

LES ÉQUILIBRES DE RÉDISTRIBUTION DANS LES DÉRIVES FLUORÉS DES ÉLÉMENTS DU IV^{ème} GROUPE

II. AFFINITÉ RELATIVE DU FLUOR ET DES SUBSTITUANTS Cl, Br, H, OCH₃, N(CH₃)₂ ET SCH₃ POUR DES CENTRES DIVERSEMENT ALKYLÉS DU SILICIUM

S. C. PACE, J.-C. ELKAÏM et J. G. RIESS

Département de Chimie, Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex (France)

(Reçu le 23 novembre 1972)

SUMMARY

A set of constants, which describe the exchange equilibria of fluorine with a substituent Z, where Z = Br, H, OCH₃, N(CH₃)₂ and SCH₃, between the variously alkylated silicon-based central moieties of the series (CH₃)_nSi, with n = 1-3, are predicted on the basis of previously published data. Their values correspond to significant variations in the Si-F *vs.* Si-Z bond energies as a function of n. The validity of such predictions was experimentally verified by a detailed quantitative study of the redistribution equilibria of fluorine atoms *vs.* methoxy groups between methyl-, dimethyl- and trimethylsilicon moieties, as well as by the study of the exchange of fluorine *vs.* thiomethyl and dimethylamino groups between the dimethyl- and trimethylsilicon moieties. The common substituents Z could thus be ordered in the following series with respect to their preferential affinity for the least alkylated silicon atom: OCH₃ > N(CH₃)₂ ≅ H > F ≅ SCH₃ > Cl > Br.

RÉSUMÉ

Les constantes décrivant les équilibres de redistribution de l'atome de fluor avec divers substituants Z (Z = Br, H, OCH₃, N(CH₃)₂ et SCH₃), entre des centres diversement méthylés du silicium, (CH₃)_nSi, avec n = 1 à 3, ont été calculées à partir de résultats déjà publiés. Leurs valeurs traduisent l'existence de variations significatives des énergies des liaisons Si-F par rapport à celles des liaisons Si-Z en fonction de n. La validité de ces prévisions a été vérifiée expérimentalement par une étude quantitative détaillée des équilibres de redistribution des atomes de fluor avec les groupements méthoxy entre les centres méthyl-, diméthyl- et triméthylsilicium ainsi que par l'étude de l'échange du fluor avec des groupements diméthylamino et thiométhyle entre les centres diméthyl- et triméthylsilicium. Les substituants communs Z ont ainsi pu être classés, en fonction de leur affinité préférentielle pour le centre silicié le moins alkylé, suivant la série: OCH₃ > N(CH₃)₂ ≅ H > F ≅ SCH₃ > Cl > Br.

INTRODUCTION

Dans le premier article de cette série¹ nous avons établi l'existence d'une forte affinité préférentielle du substituant fluor, comparée à celle du substituant chlore, pour les centres les moins méthylés de la série: $\text{CH}_3\text{Si} \leftarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si} \leftarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ (1) En d'autres termes, nous avons montré qu'il existait une importante variation de la stabilité relative des liaisons Si-F et Si-Cl en fonction du nombre de groupes alkyle portés par l'atome de silicium. Une estimation quantitative de ces différences d'affinités avait été obtenue grâce à la mesure des constantes associées aux équilibres de redistribution des deux halogènes entre les divers centres de la série (1).

D'autres auteurs² avaient montré que les atomes de chlore ou de brome, lorsqu'ils sont échangés avec les groupes OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ou même SCH_3 et H, préfèrent au contraire s'associer à l'atome de silicium le plus alkylé. Il devenait donc intéressant de situer le fluor dans une échelle où les substituants seraient classés par ordre d'affinité par rapport à cette série de centres. La connaissance de ce classement est essentielle si l'on veut entreprendre de dégager les facteurs qui régissent les variations d'énergies de liaisons observées en fonction du nombre de groupes alkyle portés par le silicium.

Il n'est plus indispensable pour cela de mesurer de nouvelles constantes d'équilibre: une prévision chiffrée des constantes intersystèmes nécessaires peut en principe être obtenue à partir, d'une part de nos résultats concernant les échanges fluor-chlore et, d'autre part, de l'ensemble des données déjà publiées sur les échanges du chlore avec d'autres substituants. Sur la base de ces prévisions (voir plus bas), le fluor se classerait loin derrière l'oxygène, l'azote et même l'hydrogène, et aurait, pour les centres les moins méthylés de la série (1), une affinité comparable à celle du soufre!

Le but du présent travail est de vérifier la validité de telles prévisions. Pour cela nous avons examiné en détails comment s'échangent les substituants fluor et méthoxy entre les centres méthyl, diméthyl et triméthylsilicium. D'autres études, moins complètes ont été effectuées dans le cas des échanges du fluor avec les groupes diméthyl-amino et thioalkyl. Nous avons apporté un souci particulier à vérifier la cohérence d'un ensemble de mesures indépendantes.

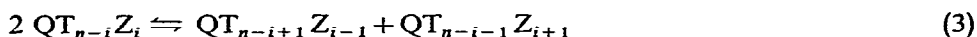
SYMBOLISME^{1,3}

Les groupes méthyle directement liés à l'atome de silicium ne donnent pas lieu à des réactions de redistribution aux températures où s'échangent les autres substituants habituels² de cet élément. Dans ces conditions chacun des centres siliciés considérés ici sera principalement caractérisé par le nombre de ses substituants échangeables. Ce nombre sera la *fonctionnalité* du centre. Nous appellerons *système* l'ensemble des composés qui résultent de la redistribution de deux substituants T et Z distincts sur un centre Q donné, et *bisystème* celui qui résulte de la redistribution compétitive de ces deux substituants entre deux centres Q et M distincts. On écrira par exemple: le système $\{\text{F/Cl}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}$ et le bisystème $\{\text{F/OCH}_3-(\text{CH}_3)_3\text{Si}/(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}$.

A l'équilibre, la composition d'un échantillon sera décrite pour un système basé sur un centre Q donné, de fonctionnalité n , par un jeu de $n-1$ constantes indépendantes:

$$K_i(Q) = [QT_{n-i+1}Z_{i-1}][QT_{n-i-1}Z_{i+1}]/[QT_{n-i}Z_i]^2 \quad (2)$$

où $i = 1$ à $n - 1$ et les valeurs entre crochets représentent des concentrations molaires. Ces constantes sont dérivées des équilibres :



Une constante indépendante supplémentaire—ou constante intersystème—est nécessaire pour exprimer l'interdépendance des deux systèmes que comporte chaque bisystème, soit :

$$K_1(Q/M)^* = ([QT_n]/[QZ_n])^m ([MZ_m]/[MT_m])^n \quad (4)$$

dérivée de :



PRÉVISION DES CONSTANTES INTERSYSTÈMES POUR L'ÉCHANGE DU FLUOR AVEC D'AUTRES SUBSTITUANTS ENTRE LES CENTRES $(CH_3)_nSi$ OÙ $n = 1-3$

On établit aisément que pour deux centres donnés :

$$K_1(F/Z) = K_1(F/Cl) \cdot K_1(Cl/Z) \quad (6)$$

Le Tableau 1 rassemble les prévisions que l'on peut faire en ce qui concerne les échanges du fluor avec une variété de substituants parmi les plus habituels du silicium, pour les centres méthylés de la série (1).

