

50376
1978
217

N° d'ordre : 732

50376
1978
217

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

par

IMBENOTTE Michel

ETUDE DE POLYMERES A LIAISONS -Si-N< ET -O-Si-N<
PAR SPECTROMETRIE DE VIBRATION
ET RESONANCE MAGNETIQUE MULTINUCLEAIRE



Soutenu le 29 novembre 1978

JURY : Président et Rapporteur : M. HEUBEL
Examineurs : M. LOUCHEUX
M. BRIDOUX
Membre invité : Mme FILLEUX
Examineur : M. PALAVIT



D 030 063930 9

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été effectués au laboratoire de Chimie Inorganique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille que dirige Monsieur le Professeur HEUBEL. Je tiens à le remercier de la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Monsieur le Professeur LOUCHEUX m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et de le juger. Je lui exprime ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur BRIDOUX d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Madame FILLEUX-BLANCHARD, Maître de recherches au CNRS m'a fait profiter de son expérience en Résonance Magnétique Nucléaire. Je la remercie vivement d'avoir accepté de participer à ce Jury et qu'il me soit permis également de remercier à ce propos Monsieur le Professeur MARTIN dans le laboratoire duquel nous avons pu réaliser une partie importante de notre travail.

Monsieur PALAVIT, Docteur ès Sciences, à qui je dois l'essentiel de ma formation scientifique, a dirigé ce travail. Sa haute compétence, sa rigueur scientifique et son extrême bienveillance m'ont été très précieuses. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je sais gré à tous les Collègues du laboratoire du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux. Ma reconnaissance va aussi aux personnes qui, par leur aide technique, ont facilité mon travail, en particulier à Madame COQUEMAN qui a effectué une grande partie des analyses avec beaucoup de soin.

J'associe à ces remerciements Mesdames GORREX et SAINLEGER qui se sont chargées de l'impression du présent mémoire.

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DER COURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique

M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés d'Enseignement)

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BOBE Bernard	Sciences Economiques
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BOSCQ Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
M.	COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Physique
M.	DUBRULLE Alain	Physique
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Physique
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	MACKE Bruno	Physique
M.	MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M.	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M.	PARSY Fernand	Mécanique
Mle	PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M.	PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M.	PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M.	PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M.	POVY Lucien	Automatique
M.	RICHARD Alain	Biologie
M.	RIETSCH François	Chimie
M.	ROGALSKI Marc	Analyse
M.	ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M.	SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme	SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M.	SIMON Michel	Sociologie
M.	SOMME Jean	Géographie

M^{lle} SPIK Geneviève
M. STERBOUL François
M. TAILLIEZ Roger
M. TOULOTTE Jean-Marc
M. TREANTON Jean-René
M. VANDORPE Bernard
M. WALLART Francis
M^{me} ZINN-JUSTIN Nicole

Biochimie
Informatique
Biologie
Automatique
Sociologie
Chimie Minérale
Chimie
Algèbre

A MA MERE

A LA MEMOIRE DE MON PERE

Témoignage de mon affection et de
ma grande reconnaissance.

A MA FEMME

A ANNABELLE

Témoignage de ma tendresse

- S O M M A I R E -

INTRODUCTION

MISE AU POINT SUR LA LIAISON Si - N 1

Chapitre I - LE MOTIF SILAZANIQUE ET SES COMBINAISONS SIMPLES

I - SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS PRÉSENTANT LE MOTIF SILAZANIQUE 4

A - Préparation de l'hexaméthylcyclotrisilazane et de l'octaméthylcyclotétrasilazane 4

B - Synthèse du polydiméthylsilazane 6

C - Mécanismes de formation 8

. Polydiméthylcyclosilazanes 8

. Mécanisme proposé pour la synthèse du polydiméthylsilazane 9

II - ÉTUDE STRUCTURALE 11

A - Spectroscopie de vibration..... 11

. Spectres infra-rouge et Raman d'un oligomère cyclique : l'octaméthylcyclotétrasilazane..... 12

. Étude spectroscopique du polydiméthylsilazane..... 17

B - Résonance Magnétique Nucléaire 19

. Considérations empiriques sur le déplacement chimique des noyaux ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si ... 26

III - ÉTUDE THERMIQUE

A - Transition vitreuse 29

B - Décomposition thermique 30

1 - En régime dynamique 30

2 - Décomposition isotherme sous vide..... 30

3 - Interprétation 31

. Chapitre II -	EXTENSION ET APPLICATION. RECHERCHE DE COMBINAISONS DU MOTIF PLUS COMPLIQUEES	
	Synthèse et étude du siloxazane linéaire nouveau	
	$\text{Si}_{19}\text{C}_{38}\text{N}_{16}\text{C}_4\text{H}_{132}$	34
	I - SYNTHÈSE DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE	35
	II- CONSIDÉRATIONS STRUCTURALES	36
	III- ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION	40
	<i>Résultats et discussion</i>	
	1 - Vibrations communes	43
	2 - Le motif siloxazanique	44
	3 - Les terminaisons	45
	IV - ÉTUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE MULTINUCLEAIRE	45
Chapitre III -	TECHNIQUES ET APPAREILLAGES	
	annexe 1 - Appareillages pour synthèse et dosages des polydiméthylcyclosilazanes	48
	annexe 2 - Chromatographie d'Exclusion ou Chromatogra- phie par perméation de gel	50
	annexe 3 - Détermination des masses moléculaires.....	52
	annexe 4 - Spectroscopie de vibration	54
	annexe 5 - Résonance magnétique nucléaire	55
	annexe 6 - Détermination de la transition vitreuse	60
	annexe 7 - Décomposition thermique en régime dynamique...	62
	CONCLUSION	63

INTRODUCTION

I N T R O D U C T I O N

L'important développement de la chimie des composés organosiliciés ces dernières années, notamment dans le domaine des synthèses et des nombreuses applications industrielles et technologiques qui en découlent, est désormais bien connu.

Cependant leur étude physico-chimique et principalement structurale n'a pas suivi le même rythme. L'objectif que nous nous sommes fixés pour ce travail est la détermination spectrochimique des motifs constitutifs rencontrés en chimie méthylsilicique. Nous avons cherché à étayer notre raisonnement par l'étude de deux polymères linéaires méthylsiliciés de masses moléculaires voisines, à savoir le polydiméthylsilazane et le polydiméthylsiloxazane.

Les principales équipes de recherche qui se sont consacrées à l'étude des silazanes et des siloxazanes sont celles de Ulrich WANNAGAT en R.F.A , de K.A. ANDRIANOV en U.R.S.S. et d'Eugène G. ROCHOW aux U.S.A . Quelques laboratoires privés, tel celui de Walter FINK (société MONSANTO, Zürich) s'intéressent également à ces composés. D'autre part, le domaine structural a été plus spécialement développé par Robin K. HARRIS en Grande Bretagne, G.P. Van der KELEN en Belgique, G ünter ENGELHARDT en R.D.A et Endel LIPPMAA en U.R.S.S. en ce

qui concerne la R.M.N du ^{29}Si , et par Jacques VALADE en France, D.M. ADAMS en Grande Bretagne, Heinrich KRIEGSMANN en R.D.A, G.V. KOTRELEV en U.R.S.S, A.Lee SMITH et Ralph FESSENDEN aux U.S.A pour ce qui est de la spectroscopie de vibration.

Notre mémoire peut s'articuler de la manière suivante :

. Une mise au point sur les caractéristiques des liaisons $\text{Si} - \text{N}$, comportant des considérations sur la basicité au sens de Lewis de l'atome d'azote ainsi qu'une rapide discussion sur nos connaissances actuelles de la chimie des silazanes.

. Le premier chapitre traite exclusivement du motif silazanique et de ses combinaisons simples. Nous verrons successivement la synthèse des différents composés présentant ce motif, soit l'hexaméthylcyclotrisilazane, l'octaméthylcyclotétrasilazane et le polydiméthylsilazane linéaire; puis leur étude structurale par spectroscopie de vibration et résonance magnétique multinucléaire.

. La synthèse et l'étude d'un siloxazane linéaire nouveau constituent l'essentiel du second chapitre. La caractérisation est réalisée par spectroscopie de vibration où l'attribution est effectuée à l'aide du concept de fréquence de groupe et par résonance magnétique multinucléaire.

. Dans le troisième chapitre, nous passons en revue les diverses techniques utilisées, soit les appareillages pour synthèse et dosages des silazanes, la chromatographie d'exclusion, la détermination des masses moléculaires, la spectroscopie de vibration, la résonance magnétique nucléaire, la détermination de la température de transition vitreuse et la décomposition thermique en régime dynamique.

MISE AU POINT SUR LA LIAISON Si - N

MISE AU POINT SUR LA LIAISON Si - N

Les liaisons multiples entre éléments de la première ligne du tableau périodique (B,C,N,O,F) sont dues à un fort recouvrement 2p - 2p donnant une ou plusieurs liaisons π .

Les liaisons non simples (d'ordre supérieur à 1) entre éléments de la première et de la seconde ligne peuvent être dues :

- . soit à un recouvrement 2p - 3d
- . soit à un recouvrement faible 2p - 3p

L'établissement de liaisons de type $\pi(p \rightarrow d)$ est possible dans la mesure où les niveaux correspondants ne sont pas trop distants .

Dans la liaison Si-N :

- . la différence de rayons atomiques
- . la différence d'électronégativité
- . la polarisation de la liaison
- . la tendance de l'azote à donner des électrons

sont à leur optimum par rapport aux liaisons du silicium avec tous les autres éléments, d'où un plus grand recouvrement $\pi(p \rightarrow d)$ (1)

Ceci est valable pour des composés simples (monomères). Dans le cas d'une

chaîne silazanique, par suite du nombre et des orientations différentes des orbitales d susceptibles de participer à des liaisons π ($p \rightarrow d$), le recouvrement total de cette liaison ne change pas beaucoup selon l'orientation relative des orbitales p de l'azote (2). Le squelette d'un polymère à liaisons Si-N alternées sera flexible et doué de libre rotation, alors que ceci n'est pas possible pour des systèmes à liaisons BN ou C = C.

L'importance de la composante π ($p \rightarrow d$) de la liaison Si N se reflète dans le comportement chimique de ces composés : par exemple dans l'action des acides de LEWIS. Les composés à liaisons Si N réagissent facilement avec les acides de LEWIS, qui désengagent la paire d'électrons p libres de l'azote de la liaison π ($p \rightarrow d$) avec l'atome de silicium.

De plus, à l'inverse du carbone, le silicium peut présenter un nombre de coordination supérieur à 4, ceci provient de cinq orbitales d susceptibles de donner des liaisons de coordination, mais par suite d'effets stériques une ou deux au maximum entrent en jeu (3) (4) (5).

Les polysilazanes présentent deux différences avec les polysiloxanes. En effet, bien que la liaison Si N possède une énergie suffisante pour résister à la rupture jusqu'au delà de 400°C, les polysilazanes linéaires subissent dès 20°C ou même moins, un réarrangement interne et prennent la forme d'oligosilazanes cycliques (6).

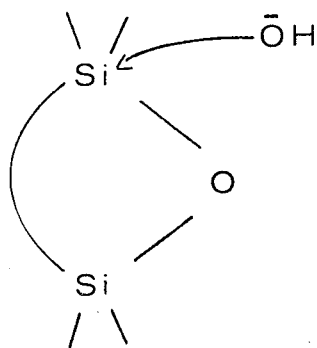
Une conséquence importante de tels réarrangements est l'équilibre entre cycles et longues chaînes de même composition analytique.

De cet équilibre résulte :

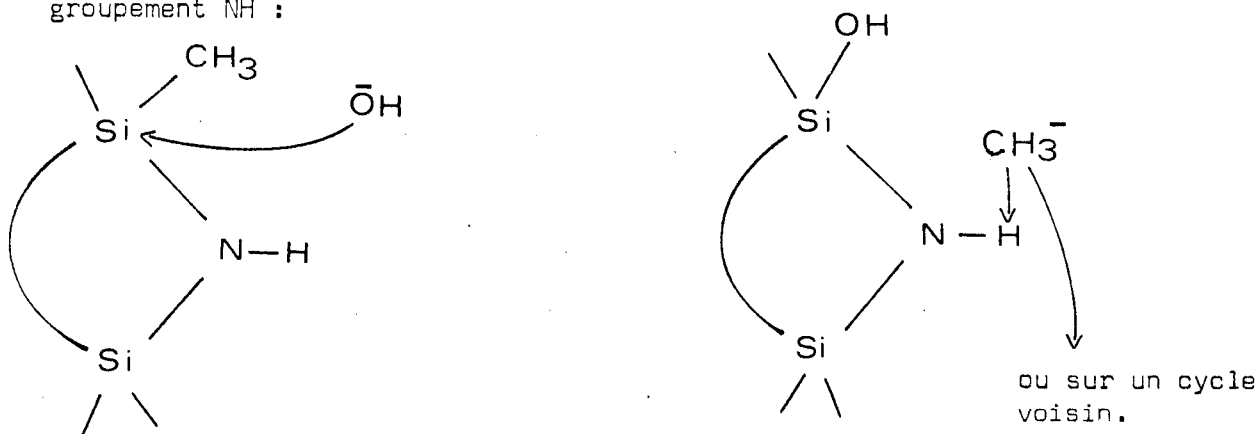
- . une difficulté d'obtention de polymères linéaires à partir d'oligomères cycliques
- . Une tendance de ces polymères, une fois formés, à se dégrader par rupture de liaisons et cyclisation en particulier au cours de traitements thermiques tels qu'en implique la distillation ce qui rend leur séparation par ce procédé très délicate.

De plus, à l'opposé des polysiloxanes pour lesquels cette tendance moindre à la cyclisation peut être équilibrée par des traces de potasse, la cyclisation des polysilazanes est irréversible.

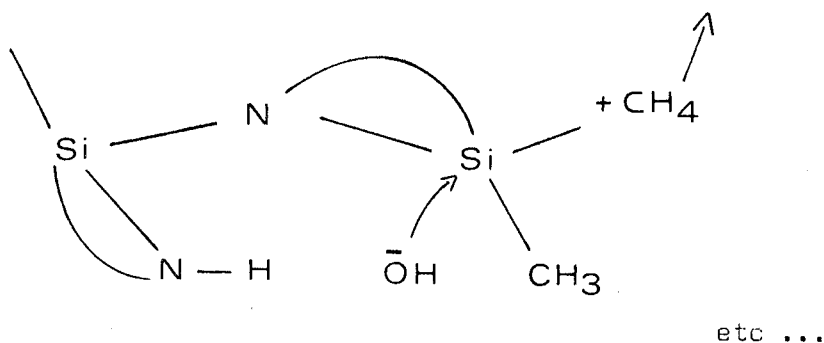
En effet, les polysiloxanes cycliques peuvent être ramenés à la forme linéaire par de faibles quantités de potasse (7). L'ion OH^- rompt une liaison Si O et donne naissance à un anion Si O⁻ qui réagit par ouverture de cycle sur une autre liaison Si O, etc... jusqu'à un équilibre thermodynamique cycle ↔ chaîne (où prédominent les chaînes).



Par contre, dans le cas de polyméthylcyclosilazanes, cette réaction est impossible, la liaison Si N étant trop forte pour donner un anion Si N⁻. La potasse provoque la formation d'un anion méthyle CH_3^- qui arrache le proton du groupement NH :



Il en résulte le départ de méthane et le pontage du polymère polycyclique par le silicium (8) vis à vis du cyclosilazane de départ.



D'autre part, la nature des substituants affecte la position de cet équilibre cycle ↔ chaîne.

CHAPITRE I

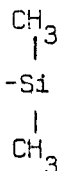
LE MOTIF SILAZANIQUE ET

SES COMBINAISONS SIMPLES

- C H A P I T R E I -

LE MOTIF SILAZANIQUE ET SES COMBINAISONS SIMPLES

I - SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS PRÉSENTANT LE MOTIF SILAZANIQUE -Si - NH -



Le polydiméthylsilazane linéaire est préparé selon la méthode de REDL et ROCHOW (9).

Cette méthode consiste en une polymérisation cationique par ouverture des hétérocycles silazanes (soit hexaméthylcyclo-trisilazane, soit octaméthylcyclo-tetrasilazane).

A - PRÉPARATION DE L'HEXAMÉTHYLCYCLOTRISILAZANE ET DE L'OCTAMÉTHYLCYCLO-TETRASILAZANE.

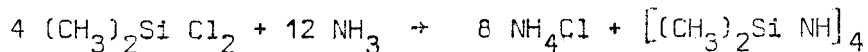
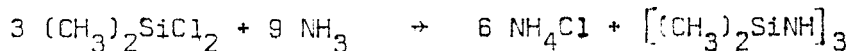
Ces composés sont obtenus par ammonolyse de diméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$. Deux voies sont possibles (10),

- . soit par une réaction directe avec l'ammoniac liquide
- . soit par une réaction en surface d'un courant d'ammoniac avec une solution benzénique de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$.

On obtient dans les deux cas un mélange :

- d'hexaméthylcyclotrisilazane $[(CH_3)_2Si - NH]_3$
- d'octaméthylcyclotétrasilazane $[(CH_3)_2Si - NH]_4$
- et d'un résidu huileux indistillable.

Les réactions peuvent s'écrire :



Parmi les deux préparations proposées nous avons préféré celle qui utilise l'ammoniac liquide (annexe 1),

Après retour du mélange à température ambiante le mélange est repris par le benzène et NH_4Cl séparé par filtration. Par distillation fractionnée on obtient :

- . l'hexaméthylcyclotrisilazane (Eb : 78°C sous 20 mm Hg), liquide incolore
- . l'octaméthylcyclotétrasilazane (Eb : 115°C sous 15 mm Hg), solide cristallisé blanc à température ordinaire.

La pureté de l'hexaméthylcyclotrisilazane est contrôlée par son indice de réfraction : $n_D^{20} = 1,4448 \pm 10^{-4}$

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants pour une masse théorique correspondant à 10^{-3} mole (annexe 1) :

Elément	Théorique mole x 10^3	Expérimental mole x 10^3		Ecart maximum
Si	3	2,96	3	0,8 %
N	3	2,92	2,94	2,3 %
C	6	5,94		1 %

B - SYNTHÈSE DU POLYDIMETHYLSILAZANE

De nombreuses études ont été réalisées afin d'obtenir une chaîne de type silazane la plus longue possible en partant de l'hexaméthylcyclotrisilazane ou de l'octaméthylcyclotétrasilazane. Mais elles ont conduit en règle générale à des polymères pontés ou réticulés. C'est ainsi qu'ANDRIANOV (11), par analogie avec la synthèse des polysiloxanes a essayé divers catalyseurs dont KOH, $AlCl_3$, $Al(Et)_3$. BOYER (12) de son côté a préféré employer $CoCl_2$, $HgSO_4$ et $AgNO_3$.

Ces essais ont principalement conduit à la dégradation des cyclosilazanes avec élimination de méthane et formation de polymères irréguliers comprenant des cycles et des chaînes diversement associés.

KRUGER et ROCHOW (13) quant à eux ont catalysé leurs réactions avec des sels d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Br et NH_4Cl à $150^\circ C$ sous pression atmosphérique. Ils ont obtenu des polymères pontés avec élimination d'ammoniac.

Plus récemment REDL et COLL (14), partant des mêmes réactifs ont étudié l'influence des divers paramètres : température, pression, concentration. Leurs essais les ont conduit aussi à des polymères réticulés et pontés. Par contre, il semble qu'en travaillant sous pression d'ammoniac, l'élévation de température permette d'obtenir au moins en partie des chaînes silazaniques.

C'est en partant de ce travail, peu explicite quant à la méthode d'obtention que nous avons tenté de préparer des polysilazanes.

L'hexaméthylcyclotrisilazane est introduit dans un tube de verre. Un rodage permet d'adapter à la partie supérieure une plaque de verre fritté très peu poreuse dans le but d'éviter en fin d'essai la formation de mousses. L'ensemble du réacteur est placé dans un autoclave à fermeture rapide Prolabo de 250 cm^3 . On y introduit de l'ammoniac jusqu'à une pression d'équilibre à $20^\circ C$ de 8 atm. On porte alors l'ensemble à $140^\circ C$ pendant 10 jours. Tous les essais ont été faits en l'absence de sel d'ammonium pour éviter les réactions de pontage. Après 10 jours on ramène l'appareil à température ambiante et on procède à une décompression lente. La plaque de verre fritté est indispensable sinon l'autoclave est envahi par de la mousse.

Le mélange brut obtenu est soumis à une distillation fractionnée et donne

pour 100 de résidu total :

- 46% d'hexaméthylcyclotrisilazane Eb : 73°C sous 15 mm Hg
- 31% d'octaméthylcyclotétrasilazane Eb = 95°C sous 10 mm Hg
- 3% d'un liquide légèrement huileux Eb : 140°C sous 10⁻¹ mm Hg

et 20% d'une fraction indistillable sous cette pression.

L'analyse (méthodes analogues à celles employées lors du dosage de l'hexaméthylcyclotrisilazane) du résidu huileux donne les résultats suivants :

Element	% en poids théorique pour le motif (CH ₃) ₂ Si NH	trouvé	
Si	38,37	38,25	38,29
N	19,15	17,98	18,84

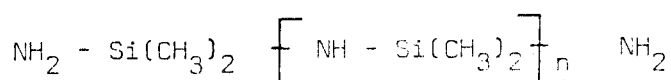
Le défaut en azote est à imputer à la formation d'une graisse silicone, gênant l'attaque totale dans le méthode Kjeldahl.

Il faut signaler que la séparation par distillation de ce résidu pose un problème puisque l'élévation de température déplace l'équilibre chaîne-cyclo favorisant la formation de ces derniers.

Pour pallier ces défauts, nous avons expérimenté et mis au point une chromatographie d'exclusion (annexe 2) qui a donné des résultats très satisfaisants.

Nous avons déterminé la masse moléculaire moyenne du polydiméthylsilazane par osmométrie (annexe 3). Les mesures réalisées à l'aide de solutions 76 g/l, 50 g/l, 30 g/l, 25 g/l, et 10 g/l de polysilazane nous donnent pour deux échantillons la valeur moyenne : M = 1120 g ± 20 g.

Nous pouvons donc formuler ce polysilazane :



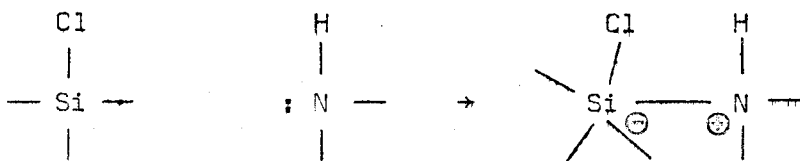
$$n = 14 \pm 0,24$$

C - MECANISMES DE FORMATION

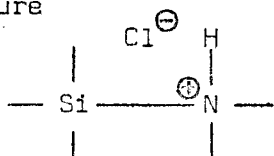
. Polydiméthylcyclosilazanes.

Le mécanisme généralement admis est le suivant (1) :

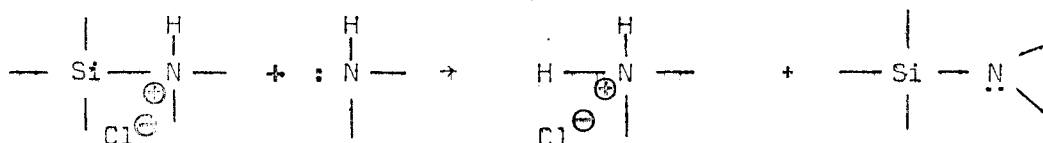
. addition du groupe aminé sur le chlorosilane par interaction de la paire d'électrons libres de l'azote avec une orbitale 3d vacante du silicium. L'azote possède alors une structure ammonium quaternaire et le silicium pentacoordonné devient moins électropositif :



. rupture de la liaison Si - Cl, covalente initialement, libérant un ion chlorure



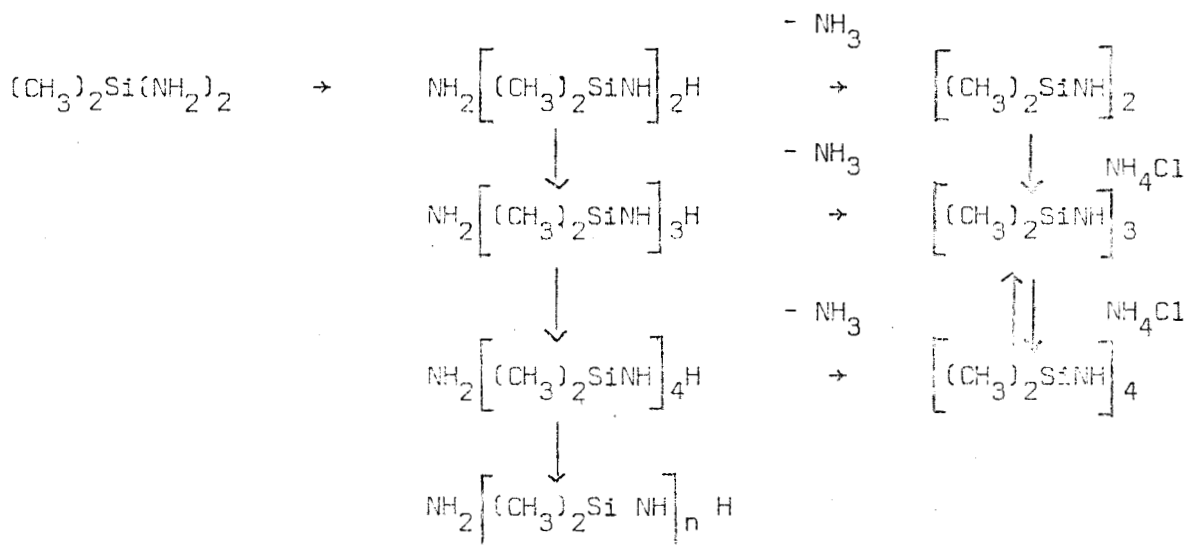
. réaction avec un autre groupement aminé permettant l'expulsion d'un proton



Dans le cas de l'interaction du diméthylchlorosilane avec l'ammoniac, le schéma conduit dans un premier temps à une diamine non isolée :



qui soit se condense avec une molécule voisine soit réagit suivant le mécanisme ci-dessus avec une autre molécule de diméthylchlorosilane. Les deux mécanismes sont admis (15).

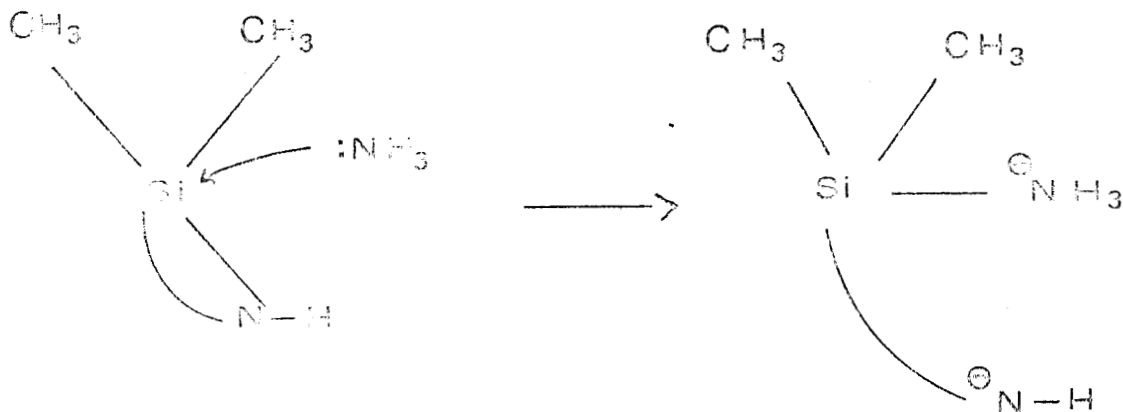


. Mécanisme proposé pour la synthèse du polydiméthylsilazane.

La situation est plus complexe en ce qui concerne la polymérisation linéaire des cyclosilazanes sous pression d'ammoniac en ce sens que si la bibliographie donne quelques indications sur la contrainte des cycles siloxaniques elle ne révèle aucun détail quant à celle des cycles silazariques (16).

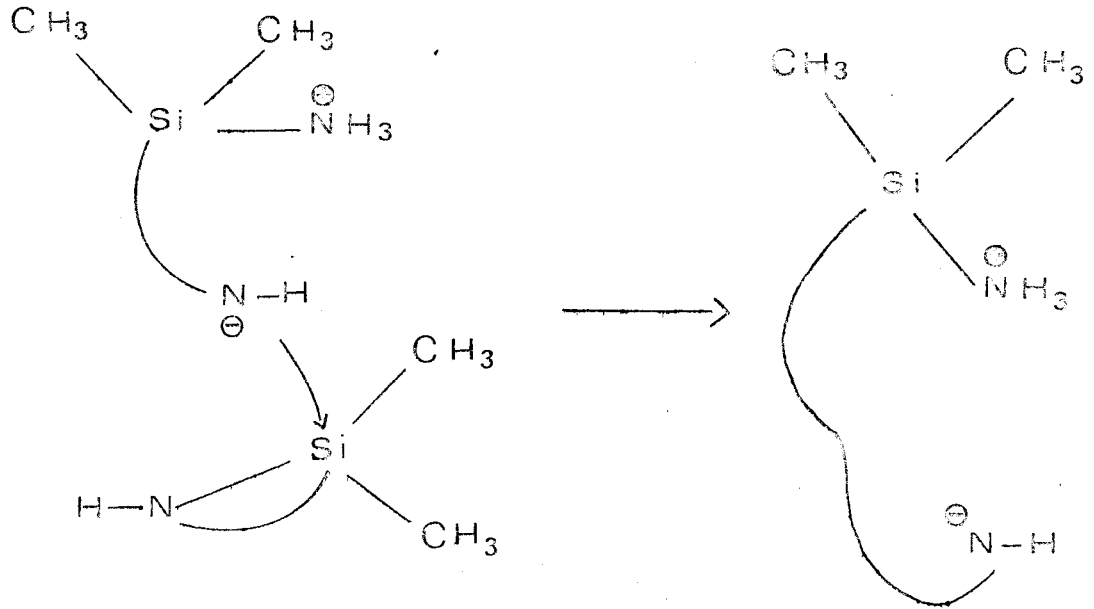
Le mécanisme qui nous paraît le plus probable serait le suivant :

1) Dans une première étape l'atome d'azote d'une molécule d'ammoniac attaque grâce à son doublet libre le silicium, centre électrophile du cyclosilazane :

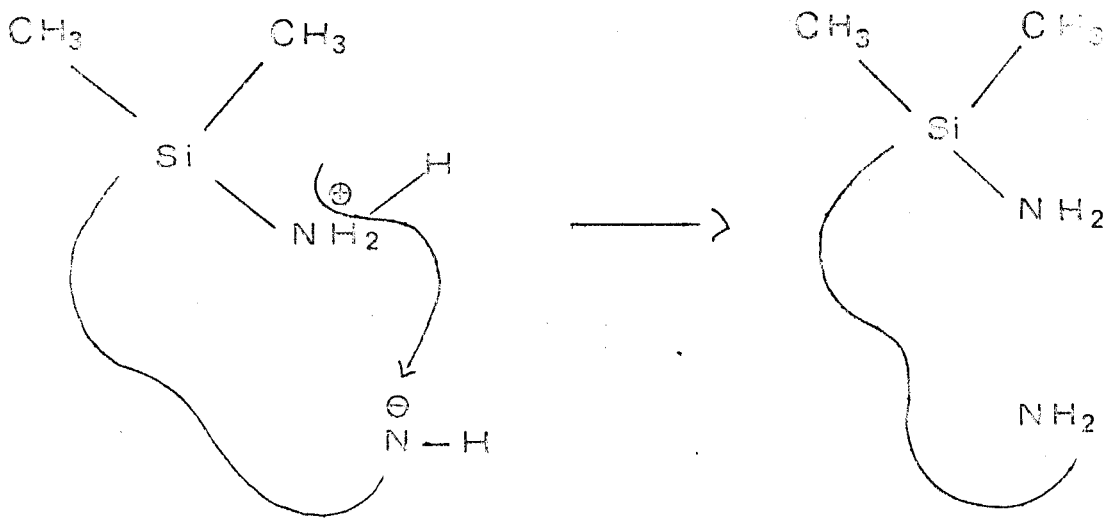


2) Il se crée par rupture de la liaison Si N endocyclique, un centre négatif sur l'atome d'azote voisin.

Ce centre attaque un atome de silicium d'un autre cyclosilazane et ainsi de suite de proche en proche



3) La migration d'un proton sert de réaction de rupture :

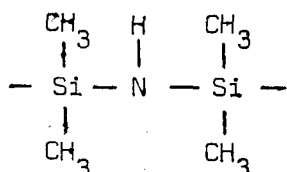


4) Le centre négatif NH^- peut aussi attaquer un silicium de la chaîne provoquant la formation de cycles, préférentiellement de ceux qui sont thermodynamiquement les plus stables d'où l'obtention de mélanges.



II - ETUDE STRUCTURALE

Nous développons ici l'étude structurale du motif silazanique



Ce problème se révèle délicat car il est impossible d'observer cette entité isolée. Nous ne pouvons l'étudier que dans des molécules plus complexes où des effets de polymérisation, copolymérisation, tacticité, pontage compliquent énormément le phénomène. Nous n'observons en fait qu'une structure "moyenne" car nous négligeons la dynamique moléculaire; c'est le cas pour les mouvements inhérents à la chaîne ou les diverses conformations des composés cycliques.

Nous avons donc abordé son étude structurale à l'aide du concept de fréquence de groupe pour la spectroscopie de vibration et par les environnements caractéristiques en résonance magnétique nucléaire.

A - SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

Nous sommes amenés à considérer le spectre d'un polymère organosilicique comme la somme approximative de raies d'absorption provenant des vibrations de groupements indépendants. Les perturbations qui apparaîtront seront dues principalement :

- à l'effet induit de groupements voisins
- aux couplages de vibrations
- aux effets stériques
- aux effets de solvant.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés aux spectres de vibration de l'octaméthylcyclotétrasilazane.

. Spectres infra-rouge et Raman d'un oligomère cyclique l'octaméthylcyclotétrasilazane.

Le spectre infra-rouge de l'octaméthylcyclotétrasilazane n'a été que signalé (17) (18) dans le cadre très général des organocyclosilazanes et siloxanes à 4, 6 et 8 chaînons (19) (20) (21) (22).

Ce composé a l'avantage de fournir des monocristaux, d'être soluble dans divers solvants et de se sublimer sans décomposition, ce qui permet des investigations dans ces différents états (annexe 4).

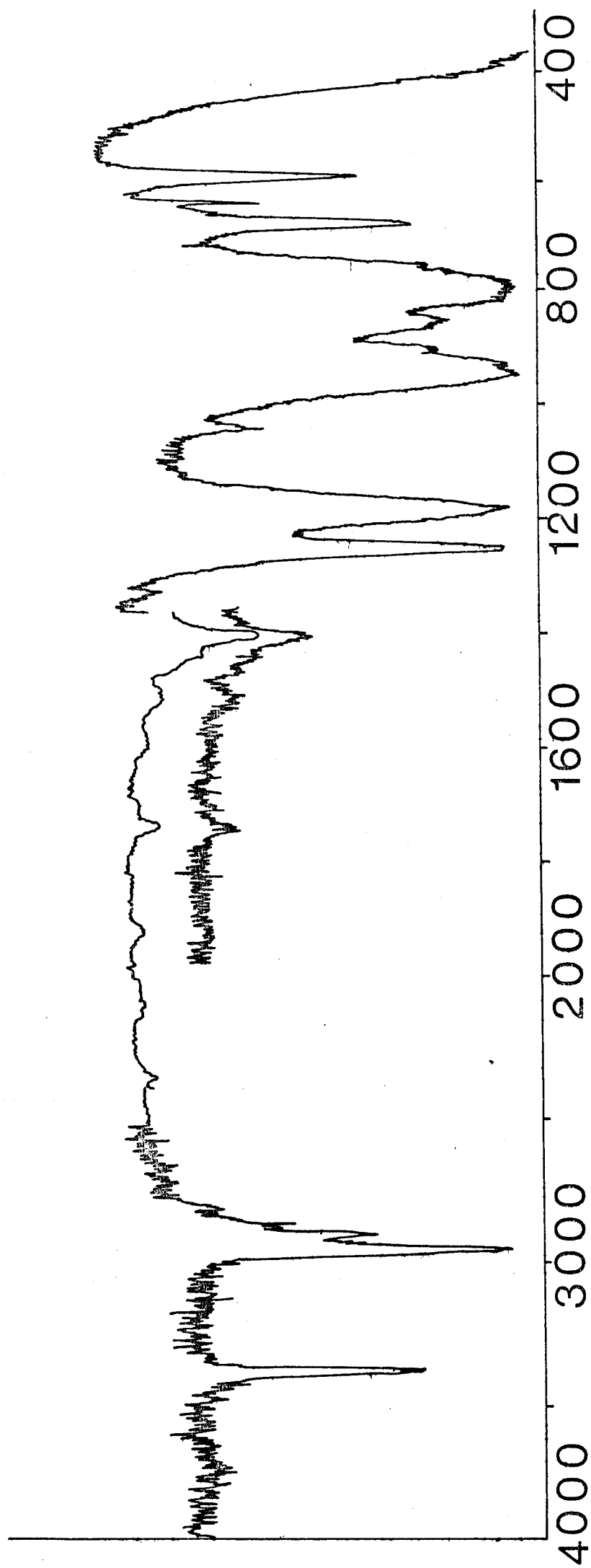
. Résultats.

- MOLECULE ISOLEE : L'étude à l'état gaz, qui constitue la meilleure approche de la molécule à l'état libre, nous a permis d'observer 12 raies (tableau IA). La diffusion Raman sur des échantillons de faible volume (ampoules scellées) nous limite aux bandes les plus intenses en excluant l'exploration des basses fréquences. Les spectres à l'état fondu mettent précisément en évidence trois nombres d'onde dans le domaine inférieur à 200 cm^{-1} ($117, 137, 163 \text{ cm}^{-1}$) mais, en raison d'un bruit important, il est difficile de préciser les raies faibles notamment dans la zone $800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Pour pallier à ce dernier inconvénient nous avons étudié des solutions dans CCl_4 . Seule la complémentarité de ces différents cas d'échantillonnages permet d'aboutir à un nombre maximum de raies. C'est ainsi que nous pouvons affirmer l'existence d'une bande à 435 cm^{-1} (état fondu) déplacée à 425 cm^{-1} (état gaz) et pourtant masquée en solution dans CCl_4 par la ν_1 à 459 cm^{-1} de ce solvant. D'autre part, la mesure des taux de dépolarisation possible dans les trois états peut lever un certain nombre d'indéterminations concernant des cas limites du rapport $\frac{i}{I}$. L'examen du tableau IA nous conduit finalement à considérer un nombre total de 21 raies en diffusion Raman dont 9 polarisées et 12 dépolarisées. Par ailleurs, le spectre I.R. dans CCl_4 , fait apparaître quelques fréquences supplémentaires qui ne sont pas toutes imputables à des harmoniques et à des combinaisons de modes normaux (figure I-1).

