

Université de Neuchâtel

Faculté des Sciences

Méthoxyphénylpolysiloxanes:
Phases stationnaires polarisables pour la
chromatographie capillaire.

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Michel Monzione

*Chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade de
Docteur ès Sciences*

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Méthoxyphénylpolysiloxanes: Phases stationnaires
polarisables pour la chromatographie capillaire

de M. Michel Monziona

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de
Neuchâtel sur le rapport des membres du jury,

MM. R. Tabacchi, R. Deschenaux, S. Claude et

J.-L. Veuthey (Genève)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 28 août 1995

Le doyen:



H.-H. Nägeli

Où un mur de mystère s'effondre
et fait découvrir un paysage,
pas nécessairement l'Annapurna,
mais peut-être une petite colline de Toscane
qu'aucun peintre n'a encore fixée.

P.-G. de Gennes " Les objets fragiles "

A Christiane et Léa

A mes parents

Ce travail a été effectué de mars 1990 à juillet 1994 dans les laboratoires de Chimie Organique Analytique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de Monsieur le Professeur Raffaele Tabacchi. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordées tant dans la conduite de ce travail que dans le domaine de l'assistanat.

Je remercie Monsieur le Docteur Saturnin Claude, Privat-docent, qui en tant qu'instigateur de ce projet de recherche fut d'un appui inestimable par ses précieux conseils tant dans le domaine chromatographique que synthétique. Grâce aux enrichissants échanges que nous avons eus, ce travail a pu être mené à bien.

Je suis reconnaissant à

Messieurs les Professeurs Jean-Luc Veuthey de l'Université de Genève et Robert Deschenaux de l'Université de Neuchâtel d'avoir accepté de juger ce travail.

Mon collègue Markus Lyman, d'avoir défriché le chemin (au niveau du labo) dans l'élaboration de nouvelles phases stationnaires pour chromatographie gazeuse. Sa compétence au niveau informatique m'a été des plus utiles.

Mademoiselle Maria De Sousa pour l'excellent travail de synthèse fourni lors de son année d'apprentissage passée sous ma responsabilité.

Mademoiselle Claire-Lise Porret pour sa précieuse collaboration technique et son sens critique.

Mon collègue Nicolas Bürki pour son efficace collaboration lors du travail d'assistanat. Sa continuelle bonne humeur fut des plus précieuses.

Tous mes collègues du département de Chimie Organique Analytique pour l'agréable atmosphère de travail.

Mes collègues et amis d'étude pour être restés simplement eux-mêmes.

Tous les étudiants et étudiantes en pharmacie que j'ai côtoyés lors des travaux pratiques. Les moments passés à essayer de leur inculquer les notions de base de la chimie organique m'ont été des plus profitables.

Le financement de ce travail a été assuré par le département de l'Instruction Publique de Neuchâtel (poste d'assistant) et par le fond des bourses de l'industrie chimique bâloise pour candidat au doctorat.

Table des matières

Chapitre 1	INTRODUCTION	1
1.1	La phase stationnaire	2
	1.1.1 Les relations chromatographiques fondamentale	
	1.1.2 Les interactions soluté-phase stationnaire	
1.2	La technologie de la colonne capillaire	8
	1.2.1 Le support	
	1.2.2 Traitement de surface du capillaire	
	1.2.3 Le dépôt de la phase	
	1.2.4 L'immobilisation	
	1.2.5 L'évaluation de la colonne	
1.3	Les composés du silicium	14
1.4	Synthèse de polysiloxanes	17
	1.4.1 Processus hydrolytique	
	1.4.2 Réaction de condensation	
	1.4.3 Equilibration de cyclosiloxane	
Chapitre 2	LES OBJECTIFS	21
Chapitre 3	LES SYNTHESSES	25
3.1	Synthèse de dichlorosilanes	25
3.2	Synthèse de diméthoxysilanes	27
3.3	Synthèse de dihydrosilanes	34
3.4	Synthèse de silanes difonctionnalisés mixtes	34
3.5	Synthèse de silanediols	37
	3.5.1 Hydrolyse de dichlorosilanes	
	3.5.2 Hydrolyse de diméthoxysilanes	
	3.5.3 Hydrolyse de dihydrosilanes	

3.6	Synthèse de disiloxanediols	39
3.6.1	Hydrolyse de dichlorosilanes	
3.6.2	Hydrolyse de diméthoxysilanes	
3.6.3	Condensation de silanediols	
3.7	Synthèse de dihydrotrisiloxanes	43
3.8	Synthèse de dichlorotrisiloxanes	44
3.9	Synthèse de trisiloxanediols	44
3.10	Synthèse de tétrasiloxanes	45
3.11	Synthèse de cyclotrisiloxanes	50
3.12	Synthèse de cyclotétrasiloxanes	56
3.13	Synthèse de cyclopentasiloxanes	60
3.14	Résumé	61
Chapitre 4	LES POLYMERES	63
4.1	Nomenclature des polymères synthétisés	63
4.2	Polymérisation	64
4.2.1	Polymérisation à 50% d'arylation	
4.2.2	Polymérisation à 33% d'arylation	
4.2.3	Polymérisation à 25% d'arylation	
4.2.4	Autres polymérisation	
4.3	Purification du polymère brut	71
4.4	Distribution des poids moléculaires	75
4.5	Composition chimique	78
4.6	Analyses thermiques	80
4.6.1	Calorimétrie différentielle	
4.6.2	Thermogravimétrie	
4.7	Résumé	89

Chapitre 5	LES PHASES STATIONNAIRES	91
5.1	Désactivation de la colonne capillaire	91
5.2	Immobilisation de la phase stationnaire	101
5.3	Conditionnement des colonnes	103
5.4	Evaluation de l'activité des colonnes	108
5.5	Evaluation de l'efficacité des colonnes	111
5.6	Températures d'utilisation	116
5.7	Evaluation de la sélectivité des colonnes	117
5.8	Applications	126
5.9	Résumé	135
Chapitre 6	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	137
6.1	Résumé des résultats	137
6.3	Perspectives	139
Chapitre 7	TECHNIQUES ANALYTIQUES ET INSTRUMENTATION	141
7.1	Analyses spectroscopiques	141
7.2	Analyses thermiques	142
7.2.1	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	
7.2.2	Thermogravimétrie	
7.3	Analyses chromatographiques	142
7.3.1	Chromatographie de perméation sur gel (GPC)	
7.3.2	Chromatographie gazeuse	

Chapitre 8	PARTIE EXPERIMENTALE	145
8.1	Généralités	145
8.2	Synthèses	146
8.3	Polymérisations	171
8.4	Préparation des colonnes	171
	8.4.1 Traitement du capillaire	
	8.4.2 Traitement de désactivation	
	8.4.3 Dépôt de la phase stationnaire	
Chapitre 9	BIBLIOGRAPHIE	173

ANNEXES

Structure des composés 1 à 19 (précurseurs)

Structure des composés 20 à 37 (cyclosiloxanes)

Structure des phases stationnaires (polymères)

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le présent travail concerne l'élaboration de nouvelles phases stationnaires destinées à la chromatographie capillaire gaz-liquide. Une introduction succincte s'impose afin d'apporter un certain éclairage dans des domaines souvent peu connus de l'utilisateur de cette technique analytique très performante et combien indispensable.

Par définition la chromatographie est une méthode physique de séparation au cours de laquelle les composés sont distribués différemment entre deux phases: l'une stationnaire, l'autre mobile. Dans ce travail nous nous limiterons à la chromatographie gaz-liquide où la phase stationnaire (liquide) joue un rôle déterminant dans le processus de séparation tandis que la phase mobile (gaz vecteur) n'intervient que peu.

1.1 La phase stationnaire

1.1.1 Les relations chromatographiques fondamentales

Parallèlement au développement technologique, tout un appareil mathématique a été conçu pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes observés. Nous n'indiquerons ici que les relations de base utilisées dans ce travail. La nomenclature souvent anarchique dans le domaine de la chromatographie vient de subir une révision¹ prise en compte ici.

Le processus de séparation se déroule avant tout par partition, caractérisée par le coefficient K pour le composé (i):

$$K = \frac{\text{Concentration dans la phase stationnaire}}{\text{Concentration dans la phase mobile}} = \frac{C_{i(S)}}{C_{i(M)}} \quad (1.1)$$

Un certain nombre de grandeurs peuvent être mesurées à partir du chromatogramme. Ainsi le facteur de capacité k d'un soluté est défini à l'aide du temps d'éluion d'un composé non retenu t_M (temps mort) et du temps de rétention t_R du soluté. Il représente le temps de résidence du soluté dans la phase stationnaire relativement à celui passé dans la phase mobile.

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (1.2)$$

Entre le facteur de capacité et le coefficient de partition existe une relation de proportionnalité:

$$K = k\beta = k \frac{r_c}{2d_f} \quad (1.3)$$

où β est le rapport de phase, r_c le rayon de la colonne et d_f l'épaisseur de la phase stationnaire.

L'efficacité d'une colonne se détermine par son nombre de plateaux théoriques N , via la mesure de la largeur du pic à mi-hauteur W_h :

$$N = 5.545 \left(\frac{t_R}{W_h} \right)^2 \quad (1.4)$$

Connaissant la longueur de la colonne L , la hauteur équivalente à un plateau théorique H s'écrit:

$$H = \frac{L}{N} \quad (1.5)$$

La hauteur d'un plateau théorique est le reflet direct de l'élargissement des pics résultant de diverses contributions. Les travaux de *Van Deemter* pour les colonnes remplies et de *Golay* pour les colonnes capillaires (appelées à l'époque colonnes tubulaires ouvertes) ont permis l'établissement d'expressions mathématiques décrivant ce processus.

Par la suite, différents auteurs ont affiné le modèle en incluant une série de contributions supplémentaires. Nous nous limiterons à la forme simplifiée de l'équation représentant H en fonction de la vitesse moyenne du gaz vecteur \bar{u} :

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C \cdot \bar{u} = \frac{B}{\bar{u}} + (C_M + C_S) \cdot \bar{u} \quad (1.6)$$

où B traduit la diffusion longitudinale du soluté dans la phase mobile alors que C représente la résistance au transfert de masse. C est la somme de la résistance au transfert de masse dans la phase mobile et stationnaire, soit C_M et C_S respectivement. Ces différents termes ont pour expression:

$$B = 2D_M \quad (1.7)$$

$$C_M = \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \frac{r_c^2}{D_M} \quad (1.8)$$

$$C_S = \frac{2k}{3(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_S} \quad (1.9)$$

D_M est le coefficient de diffusion dans la phase mobile et dépend du soluté, de la nature du gaz vecteur et de la température de la colonne.

D_S représente le coefficient de diffusion dans la phase stationnaire et varie pour chaque paire soluté-phase stationnaire et dépend de la température.

Une représentation graphique de H en fonction de la vitesse du gaz vecteur \bar{u} (figure 1.1) et un programme de régression non-linéaire permet de déterminer tous ces coefficients.

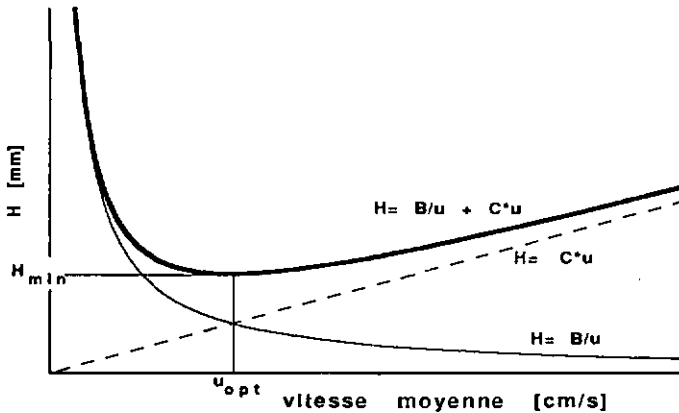


Figure 1.1 Courbe de Van Deemter

Pour $\bar{u} = u_{opt}$ la courbe passe par un minimum correspondant à H_{min} . u_{opt} s'obtient en dérivant l'équation (1.6), ce qui donne:

$$\bar{u}_{opt} = \sqrt{B/C} \quad (1.10)$$

et par substitution dans (1.6), on obtient:

$$H_{min} = 2 \cdot \sqrt{B \cdot C} \quad (1.11)$$

Si on néglige le transfert de masse dans la phase stationnaire ($C_S = 0$) alors $C = C_M$ et en reportant 1.7) et (1.8) dans l'équation (1.11) on obtient:

$$H_{min(théor)} = d_c \cdot \sqrt{\frac{1 + 6k + 11k^2}{12(1+k)^2}} \quad (1.12)$$

Cette relation n'est valable que pour les colonnes à faible épaisseur de film.

A partir de cette relation il est possible de déterminer l'efficacité de recouvrement CE par la relation:

$$CE = \left(\frac{H_{min(théo)}}{H_{exp}} \right) \quad (1.13)$$

Cette relation est intéressante uniquement pour comparer des phases de même nature chimique.

Le système des indices de rétention (ou indices de Kováts) permet d'exprimer la rétention d'un composé sur la base d'une échelle uniforme, établie d'après les rétentions des alcanes linéaires. Leur indice de rétention est par définition égal à son nombre de carbone multiplié par 100. L'indice I_i d'un composé quelconque est obtenu par interpolation par rapport aux deux alcanes éluant avant (t'_z) et après lui ($t'_{(z+1)}$) selon la relation:

$$I_i = 100 \cdot \left[z + \frac{\log t'_i - \log t'_z}{\log t'_{(z+1)} - \log t'_z} \right] \quad (1.14)$$

où z est le nombre d'atome de carbone de l'alcane éluant avant le composé i .

Les indices de rétention se déterminent en isotherme et ne dépendent que des interactions entre phase stationnaire et soluté ainsi que de la température de la colonne.

S'agissant de la résolution et de la séparation, des relations doivent être mentionnées. Le facteur de séparation relatif à deux pics adjacents $\alpha_{2,1}$ caractérisant le degré d'espacement du sommet des pics est défini par:

$$\alpha_{2,1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (1.15)$$

La résolution R_S de deux pics adjacents fait intervenir la mesure de la largeur des pics à leur base W_b et leur différence entre les deux maxima Δt :

$$R_S = \frac{2\Delta t}{w_{b1} + w_{b2}} \approx \frac{\Delta t}{w_{b2}} \quad (1.16)$$

Une résolution R_S de 1 correspond à une séparation où 6% des aires de chaque pic se chevauchent. Une séparation des pics à la ligne de base se produit pour une résolution R_S de 1.5.

La résolution peut être exprimée en fonction des différents paramètres qui la composent. En considérant N et k pour le deuxième pic et en combinant les équation (1.4), (1.15) et (1.16) on obtient:

$$R_S = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{k}{k+1} \right) \quad (1.17)$$

Une représentation de cette équation en fonction de α , N et k respectivement permet de mettre en évidence le degré d'influence de chacun de ces facteurs sur la résolution (figure 1.2).

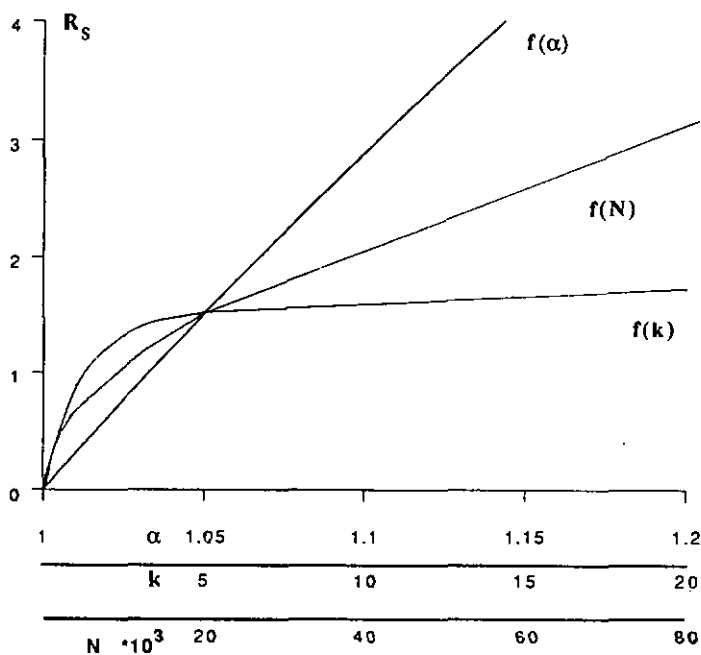


Figure 1.2 Effet de N , de α et de k sur la résolution

Lorsque deux solutés ne sont pas séparés, il est possible d'augmenter la résolution par un accroissement de N , de k et de α .

En jouant sur N par une simple augmentation de la longueur de la colonne, les temps d'analyse deviennent considérables puisqu'un doublement de R_S implique un quadruplement de N .

Une diminution du rayon de la colonne selon l'équation (1.8) implique une perte de la capacité de la colonne et une limitation des quantités injectables. Une diminution de l'épaisseur du film selon l'équation (1.9) montre rapidement un accroissement des phénomènes d'adsorption sur la paroi de la colonne.

L'augmentation de k passe par une diminution de β selon l'équation (1.3) et donc à nouveau par une diminution du rayon de la colonne. Si un accroissement de l'épaisseur du film permet effectivement d'augmenter k (intérêt principal des couches épaisses) cela se fait au détriment de l'efficacité selon l'équation (1.9). Si une diminution de la température permet une augmentation k , cela se fait au préjudice non seulement de la vitesse de l'analyse, mais aussi de l'efficacité de la colonne par variation des constantes de diffusion D_M et D_S .

Un faible accroissement du facteur de séparation α permet d'augmenter de façon très remarquable la résolution. Ce facteur ne dépendant que de la nature de la phase stationnaire justifie à lui seul la création de nouvelles phases stationnaires.

1.1.2 Les interactions soluté-phase stationnaire

La sélectivité dépend des interactions moléculaires entre les composés à séparer et la phase stationnaire. Ces interactions, du type des forces de cohésion de *Van der Waals*, sont généralement inférieures à 60 kJ/mole, soit deux ordres de grandeur plus faibles que les énergies de liaison chimique.

On peut subdiviser ces interactions en quatre types²:

- Forces de dispersion de *London* (interactions dipôle induit-dipôle induit)
- Forces d'orientation de *Keesom* (interactions dipôle-dipôle, incluant les liaisons hydrogène)
- Forces d'induction de *Debye* (interactions dipôle-dipôle induit)
- Forces de type donneur-accepteur.

Forces de dispersion de *London*. Elles représentent les interactions principales agissant sur les composés apolaires et faiblement polaires. Elles résultent des attractions dipôle induit/dipôle induit. Même si elle ne possède pas un moment de dipôle permanent, chaque molécule est asymétrique à un instant donné en raison du mouvement permanent de ses électrons. Ce moment

de dipôle instantané n'est pas mesurable car la somme de ses composants instantanés s'annule dans le temps.

Un tel système électronique agit comme un moment de dipôle fluctuant, polarisant les systèmes électroniques des atomes et molécules voisins, et induisant une force d'attraction. LONDON a établi une relation décrivant cette énergie d'interaction (E_L):

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2 - I_{p1} \cdot I_{p2}}{r_D^6 (I_{p1} - I_{p2})} \quad (1.18)$$

où: α_1 et α_2 : polarisabilité des partenaires 1 et 2
 (en l'occurrence, le soluté et la phase stationnaire)
 I_{p1} et I_{p2} : potentiel d'ionisation des partenaires 1 et 2
 r_D : distance entre les partenaires 1 et 2

Cette forme d'interaction est *indépendante* de la température.

Forces d'orientation et liaisons hydrogène. Les forces entre molécules polaires résultent de l'orientation spatiale de leurs dipôles respectifs. Si cette orientation était la même pour les dipôles des molécules de la phase stationnaire et ceux des solutés, il y aurait équilibre entre la répulsion et l'attraction. Cependant, comme l'orientation des dipôles ayant la plus faible énergie est favorisée statistiquement, il en résulte une attraction. En raison du mouvement thermique des molécule qui produit un effet contraire, ce type d'interactions *dépend fortement de la température*. C'est à KEESOM que l'on doit l'équation exprimant cette énergie:

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r_D^6 kT} \quad (1.19)$$

avec: μ_1 et μ_2 : moments de dipôles des partenaires 1 et 2
 et k : constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
 et T : température absolue

Comme cette force varie en raison inverse de la température, il peut se produire qu'une phase qui est sélective à basse température en raison de la prépondérance de ce type d'interactions perde partiellement sa sélectivité à haute température. Un cas particulier de cette force électrostatique est la liaison hydrogène, qui se manifeste entre un groupe donneur de protons X-H et un groupe accepteur de protons Y.

X est un atome électronégatif (O, N, halogène, P, S, éventuellement C) et Y une espèce électro-attractive telle qu'un atome ayant une paire d'orbitales libre ou un système aromatique ou insaturé riche en électrons π .

Forces d'induction de Debye. Ces forces sont responsables de la sélectivité des phases stationnaires polarisables. Elle ont été étudiées par DEBYE qui a établi qu'elles résultaient de l'action du champ électrique d'une molécule

possédant un dipôle permanent sur une molécule polarisable, induisant un moment électrique. Cette force est généralement *indépendante de la température*, et s'exprime par:

$$E_D = \frac{-1}{r_D^6} (\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2) \quad (1.20)$$

avec: μ_1 et μ_2 : moment de dipôles permanents
 et α_1 et α_2 : polarisabilité

Cette force sera discutée un peu plus en détail au chapitre 2, étant donné qu'elle est l'interaction devant nous permettre d'accroître la sélectivité de phases stationnaire que nous nous proposons d'élaborer.

Interactions donneur-accepteur. Si l'un des deux partenaires est un accepteur d'électrons à orbitales vacantes et l'autre est un système d'électrons π à faible énergie d'ionisation (donneur d'électrons), il peut en résulter un transfert partiel de l'orbitale pleine du donneur à l'orbitale libre de l'accepteur. Ce genre d'interactions se produit entre des phases contenant des groupes nitro-aromatiques ou cyano-éthers par exemple et des solutés donneurs π tel que les aromatiques et les oléfines.

1.2 La technologie de la colonne capillaire

Depuis l'introduction en 1958 des colonnes capillaires par M.J.E. Golay, toute la technologie qui leur est liée n'a cessé d'évoluer. Si *Ettré*³⁻⁵ en a fait une description historique, les problèmes pratiques ont été décrits par *Lee et Wright*⁶ pour les colonnes en verre et *Vermeulen et Xu*⁷ pour les colonnes en silice fondue.

1.2.1 Le support

Pendant de nombreuses années le verre (sodique ou borosilicate) a été le matériaux de choix pour l'élaboration des colonnes capillaires. Cette situation a été complètement bouleversée par l'introduction sur le marché de colonne en silice fondue au début des années 80.

La silice fondue est obtenue soit par fusion de quartz naturel, soit par hydrolyse en phase gazeuse de SiCl_4 très pur permettant l'obtention d'un produit ne contenant que 1 ppm d'impuretés métalliques. Si la flexibilité de ces colonnes réside dans la finesse des parois du capillaire (25-50 μm), elles doivent impérativement être protégées à l'aide d'un revêtement extérieur de polyimide afin de leur conférer une résistance mécanique et chimique.

Actuellement, il n'est pas possible d'utiliser les colonnes en silice fondue au dessus de 400°C de façon continue pour des raisons de stabilité thermique du polyimide.

1.2.2 Traitement de la surface du capillaire

Sauf pour les poly(diméthylsiloxanes) la surface interne du capillaire ne possède pas, sans un traitement adéquat, les propriétés énergétiques permettant un dépôt de la phase stationnaire en un film lisse et régulier. Il faut donc modifier l'énergie superficielle du capillaire de telle sorte qu'elle devienne supérieure à celle de la phase stationnaire².

De plus différents sites actifs (figure 1.3), dus à la nature même de la silice fondue, doivent impérativement être désactivés afin d'éliminer tous risques d'adsorption des substances soumises à l'analyse.

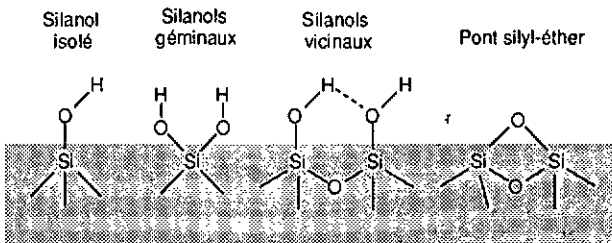


Figure 1.3 Structure des sites actifs à la surface du capillaire⁸

Les différents traitements de surface ont pour fonction d'éliminer ou de masquer les entités actives et d'augmenter par la même occasion l'énergie superficielle du capillaire.

Une des techniques les plus utilisées est la persilylation avec des composés du type disilazane comme le montre le schéma 1.1.

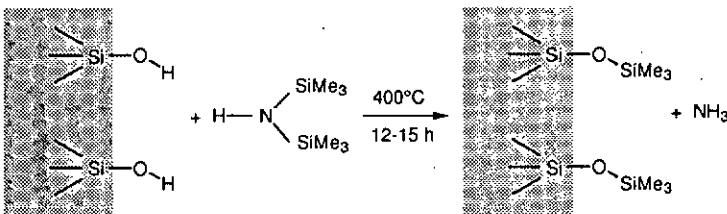


Schéma 1.1

Selon la provenance et les pré-traitements subits (lessivage et déshydratation) l'énergie superficielle d'un capillaire de silice fondue peut varier entre 28 et 48 mJ/m². Après persilylation au moyen de groupes méthylsilyles (schéma 1.1) elle diminue à 23 mJ/m². Les phases de type poly(diméthylsiloxane), possédant une tension de surface comprises entre 20.8 et 21.6 mJ/m² (selon leur PM), ont dès lors la possibilité de former un film très régulier et parfaitement uniforme.