TABLEAU 1

PRÉVISION DES CONSTANTES INTERSYSTÈMES POUR L'ÉCHANGE DU FLUOR AVEC D'AUTRES SUBSTITUANTS

Substituants	$(CH_3)_2Si/(CH_3)_3Si$	$CH_3Si/(CH_3)_2Si$	$CH_3Si/(CH_3)_3Si$
F/OCH ₃	$(5.8 \pm 2.9) \cdot 10^{-2}$	$(1.4 \pm 1.6) \cdot 10^{-4}$	$(8.5 \pm 4.9) \cdot 10^{-5}$
F/N(CH ₃) ₂	$(5.2 \pm 3.4) \cdot 10^{-1}$	$(2.1 \pm 2.6) \cdot 10^{-2}$	$(3.6 \pm 2.4) \cdot 10^{-3}$
F/SCH ₃	1.1 ± 0.4	$(7.0 \pm 5.7) \cdot 10^{-2}$	$(8.0 \pm 6.9) \cdot 10^{-2}$
F/Br	$(2.8 \pm 0.7) \cdot 10^2$	$(7.7 \pm 5.7) \cdot 10^4$	$(1.2 \pm 0.7) \cdot 10^6$
F/H	$(8.1 \pm 6.4) \cdot 10^{-1}$	$(3.1 \pm 3.8) \cdot 10^{-3}$	$(3.0 \pm 4.2) \cdot 10^{-3}$
Les valeurs nécessaires à ces calculs sont les suivantes ² :			
F/Cl	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^2$	$(1.4 \pm 0.9) \cdot 10^4$	$(1.3 \pm 0.6) \cdot 10^5$
Cl/OCH ₃	$(5.3 \pm 1.7) \cdot 10^{-4}$	$(1.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-8}$	$(7.1 \pm 2.7) \cdot 10^{-10}$
^a Cl/N(CH ₃) ₂	$(8.0 \pm 3.3) \cdot 10^{-4}$	$(2.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-8}$	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-10}$
Cl/SCH ₃	$(9.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-3}$	$(5.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-6}$	$(6.7 \pm 2.4) \cdot 10^{-7}$
Cl/Br	2.5 ± 0.2	5.5 ± 0.6	10.3 ± 1.4
^b Cl/H	$(5.6 \pm 3.4) \cdot 10^{-3}$	$(1.0 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.9) \cdot 10^{-8}$

^a Valeurs mesurées à 25°; ^b à 100°, ces valeurs ont été corrigées pour faire les prévisions de constantes à 120°.

* Encore désignée, plus simplement, par $K_1(m/n)$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation et équilibration des échantillons

Les chlorures de mono-, di- et triméthylsilane nous ont été donnés par le Pr. Jonas et la Société Bayer (Leverkusen). Les fluorures correspondants ont été préparés par action directe du fluorure de zinc⁴. Les méthoxyméthylsilanes⁵, le thiométhyltriméthylsilane⁶ et les diméthylaminométhylsilanes⁷ ont été obtenus par l'action respectivement de méthanol, de méthylmercaptopan et de diméthylamine sur les chlorures correspondants, dans la pyridine anhydre, d'après des méthodes décrites. Tous ces produits ont été redistillés avant utilisation; leur pureté a été contrôlée par résonance magnétique nucléaire (RMN). Le thiométhyltriméthylsilane n'a pas été séparé de la pyridine. Les solvants ont été purifiés et séchés selon les méthodes classiques.

Pour chacun des systèmes ou bisystèmes étudiés nous avons préparé une série de cinq à huit échantillons dont les compositions globales, définies par les paramètres $R = [F]/[Si \text{ total}]$ et $R' = [Si \text{ le plus alkylé}]/[Si \text{ total}]$, étaient largement différentes. Nous avons en fait préparé chaque fois deux séries de mélanges à partir des deux couples d'espèces symétriques, QT_n avec MZ_m et QZ_n avec MT_m , pour nous assurer que les distributions molaires à l'équilibre ne dépendent pas des espèces chimiques initialement employées pour préparer les échantillons, et que l'approximation faite en utilisant des concentrations au lieu d'activités ne nuit pas à la cohérence des résultats. L'analyse d'échantillons en liquide pur ou dilué par un volume de tétrachlorure de carbone, de benzène ou de pyridine, nous a montré par ailleurs que la présence et la nature du solvant n'ont pas d'effets significatifs sur les résultats. Dans le cas des échanges fluor/thiométhyle on a utilisé la pyridine comme solvant.

Les mélanges ont été directement préparés dans des tubes-échantillons de RMN que l'on a rempli le plus complètement possible de manière à limiter le volume de la phase gazeuse. Ces tubes ont alors été scellés puis chauffés à 120°. Nous avons utilisé des tubes à parois semi-épaisses ou même épaisses lorsque des composés très volatils, comme CH_3SiF_3 , étaient présents ou susceptibles de se former. La température de 120° a été choisie principalement pour permettre la comparaison directe de nos résultats avec les valeurs déjà publiées pour d'autres systèmes.

L'analyse des échantillons par RMN à intervalles de temps réguliers nous a permis de "voir" apparaître les espèces nouvelles. Nous avons considéré qu'un équilibre était atteint lorsque les proportions relatives des surfaces des différents pics ne variaient plus dans le temps.

Acquisition et traitement des données

Les données analytiques nécessaires au calcul des constantes d'équilibre ont été obtenues par RMN sur un appareil Jeol C-60 HL. Les déplacements chimiques (en ppm) et constantes de couplage (en Hz) mesurés au cours de ce travail, sont rassemblés dans le Tableau 2. Les déplacements chimiques de 1H et ^{19}F sont tous comptés positivement vers les champs décroissants respectivement par rapport au tétraméthylsilane et au fluorotrichlorométhane.