TABLEAU I - A

R A M A N			I.R.	ATTRIBUTION
O.M.T.S	O.M.T.S	O.M.T.S	O.M.T.S	
gaz	fendu	(CCl ₄)	(CCl ₄)	
	117 (dp)	120		Torsions du cycle.
	137 (dp)	140		
	167 (dp)	167		
200	202 (dp)			
425	435 (p)			δ (Si N Si)
570	580 (p)	585		ν_s (Si N Si)
			605 F	
630		637 (p)		
	646 (dp)	650	650 f	
660	680 (dp)	681	685 F	
-	697	698		ν_s (C Si C)
760	757 (p)		760 f	δ (NH) hors plan
	780 (dp)		790 Tf	ν_{as} (C Si C)
			815 TF	ρ (CH ₃)
835		850 (dp)	850 F	
			865 M	
		901 (dp)	905 M	
			940 Tf	ν_{es} (Si N Si)
			1 040 M	
			1 185 TF	δ (NH) dans le plan
1 245		1 233 (dp)	1 255 TF	
	1 255 (p)	1 257 (p)		δ (CH ₃)
1 390	1 400 (dp)	1 408	1 320 f	
			1 405 M	δ_d (CH ₃)
			1 440 Tf	
			1 455 Tf	
			1 515 Tf	
			1 740 Tf	
			1 925 Tf	
			2 425 Tf	
2 800	2 803 (p)	2 809	2 800 Tf	
			2 860 f	
2 880	2 900 (p)	2 902	2 900 M	ν_s (CH)
2 935	2 958 (dp)	2 960	2 960 M	ν_d (CH)
	3 390 (p)	3 392	3 380 F	ν_s (NH)





Spectre IR Octamethylcyclotetrasilazane



FIG I - 1

- ETAT CRISTALLIN : Le spectre Raman de l'O.M.T.S à température ambiante, sous forme d'une poudre polycristalline n'apporte que peu d'informations. Par contre, à basse température, l'affinement permet de dédoubler la plupart des modes internes et d'observer trois massifs supplémentaires en dessous de 100 cm^{-1} dus à des modes externes (tableau I-B). D'autre part, l'étude sur un monocristal préalablement orienté a été réalisée suivant les différentes combinaisons des composantes du tenseur polarisabilité. Nous ne reportons sur la figure I-2 que les composantes les plus significatives soit : α_{zz} (Ag conservées Bg polarisées) et α_{yz} (Ag polarisées, Bg conservées). Le tableau I-B reporte les différents nombres d'onde enregistrés.

. Discussion

- MOLECULE ISOLEE : Nous pouvons nous attendre à un grand nombre de conformations possibles pour ce cycle à 8 chaînons ce qui ne permet pas de fixer a priori un groupe de symétrie bien déterminé pour la molécule isolée. D'autre part, il est illusoire de confronter l'expérimentation avec le dénombrement théorique de ce composé comportant 44 atomes dont 8 groupements CH_3 . Nous sommes donc amenés à envisager un modèle construit à partir de 4 motifs $(\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{NH}$. Dans ce cas, outre les mouvements de ce groupement, il conviendra d'ajouter les interactions tel le pont $\text{>Si} - \text{N} - \text{Si} <$. Enfin la fermeture du cycle entraîne des torsions que l'on attend généralement dans les basses fréquences.

Nous proposons une attribution, basée sur les fréquences de groupe, en nous référant à des travaux sur des composés possédant des motifs communs tels que les diméthylsiloxanes cycliques ou linéaires (23), l'hexaméthylcyclotrisilazane et siloxane (24) (25) (26) et l'octaméthylcyclotétrasiloxane (27).

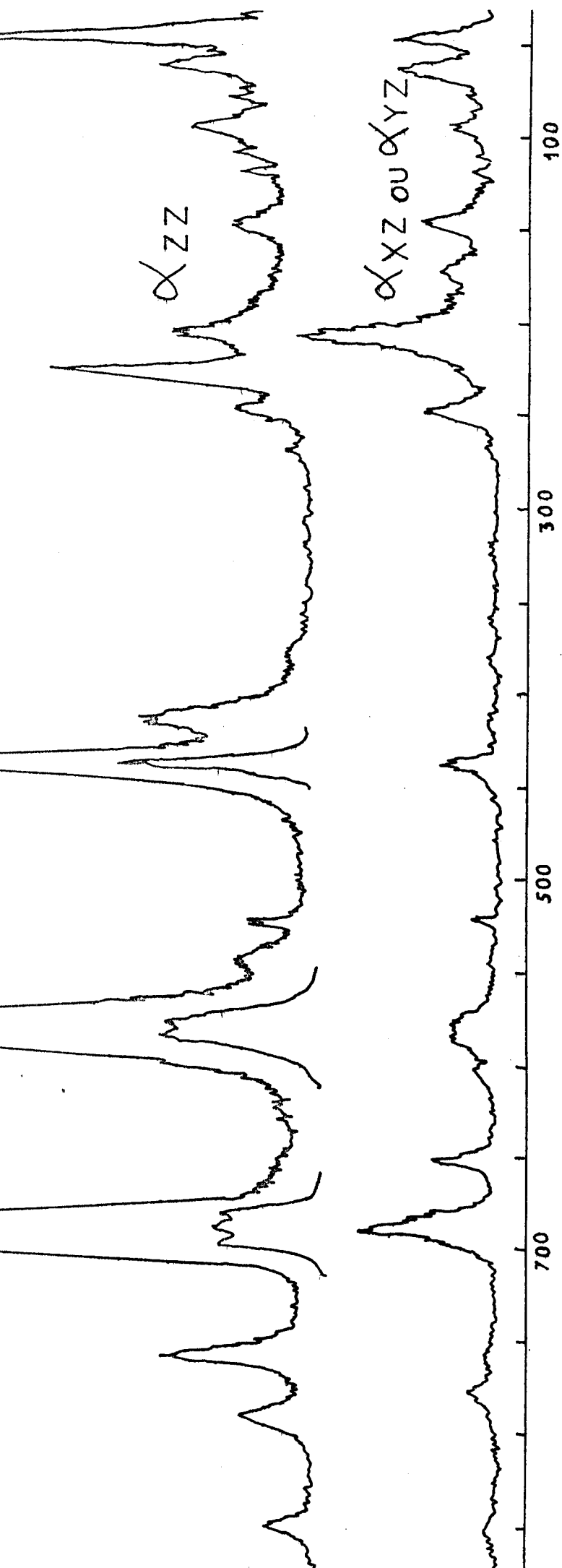
- domaine de vibration du groupement $\equiv \text{Si} - \text{CH}_3$

Les groupements CH_3 sont d'abord caractérisés par la vibration de valence symétrique (2900 cm^{-1}) et dégénérée (2960 cm^{-1}) de la liaison C - H.

TABLEAU I - B

O.M.T.S RAMAN MONOCRISTAL		O.M.T.S
α_{zz}	α_{xz} ou α_{yz}	Poudre polycristalline
43	42	42, 45
45	-	-
61	61	61, 67
94	94	92, 96
119	-	120, 122
145	145	137, 146
-	172	174, 186
205	205	205, 214
225	-	226
246	246	246, 252
		266
		292
		302, 306
		360
415	-	416, 427
437	437	438
522	522	-
543	-	-
576	577	
584	585	575, 583
-	651	648
662	682	
690	689	680, 688
697	697	698
757	-	756
-	778	777
791	-	790
848	850	848
1 243	1 243	
1 255	1 254	1 241, 1 254
1 403	1 405	
1 412	1 411	1 403, 1 411
2 900	2 900	2 900
2 951	2 955	2 951, 2 957
2 963	2 961	
2 975	2 975	2 966, 2 973
3 377	3 377	
3 385	3 385	3 378, 3 386





cristal O.M.T.S.

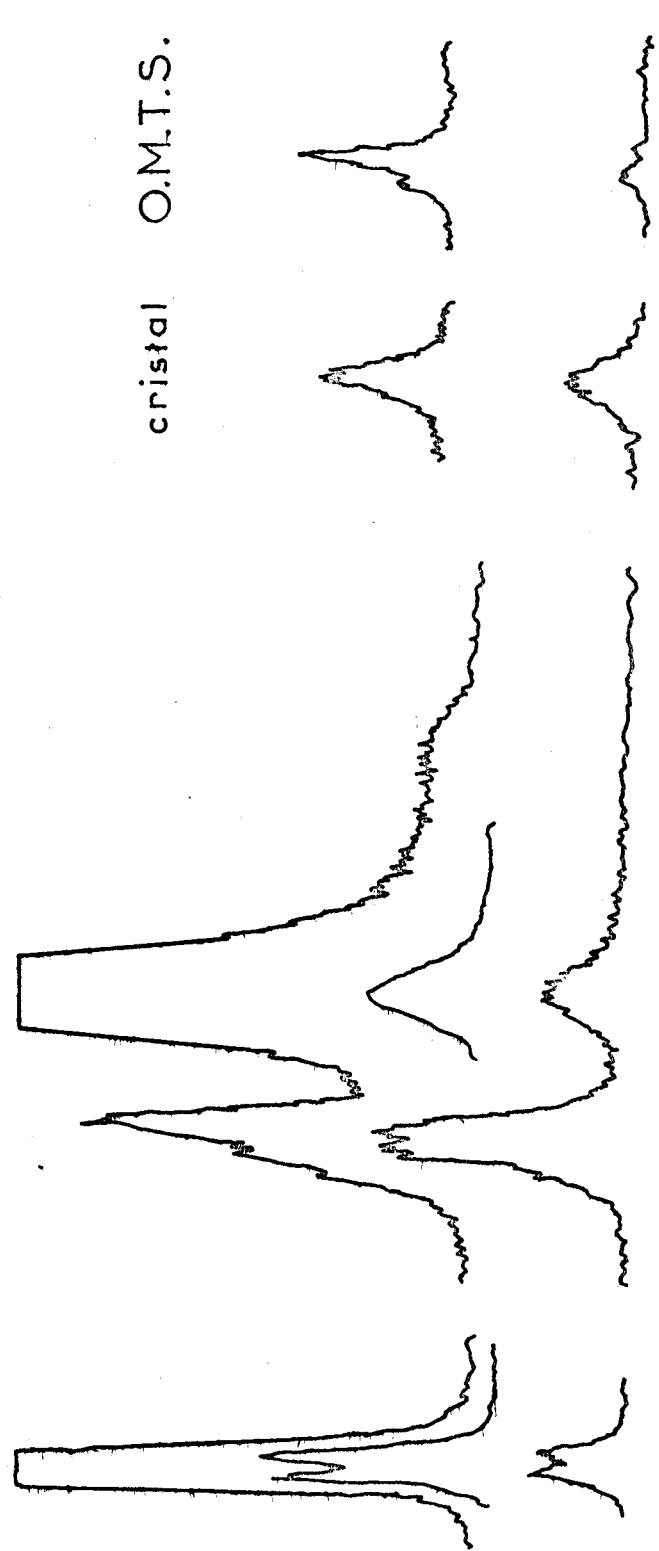
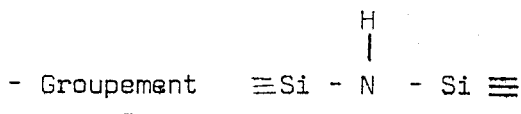


FIG I - 2



La déformation symétrique δ_s (CH_3) donne lieu à un doublet ($1253 - 1257 \text{ cm}^{-1}$) en solution ce qui est généralement attendu lorsque deux méthyles sont fixés sur le même silicium alors que la déformation dégénérée se situe à 1408 cm^{-1} . Cet ensemble est toujours accompagné par une ou plusieurs fréquences (850 en diffusion Raman, $815, 850$ en infra-rouge) correspondant aux vibrations de rotation des CH_3 . Enfin le squelette $\text{>C} - \text{Si} - \text{C} <$ est caractérisé par son élongation symétrique (699 cm^{-1}) et antisymétrique (780 cm^{-1}).



Nous situons sans ambiguïté la vibration de valence symétrique de la liaison NH à 3390 cm^{-1} . Cette liaison présente également un balancement dans le plan à 1185 cm^{-1} (I.R.) et hors du plan à 760 cm^{-1} (I.R et Raman). Le pont Si - N - Si possède une élongation symétrique, une antisymétrique et une déformation angulaire que nous attribuons respectivement à $585, 940$ (IR) et 435 cm^{-1} .

- Autres modes

Le fait que les groupements envisagés ne sont pas indépendants et que leur répétition constitue un cycle, introduit des modes supplémentaires et en particulier des torsions que l'on observe généralement dans les basses fréquences ($120 - 140 - 167 - 202 \text{ cm}^{-1}$).

Il convient de signaler que les spectres Raman enregistrés en fonction de la température entre 20 et -100°C n'évoluent pratiquement pas.

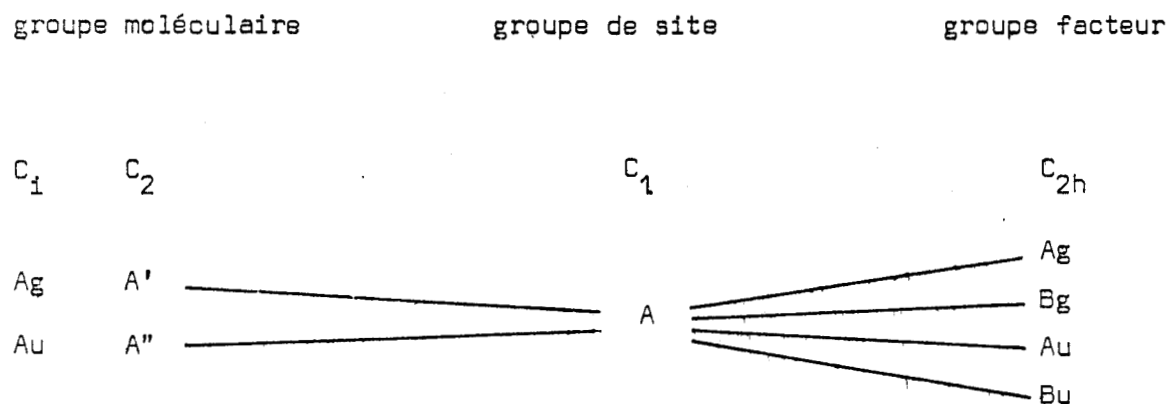
Le spectre RMN du ^{13}C obtenu en solution dans CH_2Cl_2 ne révèle qu'un seul pic et aucune température de coalescence *

* Etude en cours en collaboration avec le laboratoire de Chimie Organique Physique (Professeur G.J. MARTIN) de l'Université de Nantes.

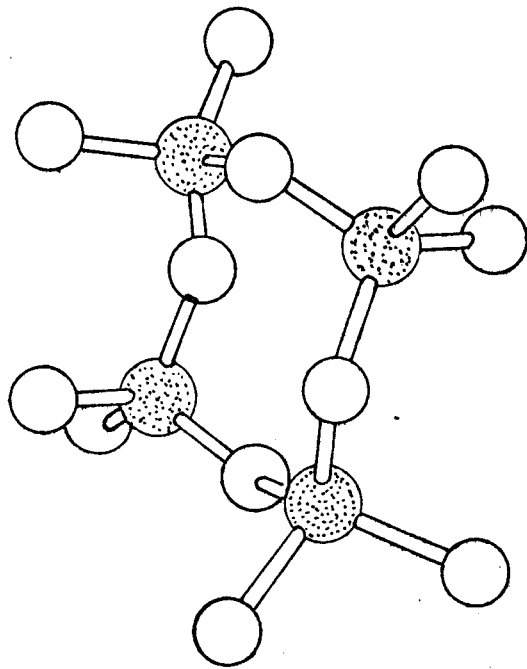
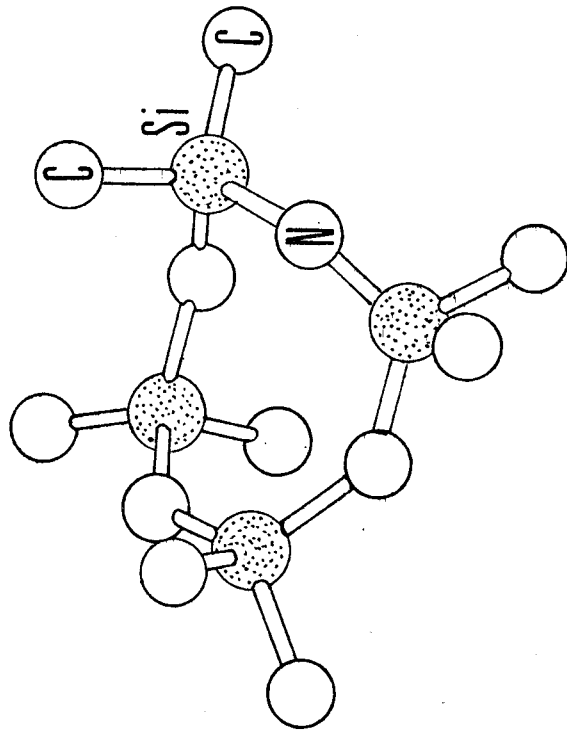
Ces deux méthodes d'étude dynamique des structures moléculaires ne permettent pas pour l'instant d'étudier les différentes barrières conformationnelles possibles.

Un grand nombre de conformations est pourtant prévisible si l'on se réfère à des travaux sur la stéréochimie des cycles à plus de six chaînons. Cependant, l'inversion des atomes d'azote du cycle et la longueur élevée de la liaison Si - N (comprise entre 1,71 et 1,75 Å) rendent ce cycle facilement déformable. De plus, le fait que l'interconversion chaise - chaise dans l'hexaméthylcyclotrisilazane ne soit que de 3,5 Kcal (28) laisse supposer des valeurs encore plus faibles pour l'O.M.T.S ce qui rend impossible la mise en évidence d'une forme privilégiée. Nous sommes donc amenés à n'envisager qu'un modèle moyen qui peut être pseudo plan ou une forme couronne et qui reflète statistiquement le mieux les différentes configurations.

- ETAT CRISTALLIN : L'étude structurale (29) conclut à l'existence de deux isomères chaise et berceau respectivement de symétrie C_1 et C_2 . Tous les atomes sont en position générale, le groupe de site est donc C_1 . Il en résulte que chaque mode de la molécule isolée doit éclater en deux composantes Raman A_g et B_g dans le groupe facteur C_{2h} figure I-3.



Nous observons bien ce dédoublement sur la plupart des raies dans le spectre de la poudre polycristalline à -125°C y compris sur l'élongation symétrique de la liaison N - H ($3378 - 3386 \text{ cm}^{-1}$). L'écart $\Delta\bar{\nu} = 8 \text{ cm}^{-1}$ apparaît important d'autant plus qu'il est tout à fait exceptionnel de mettre



BERCEAU

CHAISE

FIG I - 3



en évidence expérimentalement le couplage inter-moléculaire sur ce mode totalement symétrique. L'étude réalisée sur monocristal permet d'expliciter ce phénomène.

Dans le groupe facteur C_{2h} , x et y sont équivalents, aussi nous ne discuterons que des états de polarisation suivant zz et xz (figure I-2). Ces spectres ne peuvent pas s'interpréter totalement si l'on considère un seul groupe moléculaire, c'est à dire une seule conformation. En effet, dans l'hypothèse d'une seule forme, chaque couple doit présenter suivant zz une composante A_g intense et une composante B_g qui apparaît le plus souvent comme un épaulement. Suivant xz et yz, la polarisation des espèces A_g entraîne une exaltation des B_g qui sont conservées. C'est le cas par exemple du doublet $42 - 45 \text{ cm}^{-1}$.

Par contre, d'autres couples ne suivent pas cette règle et nous constatons une extinction des deux composantes. Si l'on se réfère aux résultats radiocristallographiques nous pouvons supposer qu'il s'agit du même mode provenant respectivement des conformations chaise et bateau. Cette nouvelle hypothèse explique alors l'éclatement de la raie caractéristique de l'élongation symétrique N - H. Le doublet $415 - 437 \text{ cm}^{-1}$ s'interprète de la même manière. L'écart de 22 cm^{-1} est d'ailleurs cette fois trop important pour être imputable à un couplage intermoléculaire ; d'autre part les raies, intenses suivant zz, sont là encore toutes deux polarisées suivant xz. Notons que suivant ce raisonnement chaque massif peut comporter 4 composantes (2 couples A_g , B_g). Si nous n'avons pas de confirmation expérimentale dans ce cas, nous pouvons néanmoins admettre que dans les massifs à 3 raies tels que $682 - 689$ 697 et $2955 - 2961 - 2975$ il manque une composante correspondant à un mode B_g non résolu.

. Conclusion

L'étude spectroscopique de l'O.M.T.S. a été envisagée dans ses différents états physiques. La molécule isolée présente un certain nombre de fréquences caractéristiques des différents groupements fonctionnels que l'on peut désormais facilement identifier dans les polymères silazaniques obtenus à partir de ce composé.

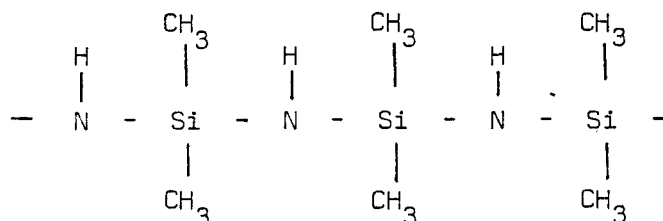
L'absence d'évolution dans les spectres obtenus en fonction de la température laisse prévoir de faibles barrières de potentiel entre les différentes conformations ce qui est d'ailleurs en accord avec les résultats de R.M.N. . L'étude à l'état solide et sur monocristal confirme les données cristallographiques qui envisagent la coexistence des formes chaise et berceau.

. Etude spectroscopique du polydiméthylsilazane

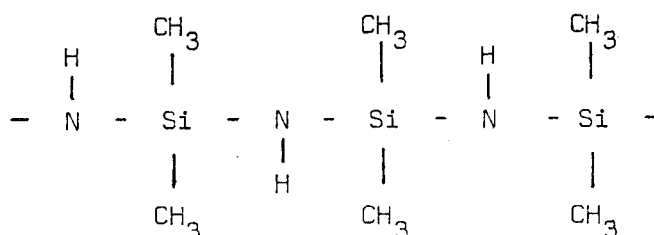
L'étude spectroscopique du polymère s'avère plus délicate. En effet , les règles de sélection sont déduites de la symétrie des molécules et dans le cas d'un polymère de la symétrie des motifs de chaîne qui agissent comme de petites molécules ; il importe toutefois que le motif choisi vibre indépendamment de ses voisins. Toute disposition aléatoire des chaînes voisines et a fortiori le désordre intramoléculaire tendent à diminuer la symétrie et à faire apparaître des bandes normalement interdites dans le cas d'une symétrie parfaite.

Pour simplifier le problème, on peut admettre pour une chaîne isolée de polydiméthylsilazane

. soit que tous les atomes d'hydrogène fixés sur l'azote sont du même côté

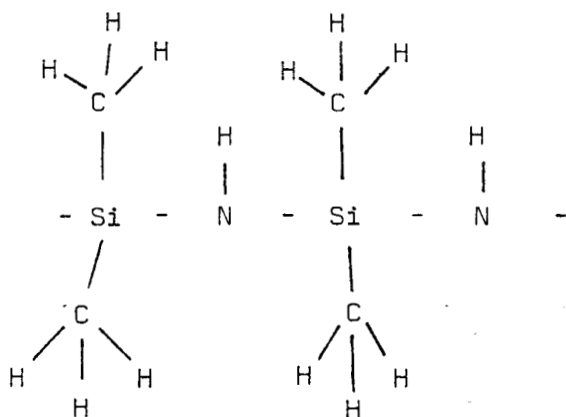


. Soit qu'ils sont alternativement de part et d'autre



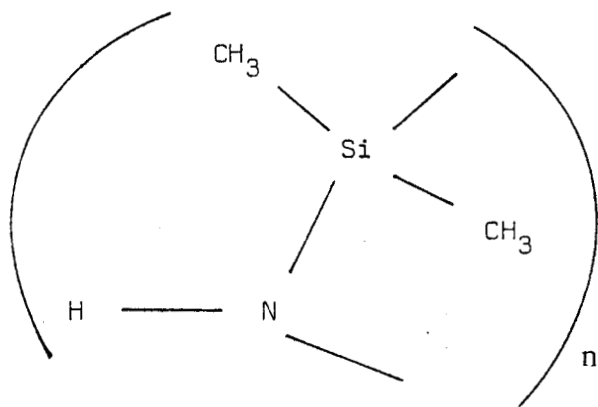
. Soit qu'il n'y ait aucun ordre dans leur disposition.

Nous limiterons notre étude au motif de base que nous traiterons par hypothèse, comme une petite molécule. Néanmoins nous ne pouvons faire abstraction des vibrations caractéristiques du pont Si - N - Si joignant deux motifs.



La symétrie maximum sera alors de groupe C_s ce qui veut dire, puisque nous n'avons aucun mode dégénéré, que nous devrions pouvoir appliquer la règle $3N-6$ et d'autre part que tout mode actif en infra-rouge le sera en Raman.

L'attribution que nous proposons est établie en nous appuyant sur l'étude des cyclosilazanes (30 à 32), (tableau I-C) .



$n = 3$ ou 4

Les résultats sont formulés sur une molécule proche du motif du polymère

ATTRIBUTION	[(CH ₃) ₂ Si NH] ₃		Polysilazane
	IR	Raman	IR
γ NH	3399	3405	3390
γ _{as} CH	2950	2957	2965
γ _s CH	2895	2897	2905
			1610
	1436		1440
δ _d CH ₃	1404	1410	1420
δ _s CH ₃	1249	1254	1270
δ NH	1159		1190
γ _{as} SiN	928	932	940
ρ _s CH ₃	863	858	880
γ _{as} SiC, ρ _s CH ₃	812		815
γ _{as} SiC	788		
		775	
γ _s SiC		712	695
γ _s SiC, ρ _d CH ₃	677	680	670
		636	
γ _s SiN	620		630

TABLEAU I - C



qui est souligné le, différent du motif choisi pour la spectroscopie.

Les terminaisons $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sont mises en évidence à l'aide du net

élargissement de la raie correspondant à $\nu_{\text{S}}\text{NH}$ par rapport au spectre de l'octaméthylcyclotétrasilazane et surtout par l'apparition de la $\delta_{\text{as}}\text{NH}_2$ à 1610 cm^{-1} (figure I-4).

B - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (R.M.N)

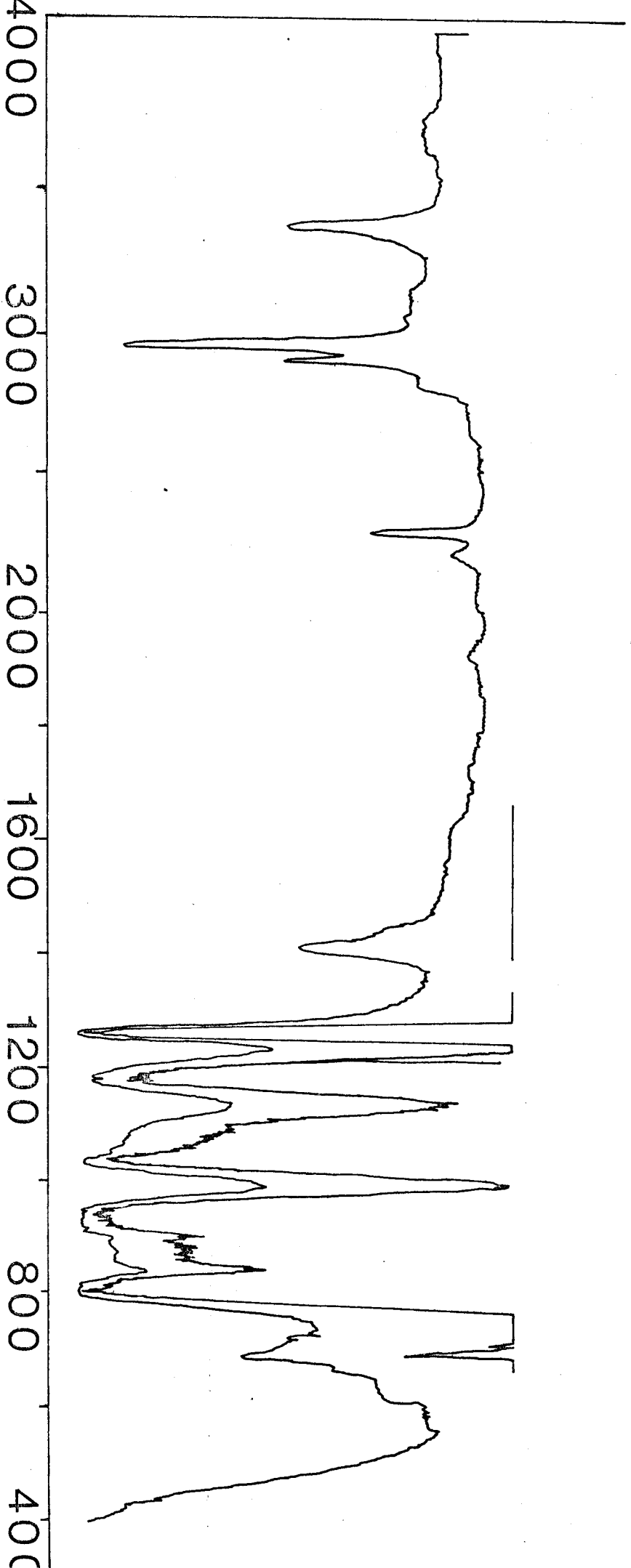
La R.M.N a connu un essor considérable ces dernières années notamment en permettant l'étude des noyaux exotiques (c'est à dire autres que ^{13}C et ^1H) grâce à l'apport de la transformée de Fourier.

L'utilisation des spectres ^{29}Si , ^{15}N , ^{13}C et ^1H correspondant aux noyaux constitutifs des alkylsilazanes devrait nous permettre de mieux connaître leurs structures. Il nous semble donc utile de passer en revue ces quatre noyaux et d'effectuer une mise au point bibliographique.

La démarche qui nous a paru le moins aléatoire, consiste à utiliser les plages connues des différents déplacements chimiques dans des solvants peu polaires pour un petit nombre de motifs susceptibles d'apparaître compte tenu des réactifs de départ et de considérer qu'une structure avait le maximum de chances d'être correcte si les déplacements observés pour les 4 noyaux se situaient dans les plages connues du motif correspondant.

Bien entendu il est suffisant de considérer un nombre restreint de motifs, la R.M.N venant en complément d'autres techniques telle la spectrométrie de vibration et le simple raisonnement chimique qui permettent a priori d'exclure certaines formulations

- 1 - ^1H C'est de loin le noyau le plus étudié et nous pouvons rassembler ses valeurs de déplacement chimique $\delta^1\text{H}$ en plages selon certains types d'environnement (33 à 86). Le diagramme révèle la différenciation de protons tels que : (figure I-5)



Spectre IR Polydiméthylsilazane

FIG I - 4

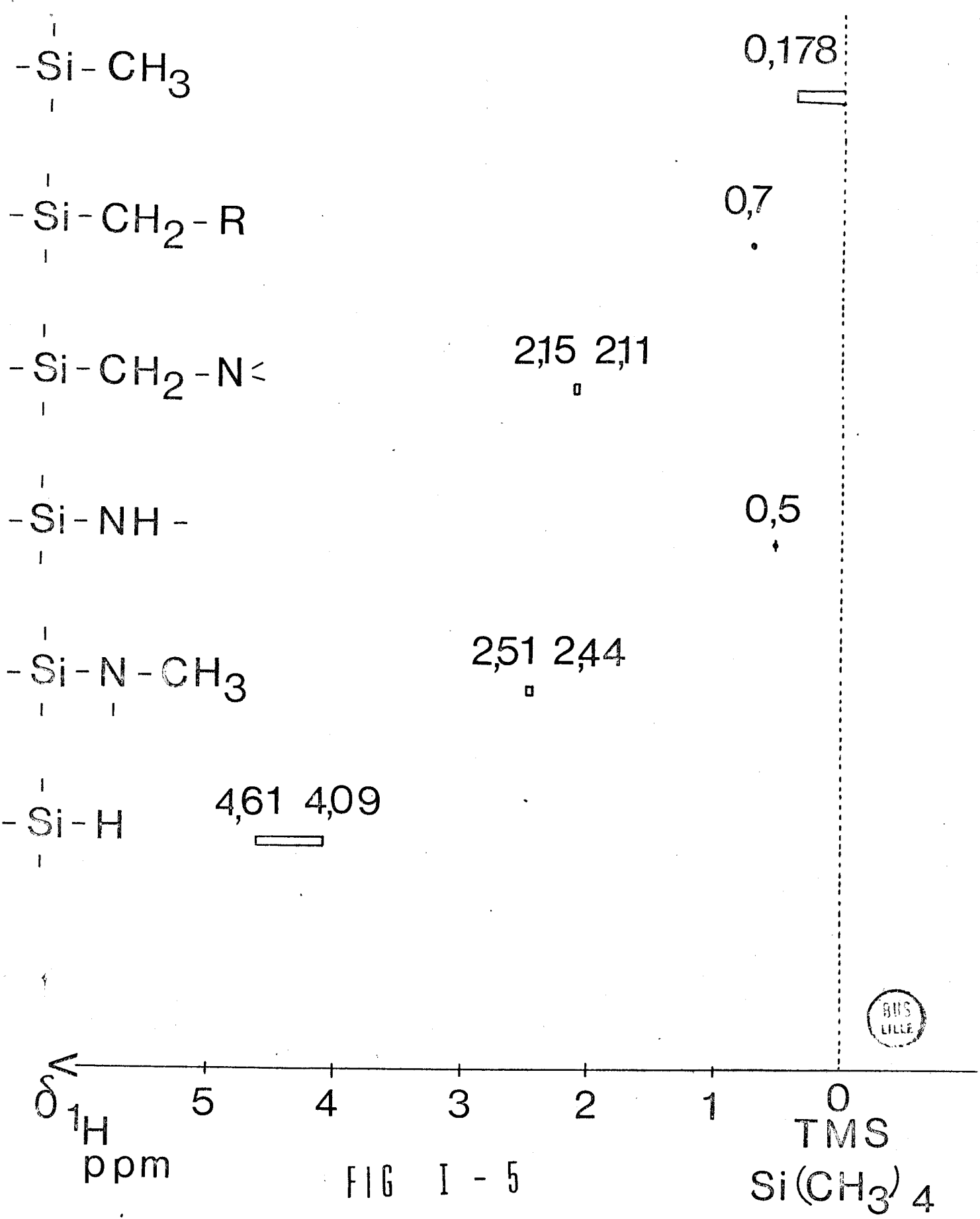
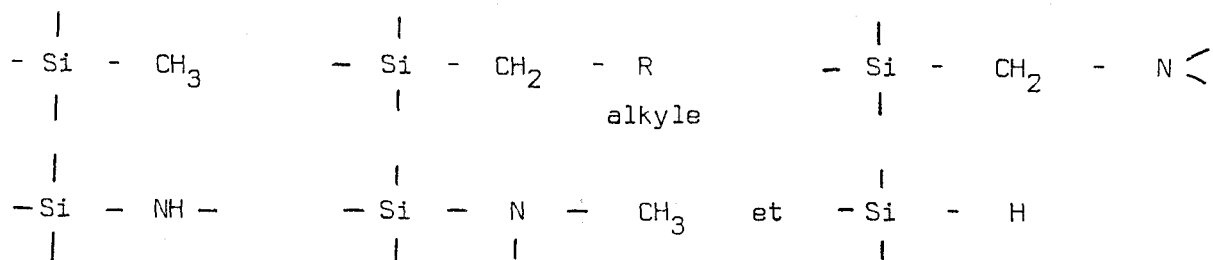
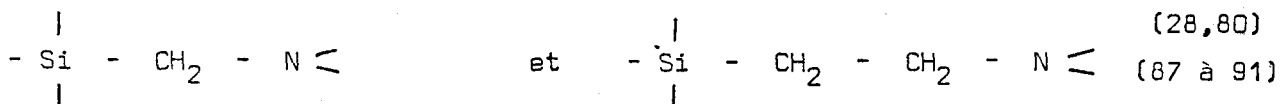
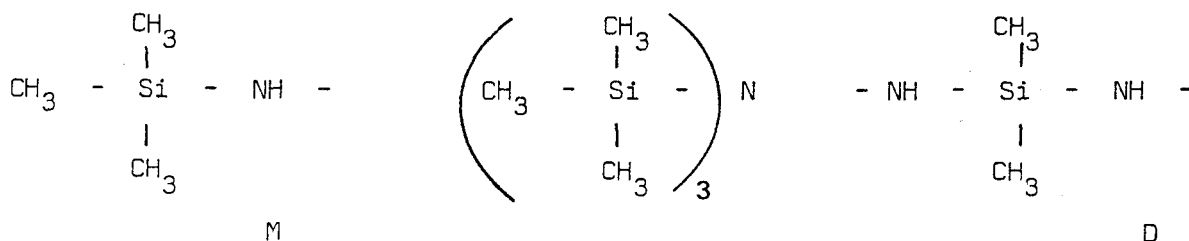


FIG I - 5



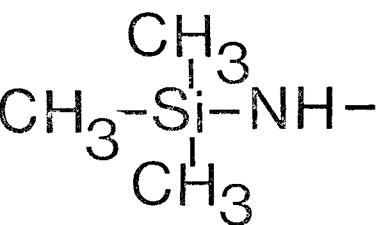
Les résultats concernant la R.M.N du proton seul sont très limités d'une part en raison des déplacements chimiques relativement faibles de l'ordre de 10 ppm contre 400 pour ^{29}Si et 930 pour ^{15}N , d'autre part en raison de l'impossibilité de distinguer les environnements équivalents du type .

- 2 - ^{13}C Le déplacement chimique du ^{13}C prend des valeurs caractéristiques reportées sur la figure pour les environnements suivants : (figure I-6)



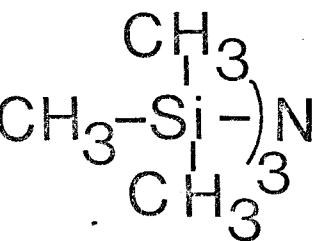
Toutes les plages sauf en ce qui concerne le motif (D) résultent de données bibliographiques . Pour (D) nous avons déterminé $\delta^{13}\text{C}$ pour l'hexaméthylcyclotrisilazane et l'octaméthylcyclotétrasilazane, respectivement et trouvé les valeurs 4,2 et 3,41 ppm/TMS . De plus nous avons vérifié la plage pour l'hexaméthyl-disilazane (figures I-7, 8, 9).

- 3 - ^{29}Si Les récents progrès des techniques RMN ont provoqué un renouveau d'intérêt pour l'étude des noyaux de spin 1/2 et peu abondants.