L'utilisation de tétraphényl diméthylsilazane par exemple, augmente l'énergie superficielle à 36.5 mJ/m^2 et permet le dépôt de phase renfermant jusqu'à 50% de groupes phényles. Cependant l'introduction de groupements polaires diminue fortement la stabilité thermique de la couche de désactivation.

Bien que le mécanisme de désactivation par dégradation de poly(éthylène glycol) à 300°C ne soit pas totalement élucidé, il est possible d'obtenir une énergie superficielle comprise entre 34 et 44 mJ/m^2 permettant le dépôt de phases très polaires. Mais à nouveau la stabilité thermique de la couche de désactivation est faible et ne dépasse pas 280°C .

Des résultats remarquables sont obtenus en utilisant soit des polymères à bas poids moléculaires et terminés par des groupes hydroxyles, soit des cyclosiloxanes de compositions variées. Dans ces deux cas le processus de désactivation se déroule à une température proche de 400°C .

D'autres techniques ont été introduites dans le double but d'améliorer la stabilité thermique et de diminuer la température de réaction.

L'utilisation de polymère du type poly(alkylhydrosiloxane)⁹ est une méthode originale de désactivation. Ces composés se greffent par réaction des groupes Si-H avec les silanols de la surface du capillaire en libérant de l'hydrogène à une température de 250°C déjà. La présence de groupes cyanopropyles dans le polymère¹⁰ permet un accroissement très important de l'énergie superficielle. Une valeur de 49 mJ/m^2 a été mesurée ainsi qu'une stabilité thermique supérieure à 300°C .

1.2.3 Le dépôt de la phase

Le dépôt de la phase stationnaire se fait de façon statique et consiste à remplir le capillaire avec le polymère dissous dans un solvant puis d'éliminer celui-ci par une des extrémité de la colonne. De nombreux travaux résumés par *Vermeulen et Xu*⁷ apportent un éclairage intéressant sur plusieurs aspects à considérer (solvant, température, vide à appliquer etc.). Des considérations théoriques y sont aussi abordés.

L'épaisseur du film d_f (μm) obtenue après évaporation du solvant s'exprime en fonction du diamètre de la colonne d_c (mm) et de la concentration C (en g de phase/ 100 ml de solvant) par la relation¹¹:

$$d_f = 2.5 \times C \times d_c \quad (1.21)$$

Du point de vue pratique, le dépôt de la phase se fait à température ambiante en utilisant comme solvant du CH_2Cl_2 ou un mélange de dichlorométhane et de pentane fraîchement distillé. Dans ce dernier cas on peut obtenir une évaporation plus rapide ce qui engendre selon certain¹² une faible irrégularité du film déposé.

1.2.4 L'immobilisation

L'immobilisation de la phase stationnaire par réticulation ou par greffage à la surface de la colonne permet une stabilisation physique du film. Cela s'avère primordiale dans le cas où la viscosité de la phase décroît fortement avec la température (phényl- et cyanopropylpolysiloxanes). L'immobilisation empêche tout réarrangement du film à haute température, fait important s'agissant des colonnes à couches épaisses.

L'insolubilité de la phase stationnaire permet le rinçage de la colonne au moyen de solvants en cas de pollution, l'injection de grands volumes dans l'étude de traces et enfin une utilisation en chromatographie en phase supercritique (SFC).

Si comme le mentionne *Blomberg*¹³ l'immobilisation *in situ* peut se faire aussi bien par des méthodes thermiques que par des processus radicalaires, il est important de ne pas modifier la nature de la phase stationnaire.

Dans le cas de polymères terminés par des groupes hydroxyles, l'immobilisation thermique peut engendrer une condensation entre les silanols du polymère et les silanols de la surface conduisant à un véritable greffage.

Les silanols du polymère ont aussi la possibilité de se condenser entre eux pour aboutir à une phase stationnaire à très haut PM. Un processus de réticulation en trois dimensions résultant de la scission de certains substituants suivi de réarrangements est aussi envisageable.

Des agents de réticulation thermiques composés de silanes tri- ou tétrafonctionnels (alkoxysilanes par exemple) peuvent être ajoutés avant le dépôt de la phase et permettent une augmentation du taux d'immobilisation.

L'avantage du processus par voie radicalaire est de se produire à plus basse température, ce qui permet de ménager les phases de faible stabilité thermique.

Les radicaux libres peuvent être générés par décomposition de peroxydes organiques et de composés azo (*schéma 1.2*).

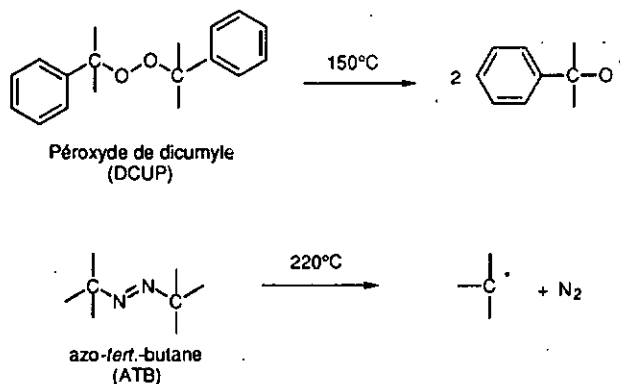


Schéma 1.2

Cependant ces réactifs peuvent induire la formation de sous produits de réaction susceptibles de conférer une activité indésirable aux colonnes. L'utilisation d'ozone ou de rayons- γ permet une initiation radicalaire sans formation de produits secondaires, mais demande un appareillage sophistiqué.

Le processus d'immobilisation se fait par la formation de liaisons Si-C-C-Si, et il faut savoir que tous les substituants n'ont pas la même capacité à générer de telles liaisons.

Si les groupes méthyles (schéma 1.3) et vinyles réagissent facilement, il en va autrement pour les phases contenant des substituants phényles. Dans ce dernier cas, il est alors judicieux d'incorporer en faibles proportions dans le squelette du polymère des substituants vinyles, *n*-octyles ou *p*-tolyles².

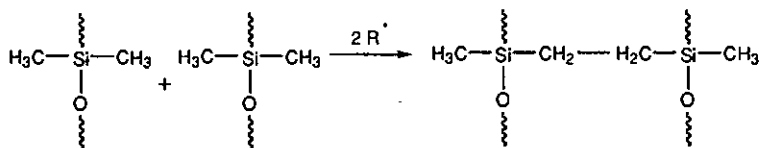


Schéma 1.3

Les polymères réticulés par formation de liaisons Si-C-C-Si (processus radicalaire) présentent une stabilité thermique moins importante que ceux obtenus par formation de liaisons Si-O-Si (processus thermique).

1.2.5 L'évaluation de la colonne

La qualité d'une colonne est un concept plutôt complexe car plusieurs critères peuvent être pris en considération comme l'efficacité, la sélectivité, l'inertie et la stabilité thermique.

Les mesures d'efficacité se déroulent en mode isotherme avec des solutés représentatifs, sensés être séparés par la colonne.

La polarité peut être estimée par les indices de *Rohrschneider* et de *McReynolds*. Cependant cette mesure est sujette à forte polémique¹⁴ du fait de la trop grande volatilité des produits utilisés.

Le test de *Grob*¹⁵⁻¹⁶ a été développé afin de juger globalement des caractéristiques d'une colonne en une seule injection. Quatre aspects importants de la qualité d'une colonne sont susceptibles d'être évalués quantitativement. Il s'agit de l'efficacité, du caractère acido-basique, de l'épaisseur du film et de l'activité résiduelle. Les produits qui le composent et les propriétés qu'ils sont susceptibles de mettre en évidence sont mentionnés dans le tableau 1.1.

Ce test est fort utile pour la quantification de l'adsorption et du caractère acido-basique de la colonne. On procède par comparaison de la hauteur du pic expérimentale avec la hauteur théorique. La courbe théorique est obtenue en reliant le sommet des pics des hydrocarbures et des esters (figure 1.4), ces produits n'étant pas sensés être adsorbés par l'activité résiduelle de la colonne.

Tableau 1.1 Composition du test de Grob

Composé	Abréviation	Propriété testée
n-décane	C ₁₀	Référence
n-undécane ^a	C ₁₁	Référence
n-dodécane ^b	C ₁₂	Référence
décanoate de méthyle	E ₁₀	Référence. Efficacité
undécanoate de méthyle	E ₁₁	Référence. Efficacité
dodécanoate de méthyle	E ₁₂	Référence. Efficacité. Epaisseur du film
1-octanol	ol	Adsorption par pont-H (polysiloxane)
butane 2,3-diol	D	Adsorption par pont-H (polyglycol)
n-nonanal ^a	al	Adsorption de carbonyle linéaire (polyglycol)
2,6-diméthylphénol	P	Site fortement basique
2,6-diméthylaniline	A	Site fortement acide
acide 2-éthyl hexanoïque	S	Site faiblement basique
dicyclohexylamine	am	Site faiblement acide

^a Présent uniquement dans le test 1 pour colonne polaire

^b Présent uniquement dans le test 2 pour colonne apolaire



Figure 1.4 Chromatogramme schématique du test de Grob I

1.3 Les composés du silicium

La synthèse de polysiloxanes¹⁷ passe obligatoirement par des composés monomériques du silicium possédant entre une et quatre fonctions hydrolysables Z et différents restes organiques R.

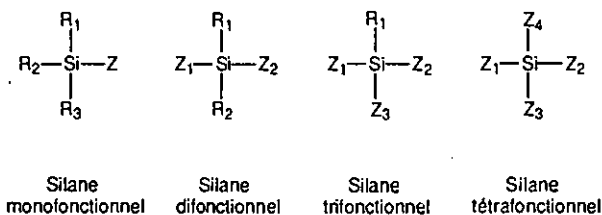


Figure 1.5 Structures des silanes fonctionnels

Pour les substituants Z (souvent identiques pour un silane monomérique donné), il peut s'agir d'halogènes, d'alkoxydes, d'hydroxydes, d'amines, d'alcoolates de métaux et d'hydrogène. Ce dernier quoique nettement moins réactif peut aussi subir des réactions d'hydrolyse dans des conditions particulières.

Les restes organiques R peuvent être aussi bien des groupements alkylés (linéaires ou cycliques) que arylés.

De part leur réactivité, les chlorosilanes représentent le composé de choix dans la chimie du silicium et des polysiloxanes. Le schéma 1.4 indique les différentes classes de composés accessibles à partir de réaction sur un chlorosilane¹⁸.

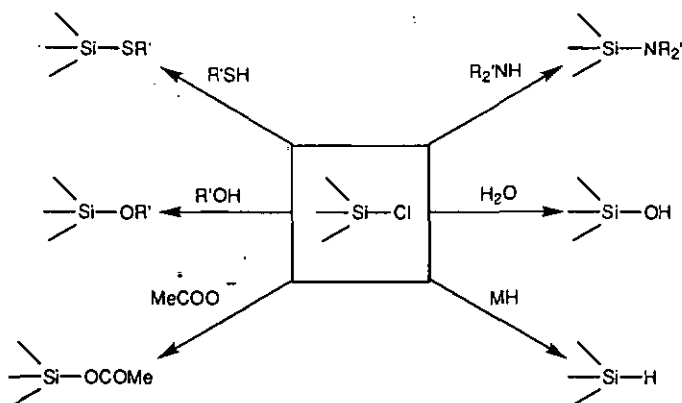
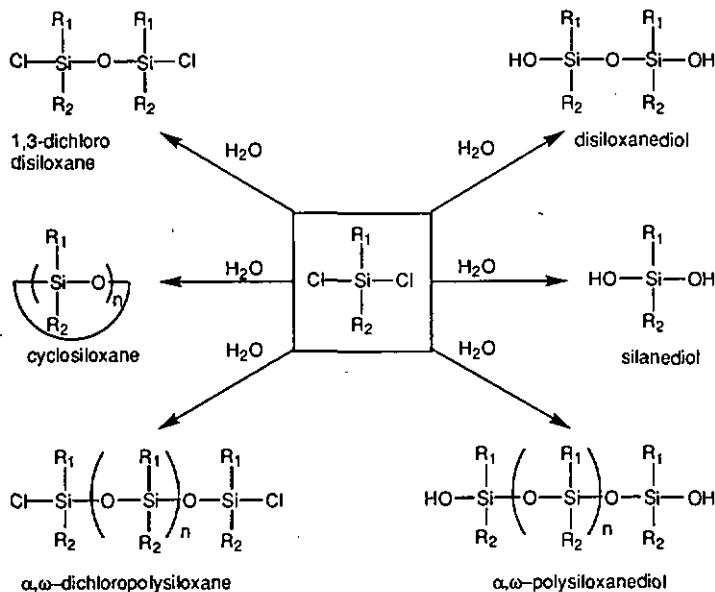


Schéma 1.4

L'hydrolyse des dichlorosilanes conduit à divers types de composés linéaires et cycliques (schéma 1.5) suivant les conditions expérimentales.

Le choix du rapport entre les quantités de chlorosilane et d'eau, du catalyseur (acide ou basique), de la température et de la durée de la réaction est donc primordial. En effectuant l'hydrolyse en milieu homogène ou hétérogène, il est aussi possible d'influencer la proportion des produits finaux et la taille des polymères formés.



En raison de l'importance économique des polysiloxanes (industrie des silicones), les conditions permettant un juste contrôle de ces réactions font l'objet de brevets ne facilitant pas l'accès aux informations. L'amélioration des procédés de nos jours encore¹⁹ reste l'objet de recherche et même la simple hydrolyse du diméthylchlorosilane est concernée.

Si la proportion de l'un ou de l'autre des produits finaux dépend fortement des restes organiques R, il est à noter que dans tous les cas il y a formation d'un mélange de plusieurs substances, ce qui nécessite des travaux de purification.

Bien que moins réactifs que les chlorosilanes, les alcoxysilanes présentent l'avantage de ne pas produire de HCl lors de leur hydrolyse. Le risque de dégradation par voie acide des produits synthétisés est du même coup éliminé. Seuls les méthoxysilanes, voire les éthoxysilanes font l'objet d'application à grande échelle, car la vitesse d'hydrolyse de leurs homologues de tailles supérieures est trop faible.

Les silanols monomériques jouent un rôle important comme intermédiaires lors de l'hydrolyse des groupes fonctionnels, même s'il ne sont pas isolables. Par condensation induite ou spontanée, ils permettent la formation de cyclosiloxanes ou de polysiloxanes.

La susceptibilité à l'auto-condensation dépend de la taille, de la structure et du nombre de restes organiques présents sur le même atome de silicium. Ainsi, s'il est possible d'isoler le diphenyl silanediol, le méthyl silanetriol n'a jamais pu l'être.

Les silanols ont la possibilité de réagir avec d'autres groupes fonctionnels, avec pour résultats la formation de la liaison siloxane (schéma 1.6).

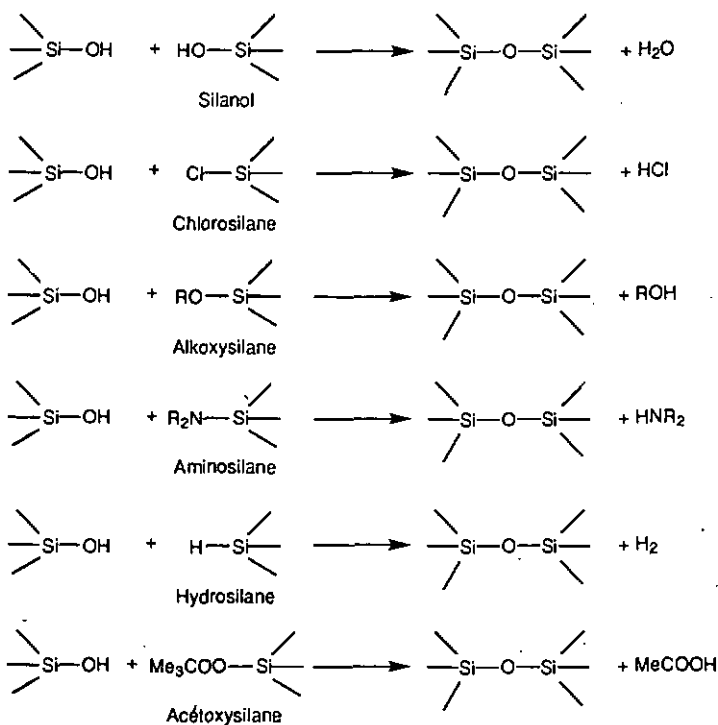


Schéma 1.6

1.4 Synthèse de polysiloxanes

1.4.1 Processus hydrolytique

L'hydrolyse de dichlorosilanes est la méthode la plus directe pour obtenir des polysiloxanes et le mécanisme suivant est proposé¹⁷:

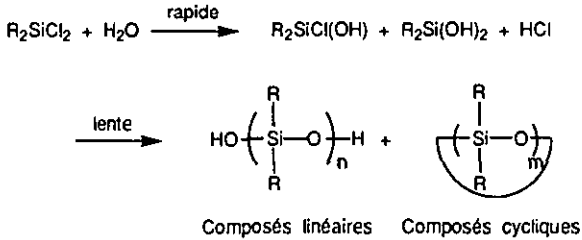


Schéma 1.7

Comme déjà mentionné, cette réaction conduit à la formation d'un mélange de composés cycliques et linéaires dont les proportions relatives dépendent des conditions réactionnelles.

Le processus hydrolytique peut s'appliquer également à des silanes fonctionnalisés par des substituants du type acétoxy, méthoxy, amino etc. Dans ce cas les cinétiques et les sous-produits de réactions sont différents.

1.4.2 Réaction de condensation

Ce type de réaction permet d'obtenir des polymères à blocs alternants et des poids moléculaires importants. Selon les groupes fonctionnels, la réaction peut se dérouler sans catalyseur.

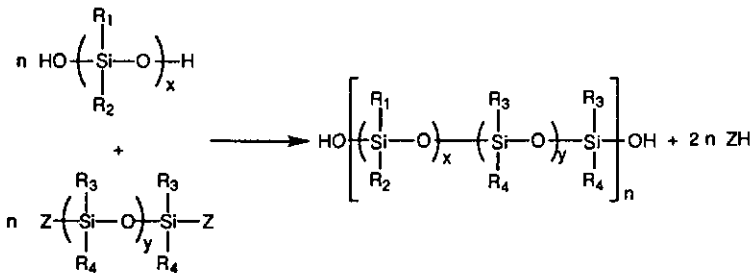


Schéma 1.8

Si le groupe fonctionnel Z et les conditions de réaction sont choisis de manière à éviter toute auto-condensation, le polymère sera du type alternant.

1.4.3 Equilibration de cyclosiloxane

La polymérisation par équilibration de cyclosiloxanes, est un processus par lequel la liaison Si-O (partiellement ionique) est continuellement rompue et reformée pour atteindre un équilibre dans l'état thermodynamique le plus stable. Les poids moléculaires peuvent atteindre des valeurs très élevées.

Le mécanisme de la polymérisation anionique couramment admis lors d'utilisation de catalyseurs basiques (schéma 1.9), implique une étape d'initiation par attaque de la base sur le silicium, suivie d'une phase de propagation dont l'espèce active est l'anion silanolate.

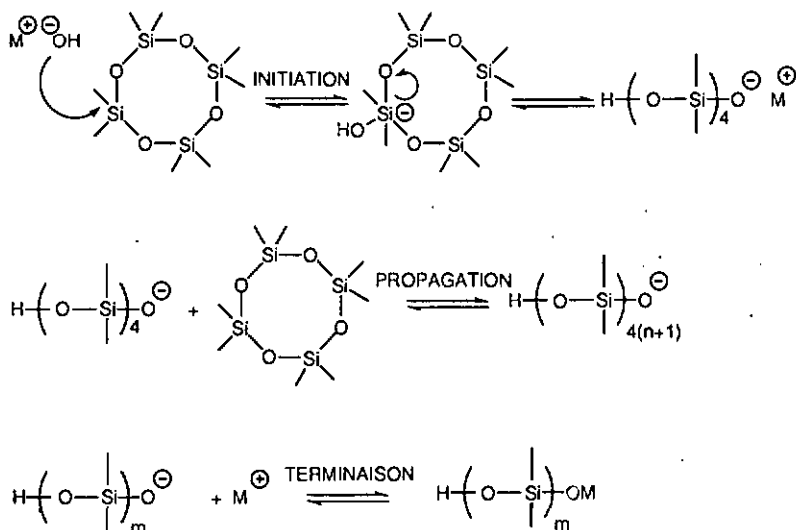


Schéma 1.9

Les bases utilisées sont des hydroxydes, des silanolates, des alcoolates de métaux alcalins ainsi que certaines bases organiques du type ammonium quaternaires.

Après le processus de polymérisation le catalyseur doit être éliminé afin d'obtenir un polymère stable thermiquement et inactif.

La polymérisation cationique se passe généralement à plus basse température que le processus anionique et fait appel à des catalyseurs acides tels H_2SO_4 , HCl , CF_3COOH . Les acides de Lewis sont aussi susceptibles d'avoir une activité catalytique, mais seulement en présence de co-catalyseur possédant un proton labile.

Le mécanisme de la polymérisation cationique (schéma 1.10), bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses recherches est toujours sujet à controverses²⁰.

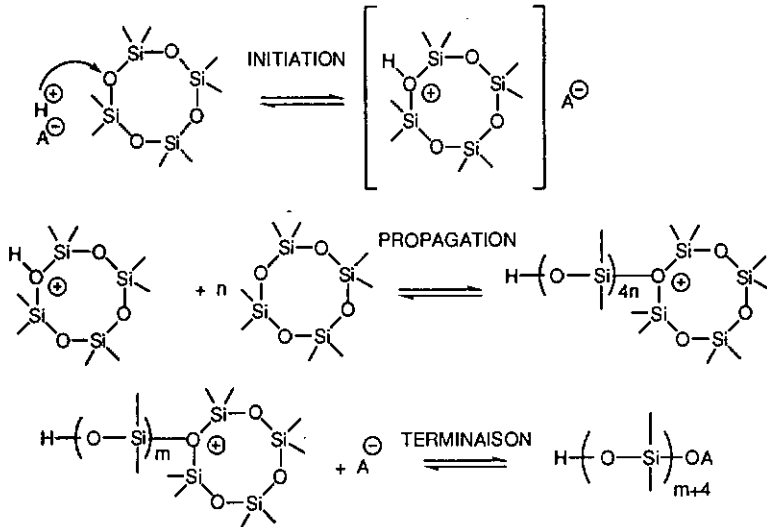


Schéma 1.10

Aussi bien dans le cas des polymérisations anioniques que cationiques, des réactions secondaires intra- et intermoléculaires peuvent se produire.

Le premier cas (*back-biting*), conduit à un équilibre du polymère (schéma 1.11), du fait que l'extrémité active attaque des liaisons Si-O-Si déjà formées. La flexibilité du squelette favorise de façon importante cette dépolymérisation.

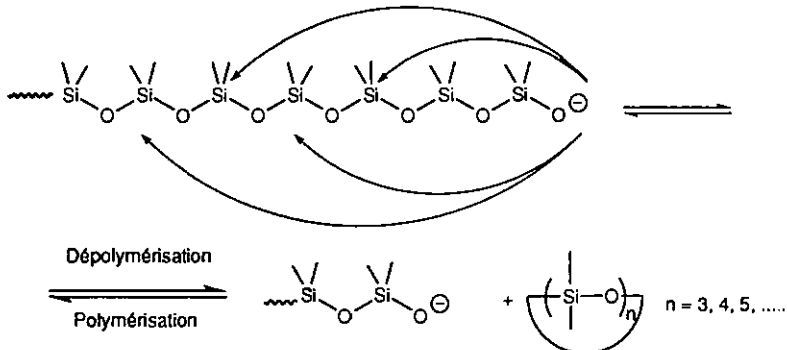


Schéma 1.11

Si dans les réactions intermoléculaires, une extrémité active attaque une autre chaîne selon le même mécanisme, la conséquence est différente puisqu'on obtient un accroissement de la distribution des poids moléculaires avec une polydispersité accrue.

CHAPITRE 2

LES OBJECTIFS

Actuellement, il existe une demande toujours plus grande pour des colonnes à la fois polaires et thermiquement stables. Qu'il s'agisse de l'environnement, de l'alimentation, de la parfumerie, de l'industrie pétrolière, de l'industrie pharmaceutique etc., tous les problèmes analytiques ne sont pas encore résolus.

Si commercialement des colonnes chromatographiques de bonnes qualités sont disponibles, il faut savoir qu'elles sont loin de donner toutes les garanties de reproductibilité indispensables pour des analyses de routine. Il apparaît souvent une dégradation de la phase pouvant provenir du polymère, du traitements de surface, voire des deux.

Le développement de nouvelles colonnes permettant la séparation de produits polaires peut être envisagé de deux façons.

La première consiste en l'accroissement de la stabilité thermique des phases polaires de type poly(cyanopropylsiloxane) donnant essentiellement lieu à des interactions de type dipôle-dipôle. Un parfait contrôle du processus de polymérisation et l'incorporation d'unité silarylène (introduction d'un groupement phényle entre deux atomes de silicium) permettent un gain notable de stabilité, comme le montre *Lymann* dans son travail de thèse⁸.

La seconde possibilité, objectif de ce travail, réside dans l'utilisation de phases de type polarisable²¹⁻²². Les interactions ici sont de types dipôle-dipôle induit entre les solutés polaires et la phase stationnaire. Elles sont par nature indépendantes de la température et plus faibles que les interactions entre dipôles permanents. Ces phases présentent la particularité de séparer des produits polaires à plus basse température que ne le font les colonnes polaires. Les interactions engendrées sont aussi plus sensibles à de petites différences de structure, étant donné que chaque soluté va générer un champ électrique différent induisant dans la phase des moments différents. On remarque ainsi qu'une phase ne possédant pas de polarité intrinsèque élevée est capable de séparer des mélanges de produits polaires.