La complexité des spectres est considérable (jusqu'à 16 pics dans la présente étude pour les seuls groupes CH_3-Si , sans compter les satellites dus au couplage $J(H-^{29}Si)$). Il est cependant essentiel que tous les signaux soient attribués et que cette

TABLEAU 2

PARAMÈTRES RMN

Composés	$\delta(^1H)^a$ (multiplicité)	$\delta(^{19}F)^b$	$J(H-F)^c$	$\delta(^1H)(CH_3XSi)$ ($X=O, N, S$)
CH_3SiF_3	+0.34 (q) ^d	-131 (q)	4.1	
$CH_3SiF_2OCH_3$	+0.19 (t)	-133 (q)	4.2	+3.51
$CH_3SiF(OCH_3)_2$	+0.08 (d)	-135 (q)	4.3	+3.46
$CH_3Si(OCH_3)_3$	+0.00 (s)			+3.43
$(CH_3)_2SiF_2$	+0.21 (t)	-128 (sept)	6.2	
$(CH_3)_2SiFOCH_3$	+0.11 (d)	-132 (sept)	5.9	+3.52
$(CH_3)_2SiFN(CH_3)_2$	+0.11 (d)	-132 (sept)	5.6	+2.53
$(CH_3)_2SiFSCH_3$	+0.33 (d)	-139 (sept)	5.5	+1.99
$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	+0.02 (s)			+3.38
$(CH_3)_2Si(N(CH_3)_2)_2$	+0.00 (s)			+2.41
$(CH_3)_2Si(SCH_3)_2$	+0.39 (s)			+1.97
$(CH_3)_3SiF$	+0.14 (d)	-154 (déc)	7.3	
$(CH_3)_3SiOCH_3$	+0.05 (s)			+3.32
$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	+0.01 (s)			+2.37
$(CH_3)_3SiSCH_3$	+0.22 (s)			+1.92

^a En ppm par rapport au tétraméthylsilane, comptés positivement vers les champs décroissants. ^b En ppm par rapport au CCl_3F , comptés positivement vers les champs décroissants. ^c En Hz. ^d s=singulet, d=doublet, t=triplet, q=quadruplet, sept=septuplet et déc=décuplet.

attribution soit soigneusement vérifiée, tant pour permettre la description quantitative des équilibres, que pour s'assurer de l'absence de réactions parasites venant interférer avec le phénomène étudié. Les couplages $J(H-F)$, s'ils compliquent l'allure des spectres, simplifient cependant l'attribution des signaux. Cette attribution a été faite d'abord sur la base des spectres mesurés pour les ingrédients symétriques purs et grâce à la régularité des variations des déplacements chimiques et des couplages dans chacune des séries de composés mixtes. Ainsi par exemple, le système $\{F/OCH_3-CH_3-Si\}$ donne, pour le groupe CH_3-Si , une suite constituée d'un quadruplet, d'un triplet, d'un doublet, puis d'un singulet, régulièrement espacés des champs faibles vers les champs forts, entre 0.45 et 0.02 ppm. La présence d'un, deux ou trois groupes CH_3-Si se traduit parallèlement par une séquence de multiplets caractéristiques dans les spectres de ^{19}F . Les groupes CH_3O-Si de leur côté, donnent naissance à une série de signaux, entre 3.52 et 3.32 ppm, dont les surfaces doivent conserver un rapport simple et constant avec celles des signaux provenant des groupes CH_3-Si du même constituant, et ceci quelque soit la composition de l'échantillon. Une autre vérification des attributions découle de la confrontation des compositions globales, R et R' , déduites de l'analyse des spectres avec celles qui proviennent de la pesée des ingrédients.

Pour l'analyse quantitative des échantillons nous avons préféré les spectres du proton, et plus particulièrement ceux des groupes CH_3-Si , à ceux du fluor, à la fois par raison de commodité et surtout parce que tous les constituants des mélanges étudiés possèdent au moins un groupe méthyle alors que certains ne contiennent pas de fluor et que leur concentration ne peut être obtenue que par différence, nous privant ainsi d'un moyen commode de vérifier les analyses. La même remarque s'applique aux groupes CH_3O-Si .

L'abondance relative des constituants des mélanges équilibrés a été mesurée par découpage et pesée des pics à partir de plusieurs spectres d'un même échantillon. Cette méthode est plus précise que l'intégration électronique habituelle, d'ailleurs inapplicable dès que les signaux se chevauchent. Les échanges étant extrêmement lents, l'analyse des spectres mesurés à la température ambiante donne les concentrations à l'équilibre à 120°.

Une série de constantes d'équilibre a été calculée pour chacun des échantillons analysés.

L'erreur standard associée à chaque espèce z_i est calculée suivant la formule :

$$\sigma_{z_i} = \left(\frac{\sum (\Delta a)^2}{p} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où p est le nombre de pesées différentes et a l'écart entre chacune de ces pesées et leur moyenne arithmétique. L'erreur sur chaque constante K_j du type $[z_0][z_2]/[z_1]^2$ est prise égale à

$$\Delta K_j = K_j \left[\frac{\sigma_{z_0}}{z_0} + \frac{\sigma_{z_2}}{z_2} + \frac{2\sigma_{z_1}}{z_1} \right]$$

Une moyenne pondérée des K_j est obtenue suivant

$$\bar{K} = \frac{\sum K_j W_j}{\sum W_j}$$

avec $W_j = 1/(\Delta K_j)^2$

L'erreur sur cette moyenne pondérée sera :

$$\bar{K} = \frac{1}{(\sum W_j)^{\frac{1}{2}}}$$

Un procédé analogue est utilisé pour le calcul des $\bar{K}_1$ et des $\Delta \bar{K}_1$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le cas du bisystème le plus simple, $\{F/OCH_3-(CH_3)_2Si/(CH_3)_3Si\}$, sera exposé en détails de manière à illustrer la méthode décrite plus haut. Les autres systèmes et bisystèmes étudiés seront ensuite traités plus sommairement.

Bisystème $\{F/OCH_3-(CH_3)_2Si/(CH_3)_3Si\}$

Les cinq seules espèces moléculaires qui puissent résulter de l'échange des substituants fluor et méthoxy entre les centres diméthylsilicium et triméthylsilicium sont : $(CH_3)_2SiF_2$, $(CH_3)_2SiFOCH_3$, $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(CH_3)_3SiF$ et $(CH_3)_3SiOCH_3$. Il nous suffira de deux constantes pour relier les concentrations de toutes ces espèces et décrire complètement le bisystème $\{F/OCH_3-(CH_3)_2Si/(CH_3)_3Si\}$ à l'équilibre. L'une de ces constantes, dérivée de l'équation (2) représentera la distribution des deux substituants sur le centre bifonctionnel $(CH_3)_2Si$, soit :

$$K_1 (CH_3)_2Si = [(CH_3)_2SiF_2][(CH_3)_2Si(OCH_3)_2]/[(CH_3)_2SiFOCH_3]^2$$

L'autre, dérivée de l'équation (4), traduira l'affinité relative du fluor et du groupe méthoxy pour les deux centres en compétition, soit :

$$K_1(1/2) = [(CH_3)_2SiF_2]/[(CH_3)_2Si(OCH_3)_2] \cdot [(CH_3)_3SiOCH_3]^2/[(CH_3)_3SiF]^2$$

Sept échantillons appartenant à ce bisystème ont été analysés par RMN à intervalles de temps réguliers. Leurs compositions globales étaient définies par les paramètres $R = F / ([(\text{CH}_3)_2\text{Si}] + [(\text{CH}_3)_3\text{Si}])$ et $R' = [(\text{CH}_3)_2\text{Si}] / ([(\text{CH}_3)_2\text{Si}] + [(\text{CH}_3)_3\text{Si}])$. Quatre d'entre eux avaient été préparés par mélange de $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ avec $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ et les trois autres à partir de $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$.