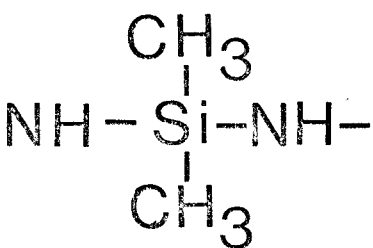


29

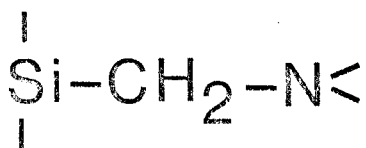
27



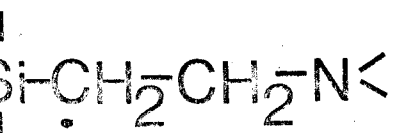
6,02



42,341



31,6 31,2



38,8

23

δ
13 C
ppm

FIG. 1 - 6

0
TMS



Spectre ^{13}C

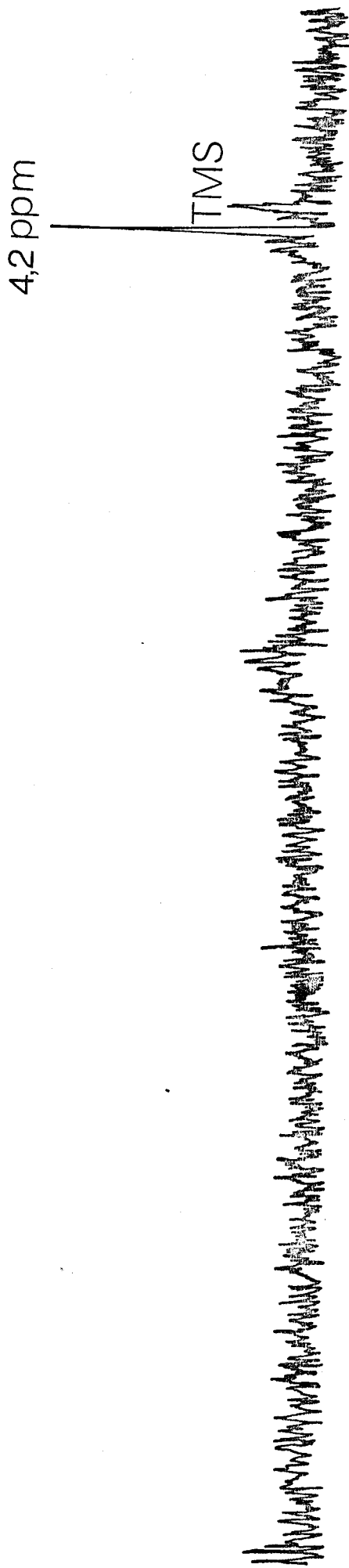
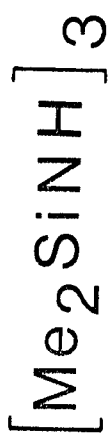


FIG I - 7

Spectre ^{13}C

$[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$

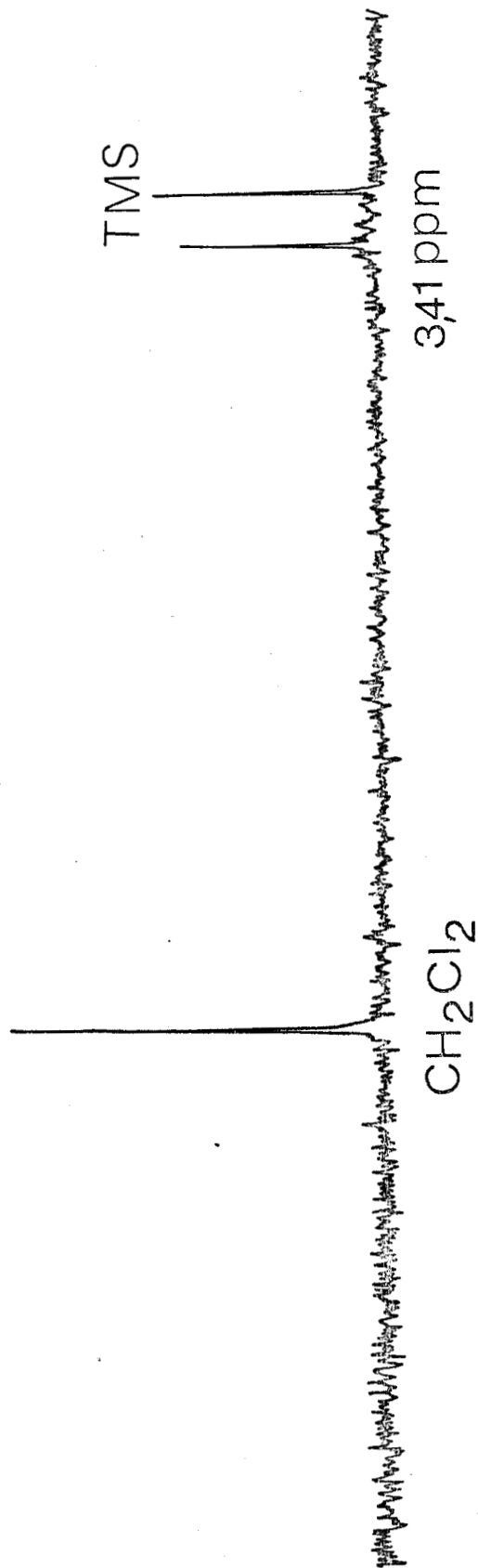


FIG I - 8



Spectre ^{13}C



27.1 ppm

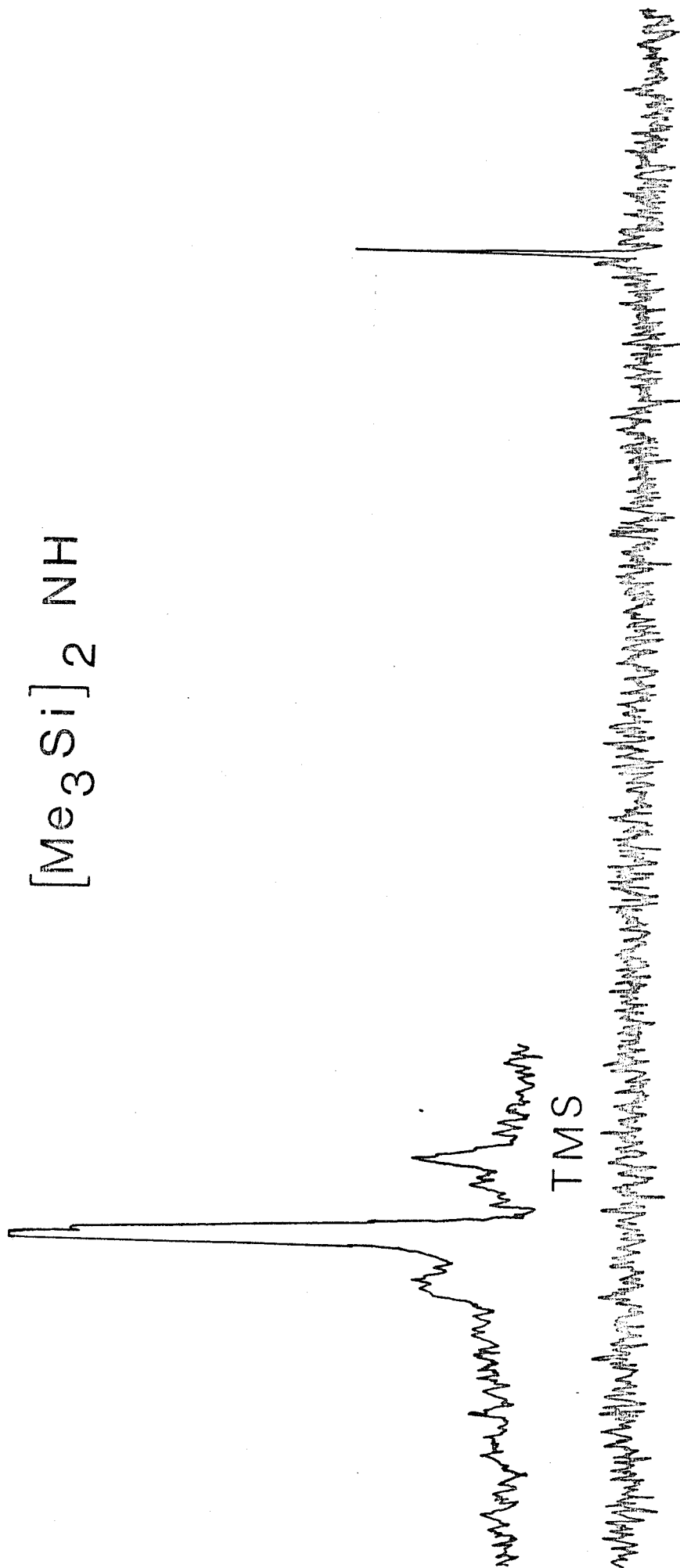


FIG I - 9



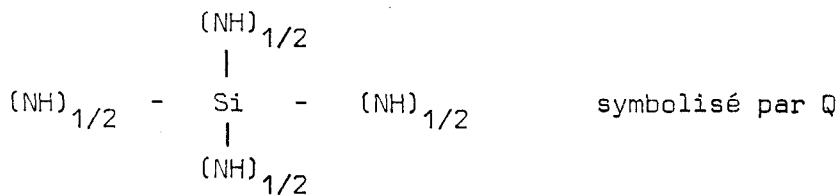
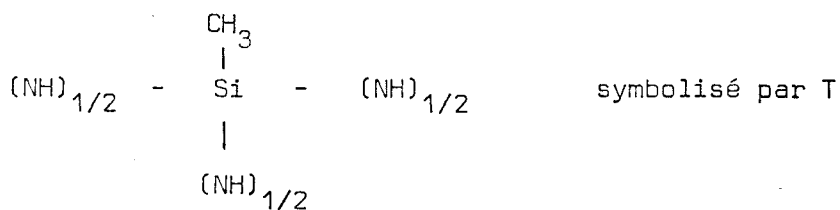
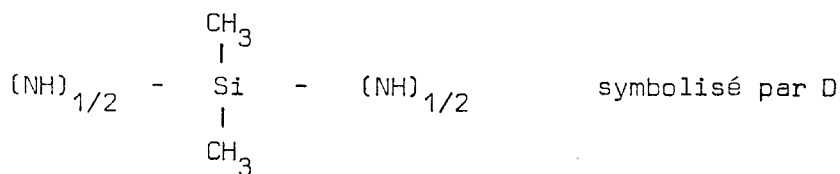
Les travaux, utilisant la résonance du ^{29}Si (abondance naturelle 4,7%) pour l'étude des silicones (81,84,87,88,89, 92 à 115) montrent que cette technique constitue un outil très efficace et conduisant à des résultats encourageants. Néanmoins, les paramètres affectant le déplacement chimique, les constantes de couplage et les temps de relaxation ne sont pas encore clairement explicités du point de vue théorique et la situation se complique de par la position du silicium dans le tableau périodique. En effet, les électrons d pourraient jouer un rôle important soit dans l'expression de la constante d'écran soit par l'établissement de liaisons $P\pi - d\pi$.

A la différence du ^{13}C , le ^{29}Si possède un rapport gyromagnétique γ négatif. Les spectres étant réalisés par découplage des protons, l'effet Overhauser nucléaire résultant provoque une diminution de l'intensité observée pouvant amener l'annulation ou même l'inversion du signal (Annexe 5). Il est nécessaire d'avoir recours à la technique de l'irradiation en créneau inverse pour s'affranchir presque totalement de l'effet Overhauser nucléaire et ainsi établir une relation quasi linéaire entre l'intensité d'un signal et le nombre d'atomes de silicium dans l'environnement correspondant.

L'effet de couplage étant éliminé pour le proton, le fait que dans les silazanes deux Si sont toujours séparés par au moins 2 liaisons rend négligeable le couplage entre noyaux de ^{29}Si compte tenu de sa faible abondance isotopique. Dans le cas de liaisons Si C ou Si N entre atomes voisins il est de même cette fois-ci en raison de la très faible abondance naturelle de ^{13}C et ^{15}N . Les spectres après découplage du proton sont donc directement exploitables.

En ce qui concerne notre étude, nous pouvons définir compte tenu des remarques préliminaires les principaux environnements du silicium comme suit :

$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - (\text{NH})_{1/2}$ symbolisé par M (silane monosubstitué par l'azote)



Le graphe représente les différentes plages de $\delta^{29}\text{Si}$ en fonction de l'environnement considéré et illustre bien la grande utilité de la RMN ^{29}Si pour résoudre les problèmes d'attribution et de microstructure des polysilazanes (80,81,89,90, 116 à 118) (figure I-10).

Nous avons vérifié la valeur de $\delta^{29}\text{Si}$ pour l'hexaméthylidisilazane et mesuré celles relatives à l'hexaméthylcyclotrisilazane et à l'octaméthylcyclotétrasilazane, respectivement -3,3 et -8,4 ppm/TMS (figure I-11).

Remarquons que par exemple dans la série homologue $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Si}|\text{N}(\text{CH}_3)_2|_n$ le déplacement chimique $\delta^{29}\text{Si}$ manifeste son "sagging pattern" (non linéarité des effets de substituants) vis à vis de n , le point de rebroussement se situant à $n = 1$.

Ce comportement observé par ailleurs pour d'autres substituants suggère que l'électronégativité (81,87,119 à 122) , les angles et l'ordre de liaison participent à l'effet d'écran électronique autour du silicium.

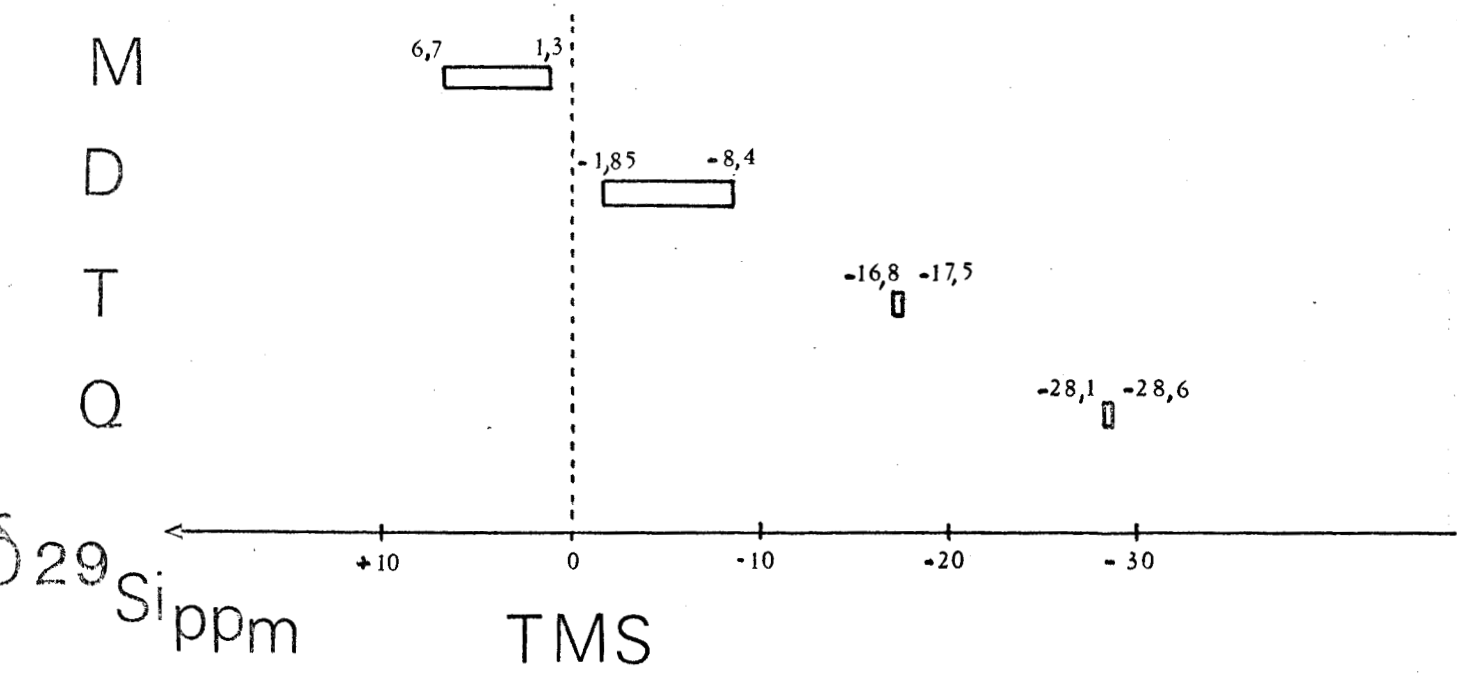


FIG I - 10



Spectre 29 Si

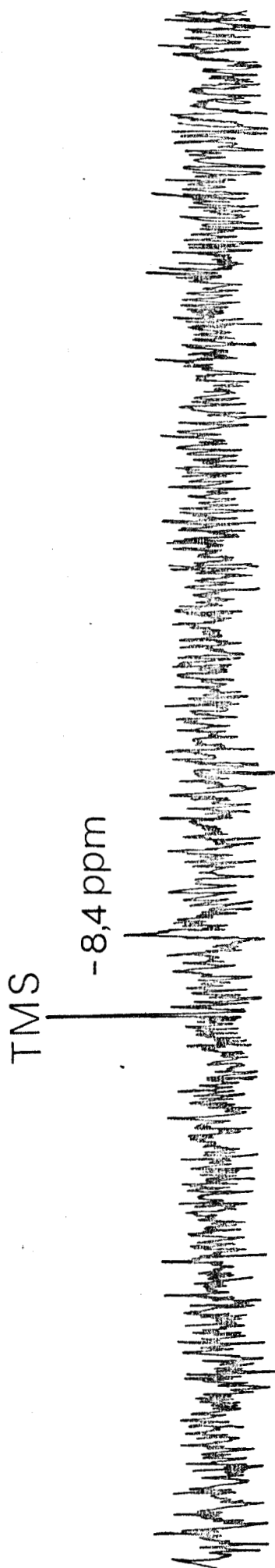


FIG I - 11

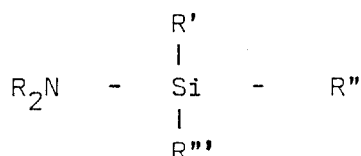


Engelhardt et collaborateurs (121,123,124) en proposent une interprétation sans recourir à l'hypothèse de liaisons π .

Une autre interprétation de cette variation du terme paramagnétique de la constante d'écran est qu'une liaison de type $p\pi - d\pi$ intervient (87,119).

En ce qui concerne la liaison Si-N, sa configuration électronique a fait l'objet d'actives controverses et l'interaction possible entre les orbitales 3d vacantes du silicium et les orbitales p de l'azote a été vivement remise en question (81,89,108,118,125 à 131).

Le problème a été réexaminé dans les systèmes élémentaires



à l'aide des techniques R.M.N ^{13}C , ^{15}N et ^{29}Si . Il apparaît que cette interaction ne peut être négligée (132).

- 4 - ^{15}N Du fait de sa très faible abondance naturelle et des difficultés d'acquisition des spectres, il n'existe pratiquement pas de données bibliographiques sur la RMN ^{15}N des silazanes (133).

Nous avons réalisé les spectres suivants :

Motif	Composé		$\delta^{15}N$	ppm/ NO_3^-
$(CH_3)_3Si - (NH)_{0,5}$	$(CH_3)_3Si_2NH$	pur	-	350
$-(CH_3)_2Si - NH - Si(CH_3)_2-$	$\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2SiNH_3 \\ (CH_3)_2SiNH_4 \end{array} \right.$	pur	-	344,14
		solvant T.C.E.	-	336,76

Figures I-12, I-13 et I-14.

Spectre ^{15}N



NO_3^-

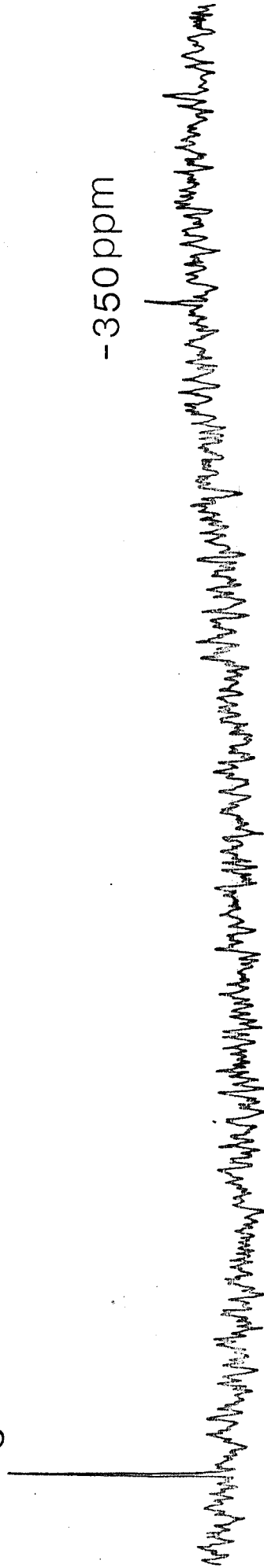


FIG I - 12



Spectre ^{15}N

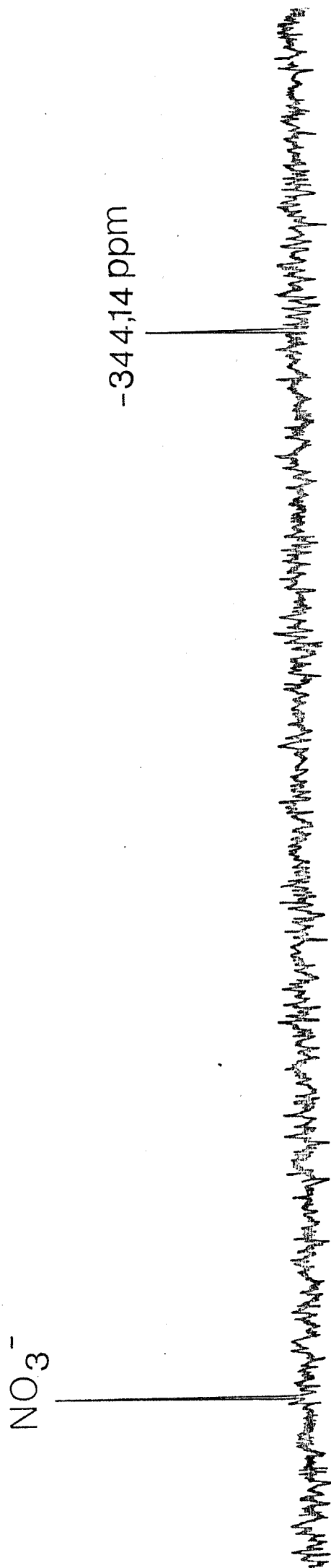
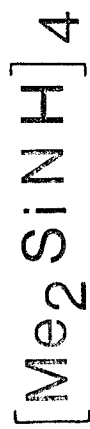


FIG I - 13



Spectre ^{15}N



NO_3^-

- 336,76 ppm

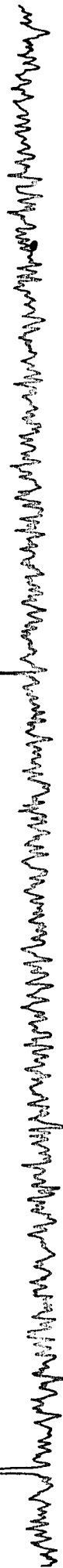


FIG 1 - 14



Remarque - ^{14}N Cet isotope de l'azote est de loin le plus abondant (99,64%) mais l'observation de sa résonance se trouve compliquée de par son moment quadropolaire qui élargit fortement les raies (73, 134).

De plus l'avènement de la transformée de Fourier couplée à l'accumulation des spectres ^{15}N en abondance naturelle a pris le relais de la RMN en onde continue relative à ^{14}N .

Nous avons reporté sur la figure I-15 les $\delta^{29}\text{Si}$ en fonction des $\delta^1\text{H}$ pour les méthyl silazanes, les aminosilanes les silylamines et les siloxanes. La signification des numéros et lettres est explicitée dans le tableau I-D.

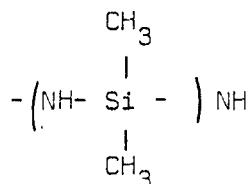
Le graphe montre nettement que les plages de $\delta^1\text{H}$ différencient 4 types de protons, ceux des CH_3 liés au Si, ceux des CH_3 liés à l'azote, ceux enfin liés directement à l'azote ou au Si.

Le graphe $\delta^{29}\text{Si} f(\delta^1\text{H})$ permet dans chacun des groupes de différencier une structure particulière à l'image d'une chromatographie à deux dimensions. (Figure I-15, tableau I-D).

Le résultat est analogue si l'on porte $\delta^{14}\text{N}$ en fonction de $\delta^1\text{H}$ (figure I-16, tableau I-E).

D'une façon plus générale la complémentarité des renseignements fournis par la résonance des différents noyaux constitue par la concordance des résultats une forte présomption quant au type d'environnement. Le tableau I-F qui sera d'autant plus fiable que les plages seront définies par un plus grand nombre d'exemples illustre cette proposition.

A titre d'exemple l'octaméthylcyclotetrasilazane donne des pics de déplacement chimiques situés pour les 4 noyaux dans les plages correspondant au motif



^{29}Si
ppm

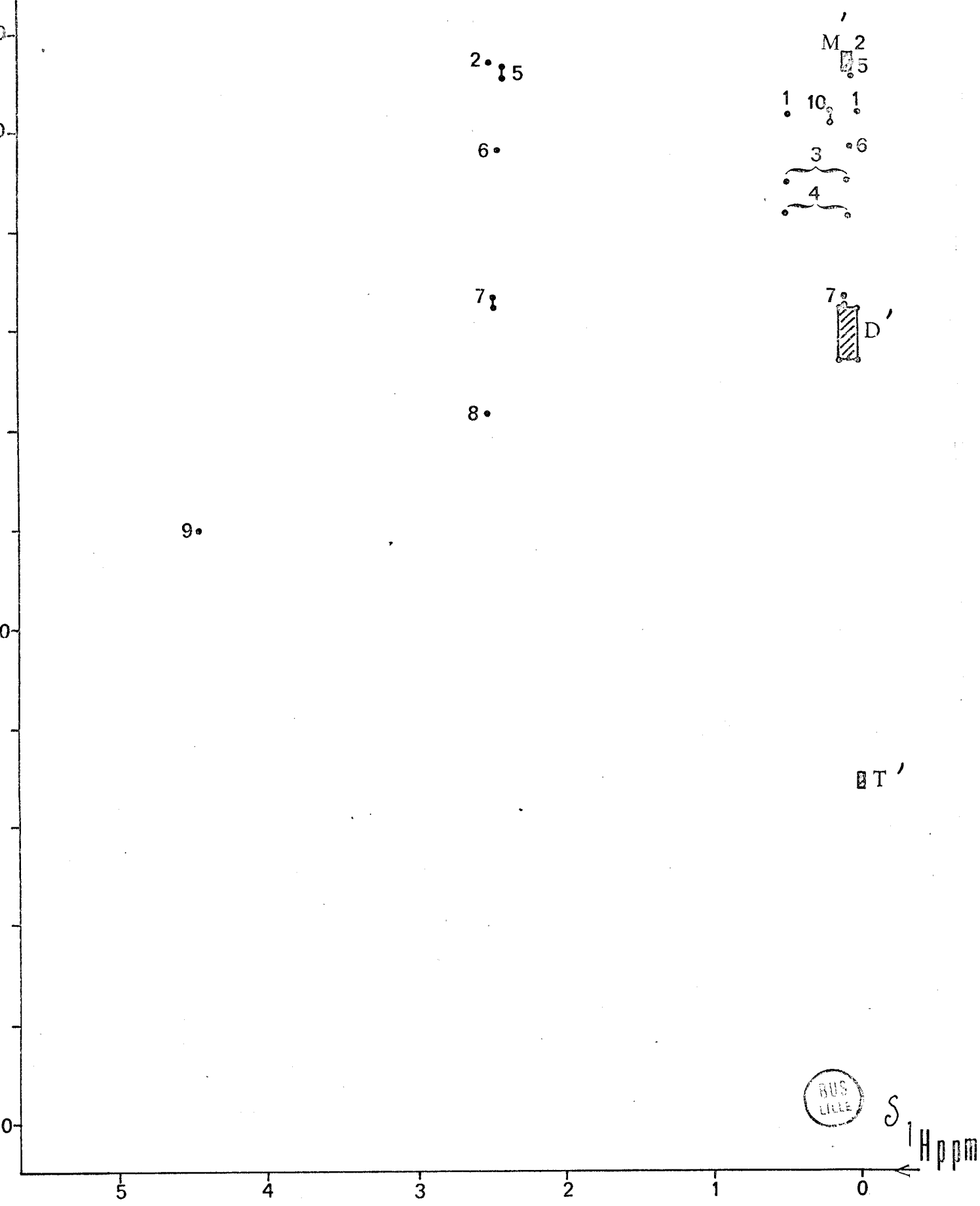


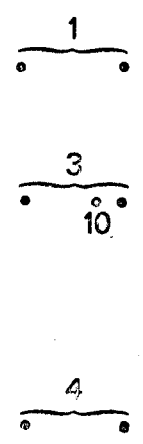
FIG I - 15

TABLEAU I - D

	$\delta_{29\text{Si}}$ ppm/TMS	$\delta_{1\text{H}}$ ppm/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 2,2 2	0,05 et ~ 0,5 (NH)
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+ 6,7	0,05 et 2,44 à 2,51 (NCH ₃)
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	- 4,7 - 3,3	0,07 } et ~ 0,5 0,06 } (NH)
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	- 8,2	
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	+ 5,9 + 6,52°	0,04 et 2,40°
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	- 1,7 - 1,85°	0,06 et 2,44° (0,245)
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	- 17,5 - 16,80°	0,09 et 2,46°
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	- 28,1 - 28,60°	2,50°
⑨ $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	- 39,9	4,4 4 [□]
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	+ 2,37 + 0,5	0,178°
⑪ Me_3SiNHMe		
siloxanes		
M' $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-$	+ 6,1 à + 8,0	0,05 à 0,1
D' $-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-$	- 17,8 à - 23,0	0 à 0,14
T' $-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{Si}}\text{Me}-\text{O}-$	- 65,0 à - 66,2	- 0,03 à 0

$\delta_{14}\text{N}$ ppm

9.



BUS LILLE $\delta_{14}\text{N}$ ppm

5

1

0

FIG I - 16

TABLEAU I - E

	$\delta^{14}\text{N}$ ppm/ NO_3^-	$\delta^1\text{H}$ ppm/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	351	0,05 et ~ 0,5 (NH)
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	370	0,05 et 2,44 à 2,51 (NCH ₃)
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	344	0,07 } et ~ 0,5 0,06 } (NH)
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	332	
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	374	0,04 et 2,40
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	370	0,06 et 2,44 (0,245)
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	367	0,09 et 2,46
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	366	2,50
⑨ $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	~410	4,44
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	344	0,178



environnement Noyau	CH_3 $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ NH 	CH_3 -NH-Si-NH- CH_3	CH_3 -NH-Si-NH- NH 	NH -NH-Si-NH- NH 	CH_3 CH ₃ -N-CH ₃ CH ₃ -Si-CH ₃ 	-Si-CH ₂ -N- 	-Si-N- CH ₃	-Si-H
$^1 \text{H/TMS}$ ppm	0,05 et ~ 0,5 (NH)	0,05 à 0,07 et ~ 0,5 (NH)	0,09 et ~ 0,5	~ 0,5	0 à 0,178	2,11 à 2,15	2,44 à 2,51	4,09 à 4,61
$^{13} \text{C/TMS}$ ppm	+ 2,9 + 2,7 *	3,41* à 4,2*			6,02	31,6		
$^{14} \text{N/NO}_3^-$ ppm	351	332 à 363	367	366	344	~ 350	370	
$^{15} \text{N/NO}_3^-$ ppm	- 350	-336,76 à -344,14				~ -355		
$^{29} \text{Si/TMS}$ ppm	1,3 à 6,7	-1,65 à -8,4	-16,8 à -17,5	-23,1 à -28,6	0,5 à 2,37	0,5	6,7	

TABLEAU I - F



Le polydiméthylsilazane synthétisé présente bien des pics d'absorption pour les quatre noyaux étudiés dans les gammes de déplacement chimique correspondant au motif D. (sous réserve du proton où un pic à 0,09 ppm est observé).

$\delta^{13}\text{C}$: 4,68	ppm/TMS
$\delta^{15}\text{N}$: -335,15	ppm/ NO_3^-
$\delta^{29}\text{Si}$: - 7	ppm/TMS

Figures I-17, I-18, I-19, I-20.

Spectre 1 H

Polydiméthylsilazane

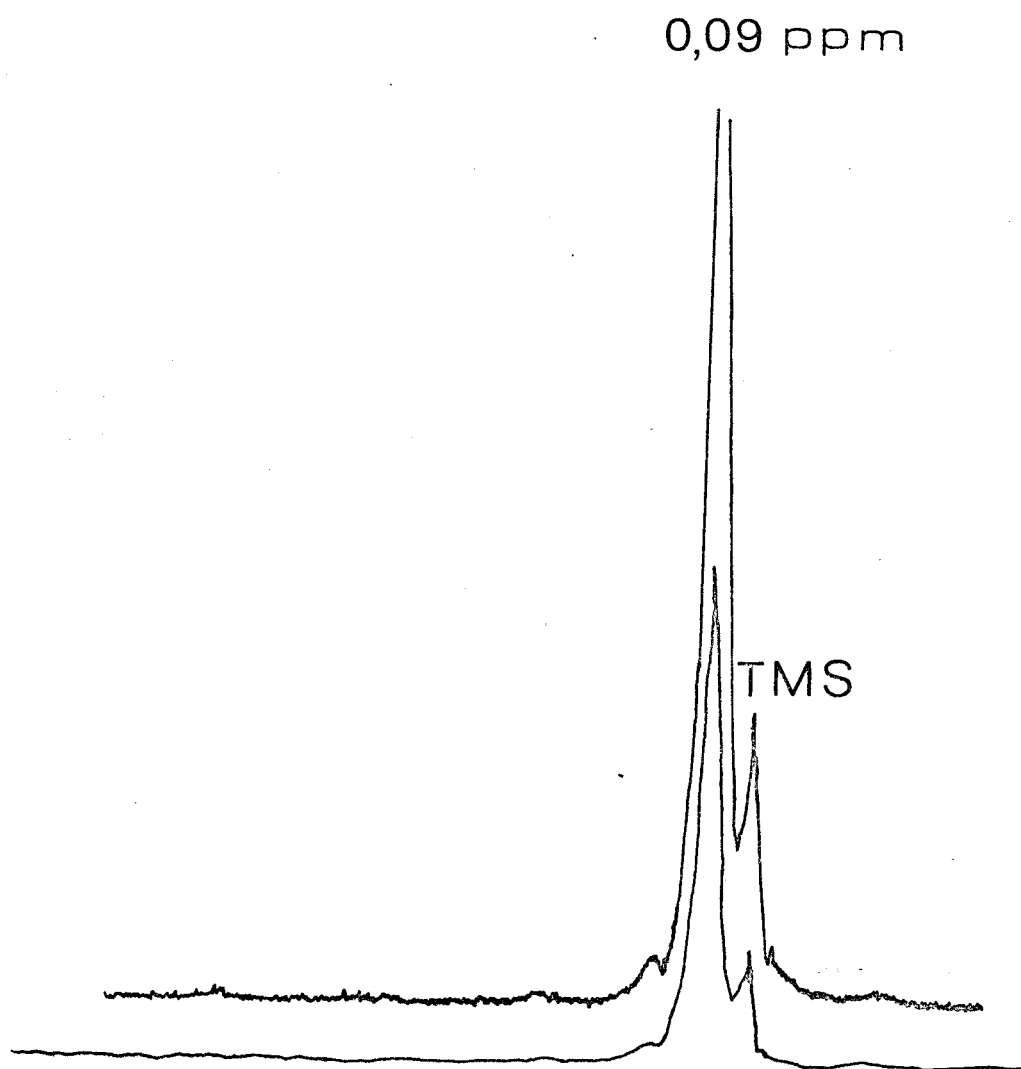


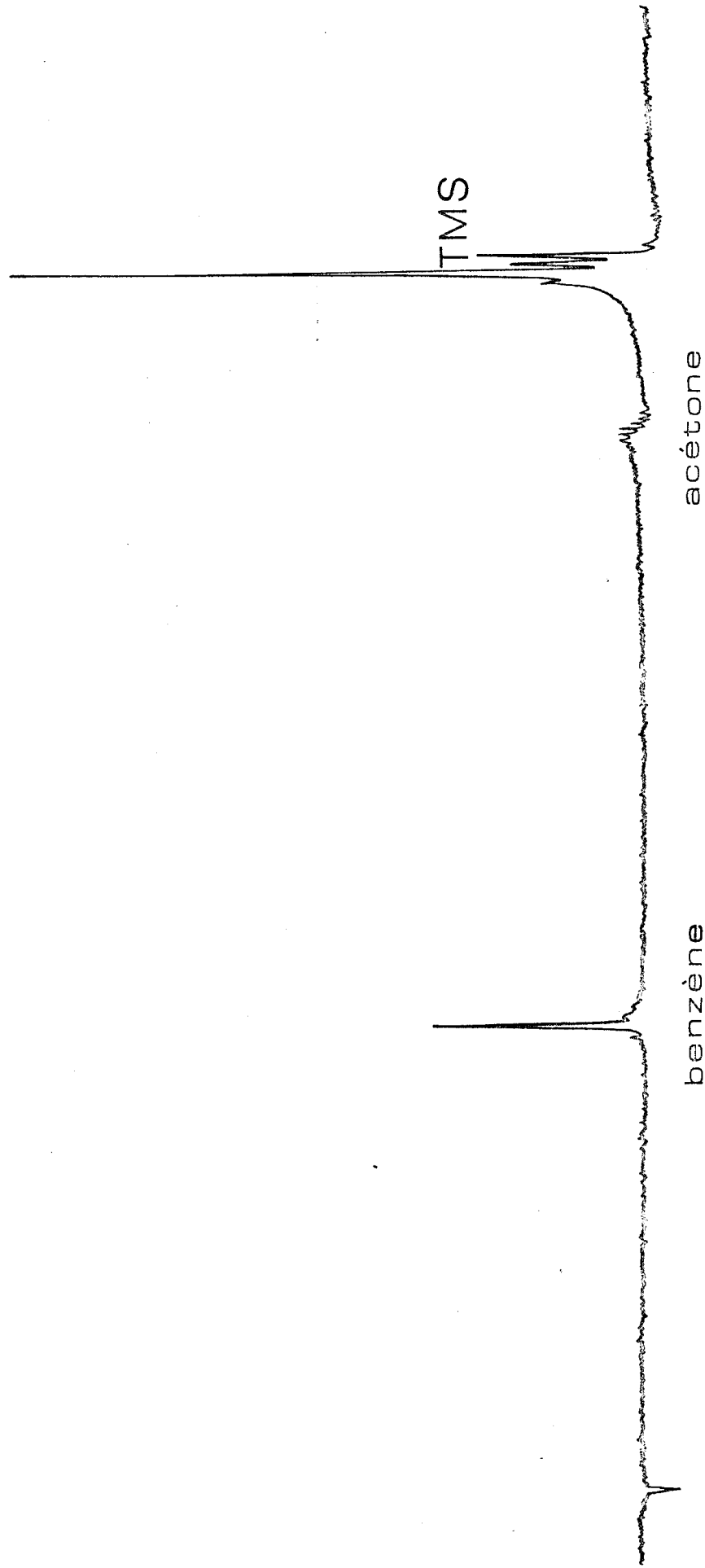
FIG I - 17



Spectre 13 C

Polydiméthylsilazane

4,68 ppm



benzène

acétone

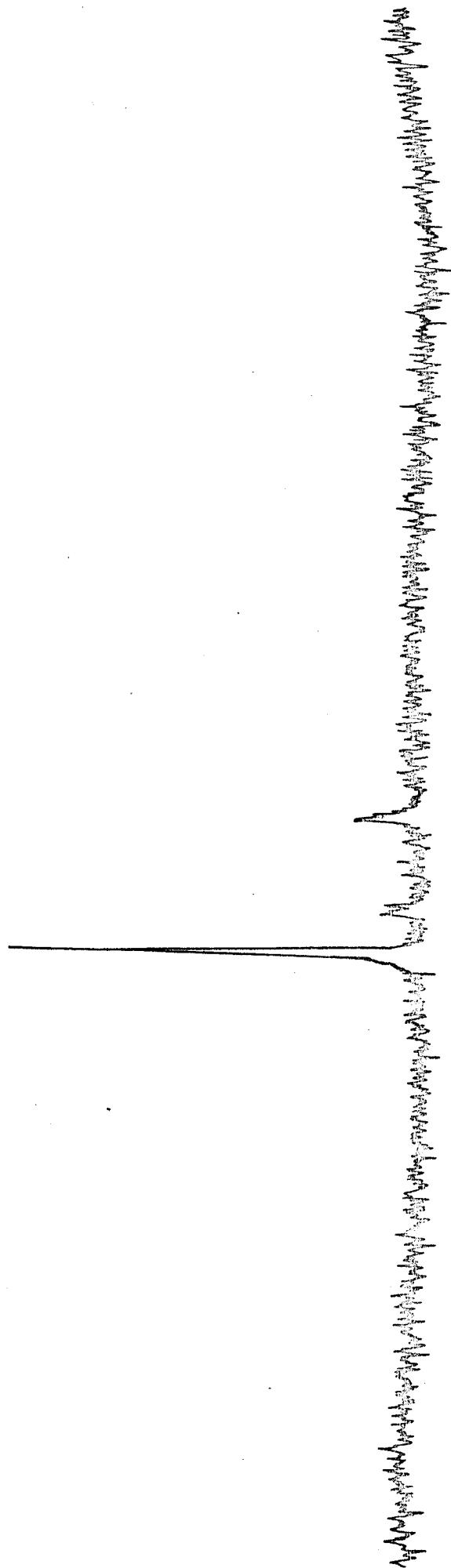
TMS



Spectre 29 Si

Polydiméthylsilazane

-7 ppm

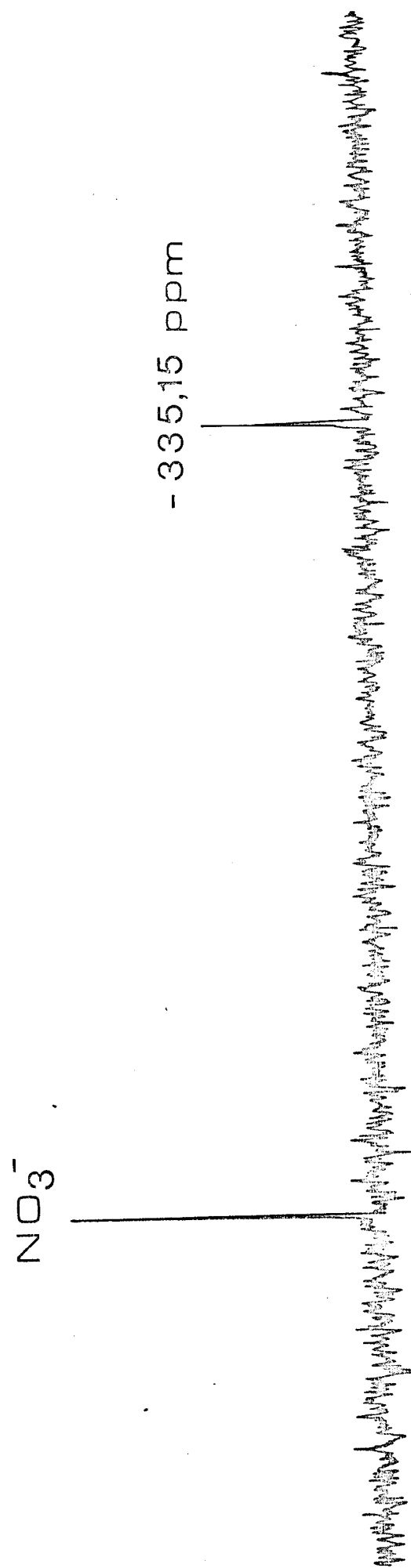


RHS
LILLE

FIG I - 19

Spectre ^{15}N

Polydiméthylsilazane



BUS
LILLE

FIG I - 20

Considérations empiriques sur le déplacement chimique des noyaux ^{13}C , ^{14}N et ^{29}Si .