Pour élaborer des phases polarisables²³, il faut que les groupes fonctionnels qui la composent contiennent des électrons π ayant la capacité d'acquiescer un moment de dipôle en présence d'un composé polaire. Ce dipôle induit est le résultat de la distorsion de la distribution électronique, formant ainsi des centres de charge positive et négative.

Si en lui-même le groupe phényle d'un polysiloxane est faiblement polarisable, il est aisé d'accentuer ce caractère en le substituant au moyen de groupes aussi bien électro-attracteurs qu' électro-donneurs.

Les travaux de *Lee et coll.*²⁴⁻²⁷ ont montré toute la potentialité de ce genre de phases par substitution du groupe phényle avec des fonctions cyano²⁸, nitro²⁹, méthylsulphonyl³⁰ et méthoxy³¹⁻³². Le groupe biphenyle a aussi fait l'objet d'une attention toute particulière en y plaçant un³³⁻³⁴, voire deux³⁵ groupements cyano.

Tous ces polymères sont préparés³⁶ par co-hydrolyse de différents diméthoxysilanes ou par hydrosilylation d'un motif vinylique avec un poly(hydrosiloxane). Cette deuxième voie de synthèse ne permet pas d'accéder à des polymères où le groupe aromatique est directement lié à l'atome de silicium.

Lee et coll. mentionnent³² que les méthoxyphénylpolysiloxanes présentent à la fois un excellent potentiel chromatographique et une meilleure stabilité thermique quand les groupes aromatiques sont directement liés aux atomes de silicium. Cependant, faute de produits de départ, ils n'ont pas été en mesure de préparer plus d'une phase de ce type.

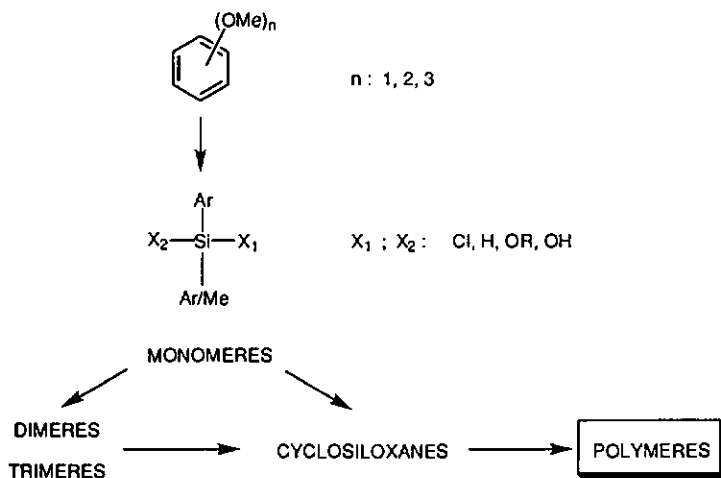
Nous avons cherché une voie synthétique permettant la réalisation de tels polymères et à même de réaliser un contrôle effectif du taux de substitution. La polymérisation par ouverture de cyclosiloxanes constitue une approche pouvant répondre à ces exigences.

Un premier travail³⁷ nous avait conduit à synthétiser des cyclotrisiloxanes contenant 16.6% de groupes phényles méthoxylés, 16.6% de phényles et 66% de méthyles. Les polymères testés comme phases stationnaires³⁸ présentaient des résultats prometteurs mais sans apporter un gain conséquent de sélectivité par rapport aux phases commerciales.

Ce travail a pour objectifs:

- Le développement d'une voie de synthèse de phases stationnaires hautement reproductible.
- L'obtention d'un taux en groupement méthoxyphényles parfaitement contrôlé.
- La recherche des positions de fonctionnalisation du noyau aromatique les plus effectives en matière de polarisabilité.
- La mise au point d'un traitement de surface compatible avec ces nouvelles phases stationnaires (dépôt d'un film lisse et homogène).
- L'accès à une méthode simple et efficace permettant de juger de la qualité des colonnes.
- L'étude de la relation entre les positions des groupes méthoxylés et les caractéristiques de la colonne (efficacité, stabilité thermique, sélectivité).

La voie de synthèse est la suivante:



CHAPITRE 3

LES SYNTHÈSES

Monomères

3.1 Synthèse de dichlorosilanes

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction concernant la chimie du silicium, les dichlorosilanes disubstitués (dialkylés, diarylés ou alkyl-arylés) permettent d'accéder soit à d'autres silanes fonctionnalisés soit directement à des composés cycliques.

Le *méthyl (2,4,6-triméthoxyphényl) dichlorosilane (1a)* est synthétisé par voie organométallique en faisant réagir le 1,3,5-triméthoxybenzène avec un équivalent d'un complexe BuLi/tétraméthyléthylènediamine dans l'éther pour obtenir le mono-lithien. Celui-ci est ajouté très lentement sur un excès de méthyltrichlorosilane à reflux dans l'éther (*schéma 3.1*).

3.2 Synthèse de diméthoxysilanes

Les diméthoxysilanes quoique moins réactifs que les dichlorosilanes présentent le très grand avantage d'être stable à l'air et donc facilement utilisable⁴¹.

La synthèse se déroule par voie organométallique (schéma 3.2), soit par lithiation en position ortho d'un méthoxybenzène (cf. chapitre 3.1) soit par réaction de Grignard sur un bromobenzène méthoxylé⁴².

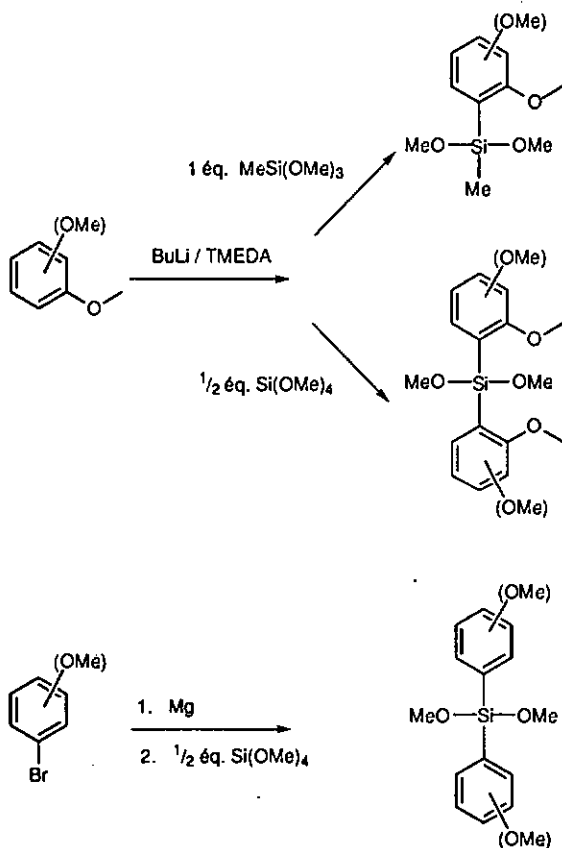


Schéma 3.2

La lithiation se déroule dans l'hexane en travaillant avec un léger excès d'un mélange de BuLi/TMEDA. A ce mono-lithien est ajouté rapidement à 0°C un équivalent de méthyl triméthoxysilane ou un demi équivalent de tétraméthoxysilane, selon le produit final désiré.

En utilisant cette voie synthétique, nous avons préparé trois composés du type aryl-méthyl diméthoxysilane (2a-2c) et six composés du type diaryl diméthoxysilane (3a-3f) représentés à la figure 3.1. Les rendements varient entre 50 et 80 % (deux étapes).

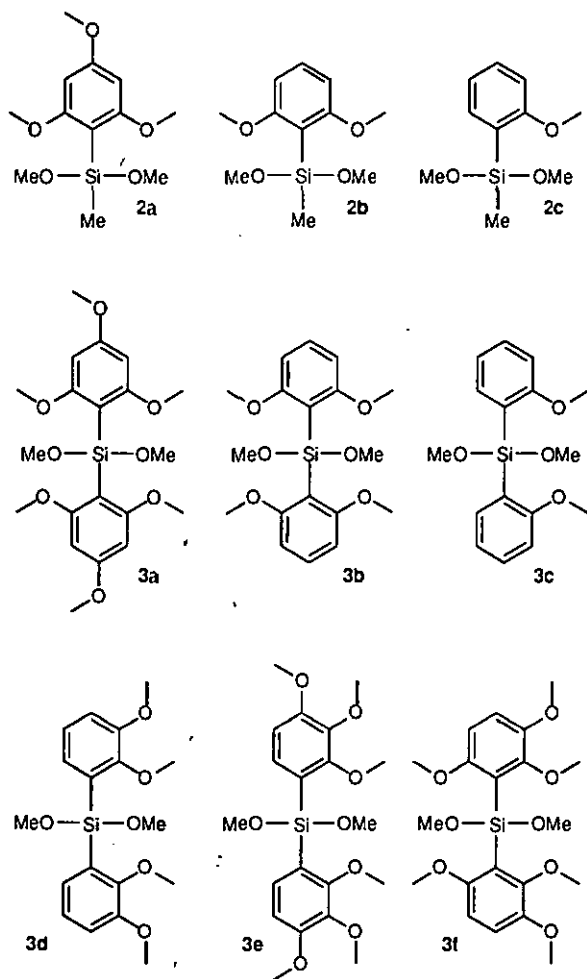


Figure 3.1 Diméthoxysilanes synthétisés par lithiation

La synthèse par Grignard est nettement moins évidente à mettre en oeuvre et le premier problème consiste à faire réagir le magnésium. Les résultats les plus probants s'obtiennent en travaillant dans le THF avec une goutte de dibromoéthane comme initiateur de réaction.

Même en faisant réagir ce réactif de Grignard sur un demi équivalent de tétraméthoxysilane à reflux dans le THF, il est impossible d'empêcher la polysubstitution sur le silicium et de ce fait nous avons dû isoler le produit désiré par recristallisation. La très forte adsorption du produit sur la silice ou sur l'alumine empêche le recours à la chromatographie sur colonne.

Néanmoins, nous avons pu synthétiser et surtout isoler avec des rendements de l'ordre de 40% deux composés du type diaryl diméthoxysilane (3g et 3h). Le composé 3i n'a pas pu être isolé du mélange composé de tri- et de tétra-substitué.

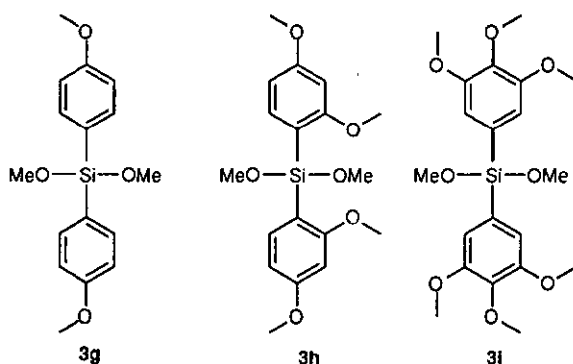


Figure 3.2 Diméthoxysilanes synthétisés par réaction de Grignard

Plusieurs tentatives ont été entreprises afin de convertir le brome du 3,4,5-triméthoxy bromobenzène en lithium (schéma 3.3) de manière à éviter la réaction de Grignard.

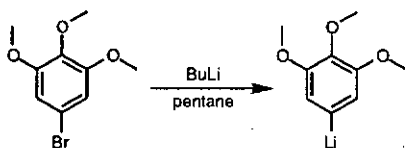


Schéma 3.3

Un procédé décrit par Harder *et coll.*⁴³ utilisant simplement le butyl lithium dans le pentane à 0°C permet d'obtenir le composé lithié instantanément. La suite de la réaction se déroule d'une façon analogue à la synthèse normale utilisant les organolithiens. L'analyse par ¹H-RMN du milieu réactionnel final montre la présence du diméthoxysilane désiré mais nous n'avons pas été en mesure de l'isoler.

Alors que tous ces composés sont stables, le composé 3a montre une très grande instabilité en présence de trace d'acidité. Il y a rupture de la liaison silicium-aryle d'où génération de triméthoxybenzène et d'un résidu insoluble dans tous solvants (silice). Cette rupture est assez inattendue car suivant la position des méthoxy il devrait y avoir plutôt renforcement de la liaison silicium-carbone.

Noll dans son ouvrage de référence¹⁷ mentionne que suivant la nature des substituants se trouvant sur le silicium, il peut y avoir stabilisation ou déstabilisation de la liaison Si-C (schéma 3.4).



R : groupe donneur d'électrons

R : groupe attracteur d'électrons

La liaison Si-O-Si s'affaiblit

La liaison Si-R se renforce

La liaison Si-O-Si se renforce

La liaison Si-R s'affaiblit

Schéma 3.4

Le groupe méthoxy, qu'il soit substitué en position para ou ortho, devrait donc par effet électromère +E stabiliser la liaison silicium-aryle.

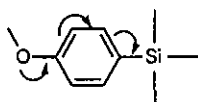


Schéma 3.5

Eaborn et coll.⁴⁴⁻⁴⁸ ont étudié la cinétique de la rupture de la liaison silicium-aryle avec des composés du type aryl-triméthylsilane (Ar-SiMe₃) par divers électrophiles. Bien que ce type de composé ne comporte pas d'oxygène liée au silicium, les résultats qu'ils obtiennent, traités comme une substitution électrophile aromatique, permettent de mieux quantifier ce phénomène de rupture de liaison aryle-silicium.

Les autres groupes substituant le silicium ont une très grande importance sur la réactivité des composés mais ont été assez peu étudiés. La seule étude un peu systématique⁴⁶ essaie de montrer que la stabilité des produits du type Ar-SiPh₃ comparée aux Ar-SiMe₃ peut s'expliquer par une combinaison d'effets électroniques et stériques.

Les résultats qui nous intéressent sont résumés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Vitesse relative de la rupture de X-C₆H₄-SiMe₃ en milieu acide

Substitution X	Vitesse relative ^a	Vitesse relative ^b
H	1	1
p-OMe	1510	1010
o-OMe	335	-
m-OMe	-	0.38
2,4,6-triméthoxy ^c	1.8 x 10 ⁸	-
p-Méthyl	21.1	18
p-Fluoro	0.75	0.95
p-Chloro	0.13	0.19

^a Mélange aqueux d'acide perchlorique dans le méthanol

^b Mélange aqueux d'acide sulfurique dans l'acide acétique

^c Même sans agent électrophile, ce composé subit une rupture dans le méthanol aqueux due à une trace d'acidité, CO₂ en l'occurrence.

Ces résultats indiquent que les groupes p-chloro et p-fluoro renforcent la liaison silicium-aryle (la liaison silicium-phényle étant prise comme référence) et que la désactivation due au groupe p-méthyle n'est pas très importante.

Eaborn et coll. mesurent que le méthoxy en position para influence grandement la stabilité de la liaison silicium-aryle par rapport à la liaison silicium-phényle puisque que la vitesse relative de clivage se fait environ 1500 fois plus rapidement. La substitution en ortho favorise aussi fortement la rupture silicium-aryle avec une réactivité 335 fois plus grande.

Dans notre cas, toutes les molécules diarylées substituées en ortho présentent une grande stabilité au niveau de la liaison silicium-carbone (excepté la molécule 3a) puisque que nous obtenons les silanediols correspondant par hydrolyse acide (cf. chapitre 3.5.2). Ici le facteur stérique (encombrement dû à la substitution ortho-méthoxy) intervient en empêchant la protonation du groupe aryle.

Les molécules 2b et 2c qui ont une substitution aryle-méthyle, donc moins encombrées stériquement, tendent à apporter confirmation de cette supposition puisque que l'hydrolyse acide ne permet pas d'obtenir les silanediols correspondants.

Le cas de la molécule 3a est très intéressant car elle possède deux méthoxy en position ortho qui devraient empêcher stériquement la rupture de la liaison silicium-aryle et une position para qui elle la favorise. Ce composé étant particulièrement sensible à la moindre trace d'acidité montre que dans ce cas la position en para favorise bien le clivage de la liaison silicium-aryle.

Ce résultat va dans le sens de ceux obtenus par *Eaborn et coll.*⁴⁵ avec le (2,4,6-triméthoxyphényl) triméthylsilane qui subit une rupture extrêmement rapide en milieu acide. En combinant les vitesses relatives de chaque substitution ($1510 \times 335 \times 335$) on obtient un résultat très proche (1.7×10^8) de celui mesuré effectivement (1.8×10^7) pour le composé trisubstitué en position 2,4,6. Mais comme le mentionnent *Eaborn et coll.*, cette excellente corrélation ne doit pas faire croire qu'il est possible de généraliser cette règle d'additivité des effets des substituants.

Les molécules 2a et 3h de substitution un peu semblable, montrent aussi une tendance à subir une rupture au niveau de la liaison silicium-aryle mais de façon nettement moins rapide.

La molécule 3e ayant une substitution ortho, méta et para ne subit pas le clivage précité. Ceci est dû à la position méta, qui comme l'ont montré *Eaborn et coll.*, stabilise cette liaison.

Les travaux de *Rühlmann et coll.*⁴⁹, concernant l'étude cinétique de la rupture de la liaison silicium-oxygène par l'acide chlorhydrique, apportent une confirmation de la grande réactivité de la liaison p-méthoxyphényl-silicium.

Ainsi, au lieu de réagir comme les molécules du schéma 3.6

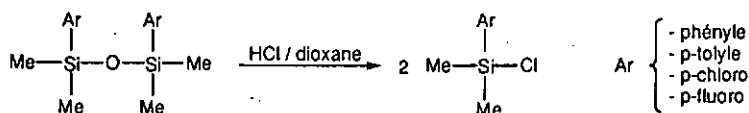


Schéma 3.6

la molécule para-méthoxylé subit une rupture au niveau de la liaison silicium-carbone (schéma 3.7).

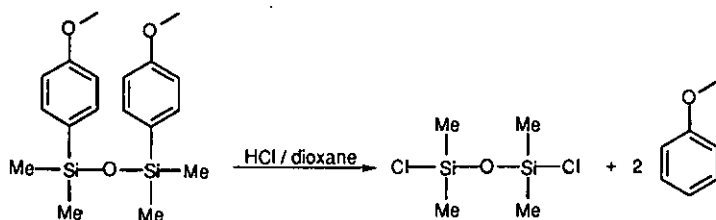


Schéma 3.7

Parmi les molécules synthétisées nous constatons que la liaison silicium-aryle des composés 3g et 3h, possédant une substitution méthoxylée en position para, pose des problèmes de stabilité en milieu acide. Ainsi, comme nous le mentionnons au chapitre 3.5.2, l'hydrolyse de ces produits ne nous a pas permis d'obtenir les silandiols correspondants en grande quantité de façon reproductible.

Rühlmann propose le mécanisme suivant pour expliquer que la rupture se passe entre la liaison silicium-aryle plutôt qu'entre le silicium et l'oxygène.

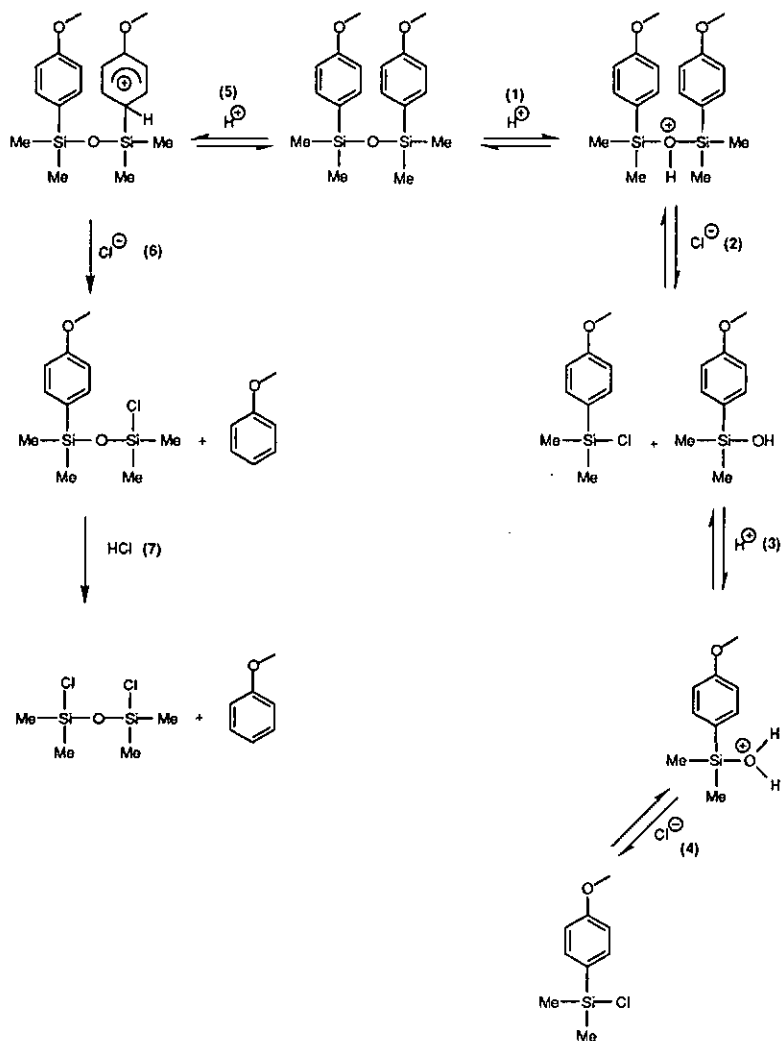


Schéma 3.8

Comme la protonation de l'oxygène se fait très rapidement (1) et est suivie d'une réaction beaucoup plus lente (2), la protonation du groupe aryle (5) s'en trouve favorisée. Celle-ci, quoique plus lente que celle de l'oxygène (1), est toujours suivie par une rupture de liaison irréversible (6), ce qui en fait le facteur déterminant de la réaction.

3.3 Synthèse de dihydrosilanes

La réduction d'un diméthoxysilane en un dihydrosilane nécessite l'utilisation d'un réducteur très puissant tel LiAlH_4 . Un reflux de 24 heures dans l'hexane ne nous a pas permis de réduire la moindre liaison Si-OMe , et il est impératif d'utiliser le toluène à reflux afin de convertir un diméthoxysilane en dihydrosilane.

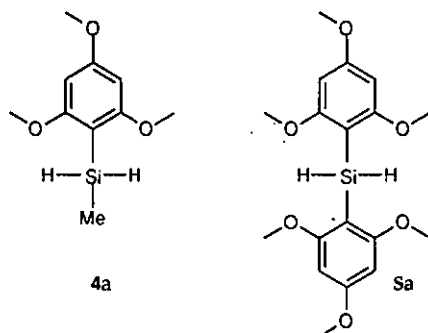


Figure 3.3 Dihydrosilanes synthétisés

Nous avons synthétisé deux composés du type dihydrosilane (4a et 5a) avec des rendements de 55 et 61 % respectivement. Un agent réducteur plus doux comme le NaBH_4 utilisé dans les mêmes conditions ne permet pas ce genre de réaction.

3.4 Synthèse de silanes difonctionnalisés mixtes

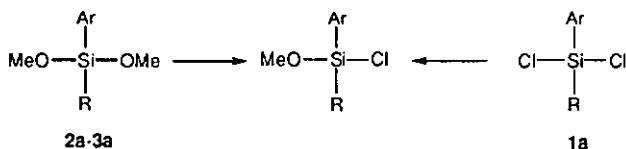


Schéma 3.9

Nous avons fait plusieurs tentatives de synthèse afin de convertir un diméthoxysilane en méthoxy-chlorosilane (schéma 3.9). En faisant réagir le composé 2a dans l'éther à température ambiante avec du PCl_3 dans différents rapports d'équivalence il n'y a formation du dichlorosilane correspondant qu'après trois jours et il reste une grande quantité de diméthoxysilane non réagi. En travaillant à reflux de l'éther nous observons une dégradation en triméthoxybenzène.

La chloration avec PCl_5 dans le chloroforme, adaptée d'une méthode décrite par Klingebiel et coll.⁵⁰ et Mawaziny⁵¹ nous conduit à la formation du 2,4,6-triméthoxychlorobenzène.

Comme nous pouvions nous y attendre, ces mêmes réactions entreprises sur le composé 3a (extrêmement sensible aux acides) engendre la dégradation du produit en triméthoxybenzène. L'utilisation de base organique (pyridine ou triéthylamine) dans le but de neutraliser l'acide libéré inhibe toutes réactions.

La réaction inverse (schéma 3.9) de mono-méthoxylation du dichlorosilane 1a à l'aide de différents équivalents d'orthoformate de méthyle ($HC(OMe)_3$) conduit invariablement au diméthoxysilane 2a alors que le milieu réactionnel contient encore une grande quantité de dichlorosilane. A température ambiante aucune réaction n'a lieu et un chauffage à reflux pendant cinq jours est nécessaire. L'utilisation de solvant empêche toutes réactions, même en chauffant à reflux plusieurs jours.

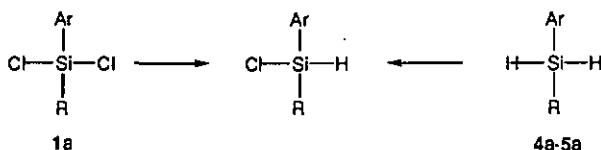


Schéma 3.10

Dans son ouvrage *Noll*¹⁷ mentionne que la réduction d'un dichlorosilane (schéma 3.10) conduit invariablement à la formation du composé totalement réduit. En effet à partir du dichlorosilane 1a, la réduction dans l'hexane à reflux en présence de $LiAlH_4$ ne laisse pas apparaître la formation d'un composé monofonctionnel mixte. D'autres agents réducteurs comme $LiBH_4$, LiH et NaH n'ont pas permis, dans les mêmes conditions, d'obtenir de réduction.