Après trois jours de chauffage à 120° tous les pics attendus d'une redistribution de l'atome de fluor avec le groupe méthoxy sont devenus apparents dans les spectres de RMN du proton. Un équilibre était atteint dans tous les échantillons examinés après moins de trois mois à 120° .

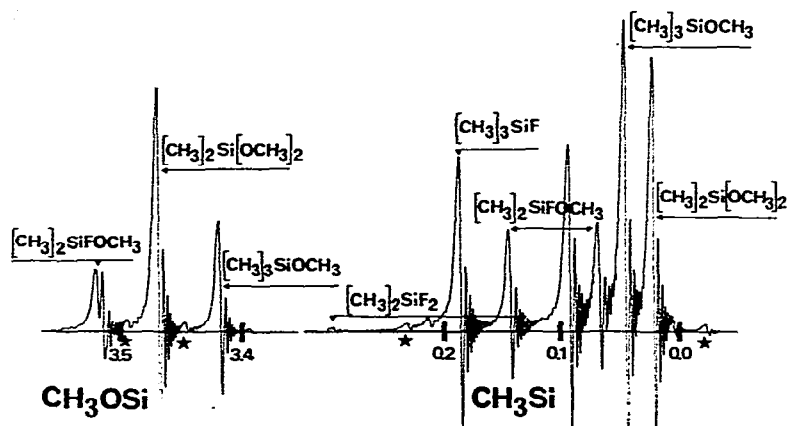


Fig. 1. Spectre de ^1H d'un mélange $(\text{CH}_3)_3\text{SiF} / (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ à l'équilibre pour $R = 0.53$ et $R' = 0.58$.

La Fig. 1 représente le spectre du proton d'un mélange équilibré de composition globale définie par $R = 0.53$ et $R' = 0.58$. On y reconnaît aisément les signaux des difluorodiméthylsilane, fluorotriméthylsilane et fluorométhoxydiméthylsilane, dans le domaine où résonnent les groupes méthyle directement liés au silicium, grâce au couplage $J(\text{H}-\text{F})$. Le méthoxytriméthylsilane et le diméthoxydiméthylsilane, qui ne donnent qu'un singulet dans cette région du spectre, sont accompagnés, de même que le fluorométhoxydiméthylsilane, d'un second signal dans la région du spectre attribuée aux groupes méthoxy. Nous avons vérifié que les surfaces de ces deux groupes de signaux sont alors respectivement dans les rapports $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{1}$ et $\frac{1}{2}$, ceci pour l'ensemble des échantillons et quelque soit le degré d'avancement de la réaction.

Les pourcentages moléculaires de tous les constituants de chaque échantillon équilibré, ont pu être directement mesurés par découpages répétés et pesée des signaux provenant des groupes CH_3-Si . Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. Nous avons vérifié que les valeurs des paramètres de composition globale R et R' calculées pour chaque échantillon à partir de ces données, concordent avec celles calculées à partir des poids d'ingrédients utilisés pour sa préparation.

On observe également un accord satisfaisant entre les constantes d'équilibre calculées pour chacun des échantillons analysés. La moyenne pondérée de ces constantes donne :

$$\bar{K}_1(\text{CH}_3)_2\text{Si} = (6.5 \pm 0.7) \cdot 10^{-2} \quad \bar{K}_1(1/2) = (4.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-2}$$

TABLEAU 3

SYSTÈME $\{F/OCH_3-(CH_3)_3Si/(CH_3)_2Si\}$ À L'ÉQUILIBRE

$R = F/Si$	$R' = (CH_3)_2Si/Si$	$(CH_3)_2SiF_2$	$(CH_3)_2SiFOCH_3$	$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$	$(CH_3)_3SiF$	$(CH_3)_3SiOCH_3$	$K_1(CH_3)_2Si$	$K_1(1/2)$
^a 1.51 ^b	0.72 ^b	52.5 ^b	19.9	0.4	26.4	0.8	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$12.0 \cdot 10^{-2}$
1.60 ^c	0.80 ^c	(52.4) ^d	(20.0)	(0.6)	(26.1)	(0.8)		
1.06	0.50	13.8	32.8	3.5	45.5	4.5	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$
1.01	0.51	(16.4)	(29.4)	(4.2)	(43.7)	(6.3)		
0.83	0.47	6.0	31.6	9.6	39.1	13.6	$5.8 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$
0.87	0.43	(6.9)	(29.9)	(10.2)	(39.3)	(13.7)		
^e 0.79	0.34	3.9	19.5	10.5	51.6	14.5	$10.7 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$
0.75	0.25	(4.7)	(21.5)	(7.8)	(48.2)	(17.9)		
0.64	0.33	2.6	19.4	11.0	39.3	27.7	$7.7 \cdot 10^{-2}$	$11.9 \cdot 10^{-2}$
0.62	0.31	(2.3)	(18.7)	(11.9)	(40.6)	(26.4)		
0.53	0.58	2.7	25.6	29.4	22.2	20.4	$12.1 \cdot 10^{-2}$	$7.8 \cdot 10^{-2}$
0.49	0.51	(2.2)	(27.8)	(28.0)	(21.2)	(20.8)		
0.34	0.68	1.0	21.8	45.2	10.3	21.7	$9.3 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$
0.39	0.60	(0.8)	(22.0)	(45.2)	(10.3)	(21.7)		

^a Échantillons préparés en mélangeant $(CH_3)_2SiF_2$ et $(CH_3)_3SiOCH_3$. ^b À partir des spectres de RMN. ^c À partir de la pesée des ingrédients. ^d Les valeurs entre parenthèses ont été calculées à partir des constantes d'équilibre moyennes $K_1(CH_3)_2Si = 6.5 \cdot 10^{-2}$ et $K_1(1/2) = 4.5 \cdot 10^{-2}$. ^e Échantillons préparés à partir de $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ et $(CH_3)_3SiF$.

Les compositions moléculaires des échantillons, telles qu'elles ont été déduites de ces constantes d'équilibre, figurent également dans le Tableau 3, où elles sont confrontées avec les compositions mesurées. La valeur de $\bar{K}_1((\text{CH}_3)_2\text{Si})$ montre que l'espèce mixte $(\text{CH}_3)_2\text{SiFOCH}_3$ est plus abondante que si les substituants se distribueraient au hasard. Notons encore le bon accord de cette valeur, établie dans notre étude de ce bisystème, avec celle publiée par Müller et Van Wazer pour le système $\{\text{F/OCH}_3-(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}$ pris isolément ($\bar{K}_1((\text{CH}_3)_2\text{Si}) = (6.16 \pm 0.83) \cdot 10^{-2}$ à 70°)⁸.

La valeur trouvée pour $\bar{K}(1/2)$ est significativement inférieure à celle qui régit une distribution au hasard des substituants ($K_1 = 1$). Cela signifie, dans la mesure où les constantes des deux systèmes ont des valeurs comparables, que l'affinité du fluor, comparée à celle du groupe méthoxy, est plus grande pour le centre triméthylsilicium que pour le centre diméthylsilicium. Ce résultat va dans le même sens que celui obtenu lorsque les substituants en compétition avec le groupe méthoxy sont le chlore ou le brome².