L'absence de données de chimie quantique (charge atomique, ordre de liaison) ne permet pas pour l'instant un calcul a priori de l'écran électronique autour des noyaux constitutifs des silazanes.

A l'heure actuelle seule a été abordée l'étude de la constante d'écran paramagnétique pour les composés du silicium tétracoordonné $(\text{CH}_3)_n\text{SiX}_{4-n}$ où X est soit un halogène (135) soit OCH_3 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (136), par la méthode CNDO/2.

D'autre part la bibliographie relative aux différents déplacements chimiques est peu abondante. Nous ne pouvons donc pas envisager une étude statistique par incréments comme cela se fait en RMN ^1H et ^{13}C (137).

Toutefois nous pouvons corrélérer les déplacements chimiques avec d'autres paramètres structuraux ou physico-chimiques.

1) Corrélation entre $\delta^{14}\text{N}$ et $\delta^{29}\text{Si}$

Nous trouvons une relation linéaire pour la série $(\text{CH}_3)_n\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{4-n}$, n variant de 0 à 3 (droite A1) et une seconde (B 1) pour les composés de motif principal

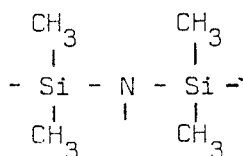


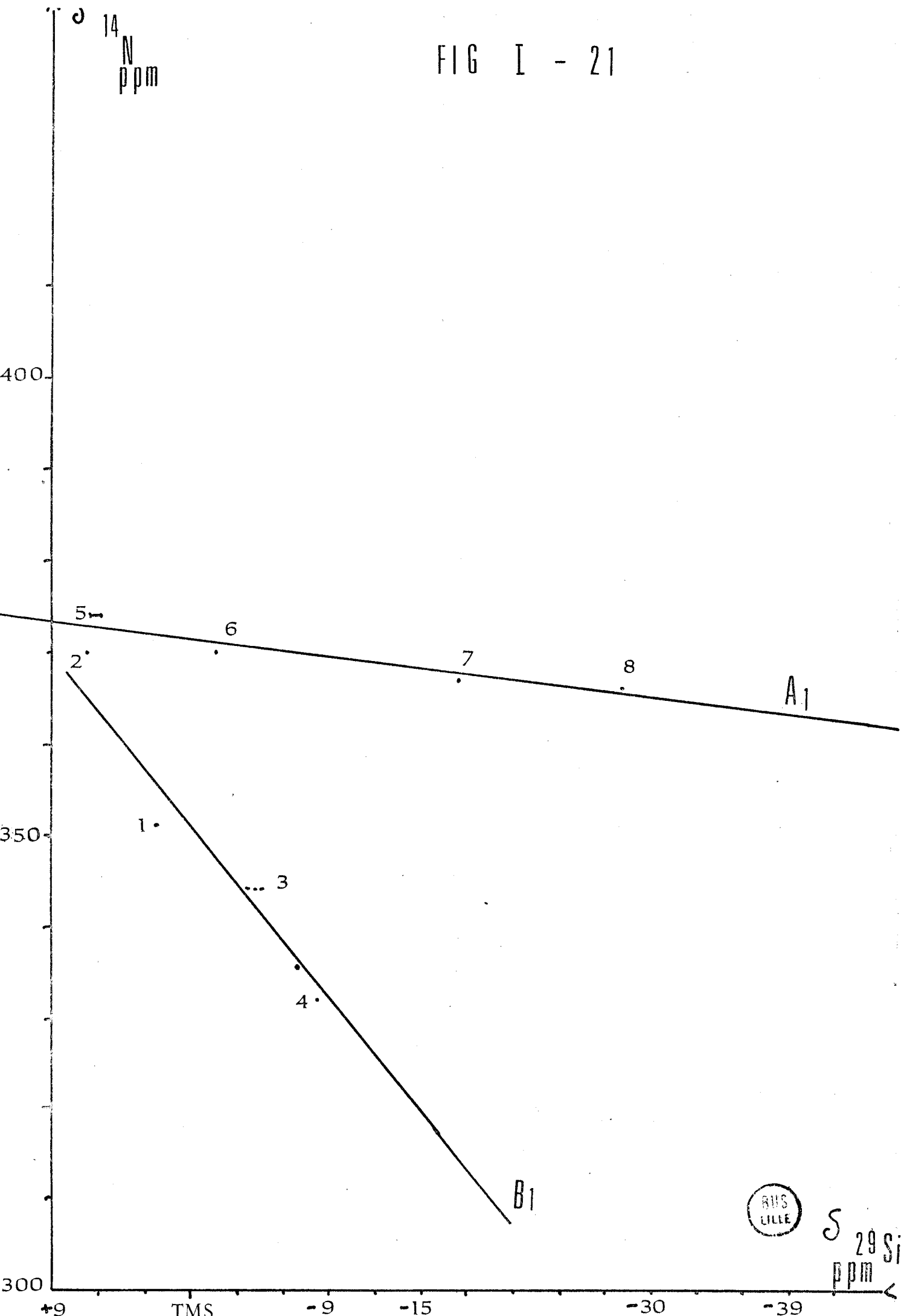
Figure I-21 - tableau I-G.

2) Corrélation entre $\delta^{29}\text{Si}$ et $\delta^{13}\text{C}$

Nous distinguons deux droites A_2 et B_2 qui correspondent à deux environnements distincts respectivement SiC_3 et SiC_2 .

De plus, le motif siloxanique M' (ou D') se place sur la droite correspondante soit A_2 (ou B_2) (figure I-22, tableau I-H).

FIG I - 21



^{29}Si
ppm

	$\delta^{14}\text{N}$ ppm NO_3^-	$\delta^{29}\text{Si}$ ppm/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 3 5 1	+ 2,2 2 (+2,2)
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	3 7 0	+ 6,7
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	3 4 4	- 4,7 -33 ^{oo}
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	3 3 2	- 8,2
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	3 7 4	+ 5,9 +6,52°
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	3 7 0	- 1,7 - 1,85°
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	3 6 7	- 17,5 -16,80°
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	3 6 6	- 28,1 -28,60°
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	3 4 4	+ 2,37° +0,5 ^{oo}

TABLEAU I - G



^{29}Si ppm

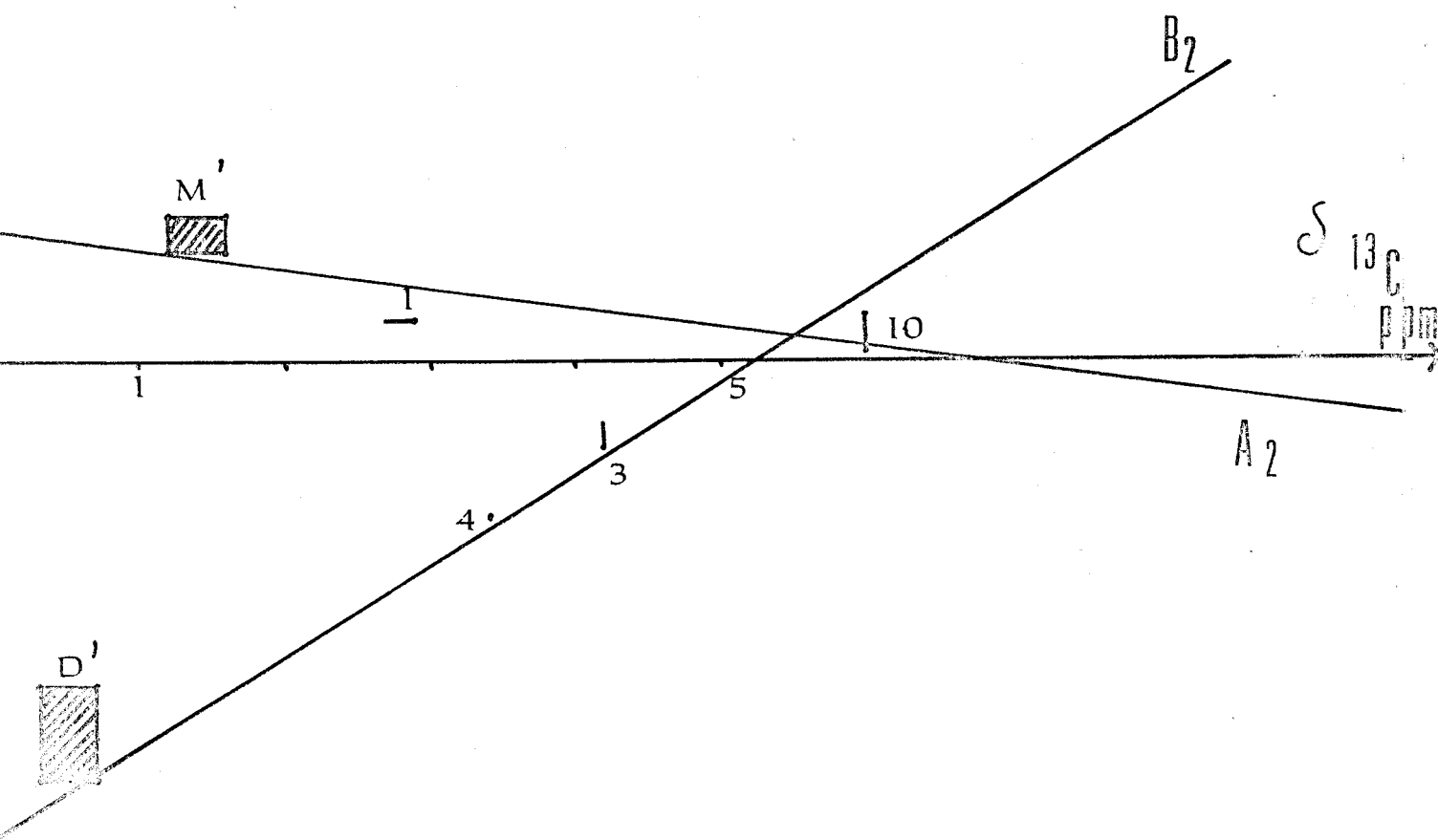


FIG I - 22



Silazanes	δ ^{29}Si ppm/TMS	δ ^{13}C ppm/TMS
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 2,22	$\left\{ \begin{array}{l} + 2,7 \\ + 2,9 \end{array} \right.$
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	$\left\{ \begin{array}{l} - 4,7 \\ - 3,3 \end{array} \right.$	4,2
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	- 8,2	3,41
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	$\left\{ \begin{array}{l} + 2,37 \\ + 0,5 \end{array} \right.$	6,02
Siloxanes		
M' $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}^{0,5}$	+ 6,1 à + 8,0	1,2 à 1,6
D' $\text{O}^{0,5}-\text{SiMe}_2-\text{O}^{0,5}$	-17,8 à -23,0	0,3 à 0,7

TABLEAU I - H



3) Corrélations empiriques entre déplacements chimiques et charges partielles.

Les calculs de constante d'écran et par suite de déplacement chimique sont établis d'une manière générale à partir de l'équation de Ramsey (138) formule établie par une méthode de perturbation.

Cette description théorique n'est que très difficilement exploitable. Devant cette difficulté, les auteurs décomposent la constante d'écran σ en une somme de plusieurs termes auxquels on peut donner une signification physique et qui sont susceptibles d'être évalués séparément :

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{anis}} + \sigma_{\text{cycle}} + \sigma_{\text{electr}} + \sigma_{\text{para.}}$$

Cette formule est relative à la molécule isolée et suppose que la contribution due au solvant est négligeable.

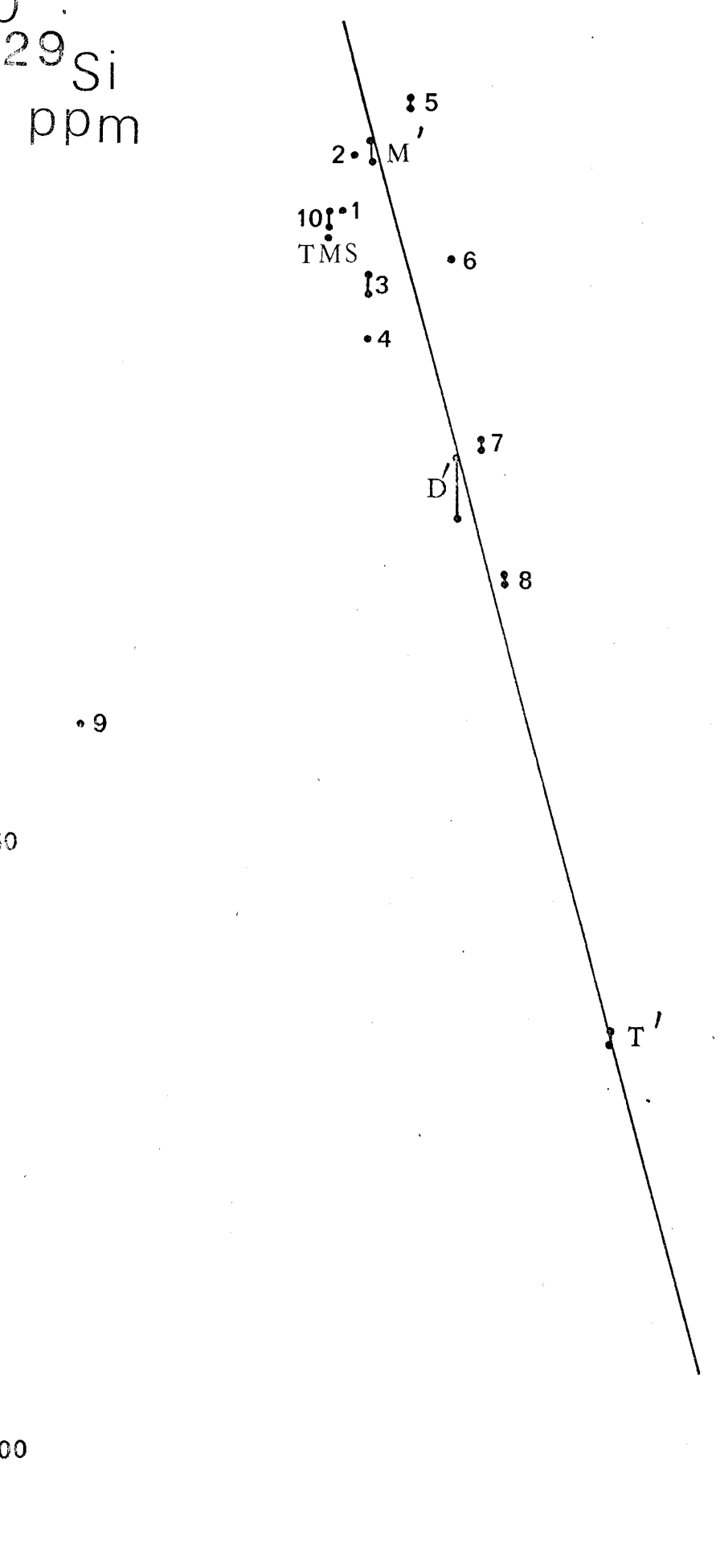
Par ailleurs, le déplacement chimique est fréquemment relié à des paramètres eux-mêmes étroitement associés aux densités électroniques, mais les relations empiriques de ce type ne peuvent avoir qu'un caractère approché.

Pour détecter une tendance en évitant un calcul poussé nous avons utilisé la méthode de Sanderson (139) pour le calcul des charges partielles. En portant $\delta^{29}\text{Si}$ en fonction de la charge partielle positive du silicium, on obtient une droite de pente négative représentée sur la figure I- 23 tableau I-1.

Il est intéressant de remarquer qu'une variation de la densité électronique autour de l'atome de silicium va influencer essentiellement sur le terme σ_{para} de l'équation précédente. Ceci est en bon accord avec les observations faites par R. WOLFF et R. RADEGLIA (136) sur des composés siliciés de type $\text{Me}_{4-n}\text{SiX}_n$ ($X = \text{F}, \text{OMe}, \text{NMe}_2, \text{Cl}$), $n: 0 \text{ à } 4$. lors de l'étude des variations du déplacement chimique en fonction de la charge électronique obtenue par la méthode CNDO/2.

^{29}Si
ppm

FIG [- 23



CHARGE Q
PARTIELLE
sur Si

0,3

0,4

Silazanes	δ ^{29}Si PPM/TMS	Charge Si
① $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+ 2,22	0,277
② $[\text{Me}_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+ 6,7	0,279
③ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_3$	-4,7 - 3,3	0,282
④ $[\text{Me}_2\text{SiNH}]_4$	-8,2	0,282
⑤ $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	+5,9 (+ 6,52)	0,2887
⑥ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe}_2)_2$	-1,7 (- 1,85)	0,2983
⑦ $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$	- 17,5 (- 16,80)	0,305
⑧ $\text{Si}(\text{NMe}_2)_4$	- 28,1 (- 28,60)	0,3093
⑨ $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	-39,9	0,223
⑩ $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$	+2,37 + 0,5	0,274
Siloxanes		
M' $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}^{0,5}$	+ 6,1 à + 8,0	0,283
D' $^{0,5}\text{O}-\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}^{0,5}$	- 17,8 à -23,0	0,299
T' $^{0,5}\text{O}-\overset{\text{Me}}{\underset{\text{O}^{0,5}}{\underset{\text{O}^{0,5}}{\text{Si}}}}-\text{O}^{0,5}$	- 65,0 à - 66,2	0,332
Q' $^{0,5}\text{O}-\overset{\text{O}^{0,5}}{\underset{\text{O}^{0,5}}{\text{Si}}}-\text{O}^{0,5}$	-105,2 à - 106,5	0,452



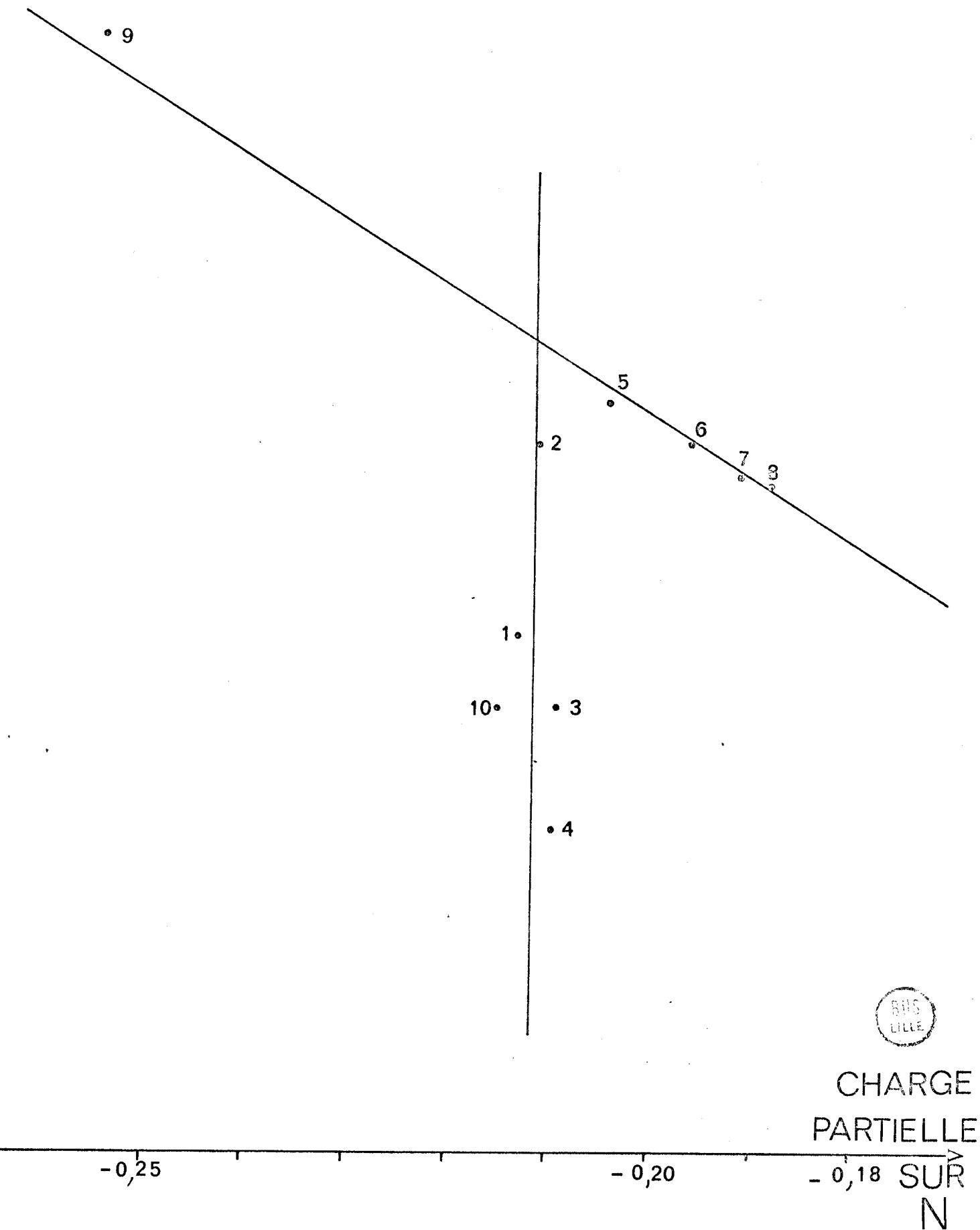
TABLEAU I - I

Remarquons qu'il est depuis longtemps bien établi que le terme σ_{para} est généralement négligé dans le cas de la résonance protonique (140). Pour la résonance du ^{13}C (137) et du ^{31}P (141) par exemple, ce terme devient par contre prédominant.

De manière identique nous établissons le diagramme $\delta^{14}\text{N}$ en fonction de la charge partielle sur l'atome d'azote. Les mêmes déductions peuvent être faites quant à la prépondérance de la composante σ_{para} dans l'expression de la constante d'écran autour de l'atome d'azote (figure I-24, tableau I-J).

δ
 ^{14}N
ppm

FIG I - 24



	$\delta_{14\text{ N}}$ PPM/NO ₃ ⁻	charge N
① [Me ₃ Si] ₂ NH	+ 3 5 1	0,2 1 3
② [Me ₃ Si] ₂ NCH ₃	+ 3 7 0	0,2 1 1
③ [(CH ₃) ₂ SiNH] ₃	+ 3 4 4	0,2 0 9
④ [(CH ₃) ₂ SiNH] ₄	+ 3 3 2	0,2 0 9
⑤ Me ₃ SiNMe ₂	+ 3 7 4	0,2 0 4
⑥ Me ₂ Si(NMe ₂) ₂	+ 3 7 0	0,1 9 6
⑦ MeSi(NMe ₂) ₃	+ 3 6 7	0,1 9 1
⑧ Si(NMe ₂) ₄	+ 3 6 6	0,1 8 8
⑨ N(SiH ₃) ₃	~+4 1 0	0,2 5 4
⑩ N(SiMe ₃) ₃	+ 3 4 4	0,2 1 5

TABLEAU I - J



III - ETUDE THERMIQUE DU POLYDIMETHYLSILAZANE.

A - TRANSITION VITREUSE

Les matériaux polymérisés sont caractérisés par deux types majeurs de températures de transition :

- . la température T_m de fusion cristalline
- . la température T_g de transition vitreuse.

La différence entre ces deux transitions thermiques peut être explicitée en considérant les transformations qui ont lieu dans un polymère solide suffisamment refroidi que l'on soumet à l'échauffement.

Dans l'état initial les mouvements de translation et rotation des molécules sont bloqués et du point de vue macroscopique le matériau est rigide et généralement cassant. Cependant contrairement à l'état cristallin les molécules ne se trouvent pas dans un état ordonné. Elles sont simplement figées dans une position quelconque. La transition vitreuse qui s'étale sur plusieurs dizaines de degrés correspond à l'apparition de mouvements de translation et de rotation. Le polymère devient mou ou caoutchouteux. Dans le plage de température où cette transformation a lieu une construction graphique permet, par convention de déterminer une température bien définie T_g .

Ce polymère peut lorsque la température augmente soit donner lieu à la fusion qui aboutit finalement à un liquide ou bien les molécules peuvent s'ordonner en totalité ou partiellement en un réseau qui possède un point de fusion marqué par un pic net correspondant à T_m .

Nous mesurons la température de transition vitreuse suivant la méthode BRENNAN (annexe 6). Elle se situe à $- 31^\circ\text{C}$ (fig I-25).

Il est intéressant de rapprocher cette valeur de celle obtenue pour le polydiméthylsiloxane $[\text{O} - \text{Si} \text{CH}_3 -]_n$ $T_g = - 123^\circ\text{C}$. ($n \neq$)

Il est possible d'attribuer ces faibles valeurs de T_g à des chaînes extrêmement flexibles.

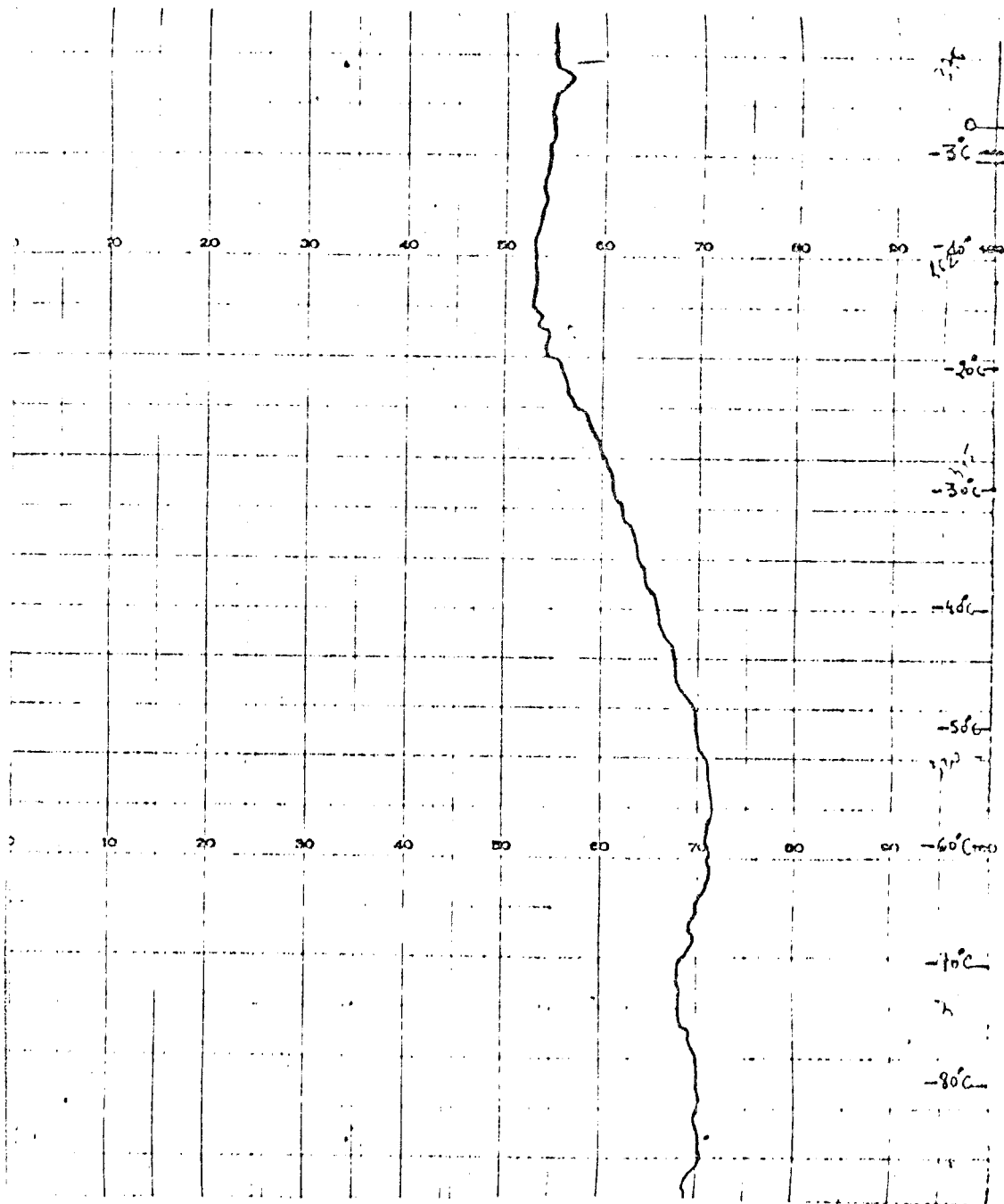


FIG I - 25



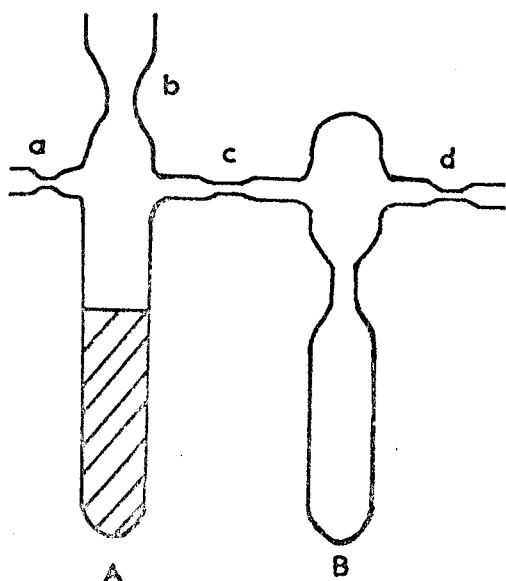
B - DECOMPOSITION THERMIQUE

1) En régime dynamique (annexe 7)

La courbe ATD (fig I-26) nous permet de déceler deux phénomènes exothermiques.

Ces phénomènes correspondent à une première perte de masse de 54,6 mg (220°C à 390°C) suivie d'une seconde perte de 22,8 mg (395-590°C) pour un échantillon de 104 mg.

2) Décomposition isotherme sous vide



--Figure I-27 --

Afin de caractériser essentiellement le gaz de début de décomposition, nous avons utilisé le réacteur figure I-27 entièrement scellé.

En A nous introduisons le polymère linéaire. Ce dernier est chauffé sous vide (1 mm Hg) à 250°C et la phase volatile est piégée à - 196°C en B.

Au réchauffement la phase séparée en B se présente comme un liquide. Par spectroscopie infra rouge on identifie aisément l'hexaméthylcyclotrisilazane caractérisé d'autre part à l'aide de son indice de réfraction. Il subsiste un résidu huileux, noirâtre dans la partie A.

Un spectre infra rouge effectué avec cette phase restante nous indique comme le montre la figure I-28 la disparition des fréquences dues aux vibrations N-H . D'autre part nous observons encore les fréquences dues au pont Si - N - Si. On peut donc admettre que nous sommes en présence de silazane

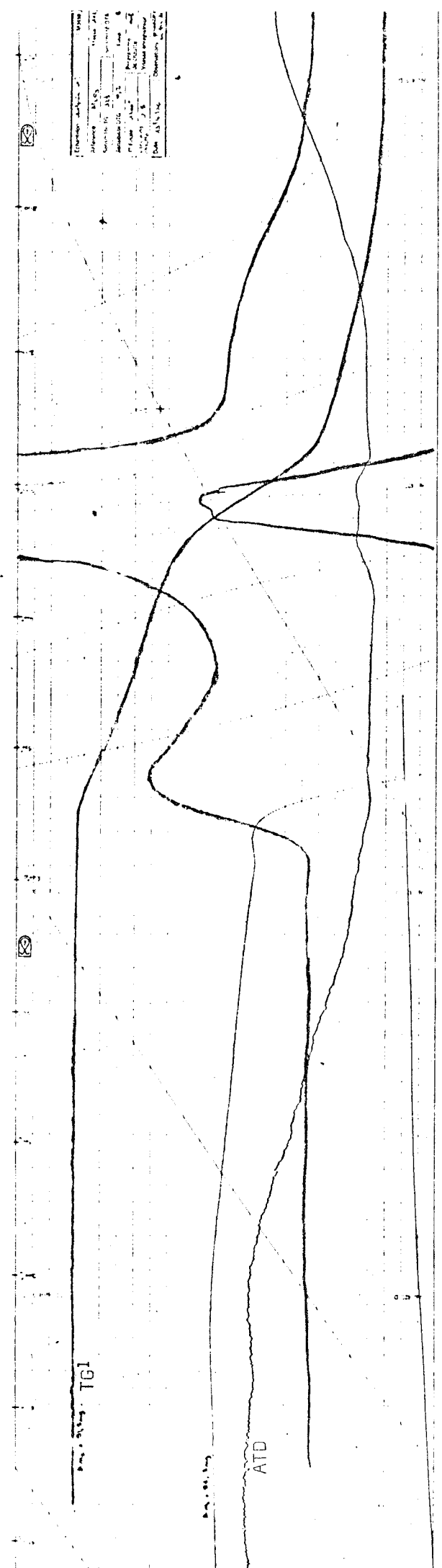


FIG I - 26



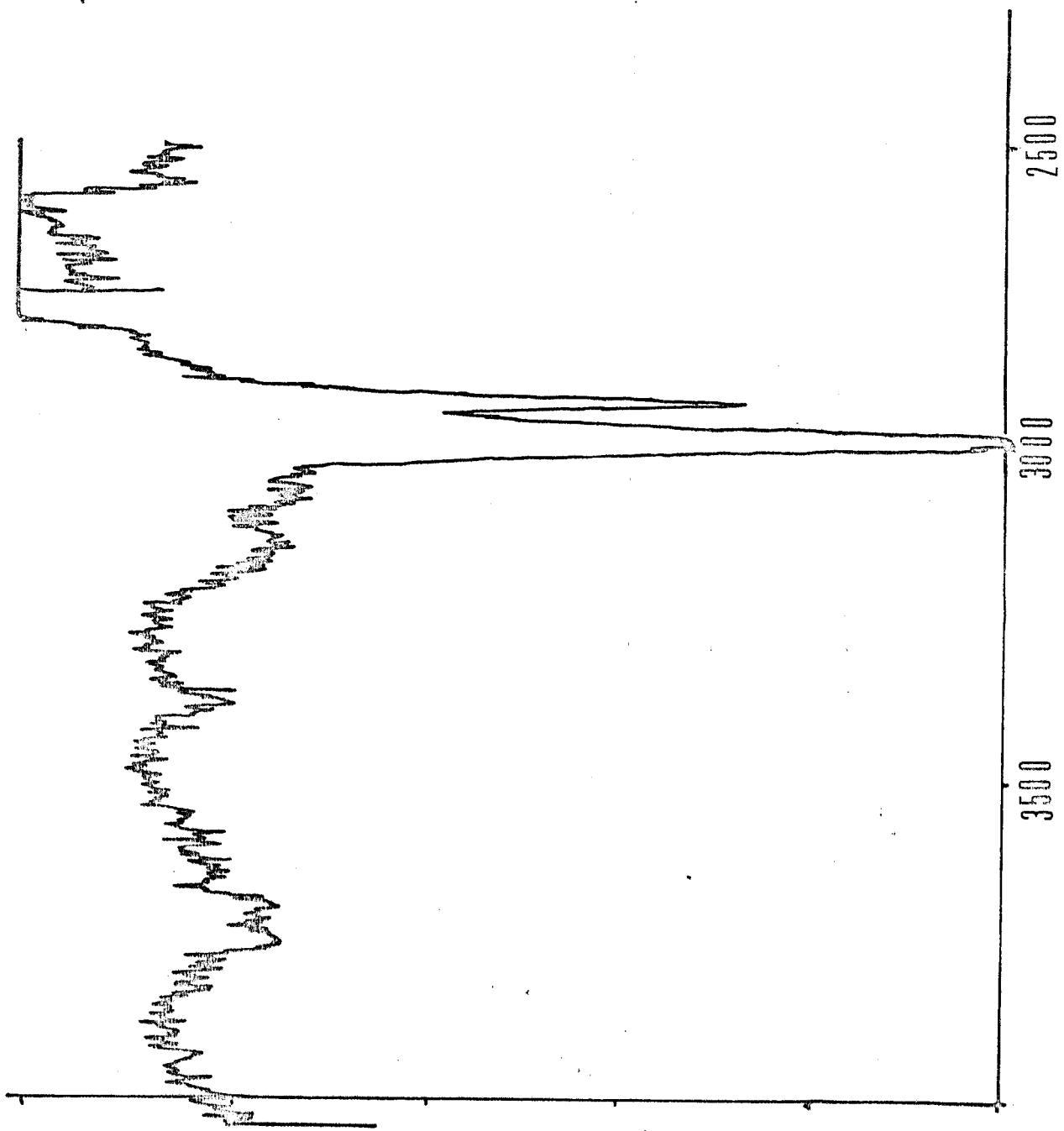
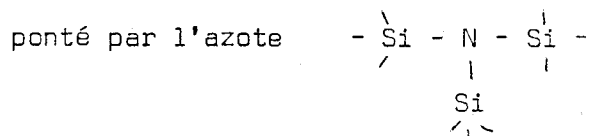


FIG I - 28





La même manipulation, faite à 400°C nous montre qu'en plus de l'hexaméthylcyclotrisilazane liquide, nous obtenons de l'octaméthylcyclotétrasilazane qui cristallise en aiguilles sur les parois froides du piège. Le spectre infra rouge de ce solide confirme notre observation.