La réaction inverse de mono-chloration à partir de dihydrosilane (schéma 3.10) intéresse plusieurs groupes de recherche et un bon nombre de résultats sont décrits dans des brevets. Les chlorures inorganiques utilisés par *Anderson*⁵² comme $PdCl_2$, $AgCl$, $CuCl_2$, $HgCl_2$ etc. semble donner de bons résultats pour les alkylsilanes mais aucun exemple de chloration sélective d'arylsilanes n'est mentionné. *Corey et coll.*⁵³ montrent que la chloration des arylsilanes est si rapide que l'isolement d'entités mixtes est un véritable problème. Ils développent une méthode (schéma 3.11) qui utilise le chlorure de trityle dans le benzène afin d'obtenir des chloro-hydrosilanes.



Schéma 3.11

Cette voie de synthèse qui présente l'avantage de ne pas libérer de HCl nous a permis effectivement d'obtenir le produit désiré en partant du dihydrosilane 5a, mais il n'a pas été possible de l'isoler du triphénylméthane.

Récemment *Ishikawa et coll.*⁵⁴ ont montré (schéma 3.12) que la chloration avec du CuCl_2 catalysé par CuI dans l'éther permettait d'obtenir sélectivement des entités du type chloro-hydrosilane.

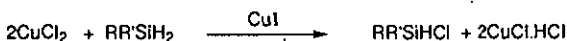


Schéma 3.12'

Testé sur le composé 4a, nous n'avons isolé que du triméthoxybenzène, bien que ce dihydrosilane supporte l'acidité.

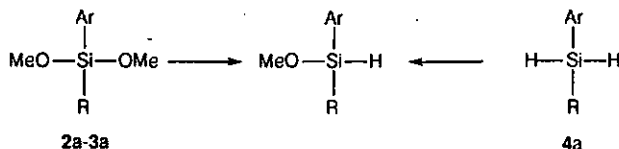


Schéma 3.13

Lors de la synthèse des dihydrosilanes à partir de diméthoxysilanes (cf. chapitre 3.3) nous n'avons pas détecté la formation de composés difonctionnalisés mixtes. Le fait de devoir chauffer la réaction au reflux du toluène ne permet pas de bloquer la réaction au stade de la mono-réduction.

La conversion des dihydrosilanes en diméthoxysilanes (schéma 3.13) demande l'utilisation de catalyseur⁵⁵⁻⁵⁶ tels que des alkoxydes de métaux, des amines, des métaux de transition ou encore des complexes métalliques dans des conditions qui ne favorisent pas l'obtention de silane mixte comme produit unique.

*Corriu et coll.*⁵⁷ se servent de l'anion fluorure issu de CsF ou de KF pour affaiblir la liaison Si-H en créant un silicium pentacoordonné. D'après ce travail, cette méthode serait tellement sélective qu'elle permettrait d'obtenir exclusivement le composé du type méthoxy-hydrosilane. Les essais effectués avec le dihydrosilane 5a dans le méthanol à reflux, en présence de divers équivalents de KF , nous ont conduit dans le meilleur des cas (trois jours de reflux) à la formation du composé diméthoxylé avec une très forte proportion de produit de dégradation (triméthoxybenzène). Avec nos produits cette réaction n'est manifestement pas assez efficace car en dessous de cinq équivalents d'anion fluorure aucune réaction n'a lieu.

*Bedard et coll.*⁵⁸ dans un article récent utilisent comme catalyseur un mélange de $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{BuLi}$ dans le méthanol et obtiennent un mélange constitué de dihydrosilane non réagi, de diméthoxysilane et de silane mixte en très faible quantité, même à -78°C . Ils en concluent qu'il existe une très rapide redistribution entre la liaison Si-H et la liaison Si-OMe .

La synthèse de silanes monofonctionnels mixtes s'avère donc négative puisqu'aucune réaction ne nous a permis d'obtenir un composé utilisable afin d'effectuer une dimérisation subséquente.

3.5 Synthèse de silanediols

3.5.1 Hydrolyse de dichlorosilanes

L'hydrolyse du seul dichlorosilane synthétisé 1a en 6a se fait sans problème dans l'éther en présence d'un excès d'eau additionné de carbonate d'ammonium permettant la neutralisation du HCl. Un rendement de 74% est obtenu en travaillant dans une très grande quantité d'éther, empêchant au maximum une oligomérisation toujours présente dans ce genre de synthèse (cf. chapitre 1.3).

3.5.2 Hydrolyse de diméthoxysilanes

L'hydrolyse de diméthoxysilanes est une réaction assez lente⁵⁹ et il est favorable de travailler dans des solutions acides ou éventuellement basiques. Nous en avons entrepris l'étude systématique dans le but d'obtenir sélectivement soit le silanediol soit le disiloxanediol, vu que ces composés sont impossible à séparer par des techniques de chromatographie sur colonne. Nous ne donnons ici qu'un bref résumé sous forme de tableaux des résultats les plus intéressants. Les rendements concernent les produits isolés et purifiés par recristallisation.

L'hydrolyse s'effectue à température ambiante dans un solvant (10% poids/volume) et l'eau est ajouté à volume égale de solvant. Les solutions tampons à divers pH sont réalisées selon une procédure standardisée⁶⁰.

Tableau 3.2 Influence du solvant sur l'hydrolyse de 2a en 6a

	CH ₃ CN	Acétone	DMF	EtOH	MeOH ^a	THF	éter
Produit	mono	mono	départ	mono-di	mono	mono	départ
Rdt.	25%	trace	-	-	53%	trace	-
Durée	4 jours	5 jours	7 jours	3 jours	3 jours	15 jours	15 jours

^a La réaction dans le méthanol à reflux conduit à une oligomérisation après 16 heures.

Le méthanol montrant de bon rendement, nous avons poursuivi notre étude en utilisant ce solvant. Le tableau 3.3 résume le rôle du pH.

Tableau 3.3 Influence du pH sur l'hydrolyse de 2a en 6a

	pH 4	pH 6	pH 7	pH 7	pH 7.5	pH > 8 ^a
Produit	silanediol	silanediol	silanediol	dégradé	mono-di	dimère
Rdt.	27 %	42 %	54 %	-	-	-
Durée	16 h	3 jours	3 jours	6 jours	3 jours	3 jours

^a Les pH basiques permettant d'obtenir le disiloxanediol sont traités au chapitre 3.6.2.

En effectuant l'hydrolyse des composés 2b et 2c qui sont aussi du type méthyl-aryl diméthoxysilane, nous constatons que les conditions de cette réaction ne se laissent pas aussi facilement généraliser. En travaillant avec les mêmes dilutions (10% poids/volume), nous obtenons systématiquement une oligomérisation, voire une dégradation en méthoxybenzène quels que soient le solvant et le pH de la solution aqueuse.

En triplant la quantité d'eau, il est possible d'empêcher un peu ce phénomène (tableaux 3.4 et 3.5).

Tableau 3.4 Influence du pH sur l'hydrolyse de 2b en 6b

	pH 4	pH 7	pH 7	pH 7	pH 9	pH 11
Solvant	MeOH	MeOH	CH ₃ CN	THF	MeOH	MeOH
Produit	dégradé	silanediol	oligomère	départ	silanediol	oligomère
Rdt.	-	37 % ^a	-	-	30 %	-
Durée	6 h	24 h	5 h	15 jours	3 h	3 h

^a Un essai de purification du silanediol sur colonne d'alumine nous a permis d'obtenir une quantité infime de disiloxanediol, alors que le produit introduit n'en contenait pas. Par contre il ne nous a pas été possible de récupérer le silanediol. Nous supposons qu'il y a eu dimérisation du produit à l'intérieur de la colonne.

Tableau 3.5 Influence du pH sur l'hydrolyse de 2c en 6c

	pH 4	pH 7	pH 7	pH 7	pH 9	pH 11
Solvant	MeOH	MeOH	CH ₃ CN	THF	MeOH	MeOH
Produit	dégradé	silanediol	oligomère	départ	mono-di ^a	oligomère
Rdt.	-	21 %	-	-	-	-
Durée	6 h	24 h	1 h	15 jours	3 h	1 h

^a Inséparable.

L'étude de l'hydrolyse (dilution 10% poids/volume) dans le méthanol des composés du type diaryl diméthoxysilane 3a-h montre encore des caractères différents.

A pH neutre et légèrement basique (pH 9), aucun composé n'évolue. En augmentant le pH à 11, les produits 3d et 3h s'oligomérisent très gentiment et après 24 heures plus aucune trace de diméthoxysilane de départ n'est détectable.

A pH 12 par contre, les molécules 3a et 3b se convertissent respectivement en silanediols 7a (rend. 70%) et 7b (rend. 30%) après 3 jours, alors que le composé 3g ne donne qu'une légère trace de silanediol 7g.

Toujours à pH 12, l'hydrolyse du diméthoxysilane 3c donne le disiloxanediol 9c avec un rendement de 76% après 2 jours.

Si à pH 4 les composés 3a et 3g se décomposent instantanément en leur méthoxybenzène respectif, les autres diméthoxysilanes sont stables. Il faut ajouter au moins six équivalents de HCl pour les transformer en silanediol de façon très rapide (10 minutes) avec un rendement (tableau 3.6) tout à fait acceptable pour ce genre de réaction.

Tableau 3.6 Rendements de l'hydrolyse de diaryl diméthoxysilanes en milieu acide^a

Diméthoxysilane	3b	3c	3d	3e	3f	3h
Rendement	66 %	41 %	42%	65 %	75 %	b
Silanediol	7b	7c	7d	7e	7f	-

^a Solvant: méthanol

^b Si l'hydrolyse du composé 3h semble effectivement donner le silanediol, celui-ci oligomérisé dès qu'il est extrait du milieu réactionnel.

3.5.3 Hydrolyse de dihydrosilanes

La conversion d'une fonction Si-H en Si-OH requiert l'utilisation de catalyseur qui cependant ne doit ni favoriser la condensation en polysiloxane ni détériorer la liaison silicium-carbone. Les catalyseurs de palladium sont très couramment utilisés⁶¹⁻⁶² et quelques essais ont été effectués. L'hydrolyse du composé 5a dans le dioxane à pH 7 permet d'obtenir le silanediol 7a avec un rendement de 10% et beaucoup de produits secondaires (oligomérisation) en utilisant du palladium sur Al₂O₃ alors que dans les mêmes conditions le palladium sur charbon permet d'obtenir un rendement de 50%. Les réactions avec le composé 4a n'ont abouti qu'à la formation d'oligomère même en travaillant dans des solutions 20 fois plus diluées.

Des essais d'hydrolyse en milieu alcoolique en présence de forte concentration de KOH ont permis de montrer la très bonne stabilité de ces produits puisque aucune évolution n'a eu lieu.

Disiloxanes

3.6 Synthèse de disiloxanediols

3.6.1 Hydrolyse de dichlorosilanes

L'hydrolyse du dichlorosilane 1a dans l'éther en présence d'une quantité stoechiométrique d'eau est difficilement réalisable vu la nature solide du composé et sa sensibilité à l'humidité. Le principal problème réside dans l'incertitude de la quantité de produit réellement engagé. Plusieurs essais ont été effectués, et effectivement une trace de disiloxanediol 8a est présente (deux isomères) mais avec une grande quantité de silanediol. L'utilisation de carbonate d'ammonium ou de pyridine pour neutraliser le HCl conduit aux mêmes résultats.

Le mécanisme admis¹⁷ pour cette réaction indique clairement que c'est le contrôle de la quantité d'eau engagée qui influence la formation du

disiloxanediol au détriment du silanediol. Une trop grande dilution favorise la formation du monomère alors qu'une faible dilution favorise l'oligomérisation.

3.6.2 Hydrolyse de diméthoxysilanes

Lors de l'hydrolyse de diméthoxysilanes, la formation du silanediol peut s'accompagner de disiloxanediol, de trisiloxanediol etc. Dans l'étude décrite au chapitre 3.5.2 nous avons observé que l'hydrolyse dans le méthanol en milieu basique de la molécule *bis*-(2-méthoxyphényl) diméthoxysilane (3c) conduit à la formation en quantité appréciable (rendement 76 %) du composé sous sa forme de dimère 9c.

L'hydrolyse du diméthoxysilane 2a dans le méthanol en milieu basique permet d'obtenir le composé 1,3-diméthyl 1,3-bis(2,4,6-triméthoxyphényl) disiloxane 1,3-diol (8a). Le fait de pouvoir isoler ce produit réside dans sa solubilité. En effet le silanediol est très bien soluble dans le méthanol alors que le dimère forme un précipité très collant. En travaillant dans d'autres solvants organiques tel l'acétonitrile, l'éthanol ou le THF, le disiloxanediol se forme aussi, mais le fait de rester soluble lui permet de continuer de réagir pour finalement donner des polysiloxanediols à chaînes plus longues.

8a présente trois isomères (figure 3.4): le composé *méso* et les deux énantiomères formant le composé *racémique*.

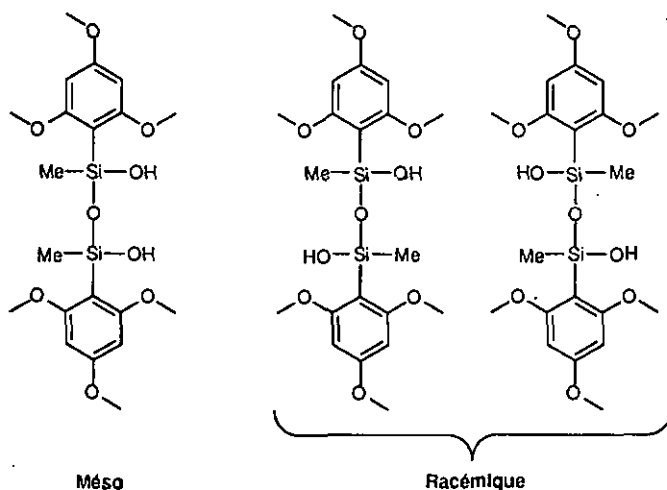


Figure 3.4 Isomères du disiloxanediol 8a

Si la RMN permet de bien distinguer les formes *méso* et *racémique*, il est indispensable d'obtenir un des deux produits à l'état pur afin de pouvoir attribuer avec certitude les bonnes configurations par réactions de cyclisation (cf. chapitre 3.11).

L'hydrolyse s'effectue à température ambiante dans le méthanol (10% poids/volume) et la solution tampon est ajoutée à volume égale. Les solutions tampons sont réalisées selon une procédure standard⁶⁰.

Tableau 3.7 Influence du pH basique sur l'hydrolyse de 2a en 8a

	pH 9	pH 11	pH 11.2 ^a	pH 12 ^b	pH 12.5	pH 13
Rdt	46 %	44 %	38 %	46 %	30 %	dégradé
Durée	3 jours	3 jours	3 jours	5 h	5 h	5 h
Méso	60 %	75 %	90 %	75 %	75 %	-
racémique	40 %	25 %	10 %	25 %	25 %	-

^a 1 équ. de NH₃ dans l'eau

^b Le tampon utilisé est constitué de KCl/NaOH. Nous obtenons les mêmes résultats avec un tampon Na₂HPO₄/NaOH.

Si la nature du tampon pour le même pH n'influence ni le rendement, ni le rapport des isomères, nous constatons que le fait de travailler dans l'ammoniaque permet d'obtenir un rapport d'isomère différent.

Diverses bases sont utilisées afin de déterminer s'il est possible de favoriser la formation d'un seul isomère. En ajoutant un équivalent de base au milieu réactionnel (MeOH/eau) nous observons une dégradation en présence de triéthylamine, alors qu'avec la diméthylaminopyridine (DMAP) la réaction n'a pas lieu. En présence de TMEDA, nous obtenons le même rapport d'isomère que pour NH₃, à savoir 90/10 mais avec un rendement de 6 %.

Comme l'ammoniaque présente un bon potentiel synthétique, nous avons varié le co-solvant d'hydrolyse. Après 4 jours, l'hydrolyse dans l'acétonitrile conduit à la formation de l'isomère 8a méso avec un rendement de 10 % (¹H-RMN; figure 3.5). Dans le THF, il faut attendre 8 jours pour obtenir le même résultat. L'éthanol conduit à un mélange des isomères en faveur du 8a méso (90/10) après 3 jours avec un rendement de 24 %.

Augmenter la quantité d'ammoniaque accentue le nombre de produits secondaires et il n'est plus possible d'isoler le disiloxanediol.

Les travaux de Corriu et coll.⁵⁷ sur l'état pentavalent du silicium nous ont amené à nous intéresser à l'hydrolyse du diméthoxysilane 2a en présence de l'anion fluorure en milieu méthanolique. Les fluorures de césium et de potassium ont été testés sans montrer de réelles différences.

C'est le pH de la solution qui, en définitive, influence la réaction car le KF rend la solution aqueuse légèrement basique (pH 8.5). De plus, en travaillant toujours avec un équivalent de KF mais en solution tampon, les résultats obtenus sont tout à fait en accord avec ceux du tableau 3.7.

Cependant travailler à pH 7 en présence de KF conduit au disiloxanediol et ceci dans un rapport légèrement favorable à l'isomère 8a racémique (40/60) alors que sans ion fluorure seul le silanediol se forme. Ce mélange d'isomères nous a permis d'isoler par recristallisations répétées le composé 8a racémique (¹H-RMN; figure 3.6).

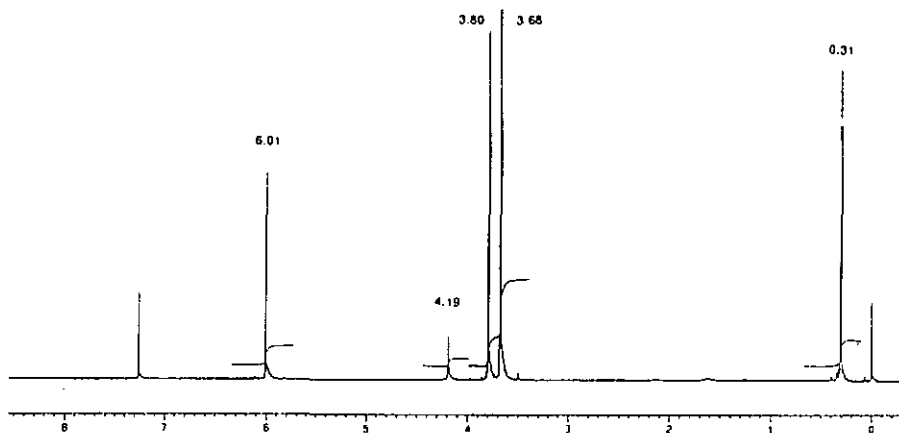


Figure 3.5 Spectre $^1\text{H-RMN}$ du disiloxanediol 8a *méso* (F : 187°C)

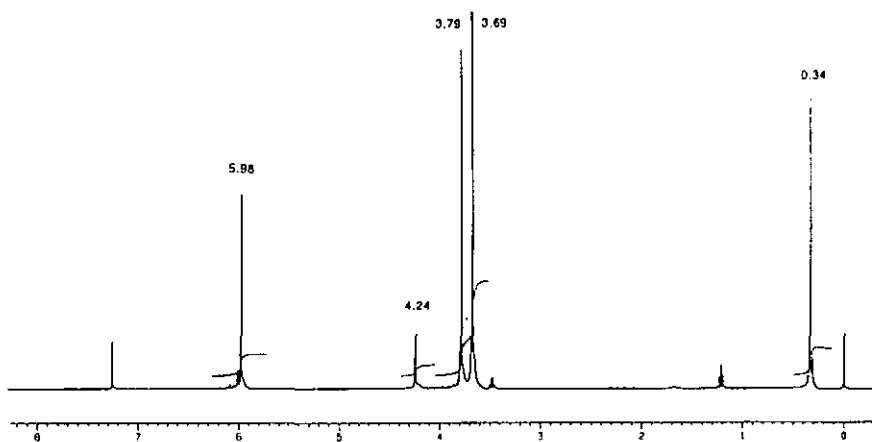


Figure 3.6 Spectre $^1\text{H-RMN}$ du disiloxanediol 8a *racémique* (F : 117°C)

3.6.3 Condensation de silanediols

Les fonctions Si-OH ont tendance à se condenser entre elles de façon assez spontanée (schéma 3.14) selon la structure moléculaire des restes organiques. Nos molécules sont de ce point de vue très stables et des essais de condensation sélective ont été entrepris.

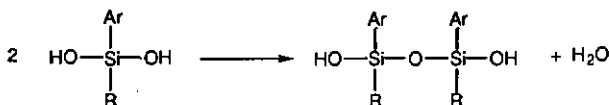


Schéma 3.14

Une voie possible consiste en une déshydratation parfaitement contrôlée. Ceci ressort d'une publication récente⁶³ concernant l'utilisation de CaH₂ dans la condensation de poly(diméthylsiloxanes) avec formation d'entité à très faible polydispersité.

Cette méthode appliquée à notre cas ne donne aucun résultat même en travaillant à reflux dans le toluène.

Si les diarylsilanediols 7a-g sont stables lorsqu'ils sont chauffés à leur température de fusion, les méthyl-arylsilandiols 6a et 6c se transforment en oligomères. Le composé 6b se transforme en disiloxanediol 8b avec un rapport d'isomère *méso/racémique* de 75/25. Malheureusement appliqué à plus grande échelle, nous obtenons un mélange monomère-dimère qu'il n'est pas possible de séparer.

Trisiloxanes

3.7 Synthèse de dihydrotrisiloxanes

Les composés du type 1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-aryl/alkyl 1,5-dihydro trisiloxanes (10a, 11a-f) sont facilement synthétisés par réaction du diméthylchlorosilane en léger excès avec du silanediol dissous dans un minimum de dichlorométhane à 0°C en présence de triéthylamine. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 80 % (schéma 3.15).

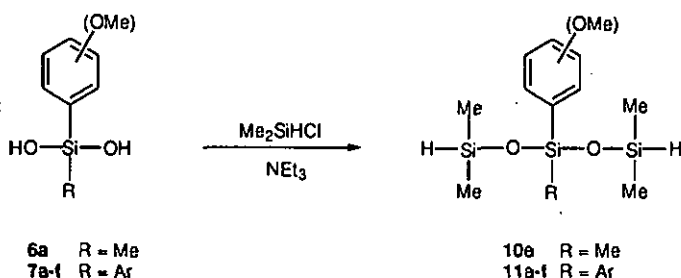


Schéma 3.15

3.8 Synthèse de dichlorotrisiloxanes

Une voie de synthèse envisageable est la conversion des deux fonctions hydrosilanes des composés 10a et 11a-f en chlorosilanes au moyen d'agent de chloration décrit au chapitre 3.4. Cependant, nous avons imaginé une voie plus rapide (schéma 3.16) en faisant réagir très lentement le silanediol dissous dans le CH_2Cl_2 avec un excès de diméthylchlorosilane, en présence de triéthylamine.

Le produit 13a a été isolé et caractérisé par $^1\text{H-RMN}$ tandis que tous les autres composés de ce type ont été utilisés sans purification ultime pour la synthèse de cyclotétrasiloxanes (cf. chapitre 3.12).

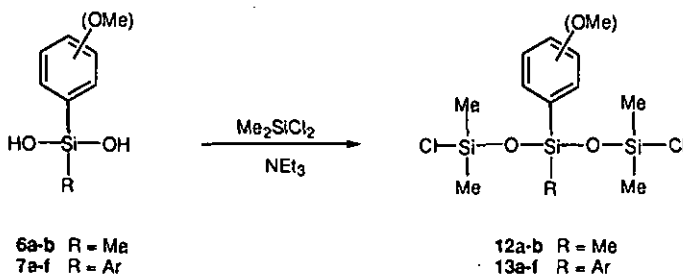


Schéma 3.16

3.9 Synthèse de trisiloxanediols

L'hydrolyse des fonctions Si-H des tétraméthyl dihydrotrisiloxanes 10a, 11a-f se fait à l'aide de catalyseur comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 3.5.3 (schéma 3.17). Le produit est dissous dans un mélange dioxane-eau (tampon pH 7) et du palladium sur charbon est ajouté pour obtenir après 15 minutes des trisiloxanediols avec des rendements de l'ordre de 70 %.

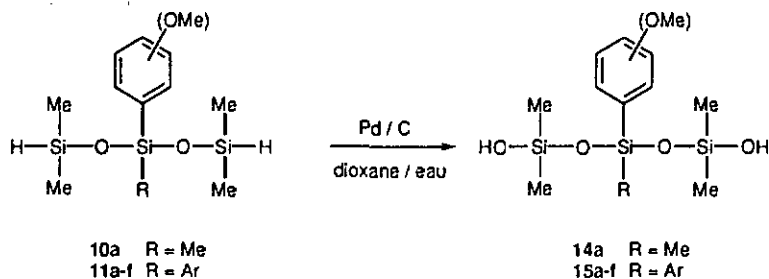


Schéma 3.17

Dans certains cas nous observons une déshydratation conduisant à la formation du cyclotrisiloxane correspondant. Cette réaction secondaire n'est pas complète et même l'adjonction d'un surplus de catalyseur ne permet pas d'obtenir le cycle avec un rendement supérieur à 20 %. Chose surprenante, nous n'observons pas la formation d'oligomère.

Du trisiloxanediol pur, laissé sous agitation pendant 7 jours dans les mêmes conditions de réaction, ne permet pas d'obtenir le cyclotrisiloxane correspondant. La cyclisation doit donc se faire à partir d'une entité mixte du type hydro-hydroxy, le palladium permettant dans ce cas la condensation entre une fonction Si-H et une fonction Si-OH.

3.10 Synthèse de tétrasiloxanes

En utilisant les conditions décrites aux chapitres 3.7 et 3.9 et à partir du disiloxanediol **9c** (schéma 3.18), le tétraméthyl tétraaryl tétrasiloxane **17c** et le tétraméthyl tétraaryl siloxanediol **19c** ont été synthétisés (rendements: 70%).