Une valeur de l'enthalpie de formation du fluorométhoxydiméthylsilane à partir des termes symétriques, difluorodiméthylsilane et diméthoxydiméthylsilane, a été évaluée dans l'hypothèse où l'entropie de redistribution est négligeable³, soit :

$$\Delta H_{1f}((\text{CH}_3)_2\text{SiFOCH}_3) = (0.53 \pm 0.04) \text{ kcal/mole}$$

De même a été estimée une valeur de l'enthalpie associée à l'équilibre (3) soit :

$$\Delta H_i(1/2) = (2.4 \pm 0.2) \text{ kcal/mole}$$

La représentation graphique des compositions moléculaires mesurées à l'équilibre (Fig. 2) permet de mieux les visualiser et de les comparer avec celles qui résulteraient d'une distribution des substituants au hasard des sites disponibles. Les diagrammes 2a et 2b constituent en fait deux coupes diagonales dans le domaine

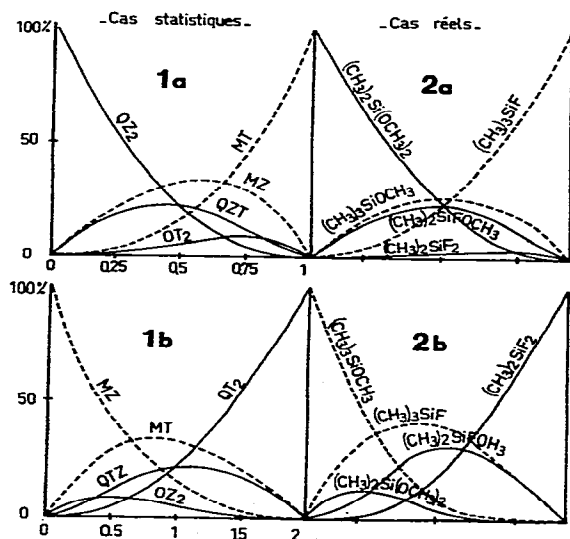


Fig. 2. Comparaison des compositions à l'équilibre avec celles qui résulteraient d'une distribution au hasard des substituants pour des mélanges préparés (a) à partir de $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, (b) à partir de $(\text{CH}_3)_2\text{SiF}_2$ et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$.

tridimensionnel qui contiendrait les compositions moléculaires de l'ensemble des échantillons appartenant au bisystème pour lequel la composition globale est définie par R variant de 0 à 2 et R' variant indépendamment de 0 à 1. Ces coupes correspondent aux deux séries d'échantillons préparés à partir de deux constituants symétriques seulement et pour lesquels R et R' ne sont plus indépendants. Si elles suffisent ici pour illustrer le sens et l'ampleur des déviations observées par rapport à une distribution au hasard, il est cependant évident que la composition de tout autre échantillon du bisystème, de composition globale quelconque, est directement calculable à partir des deux constantes d'équilibre. L'examen de la Fig. 2 fait apparaître la prépondérance du fluorure de triméthylsilane et du diméthoxydiméthylsilane, au détriment du méthoxytriméthylsilane et du difluorodiméthylsilane, et illustre clairement la plus forte affinité du fluor pour l'atome de silicium le plus alkylé.

Système $\{F/OCH_3-CH_3Si\}$

La complexité des spectres de RMN mesurés pour les bisystèmes $\{F/OCH_3-CH_3Si/(CH_3)_2Si\}$ et $\{F/OCH_3-CH_3Si/(CH_3)_3Si\}$, et le souci de vérifier le plus largement possible la cohérence de notre description, nous ont amené à étudier séparément le système $\{F/OCH_3-CH_3Si\}$. Les résultats de l'analyse de 5 échantillons équilibrés de ce système figurent dans le Tableau 4.

Bisystème $\{F/OCH_3-CH_3Si/(CH_3)_2Si\}$

Pour étudier ce bisystème cinq échantillons de mélanges ont été préparés soit à partir de CH_3SiF_3 et $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ soit à partir de $CH_3Si(OCH_3)_3$ et $(CH_3)_2SiF_2$. Les spectres de RMN montrent la formation de produits nouveaux après un jour de chauffage à 120° . Les sept espèces suivantes sont alors détectables dans les spectres de RMN: CH_3SiF_3 , $CH_3SiF_2OCH_3$, $CH_3SiF(OCH_3)_2$, $CH_3Si(OCH_3)_3$, $(CH_3)_2SiF_2$, $(CH_3)_2SiFOCH_3$ et $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$.

L'attribution des signaux a été facilitée par l'étude préalable du système $\{F/OCH_3-CH_3Si\}$. Les distributions moléculaires à l'équilibre sont rassemblées dans le Tableau 5.

TABLEAU 4

SYSTÈME $\{F/OCH_3-CH_3Si\}$ À L'ÉQUILIBRE

$R=F/Si$	CH_3SiF_3	$CH_3SiF_2OCH_3$	$CH_3SiF(OCH_3)_2$	$CH_3Si(OCH_3)_3$	$K_1(CH_3Si)$	$K_2(CH_3Si)$
0.71 ^a	0.1 ^a	8.0	55.1	36.7	$4.5 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-2}$
0.75 ^b	(0.1) ^c	(8.2)	(54.6)	(37.0)		
1.71	4.7	62.5	31.4	1.5	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-2}$
1.67	(6.2)	(59.8)	(32.8)	(1.7)		
1.78	9.0	61.5	28.1	1.4	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$10.9 \cdot 10^{-2}$
1.75	(8.1)	(63.1)	(27.6)	(1.2)		
2.05	19.6	66.2	13.9	0.3	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$10.3 \cdot 10^{-2}$
1.94	(19.0)	(67.4)	(13.4)	(0.3)		
2.38	42.5	53.0	4.4	-	$6.7 \cdot 10^{-2}$	-
2.41	(42.0)	(54.1)	(3.9)	(0.0)		

^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 $K_1(CH_3Si)=5.7 \cdot 10^{-2}$ et $K_2(CH_3Si)=9.8 \cdot 10^{-2}$.

L'accord des valeurs des constantes est satisfaisant malgré une exploitation des spectres rendue délicate par de nombreux chevauchements de signaux. Nos valeurs de $\bar{K}_1(\text{CH}_3\text{Si})$ et $\bar{K}_2(\text{CH}_3\text{Si})$ concordent, d'abord avec les valeurs obtenues pour les cinq échantillons examinés, et ensuite avec celles qui résultent de l'étude séparée du système $\{\text{F/OCH}_3\text{--CH}_3\text{Si}\}$.

Les valeurs de $\bar{K}_1(\text{CH}_3\text{Si})$, $\bar{K}_2(\text{CH}_3\text{Si})$ et $\bar{K}_1((\text{CH}_3)_2\text{Si})$ montrent que les espèces mixtes sont fortement favorisées et la valeur de $\bar{K}_1(2/3)$ que l'affinité relative du fluor est nettement plus forte pour le centre diméthylé que pour le centre méthylé.

