 , on observe dès les premières minutes de chauffage la présence du doublet dû à $\text{F}(\text{Me}_2\text{Si}-\text{O})\text{Me}_2\text{SiF}$ (signal T_1) (Fig. 3); Il apparaît ensuite $\text{F}(\text{Me}_2\text{SiO})_2\text{Me}_2\text{SiF}$ (T_2 , M_1), $\text{F}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Me}_2\text{SiF}$ (T_3 , M_2) et $\text{F}(\text{Me}_2\text{SiO})_4\text{Me}_2\text{SiF}$ (T_4 , M_3 , M_4). On peut évaluer par différence l'abondance des groupes médians faisant partie de très longues chaînes ou de cycles (Fig. 4).

D'une manière générale la première espèce dont nous avons observé la formation a toujours été l'espèce pyro, quelles que soient la valeur de R , la nature du solvant (CCl_4 ou C_6H_6), la température (150 ou 200°C) et l'espèce cyclique utilisée ($(m)_3$ ou $(m)_4$). Ceci contraste avec ce qui avait été décrit pour les α,ω -dichloropolyméthylsiloxanes [4], où l'on observe d'abord la formation de longues chaînes et de grands cycles dont la proportion passe par un maximum puis diminue lorsqu'apparaissent les chaînes plus courtes, qui ensuite réagissent entre elles et avec la molécule neso jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

En présence d' AlCl_3 l'équilibre est atteint en solution diluée en moins de 2 h quand l'espèce cyclique de départ est $[\text{Me}_2\text{SiO}]_3$, alors qu'il faut à peu près 5 fois plus de temps à partir de $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$. En l'absence de solvant le processus est environ 10 fois plus rapide que pour les analogues chlorés pris dans des conditions comparables. En l'absence d' AlCl_3 on constate que l'équilibre entre cycles et chaînes s'établit plus lentement qu'entre chaînes. Ainsi après plus d'un an de chauffage à 150°C nous avons encore observé la présence d'environ 10% de cycles dans un échantillon de composition $R = 0.68$. Il suffit de chauffer cet échantillon pendant quelques heures à 150°C après addition d' AlCl_3 pour rendre la présence des cycles indétectable.

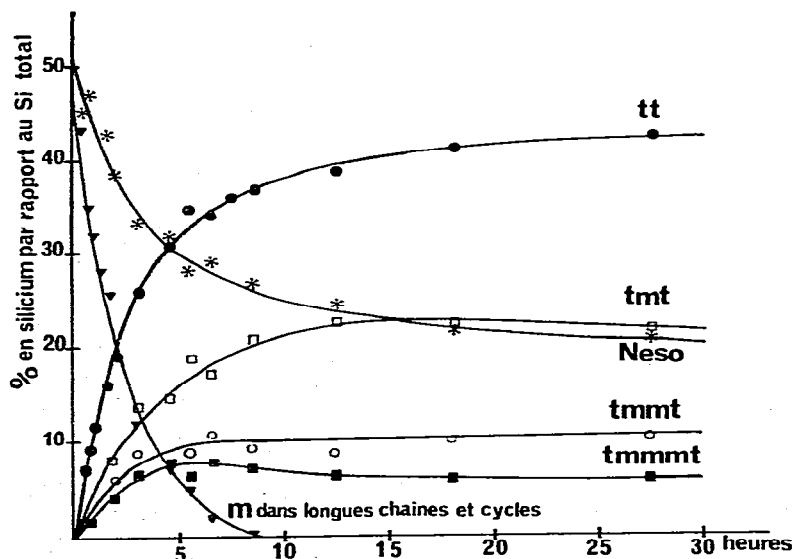


Fig. 4. Evolution en fonction du temps du pourcentage (en silicium par rapport au silicium total) des molécules et fragments de molécules au cours de la réaction à 200°C d'un mélange de Me_2SiF_2 et $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$ de composition globale $R = 1.08$ contenant une trace de AlCl_3 , dilué dans 7 volumes de benzène.

La complexité des réactions de redistribution, surtout pour les échanges de substituants conduisant à la formation de familles de composés polymères, interdit toute spéculation sur les mécanismes de réaction, du fait en particulier du grand nombre de réactions simultanées possibles.

Bibliographie

- 1 Voir par exemple K. Moedritzer, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 179; H.R. Allcock, *Heterocyclic Ring Systems and Polymers*, Academic Press, New York, 1967.
- 2 Voir par exemple D.W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2294. H.A. Hartung and S.M. Camiolo, papers presented to the Division of Polymer Chemistry, 141st National ACS Meeting, Washington, D.C., March, 1962, Abstracts p. 195; J.B. Carmichael and R. Winger, *J. Polymer Sci., A*, 3 (1965) 971; J.F. Brown, J.R. and G.M.J. Slusarczuk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 932.
- 3 J.B. Carmichael and J. Heffel, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2213; J.B. Carmichael and J. Heffel, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2218.
- 4 K. Moedritzer and J.R. Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 802.
- 5 E.D. Brown and J.B. Carmichael, *J. Polymer Sci., B*, 3 (1960) 473.
- 6 J.G. Riess and S.C. Pace, *Inorg. Chim. Acta*, 9 (1974) 61; S.C. Pace, J.-C. Elkaïm and J.G. Riess, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) 141.
- 7 D.W. Matula, L.C.D. Groenweghe and J.R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3105; J.R. Van Wazer and K. Moedritzer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5 (1966) 341; J.R. Van Wazer, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1959) 5; J.G. Riess, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 174.
- 8 A.E. Newkirk, *J. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2736.
- 9 P.J. Flory, *Principles of polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- 10 K. Moedritzer and J.R. Van Wazer, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1753.