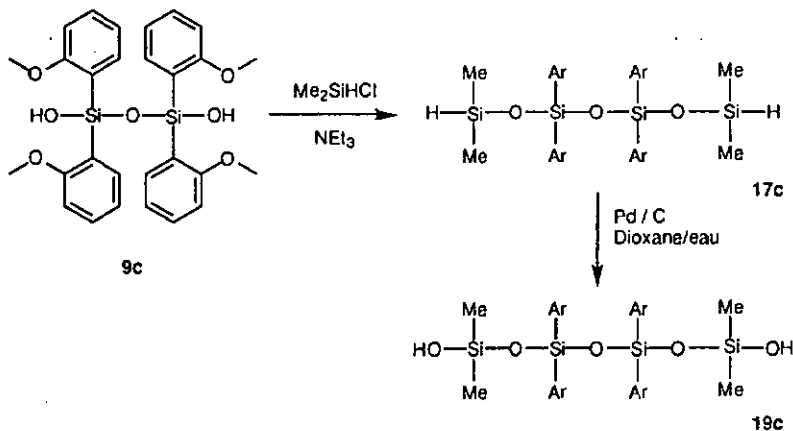


Schéma 3.18

Le cas du disiloxanediol **8a** est plus surprenant. En partant du mélange d'isomères (*méso/racémique*) nous obtenons bien un allongement de chaîne de deux unités en le faisant réagir avec un excès de diméthylchlorosilane (*schéma 3.19*).

Une quantité non négligeable de trisiloxane **10a** est aussi obtenue, provenant de l'accroissement de deux unités du silanediol **6a** (*schéma 3.15*).

Une dégradation du disiloxanediol **8a** en silanediol **6a** doit donc se produire sous l'effet du HCl libéré lors de la réaction et ceci malgré la présence de la triéthylamine dans le milieu de réaction.

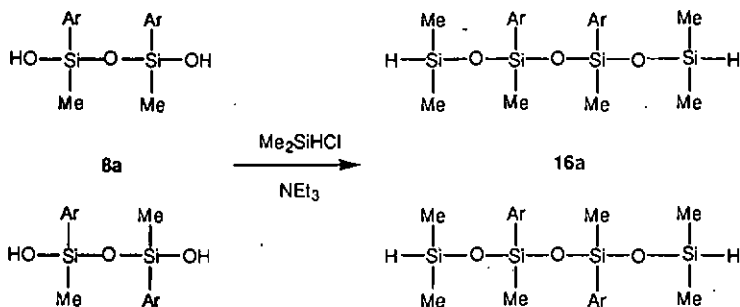


Schéma 3.19

L'hydrolyse du composé **16a** en présence de palladium sur charbon dans un mélange dioxane/eau ne permet pas d'obtenir les deux isomères du tétrasiloxanediol mais conduit à l'oligomérisation du produit.

Fait remarquable, cette technique d'allongement de deux unités à la fois a permis à *Masamune et coll.*⁶⁴ d'obtenir divers oligosiloxanes avec des poids moléculaires discrets de plus de 10'000.

Cyclosiloxanes

L'hydrolyse de dichlorosilanes conduit spontanément à la formation de composés cycliques et linéaires. S'il est possible d'orienter la réaction de manière à favoriser la formation de cycles (cf. chapitre 1.3), il est plus judicieux de les obtenir par réaction de condensation entre deux composés porteurs de groupements fonctionnels différents (hétérocondensation). Cette façon de procéder permet de contrôler parfaitement la nature des cycles que l'on désire obtenir.

Le schéma 3.20 illustre deux possibilités de condensation entre un dimère et un monomère permettant d'obtenir le même cyclotrisiloxane.

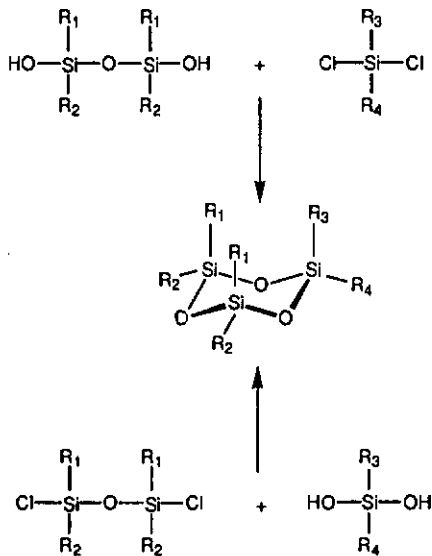


Schéma 3.20

Pour autant que les mono-, di-, trimères soient disponibles, cette approche permet d'obtenir des rendements nettement supérieurs à ceux obtenus par co-hydrolyse de chlorosilanes.

Un dimère indispensable est le 1,3-dichloro 1,1,3,3-tétraméthyl disiloxane qui est obtenu par condensation de diméthyl dichlorosilane dans l'éthanol en présence de FeCl_3 selon un procédé décrit par Elliott et coll.⁶⁵.

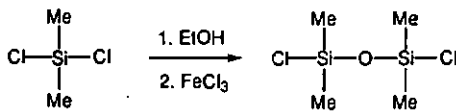


Schéma 3.21

Le mécanisme de cyclisation peut être représenté par le schéma 3.22.

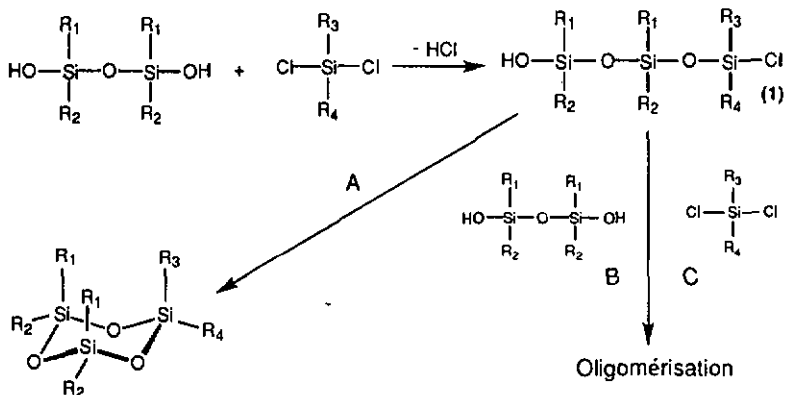


Schéma 3.22

Dans une première étape il y a formation d'une entité mixte (1) et la libération d'une molécule de HCl.

A partir de l'espèce mixte (1) trois réactions sont en compétition. Soit (1) condense sur lui-même pour donner le cycle attendu (réaction A), soit il réagit avec une molécule de disiloxanediol (réaction B) ou de dichlorosilane (réaction C) pour former dans les deux cas un oligomère.

Pour favoriser la formation de (1) et éviter au maximum la réaction C, il faut que le chlorosilane soit toujours en défaut par rapport au disiloxanediol. Pour ce faire, il doit être ajouté en solution diluée très lentement sur le diol. Pour réaliser la cyclisation (A), et éviter l'oligomérisation (B), le groupe hydroxy le plus proche du groupe Cl doit être celui se trouvant sur l'espèce mixte (1). On doit pour cela travailler à grandes dilutions. De plus, afin d'éviter la présence de silanediol non réagi à la fin de la réaction il est nécessaire d'ajouter un peu plus d'un équivalent de dichlorosilane.

L'acide chlorhydrique libéré lors de la condensation doit être neutralisé. L'utilisation de triéthylamine se révèle suffisamment efficace pour éviter toutes dégradations éventuelles. A cet égard, une étude assez récente⁶⁶ (schémas 3.23 et 3.24) concernant la condensation linéaire entre silanol et chlorosilane montre pour la première fois que la base n'intervient pas seulement comme accepteur de HCl mais aussi comme catalyseur. Fait intéressant, le mécanisme de catalyse diffère en passant des bases N-hétérocycliques (pyridine, imidazole, DMAP) à la triéthylamine. Cette dernière forme un complexe par pont hydrogène avec le silanol vue sa forte basicité, et c'est cette espèce qui réagit avec le chlorosilane pour donner la liaison Si-O-Si (schéma 3.23).

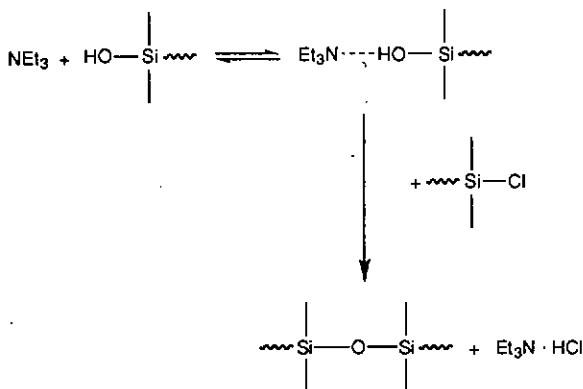


Schéma 3.23

Les bases N-hétérocycliques moins basiques, mais possédant un puissant caractère nucléophile, forment un complexe ionique avec le chlorosilane avant que celui-ci ne réagisse avec le silanol (schéma 3.24).

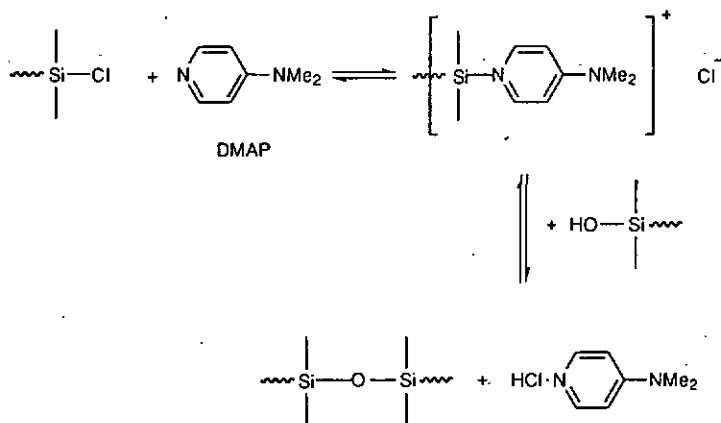


Schéma 3.24

L'éther est le solvant couramment utilisé dans ce type de réaction car le chlorhydrate de triéthylamine y est insoluble et donc facilement éliminé par filtration. Toutefois pour des raisons de solubilité, aussi bien des produits de départ que des cyclosiloxanes, le dichlorométhane est parfois préféré. La dissolution de chlorhydrate dans ce milieu nécessite alors un lavage important du mélange réactionnel.

3.11 Synthèse de cyclotrisiloxanes

Pour obtenir des cyclotrisiloxanes par condensation de deux molécules la seule possibilité réside dans la réaction entre un monomère et un dimère comme le montre le schéma 3.20.

Comme mentionné, la dissolution joue un rôle important dans cette synthèse et différents essais nous ont permis de rationaliser au maximum les quantités de solvant à utiliser. Des solutions 0.12 M (8 ml par mmol) aussi bien pour le dichlorosilane que le silanediol apparaissent comme le minimum utilisable afin d'obtenir des rendements acceptables.

Les divers silanediols stables sont cyclisés selon le procédé décrit par le schéma 3.20. Ainsi nous avons obtenus, à partir du 1,3-dichloro 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane, les cyclotrisiloxanes attendus (tableau 3.8). La principale difficulté réside dans l'élimination du silanediol non réagi. Un lavage au moyen d'éthanol froid permet d'éliminer ce produit mais en perdant tout de même une quantité non négligeable de cycle.

Tableau 3.8 Cyclotrisiloxanes à 16.6% et 33.3% de substitution aryle

Silanediol	6a	6b	7a	7b	7c	7d	7e	7f
Rendement	36%	40%	27%	32%	42%	12%	17%	26%
Cycle	20a	20b	21a	21b	21c	21d	21e	21f
Fusion	121°C	80°C	137°C	129°C	131°C	109°C	20°C	106°C

20a et 20b ont une substitution de 16.6 % en aryle sous forme de méthyle-aryle

21a-f ont une substitution de 33.3 % en aryle sous forme de diaryle

Les entités de type disiloxanediol permettent d'accéder à des cycles dont deux atomes de silicium voisins sont substitués par des groupements aryles (schéma 3.25). Ainsi, le seul tétraaryl disiloxanediol synthétisé 9c, permet d'obtenir par condensation avec du diméthyl dichlorosilane le cyclotrisiloxane 22c (substitution 66.6% en diaryle) avec un rendement de 68%.

A partir des isomères du disiloxanediol 8a différents cyclotrisiloxanes intéressants sont obtenus et permettent d'attribuer d'une manière définitive la configuration des isomères de départ (cf. chapitre 3.6.2).

L'usage du composé 8a *méso* et sa condensation avec du diméthyl dichlorosilane, engendre seulement le cyclotrisiloxane 23a *cis* (schéma 3.25).

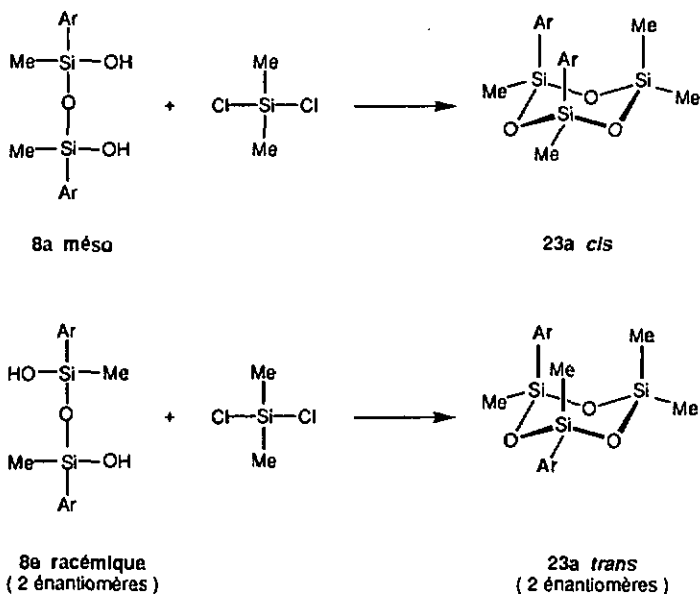
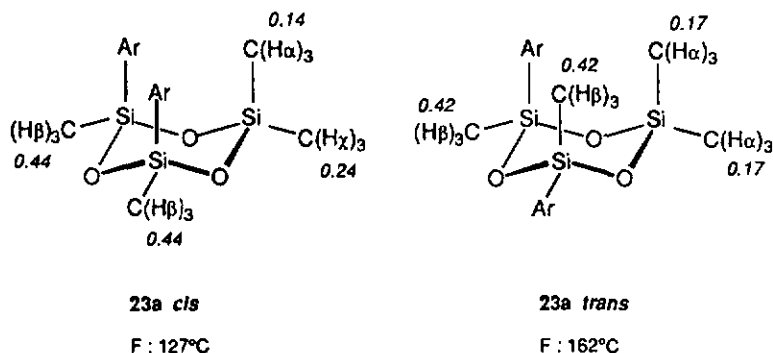


Schéma 3.25

Le mélange 8a *méso*/*racémique* conduit aux deux cyclotrisiloxanes 23a *cis* et 23a *trans* avec un rendement de 62%. Il est possible de les séparer par recristallisation fractionnée dans un mélange éthanol-éther.

L'interprétation par ^1H -RMN (figure 3.7) se fait aisément car le composé 23a *cis* présente trois signaux différents pour les groupes méthyles situés sur le silicium (figure 3.8), alors que le composé 23a *trans* lui n'en fournit que deux (figure 3.9).

Figure 3.7 Analyse par ^1H -RMN des isomères du cyclotrisiloxane 23a

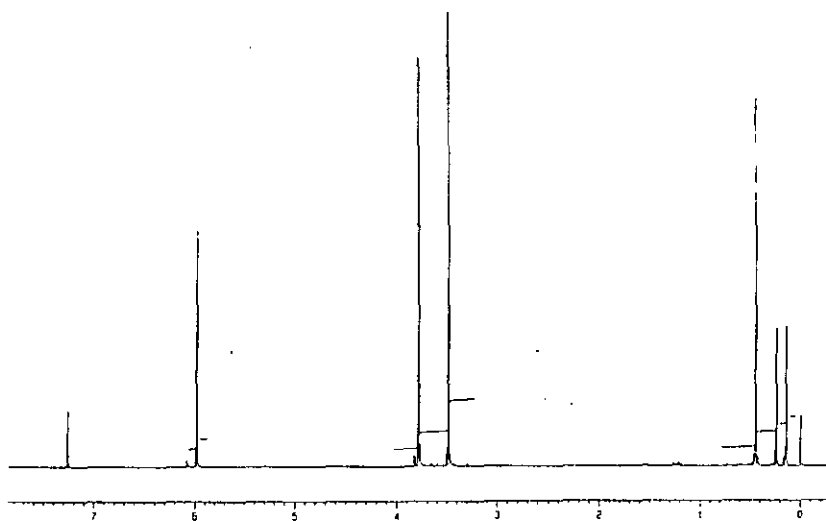


Figure 3.8 Spectre $^1\text{H-RMN}$ du cyclotrisiloxane 23a *cis*

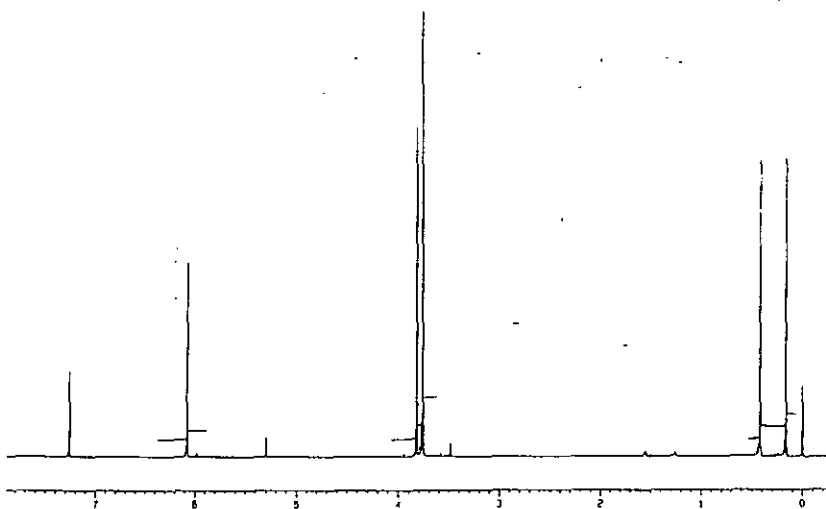


Figure 3.9 Spectre $^1\text{H-RMN}$ du cyclotrisiloxane 23a *trans*

Un autre cycle intéressant à étudier est celui obtenu par condensation du disiloxanediol **8a** avec le dichlorosilane **1a**.

Comme le montre le schéma 3.26, **8a racémique** conduit à **24a trans** tandis que **8a méso** donne les deux cycles **24a trans et cis**

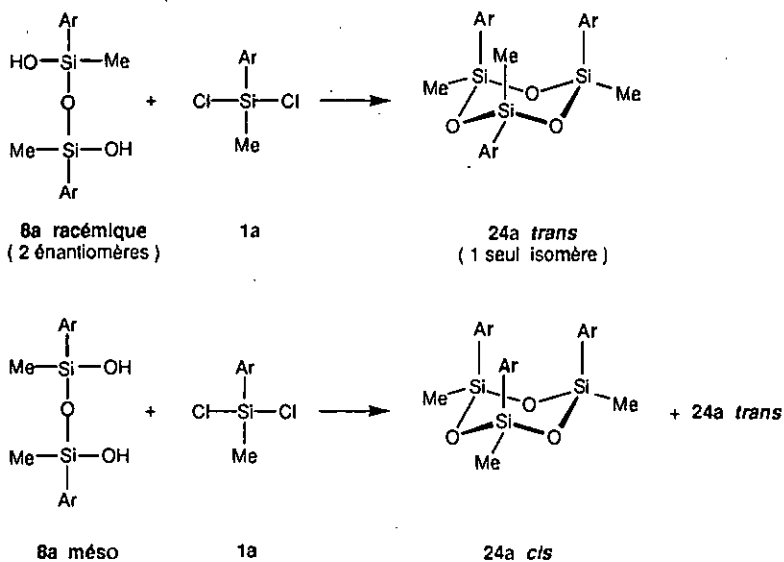
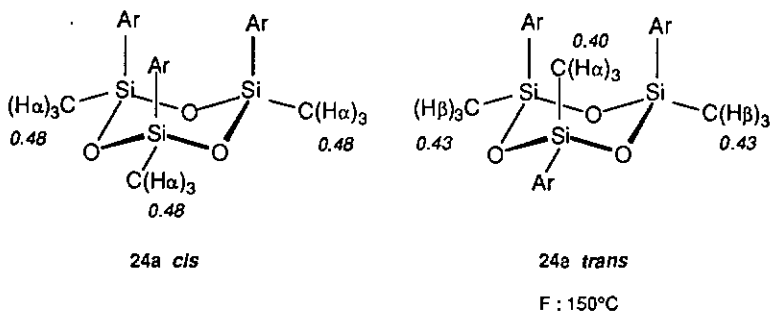


Schéma 3.26

Le mélange d'isomère **8a méso/racémique** conduit au cyclotrisiloxane **24a cis/trans** avec un rendement de 36%. Après plusieurs recristallisations, seul l'isomère **24a trans** pur est isolé. L'interprétation de $^1\text{H-RMN}$ (figure 3.10) est fortement simplifiée.

Figure 3.10 Analyse par $^1\text{H-RMN}$ des isomères du cyclotrisiloxane **24a**

Selon la même démarche, et toujours par utilisation de 8a, des cyclotrisiloxanes renfermant une ou deux unités phényles avec des rendements de l'ordre de 57% (schémas 3.27 et 3.28) ont été synthétisés.

Par cyclisation avec du méthyl phényl dichlorosilane (schéma 3.27) il se forme les trois isomères de configuration 25a, dont seul le composé 25a *trans* 1 est récupéré sous forme pur.

25a *trans* 1 et 25a *cis* donnent deux signaux par $^1\text{H-RMN}$ pour les méthyles portés par le silicium. La différenciation peut se faire car les protons du méthyle de l'entité Me-Si-Ph sont fortement blindés par effet d'anisotropie des groupes aryles dans 25a *trans* 1.

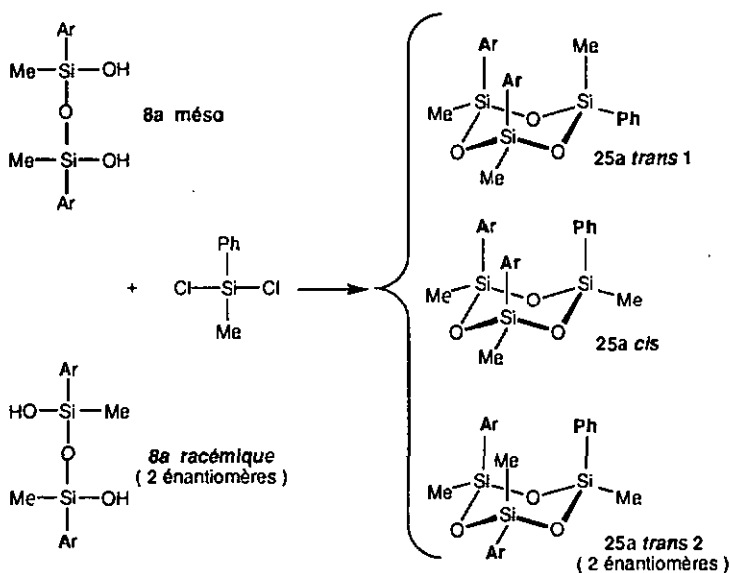


Schéma 3.27

Rühlmann et coll.⁶⁷⁻⁶⁸ ont étudié les facteurs régissant la stéréochimie des réactions de substitution sur les atomes de silicium d'entité linéaire ou cyclique. Pour ce faire ils ont synthétisé des cyclotrisiloxanes mixtes comparables aux nôtres (25a et 26a), excepté le fait qu'un des substituants est un groupement fonctionnel (chlore par exemple) permettant l'étude de la substitution. Après réaction avec un alcool, ils ont cherché à obtenir chaque isomère de configuration à l'état pur pour en faire une analyse par rayons-X.

Le but est d'attribuer avec certitude les déplacements chimiques mesurés par RMN du proton et du silicium. Seul un produit de configuration *cis* a pu être analysé complètement, tous les autres n'étant pas isolables.

Toujours selon le même principe, le dichlorosilane **1a** est cyclisé avec du 1,3-diméthyl 1,3-diphényl disiloxane 1,3-diol pour aboutir aux trois isomères de configuration du cyclotrisiloxane **26a** (schéma 3.28).

La différenciation entre les composés **26a trans 1** et **26a cis** se fait également par $^1\text{H-RMN}$ avec des considérations d'anisotropie. Comme dans le cas précédent seul l'isomère *trans 1* peut être récupéré pur.

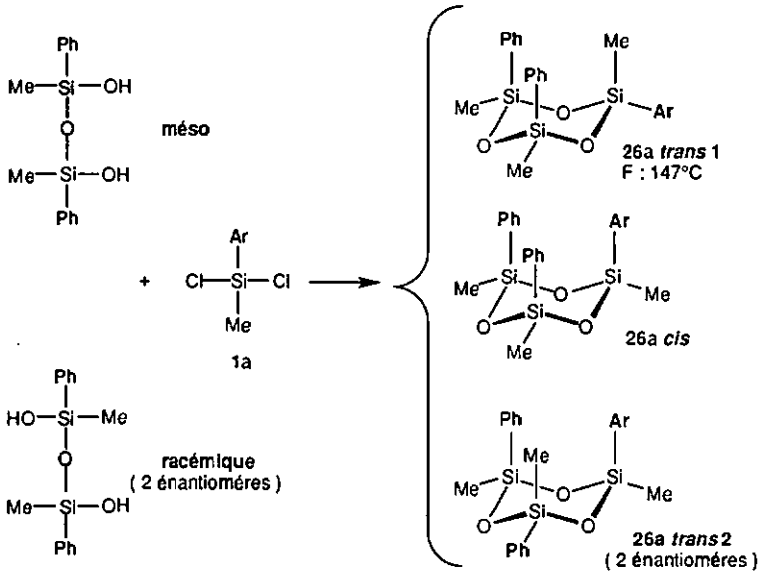


Schéma 3.28

En comparant les produits isolés des mélanges d'isomères de **24a**, **25a** et **26a**, nous constatons que seul des composés *trans* peuvent être obtenus purs. Ils présentent un point de fusion similaire et proche de 150°C, alors que le composé analogue (*trans*-2,4,6-triméthyl 2,4,6-triphénylcyclotrisiloxane) fond déjà à 41°C¹⁷.