Bisystème $\{\text{F/OCH}_3\text{--CH}_3\text{Si}/(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}$

Cette étude constitue une vérification supplémentaire de la cohérence des résultats. Nous pouvons en effet prévoir, de deux manières différentes cette fois, quelle sera la constante intersystème d'une part en utilisant les valeurs des $\bar{K}_1$ calculées pour les bisystèmes $\{\text{F/OCH}_3\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{Si}/(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}$ et $\{\text{F/OCH}_3\text{--CH}_3\text{Si}/(\text{CH}_3)_2\text{Si}\}$ soit :

$$K_1(1/3) = [K_1(2/3)(K_1(1/2))^3]^{\frac{1}{2}} = 1.6 \cdot 10^{-4}$$

d'autre part selon la relation (6) :

$$K_1(\text{F/OCH}_3) = K_1(\text{F/Cl}) K_1(\text{Cl/OCH}_3) = 0.9 \cdot 10^{-4}$$

Les échantillons équilibrés de ce bisystème peuvent contenir six espèces moléculaires : CH_3SiF_3 , $\text{CH}_3\text{SiF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{SiF}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$. Nous pouvons cependant prévoir sur la base des résultats précédents que certaines de ces espèces ne seront pas détectables par RMN parce que trop défavorisées par rapport au cas statistique. C'est ce que nous confirme l'analyse des spectres à l'équilibre des sept échantillons que nous avons préparés pour cette étude. Les pourcentages des espèces manquantes sont déterminés grâce aux valeurs de $\bar{K}_1(\text{CH}_3\text{Si})$ et $\bar{K}_2(\text{CH}_3\text{Si})$ calculées dans le système $\{\text{F/OCH}_3\text{--CH}_3\text{Si}\}$.

Les pourcentages moléculaires des échantillons à l'équilibre figurent dans le Tableau 6. Le bon accord de la valeur de la constante intersystème :

$$\bar{K}_1(1/3) = (3.7 \pm 1.8) \cdot 10^{-5}$$

avec celles calculées par les deux méthodes indiquées plus haut confirme une nouvelle fois la cohérence de notre description des réactions de redistribution.

Bisystème $\{\text{F/SCH}_3\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{Si}/(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}$

L'équilibre est atteint en moins d'une semaine à 120° pour ce bisystème. Les distributions à l'équilibre figurent au Tableau 7.

L'identification du fluorothiométhyldiméthylsilane, non décrit jusqu'ici, dans les spectres de RMN est basé sur les arguments suivants : présence d'un doublet en RMN du proton, ayant les valeurs des déplacements chimiques et couplages attendus pour le groupe $\text{CH}_3\text{--Si}$ (Tableau 2) ; singulet de surface moitié dans la région attribuée aux groupes $\text{CH}_3\text{S--Si}$; septuplet et RMN de ^{19}F ; bonne concordance des valeurs de R et surtout du rapport R/R' obtenus à partir de cette attribution avec celles basées sur la pesée des ingrédients ; cohérence des résultats (valeurs de K_1 et surtout de K_0) pour un ensemble de 8 échantillons de compositions largement différentes ; enfin concordance satisfaisante entre la valeur de K_1 mesurée pour ce bisystème avec celle prévue au Tableau 1. Un pic non identifié, à 0.30 ppm ($\sim 2\text{--}3\%$ des groupes $\text{CH}_3\text{--Si}$), a été négligé dans le dépouillement des spectres.

(continué sur la p. 155)

TABLEAU 5

SYSTÈME $\{F/OCH_3-(CH_3)_2Si/CH_3Si\}$ À L'ÉQUILIBRE

$R = F/Si$	$R' = MeSi/Si$	$MeSiF_3$	$MeSiF_2OMe$	$MeSiF(OMe)_2$	$MeSi(OMe)_3$	Me_2SiF_2	$Me_2SiFOMe$	$Me_2Si(OMe)_2$	$K_1(Me_2Si)$	$K_1(MeSi)$ $K_2(MeSi)$	$K(2/3)$
Mélanges préparés à partir de $(CH_3)_2SiF_2$ et $CH_3Si(OMe)_3$											
1.08 ^a	0.43 ^a	—	14.0 ^a	32.2	7.1	8.2	31.8	6.7	5.5 · 10 ⁻²	—	12.3 · 10 ⁻⁴
1.10 ^b	0.45 ^b	(0.2) ^c	(11.0)	(26.9)	(5.1)	(10.7)	(37.3)	(8.8)	—	9.6 · 10 ⁻²	—
1.35	0.47	—	20.3	24.5	1.8	19.7	30.3	3.4	7.3 · 10 ⁻²	—	13.6 · 10 ⁻⁴
1.16	0.42	(0.9)	(20.1)	(23.5)	(2.1)	(18.7)	(31.3)	(3.5)	—	6.1 · 10 ⁻²	—
Mélanges préparés à partir de CH_3SiF_3 et $(CH_3)_2Si(OMe)_2$											
1.54	0.43	—	16.6	23.3	3.1	15.8	35.6	5.6	6.9 · 10 ⁻²	—	19.8 · 10 ⁻⁴
1.47	0.49	(1.9)	(24.3)	(16.0)	(0.8)	(28.5)	(26.8)	(1.7)	—	9.5 · 10 ⁻²	—
1.62	0.48	2.2	27.2	17.5	0.9	31.7	19.6	0.9	7.4 · 10 ⁻²	5.2 · 10 ⁻²	1.6 · 10 ⁻⁴
1.62	0.54	(2.7)	(29.0)	(15.5)	(0.7)	(28.9)	(22.2)	(1.1)	—	8.0 · 10 ⁻²	—
1.88	0.64	8.4	44.2	11.1	— ^d	27.0	9.3	— ^d	—	4.8 · 10 ⁻²	6.7 · 10 ⁻⁴
1.83	0.61	(9.0)	(43.8)	(10.7)	(0.2)	(26.7)	(9.4)	(0.2)	—	—	—

^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 $K_1(CH_3Si) = 4.9 \cdot 10^{-2}$, $K_2(CH_3Si) = 7.6 \cdot 10^{-2}$, $K_1((CH_3)_2Si) = 6.6 \cdot 10^{-2}$ et $K(2/3) = 2.7 \cdot 10^{-4}$. ^d Les valeurs correspondantes, utilisées pour le calcul des $K(2/3)$ ont été obtenues à partir des constantes provenant de l'étude des systèmes $\{F/OCH_3-(CH_3)_2Si\}$ et $\{F/OCH_3-CH_3Si\}$ pris séparément.