3) Interprétation

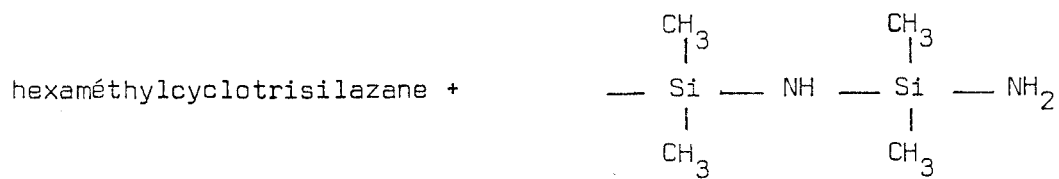
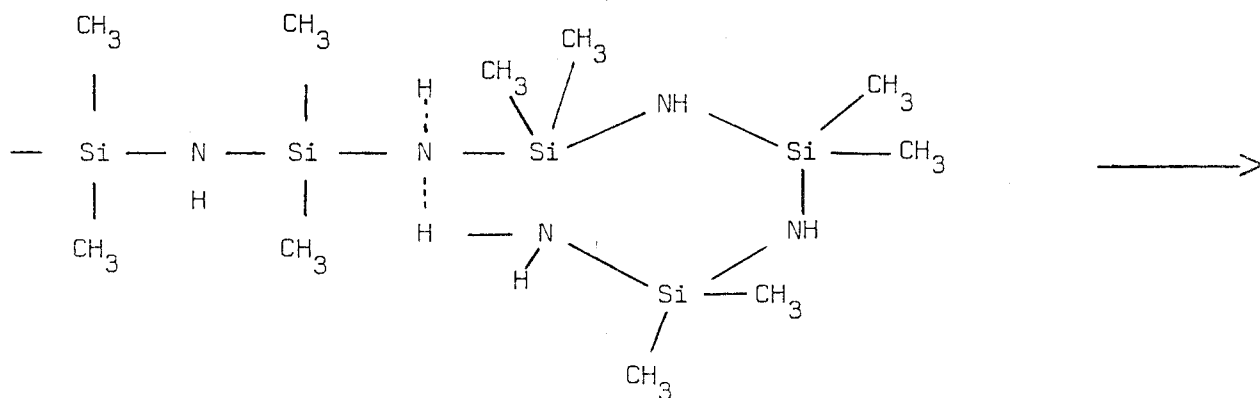
Les résultats précédents confirment que la réaction initiale est une réaction de dépolymérisation. Elle est unique pendant la première perte. Elle peut vraisemblablement s'expliquer par des réarrangements intramoléculaires.

Ce phénomène est absolument comparable à celui décrit par Allcock (142) sur les phosphazènes où il existe un équilibre chaîne \rightleftharpoons cycle.

En utilisant la méthode de Freeman et Carroll (143) nous avons déterminé l'énergie d'activation correspondant à la 1ère perte soit 36 Kcal par mole. Elle est environ la moitié de l'énergie nécessaire pour couper une liaison Si - N (80 K cal/mole) ou Si-C (76 Kcal mole). La dégradation est donc essentiellement gouvernée par des phénomènes stériques.

La valeur de 36 Kcal trouvée précédemment est à rapprocher de celle obtenue séparément par K.A. Andrianov et par T.H. Thomas et Collaborateurs soit 40 Kcal/mole pour la décomposition du polydiméthylsiloxane (144) (145) (146).

Il semble donc en première analyse que rien ne s'oppose à appliquer le mécanisme proposé par ces auteurs soit :



- B I B L I O G R A P H I E -

Les références bibliographiques sont suivies de leur position en Chemical Abstracts.

- 1 - U. WANNAGAT
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 225, 1964
C.A. 61. 12926C
- 2 - D.P. CRAIG et N.L. PADDOCK
J. Chem. Soc., 4118, 1962
C.A. 58. 2857 b
- 3 - C.L. FRYE
Ger. Offen 1960, 223 (Cl.C. 07d)
US. Appl. 17 décembre 1968
C.A. 73. 56229 f
- 4 - N.V. SIDGWICK
The electronic Theory of Valency p. 157
The University Press, Oxford, 1927
C.A. 22. 544
- 5 - J.W. TURLEY et F.P. BOER
J. Am. Chem. Soc., 91(5), 4129 1969
C.A. 71. 75246 j
- 6 - B.J. AYLETT
Organometal. Chem. Rev., 3(2), 151, 1968
C.A. 69. 3139n
- 7 - B.J. AYLETT et M.J. HAKIM
Chem. Ind., (38), 1626, 1965
C.A. 64, 1943 C
- 8 - K.A. ANDRIANOV et G. Ya RUMBA
Vysokomolekul. Soedin. , 4, 1060, 1962
C.A. 58. 12683 h
- 9 - G. REDL et E.G. ROCHOW
Angew. Chem. , 76, 650, 1964
Angew. Chem. Internat. Edit. , 3, 516, 1964
C.A. 61. 9522d
- 10 - S. D. BREWER et C.P. HABER
J. Am. Chem. Soc., 70, 3888, 1948
C.A. 43. 1315h
- 11 - K.A. ANDRIANOV et G. Ya RUMBA
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 290, 1963
C.A. 58. 13980 e

- 12 - W.A. BOYER
US 3 143 514 , 4 août 1964
C.A. 62. 1689 f
- 13 - C. KRUGER et E.G. ROCHOW
J. Polym. Sci., Part A, 2(7), 3179 , 1964
C.A. 61. 13435 h
- 14 - G. REDL et E.G. ROCHOW
Amer. Chem. Soc. Org. Coatings Plastics Chem., Preprints
25(2), 316, 1965
C.A. 66. 29212u
- 15 - R. FESSENDEN et J.S. FESSENDEN
Chem. Rev., 61, 361, 1961
C.A. 55. 20745 f
- 16 - W.A. PICCOLI, G.G. HABERLAND et R.L. MERKER
J. Am. Chem. Soc., 82, 1883, 1960
C.A. 54. 17382 a
- 17 - K.A. ANDRIANOV et G.V. KOTRELEV
J. Organometal. Chem., 7(2) 217, 1967
C.A. 66. 65567 x
- 18 - G.V. TSITSISHVILI, G.D. BAGRATISHVILI, K.A. ANDRIANOV,
L.M. KHANANASHVILI et M.L. KANTARIYA
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1197, 1962
CA . 58. 2026 g
- 19 - K.A. ANDRIANOV, V.P. BAZOV et G.V. KOTRELEV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 176(3), 579, 1967
C.A. 68. 59652 w
- 20 - A. L. SMITH
Spectrochim. Acta, 16, 87, 1960
C.A. 54. 13860e
- 21 - A.L. SMITH
Spectrochim. Acta, 19(6), 849, 1963
C.A. 59. 3439 g
- 22 - T. ALVIK et J. DALE
Acta. Chem. Scand., 25(6), 2142, 1971
C.A. 76. 8410 y
- 23 - I.F. KOVALEV, I.V. SHEVCHENKO, M.G. VORONKOV et
N.V. KOZLOVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 212 (1), 101, 1973
C.A. 80 60297 p
- 24 - H. KRIEGSMANN
Z. Anorg. Allg. Chem., 298, 223, 1959
C.A. 53. 7762 g
- 25 - S. DOBOS, G. FOGARASI et E. CASTELLUCCI
Spectrochim. Acta, 28A, 877, 1972
C.A. 76. 160271 m

- 26 - D.M. ADAMS et W.S. FERNANDO
J. Chem. Soc. Dalton, 410, 1973
C.A.78 . 77688 y
- 27 - H. KRIEGSMANN
Z. Anorg. Allg. Chem., 298, 232, 1959
C.A. 53. 7762 h
- 28 - B.D. LAVRUKHIN, K.A. ANDRIANOV et E.I. FEDIN
Org. Magn. Resonance, 7(6), 298, 1975
C.A. 83. 163523a
- 29 - G.S. SMITH et L.E. ALEXANDER
Acta Crystallogr. , 16, 1015, 1963
C.A. 59. 10843 c
- 30 - T.S. HERMANN et L.J. LENG
J. Appl. Polymer Sci., 12, 2725, 1968
C.A. 70. 62581 n
- 31 - E.W. ABEL et R.P. BUSH
J. Inorg. Nucl. Chem., 26(10), 1685, 1964
C.A. 61. 13341a
- 32 - M. IMBENOTTE, G. PALAVIT, P. LEGRAND, JP. HUVENNE, et
G. VERGOTEN
J. Raman Spectrosc. 6 (6), 273, 1977
C.A. 88. 104270 w
- 33 - K.A. ANDRIANOV, V.V. YASTREBOV, A.I. CHERNYSHEV,
V.M. KOPYLOV et Zh. S. SYRISOVA
Zh. Obshch. Khim., 45(4), 802, 1975
C.A. 83. 8647 a
- 34 - H. SCHMID BAUR
J. Am. Chem. Soc., 85(15), 2336, 1963
C.A. 61. 1409 f
- 35 - H.J. CAMPBELL-FERGUSON, E.A.V. EBSWORTH, A.G. MAC DIARMID
et T. YOSHIOKA
J. Phys. Chem., 71(3), 723, 1967
C.A. 66. 70733c
- 36 - E.A.V. EBSWORTH et J.J. TURNER
J. Phys. Chem., 67, 805, 1963
C.A. 58. 10892 b
- 37 - L.W. BREED et R.L. ELLIOTT
Inorg. Chem., 3(11) 1622, 1964
C.A. 61. 16087 g
- 38 - K. LIENHARD et E. G. ROCHOW
Z. Anorg. Allgem. Chem., 331 (5-6), 316, 1964
C.A. 62. 13170 d

- 39 - K.A. ANDRIANOV, E.I. FEDIN, G.V. KOTRELEV et IV. GORSKAYA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 163 (4), 877, 1965
C.A. 63. 13032 h
- 40 - D.E. WEBSTER et R. OKAWARA
J. Phys. Chem., 64, 701, 1960
C.A. 54. 22021 e
- 41 - M.P. BROWN et D.E. WEBSTER
J. Phys. Chem., 64, 698, 1960
C.A. 54. 22021 g
- 42 - T. KUBOTA et T. TAKAMURA
Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 70, 1960
C.A. 54. 22175 b
- 43 - H. KUSUMOTO, I.J. LAWRENSEN et H.S. GUTOWSKY
J. Chem. Phys., 32, 724, 1960
C.A. 54. 14958 f
- 44 - D. KUMMER et J.D. BALDESCHWIELER
J. Phys. Chem., 67, 98, 1963
C.A. 58. 4068 b
- 45 - M.L. KHIDEKEL, A.N. EGORCHKIN, V.A. PONOMA RENKO,
N.A. ZADOROZHNYI, G.A. RAZUVAEV et A.D. PETROV
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, (6), 1130, 1963
C.A. 59. 9485 g
- 46 - E.A.V EBSWORTH et S.G. FRANKISS
Trans. Faraday. Soc., 59 (487), 1518, 1963
C.A. 59. 12323 e
- 47 - H. SCHMIDBAUR
Ber. , 97(3), 830, 1964
C.A. 60. 14363 c
- 48 - H. SCHMIDBAUR
Z. Anorg. Allgem. Chem., 326, (5-6), 272, 1964
C.A. 60. 15318 a
- 49 - A.N. EGORCHKIN, M.L. KHIDEKEL, V.A. PONOMARENKO,
G. Ya. ZUEVA, S.S. SVIREZHEVA et G.A. RAZUVAEV
IZv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (10), 1865, 1963
C.A. 60. 4978 c
- 50 - H. SCHMIDBAUR, H. HUSSEK et F. SCHINDLER
Ber., 97(1), 255, 1964
C.A. 60. 6862
- 51 - C.H. VAN DYKE et A.G. Mac DIARMID
Inorg. Chem., 3(8), 1071, 1964
C.A. 61. 6553 a
- 52 - H.A. BRUNE
Ber., 97(10) 2829, 1964
id. 2848, 1964
C.A. 62. 147 d

- 53 - F. SCHINDLER, H. SCHMIDBAUR et G. JONAS
Chem. Ber., 98(10), 3345, 1965
C.A. 63. 18135 b
- 54 - M.M. MORGUNOVA, E.L. ZHUZHGOV, E.E. ZAEV, D.Ya. ZHINKIN
et N.N. BUBNOV
Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR, (6)
943, 1965
C.A. 64. 14278 g
- 55 - H.J. HICKTON, A. HOLT, J. HOMER et A.W. JARWIE
J. Chem. Soc., Org. (2), 149, 1966
C.A. 64. 8226e
- 56 - C.W.N. CUMPER, A. MELNIKOFF, E.F. MOONEY et A.I. VOGEL
J. Chem. Soc., Phys. Org. (9) 874, 1966
C.A. 65. 15197e
- 57 - J. HOMER, A.W. JARWIE, A. HOLT et H.J. HICKTON
J. Chem. Soc., B, (1) 67, 1967
C.A. 66. 60569 q
- 58 - E.A.V. EBSWORTH et G. M. SHELDRIK
Trans. Faraday Soc., 62(12) , 3282, 1966
C.A. 66. 42135 r
- 59 - E.A.V. EBSWORTH et S.G. FRANKISS
Trans. Faraday Soc. , 63(7), 1574, 1967
C.A. 67. 59276 f
- 60 - E.A.V EBSWORTH
Pure Appl. Chem. 13 (1-2) , 189, 1966
C.A. 67. 59250t
- 61 - G. ENGELHARDT
J. Organometal. Chem., 11(2) 243, 1968
C.A. 68. 55264 y
- 62 - E.A.V EBSWORTH, A.G. LEE et G.M. SHELDRIK
J. Chem. Soc. A, (9), 2294, 1968
C.A. 69. 82114b
- 63 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA et H.KRIEGSMANN
Spectrochim. Acta, Part A, 25(1), 85, 1969
C.A. 70. 96014b
- 64 - B.J. AYLETT
Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 11, 249, 1968
C.A. 70. 53432u
- 65 - J.F.R. JAGGARD et A. PIDCOCK
J. Organometal. Chem., 16(2), 324, 1969
C.A. 70. 114415q

- 66 - E.I. FEDIN, L.A. FEDOROV, N.S. NAMETKIN, T.Kh. ISLAMOV
et L.E. GUSEL'NIKOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 186(4), 843, 1969
C.A. 71. 60473g
- 67 - J.M. BELLAMA et A.G. Mac DIARMID
J. Organometal. Chem., 18(2), 275, 1969
C.A. 71 70683q
- 68 - V.A. PESTUNOVICH, M.G. VORONKOV, E. LUKEVICS
et L. LIBERTS
Teor. Eksp. Khim., 5(5) 657, 1969
C.A. 72. 49417s
- 69 - C. GLIDEWELL et D.W. H. RANKIN
J. Chem. Soc., A,(2), 279, 1970
C.A. 72. 55135q
- 70 - J. DYER et J. LEE
Spectrochim. Acta, Part A, 26(5), 1045, 1970
C.A. 73. 20234q
- 71 - J. SCHRAML, Z. PACL et V. CHVALOVSKY
Collect. Czech. Chem. Commun., 36(4), 1578, 1971
C.A. 75. 56371n
- 72 - E. HENGGE et F. HOEFLER
Z. Naturforsch. A. 26(4), 768, 1971
C.A. 75. 13126u
- 73 - K.A. ANDRIANOV, V.F. ANDRONOV, V.A. DROZDOV,
D.Ya. ZHINKIN, A.P. KRESHKOV et M.M. MORGUNOVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 202(3), 58, 1972
C.A. 76. 147048 z
- 74 - R.A. BOGATKIN, O.V. SVERDLOVA et V.A. GINDIN
Zh. Obshch. Khim., 41(10), 2220, 1971
C.A. 76. 98582h
- 75 - K.A. ANDRIANOV, B.G. ZAVIN, A.A. ZHDANOV, A.M. EVDOKIMOV,
T.V. BIRYUKOVA et B.D. LAVRUKHIN
Vysokomol. Soedin., Ser. B, 14(5), 327, 1972
C.A. 77. 89194b
- 76 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (7), 255, 1973
CA. 78. 158511n
- 77 - S. CHAN, S. DISTEFANO, F. FONG, H. GOLDWHITE, P. GYSEGEM
et E. MAZZOLA
Inorg. Chem., 12(1), 51, 1973
C.A. 78. 22145p
- 78 - D.E. WILLIAMS, G.M. RONK et D.E. SPIELVOGEL
J. Organometal. Chem., 69(1), 69, 1974
C.A. 81. 2979x

- 79 - NGUYEN DUC CHUY, V. CHVALOVSKY, J. SCHRAML, M. MAGI et E. LIPPMAA
Collect. Czech. Chem. Commun., 40(3), 875, 1975
C.A. 83. 177578 j
- 80 - J. SCHRAML, NGUYEN DUC CHUY, V. CHVALOVSKY, M. MAGI et E. LIPPMAA
Org. Magn. Resonance, 7(8), 379, 1975
C.A. 84. 16366u
- 81 - E.V. VAN DEN BERGHE et G.P. VAN DER KELEN
J. Organometal. Chem. 122(3), 329, 1976
C.A. 86. 120221v
- 82 - V.I. PROSHUTINSKII, I.I. LAPKIN et I.S. ROGOZHNIKOVA
V. sb. , Radiospektroskopiya, (9), 120, 1975
C.A. 86. 42706r
- 83 - F. HOEFLER, R. JANNACH et W. RAML
Z. Anorg. Allg. Chem., 428(1), 75, 1977
C.A. 86. 114742z
- 84 - V.P. MILESHKEVICH, V.O. REIKHSFEL'D, A.I. SUPRUNENKO
V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN et M.G. VORONKOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 231(5) , 1134, 1976
C.A. 86. 120589w
- 85 - I.E. SARATOV, V.O. REIKHSFEL'D et V.A. IVANOV
Zh. Obshch. Khim. 47(8), 1776, 1977
C.A. 87. 167034x
- 86 - K.A. ANDRIANOV, A.I. CHERNYSHEV, D.Ya. ZHINKIN,
V.V. YASTREBOV, V.M. KOPYLOV, M.I. SHKOL'NIK et
Zh. S. SYRTSOVA
Zh. Obshch. Khim., 47(9), 2060, 1977
C.A. 88. 5750 w
- 87 - B.K. HUNTER et L.W. REEVES
Can. J. Chem., 46(8), 1399, 1968
C.A. 68. 118382 h
- 88 - J. SCHRAML, NGUYEN DUC CHUY, V. CHVALOVSKY, M. MAGI
et E. LIPPMAA
J. Organometal. Chem., 51, C5, 1973
C.A. 78. 166726 b
- 89 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
J. Magn. Resonance, 17(2), 174, 1975
C.A. 83. 27068d
- 90 - R.K. M HARRIS et B. LEMARIE
J. Magn. Resonance, 23(2), 371, 1976
C.A. 86. 15896 w
- 91 - P.E. RAKITA et L.S. WORSHAM
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 13(10), 547, 1977
C.A. 88. 36790 p

- 92 - G.R. HOLZMAN, P.C. LAUTERBUR, J.H. ANDERSON et W. KOTH
J. Chem. Phys., 25, 172, 1956
C.A. 50. 13605 h
- 93 - G.C. LEVY
J. Am. Chem. Soc., 94(13), 4793, 1972
C.A. 77. 68253e
- 94 - H. C. MARSMANN
Chem. Ztg, 96(5), 288, 1972
C.A. 77. 81821 h
- 95 - M.G. GIBBY, A. PINES et J.S. WAUGH
J. Am. Chem. Soc., 94(17), 6231, 1972
C.A. 77. 107414e
- 96 - R.L. SCHOLL, G.E. MACIEL et W.K. MUSKER
J. Am. Chem. Soc., 94(18), 6376, 1972
C.A. 77. 120494a
- 97 - H.G. HORN et H.C. MARSMANN
Makromol. Chem., 162, 255, 1972
C.A. 78. 44412a
- 98 - G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI, P.C. JULIANO et T.C. MITCHELL
J. Magn. Resonance, 8(4), 399, 1972
C.A. 78. 50239r
- 99 - J. SCHRAML, J. POLA, V. CHVALOVSKY, M. MAGI et E. LIPPMAA
J. Organometal. Chem., 49(1), C19, 1973
C.A. 78. 117355w
- 100 - H.C. MARSMANN
Chem. Ztg., 97(3), 128, 1973
C.A. 78. 166213g
- 101 - G. ENGELHARDT, M. MAEGI et E. LIPPMAA
J. Organometal. Chem., 54, 115, 1973
C.A. 79. 104461y
- 102 - G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI, G.E. MACIEL, J.J. NATTERSTAD,
E.B. WHIPPLE et M. RUTA
J. Magn. Resonance, 11(3), 352, 1973
C.A. 79. 131086 m
- 103 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MAGI et E. LIPPMAA
Z. Chem., 13(10), 392, 1973
C.A. 80. 94787 p
- 104 - G. ENGELHARDT et H. JANCKE
Z. Chem., 14(5), 206, 1974
C.A. 81. 77083 j
- 105 - E. LIPPMAA, M. MAGI, G. ENGELHARDT, H. JANCKE,
V. CHVALOVSKY et J. SCHRAML
Collect. Czech. Chem. Commun., 39(4), 1041, 1974
C.A. 81. 24575q

- 106 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (14), 559, 1974
C.A. 82. 31642h
- 107 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
Appl. Spectrosc. Rev., 10(1), 117, 1975
C.A. 83. 164586 k
- 108 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
Org. Magn. Resonance, 7(9), 460, 1975
C.A. 84. 16401 b
- 109 - R.W. LAROCHELLE, J.D. CARGIOLI et E.A. WILLIAMS
Macromolecules, 9(1), 85, 1976
C.A. 84. 106254 k
- 110 - J. SCHRAML, J. POLA, H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. CERNY
et V. CHVALOVSKY
Collect. Czech. Chem. Commun., 41(2), 360, 1976
C.A. 85. 122753y
- 111 - J. SCHRAML, P. KOEHLER, K. LICHT et G. ENGELHARDT
J. Organometal. Chem., 121(1), C1, 1976
C.A. 86. 88578d
- 112 - R.K. HARRIS, B.J. KIMBER, M.D. WOOD et A. HOLT
J. Organometal. Chem., 116(3), 291, 1976
C.A. 86. 71079u
- 113 - J. SCHRAML et J.M. BELLAMA
Determination Org. Struct. Phys. Methods, 6, 203, 1976
Academic Press, New York
C.A. 87. 21689 t
- 114 - J. SCHRAML
Stavivo, 55(2), 54, 1977
C.A. 87. 77752a
- 115 - V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN, M.G. VORONKOV, G. ENGELHARDT,
H. JANCKE, V.P. MILESHKEVICH et Yu. A. YUZHELEVSKII
Zh. Strukt. Khim., 18(3), 578, 1977
C.A. 87. 151232 z
- 116 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M. MAGI et E. LIPPMAN
Z. Chem. 13, (11), 435, 1973
C.A. 80. 69910r
- 117 - B. HEINZ, H.C. MARSMANN et U. NIEMANN
Z. Naturforsch., 32 B(2), 163, 1977
C.A. 86. 170216t
- 118 - V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN, A.E. PESTUNOVICH et
M.G. VORONKOV
IZv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (6), 1454, 1977
C.A.87 . 93110v

- 119 - P.C. LAUTERBUR
Determination org. Struct. Phys. Methods, 2, 1961
Academic Press, New York
C.A. 56. 6806 b
- 120 - G. ENGELHARDT, H. JANCKE, M. MAGI, T. PEHK et E. LIPPMAA
J. Organometal. Chem., 28(3), 293, 1971
C.A. 74. 148845c
- 121 - G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA, H. JANCKE, E. LIPPMAA et M. MAGI
Org. Magn. Resonance, 5(12), 561, 1973
C.A. 80. 132253w
- 122 - E.V. VAN DEN BERGHE et G.P. VAN DER KELEN
J. Organometal. Chem., 59, 175, 1973
C.A. 79 145553 y
- 123 - C.R. ERNST, L. SPIALTER, G.R. BUELL et D.L. WILHITE
J. Organometal. Chem., 59, C 13, 1973
C.A. 79. 145489g
- 124 - R. RADEGLIA et G. ENGELHARDT
J. Organometal. Chem., 67(2), C45, 1974
C.A. 81. 90696f
- 125 - E.W. RANDALL, J.J. ELLNER, et J.J. ZUCKERMANN
J. Am. Chem. Soc., 88(3), 622, 1966
C.A. 64. 15210e
- 126 - E.W. RANDALL et J.J. ZUCKERMANN
J. Am. Chem. Soc., 90(12), 3167, 1968
C.A. 69. 23537u
- 127 - J.M. LEHN et B. MUNSCH
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 994, 1970
C.A. 73. 123704x
- 128 - E. LIPPMAA, M. MAGI et T. PEHK
Texas A & M University NMR Newsletter, 193, 1974
- 129 - E. SCHEMPP et M. CHAO
J. Phys. Chem., 80(2), 193, 1976
C.A. 84. 67514y
- 130 - E.A. WILLIAMS, J.D. CARGIOLI et R.W. LAROCHELLE
J. Organometal. Chem., 108(2), 153, 1976
C.A. 84. 149978s
- 131 - R. WOLFF et R. RADEGLIA
Z. Phys. Chem., 258(1), 145, 1977
C.A. 86. 170656 m
- 132 - M.L. FILLEUX-BLANCHARD et NGUYEN DINH AN
Org. Magn. Resonance, à paraître.
- 133 - J.P. WARREN et J.D. ROBERTS
J. Phys. Chem., 78(24), 2507, 1974
C.A. 82. 24074 w

- 134 - H. NOTH, W. TINHOF et B. WRACKMEYER
Chem. Ber., 107(2), 518, 1974
C.A. 80, 107481m
- 135 - FF. ROELANDT, D.F. VAN DE VONDEL et E.V. VAN DEN BERGHE
J. Organometal. Chem., 94(3), 377, 1975
C.A. 83, 146943 v
- 136 - R. WOLFF et R. RADEGLIA
Org. Magn. Resonance, 9(2), 64, 1977
C.A. 87, 101728v
- 137 - G.J. MARTIN, M.L. MARTIN et S. ODIOT
Org. Magn. Resonance, 7(1), 2, 1975
C.A. 83, 27037t
- 138 - N.F. RAMSEY
Phys. Rev., 78, 339 et 699, 1950
C.A. 44, 8221 h
- 139 - R.T. SANDERSON
Chemical Periodicity, Reinhold Corp, New York,
1960, p. 43
C.A. 54 11686 g
- 140 - M.L. MARTIN et G.J. MARTIN
Manuel de résonance Magnétique Nucléaire
Azoulay Ed. 1971
- 141 - M. RAJZMANN et J.C. SIMON
Org. Magn. Resonance, 7(7), 334, 1975
C.A. 83, 163225e
- 142 - H.R. ALLCOCK
Phosphorus- Nitrogen compounds, Academic Press
New York 1972
C.A. 77, 152814 w
- 143 - E.S. FREEMAN et B. CARROLL
J. Phys. Chem., 62, 394, 1958
C.A. 52, 13388b
- 144 - K.A. ANDRIANOV et E.Z. ASNOVICH
Vysokomol. Soedin., 2, 136, 1960
C.A. 54, 19005f
- 145 - K.A. ANDRIANOV, V.S. PAPKOV, GL. SLONIMSKII
A.A. ZHDANOV et S.E. YAKUSHINA
Vysokomol. Soedin., A, 11(9), 2030, 1969
C.A. 72, 22109f
- 146 - TH. THOMAS et T.C. KENDRICK
J. Polym. Sci, A-2, 7(3), 537, 1969
C.A. 71, 30706t.

CHAPITRE II

EXTENSION ET APPLICATION

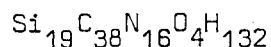
SYNTHESE ET ETUDE DU SILOXAZANE

LINEAIRE NOUVEAU $\text{Si}_{19} \text{C}_{38} \text{N}_{16} \text{O}_4 \text{H}_{132}$

- C H A P I T R E I I -

EXTENSION ET APPLICATION

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DU SILOXAZANE LINEAIRE NOUVEAU :



Si les méthodes d'obtention de silicones et de silazanes sont désormais bien connues, les données bibliographiques concernant la préparation de siloxazanes sont plus dispersées et concernent essentiellement des dérivés cycliques (1) (2).

Pour les siloxazanes, cinq types de préparation sont retenus. Le premier procède par action de l'ammoniac, d'une amine, ou de l'hexaméthylidisilazane sur les α, ω dihalogenopolysiloxanes, éventuellement en présence de diméthyl-dichlorosilane (3 à 22, 23). avec cyclisation possible des diaminosiloxanes formés (23).

Le deuxième consiste en l'action de l'ammoniac en solution aqueuse sur les dihalogénodialkylsilanes (24, 25).

Le troisième est une polymérisation anionique par ouverture de cyclosiloxazanes (26 à 30).

Le quatrième consiste à soumettre un α, ω dichloropolydiméthylsilazane à une hydrolyse ménagée (31 à 33) ou à l'action de l'oxyde de zinc (34).

Enfin le cinquième est une polycondensation d'organocyclosilazanes avec des organosilanols (35), ou des siloxanes (36,37).

Pour aboutir au résultat recherché nous avons envisagé deux autres méthodes inédites : la première faisait appel à une coammonolyse par l'ammoniac liquide de diméthylchlorosilane et de α - ω dichloropolydiméthylsiloxanes $\text{Cl} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \left[\text{O} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2 \right]_n - \text{Cl}$ de n différents et en proportions relatives différentes, la seconde consistant en une action simultanée sur le diméthylchlorosilane de l'eau et de l'ammoniac à $- 60^\circ\text{C}$, dans le solvant ammoniac.

Nous avons choisi cette deuxième voie.

I - SYNTHÈSE DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE

La réaction est réalisée dans l'appareillage décrit en annexe 1. Elle nécessite l'obtention préalable d'ammoniac parfaitement anhydre. Pour ce faire l'ammoniac est précondensé sur du sodium en présence de Fe^{3+} qui catalyse la transformation du sodium en son amidure.

L'ammoniac ainsi deshydraté est condensé (500 cm^3) dans un deuxième réacteur. On y introduit alors à l'aide d'une seringue traversant un septum 5 cm^3 d'eau. L'adjonction lente de 50 cm^3 de diméthylchlorosilane provoque la précipitation de NH_4Cl .

Le mode opératoire devient alors identique à celui décrit précédemment au chapitre I. En particulier après retour à température ambiante le résidu est repris par du benzène anhydre et NH_4Cl séparé par filtration. Après élimination par distillation du benzène et de l'hexaméthylcyclotrisilazane du filtrat nous séparons les autres composés à l'aide de la chromatographie par perméation de gel (Annexe 2).

On peut déceler sur le chromatogramme l'octaméthylcyclotétrasilazane caractérisé par son volume d'éluion (pour un volume de gel déterminé) et un composé huileux que l'on isole après évaporation du solvant sous pression réduite pour éviter tout pontage.

Les résultats analytiques obtenus par des méthodes analogues à celles utilisées au chapitre I, pour ce dernier composé sont les suivants :

Element	Si	C	N	H
Teneur en g	36,47	32,87	13,70	8,90
pour 100 g de produit brut	36,46	32,78	13,80	8,60
calculé pour 100 g de produit $\text{Si}_{19}\text{C}_{38}\text{N}_{16}\text{H}_{132}\text{O}_4$	37,80	32,34	15,80	9,40

La masse moléculaire déterminée par osmomètre à tension de vapeur KNAUER (Annexe 3) est de 1430 ± 80 g.

Nous retenons pour notre composé la formule globale la plus probable : $\text{Si}_{19}\text{C}_{38}\text{N}_{16}\text{H}_{132}\text{O}_4$, qui correspond à une masse moléculaire de 1411 g.

II - CONSIDERATIONS STRUCTURALES

Dans le solvant ammoniac, Thiebault (38) a établi que l'eau est un acide faible sur une échelle d'acidité au sens de Bronsted. Sa forme acide est donc prédominante $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ($\text{pKa} = 18,9$) et nous pouvons raisonner avec les concepts de Lewis où l'eau, grâce aux doublets libres de l'oxygène se révèle être un agent nucléophile (figure II-1)

L'eau est en concentration cent fois plus faible que l'ammoniac dans leur binaire et la première étape de réaction est vraisemblablement la formation de silazanes par l'intermédiaire de diamines siliciées $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2$ (chapitre I). Ceci est d'autant plus probable que dans l'échelle des nombres donneurs ND (liés au pouvoir nucléophile) de Gutman (39), l'ammoniac solvant possède un ND de 59,0, bien plus élevé que celui de l'eau (33).

Quand la totalité du dérivé dihalogéné $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ a réagi, l'eau pré-

NOMBRES DONNEURS

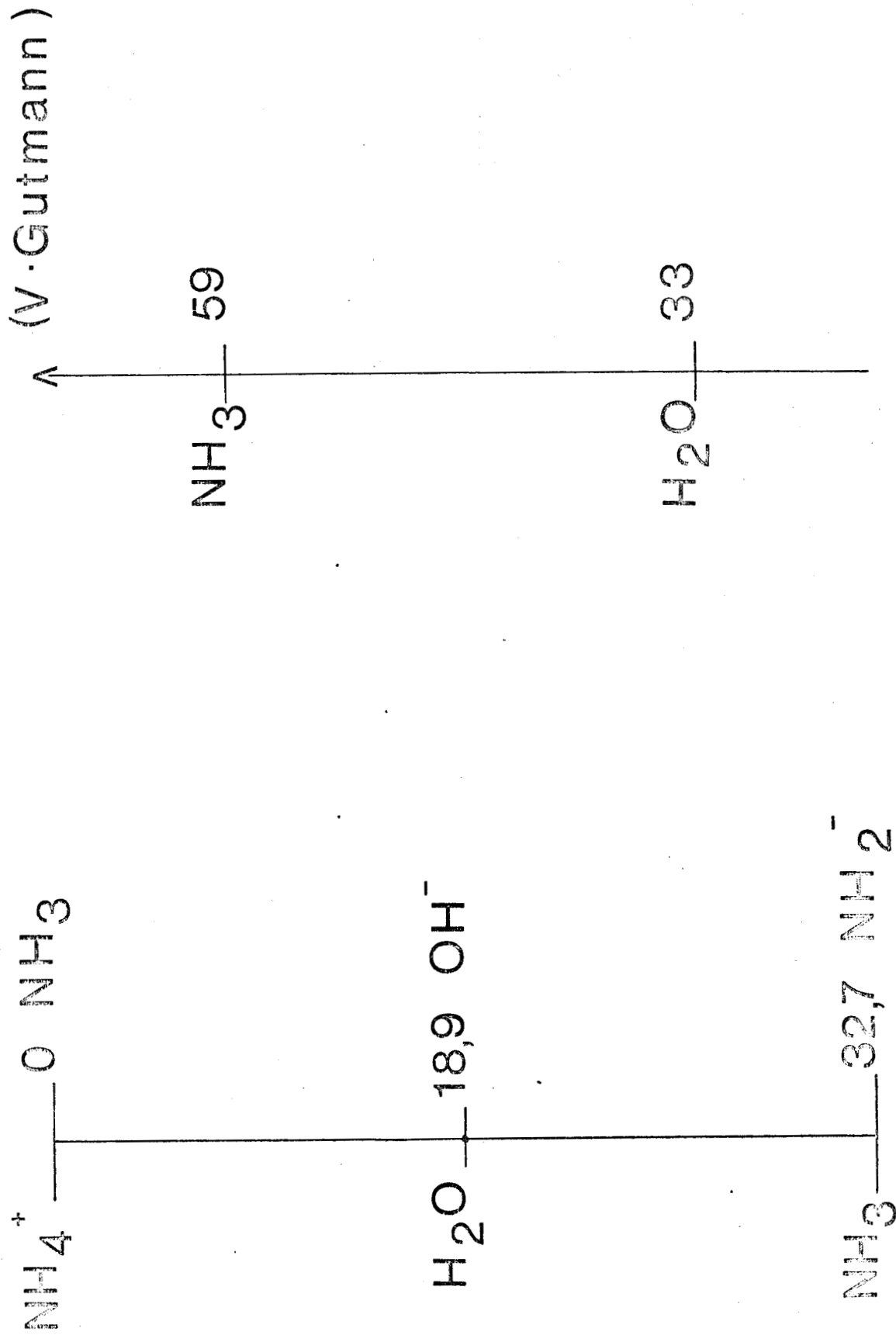
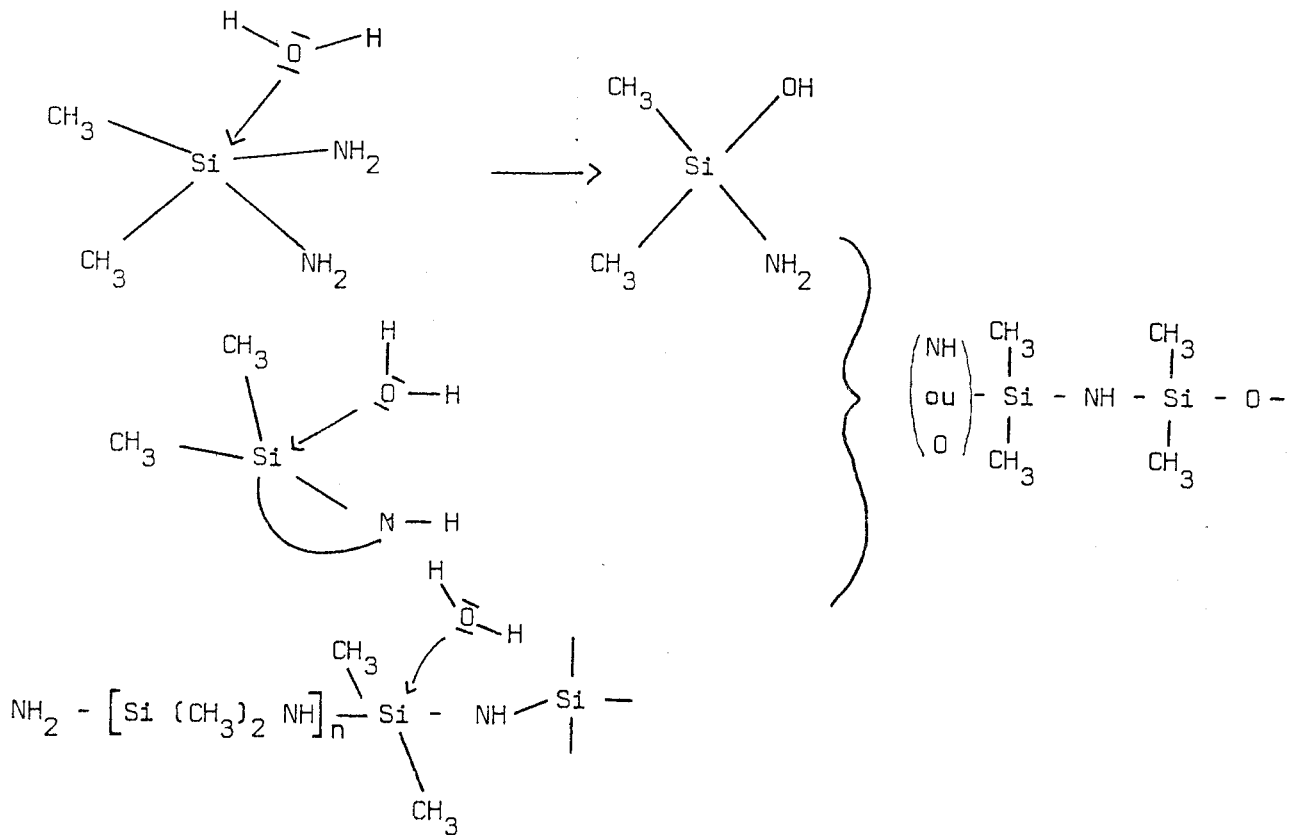


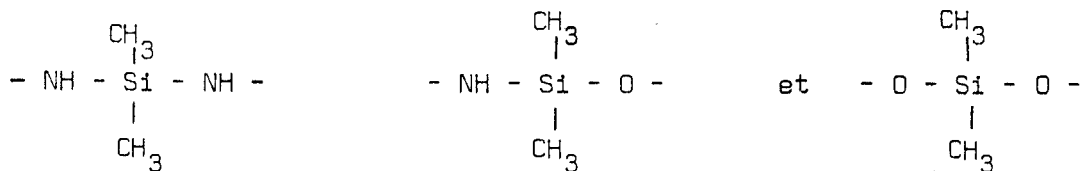
FIG II - 1

sente peut attaquer les silazanes et surtout les intermédiaires diamines pour créer des enchaînements de type siloxazanique

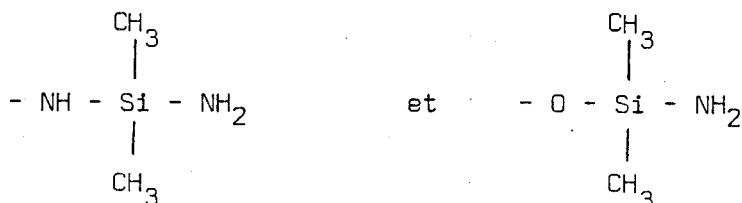


Il semble a priori logique d'admettre l'hypothèse que chaque atome de silicium reste lié à deux atomes de carbone. S'il ne se produit aucun réarrangement au chauffage on doit s'attendre à un polymère linéaire; de plus le nombre important d'atomes de silicium suggère un composé non cyclique.