Assez peu d'études ont été réalisées au niveau de la conformation des cyclotrisiloxanes vu la difficulté d'obtenir des produits permettant l'analyse aux rayons-X. Selon la nature des substituants on passe d'un cycle de conformation "chaise" à un cycle complètement planaire. Une étude par simulation sur ordinateur⁶⁹ montre que de grandes différences peuvent apparaître au niveau des volumes libres entre les substituants, selon que ceux-ci se trouvent en position axiale (faible volume) ou équatoriale (grand volume). Nous ne nous sommes pas préoccupé de ce phénomène, nos cyclotrisiloxanes étant avant tout destinés à être polymérisés.

3.12 Synthèse de cyclotétrasiloxanes

En se servant de molécules difonctionnalisées, une condensation entre un trimère et un monomère (*schéma 3.29; voie 1*) ou une condensation entre deux dimères (*schéma 3.29; voie 2*) peuvent conduire à la formation d'un cycle contenant quatre atomes de silicium. Au vue de la difficulté à synthétiser des dimères, la première possibilité s'avère la plus immédiate.

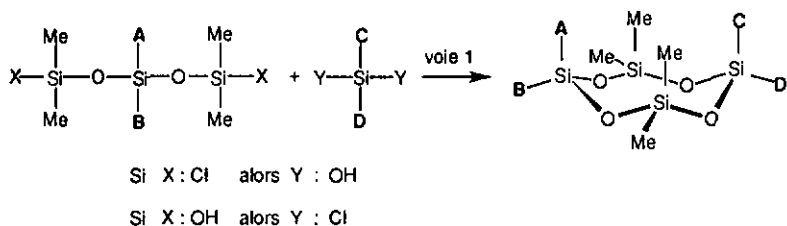


Schéma 3.29

Comparativement à la cyclisation des trisiloxanes, il faut impérativement travailler avec des solutions plus diluées puisque les molécules sont plus longues. Des solutions 0,1M (10 ml par mmol) sont utilisées sinon aucune autre modification n'est apportée.

En utilisant les trisiloxanediols 14a et 15a-f et en les condensant avec le diméthyl dichlorosilane (*schéma 3.29; voie 1*) il est possible d'obtenir avec de bons rendements les cyclotétrasiloxanes attendus (tableau 3.9).

Tableau 3.9 Cyclotétrasiloxanes à 12.5% et 25% de substitution aryle

Trisiloxanediol	14a	15a	15b	15c	15d	15e	15f
Rendement	48%	70%	68%	69%	58%	58%	66%
Cycle	27a	28a	28b	28c	28d	28e	28f
Fusion	69°C	104°C	100°C	102°C	81°C	51°C	68°C

27a a une substitution de 12.5% en aryle sous forme de méthyle-aryle
28a-f ont une substitution de 25 % en aryle sous forme de diaryle

D'autres cycles substitués avec 25% de groupements aryles (29a-b) sont obtenus par condensation de tétraméthyl dichlorotrisiloxane 12a-b (cf. chapitre 3.8) avec leur silanediol respectif 6a-b. Une autre voie (schéma 3.30) est la condensation entre le tétraméthyl trisiloxanediols 14a et le méthyl phényldichlorosilane permettant d'obtenir le cyclotétrasiloxane mixte 30a.

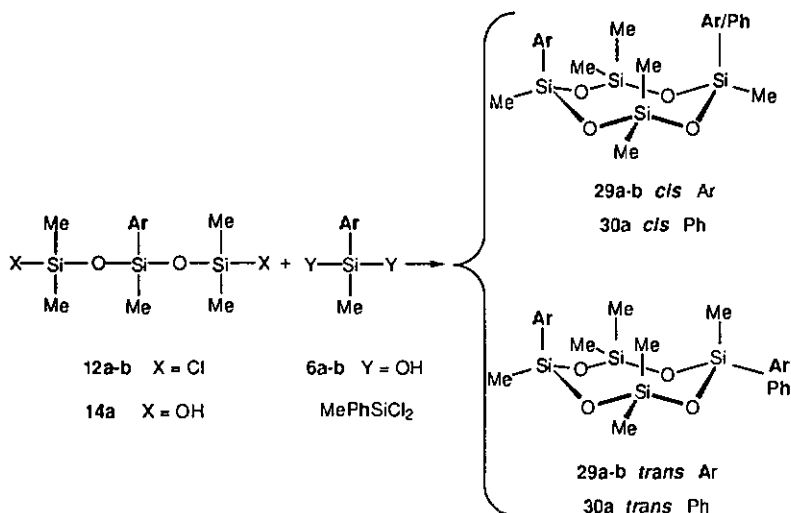


Schéma 3.30

Ces différents cycles présentent une isomérisie *cis/trans* et une analyse par ¹H-RMN du mélange de réaction montre la présence des deux isomères dans le même rapport. Cette synthèse ne permet pas d'obtenir préférentiellement l'un ou l'autre des isomères par gêne stérique. Une séparation par recristallisation est donc nécessaire pour récupérer des entités pures (tableau 3.10).

Tableau 3.10 Isomérisie des cyclotétrasiloxanes à 25% de substitution aryle

Silanediol	6a	6b	14a
Dichlorosilane	12a	12b	MePhSiCl ₂
Cyclotétrasiloxane	29a	29b	30a
Rendement	48%	25%	18%
Fusion : <i>Cis</i>	131°C	169°C ^a	non isolé ^b
Fusion : <i>Trans</i>	187°C	188°C	non isolé ^b

^a Contient moins de 10% de l'isomère *trans*.

^b Température de fusion du mélange d'isomère *cis/trans* 1:1 : 65°C

L'analyse par $^1\text{H-RMN}$ (figure 3.11) montre à nouveau un bel exemple de blindage par anisotropie des groupes aromatiques sur les protons des groupements méthyles portés par le silicium.

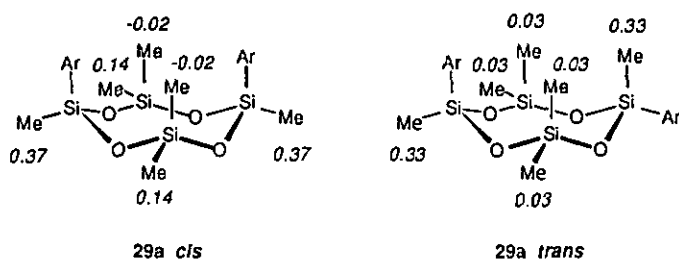


Figure 3.11 Analyse par $^1\text{H-RMN}$ des isomères du cyclotrisiloxane 29a

Le même genre de réaction (schéma 3.31), entrepris sur les tétraméthyl dichloro trisiloxanes 13a-f permet de doubler le taux de substitution du groupement aryle sur le cycle lors de leur condensation avec leur silanediol respectif 7a-f.

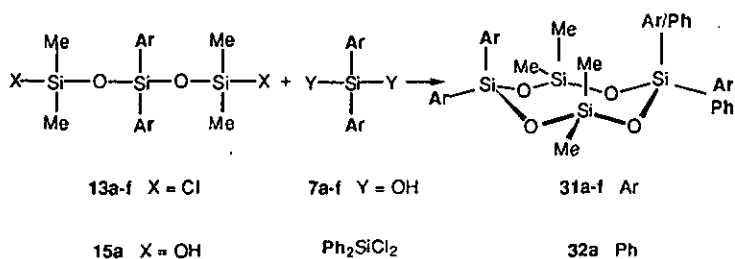


Schéma 3.31

Tableau 3.11 Cyclotétrasiloxanes à 50% de substitution aryle

Silanediol	7a	7b	7c	7d	7e	7f	15a
Dichlorosilane	13a	13b	13c	13d	13e	13f	Ph ₂ SiCl ₂
Cycle	31a	31b	31c	31d	31e	31f	32a
Rendement	57%	17%	10%	27%	17%	46%	81%
Fusion	212°C	218°C	210°C	171°C	182°C	207°C	105°C

Il est intéressant de noter (tableau 3.11) la grande différence du point de fusion entre les composés 31a (212°C) et 32a (81°C) due au remplacement d'une substitution diaryle par un groupement diphenyle.

Par condensation du disiloxanediol **8a** *méso*/racémique avec le 1,3-dichloro 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane, le cyclotétrasiloxane se forme (rendement 55%) sous ses deux formes **33a cis** et **33a trans** (schéma 3.32). Ce cycle présente une substitution de 25% en aryle sous forme de méthyle-aryle.

La séparation des deux isomères par recristallisation n'ayant pas abouti, le cycle **33a cis** pur est obtenu en prenant le disiloxanediol **8a méso**.

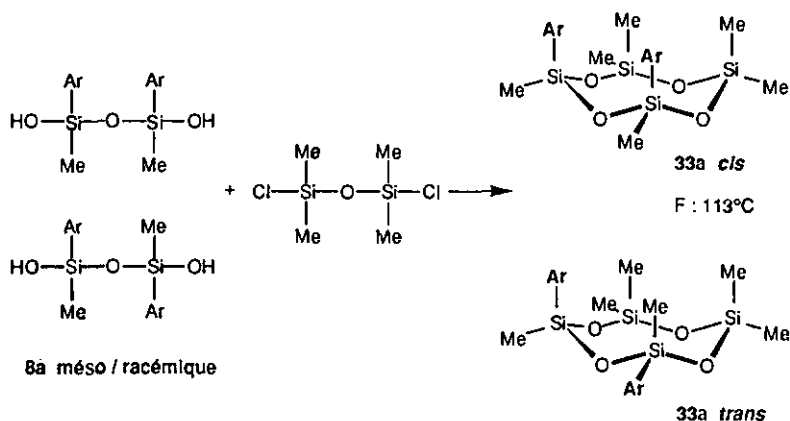
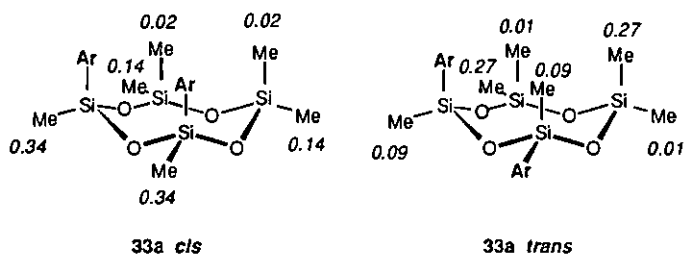


Schéma 3.32

Si l'analyse par $^1\text{H-RMN}$ (figure 3.12) du composé **33a cis** ne pose pas de problème, il n'en va pas de même pour le composé **33a trans** pour lequel l'attribution des signaux n'est pas évidente.

Figure 3.12 Analyse par $^1\text{H-RMN}$ des isomères du cyclotétrasiloxane **33a**

En prenant un disiloxanediol comme le composé **9c**, il est possible d'augmenter la substitution à 50% sous forme de diaryle (schéma 3.33) en formant le cycle **34c**.

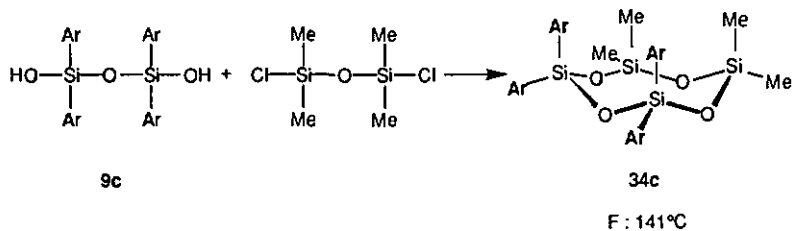


Schéma 3.33

3.13 Synthèse de cyclopentasiloxanes

Les cyclopentasiloxanes peuvent être obtenus par condensation d'un dimère avec un trimère (schéma 3.34) ou d'un monomère avec un tétramère (schéma 3.35). Des solutions 0.08M (12.5 ml par mmol), donc très diluées sont utilisées pour favoriser la cyclisation.

Par réaction des tétraméthyl trisiloxanediols **14a** et **15a** avec du 1,3 dichloro 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane, les cyclopentasiloxanes **35a** et **36a** se forment sans problème (schéma 3.34).

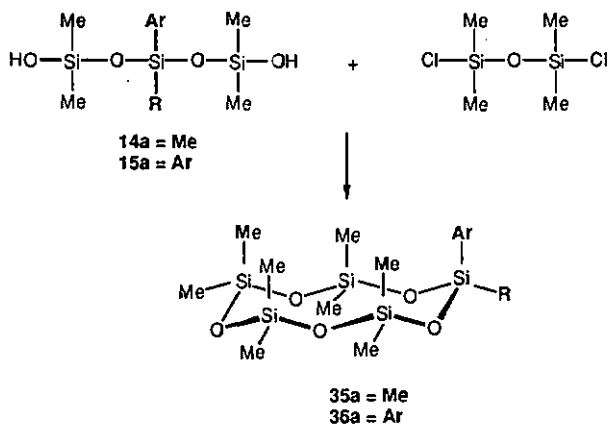


Schéma 3.34

Alors que le composé **36a** se présente sous forme de solide fondant à 77°C, le cycle **35a** se présente sous forme d'huile que nous n'avons pas réussi à faire cristalliser.

En condensant le tétrasiloxanediol 19c avec le diméthyl dichlorosilane (schéma 3.35) nous obtenons le cyclopentasiloxane 37c avec un rendement de 63%.

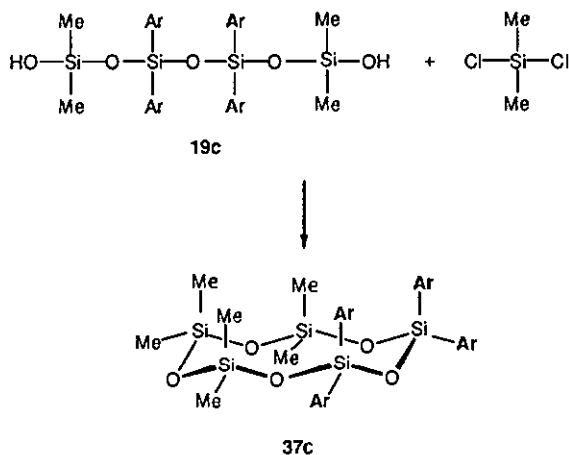


Schéma 3.35

3.14 Résumé

Les réactions de lithiation sur les cycles aromatiques permettent d'obtenir avec de bons rendements des entités de type diméthoxysilane. Des réactions de Grignard sur des noyaux aromatiques bromés laissent apparaître une polysubstitution. Les produits sont alors difficiles à purifier.

La recherche des conditions d'hydrolyse des diméthoxysilanes en silanediols demande une étude approfondie. S'il est difficile de généraliser la procédure, il semble qu'une substitution méthoxylée en position para sur le noyau aromatique rend les silanes fortement instables en milieu acide.

Il n'a pas été possible d'obtenir des silanes difonctionnalisés mixtes qui auraient permis, par hydrolyse contrôlée, la formation de disiloxanediols. Cependant, l'hydrolyse de certains diméthoxysilanes a conduit à la formation de disiloxanediols. Une généralisation du procédé n'a pas été possible.

Par réaction avec les silanes appropriés, les silanediols ont été allongés de deux unités afin d'obtenir des trisiloxanes.

Les précurseurs étant préparés, la formation des cyclosiloxanes ne pose pas de problème. Les entités cycliques (tri-, tétra- et penta-) se présentent sous forme solide et sont purifiables par recristallisation. Une gamme de produits parfaitement définis avec des pourcentages variés d'arylation est ainsi obtenue.

Tous les cyclosiloxanes ont été complètement analysés par ^1H -RMN, IR et spectrométrie de masse.

CHAPITRE 4

LES POLYMERES

4.1 Nomenclature des polymères synthétisés

Afin de simplifier la lecture de ce chapitre, nous avons utilisé une nomenclature permettant d'avoir une idée assez rapide de la nature du polymère. La notation s'inspire en fait du cyclosiloxane précurseur du polymère. Les noyaux aromatiques méthoxylés sont désignés par le terme "aryle".

Ainsi un polymère issu d'un cyclosiloxane de type bis-aryle se verra attribuer comme premier indice la lettre B, tandis que le type méthyl-aryle se verra affecter la lettre M.

Si le cycle comprend deux atomes de silicium substitués, deux lettres seront utilisées pour indiquer qu'il s'agit de deux atomes de silicium séparés par un oxygène (AB). S'ils sont entrecoupés par un silicium porteur de deux groupes méthyles, ils sont désignés par (AC).

Malgré l'utilisation de solvants tels que l'acétonitrile, le THF et le toluène à reflux (5 jours) en présence de TMAH, aucun cyclosiloxane n'a réagi.

Ce résultat nous a conduit à utiliser d'autres bases permettant de travailler avec les cycles à l'état fondu, et ce malgré les problèmes posés pour leur élimination ultérieure. Que se soit avec de l'hydroxyde de potassium ou de lithium⁷², avec du triméthyl silanolate de potassium⁷³ ou de sodium, et avec du méthanolate de sodium⁷² aucun cycle ne s'est ouvert, même après 3 jours de réaction.

L'utilisation de ces mêmes bases en solution dans le THF en présence de HMPT⁷⁴ conduit au même échec. L'adjonction d'un tel co-solvant donneur d'électrons rend l'anion du catalyseur plus réactif par formation d'une paire d'ion entre son cation et le co-solvant.

Dans tous les cas aucune réaction de dégradation n'est perceptible. La stabilité de ces produits vis à vis des bases minérales, même à haute température est des plus remarquable. Une explication est donnée par *Hurd et coll.*⁷² qui observent que ce n'est pas tant la température de polymérisation qui importe, mais plutôt la facilité de solubilisation de la base dans le produit précurseur du polymère. Cette solubilisation est le reflet direct de l'aptitude de l'oxygène de la base à se coordonner avec le silicium le plus électrophile.

*Smid et coll.*⁷³ expliquent que la taille des substituants se trouvant sur le cyclosiloxane influence de façon importante le rendement de polymérisation. Ainsi, en travaillant dans les mêmes conditions, un cycle substitué avec 50% de groupes trifluoropropyles ne fourni que 17.3% de polymère alors que le cycle correspondant complètement méthylé en donne 85%. Autre phénomène noté, plus les substituants sont volumineux, plus il est difficile d'obtenir des poids moléculaires importants.

Si on admet que le silicium porteur des groupements aryles n'est pas attaqué par l'ion hydroxyde pour des raisons stériques et électroniques, il est difficile d'expliquer pourquoi les siliciums porteurs des groupements méthyles ne subissent aucune attaque.

Les bases organiques utilisées dans la littérature telle la quinoléine et la piperidine⁷⁵, ne permettent pas non plus d'accéder à une polymérisation.

Il est connu que le *n*-butyllithium est capable d'initier la polymérisation de diméthylcyclosiloxane en présence de solvant de type hydrocarbure, alors que la propagation doit se faire impérativement dans des solvants plus polaires comme le THF⁷⁶.

*Andrianov*⁸⁰ a longuement étudié l'ouverture de cyclotrisiloxanes par catalyse anionique. En prenant d'une part le composé *cis*-2,4,6-triméthyl 2,4,6-triphényl cyclotrisiloxane et en le comparant au mélange *cis-trans* du même produit, il mesure que le composé *cis* est beaucoup plus sensible à l'ouverture que le *trans*. Il remarque par ailleurs, que le processus de polymérisation se déroule sans modification de configuration.

Ses travaux portent aussi sur d'autres phénomènes très proches de nos préoccupations. Il mentionne que les effets des groupes fonctionnelles sur le groupement aromatique influencent grandement la vitesse de polymérisation. Il établit que les groupes donneurs d'électrons retardent la réaction d'ouverture de cycle avec pour conséquence des poids moléculaires relativement bas. La position des substitutions est tout aussi importante, les groupes électro-donneurs en *para* et *ortho* augmentent la densité électronique sur le silicium et défavorisent le mécanisme d'ouverture par voie anionique. Dans le cas d'une substitution en *ortho* ce phénomène est encore accentué par la gêne stérique: le catalyseur ne peut pas s'approcher de l'atome de silicium.

Le tableau 4.1 donne un résumé des conditions expérimentales permettant d'accéder aux polymères. Il se trouve clairement montré que le processus de polymérisation est difficile à généraliser, chaque substitution générant ses propres conditions de réaction.

Tableau 4.1 Polymérisation de cyclotrisiloxanes à 33% de substitution aryle

Cycle	21a	21b	21c	21d	21a	23a <i>cis</i>
Catalyseur	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	Me ₃ SiOK	TMAH
Fusion cycle	137°C	129°C	131°C	109°C	137°C	127°C
Température polymérisation	120°C	120°C	120°C	115°C	150°C	120°C
Durée	1 heure	48 heures	48 heures	6 heures	3 heures	6 heures
Polymère	B246-33B	B26-33C	B2-33F	B23-33A	B246-33K	-
Aspect ^a	gomme	fluide	fluide	fluide	gomme	fluide

^a A la température de polymérisation et avant fractionnement

Les cycles 21a-d peuvent être polymérisés en présence de TMAH. Un fractionnement par précipitations successives permet d'obtenir des produits de qualité suffisante pour être testés comme phases stationnaires.

Un essai de polymérisation du cycle 21a en utilisant du triméthyl silanolate de potassium a permis d'obtenir un produit gommeux, qui malgré trois lavages à l'eau pour éliminer toutes traces de catalyseur, s'est dégradé au cours du temps à température ambiante.

A partir d'un composé très similaire, à savoir le 2,2,4,4-tétraméthyl 6,6-diphényl cyclotrisiloxane (F : 61°C), une étude comparative (schéma 4.2) sur la régiosélectivité du processus de polymérisation en fonction du catalyseur utilisé a été menée⁸¹. Les catalyseurs sont le triméthylsilanolate de potassium et le butyl diméthylsilanolate de lithium en milieu HMPT.

En considérant l'étape d'initiation, deux centres non équivalents apparaissent comme susceptibles de subir l'attaque: l'atome de silicium porteur des groupes phényles ou celui porteur des groupes méthyles. Dans le premier cas il y a formation du centre actif (1) alors que le second conduit soit à l'entité (1) ou à l'entité (2).

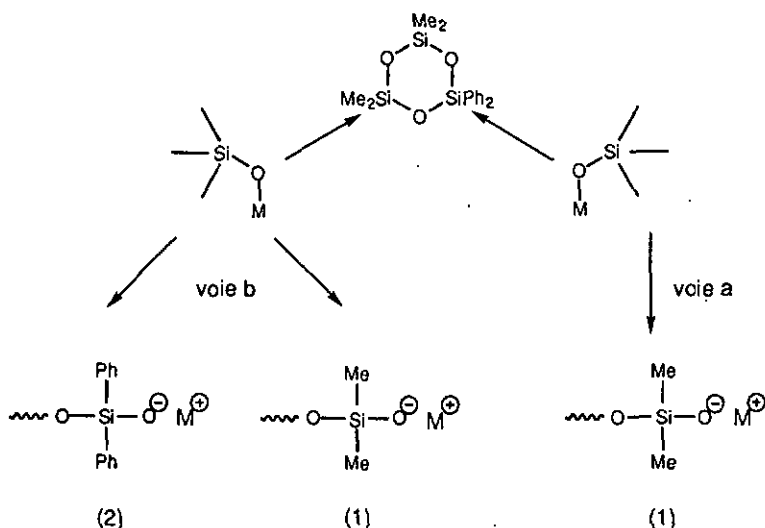


Schéma 4.2

Le centre (2) est moins réactif que le (1) du fait de l'effet inductif des groupes phényles et des contraintes stériques qu'ils imposent. Ainsi, la formation du composé (2), bien plus stable, doit être favorisée. Expérimentalement, ceci semble être prouvé bien qu'il subsiste quand même encore quelques doutes à ce sujet.

En partant de l'un ou l'autre des intermédiaires du schéma 4.2, l'étape de propagation peut se faire selon les trois voies décrites par le schéma 4.3.

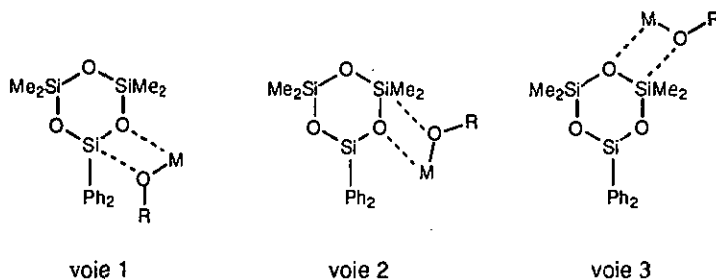


Schéma 4.3

Le problème qui se pose à ce niveau, est de déterminer la voie réellement prise. Pour des raisons stériques il semble que la voie 3 soit préférable, mais rien ne dit que les deux autres doivent être négligées. Finalement cette étude montre que l'ouverture de cycle et la polymérisation sont des processus hautement régiosélectifs qui dépendent avant tout du catalyseur utilisé.

En nous basant sur le travail de *Lyman*⁸ nous avons voulu synthétiser un polymère alternant contenant 33% de groupement aryle permettant une comparaison entre deux types de polymérisation. Nous mettons en réaction le diaryl silanediol 7a avec du 1,1,3,3-tétraméthyl 1,3-dipyrrolidinodisiloxane dans du toluène à reflux selon le schéma 4.4.