TABLEAU 6

SYSTÈME $\{F/OCH_3-(CH_3)_3Si/CH_3Si\}$ À L'ÉQUILIBRE

$R = F/Si$	$R' = CH_3Si/Si$	CH_3SiF_3	$CH_3SiF_2OCH_3$	$CH_3SiF(OCH_3)_2$	$CH_3Si(OCH_3)_3$	$(CH_3)_3SiF$	$(CH_3)_3SiOCH_3$	K_1CH_3Si K_2CH_3Si	$K_1(1/3)$
<i>Mélanges préparés à partir de $CH_3Si(OCH_3)_3$ et $(CH_3)_3SiF$</i>									
0.60 ^a	0.32 ^a	- ^d	1.9 ^a	14.5	15.1	41.2	27.2	-	$3.8 \cdot 10^{-4}$
0.62 ^b	0.38 ^b	(0.02) ^c	(2.3)	(16.1)	(11.3)	(37.5)	(31.1)	$13.7 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$
0.83	0.10	-	1.5	6.6	2.1	72.8	17.2	-	$1.3 \cdot 10^{-4}$
0.86	0.14	(0.07)	(2.7)	(6.0)	(1.4)	(70.9)	(19.0)	$7.2 \cdot 10^{-2}$	$0.3 \cdot 10^{-4}$
0.83	0.12	-	1.7	7.2	3.2	72.4	15.5	-	$0.3 \cdot 10^{-4}$
0.87	0.13	(0.09)	(3.3)	(7.2)	(1.6)	(69.3)	(18.5)	$10.5 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
0.86	0.13	0.1	3.2	6.8	2.7	72.5	14.7	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
0.91	0.20	(0.1)	(3.8)	(7.4)	(1.5)	(70.7)	(16.6)	$18.5 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
<i>Mélanges préparés à partir de CH_3SiF_3 et $(CH_3)_3SiOCH_3$</i>									
0.82	0.19	-	4.2	12.7	1.6	60.5	23.7	-	$30.1 \cdot 10^{-4}$
0.75	0.25	(0.09)	(4.2)	(11.1)	(3.0)	(61.8)	(19.6)	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$
1.00	0.19	-	8.4	9.6	0.8	72.1	8.6	-	$8.5 \cdot 10^{-4}$
0.82	0.27	(0.5)	(8.7)	(9.0)	(1.0)	(71.8)	(9.0)	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$0.6 \cdot 10^{-4}$
1.79	0.52	(28.4)	22.5	1.0		48.0	0.1	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$0.6 \cdot 10^{-4}$
1.69	0.56	(28.3)	(22.6)	(1.1)	(0.005)	(47.7)	(0.03)	-	$0.6 \cdot 10^{-4}$

^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 $K_1(CH_3Si) = 5.7 \cdot 10^{-2}$, $K_2(CH_3Si) = 6.4 \cdot 10^{-2}$ et $K_1 = 3.7 \cdot 10^{-5}$. ^d Les valeurs correspondantes, utilisées pour le calcul des K_1 ont été obtenues à partir des constantes calculées dans l'étude du système $\{F/OCH_3-CH_3Si\}$ pris séparément.

TABLEAU 7

SYSTÈME $\{F/SCH_3-(CH_3)_3Si/(CH_3)_2Si\}$ À L'ÉQUILIBRE

$R = F/Si$	$R' = (CH_3)_2Si/Si$	$(CH_3)_2SiF_2$	$(CH_3)_2SiFCH_3$	$(CH_3)_2Si(SCH_3)_2$	$(CH_3)_3SiF$	$(CH_3)_3SiSCH_3$	$K_1((CH_3)_2Si)$	$K_1(1/2)$
0.75 ^a	0.30 ^a	19.0 ^a	3.7	7.3	33.6	36.5	10.1	3.1
0.70 ^b	0.35 ^b	(17.6) ^c	(3.6)	(8.8)	(36.5)	(33.5)		
1.22	0.58	45.4	5.1	7.1	26.2	16.3	12.4	2.5
1.20	0.60	(44.6)	(5.3)	(7.6)	(27.5)	(14.9)		
1.22	0.56	44.6	5.4	6.4	27.6	16.1	9.8	2.4
1.24	0.62	(44.0)	(5.1)	(7.0)	(29.0)	(15.0)		
1.28	0.57	46.8	4.8	5.5	29.8	13.1	11.2	1.6
1.26	0.63	(46.8)	(4.6)	(5.5)	(29.7)	(13.3)		
1.79	0.86	81.9	2.7	1.6	11.7	2.1	18.0	1.6
1.80	0.90	(82.0)	(2.8)	(1.2)	(12.1)	(1.9)		
1.80	0.87	83.6	1.9	1.3	11.3	1.9	30.2	1.8
1.85	0.93	(83.1)	(2.7)	(1.0)	(11.5)	(1.7)		
1.86	0.91	87.7	2.5	0.8	7.9	1.2	11.2	2.5
1.90	0.95	(87.8)	(2.4)	(0.8)	(8.0)	(1.0)		
1.89	0.92	89.6	1.5	0.7	7.8	0.5	27.8	0.5
2.00	1.00	(89.6)	(1.8)	(0.4)	(7.5)	(0.7)		

^a À partir des spectres de RMN. ^b À partir de la pesée des ingrédients. ^c Valeurs calculées à partir des constantes d'équilibre pondérées $K_1((CH_3)_2Si) = 12$ et $K_1(1/2) = 1.7$.

La valeur élevée de K_Q —espèce mixte très défavorisée par rapport à une distribution au hasard—peut expliquer que cette espèce n'ait pas été mise en évidence par Müller et Van Wazer dans leur étude du système $\{F/SCH_3-(CH_3)_2Si\}$ ⁸. Cette valeur n'est cependant pas surprenante si l'on considère que, pour ce centre, la valeur de K_Q passe de 0.01 à 0.2 quand le chlore est échangé avec le groupe méthoxy puis le groupe thiométhoxy: une variation parallèle pour les échanges F/OCH_3 et F/SCH_3 laissait prévoir une déviation positive de K_Q dans le second cas.

Bisystème $\{F/N(CH_3)_2-(CH_3)_2Si/(CH_3)_3Si\}$

Les données obtenues à l'équilibre, après 3 mois à 120°, sont rassemblées dans le Tableau 8. La forte déviation négative attendue est observée, bien que son amplitude soit moins forte que prévue au Tableau 1.

DISCUSSION

Les constantes moyennes pondérées mesurées dans cette étude sont rassemblées dans le Tableau 9. Elles décrivent quantitativement et complètement l'ensemble des phénomènes de redistribution que nous avons mis en évidence et qui tous impliquent l'échange d'atomes de fluor liés au silicium. On remarquera la bonne concordance entre les valeurs d'une même constante obtenue par l'étude de systèmes et bisystèmes indépendants. La concordance avec les valeurs prévues au Tableau 1 est également satisfaisante. Ceci démontre la cohérence générale de notre description des équilibres de redistribution ainsi que la validité des prévisions qui peuvent être faites à partir des constantes mesurées.