Trois enchaînements linéaires principaux sont à retenir :

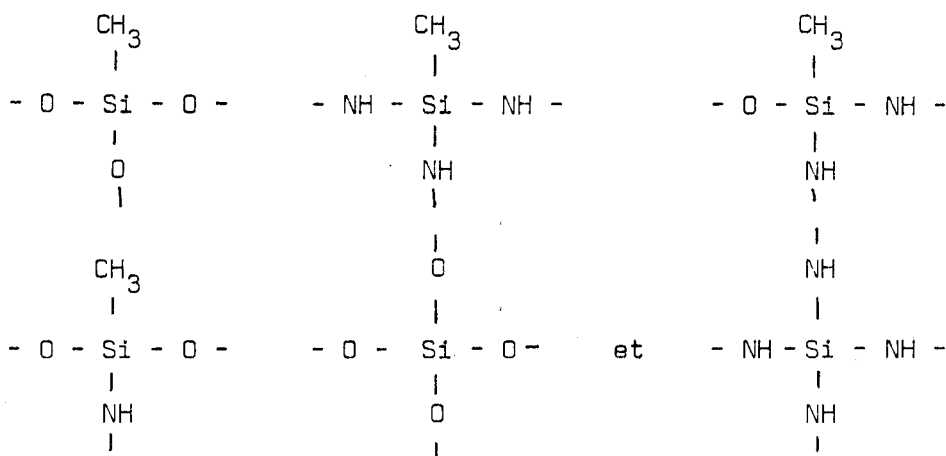


ainsi que deux terminaisons de chaîne



On peut en effet rejeter les terminaisons de type silanol $\text{>Si} - \text{OH}$ très instables, d'autant plus que l'on travaille avec un excès d'ammoniac liquide. D'autre part la spectroscopie de vibration et la résonance magnétique nucléaire nous permettent de procéder aux déductions suivantes :

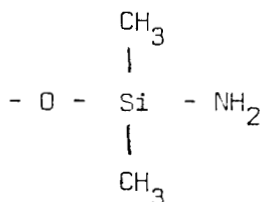
- Il est établi (40) que le groupement $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ donne un doublet caractéristique en IR à 870 et 805 cm^{-1} . Nous l'avons observé. L'exploitation des gammes de déplacements chimiques liés à un motif déterminé (tableaux I F, II-G) montre que les environnements



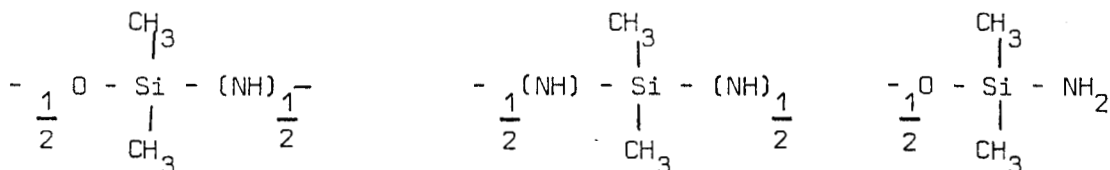
sont incompatibles (tableau des environnements) avec les spectres observés et confirment bien l'hypothèse du motif $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$

D'autre part l'observation de la vibration de valence ν_{NH} à 3380 cm^{-1} et le fait que les pics RMN obtenus ne soient pas compatibles avec les pla-

les pics -10,2 , -12 et - 13 ppm/TMS aux terminaisons :



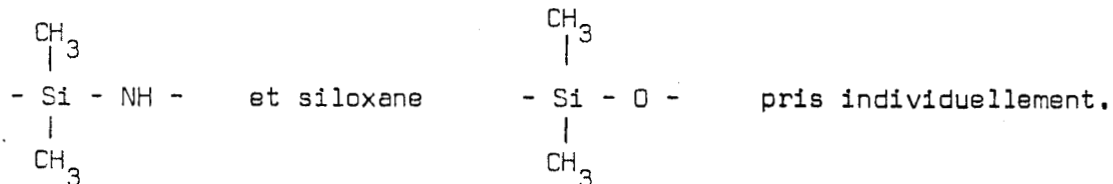
Si nous appelons D", D, N respectivement les motifs :



le composé siloxazanique préparé peut se formuler $\text{N}_2\text{D}''\text{D}_6\text{D}_{11}$

III - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

Quelques auteurs, en particulier J.G. Murray et R.K. Griffith (8) ainsi que C. Krüger et E.G. Rochow (16) ont abordé l'étude spectroscopique des siloxazanes cycliques. Il ne considèrent que les motifs silazane



Le dédoublement observé de la vibration de valence asymétrique $\nu_{\text{as}} \text{SiOSi}$ est interprété différemment par ces auteurs. Les premiers l'attribuent à une interruption du couplage des chaînes siloxaniques par des segments silazaniques; les seconds l'expliquent par des valeurs différentes d'angles Si-O-Si selon les positions relatives des motifs siloxaniques et silazaniques.


En fait cela constitue deux approches voisines du même phénomène. Il nous faut signaler d'autre part que Lazarev et Tenisheva (45) attribuent la présence de faibles épaulements de part et d'autre des vibrations de valence asymétriques $\nu_{as} \text{SiOSi}$ à l'interaction de ces vibrations avec celles de pivotement et de déformation.

Les différences spectroscopiques que l'on peut déceler entre un siloxane et un mélange de siloxane et silazane sont faibles puisque les données cinématiques des groupements isoélectroniques O et NH sont très voisines. En effet au point de vue des masses : O = 15,9997 tandis que NH = 15,0147 ; les longueurs de liaison sont elles aussi voisines :

Si - O : 1,63 Å^o
Si - N : 1,75 ± 0,05 Å^o


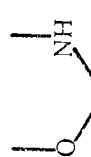
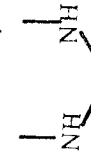

De plus l'angle au silicium est pratiquement inchangé vis à vis de l'hybridation tétraédrique (46).

Les données spectroscopiques très abondantes en ce qui concerne les méthyl-siloxanes, un peu moins pour les -silazanes, sont très dispersées dans le cas des -siloxanes (8, 16, 45 à 104).

Dans les tableaux II-A et II-B nous avons rassemblé arbitrairement les attributions de quelques auteurs pour des cycles siloxaniques comparées à celles relatives à des cyclosiloxanes et cyclosilazanes, en allant des siloxanes vers les silazanes par substitution progressive. (chaque sommet ) représente Si(CH₃)₂).

Les variations de fréquences correspondant aux liaisons Si O et Si N sont particulièrement étudiées. Il est nécessaire de considérer l'environnement du silicium afin d'attribuer les bandes observées.

Pour le composé A - tableau II-C - on trouve deux types de liaisons Si-O ($\text{O} - \overset{|}{\text{Si}} - \text{O}$ et $\text{O} - \overset{|}{\text{Si}} - \overset{|}{\text{N}}$), contrairement à B pour lequel les deux liaisons Si - O sont équivalentes. Un dédoublement (1023 - 983 cm⁻¹) de la raie

				
	IR (47) R	IR (48) R	IR (49) R	IR (50) R
ν_{NH}				IR (51) R
ν_{asCH}	2965 2969		2965 2963	3399 3405
ν_{sCH}	2900 2909		2905 2903	3402 3405
δ_{dCH_3}	1405 1411	1410 1410	1445 1408	2958 2955
δ_{sCH_3}	1252 1261	1270 1270	1257 1258	2895 2897
δ_{NH} dans le plan			1252	1436 1404
ν_{asSiO}	1012 1021		1019 1022	1404 1410
ν_{asSiN}				1249 1254
ν_{sCH_3}	874 872	870 870	877 876	1159 1170
$\nu_{\text{asSiC}} + \nu_{\text{sCH}_3}$	810	814 814	870 814	928 932
ν_{asSiC}	799		790	928 928
ν_{sSiC}	723		723	863 858
$\nu_{\text{sSiC}} + \nu_{\text{dCH}_3}$	687 689	691 683	691 691	812 814
ν_{sSiN}				788 789
ν_{sSiO}	607 608	604 610	610 536	775 774
				712 715
				677 680
				677 682
				636 636
				620 617
				640 613
				550 550
				891 865 810
				1147 1023 983 904

TABIEAU II - A



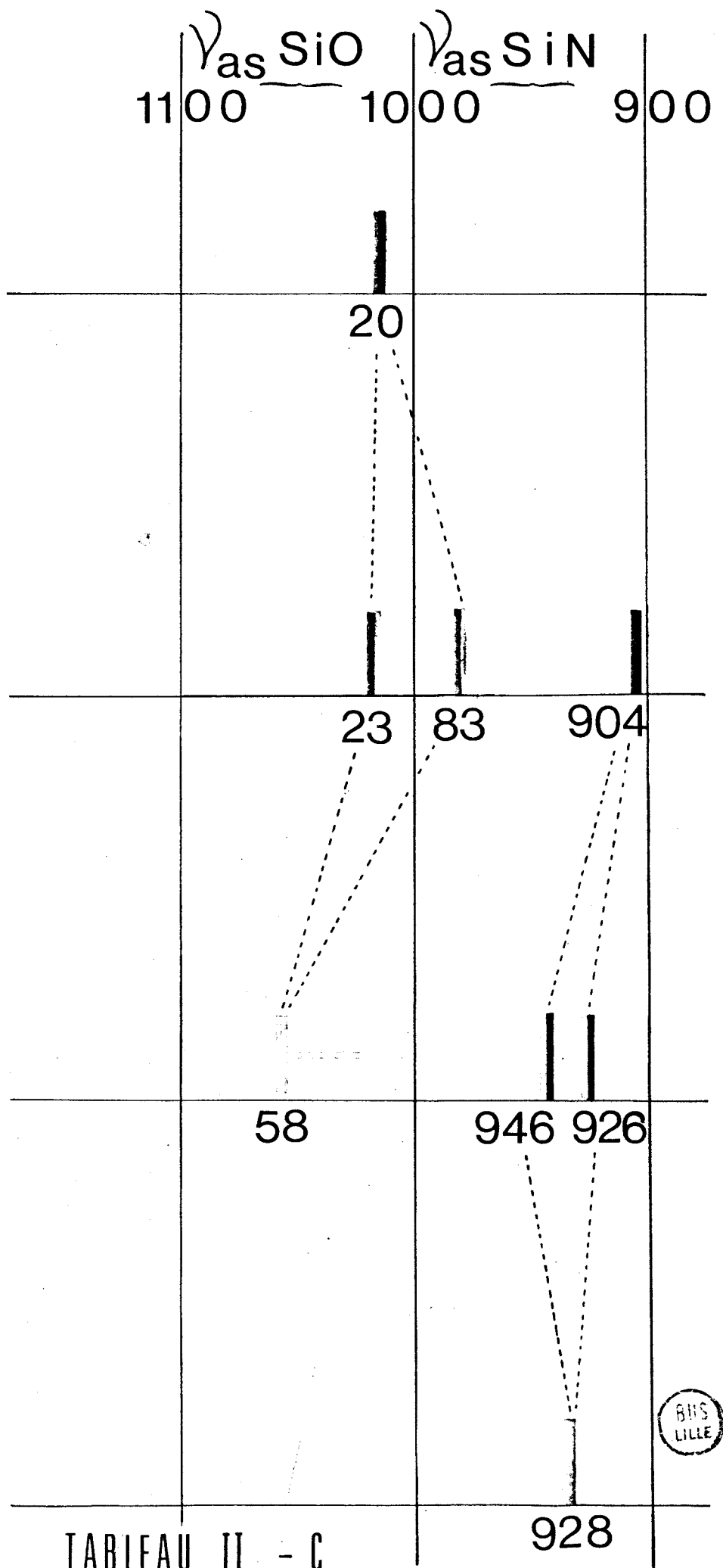
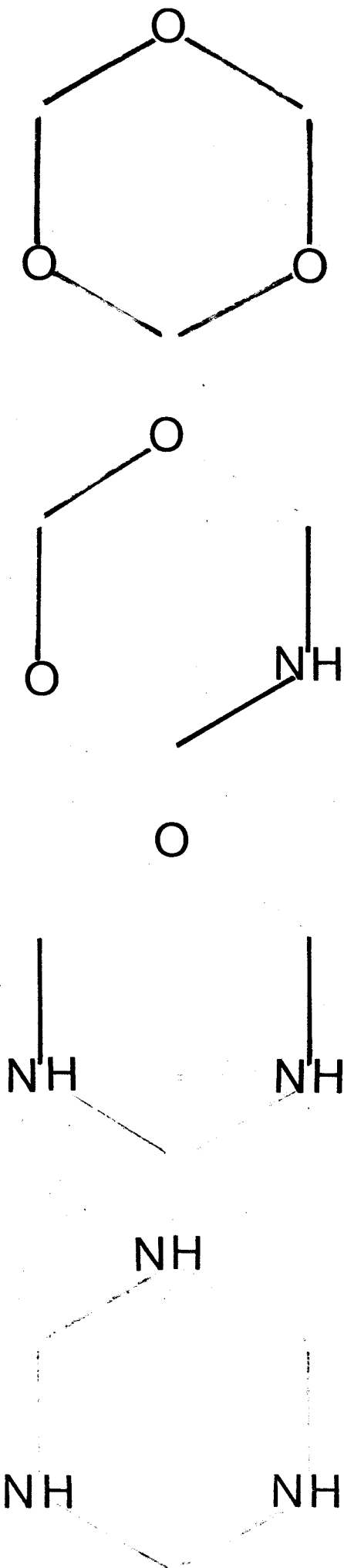


TABLEAU II - C

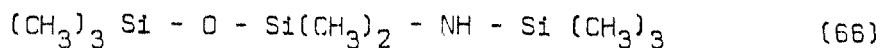
attribuée comme étant $\nu_{as} \text{ Si O}$ est observé dans le spectre IR de A, alors qu'une seule raie (1058 cm^{-1}) correspond à cette vibration pour le composé B.

En ce qui concerne les liaisons Si - N la situation se trouve inversée, et de fait la $\nu_{as} \text{ Si N}$ est dédoublée pour B ($946 - 926 \text{ cm}^{-1}$) alors qu'elle est simple pour A (904 cm^{-1}).

On peut faire les mêmes observations avec les cycles à 4 atomes de silicium où les $\nu_{as} \text{ Si O}$ sont dédoublées dans les cas C et E alors que les $\nu_{as} \text{ Si N}$ le sont dans les cas E et F comme cela ressort du tableau II-D.

Résultats et discussion

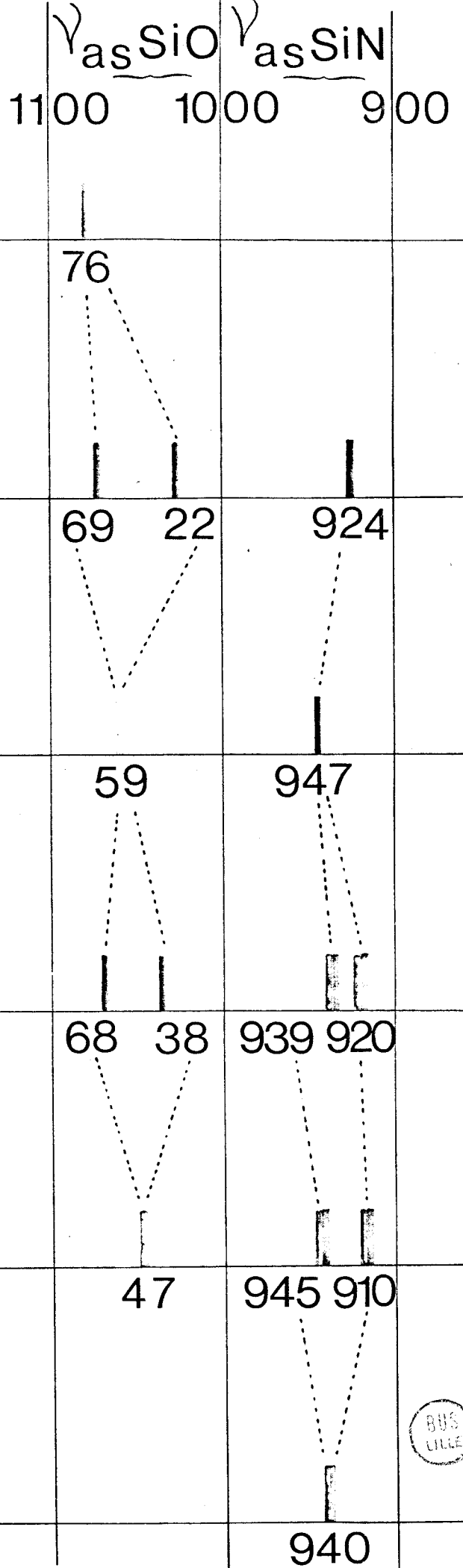
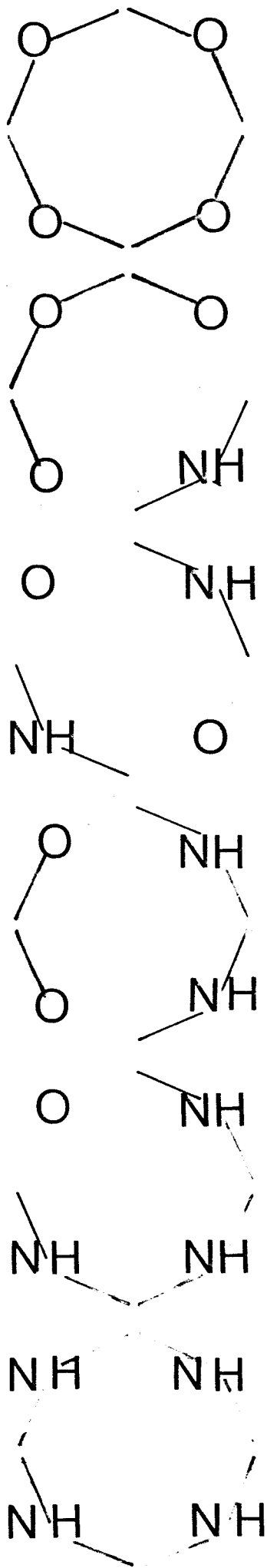
Dans le cas de composés linéaires, n'est connue à ce jour que l'étude spectroscopique du composé



Le tableau II-E rassemble les données relatives aux composés linéaires à 2 et 3 atomes de silicium, par substitution progressive des siloxanes vers les silazanes.

Pour l'étude du polydiméthylsiloxazane, nous ne pouvons pas établir de modèle précis et proposons une attribution à l'aide du concept de fréquence de groupe. Ce concept s'est révélé de grande valeur dans l'analyse spectrale des matériaux organosiliciés (68) (69). Le fait que les raies de groupements liés au silicium soient réparties en gammes de fréquences mieux individualisées que celles de produits carbonés tient en particulier au fait que les plus grandes taille et masse du silicium par rapport au carbone, à l'azote ou à l'oxygène provoquent une individualisation plus marquée des groupes dans la molécule.

Pour l'interprétation des spectres le mode de raisonnement est analogue à celui décrit pour les silazanes ; il nous faut cependant adopter un nouveau motif

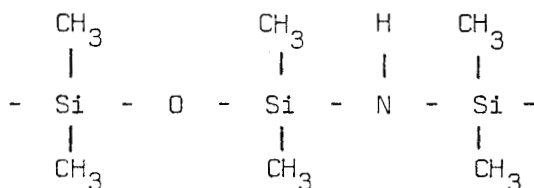


TABLFAU II - D

BUS
LILLE

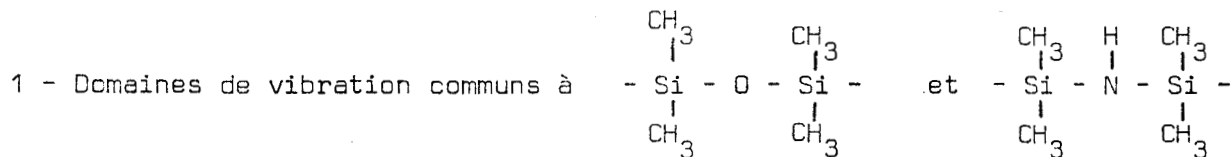
	M ₂ '		M ₂ ' D ₂ '	M ₂ ' D ₂ ' M	M ₂ ' D ₂ ' M	M ₂ ' D ₂ ' M	M ₂
	IR (60) R	R (61) IR (62) IR (63) R	IR (65) R	IR (66)	IR (66)	IR (67) R	IR (63)
ν _{as} C-H	2959 2961 2964	2957	2959 2960	2930	2930	2960	2954
ν _s C-H	2899 2900 2907	2898	2899 2900	2880	2870	2903	2895
δ _d CH ₃	1410 1410 1410 1416 1417	1437 1411	1443 1412 1410	1430 1410	1440 1400	1443 1405 1408	1438 1413
δ _s CH ₃	1252 1258 1258 1260 1249	1401	1401	1255	1250	1254 1254	1401 1250
δ _{NH} dans le plan	1055	1057 1048 1051	1075 1045	1185	1180	1181	1179
ν _{as} SiN	892 886		881 882	937	929	919	932
ν _{as} SiO	843 840 838	843 845	842 840	878	873	887	882
ν _{as} Si(CH ₃) ₂ et Si(CH ₃) ₃	823	825 823	820	839	838	836	843
ν _{as} SiC ₂			805	805	802	828	825
ν _s SiN hors du plan	736 752 750 755 755,5		792 792	790	752	770	774
ν _s SiO	688 688 686 689 688	688	690 692	683	682	684 683	688
	660 658	620	657 657			667	620
	620	620 621	632 629			618	620
	522 519 520 522 525 522	522 525 522	569 509				578



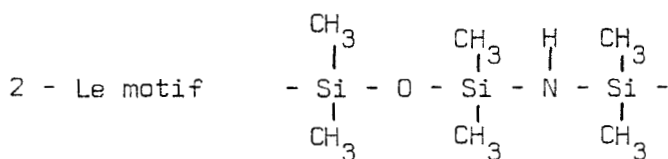


qui tient compte de l'environnement siloxazanique.

Afin d'éviter une répétition de l'étude spectroscopique des silazanes nous allons structurer notre discussion de la manière suivante :

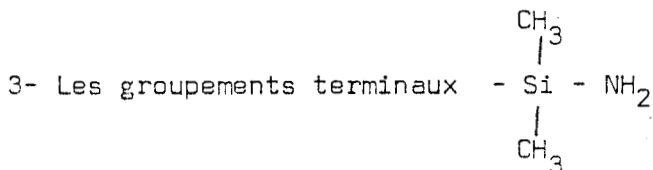


soit ceux relatifs aux liaisons Si - C et C - H;



Pour ce motif il faut nous attendre à

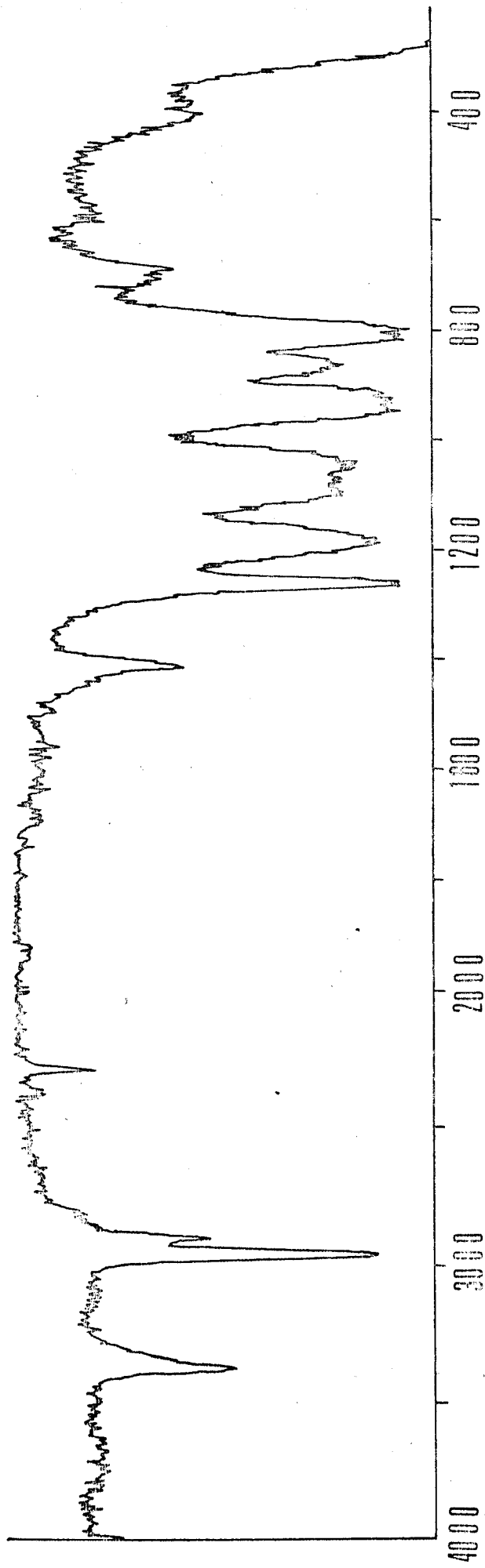
ν_{as} et ν_{s} Si O Si , ν_{as} et ν_{s} Si N Si et ν_{NH}



L'attribution des vibrations observées est réalisée par analogie avec celles proposées pour les siloxanes, silazanes linéaires et cycliques. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II-F et les figures II-2 et II-3.

1 - VIBRATIONS COMMUNES

Nous retrouvons les groupements méthyle caractérisés par les vibra-

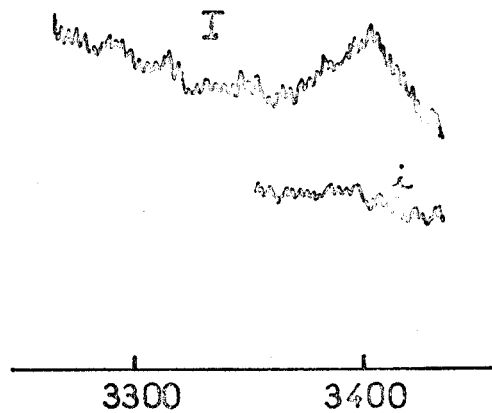
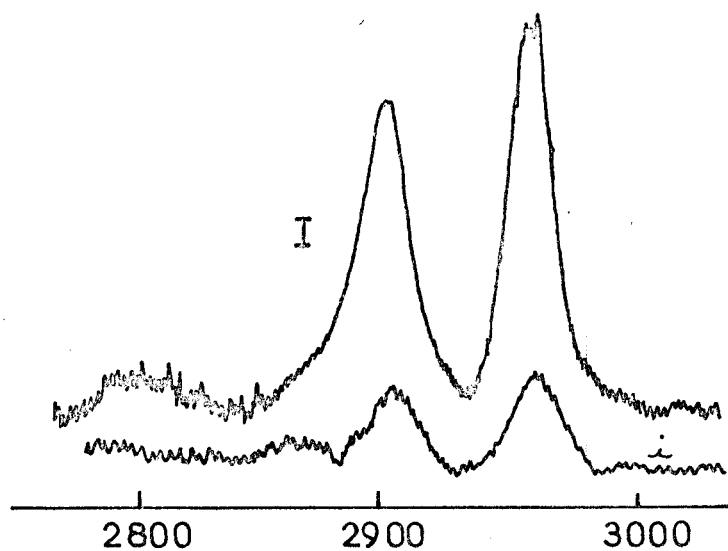
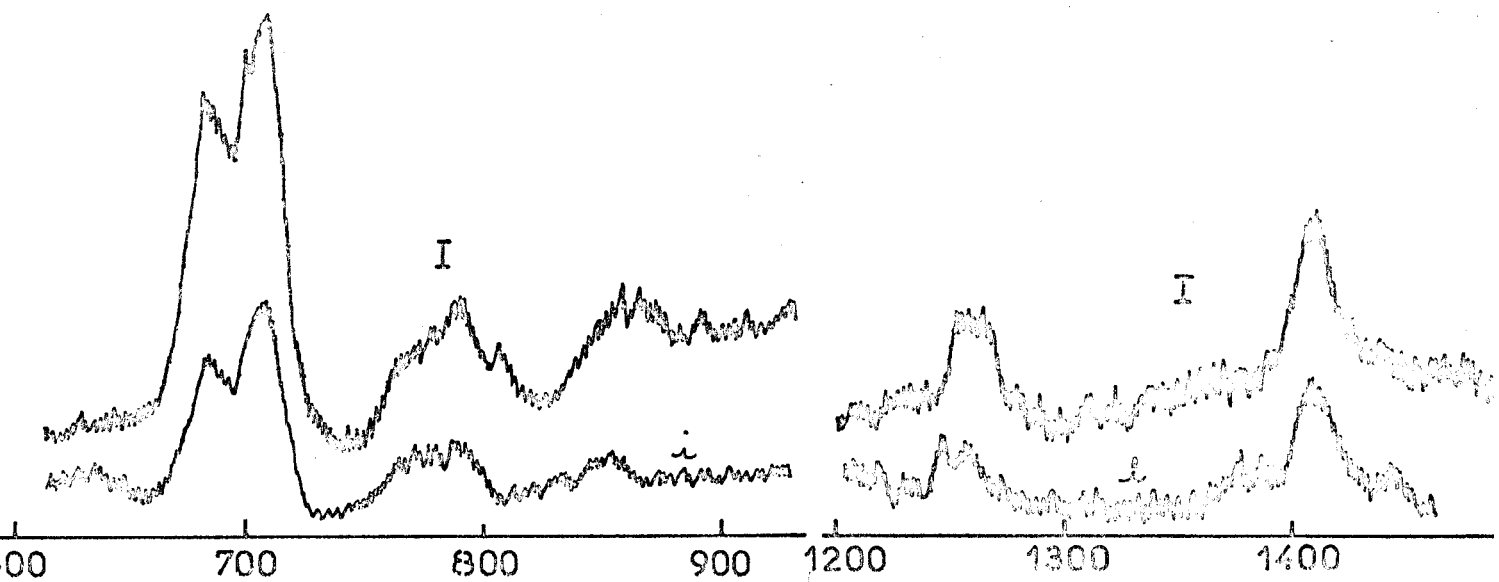
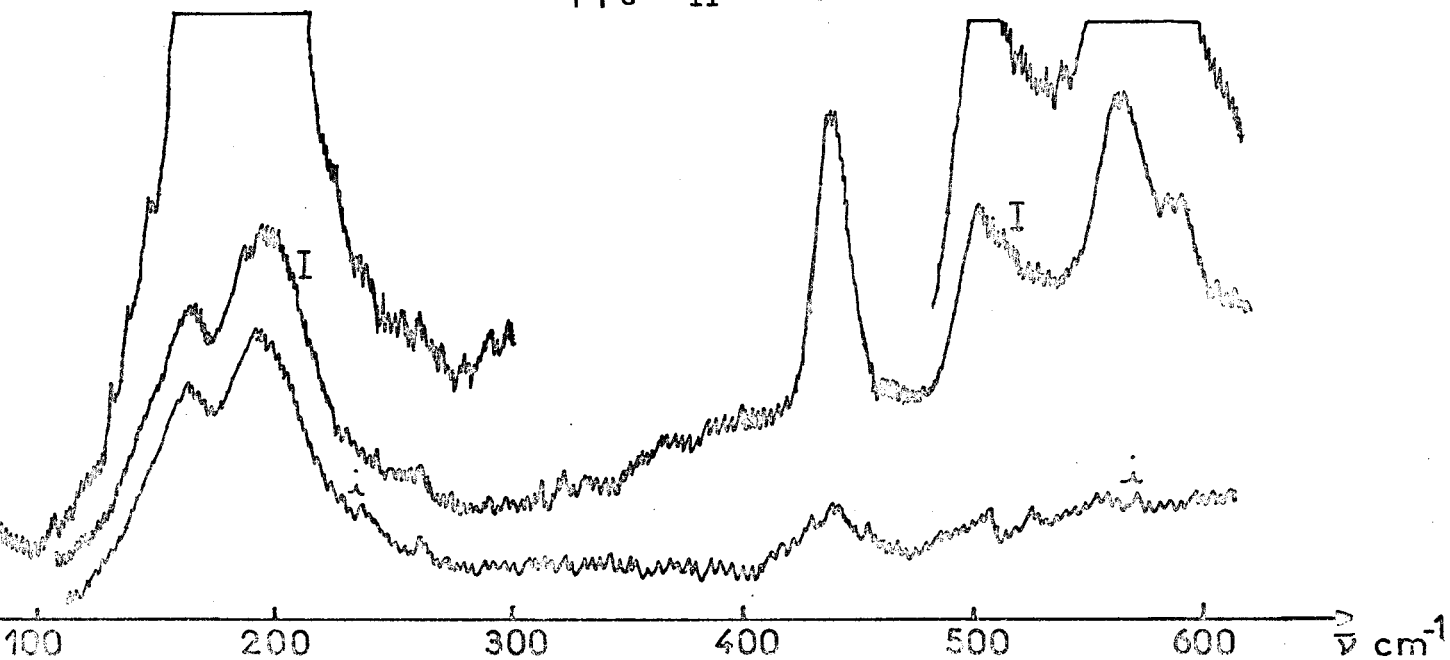


Spectre IR Polydiméthylsiloxane

FIG II - 2



FIG II - 3



BUS
LILLE

Spectre Raman Polydiméthylsiloxazane

RAMAN	INFRAROUGE		RAMAN	INFRAROUGE
3385 w (P)	3380 w	ν_s N-H	790w(dP)	790 ν_d SiC ₂
2965 s (dP)	2960 s	ν_d CH	705s (P)	
2905 vs (P)	2900 w	ν_s CH	682m(dP)	690w ν_s SiC ₂
810 vw(?)			583m(P)	585vw ν_s SiN
1412 w (dP)	1410w	δ_d CH ₃	557vs(P)	ν_s Si-O
1405 w (P)			498 s (P)	
1263 w (P)	1265 s	δ_s CH ₃	431m(P)	δ SiNSi
1259 w (dP)	1255		195vs(dP)	δ SiC ₂
	1090 s	ν_{as} SiO	185 s (P)	
	1050 s		167s(P)	déformation de squelette
965 vw(?)	940 s	ν_{as} Si-N	161 s (dP)	
869 w (P)	870 s	ρ_s CH ₃		
808 vw (P)	805 s			

NOMBRES D'ONDE OBSERVES

DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE

TABLEAU II - F



tions de valence asymétriques de la liaison C - H (2960 cm^{-1} (IR) 2965 cm^{-1} (Raman)) et symétriques (2900 cm^{-1} (IR) et 2905 cm^{-1} (Raman)).

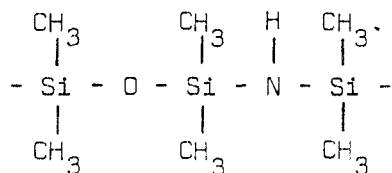
De même apparaissent les vibrations de déformation dégénérées (1410 cm^{-1} (IR), 1412 cm^{-1} (Raman)) et symétriques (1260 cm^{-1} (IR et Raman)). L'éclatement de cette dernière bande en deux composantes faiblement espacées laisse soupçonner la présence de plusieurs groupements CH_3 sur le silicium (40).

L'existence d'un doublet $870 - 805 \text{ cm}^{-1}$ (IR), $808-869 \text{ cm}^{-1}$ (Raman), auquel sont attribuées les vibrations de rotation symétriques des CH_3 confirme l'existence de deux de ces vibreurs par atome de silicium.

Le groupement Si C_2 se manifeste par sa vibration de valence dégénérée à 790 cm^{-1} (IR et Raman) en épaulement du $\rho_s \text{CH}_3$, et symétrique à 690 cm^{-1} (IR) et 682 cm^{-1} (Raman). Nous retrouvons sa vibration de déformation à $185 - 195 \text{ cm}^{-1}$ (Raman).

2) LE MOTIF SILOXAZANIQUE

Les ponts siloxanique et silazanique n'étant plus symétriques par suite de leur enchaînement, nous étudierons le "pseudo-pont" siloxazanique



Pour la partie siloxanique on s'attend à deux vibrations de valence ν_{as} et ν_{s} . La première présente deux fortes composantes à 1050 et 1090 cm^{-1} (IR) ce dédoublement est sans doute analogue à celui observé pour les cyclosiloxanes.

La vibration de valence symétrique apparaît elle aussi sous forme d'un

doublet à $498 - 557 \text{ cm}^{-1}$ (Raman); sa correspondance en Infra-rouge n'est pas observée.

La vibration de valence asymétrique de la partie silazanique donne une bande large et intense à 940 cm^{-1} (IR) et une très faible à 965 cm^{-1} en spectroscopie Raman.

L'attribution de la vibration symétrique est plus délicate en infra-rouge car elle ne donne lieu qu'à une faible absorption, nous pouvons néanmoins la déceler à 585 cm^{-1} . Nous relevons bien par contre sa correspondante en Raman à 583 cm^{-1} . De plus le pont Si - N - Si se manifeste par sa vibration de déformation à 431 cm^{-1} (Raman).

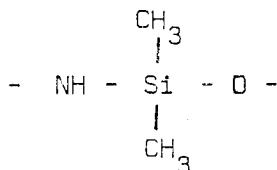
La vibration de valence de la liaison N - H se révèle par une faible absorption à 3380 cm^{-1} (IR) et 3385 cm^{-1} (Raman)



Elles sont confirmées par un net élargissement de la vNH et on peut attribuer à la très faible absorption à 1680 cm^{-1} la vibration $\delta_{\text{as}} \text{NH}_2$.

IV - ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE MULTINUCLEAIRE

A partir des données bibliographiques existantes nous avons, comme au chapitre I, établi le tableau II-G récapitulatif des gammes de déplacement chimique ^1H , ^{13}C , et ^{29}Si de différents environnements de type siloxanique (105 à 148) ainsi que des motifs "charnière" de jonction dans les siloxazanes à savoir



environnement Noyau	CH_3 $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ O	CH_3 - O-Si-O- CH ₃	CH_3 - O-Si-O- O	CH_3 - O-Si-O- O	CH_3 -NH-Si-O- CH ₃	CH_3 - O-Si-OH CH ₃
$^1\text{H}/\text{TMS}$ ppm	0,05 à 0,1	0 à 0,14	-0,03 à 0			5,45 (OH)
$^{13}\text{C}/\text{TMS}$ ppm	+1,2 à +2,43	+0,3 à +0,7	+ 2,1			
$^{29}\text{Si}/\text{TMS}$ ppm	+6,1 à +9,3	-22,1 à -22,9 -9,2 à -23 [cycles]	-6,50 à -6,62	-105,2 à -106,5	-15,2 à -16,7	

TABLEAU II - C



Malheureusement, une seule donnée bibliographique concerne les déplacements chimiques ^{29}Si d'un siloxazane (41).