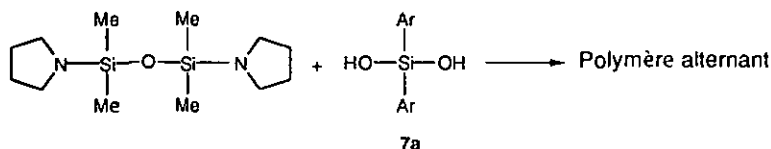


Schéma 4.4

L'avantage de travailler avec un diaminosilane réside dans le fait qu'en condition anhydre il ne subit pas d'auto-condensation et qu'il est suffisamment réactif pour que la réaction puisse se dérouler sans catalyseur.

A notre grande surprise, nous n'avons pas formé de polymère mais le cyclotrisiloxane 21a, et ceci malgré le fait de travailler dans le minimum de solvant. Ce résultat correspond à celui obtenu lors de l'essai de polymérisation direct entre le diméthyl dichlorosilane et un diaryl silanediol. Là aussi seul du cycle avait été formé (cf. chapitre 4.2.1).

4.2.3 Polymérisation à 25% d'arylation

Les cyclotétrasiloxanes présentant une substitution de 25% en groupement aryle sont assez facilement polymérisables en présence de TMAH (tableau 4.2).

Tableau 4.2 Polymérisation de cyclotétrasiloxanes à 25% de substitution diaryle

Cycle	28a	28b	28c	28d	28e	28f
Catalyseur	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH
Fusion cycle	104°C	100°C	102°C	81°C	51°C	68°C
Température polymérisation	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C
Durée	5 heures	8 heures	15 min	2 heures	4 jours	30 heures
Polymère	B246-25D	B26-25D	B2-25A	B23-25C	B234-25C	B236-25A
Aspect ^a	gomme	gomme	gomme	gomme	fluide	fluide

^a A la température de polymérisation et avant fractionnement

Le composé 28b a aussi été polymérisé sous forme de fluide (B26-25E) en arrêtant le processus de polymérisation après 10 minutes. Un essai de polymérisation en milieu solvaté (toluène) de ce même composé à 100°C n'a pas permis d'obtenir l'ouverture du cycle, même après 2 jours de réaction.

Le tableau 4.3 montre les conditions de polymérisation des cyclotétrasiloxanes présentant une substitution aryle-méthyle.

Tableau 4.3 Polymérisation de cyclotétrasiloxanes à 25% de substitution aryle

Cycle	29a <i>cis</i>	29b <i>cis</i>	30a	33a <i>cis</i>
Catalyseur	TMAH	TMAH	TMAH	TMAH
Fusion cycle	131°C	169°C	65°C	113°C
Température polymérisation	120°C	125°C	90°C	115°C
Durée	8 heures	48 heures	5 minutes	72 heures
Polymère	MAC246-25F	-	-	MAB246-25B
Aspect ^a	gomme	non réagi	gomme insoluble	fluide

^a A la température de polymérisation et avant fractionnement

Il y a lieu de remarquer la différence de réactivité entre les composés 29a *cis* et 29b *cis* où seul la présence d'un groupe méthoxy en position para permet au cycle de s'ouvrir avec le TMAH comme catalyseur. On peut supposer que cette différence est due avant tout aux points de fusion des cycles (131°C contre 169°C). Cependant, même l'usage du triméthyl silanolate de potassium à 180°C ne permet pas la polymérisation du cycle 29b *cis*.

4.2.4 Autres polymérisations

Aucune polymérisation n'est engendrée en laissant le cyclotrisiloxane 22c (substitution de 66% en groupement aryle) pendant 4 jours à 120°C en présence de TMAH.

Les cyclotrisiloxanes 20a-b (16.6% de substitution aryle) et 27a (12.5 % de substitution aryle), quant à eux, polymérisent si facilement que l'on obtient des produits qu'il n'est plus possible de solubiliser. Nous constatons qu'en dessous de 90°C aucune réaction ne se produit et que dès cette température dépassée, la polymérisation a lieu instantanément. En diminuant la quantité de catalyseur aucune variation de ce phénomène n'apparaît; nous nous trouvons toujours face à un produit impossible à solubiliser.

Cette insolubilité peut s'expliquer par un accroissement trop important du poids moléculaire du fait de la forte réactivité du cycle. En effet, il est peu probable que nous ayons affaire à une réticulation en trois dimension du polymère. Non seulement le TMAH ne se prête pas à ce genre de réaction, mais de plus, aux températures auxquelles les réactions ont lieu (90°C), il est impensable qu'une auto-réticulation puisse avoir lieu par perte d'un groupe aryle.

Un polymère contenant 20% de groupement aryle est obtenu par polymérisation du cyclopentasiloxane 26a à 120°C pendant 8 heures (B246-20A). Dans les mêmes conditions le cyclopentasiloxane 37c (40% de substitution aryle) ne donne aucune réaction.

4.3 Purification du polymère brut

Avant de pouvoir l'utiliser comme phase stationnaire pour chromatographie gazeuse, le polymère brut doit être purifié afin d'éliminer toutes traces de catalyseur capable de lui faire subir par la suite une dégradation par chauffage à haute température. L'avantage du TMAH est de se dégrader facilement en produits volatiles (triméthylamine et méthanol) à partir de 140°C.

L'utilisation d'autres catalyseurs (KOH, triméthylsilanolate de potassium) nécessite un lavage abondant à l'eau et le risque de dégradation ultérieure est assez important⁷⁰. L'élimination de l'eau résiduelle par la suite pose encore un problème car certains polymères quoique hydrophobes ont tendance à retenir des molécules d'eau par leurs liaisons Si-OH.

Les produits volatiles sont une autre classe de composés à éliminer. Issus du processus de polymérisation, ils peuvent affecter la stabilité thermique de la colonne par leur libération graduelle au cours de chauffages répétés. Il s'agit de composés cycliques et d'oligomères à faibles poids moléculaires.

Le fractionnement d'un polymère se fait en le dissolvant dans un premier solvant et en ajoutant un deuxième (miscible au premier) mais dans lequel le polymère précipitera. Les molécules de poids moléculaires élevés vont précipiter les premières, et en jouant sur la quantité du second solvant et en répétant l'opération, il est possible d'obtenir des polymères avec des polydispersités convenables (cf. chapitre 7.3.1).

Il arrive que cette technique de fractionnement par solubilité ne permette pas d'obtenir un produit de faible polydispersité et que d'autres techniques doivent alors être mises en oeuvre. *Lee et coll.*³¹ préconisent d'utiliser systématiquement la GPC préparative. Ils y voient deux avantages majeurs: la facilité d'obtenir un bon fractionnement et sa plus grande reproductibilité. Le coût de cette technique peut apparaître comme un facteur négatif, mais il faut garder en mémoire que pour réaliser une colonne standard de 25 m avec une épaisseur de film de 0.25 μm , il ne faut que 10 mg de polymère!

La polydispersité d'un polymère destiné à une utilisation chromatographique doit être la plus faible possible (1.3 pour l'OV-101 par exemple). Ceci n'est pas toujours le cas comme le mentionne *Rotzsche*² qui cite le cas du Carbowax 20M de polydispersité 2.95.

Nous nous sommes intéressés à l'évolution de la distribution des poids moléculaires au cours des étapes de fractionnement. Pour ce faire, nous avons suivi par GPC (tableau 4.4) le fractionnement du polymère B246-33A issu de la polymérisation du cyclotrisiloxane 21a en présence de TMAH.

Le polymère brut (GPC; figure 4.1a) est dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 et précipité avec 60 ml de MeOH. Après centrifugation, il est décanté (GPC; figure 4.1b) avant de subir encore une fois le même traitement (GPC; figure 4.1c).

Tableau 4.4 Influence du fractionnement sur la distribution des poids moléculaires

	Mn	Mw	Mz	Polydispersité
1 ^{er} précipitation	19'800	50'100	77'000	2.53
2 ^{ème} précipitation	37'600	51'900	77'100	1.38

Condition de polymérisation: Cyclotrisiloxane (800 mg).

Catalyseur: TMAH (0.3%) sans solvant. Température: 115°C. Durée: 3 heures.

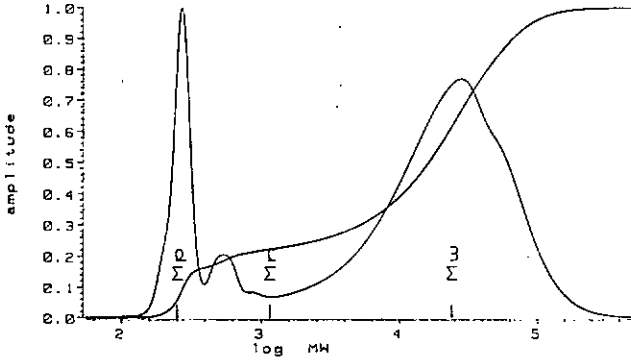


Figure 4.1a

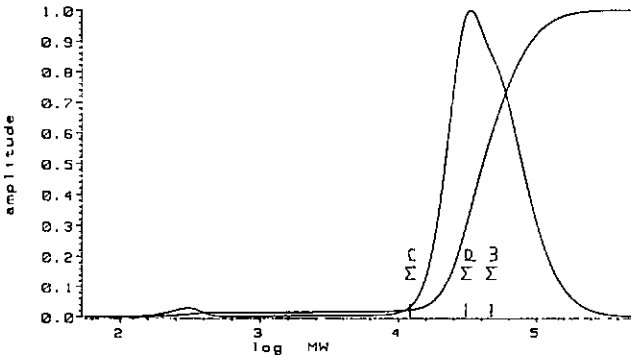


Figure 4.1b

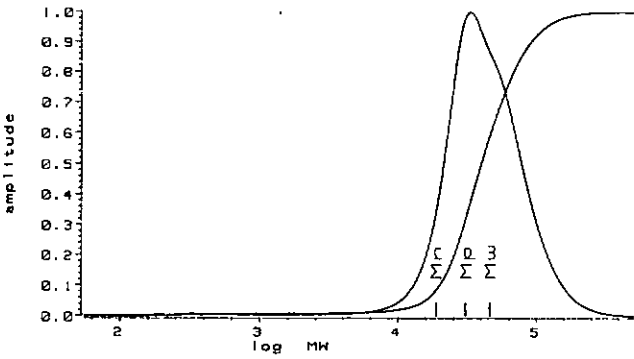


Figure 4.1c

Figure 4.1 a-c Distribution des PM au cours du processus de fractionnement

L'élimination des fractions légères par fractionnement agit surtout sur la valeur de M_n , qui est très fortement influencé par les valeurs des bas poids moléculaires (cf. chapitre 7.3.1). Dans cet exemple, deux précipitations semblent suffisantes pour obtenir un produit de bonne qualité. Il faut savoir qu'un des grands progrès de la chromatographie en phase gazeuse a été réalisé grâce au simple fait de purifier avec plus de rigueur les polymères utilisés comme phases stationnaires.

Un des buts de ce travail est de développer une méthode parfaitement reproductible permettant l'obtention de phases stationnaires. Si on peut affirmer que la voie de synthèse aboutissant aux cyclosiloxanes est parfaitement reproductible, l'étape de polymérisation est plus difficile à contrôler.

A quelques temps d'intervalles, nous avons procédé à une répétition de la polymérisation du cyclotrisiloxane 21a en suivant scrupuleusement les mêmes conditions. Un des facteurs à prendre en considération est l'homogénéité du mélange cyclosiloxane-catalyseur. Ceci peut s'avérer particulièrement difficile à reproduire étant donné l'absence de solvant. Il semble important de travailler avec exactement les mêmes quantités de produit et dans un réacteur parfaitement adapté.

L'autre point crucial est le fractionnement. Là aussi le fait d'utiliser les mêmes quantités de solvant permet d'atteindre un bon niveau de reproductibilité.

La comparaison des résultats obtenus par GPC est donnée par le tableau 4.5.

Tableau 4.5 Reproductibilité de la polymérisation de B246-33E

	M_n	M_w	M_z	Polydispersité
1 ^{er} synthèse	12'000	15'400	21'200	1.29
2 ^{ème} synthèse	14'000	17'000	21'100	1.21

Condition de polymérisation: Cyclotrisiloxane (800 mg).

Catalyseur: TMAH (0.3%) sans solvant.

Température: 115°C. Durée: 45 minutes. 3 précipitations.

Le fait d'obtenir une distribution de poids moléculaire aussi semblable est des plus encourageant quant à la reproductibilité de notre processus de polymérisation et de fractionnement.

4.4 Distribution des poids moléculaires

L'étude par GPC de la distribution des poids moléculaires est une analyse de routine lors de réaction de polymérisation, et nécessite peu de produits (1-2 mg).

Une distribution de poids moléculaires similaire entre les différents polymères permet une comparaison plus aisée des propriétés thermiques et chromatographiques. Mais face à la difficulté qu'ont nos cyclosiloxanes à polymériser, nous avons préféré nous concentrer sur la viscosité du mélange réactionnel. Si dans bien des cas les polymères bruts présentent une certaine fluidité, le fractionnement donne aux produits finaux une consistance très gommeuse presque dure.

L'analyse de la distribution des PM est donc réalisée une fois le polymère fractionné, et nous n'avons pas cherché à obtenir les PM les plus élevés possibles. Cette mesure sert avant tout à vérifier que les fractions volatiles du polymère brut ont bien été éliminées et que la polydispersité est convenable.

Quelques phases stationnaires commerciales ont été analysées dans les mêmes conditions à titre d'élément de comparaison. Leur composition est donnée au tableau 4.6.

Tableau 4.6 Composition des phases stationnaires commerciales analysées

Polymère	Composition	Substitution	Qualité
OV-1	Poly(diméthylsiloxane)	100% méthyle	gomme
OV-17	Poly(méthylphénylsiloxane)	50% phényle (phényle-méthyle)	fluide
OV-61	Poly(méthylphénylsiloxane)	33% phényle (diphényle-diméthyle)	gomme

OV : Ohio Valley Specialty Chem. Co, Maritta, Ohio, USA

Le tableau 4.7 montre la distribution des poids moléculaires des polymères synthétisés (33% de substitution aryle) selon les données du tableau 4.1 (cf. chapitre 4.2.2).

Nous pouvons remarquer la faible polydispersité de nos produits comparée à l'OV-61 (Pd: 18.6), qui présente une grande quantité de produits à faibles poids moléculaires (<1000). Manifestement, ce polymère doit impérativement être fractionné à nouveau si on veut l'utiliser comme phase stationnaire. Ne sachant rien de son "histoire" (catalyseur, fractionnement), il est difficile de déterminer si ce produit a subi une dégradation au cours de son stockage ou s'il est vendu de la sorte.

Tableau 4.7 Distribution des PM des polymères à 33% de substitution aryle

Cycle	Polymère	Mn	Mw	Mz	Pd ^a	n ^b
21c	B2-33F	18'400	29'400	49'800	1.60	45
21d	B23-33A	8'300	9'800	11'500	1.18	18
21b	B26-33C	17'600	23'200	32'900	1.32	38
21a	B246-33B	19'700	26'900	42'700	1.36	37
21a	B246-33S	17'900	25'300	39'900	1.41	34
21a ^c	B246-33K	43'600	51'700	62'100	1.19	83
<i>d</i>	P246-33A	50'300	92'100	227'100	1.83	115
	OV-61	4'800	89'000	171'000	18.6	14

^a Polydispersité (Mw/Mn)

^b Nombre d'unité répétitive (Mn/PM cyclosiloxane)

^c Catalyseur: triméthylsilanolate de potassium

^d 2,2,4,4-tétraméthyl 6-phényl 6-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane issu d'un travail précédent³⁷

Les polymères B246-33B (Mw: 26'900) et B246-33S (Mw: 25'300) bien que synthétisés en parallèle, présentent deux terminaisons différentes, à savoir Si-OH pour le premier et Si-O-Si(CH₃)₃ pour le second. Ainsi on remarque que la réaction de terminaison du polymère brut avec du triméthylchlorosilane en présence de triéthylamine n'engendre aucune dégradation.

L'influence du catalyseur peut difficilement être mis en valeur par comparaison des polymères B246-33B (TMAH; Mw: 26'900) et B246-33K (Me₃SiOK; Mw: 51'700), les conditions expérimentales étant complètement différentes. Cependant, du point de vue réactivité, il semble que le silanolate soit un peu plus réactif que le TMAH. Son utilisation dans la synthèse de phase stationnaire reste problématique du fait de la difficulté à l'éliminer. A titre de preuve le polymère B246-33K a subi une dépolymérisation au cours des six mois qui ont suivi sa synthèse. Une analyse par GPC montre clairement qu'il contient alors une très importante quantité de produit à faible PM (<1000).

L'effet de la position des groupes méthoxy substituant le noyau aromatique peut être montré en comparant les poids moléculaires des polymères B26-33C (Mw: 23'200) et B2-33F (Mw: 29'400) synthétisés dans des mêmes conditions (120°C; 48 heures), ainsi que P246-33A (Mw: 92'100) et B246-33B (Mw: 26'900) (120°C; 1 heure).

Si dans les deux situations le produit générant le moins de gêne stérique donne systématiquement la plus haute distribution de PM, l'effet électronique doit aussi intervenir. Pour s'en convaincre on peut constater que le polymère B246-33B (Mw: 26'900; 1 heure) donne sensiblement le même PM que le B26-33C (Mw: 23'200; 48 heures), mais cela de façon nettement plus rapide.

Le tableau 4.8 montre les différentes distributions de poids moléculaires des polymères à 25% de substitution aryle décrits aux tableaux 4.2 et 4.3. Nous y avons inclus deux polymères de substitutions légèrement différentes, à savoir le polymère (B246-20A) à 20% de substitution aryle et le mixte substitué à 25% de phényle et 25% d'aryle (Bmix246-50A).

Tableau 4.8 Distribution des PM des polymères à 25% de substitution aryle

Cycle	Polymère	Mn	Mw	Mz	Pd ^a	n ^b
c	B-25A	240'000	554'400	1'094'700	2.31	571
28c	B2-25A	43'300	111'200	462'400	2.56	90
28c	B2-25C ^d	11'100	12'600	14'200	1.14	23
28d	B23-25C	27'600	40'100	75'500	1.45	51
28b	B26-25D	60'900	114'100	233'700	1.87	113
28b	B26-25E	29'000	48'500	111'400	1.67	54
28f	B236-25A	16'200	18'700	21'800	1.15	27
28e	B234-25C	5'100	13'000	21'400	2.53	9
28a	B246-25D	36'700	51'300	76'600	1.40	61
33a <i>cis</i>	MAB246-25B	51'600	160'400	512'000	3.11	86
29a <i>cis</i>	MAC246-25F	16'600	23'000	31'800	1.39	28
36a	B246-20A	23'500	32'500	56'200	1.39	35
32a	Bmix246-50A	5'800	6'900	8500	1.18	8
	OV-17	1'600	2'900	4'500	1.86	4

^a Polydispersité (Mw/Mn)

^b Nombre d'unité répétitive (Mn/PM cyclosiloxane)

^c 2,2-diphényl 4,4,6,6,8,8-hexaméthyl cyclotétrasiloxane (F: 31°C)

^d Issu d'un fractionnement du polymère brut de B2-25A

La simple modification des groupes méthoxylés sur le noyau aromatique engendre une très large gamme de PM. Ceci reflète parfaitement la difficulté à généraliser le processus de polymérisation.

On constate aussi que plus le poids moléculaire est important et plus il est difficile d'obtenir une faible polydispersité. Cependant les valeurs mesurées restent tout à fait acceptables pour une utilisation chromatographique.

Il est donc clair, comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 4.2.1, que la présence ou non de groupes électro-donneurs sur le noyau aromatique, influence fortement le processus de polymérisation au niveau de la réactivité et de l'accroissement de poids moléculaire.

Preuve supplémentaire; le polymère **B-25A** (ne contenant pas de groupe méthoxy) polymérise en 10 minutes et avec une distribution moléculaire très élevée (M_w : 554'400). Tous les polymères méthoxylés s'obtiennent bien plus difficilement (plusieurs heures).

Etonnamment, les travaux publiés lors de synthèses spécifiques de polysiloxanes comme phases stationnaires, font rarement mention de la distribution des poids moléculaires. En comparant plusieurs voies de synthèse, *Ogden et McNair*⁸² en montrent pourtant l'utilité lors du fractionnement du polymère.

Parmi les nombreuses publications de *Lee et coll.*²⁴⁻³⁵, aucune ne mentionne une analyse de la distribution de poids moléculaires des phases stationnaires synthétisées.

Cependant cette technique est mise en oeuvre pour les poly(méthylhydrosiloxanes) servant de précurseur (cf. chapitre 2). Afin d'éviter des produits finaux présentant une mauvaise diffusion gazeuse, seul ceux de PM variant entre 2'500³⁰ et 8'000³³ sont retenus. Ceci permet d'accéder à des phases stationnaires dont le PM vaut au maximum 25'000⁸³.

4.5 Composition chimique

Etant donné que la polymérisation se fait à partir d'un seul précurseur, en l'occurrence un cyclosiloxane, le produit final doit posséder le même pourcentage de substitution. Le fait que l'attaque puisse se faire à plusieurs endroits sur le cycle (cf. chapitre 4.2.2) ne modifie pas la composition du polymère mais peut perturber son alternance.

Une rupture de la liaison silicium-méthyle ou silicium-aryle ne pouvant pas être complètement écartée, il est nécessaire de vérifier systématiquement la composition du produit final. L'analyse par ¹H-RMN est une façon simple de montrer par intégration que le pourcentage de substitution est bien celui attendu.

En guise d'illustration, les figures 4.2 et 4.3 montrent le spectre ¹H-RMN du cyclotétrasiloxane de départ (**28c**) ainsi que celui du polymère **B2-25A**.

La voie de synthèse par ouverture de cyclosiloxane permet donc d'obtenir des polymères de composition prédéterminée. A ce titre elle diffère des techniques de polymérisation couramment utilisées, décrites dans le chapitre 1.4.

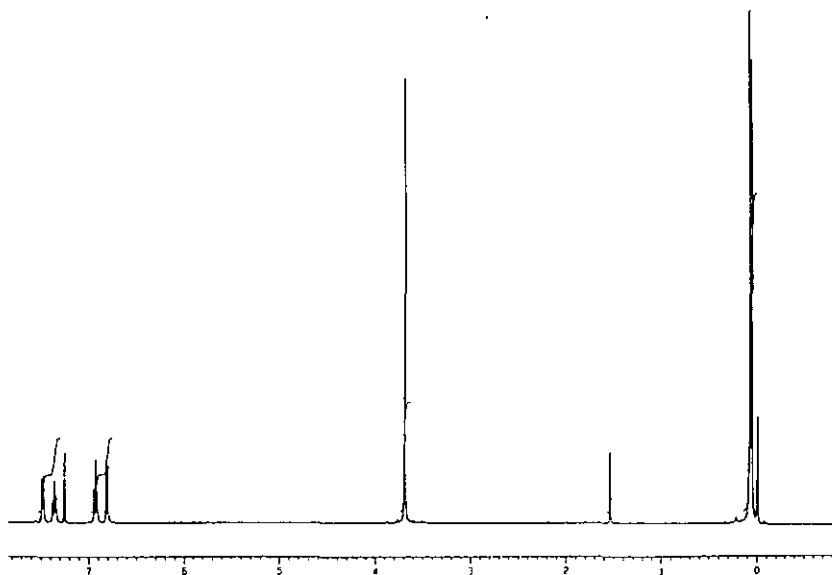


Figure 4.2 Spectre $^1\text{H-RMN}$ du cyclotétrasiloxane 28c

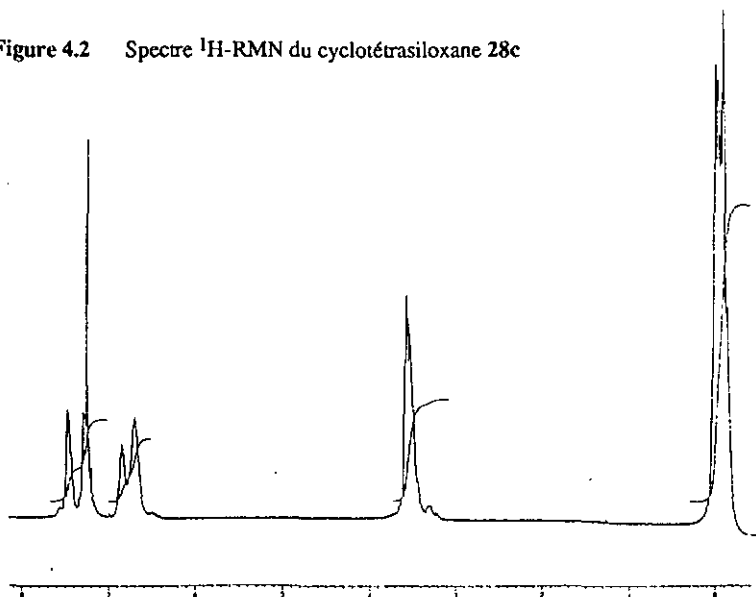


Figure 4.3 Spectre $^1\text{H-RMN}$ du polymère B2-25A

4.6 Analyses thermiques

Nous avons procédé à deux sortes d'analyses thermiques sur les polymères avant de les utiliser comme phases stationnaires. Alors que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) procure une mesure de la température de transition vitreuse (T_g) donnant une indication sur leur comportement à basse température, la thermogravimétrie établit la perte de poids en fonction de la température et permet une évaluation de leur stabilité thermique.

4.6.1 Calorimétrie différentielle

La calorimétrie différentielle appliquée aux polymères fournit des informations relatives aux transitions de phases qu'ils subissent dans un domaine de température donnée.