Les constantes intersystèmes reflètent les différences d'affinité des deux substituants pour deux centres siliciés, Q et M, distincts. Elles n'en donnent strictement la mesure que si les distributions des substituants se font au hasard sur chacun des centres Q et M. Elles restent utilisables pour classer les substituants qualitativement en fonction de leurs affinités relatives vis-à-vis d'un couple de centres donnés, lorsque les constantes $K(Q)$ et $K(M)$ sont du même ordre de grandeur, ce qui est généralement vérifié: les distributions observées dépendent des couples de substituants échangés beaucoup plus que de la nature des centres^{1-3,9}. En fait, toutes les liaisons formées par l'un des substituants avec chacun des deux centres devraient apparaître dans l'expression d'une "vraie" constante d'affinité relative, comme par exemple dans:

$$K_{\text{Aff}}(Q/M) = \frac{[Q-T]}{[M-T]} \cdot \frac{[M]}{[Q]}$$

où Q-T et M-T représentent les proportions de liaisons Q-T et M-T. Une telle constante se prête malheureusement mal à la description des distributions molaires, au calcul de distributions théoriques, au calcul *a priori* de nouvelles constantes, et à l'évaluation de paramètres thermodynamiques¹⁰, et ne peut remplacer les constantes intersystèmes habituelles. Dans le cas présent nous l'avons évaluée pour quatre bisystèmes (Tableau 9). On constate que les valeurs obtenues se rangent dans le même ordre que les valeurs des constantes intersystèmes K_i .

En définitive, nous proposons de ranger les substituants les plus communs du silicium dans la série suivante en fonction de leur affinité préférentielle pour l'atome de silicium le moins alkylé de la série (1):

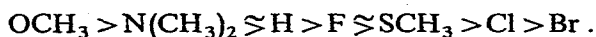


TABLEAU 8

SYSTÈME $\{F/N(CH_3)_2-(CH_3)_3Si/CH_3)_2Si\}$ À L'ÉQUILIBRE

$R = F/Si$	$R' = (CH_3)_2Si/Si$	$(CH_3)_2SiF_2$	$(CH_3)_2SiFN(CH_3)_2$	$(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$	$(CH_3)_3SiF$	$(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$	$K_1((CH_3)_2Si)$	$K_1(1/2)$
<i>Échantillons préparés à partir de $(CH_3)_3SiF$ et $(CH_3)_2SiN(CH_3)_2$</i>								
0.62 ^a	0.33 ^a	1.8 ^a	19.2	12.1	38.8	28.1	5.9 · 10 ⁻²	7.8 · 10 ⁻²
0.60 ^b	0.40 ^b	(1.4) ^c	(17.2)	(14.5)	(41.6)	(25.3)		
0.66	0.31	1.8	15.2	14.0	47.4	21.6	10.9 · 10 ⁻²	2.7 · 10 ⁻²
0.67	0.33	(1.7)	(17.2)	(12.1)	(45.7)	(23.3)		
0.70	0.24	1.9	13.7	8.5	52.7	23.2	8.7 · 10 ⁻²	4.4 · 10 ⁻²
0.70	0.30	(1.6)	(14.0)	(8.4)	(52.9)	(23.0)		
<i>Échantillons préparés à partir de $(CH_3)_2SiF_2$ et $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$</i>								
1.24	0.56	28.1	27.0	1.0	40.3	3.6	3.9 · 10 ⁻²	22.4 · 10 ⁻²
1.25	0.63	(27.4)	(26.9)	(1.8)	(41.8)	(2.1)		
1.67	0.81	67.0	14.1	- ^d	18.7	0.2	-	3.8 · 10 ⁻²
1.52	0.76	(67.2)	(13.7)	(0.2)	(18.7)	(0.2)		

^a A partir des spectres de RMN. ^b A partir de la pesée des ingrédients. ^c Valeurs calculées à partir des constantes d'équilibre pondérées $K_1((CH_3)_2Si) = 6.9 \cdot 10^{-2}$ et $K_1(1/2) = 3.6 \cdot 10^{-2}$. ^d La valeur correspondante, utilisée pour le calcul de $K_1(1/2)$ a été obtenue à partir de la constante provenant de l'étude du système $\{F/N(CH_3)_2-(CH_3)_2Si\}$ pris séparément⁸; $K_1((CH_3)_2Si)$ à 120° = $7.4 \cdot 10^{-2}$.

TABLEAU 9

COMPARAISON DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE ÉTABLIES DANS CETTE ÉTUDE

Substituents	Centres siliciés		Constantes d'équilibre				
	Q	M	$K_1(Q)$	$K_2(Q)$	$K_1(M)$	$K_1(Q/M)$	$K_{Arl}(Q/M)$
OCH ₃	CH ₃ Si						
	(CH ₃) ₂ Si	(CH ₃) ₃ Si	(5.7 ± 0.4) · 10 ⁻²	(9.8 ± 0.7) · 10 ⁻²	(6.5 ± 0.7) · 10 ⁻²	(4.5 ± 0.8) · 10 ⁻²	1.2
	CH ₃ Si	(CH ₃) ₂ Si	(4.9 ± 0.9) · 10 ⁻²	(7.6 ± 1.1) · 10 ⁻²	(6.6 ± 1.0) · 10 ⁻²	(2.7 ± 2.8) · 10 ⁻⁴	
N(CH ₃) ₂ SCH ₃ Cl ¹	CH ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	(5.7 ± 1.1) · 10 ⁻²	(6.4 ± 1.0) · 10 ⁻²	(6.9 ± 1.2) · 10 ⁻²	(3.7 ± 1.8) · 10 ⁻⁵	1.6
	(CH ₃) ₂ Si	(CH ₃) ₃ Si			12.0 ± 1.7	(3.6 ± 1.1) · 10 ⁻²	2.4
	(CH ₃) ₂ Si	(CH ₃) ₃ Si			0.9 ± 0.1	1.7 ± 0.3	8.3
	(CH ₃) ₂ Si	(CH ₃) ₃ Si				(1.2 ± 0.2) · 10 ⁻²	

Il va sans dire qu'une telle série ne se laisse pas interpréter en termes simples d'électro-négativité ou de polarisabilité. D'autres facteurs peuvent être invoqués, parmi lesquels l'effet du substituant fluor sur l'énergie des orbitales *d* du silicium, la participation de ces orbitales aux liaisons σ , à des liaisons π , l'existence de liaisons entre atomes de fluor à travers l'espace, les changements de symétrie, des effets stériques, etc, sans qu'il soit possible pour l'instant de décider, même qualitativement, quelle sera la contribution de chacun de ces facteurs.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. G. Riess et S. C. Pace, sous presse.
- 2 K. Moedritzer, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1968) 171.
- 3 J. R. Van Wazer, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 5.
- 4 A. E. Newkirk, *J. Chem. Soc.*, 68 (1946) 2736.
- 5 R. West, H. R. Hunt et R. O. Whipple, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 310.
- 6 K. Moedritzer, *J. Chem. Soc.*, 42 (1965) 2478.
- 7 H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1421.
- 8 H. Müller et J. R. Van Wazer, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 395.
- 9 D. R. Weyenberg, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 159 (1969) 38.
- 10 J.-C. Elkaïm, S. C. Pace, J. R. Guion et J. G. Riess, en préparation.