L'ensemble des résultats expérimentaux est groupé dans le tableau II-H (les spectres des noyaux ^{29}Si et ^{13}C sont complexes et les valeurs indiquées correspondent aux plages d'absorption observées).

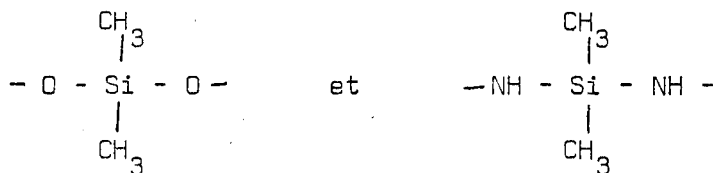
Nous associons d'abord en couples de valeurs les déplacements chimiques ^{13}C et ^{29}Si en fonction de leurs intensités respectives

intensité %	54,5 - 57,5			27,5		14,5 - 18		
$\delta^{13}\text{C}$ ppm/TMS	3,6	3,8	4	1	1,2	2,3	2,5	
$\delta^{29}\text{Si}$ ppm/TMS	-7	-8		-21,4	-22	-10,2	-12	-13

L'attribution des enchaînements linéaires diméthylés est ensuite réalisée par complémentarité des spectres ^{13}C et ^{29}Si et en tenant compte de la formulation $\text{N}_2\text{D}_6''\text{D}_{11}$ tableau II-I .

Ainsi le motif D qui donnerait un signal d'intensité théorique 57,88% correspond bien aux déplacements chimiques ^{13}C et ^{29}Si observés et situés dans les plages correspondantes établies au chapitre 1.

En ce qui concerne l'environnement siloxazanique D'' l'intensité théorique de 31,58% , le fait que les $\delta^{13}\text{C}$ relatifs au massif d'intensité 28% soit intermédiaires entre ceux observés pour



et surtout que les $\delta^{29}\text{Si}$ soient plus faibles (cf paragraphe 2) que pour

NOYAU

^1H	δ ppm/TMS	0,11	0,19	0,25
	Intensité %	8,07	29,03	62,9

^{13}C	δ ppm/TMS	1	1,2	23	25	36	38	4
	Intensité %		27,5		14,5			57,5

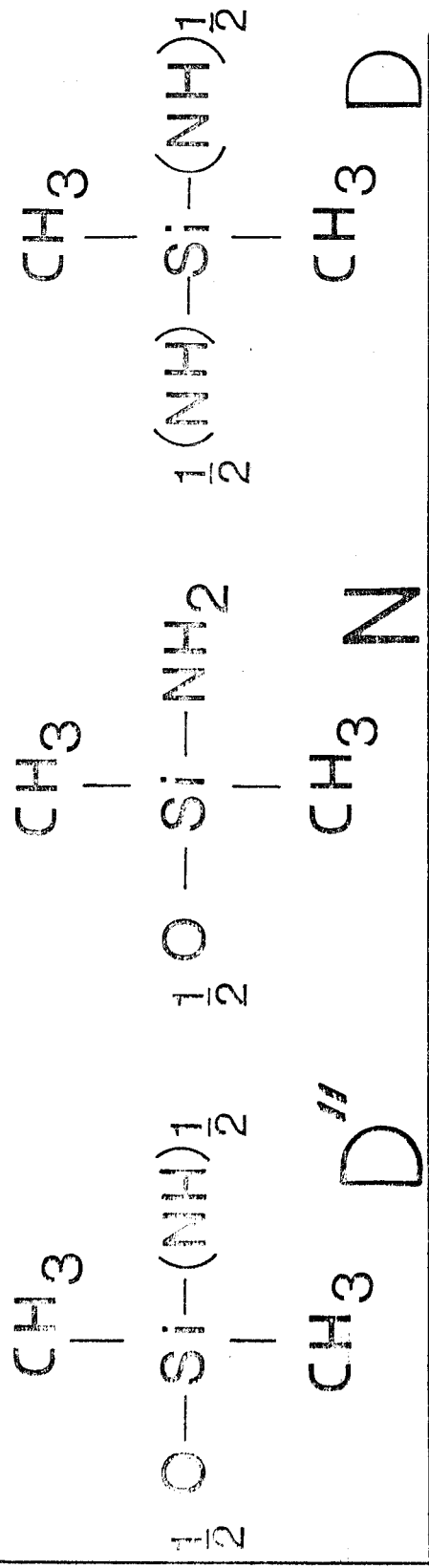
^{15}N	δ ppm/ NO_3^-	- 335,1
-----------------	-------------------------------	---------

^{29}Si	δ ppm/TMS	-7	-8	-102	-12	-13	-21,4	-22
	Intensité		54,5		18		27,5	
	% théorique		57,88		10,53		31,69	

DEPLACEMENTS CHIMIQUES DU POLYDIMETHYLSILOXAZANE

TABLEAU II - H





δ 13 C
ppm/TMS

1,1 à 1,7 2,4 à 3,2 3,8 à 4,5

δ 29 Si
ppm/TMS

-22 -11 à -12 -7 à -8



les terminaisons $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ permettent son identification.

Par élimination les terminaisons $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{O} - \text{Si} - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ sont mises en évidence par les pics $\delta^{13}\text{C} = 2,3$ et $2,5$ ppm/TMS et $\delta^{29}\text{Si} : -10,2 -12$ et -13 ppm.

Il faut remarquer que la répartition rigoureuse des intensités n'est pas respectée.

Ainsi que l'a fait remarquer Harris (139) la comparaison des intensités constitue fréquemment un problème dans le cas du ^{29}Si ; les mesures sont réalisées en présence d'un sel paramagnétique destiné à éliminer l'effet Overhauser négatif (amélioration du rapport signal/bruit). Mais les temps de relaxation des divers motifs peuvent rester différents même après l'adjonction de sel .
Les mesures des T_1 de ^{29}Si dans les polydiméthylsiloxanes indiquent des valeurs diverses en fonction de la position dans la chaîne (148).

Le report des points représentatifs des déplacements chimiques ^{13}C et ^{29}Si sur le diagramme de corrélation entre ces deux données, établi au chapitre premier, apporte d'ailleurs une vérification de l'interprétation spectrale avancée. Nous retrouvons en effet les trois zones D" , N et D sur la droite B2 spécifique de l'environnement SiC_2 . figure II-4.

La synthèse des résultats actuellement disponibles concernant les déplacements chimiques des noyaux constitutifs des silazanes et siloxanes, permet de dégager une "systématique" rendant possible la détermination de structures similaires. Ce type de raisonnement fait proposer une formulation du polydiméthylsiloxazane préalablement synthétisé.

Ces résultats démontrent la puissance d'investigation structurale de la résonance magnétique multinucléaire dans la chimie des organosiliciés.

$\delta_{29\text{Si}}$
ppm

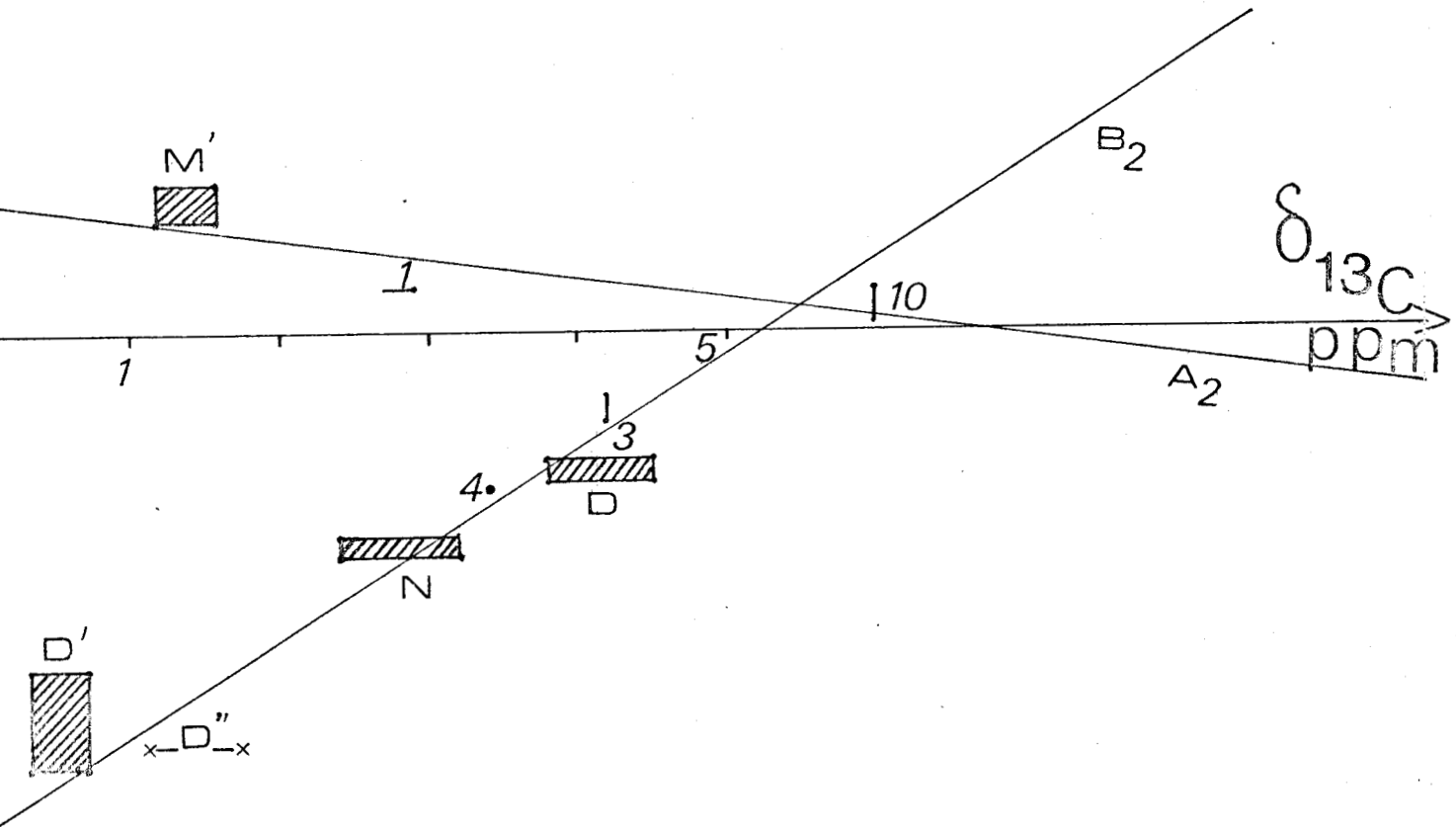


FIG II - 4



- B I B L I O G R A P H I E -

- 1 - K.A. ANDRIANOV et V.N. EMEL'YANOV
Usp. Khim., 46(11), 2066, 1977
C.A. 88. 23658b
- 2 - V.O. REIKHSFEL'D, V.N. VINOGRADOV, E.P. LEBEDEV et
N.A. FILIPPOV
Sb. tr. Leningr. tekhnol. in-t.im. Lensoveta, 21, 1973
C.A. 83. 29469 j
- 3 - M. SAKIYAMA
Technol. Repts., Osaka Univ., 8(303), 163, 1958
C.A. 53. 7763c
- 4 - K.A. ANDRIANOV, L.M. VOLKOVA et N.N. BAIBAKOVA
Zh. Obshch. Khim., 36, 1477, 1966
C.A. 66. 2612m
- 5 - N.S. NAMETKIN, T. Kh. ISLAMOV, L.E. GUSELNIKOV et
V.M. VDOVIN
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1329, 1968
C.A. 69. 59310d
- 6 - I.P. YUDINA, Yu.A. YUZHELEVSKII et K.I. SAKODYNSKII
J. Chromatogr., 38(2), 240, 1968
C.A. 70. 43890c
- 7 - N.S. NAMETKIN, V.M. VDOVIN et E.D. BABICH
Khim. Geterotsikl. Soedin. Akad. Nauk Latv. SSSR, 630, 1966
- 8 - J.G. MURRAY et R.K. GRIFFITH
J. Org. Chem., 29., (5), 1215, 1964
C.A. 61. 10700h
- 9 - N.N. SOKLOV
Zh. Obshch. Khim., 29, 258, 1959
C.A. 53. 21622b
- 10 - N.N. SOKOLOV
Khim. i. Prakt. Primenenie Kremneorg. Soedinenii,
Trudy Konf., Leningrad, n°2, 130, 1958
C.A. 54. 8603 f
- 11 - K.A. ANDRIANOV, I. KHAIDUK et L.M. KHANANASHVILI
Zh. Obshch. Khim., 33, 2790, 1963
C.A. 59. 15300
- 12 - K.A. ANDRIANOV, L.M. VOLKOVA et V.N. TALANOV
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 2045, 1963
C.A. 60. 5534f

- 13 - K.A. ANDRIANOV, I. HAIDUC et L.M.KHANANA SHVILI
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1701, 1963
C.A. 59. 15299
- 14 - E.P. LEBEDEV, R.G. VALIMUKHAMETOVA et E.N. KOROL
USSR 468 934, 30 Av. 1975
C.A. 83. 98175 x
- 15 - E.P. LEBEDEV et R.G. VALIMUKHAMETOVA
Zh. Obshch. Khim., 47(1), 233, 1977
C.A. 86. 171538 m
- 16 - C. KRUGER et E.G. ROCHOW
Inorg. Chem., 2(6), 1295, 1963
C.A. 60. 187a
- 17 - K.A. ANDRIANOV, T.V. VASILEVA et LI I-MIN
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1847, 1963
C.A. 60. 2999
- 18 - C. KRUGER et E.G. ROCHOW
Angew. Chem., 74, 491, 1962
C.A. 57. 11227g
- 19 - R.L. ELLIOTT et L.W. BREED
Inorg. Chem., 4(10), 1455, 1965
C.A. 63. 16379c
- 20 - L.W. BREED, M.E. WHITEHEAD et R.L. ELLIOTT
Inorg. Chem, 6(6), 1254, 1967
C.A. 67. 43860f
- 21 - K.A. ANDRIANOV, V.N. TALANOV, L.M. KHANANASHVILI,
Y. GELEI et N.P. GASHNIKOVA
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim, 2546, 1967
C.A. 69. 52205q
- 22 - K.A. ANDRIANOV, V.N. TALANOV, L.M. KHANANASHVILI,
T.V. MINAKOVA et N.P. GASHNIVOKA
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 661, 1968
C.A. 69. 77322p
- 23 - K.A. ANDRIANOV, A.B. ZACHERNYUK et E.A. ZHDANOVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 214(2), 325, 1974
C.A. 80. 96086 h
- 24 - V.O. REIKHSFEL'D, V.N. VINOGRADOV, E.P. LEBEDEV et
N.A. FILIPPOV
Issled. Obl. Fiz. Khim. Kauch. Rezin, 3, 21, 1973.
C.A. 86. 121890z
- 25 - D. Ya. ZHINKIN, E.A. SEMENOVA et N.V. MARKOVA
USSR 539 909, 25 dec. 1976
C.A. 86. 90921d

- 26 - R.P. BUSH, N.C. LLOYD et C.A. PEARCE
Chem. Commun., 19, 1191, 1968
C.A. 69. 106796d
- 27 - K.A. ANDRIANOV, V.N. EMEL'YANOV et E.V. RUDMAM
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 212(4), 872, 1973
C.A. 80. 48436a
- 28 - J. CHRUSCIEL, T. GRACZYK, Z. LASOCKI et M. WITEKOWA
Zesz. Nauk. Politech. Lodz., Chem., 32, 134, 1976
C.A. 86. 90376e
- 29 - Z. LASOCKI et M. WITEKOWA
J. Macromol. Sci., Chem., A 11(3), 457, 1977
C.A. 86. 140747 z
- 30 - K.A. ANDRIANOV, G.V. KOTRELEV, V.V. KAZAKOVA et N.A. TEBENEVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 233(2), 353, 1977
C.A. 87. 39578 r
- 31 - V. WANNAGAT
Angew. Chem 77, 626, 1965
Int. Ed., 4, 605, 1965
- 32 - V. WANNAGAT, P. GEYMAYER et V. BOGUSCH
Monatsh. Chem., 96(2), 585, 1965
C.A. 63.8395 d
- 33 - V. WANNAGAT, E. BOGUSCH et F. HOFLE
J. Organometal. Chem., 7(2), 203, 1967
C.A. 66. 95117t
- 34 - J. SILBIGER et J. FUCHS
Inorg. Chem., 4(9), 1371, 1965
C.A. 63. 14898c
- 35 - K.A. ANDRIANOV, G.V. KOTRELEV, A.I. NOGAIDELI
I.V. ZHURAVLEVA, N.G. LEKISHVILI, Yu. I. TOLCHINSKII
et V.S. PUSHICH
Vysokomol. Soedin., Ser. A., 19(3), 451, 1977
C.A. 87. 53893w
- 36 - K.A. ANDRIANOV, G.V. KOTRELEV, E.A. ZHDANOV et N.A. TEBENEVA
USSR 574453, 30 sep. 1977
C.A.88. 23611f
- 37 - K.A. ANDRIANOV, I.I. TVERDOKHLEBOVA, S.A. PAVLOVA,
T.A. LARINA, P.A. KURGINYAN, G.V. KOTRELEV, N.A. TEBENEVA,
N.V. PERTSOVA et E.G. KHOROSHILOVA
Vysokomol. Soedin., Ser. A, 19(10), 2300, 1977.
- 38 - A. THIEBAULT
Thèse , Paris, 24-06-70
- 39 - V. GUTMANN
Electrochim. Acta, 21(9), 661, 1976
C.A. 86.47675q

- 40 - Analysis of silicones, Chemical Analysis vol 41
Ed. A. LEE SMITH, J. WILEY & SONS
- 41 - E.A. WILLIAMS, J.D. CARGIOLI et R.W. LA ROCHELLE
J. Organometal. Chem., 108,153,1976
C.A. 84. 149978s
- 42 - V. GUTMANN
Chem. Tech., 7(4), 255, 1977
C.A. 86. 178193d
- 43 - V.V. PCHELINTSEV et L.A. KLINOV
Zh. Obshch. Khim., 45(6), 1396, 1975
C.A. 83. 95838e
- 44 - E.W. ABEL, D.A. ARMITAGE et G.R. WILLEY
Trans. Faraday. Soc., 60(499), 1257, 1964
C.A. 61. 4191d
- 45 - A.N. LAZAREV et T.F. TENISHEVA
Opt. i Spektrosk., 18(2), 217, 1965
C.A. 62. 14053 c
- 46 - V. WANNAGAT
Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 225, 1964
C.A. 61. 12926c
- 47 - D.M. ADAMS et W.S. FERNANDO
J. Chem. Soc. , Dalton, 410, 1973
C.A.78 . 77688y
- 48 - T. ALVIK et J. DALE
Acta Chem. Scand., 25(6), 2142, 1971
C.A. 76. 8410y
- 49 - S. DOBOS, G. FOGARASI et E. CASTELLUCCI
Spectrochim. Acta, 28A, 877, 1972
C.A. 76. 160271 m

- 50 - H. KRIEGSMANN
Z. Anorg. Allg. Chem., 298, 223, 1959
C.A. 53. 7762 g
- 51 - I. HAIDUC et H. MANTSCH
Spectrochim. Acta, 21(5), 981, 1965
C.A. 62. 15596f
- 52 - W. FINK
Helv. Chim. Acta, 51(5), 1160, 1968
C.A. 69 43961f
- 53 - K.A. ANDRIANOV, V.P. BAZOV et G.V. KOTRELEV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 176(3), 579, 1967
C.A. 68. 59652w
- 54 - I.F. KOVALEV, V.A. ARBUZOVA, L.A. OZOLINS et M.G. VORONKOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 183(3), 544, 1968
C.A. 70. 38247 u
- 55 - I.F. KOVALEV, L.A. OZOLINS et M.G. VORONKOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 181(3), 577, 1968
C.A. 69. 82080 n
- 56 - A.N. LAZAREV et T.F. TENISHEVA
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 7, 1168, 1964
C.A. 64. 18426
- 57 - G. FOGARASI, H. HACKER, V. HOFFMANN et S. DOBOS
Spectrochim. Acta, 30A(3), 629, 1974
C.A. 81. 113244 y
- 58 - M. IMBENOTTE, G. PALAVIT, P. LEGRAND, J.P. HUVENNE et G. VERGOTEN
J. Raman Spectrosc., 6(6), 273, 1977
C.A. 88. 104270 w
- 59 - E.P. LEBEDEV, A.D. FEDOROV et V.O. REIKHSFEL'D
Zh. Obshch. Khim., 42(9), 2117, 1972
C.A. 78. 29879q
- 60 - H. BURGER, U. GOETZE, et W. SAWODNY
Spectrochim. Acta, A, 24(12), 2003, 1968
C.A. 70. 24343k
- 61 - L.M. VOLKOVA et N.A. CHUMAEVSKII
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 173(1), 120, 1967
C.A. 67. 58852d
- 62 - R.E. RICHARDS et H.W. THOMPSON
J. Chem. Soc. 124, 1949
C.A. 43. 4140 f
- 63 - A. MARCHAND, M. T. FOREL, F. METRAS et J. VALADE
J. Chim. Phys., 61(3), 343, 1964
C.A. 61. 2602e
- 64 - A.L. SMITH
Spectrochim. Acta, 19(6), 849, 1963
C.A. 59. 3439g

- 65 - H. KRIEGSMANN
Z. Elektrochem., 64(4), 541, 1960
C.A. 54. 18072 e
- 66 - V. WANNAGAT et H. NIEDERPRUM
Z. Anorg. Allg. Chem., 308, 337, 1961
C.A. 55. 24540 h
- 67 - J. GOUBEAU et J. JIMENEZ-BARBERA
Z. Anorg. Allg. Chem., 303, 217, 1960
C.A. 54. 12875c
- 68 - A.L. SMITH
Spectrochim. Acta, 16, 87, 1960
C.A. 54. 13860e
- 69 - A. L. SMITH et J.A. Mc HARD
Anal. Chem., 31, 1174, 1959
C.A. 54. 4244c
- 70 - L.M. VOLKOVA et N.Y. CHUMAEVSKII
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 173(3), 598, 1967
C.A. 67. 78596b
- 71 - R.W. FESSENDEN
J. Org. Chem., 25, 2191, 1960
C.A. 55. 9261d
- 72 - I.F. KOVALEV, I.V. SHEVCHENKO, M.G. VORONKOV et N.V. KOZLOVA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 212(1), 101, 1973
C.A. 80. 60297p
- 73 - T.S. HERMANN et L.J. LENG
J. Appl. Polymer. Sci., 12, 2725, 1968
C.A. 70. 62581n
- 74 - V.R. KONOPKA
Acta Phys. Polonica , 32(3), 437, 1967
C.A. 6958744 m
- 75 - G. SCHREIBER
Spectrochim. Acta, 22(1), 107, 1966
C.A. 64. 7550d
- 76 - R. KONOPKA et B. STOJCZYK
Acta Phys. Polonica, A, 40(4), 537, 1971
C.A. 76. 52343c
- 77 - E.W. ABEL, et R.P. BUSH
J. Inorg. Nucl. Chem., 26(10), 1685, 1964
C.A. 61. 13341a
- 78 - C.C. CERATO, J.L. LAUER et H.C. BEACHELL
J. Chem. Phys., 22(1), 1, 1954
C.A. 48. 4976f

- 79 - D.W. SCOTT, J.F. MESSERLY, S.S. TODD, G.B. GUTHRIE, I.A. HOSSENLOPP,
R.T. MOORE, A. OSBORN, W.T. BERG et J.P. McCULLOUGH
J. Phys. Chem., 65, 1320, 1961
C.A. 55. 26635d
- 80 - J. PLAZANET, F. METRAS, A. MARCHAND et J. VALADE
Bull. Soc. Chim. France, 6, 1920, 1967
C.A. 67. 77586 m
- 81 - H. KRIEGSMANN
Z. Anorg. Allg. Chem., 298, 232, 1959
C.A. 53. 7762h
- 82 - H. KRIEGSMANN et G. ENGELHARDT
Z. Anorg. Allg. Chem., 310, 320, 1961
C.A. 56. 8182b
- 83 - Ya. M. SLOBODIN, Ya. E. SHMULYAKOVSKII et K.A. RZHEDZINSKAYA
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 105(5), 958, 1955
C.A. 50. 9154f
- 84 - N. WRIGHT et M.J. HUNTER
J. Am. Chem. Soc., 69, 803, 1947
C.A. 41. 4382g
- 85 - I. SIMON et H.D. Mc MAHON
J. Chem. Phys., 20, 905, 1952
C.A. 47. 2040 g
- 86 - H. MURATA et M. KUMADA
J. Chem. Phys., 21, 945, 1953
C.A. 47. 7896i
- 87 - R. ULBRICH
Z. Naturforsch., 9b, 380, 1954
C.A. 48. 13428c
- 88 - H. KRIEGSMANN
Z. Elektrochem., 61, 1088, 1957
C.A. 52. 4322f
- 89 - V.V. BAZILEVICH, A.A. GUNDYREV, N.S. NAMETKIN, G.M. PANCHENKOV
et A.V. TOPCHIEV.
Khim. i Prakt. Primenenie Kremneorg. Soedinenii
Trudy Konf., Leningrad, n°3, 103, 1958
C.A. 53. 12833e
- 90 - H. KRIEGSMANN
Z. Elektrochem., 65, 342, 1961
C.A. 55. 26666e
- 91 - N.A. CHUMAEVSKII
Opt. i Spektrosk., 10(1), 69, 1961
C.A. 55. 10062g

- 92 - G.V. TSITSISHVILI, G.D. BAGRATISHVILI, K.A. ANDRIANOV,
L.M. KHANANASHVILI et M.L. KANTARIYA
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1014, 1962
C.A. 57. 11985c
- 93 - G.G. KIREI et M.P. LISITSA
Opt. i Spektrosk., 12, 714, 1962
C.A. 57 8080 c
- 94 - H. KRIEGSMANN
Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. Physik Tech.
(3), 11, 1962
C.A. 59. 2295a
- 95 - A. MARCHAND, J. VALADE, M.T. FOREL, M.L. JOSIEN et R. CALAS
J. Chim. Phys., 59, 1142, 1962
C.A. 58. 10883b
- 96 - G.V. TSITSISHVILI, G.D. BAGRATISHVILI, K.A. ANDRIANOV
L.M. KHANANASHVILI et M.L. KANTARIYA
Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1197, 1962
C.A. 58. 2026g
- 97 - I.F. KOVALEV, L. OZOLINS, M.G. VORONKOV et L. ZAGATA
Intern. Symp. Organosilicon Chem., Sci. Commun., Prague
226, 1965
C.A. 65. 8214 d
- 98 - A.M. PRIMA et A.T. KONONKOVA
Opt. Spektrosk. Akad. Nauk SSSR, Otd Fiz-Mat. Nauk,
Sb. Statei, 3, 165, 1967
C.A. 67. 68927w
- 99 - I.F. KOVALEV, L. OZOLINS, M.G. VORONKOV et L. ZAGATA
Opt. Spektrosk., Akad. Nauk SSSR, Otd. Fiz-Mat. Nauk,
Sb. Statei, 3, 301, 1967
C.A. 67. 68944z
- 100 - E.N. TIKHOMIROVA, I.F. KOVALEV, M.G. VORONKOV et L. ZAGATA
Latv. PSR Zinat. Akad. C Vestis, Kim. Ser.(1), 110, 1968
C.A. 69. 31697 m
- 101 - A.N. LAZAREV et K. POIKER
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., 4(10), 1720, 1968
C.A. 70. 42455c
- 102 - E.N. TIKHOMIROVA, I.F. KOVALEV, M.G. VORONKOV et L. ZAGATA
Uch. Zap., Mosk. Gos. Pedagog. Inst., n°391, 180, 1970
C.A. 76. 19727h
- 103 - F. HOEFLER
Z. Naturforsch., A, 27(5), 760, 1972
C.A. 77. 54358f
- 104 - K. SEPPELT et H.H. EYSEL
Z. Anorg. Allg. Chem., 384(2), 147, 1971
C.A. 75. 124652g

- 105 - R.K. HARRIS
VARIAN'S 15th NMR workshop, Zurich, 1975
- 106 - D.E. WEBSTER et R. OKAWARA
J. Phys. Chem., 64, 701, 1960
C.A. 54. 22021e
- 107 - M.P. BROWN et D.E. WEBSTER
J. Phys. Chem., 64, 698, 1960
C.A. 54. 22021g
- 108 - T. KUBOTA et T. TAKAMURA
Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 70, 1960
C.A. 54. 22175b
- 109 - H. KUSUMOTO, I.J. LAWRENSEN et H.S. GUTOWSKY
J. Chem. Phys., 32, 724, 1960
C.A. 54. 14958f
- 110 - H. SCHMIDBAUR
Ber., 97(3), 830, 1964
C.A. 60. 14363c
- 111 - H. SCHMIDBAUR, H. HUSSEK et F. SCHINDLER
Ber., 97(1), 255, 1964
C.A. 60. 6862
- 112 - H. SCHMIDBAUR
J. Amer. Chem. Soc., 85(15), 2336
C.A. 61. 1409f
- 113 - H.A. BRUNE
Ber., 97(10), 2829, 1964
Ber., 97(10), 2848, 1964
C.A. 62. 147d
- 114 - F. SCHINDLER, H. SCHMIDBAUR et G. JONAS
Chem. Ber., 98(10), 3345, 1965
C.A. 63. 18135b
- 115 - H.J. HICKTON, A. HOLT, J. HOMER et A.W. JARWIE
J. Chem. Soc., Org., (2), 149, 1966
C.A. 64. 8226e
- 116 - C.W.N. CUMPER, A. MELNIKOFF, E.F. MOONEY et A.I. VOGEL
J. Chem. Soc., Phys. Org., (9), 874, 1966
C.A. 65. 15197e
- 117 - J. HOMER, A.W. JARWIE, A. HOLT et H.J. HICKTON
J. Chem. Soc., B, (1), 67, 1967
C.A. 66. 60569q
- 118 - G. ENGELHARDT
J. Organometal. Chem., 11(2), 243, 1968
C.A. 68. 55264y
- 119 - B.K. HUNTER et L.W. REEVES
Can. J. Chem., 46(8), 1399, 1968
C.A. 68. 118382h

- 120 - E.G. ROCHOW et F.S. MODEL
Plaste Kaut., 15(7), 466, 1968
C.A. 69. 59677d
- 121 - H.JANCKE, G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA et H. KRIEGSMANN
Spectrochim. Acta, A, 25(1), 85, 1969
C.A. 70. 96014b
- 122 - E.I. FEDIN, L.A. FEDOROV, N.S. NAMETKIN, T.Kh. ISLAMOV et
L.E. GUSEL'NIKOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 186(4), 843, 1969
C.A. 71. 60473g
- 123 - J. DYER et J. LEE
Spectrochim. Acta, A, 26(5), 1045, 1970
C.A. 73. 20234q
- 124 - G.C. LEVY
J. Amer. Chem. Soc., 94(13), 4793, 1972
C.A. 77. 68253e
- 125 - H.C. MARSMANN
Chem. Ztg., 96(5), 288, 1972
C.A. 77. 81821h
- 126 - M.G. GIBBY, A. PINES et J.S. WAUGH
J. Amer. Chem. Soc., 94(17), 6231, 1972
C.A. 77. 107414e
- 127 - R.L. SCHOLL, G.E. MACIEL et W.K. MUSKER
J. Amer. Chem. Soc., 94(18), 6376, 1972
C.A. 77. 120494a
- 128 - H.G. HORN et H.C. MARSMANN
Makromol. Chem., 162, 255, 1972
C.A. 78. 44412a
- 129 - G.C. LEVY, J.D. CARGIOLI, P.C. JULIANO et T.C. MITCHELL
J. Magn. Resonance, 8(4), 399, 1972
C.A. 78. 50239r
- 130 - H.C. MARSMANN
Chem. Ztg, 97(3), 128, 1973
C.A. 78. 166213g
- 131 - G. ENGELHARDT, M.MAEGI et E. LIPPMAA
J. Organometal. Chem., 54, 115, 1973
C.A. 79. 104461y
- 132 - H. JANCKE, G. ENGELHARDT, M.MAGI et E. LIPPMAA
Z. Chem., 13(10), 392, 1973
C.A. 80. 94787p
- 133 - D.E. WILLIAMS, G.M. RONK et D.E. SPIELVOGEL
J. Organometal. Chem., 69(1), 69, 1974
C.A. 81. 2979x

- 134 - G. ENGELHARDT et H. JANCKE
Z. Chem. 14(5), 206, 1974
C.A. 81. 77083j
- 135 - C.R. ERNST, L. SPIALTER, G.R. BUELL et D.L. WILHITE
J. Amer. Chem. Soc., 96(17), 5375, 1974
C.A. 81. 97401q
- 136 - E. LIPPMAA, M. MAGI, G. ENGELHARDT, H. JANCKE,
V. CHVALOVSKY et J. SCHRAML
Collect. Czech. Chem. Commun., 39(4), 1041, 1974
C.A. 81. 24575q
- 137 - R.K. HARRIS, et B.J. KIMBER
J. Chem. Soc., Chem. Commun., (14), 559, 1974
C.A. 82. 31642h
- 138 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
J. Magn. Resonance, 17(2), 174, 1975
C.A. 83. 27068d
- 139 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
Appl. Spectrosc. Rev., 10(1), 117, 1975
C.A. 83. 164586k
- 140 - R.K. HARRIS et B.J. KIMBER
Org. Magn. Resonance, 7(9), 460, 1975
C.A. 84. 16401b
- 141 - T. PEHK, E. LIPPMAA, E. LUKEVICS et L.I. SIMCHENKO
Zh. Obshch. Khim., 46(3), 602, 1976
C.A. 84. 187175k
- 142 - R.W. LAROCHELLE, J.D. CARGIOLI et E.A. WILLIAMS
Macromolecules, 9(1), 85, 1976
C.A. 84. 106254k
- 143 - E.V. VAN DEN BERGHE et G.P. VAN DER KELEN
J. Organometal. Chem., 122(3), 329, 1976
C.A. 86. 120221v
- 144 - V.P. MILESHKEVICH, V.O. REIKHSFEL'D, A.I. SUPRUNENKO,
V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN et M.G. VORONKOV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 231(5), 1134, 1976
C.A. 86. 120589w
- 145 - R.K. HARRIS, B.J. KIMBER, M.D. WOOD et A. HOLT
J. Organometal. Chem., 116(3), 291, 1976
C.A. 86. 71079u
- 146 - V.A. PESTUNOVICH, M.F. LARIN, M.G. VORONKOV,
G. ENGELHARDT, H. JANCKE, V.P. MILESHKEVICH et
Yu. A. YUZHELEVSKII
Zh. Strukt. Khim., 18(3), 578, 1977
C.A. 87. 151232z

147 - J.P. COHEN-ADDAD, M. DOMARD et J. HERZ
J. Chem. Phys., 68(3), 1194, 1978
C.A. 88. 137089 x

148 - G.C. LEVY et J.D. CARGIOLI
Proceedings of the NATO Advanced Study Institute,
Italy, 1972 - Wiley- Interscience, New York 1974.

CHAPITRE III

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

- C H A P I T R E I I I -

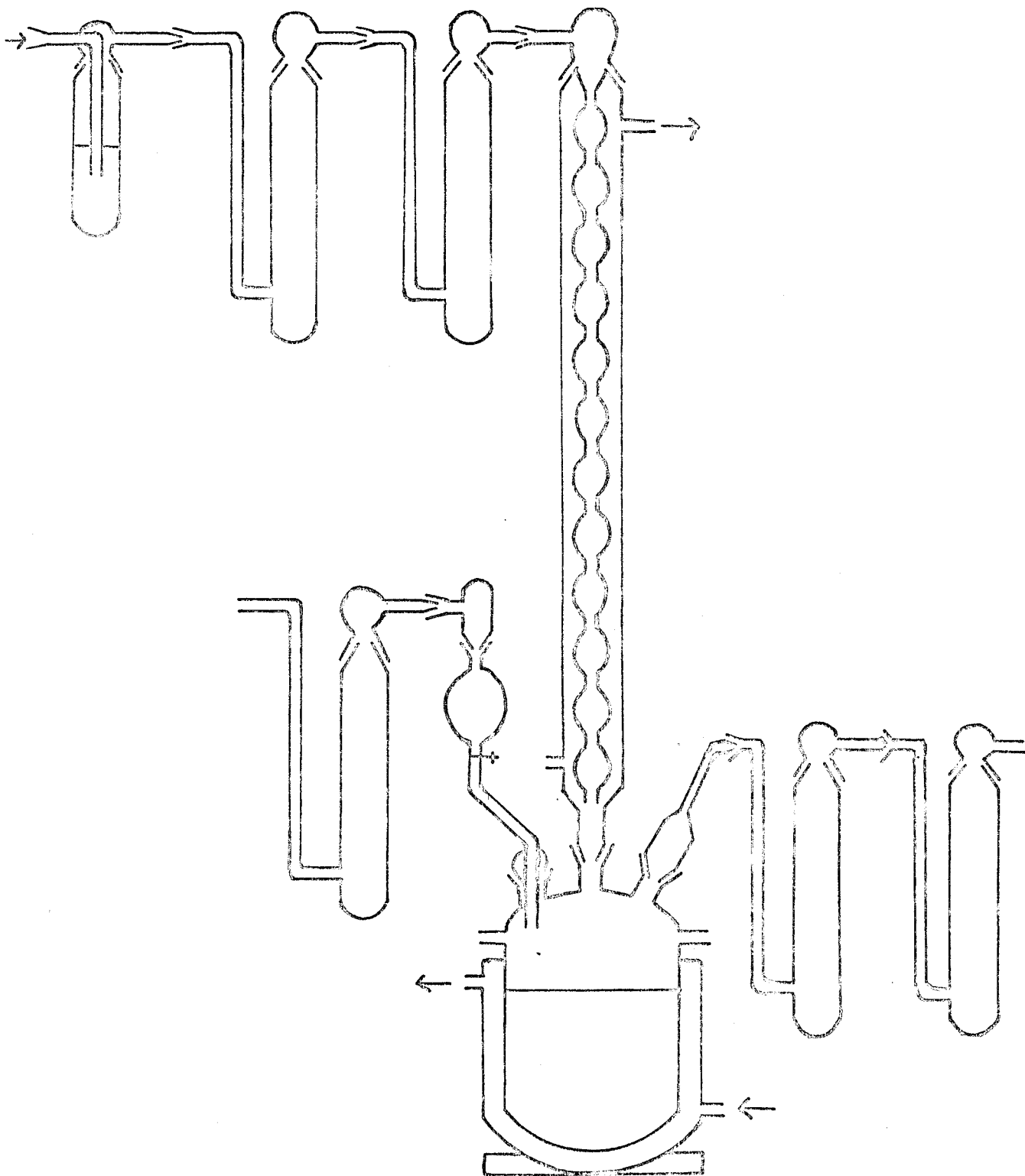
T E C H N I Q U E S E T A P P A R E I L L A G E S

ANNEXE 1

APPAREILLAGES POUR SYNTHÈSE ET DOSAGES DES POLYDIMETHYLCYCLOSILAZANES.

On condense 750 ml d'ammoniac desséché dans un réacteur thermostaté à - 78°C et surmonté d'un reflux (figure III-1). 250 ml de diméthylchlorosilane MERCK protégé de l'humidité atmosphérique par une colonne à P₂O₅ est introduit par très petites fractions dans l'ammoniac constamment brassé par un agitateur magnétique. La réaction est violente; il se forme immédiatement NH₄Cl qui parfois peut obstruer le tube d'arrivée.

L'opération dure plusieurs heures. On laisse alors revenir le mélange à température ambiante et on ajoute de l'ordre de 1 l de benzène sec. Puis on sépare NH₄Cl par filtration et on lave plusieurs fois avec le benzène sec. On élimine le benzène et on opère une distillation fractionnée du résidu.



- FIG. III - 1

BUS
LILLE

Dosages élémentaires

- Silicium : absorption atomique sur le Perkin Elmer 303.
équipe d'une lampe de 2516 Å . Les solutions sont
réalisées dans CCl₄ et le domaine de linéarité est
entre 20 et 100 ppm.
- Azote : méthode de Kjeldahl après minéralisation par
H₂SO₄ + catalyseur Prolabo + 1 goutte de mercure
à reflux pendant 6 heures.
- Carbone et Hydrogène : dosages réalisés par le service de Microanalyse
du CNRS.



ANNEXE 2

CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION OU CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL

Cette technique a été utilisée par T.C. Kendrick (1) et L. Mandik (2) pour établir la distribution des masses moléculaires de polydiméthylsiloxanes, mais à notre connaissance elle n'a jamais été mise en pratique pour la séparation de silazanes polymérisés. Une seule publication l'applique aux oligosilazanes (3).

Principe :

La chromatographie d'exclusion ou chromatographie de perméation sur gel est fondée sur la rétention sélective des molécules de soluté en fonction de leur taille; ceci en raison de leur pénétration dans les pores remplis de solvant, d'une phase stationnaire appropriée . Les grosses molécules exclues de la totalité ou d'une partie seulement des pores de la phase stationnaire migrent plus rapidement que les petites molécules qui elles, peuvent pénétrer dans un plus grand nombre de pores.

Appareillage :

Nous avons mis au point un appareillage spécifique pour la séparation des polydiméthylsilazanes. Ce système de chromatographe à composition de solvant constante comprend (figure III-2)

- . Un réservoir de solvant dégazé et sur tamis moléculaire R
- . Un injecteur qui est une vanne à boucle d'échantillonnage PHARMACIA type SRV 4
- . Une colonne PHARMACIA SR 25 x 45 , remplie d'une hauteur de 30 cm de gel SEPHADEX LH 20 qui constitue la phase stationnaire.
- . Un détecteur
- . Un enregistreur couplé au détecteur

La phase mobile doit dissoudre l'échantillon, faire gonfler le gel

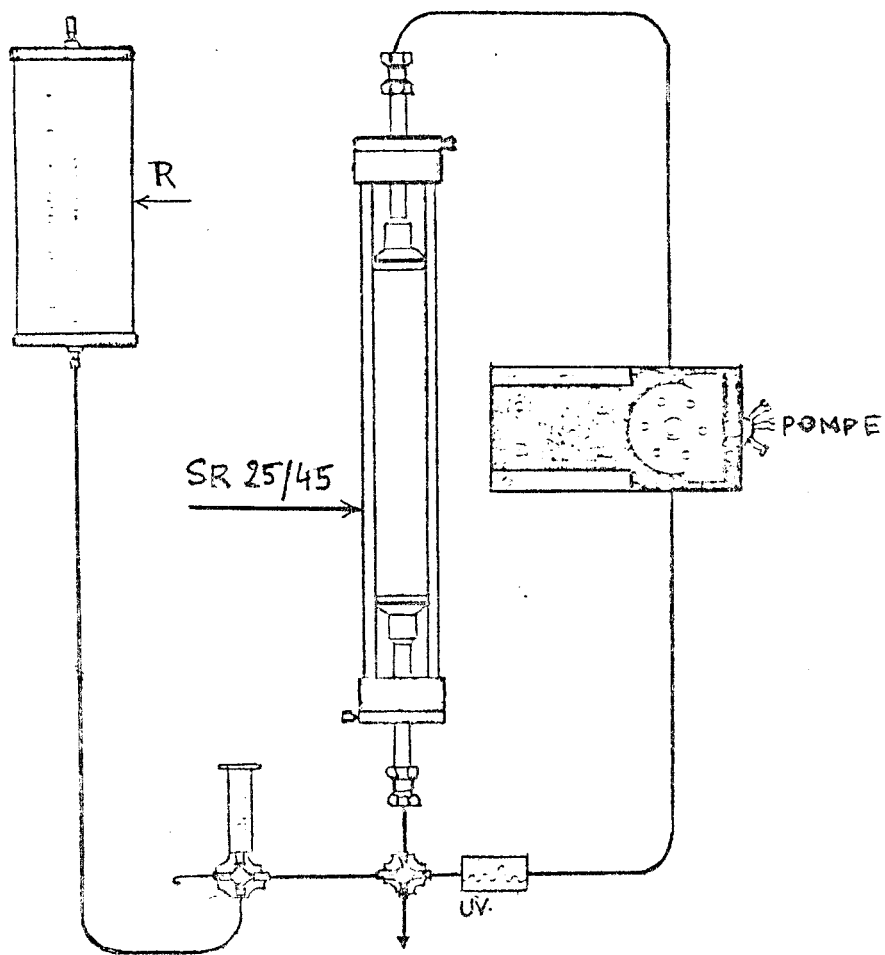


FIG III - 2



et être compatible avec le système de détection.

Le solvant le mieux adapté à notre problème s'est avéré être le tétrahydrofurane de part la solubilité importante des silazanes dans ce composé, sa faible viscosité (0,61 cP), sa polarité permettant une élution relativement rapide et son spectre UV permettant la détection à 2450 Å .

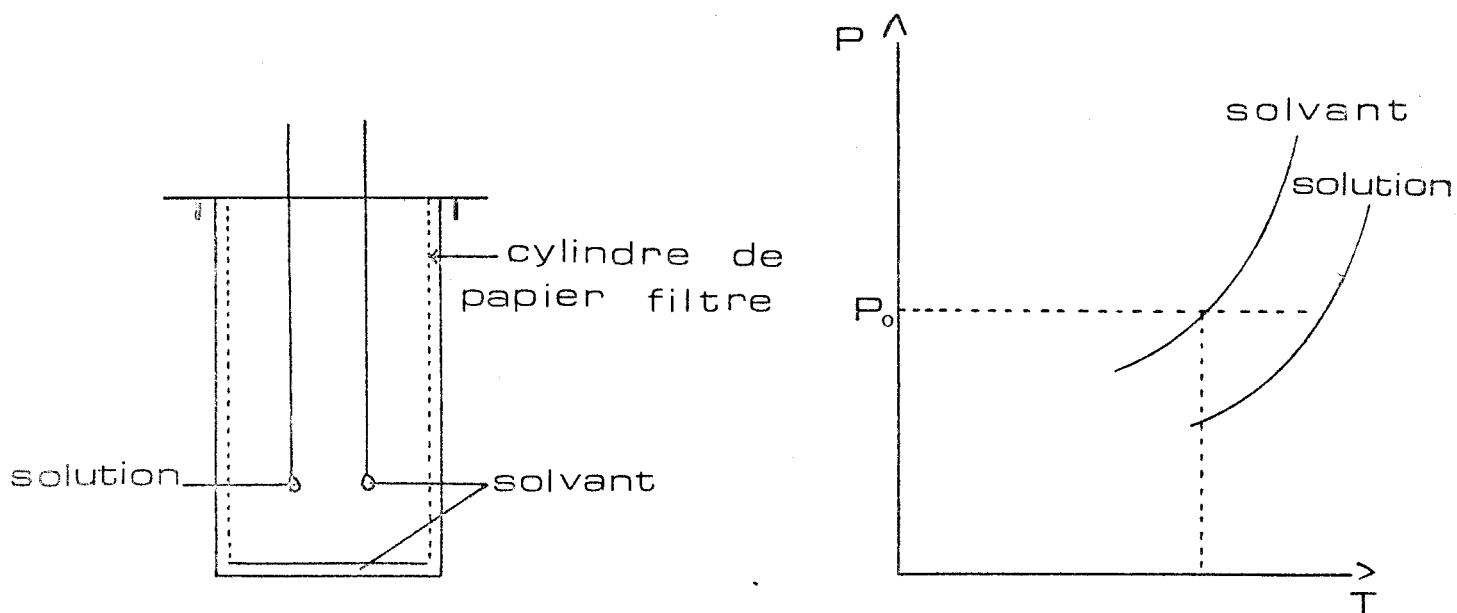
ANNEXE 3

DETERMINATION DES MASSES MOLECULAIRES

La détermination des masses moléculaires est réalisée à l'aide de l'osmomètre à tension de vapeur KNAUER

Principe de mesure :

L'addition d'un soluté à un solvant abaisse sa tension de vapeur. Dans l'osmomètre à tension de vapeur, cet abaissement est détecté à l'aide de thermistances, l'une trempant dans le solvant, l'autre dans la solution, le tout sous tension de vapeur saturante du solvant.



A la température choisie dans la cellule, le solvant a une tension de vapeur saturante constante P_0 . Lorsque l'équilibre est atteint on dépose d'abord (à l'aide d'une seringue) une goutte de solvant sur les deux thermistances; lorsque l'équilibre de température est établi, le système est parfaitement symétrique et on règle le zéro.

Si l'on remplace une goutte de solvant par une goutte de solution

contenant la substance à analyser, cette goutte de solution a une tension de vapeur moindre (loi de RAOULT).

Du solvant se condense donc sur la goutte de solution. Cette condensation provoque une différence de température entre le solvant et la solution ΔT que l'on détecte à l'aide des thermistances. Cette variation est proportionnelle à la diminution de tension de vapeur, elle-même proportionnelle au nombre de moles de substance dissoutes et inversement proportionnelle à la masse moléculaire.

On prépare donc une série de solutions de la substance, à des concentrations connues et telles que la loi de RAOULT soit valable et on note pour chacune d'elles ΔR la variation de résistance des thermistances. En traçant $\frac{\Delta R}{C} = f(c)$ et en extrapolant à concentration nulle on détermine M.

On étalonne au préalable au moyen de standards de masse moléculaire connue.

Mesures

L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions benzéniques 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 M de phtalate de dibutyle $C_{16}H_{22}O_4$ MERCK.

ANNEXE 4

SPECTROSCOPIE DE VIBRATION

Les spectres Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre CODERG T 800 équipé d'un laser à argon ionisé ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$). Un système de régulation de température au niveau de l'échantillon permet d'enregistrer les spectres entre 80 et 450 °K.

Les spectres infra-rouge sont réalisés sur des spectromètres PERKIN ELMER 457 et 621. Dans ce cas l'échantillonnage est soit une suspension dans le nujol soit une solution dans CCl_4 ou enfin un film obtenu après évaporation d'une solution saturée dans ce solvant.

ANNEXE 5

RÉSONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Le développement de la technique de Résonance Magnétique nucléaire a conduit à un considérable accroissement de sensibilité et par suite a permis l'étude de noyaux de faibles moments magnétiques, même lorsque la sensibilité intrinsèque et le pourcentage isotopique sont peu favorables(4).

Rassemblons à côté du proton les principaux noyaux concernés par notre étude dans le tableau III-1.

Nous verrons tout d'abord les deux procédés d'obtention du phénomène de résonance puis l'application de la RMN ^{29}Si et ^{15}N aux silazanes .

Le premier procédé consiste à observer l'ensemble du domaine de résonance d'un type de noyau donné en le balayant lentement (afin d'atteindre l'équilibre entre le système de spins et le champ de radiofréquence) à l'aide d'un champ rf continu de faible puissance (pour ne pas saturer les signaux). Cette méthode de l'"onde continue" ou "balayage lent" est très utile pour les spectres de très haute résolution et l'étude des constantes de couplage.

L'autre procédé est exploité sur les spectrographes par transformée de Fourier. Ces derniers comportent un générateur d'impulsions provoquant des signaux d'induction libre traités ensuite par T.F. afin de retrouver la forme du signal d'absorption associé au mode continu. L'avantage le plus remarquable de la RMN par transformation de Fourier est l'accroissement de sensibilité réalisable grâce à l'accumulation rapide des signaux d'induction libre. Cet avantage est utilisé dans l'étude des noyaux exotiques désormais étudiés en abondance naturelle.

Isotope	Moment magnétique μ_N	Spin $h/2\pi$	Abondance isotopique naturelle %	Sensibilité relative à champ constant	Frequence RMN sous 2,114 T MHz	γ $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$
^1H	2,793	$\frac{1}{2}$	99,98	1	90	26,751
^{13}C	0,702	$\frac{1}{2}$	1,103	0,0159	22,63	6,726
^{14}N	0,404	1	99,64	0,00101	6,50	1,932
^{15}N	-0,283	$\frac{1}{2}$	0,36	0,00104	9,12	-2,711
^{17}O	-1,893	$\frac{5}{2}$	0,037	0,0201	12,20	-3,626
^{29}Si	-0,555	$\frac{1}{2}$	4,70	0,00704	17,68	-5,314

TABLEAU III - 1



Découplage hétéronucléaire

Les méthodes de double résonance sont fréquemment utilisées pour faciliter l'interprétation de spectres complexes. Ces méthodes impliquent la mise en oeuvre d'une seconde radiofréquence pour irradier la position de résonance d'un noyau ou d'un groupe de noyaux, de façon à simplifier les pics de résonance de noyaux qui leur sont couplés.

Ainsi l'enregistrement automatique des spectres ^{13}C , ^{15}N et ^{29}Si découplés totalement du proton nous fournit les déplacements chimiques précis. L'autre apport du découplage hétéronucléaire est la modification d'intensité de signal due à l'effet Overhauser nucléaire. La présence du second champ de radiofréquences induit des déviations de la distribution des populations sur les niveaux d'énergie de spin par rapport à la répartition de Boltzmann.

On définit le facteur d'accroissement par effet Overhauser $\eta = \frac{I - I_0}{I_0}$.

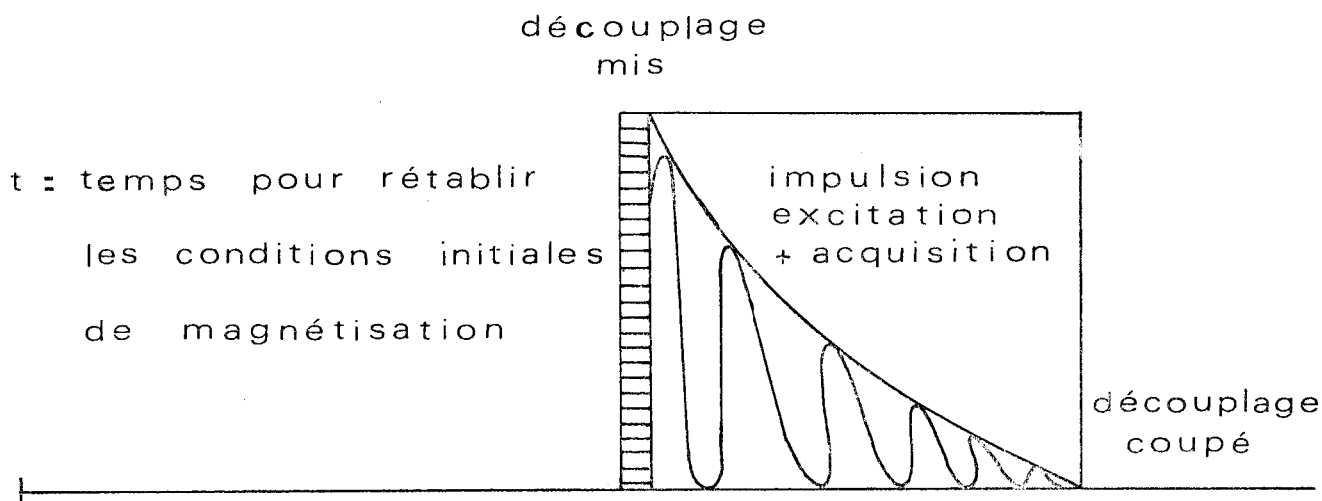
Le spectre réalisé (^{29}Si par exemple) par une irradiation en créneau inversé ("gated decoupling inverse") des protons est découplé des protons mais dépourvu des modifications d'intensité par effet Overhauser nucléaire et d'intensité I_0 . La comparaison au spectre découplé normal d'intensité I nous fournit η .

Technique "G ated Decoupling inverse"

Découplage par irradiation en créneau inversé.

Nous avons utilisé cette technique afin de pouvoir comparer les intensités de pics du spectre ^{29}Si du polydiméthylsiloxane. En effet en utilisation de routine la spectroscopie du ^{29}Si ne permet pas d'effectuer des mesures quantitatives d'une part parce que l'effet Overhauser nucléaire est différent pour chaque silicium, d'où une variation d'intensité d'un silicium à l'autre, d'autre part parce que le temps d'attente entre chaque impulsion ne permet pas à la magnétisation longitudinale de chaque silicium de la molécule de retrouver sa position d'équilibre avant l'impulsion suivante.

La séquence d'impulsion lors d'une expérience quantitative sera donc de la forme :



Le découpleur hétéronucléaire est mis en route juste avant l'acquisition de manière à obtenir un spectre découplé qui facilitera l'intégration des pics. Le temps d'attente t annule le NOE qui se développe durant l'acquisition et continue après l'arrêt du découpleur.

Le NOE ne dépendant que du mécanisme de relaxation dipôle-dipôle, on montre qu'il est maximum à :

$$\eta = \frac{\gamma_{\text{irradié}}}{2\gamma_{\text{observé}}}$$

où γ sont les rapports gyromagnétiques des noyaux considérés. Le moment magnétique du ^{29}Si par exemple étant de signe opposé à son moment angulaire de spin, le facteur η maximum est négatif : $\eta_{\text{max}}^{29}\text{Si} - |^1\text{H}| = -2,517$; l'effet Overhauser amène donc une diminution d'intensité et suivant la participation de la relaxation dipôle-dipôle aux processus de relaxation spin-réseau, le signal peut être annulé ou même inversé III-3.

Notons l'intérêt de la technique de l'irradiation en créneau pour la détection des signaux presque nuls.

Un autre moyen d'éliminer ou de diminuer fortement le NOE est de modifier les processus de relaxation autres que celui dû à l'interaction dipôle-dipôle par addition d'une substance paramagnétique : soit en faisant buller de l'oxygène dans l'échantillon (figure III-4), soit plutôt en ajoutant un sel paramagnétique tel $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (figure III-5).

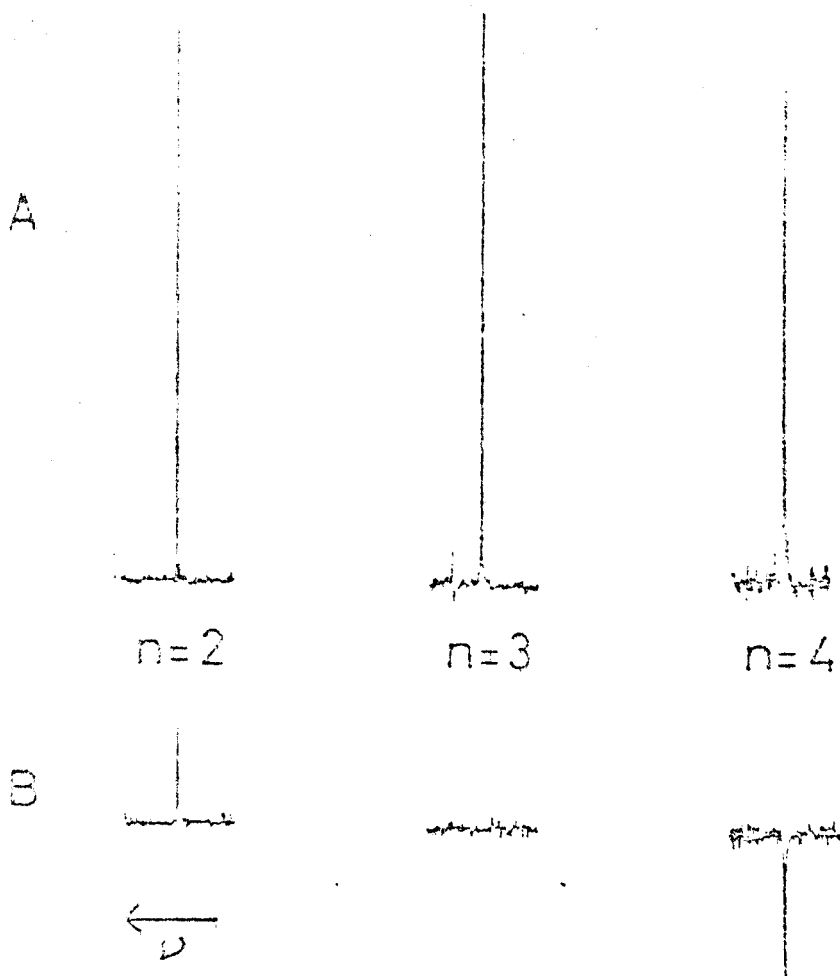
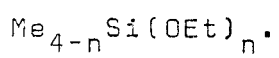


Figure III-3 - Spectres ^{29}Si des méthyléthoxysilanes



A- Découplé mais sans NOE

B -Découplé avec NOE.



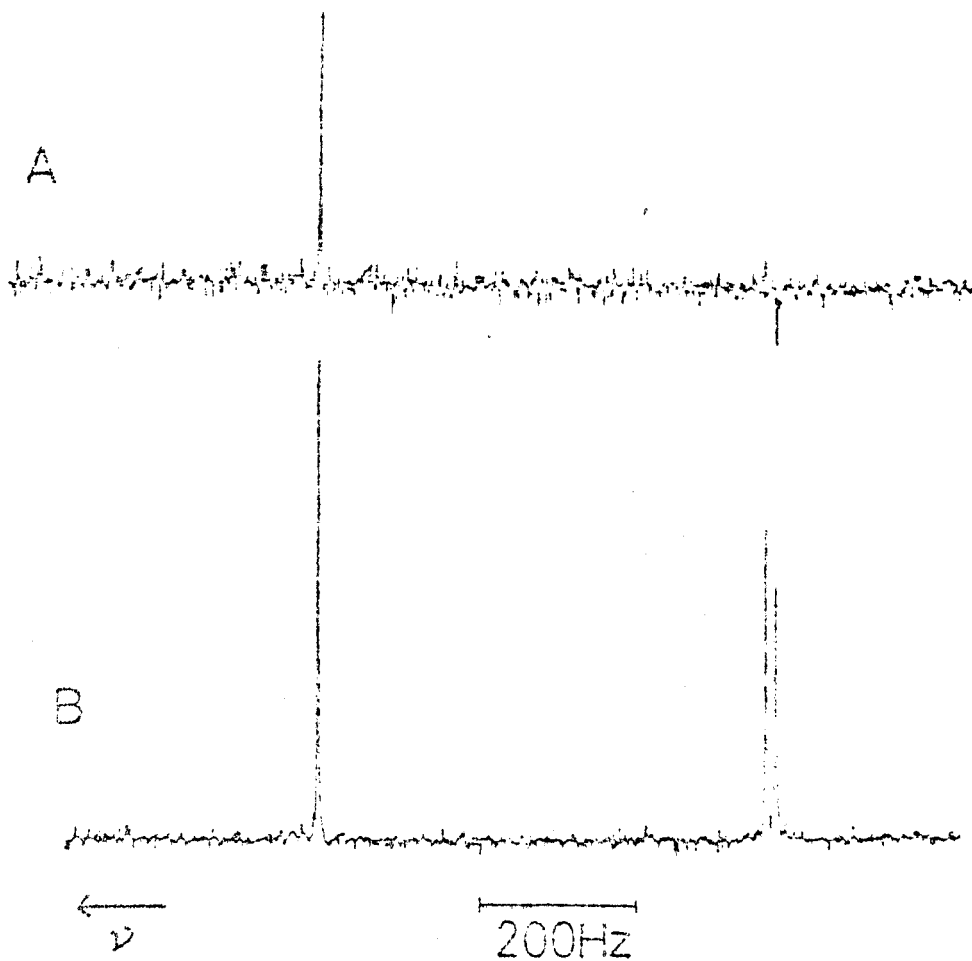


Figure III-4 - Spectre découplé $^{29}\text{Si} - |^1\text{H}|$ de $\text{M}'\text{D}_4\text{M}'$.

A - sans précaution

B - après barbotage d'oxygène.



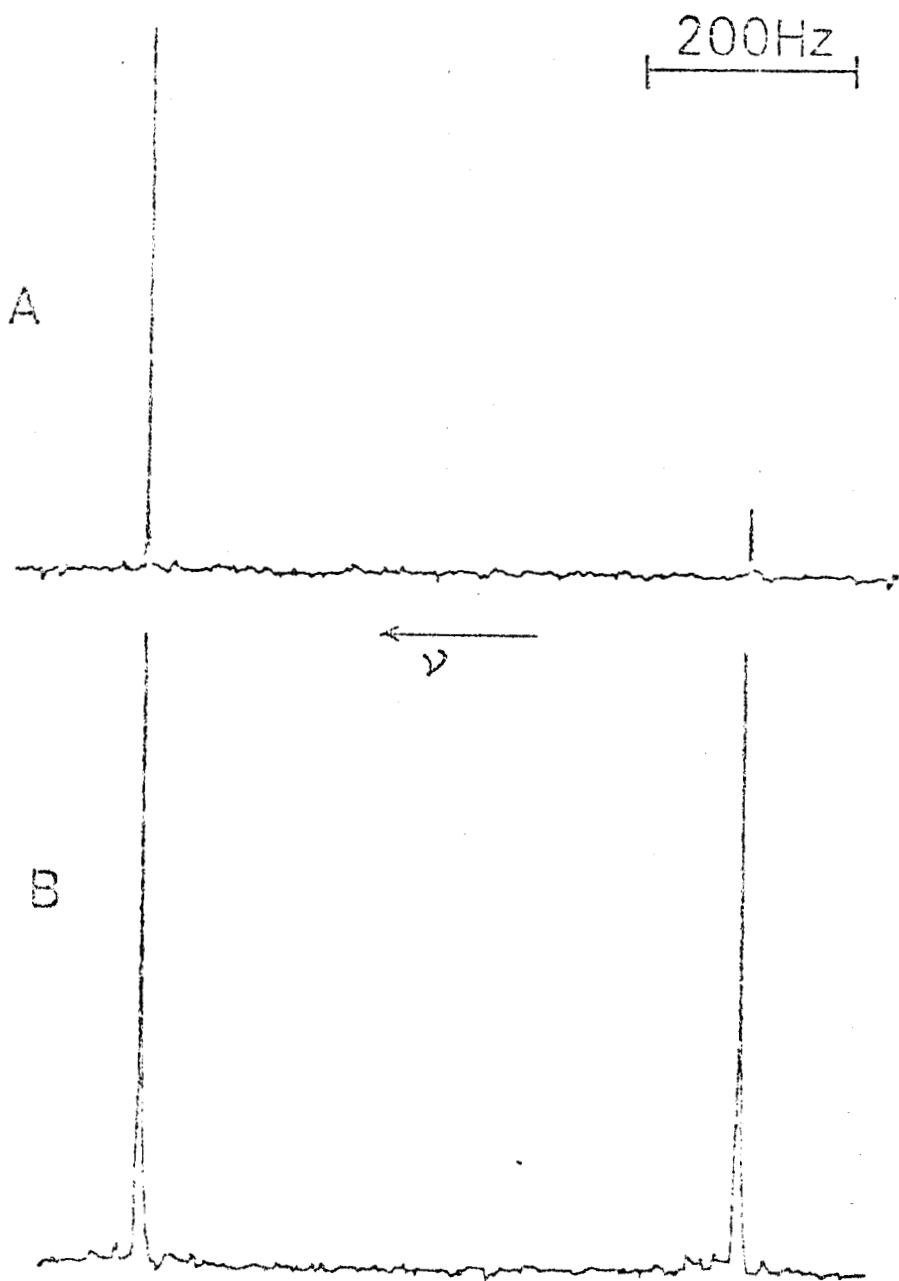


Figure III-5 - Spectre $^{29}\text{Si} - |^1\text{H}|$ d'un mélange de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ et $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ avec des concentrations égales d'atomes de silicium des deux espèces.

A - Liquide pur.

B - Solution dans CH_2Cl_2 plus 0,04 M $\text{Cr}(\text{acac})_3$



D'autre part, la mesure de η et l'étude de ses variations en fonction du champ magnétique appliqué ou/et de la température permet de classer par ordre prédominant les contributions diverses à la relaxation spin-réseau et renseigne sur la géométrie et les réorientations moléculaires.

Application aux silazanes

Les spectres ^1H ont été réalisés en onde continue sur les spectromètres VARIAN A 60 équipé d'un électro-aimant produisant un champ de 14,092 kG, et VARIAN XL 100 possédant un électro-aimant à champ de 23,487 kG.

Les échantillons sont dissous dans le benzène et les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

Les spectres ^{13}C sont obtenus à 25,144 MHz sur le modèle VARIAN XL 100 équipé pour la transformée de Fourier. Les échantillons sont en solution dans CH_2Cl_2 ou CDCl_3 dans les tubes de 5 mm de diamètre; la résolution est alors de 0,3 Hz et la sensibilité 70 : 1 (rapport signal/bruit).

La référence des déplacements chimiques ^{13}C est le pic du TMS.

Les spectres ^{29}Si , ^{15}N sont produits sur le spectromètre de haute résolution par transformée de Fourier BRUKER WH 90 à 17,88, 9,12 MHz respectivement. Cet appareil muni d'un champ magnétique nominal de 21,15 kG et d'un électro-aimant de 15" et 3 cm d'entrefer possède un calculateur incorporé pour le traitement des données; sa capacité de mémoire va jusqu'à 28 K de 20 bits.

Les échantillons sont dissous dans CDCl_3 .

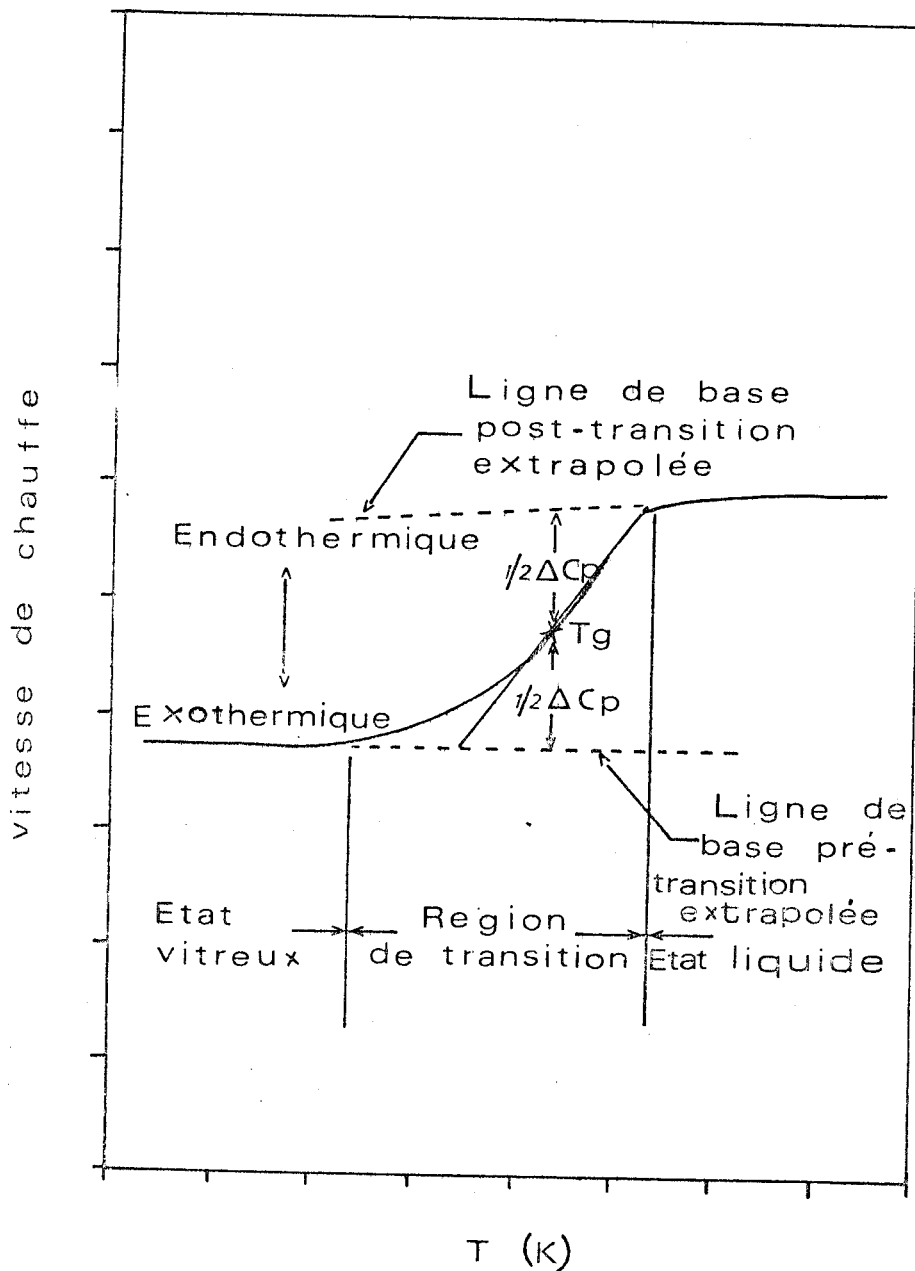
La référence choisie pour la RMN ^{29}Si est le TMS puisque ce composé présente un temps de relaxation longitudinal relativement court (19 s) et un effet Overhauser nucléaire pratiquement nul à la température d'échantillonnage.

Pour la réalisation des spectres ^{15}N nous avons dû étudier les produits purs, les conditions de sensibilité et d'abondance naturelle le nécessitant. La référence externe est un tube H^{15}NO_3 .

ANNEXE 6

DETERMINATION DE LA TRANSITION VITREUSE

A notre connaissance, deux méthodes permettent de déterminer T_g .



- Figure III-6 -

Celle utilisée par Rietsch (5) qui utilise l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe $\Delta C_p/t=f(T)$ avec la ligne de base et celle préconisée par W. Brennan (6) qui utilise l'abscisse de la tangente au point d'inflexion (figure III-6). C'est cette dernière méthode que nous avons retenue.

La mesure de $\Delta C_p / t$ est faite à l'aide d'un enthalpimètre DSC 1B Perkin Elmer avec des vitesses de chauffe de $16^\circ\text{K}/\text{minute}$ et $32^\circ\text{K}/\text{minute}$ respectivement. Les sensibilités choisies sont de $2 \text{ millical./seconde}$, $1 \text{ millical./seconde}$.

La courbe reproduite au chapitre 1 représente la transition vitreuse obtenue pour une vitesse de chauffe de $16 \text{ degrés}/\text{minute}$.

ANNEXE 7

DECOMPOSITION THERMIQUE EN REGIME DYNAMIQUE

La courbe de décomposition thermique du polydiméthylsilazane a été établie avec un programme de chauffe de 120°/heure à l'aide d'un thermoanalyseur NETZSCH TG/ATD 429.

Cet appareil fournit simultanément les résultats de l'analyse enthalpique différentielle et de la thermogravimétrie. L'ordonnée de la courbe TG2 est 10 fois plus dilatée que pour TG1.

Nous utilisons principalement la courbe dérivée DTG de la courbe perte de poids en fonction du temps (TG1 ou TG2). DTG nous donne une détermination plus aisée des étapes de la décomposition et des températures caractéristiques pour lesquelles la vitesse passe par des maxima.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - T.C. KENDRICK
J. Polym. Sci., A-2, 7(2), 297, 1969
C.A. 71. 3820 u

- 2 - L. MANDIK, A. KOTLANDOVA et J. FOLTYN
Chem. Prum. , 26(2), 87, 1976
C.A. 84. 180757t

- 3 - L.M. ANTIPIN, A.L. BOCHKAREV, R.V. KLYGINA, A.S. SHAPATIN,
D.Ya. ZHINKIN et T.V. BELKINA
Plast. Massy, (5), 52, 1978
C.A. 89, 24 992p

- 4 - M. IMBENOTTE, G.PALAVIT
Séminaire "Mise au point sur la résonance magnétique Nucléaire appliquée
aux chimies Organométallique et Organométalloïdique".

- 5 - F. RIETSCH
Etude physico-chimique de réseaux polymériques modèles
Thèse, Lille, 1976.

- 6 - W. BRENNAN
Study n°7 - Perkin Elmer Corp. , Norwalk, Conn. , 1973

RESUME ET

CONCLUSIONS

RESUME et CONCLUSIONS

Les très nombreuses et importantes utilisations des méthylsilazanes et méthylsiloxazanes font que la connaissance des caractéristiques structurales de ces composés présente un caractère évident. Les données existantes relatives à ces produits non cristallisables pour la plupart sont peu précises.

L'utilisation conjointe de la Résonance Magnétique Multinucléaire (^{29}Si , ^{15}N , ^{13}C , ^1H) et de la spectroscopie Raman permet de préciser considérablement les structures.

Le principe de la méthode de synthèse employée pour le polydiméthylsilazane est de faire réagir le diméthylchlorosilane sur l'ammoniac liquide à -78°C . L'obtention des cyclosilazanes constitue l'étape nécessaire avant la polymérisation sous pression d'ammoniac que nous avons perfectionnée. Nous proposons ensuite un mécanisme de formation du polysilazane à partir des cyclosilazanes.

L'étude structurale est abordée dans un premier temps à l'aide de la spectroscopie de vibration. Dans ce cadre, l'étude de l'octaméthylcyclotetrasilazane s'impose pour différentes raisons :

- sa détermination cristallographique est bien établie et fait apparaître la coexistence de deux formes chaise et berceau.

- ses états permettent une observation en solution dans CCl_4 , en phase

gazeuse et à l'état solide sous forme de monocristal ou de poudre polycristalline

- il comporte déjà la répétition de quatre motifs silazaniques et permet, bien qu'étant de forme cyclique, une extrapolation aux polymères linéaires.

Ceci nous a permis d'identifier avec certitude les groupements >Si - CH_3 et >Si - N(H) - Si< et par extension de proposer une attribution des vibrations observées du polydiméthylsilazane.

La résonance magnétique, surtout multinucléaire, de par son approche fine de l'environnement de tous les noyaux constitutifs permet non seulement de corroborer les résultats de spectroscopie Raman, mais de plus dans les cas complexes d'individualiser qualitativement et quantitativement les noyaux appartenant à un motif donné. Nous avons établi les plages de déplacement chimique ^1H , ^{13}C , ^{15}N et ^{29}Si par motif; ainsi pour la R.M.N ^{29}Si , les motifs M, D, T et Q définis page 21 donnent lieu à des pics d'absorption situés respectivement dans les plages : + 6,7 à + 1,3 ; -1,85 à - 8,4; -16,8 à -17,5 et -28,1 à - 28,6.

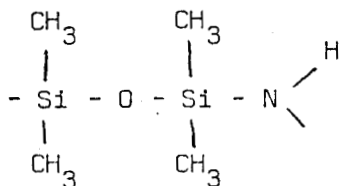
Nous proposons les corrélations suivantes : déplacement chimique ^{29}Si (^{14}N) en fonction de la charge partielle sur l'atome de silicium (d'azote) et observons la prédominance du terme paramagnétique de la constante d'écran.

La complémentarité de ces deux techniques spectroscopiques permet une détermination qui nous semble fiable des motifs constitutifs de nos composés.

Une extension de ce travail à un polydiméthylsiloxazane a été réalisée. La synthèse de ce produit de formule globale $\text{Si}_{19}\text{C}_{38}\text{N}_{16}\text{H}_{132}\text{O}_4$ est faite à partir de la réaction du diméthylchlorosilane sur le binaire eau-ammoniac à - 60°C. La séparation par chromatographie d'exclusion, notamment sur gel

Sephadex LH 20, permet d'isoler ce composé.

La détermination de sa structure est effectuée en appliquant le même type de raisonnement que pour le silazane. Outre les motifs diméthylsiloxaniques nous avons tenu compte de l'existence d'un nouveau groupement



L'observation du dédoublement de certaines fréquences, par exemple de la $\nu_{\text{as}} \text{Si O}$ ($1090 - 1050 \text{ cm}^{-1}$) et la mise en évidence du pic d'absorption R.M.N du ^{29}Si dans la plage $-21,4$ à -22 ppm constituent des éléments importants pour nos investigations structurales et ont permis de proposer une formulation tenant compte du poids relatif des divers groupements.