Par analogie au verre inorganique qui se ramollit à une température bien en dessous de son point de fusion, un phénomène similaire se passe avec les polymères et porte le nom de transition vitreuse (T_g). A cette température un changement important a lieu et affecte le mouvement local des chaînes latérales. Ceci modifie les propriétés physiques du polymère à savoir: la densité, la capacité calorifique et la vitesse de diffusion des liquides et des gaz.

Pour un polymère destiné à être utilisé comme phase stationnaire cette transition est importante car elle influence sa température minimale d'utilisation en chromatographie. A une température inférieure, le niveau d'organisation très élevé des chaînes latérales rend le polymère quasiment imperméable aux gaz et aux liquides. L'augmentation de la résistance aux transferts de masse qui en découle, fait diminuer l'efficacité du processus chromatographique. S'il n'existe pas de relation directe entre la température de transition vitreuse et la température minimale d'utilisation, cette dernière se situe souvent à 60- 80°C en dessus de la T_g .

Un poly(diméthylsiloxane) (T_g : -125°C) peut être utilisé comme phase stationnaire à température ambiante, voire inférieure à 0°C. Une telle colonne génère encore une efficacité de 3000 plateaux par mètre à -70°C si le polymère est réticulé², alors que la version non réticulé ne fournit plus que quelques centaines de plateaux par mètre. La valeur des T_g étant identiques, il semble que la réticulation empêche les chaînes latérales de se disposer dans un arrangement quasi cristallin, augmentant ainsi la diffusion des solutés dans le polymère.

La T_g d'un polymère ne varie que très faiblement en fonction de son poids moléculaire. Ainsi pour un poly(diméthylpolysiloxane) elle passe de -129°C à -125°C lorsque le PM varie de 4000 à 300'000.

Dans un domaine de température compris entre -130°C et 0°C , les poly(diméthylsiloxanes) présentent plusieurs transitions de phase en plus de la transition vitreuse. Ainsi vers -85°C une transition exothermique a lieu correspondant à un phénomène de cristallisation. Autour de -45°C et -33°C deux transitions endothermiques distinctes apparaissent et sont dues à la fusion du réseau cristallin du polymère. Ces transitions ne sont plus visibles dès que le polymère contient un très léger pourcentage de substitution phényle car ce groupe volumineux empêche la formation de l'arrangement cristallin.

L'introduction de ce groupement influence très fortement la température de la transition vitreuse, par un effet de rigidification du polymère. Si le tableau 4.9 permet de constater une augmentation de T_g en fonction du taux de substitution, il montre aussi que la nature de celle-ci l'influence fortement.

Tableau 4.9 Température de transition vitreuse en fonction du taux de substitution

Polymère selon litt.	0% phényle	5% phényle	25% phényle	33% phényle	50% phényle
(méthyle- phényle) ²	-125°C	-115°C	-100°C		-86°C
(diméthyle- diphényle) ⁸²			-63°C	-52°C	-8°C
Polymère Supelco ⁸⁴		-110°C	-76°C	-62°C	-33°C

Une étude⁸⁵ portant sur la synthèse de différents types de polysiloxanes contenant la substitution diphényle montre que la polymérisation d'une entité parfaitement alternée, conduit à une augmentation d'environ 20°C de la T_g par rapport à une polymérisation statistique.

Les polymères à 33% de substitution aryle présentent des transitions vitreuses supérieures à 0°C et sont données au tableau 4.10.

Tableau 4.10 Transition vitreuse des polymères contenant 33% de substitution aryle

Polymère	B2-33F	B23-33A	B26-33C	B246-33B	B246-33S	P246-33A
T_g	2°C	1°C	11°C	20°C	25°C	1°C

Les hautes températures mesurées sont le reflet direct de la gêne stérique engendrée par les groupements méthoxy. Il y a rigidification du squelette du polymère et diminution de sa flexibilité. La différence d'environ 20°C entre les composés P246-33A (T_g : 1°C) et B246-33B (T_g : 20°C) illustre ce fait de manière évidente.

La différence de 5°C entre le polymère terminé B246-33S (T_g : 25°C) et le non terminé B246-33B (T_g : 20°C) est par contre difficilement explicable.

Le tableau 4.11 présente des résultats confirmant la non dépendance de la T_g en fonction du PM à savoir -26°C pour B2-25 A et C et -13°C pour B26-25 D et E. On constate aussi la très basse température mesurée pour le polymère substitué en phényle ($T_g: -71^\circ\text{C}$).

Tableau 4.11 Transition vitreuse des polymères contenant 25% de substitution aryle

Polymère	B-25A	B2-25A	B2-25C	B23-25C	B26-25D	B26-25E
Mw	554'400	111'200	12'600	40'100	114'100	48'500
T_g	-71°C	-26°C	-26°C	-22°C	-13°C	-13°C

En comparant tous les composés possédant une substitution en triméthoxy (tableau 4.12), on constate bien que leur position influence de façon très différente la transition vitreuse. Les polymères MAB246-25B ($T_g: 4^\circ\text{C}$) et MAC246-25F ($T_g: -1^\circ\text{C}$) doivent bien présenter un séquençage différents vu que les T_g ne sont pas identiques. On peut aussi remarquer le gain de température (19°C) obtenu en modifiant de 5% le taux de substitution entre B246-25D ($T_g: 7^\circ\text{C}$) et B246-20A ($T_g: -12^\circ\text{C}$).

Tableau 4.12 Transition vitreuse des polymères triméthoxylés contenant 25% de substitution aryle

Polymère	B236-25A	B234-25C	B246-25D	MAB246- 25B	MAC246- 25F	B246-20A
T_g	-11°C	-6°C	7°C	4°C	-1°C	-12°C

A titre d'exemple la figure 4.4 montre l'analyse par DSC du polymère B2-25A.

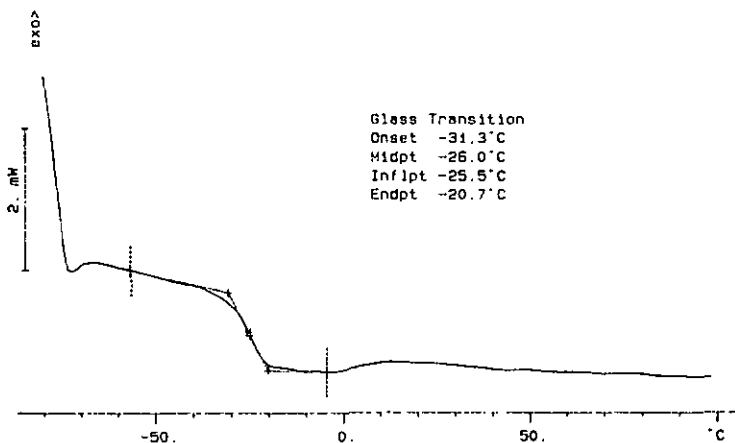


Figure 4.4 Analyse par DSC du polymère B2-25A

La figure 4.5 montre les différentes Tg. de nos polymères. La Tg des composés substitués en ortho et 2,3 respectivement ne montre pas une différence significative. Cela tend à établir que la position méta n'a pas une influence déterminante. Les résultats concernant les produits comportant les substitutions 2,3,6, et 2,6 confirme ce propos en ne montrant pas non plus de différence. Par contre la position para modifie très fortement la Tg, fait observable en comparant B234-25 avec B23-25 et B246-25 avec B26-25. Il est difficile de savoir si cette très forte influence est due à un facteur géométrique ou à l'effet inductif.

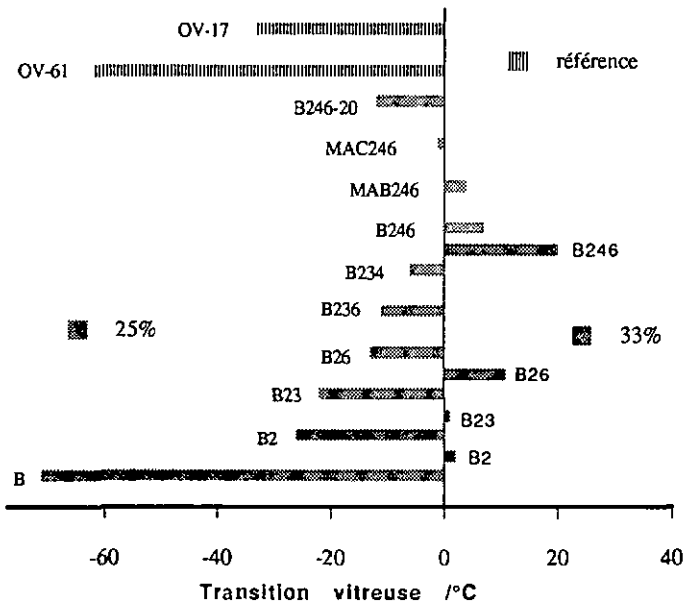


Figure 4.5 Représentation graphique de la température de transition vitreuse

4.6.2 Thermogravimétrie

La stabilité thermique d'un polymère est très fortement influencé par la présence éventuelle, même infime, de catalyseur et par la qualité de son fractionnement. L'utilisation de TMAH et le contrôle systématique de la distribution des poids moléculaires permet de nous en affranchir au mieux.

Il semble que la dégradation thermique soit due avant tout à un processus de dépolymérisation du polysiloxane générant des cyclosiloxanes de faibles poids moléculaires facilement volatilisables (cf. chapitre 1.4.3).

Cependant, un processus de rupture de liaison silicium-carbone par voie oxydative n'est pas à négliger, malgré la réalisation de l'analyse sous atmosphère inerte. Les travaux de *Grassie et coll.*⁸⁶⁻⁸⁷ font toujours autorité en la matière et peuvent se résumer par les deux mécanismes décrits par le schéma 4.5.

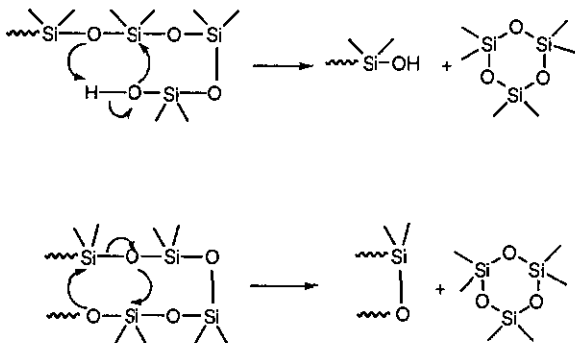


Schéma 4.5

On peut en déduire que la présence de Si-OH terminaux dans un polymère doit présenter une moindre stabilité thermique qu'un polymère terminé. Ce fait est prouvé dans le cas des poly(diméthylsiloxanes).

En comparant des poly(diméthyl-diphénylsiloxanes) *Grassie et coll.* constatent expérimentalement le contraire pour les composés non terminés. Ils analysent les produits de dégradation à 300°C et trouvent, en plus des composés cycliques, la présence de benzène. Ils expliquent ce gain inattendu de stabilité par le mécanisme décrit au schéma 4.6.

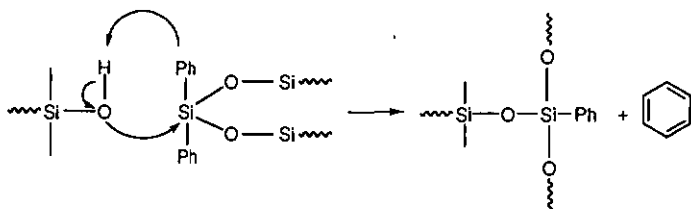


Schéma 4.6

La réaction entre le Si-OH terminal et le phényle, conduit à la formation d'un polymère réticulé de moins en moins flexible. La capacité de réarrangement du squelette pour générer des cyclosiloxanes à faibles poids moléculaires disparaît. La présence d'une importante masse résiduelle à 700°C, confirme que le polymère s'est bien réticulé avant de subir une trop forte dépolymérisation.

Par ailleurs, à plus de 500°C, la concentration en Si-OH n'étant plus en mesure d'expliquer la grande quantité de benzène libérée, un mécanisme radicalaire a été postulé.

Ces différents procédés de dégradation montrent bien la complexité du processus, puisqu'une perte initiale de substance engendre la formation de composés tridimensionnelles très stables thermiquement. Il est donc possible de se retrouver avec un polymère possédant une bonne stabilité tout en étant déjà en présence d'un produit dégradé. S'il possède de bonnes propriétés, une utilisation chromatographique reste envisageable, mais en perdant la possibilité de relier ses caractéristiques en fonction de sa composition.

L'étude thermogravimétrique permet de connaître la température de début de décomposition de nos polymères. Une perte de poids de 2% apparaît comme la limite garantissant le maintien de la composition chimique.

Des pourcentages plus élevés (5% et 10%) permettent de juger l'évolution, voire de déterminer une stabilisation dans la dégradation.

Un exemple de courbe thermogravimétrique et de sa différentielle (pointillé) est donné dans la figure 4.6.

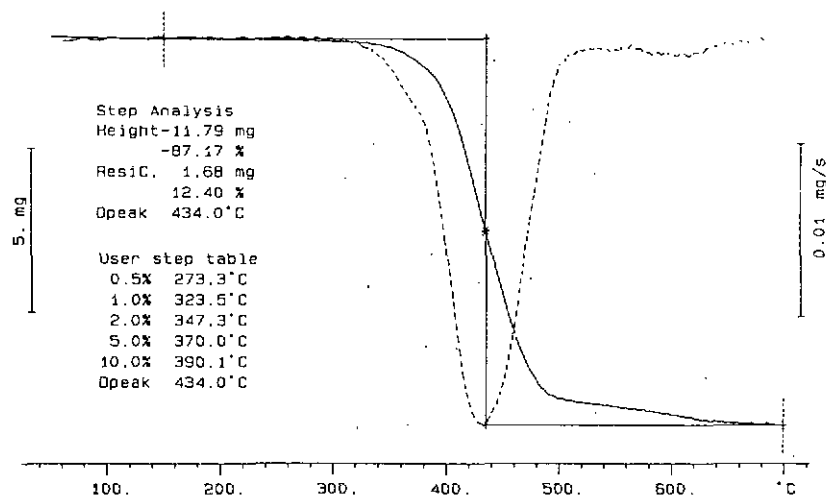


Figure 4.6 Analyse thermogravimétrique du polymère B2-25A

Les valeurs mesurées par thermogravimétrie pour les polymères à 33% de substitution aryle sont données dans le tableau 4.13.

Tableau 4.13 Analyse thermique des polymères contenant 33% de substitution aryle

Polymère	98% de résidu	95% de résidu	90% de résidu	% de résidu à 700°C
B23-33A	334°C	341°C	349°C	29%
B246-33B	333°C	343°C	351°C	41%
B246-33S ^a	315°C	346°C	365°C	22%
P246-33A	347°C	381°C	392°C	32%
OV-61	310°C	320°C	410°C	11%

^a Polymère terminé

Comme nous le supposons après l'analyse de la distribution des poids moléculaires, l'échantillon d'OV-61 présente une piètre stabilité (310°C) pour être utilisée comme phase stationnaire. Cet exemple montre bien l'influence que peut avoir la mauvaise qualité du fractionnement sur la stabilité thermique.

Bien qu'ayant des poids moléculaires assez différents entre eux, nos polymères présentent une stabilité thermique assez comparable, supérieure à 300°C. Cette température s'avère suffisante, compte tenu des mécanismes visés (dipôle-dipôle induit) dans l'analyse chromatographique (cf. chapitre 2).

La différence de stabilité entre le polymère non terminé B246-33B (333°C) et le polymère terminé B246-33S (315°C) de poids moléculaire équivalent (MW: 26'000) laisse apparaître un léger avantage au premier, ce qui est en accord avec les remarques de *Grassie et coll.*, pour autant que nous ayons bien la perte de triméthoxybenzène.

Le fait d'obtenir une quantité double de masse résiduelle pour le polymère non terminé (41% contre 22%) laisse supposer une rupture de liaison silicium-aryle, suivie de la formation d'une entité tridimensionnelle non volatile. En suivant l'évolution de la dégradation, on constate tout de même un renversement de situation du fait que le polymère terminé tend à se dégrader moins facilement après une perte de poids initiale de 2%. Ainsi une perte de 10% est observée à 365°C pour le polymère terminé, alors qu'elle se produit déjà à 351°C pour B246-33B.

La comparaison des masses résiduelles de nos polymères (>20%) avec celles de l'OV-61 (11%), montre que l'introduction de groupements méthoxy sur le noyau aromatique affaiblit la liaison silicium-aryle, au lieu du renforcement attendu. Cette constatation a déjà été rencontrée et discutée au cours de la partie synthétique au chapitre 3.2.

Les valeurs mesurées pour les polymères à 25% de substitution aryle sont données dans le tableau 4.14.

Tableau 4.14 Analyse thermique des polymères contenant 25% de substitution aryle

Polymère	98% de résidu	95% de résidu	90% de résidu	% de résidu à 700°C
B-25A	389°C	414°C	427°C	15%
B2-25A	347°C	370°C	390°C	12%
B2-25C	267°C	321°C	343°C	8%
B23-25C	246°C	308°C	348°C	32%
B26-25D	336°C	347°C	357°C	27%
B26-25E	307°C	329°C	343°C	23%
B236-25A	314°C	327°C	337°C	33%
B234-25C	331°C	350°C	360°C	38%
B246-25D	277°C	296°C	310°C	16%
MAB246-25B	317°C	343°C	362°C	36%
MAC246-25F	266°C	328°C	351°C	35%
B246-20A	302°C	328°C	347°C	36%
OV-17	350°C	403°C	425°C	39%
OV-1	310°C	340°C	352°C	0,2%

La stabilité thermique varie considérablement passant de 246°C (B23-25C) à 347°C (B2-25A), voire même 389°C, dans le cas du polymère substitué avec 25% de groupements phényles(B-25A).

L'influence du poids moléculaire est démontrée par le composé B2-25A (347°C; Mw: 111'200) qui présente un gain de stabilité d'environ 80°C par rapport au polymère B2-25C (267°C; Mw: 12'600). Une situation tout à fait analogue a lieu pour les composés B26-25D (336°C; Mw: 114'100) et B26-25E (307°C; Mw: 48'500).

En comparant le pourcentage de masse résiduelle à 700°C des composés de plus haute stabilité, à savoir B2-25A (12%) et B26-25D (27%), on constate une différence qui laisse penser que le premier subit une dégradation avant tout par dépolymérisation, alors que le second est soumis en plus à des ruptures de liaison silicium-aryle. Cette rupture semble d'ailleurs se passer dans tous nos polymères, car les résidus sont importants si on les compare avec l'OV-1 (0.2%) qui lui se dépolymérise complètement en ne laissant pas de résidu.

A nouveau l'influence de la position des groupes méthoxy sur la stabilité thermique est difficile à cerner de manière précise, du fait de la différence de poids moléculaires des polymères. Un effet existe, puisque manifestement une partie de la dégradation se déroule suivant un processus de rupture de la liaison silicium-aryle, et que la stabilité de celle-ci est justement tributaire de la position des méthoxy. Preuves en sont les polymères B23-25C (246°C; Mw: 40'100) et B26-25E (307°C; Mw: 48'500) qui présentent une différence de stabilité d'environ 60°C, sans que leurs PM soient très différents.

Une comparaison de la stabilité thermique au niveau du pourcentage de substitution des composés possédant la même distribution de méthoxy sur le noyau aromatique, permet de constater que malgré des PM en défaveur des polymères à 33% de substitution, ceux-ci sont plus stables que leurs homologues substitués à 25%.

Les composés B246-20A (302°C; Mw: 32'500) et B246-25D (277°C; Mw: 51'300) montrent cependant une stabilité supérieure pour le polymère le moins substitué.

Il serait intéressant de comparer des composés de type diaryle et méthyle-aryle. Les polymères B246-25D (277°C; Mw: 51'300), MAB246-25B (317°C; Mw: 160'400) et MAC246-25F (266°C; Mw: 23'000) permettraient de le faire si leur PM n'étaient pas si différents.

Cette étude thermogravimétrique permet d'apporter un éclairage sur le processus de dégradation. Les valeurs mesurées concernent avant tout le polymère en tant que tel et non pas la future phase stationnaire. Il serait illusoire de croire que ces résultats peuvent être sans autre transposés comme valeur limite d'utilisation en chromatographie. Cependant, ce genre de mesure est nécessaire afin d'avoir la certitude de travailler dans des conditions telles que le polymère possède bien la composition chimique et les caractéristiques qu'on s'est efforcé de lui donner, en contrôlant pas à pas tout le processus synthétique.

De ce fait, il est étonnant que cette technique ne soit pas plus utilisée lors de l'élaboration de nouvelles phases stationnaires.

4.7 Résumé

La polymérisation des cyclosiloxanes contenant un haut pourcentage (50%) de groupement aryle n'a pas pu être réalisée. Leur très grande stabilité en milieu basique n'en permet pas l'ouverture. En milieu fortement acide il y a rupture de la liaison silicium-carbone.

Les cycles à pourcentages moyens (20-33%) polymérisent en présence de TMAH en des temps allant de quelques heures à quelques jours pour donner des produits très gommeux. Des analyses thermiques (thermogravimétrie et calorimétrie différentielle) ont été effectuées démontrant une stabilité thermique intrinsèque raisonnable se situant entre 260 et 350°C.

Cette stabilité dépend non seulement du niveau de polymérisation mais aussi de la disposition des groupes méthoxy sur le noyau aromatique.

De hautes températures de transition vitreuse montrent que ces polymères présentent un degré de rigidité assez élevé du fait de la fixation directe des groupes aryles sur le silicium.

En prenant soin de travailler rigoureusement dans les mêmes conditions, la polymérisation par ouverture de cycles est parfaitement reproductible. Des mesures par chromatographie de perméation sur gel permettent de l'établir.

Les cycles à très faibles pourcentages (10 à 16.6%) forment rapidement des polymères en présence de TMAH avec un tel niveau de poids moléculaire, qu'ils deviennent insolubles dans la plupart des solvants usuels.

CHAPITRE 5

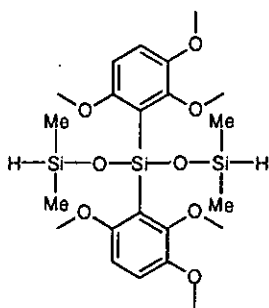
LES PHASES STATIONNAIRES

5.1 Désactivation de la colonne capillaire

Un problème fréquemment rencontré et mentionné^{12,88} par les utilisateurs de colonnes capillaires en silice fondue est la diversité de l'état de la surface (teneur en Si-OH) entre les différents fournisseurs. Même un approvisionnement chez le même distributeur ne garantit pas une reproductibilité parfaite.

Dans le but de s'affranchir de ce phénomène, un pré-traitement de la surface du capillaire peut s'avérer judicieux. Il s'agit d'un lessivage¹¹ (*leaching*) au moyen d'une solution de HCl 2% (augmentation de la concentration en silanol) suivi d'une déshydratation à 220°C pour éliminer toutes traces d'eau. La colonne ainsi obtenue est prête à être désactivée.

Pour la désactivation, nous avons utilisé un dihydrotrisiloxane (figure 5.1) déjà synthétisé comme intermédiaire (composé 11f) pour l'élaboration d'un cyclosiloxane.



1,5-dihydro 1,1,5,5-tétraméthyl
3,3-bis(2,3,6-triméthoxyphényl) trisiloxane

Figure 5.1 Structure de l'agent de désactivation de type dihydrotrisiloxane

Lee et coll.^{9,10} ont développé ce genre de désactivation avec des polymères de types poly(hydroalkylsiloxanes) qui bloquent certains Si-OH tout en masquant les autres (cf. chapitre 1.2.2). Il nous a semblé judicieux de nous servir d'un composé beaucoup plus petit et mieux à même de réagir directement avec les silanols de la surface.

La condensation entre Si-OH et Si-H se produit à relativement basse température et engendre de l'hydrogène, produit sans effet néfaste pour la couche de désactivation.

La présence de groupes triméthoxyphényles doit permettre d'augmenter la tension de surface du capillaire afin de la rendre compatible avec nos phases stationnaires. Les éventuels groupements résiduels Si-OH et Si-H ne doivent pas être considérés comme préjudiciables car susceptibles de permettre une réticulation entre la couche de désactivation et la phase stationnaire terminée par des liaisons Si-OH.

Les poly(éthylèneglycols) ont longtemps été utilisés comme désactivant pour les phases polaires, mais leur faible stabilité thermique a conduit à leur abandon progressif. Cependant comme le mentionnent *Vermeulen et Xu*⁷, ce processus permet d'obtenir d'excellents résultats pour des colonnes non destinées à travailler à haute température.

Pour certaines colonnes nous avons recouru à cette méthode et utilisé la procédure décrite par *Arrendale et coll.*⁸⁹ qui au moyen de Superox-4 (PM: 4.10⁶) parviennent à obtenir une très bonne désactivation stable thermiquement jusqu'à 280°C. Il est difficile de se faire une idée précise de la nature de ce recouvrement, mais il semble que les produits de dégradation du Superox-4 se lient chimiquement aux silanols grâce à la température élevée du processus.

Il faut relever que si l'utilisation de Carbowax ou de Superox 20M (PM: environ 20'000) permet d'obtenir des énergies de surface plus importantes de l'ordre de 20 à 30 % ceci se fait au détriment de la stabilité thermique qui diminue d'une trentaine de degrés.

Nous n'avons pas cherché à optimiser les conditions de réaction et avons utilisé systématiquement celles décrites dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 Conditions de réaction de désactivation

	Dihydrotrisiloxane	Superox-4
Lessivage	HCl 2% (230°C/5 heures)	HCl 2% (230°C/5 heures) ^a
Déshydratation	220°C / 1 heure	220°C/1 heure
Stabilité thermique du désactivant en lui-même	> 350°C (Eb: 300°C)	280°C
Solution	10% (CH ₂ Cl ₂ /pentane)	0.2% (CH ₂ Cl ₂)
Dépôt de la phase	25% de la colonne puis migration à 1 cm/s	10% de la colonne puis migration à 1 cm/s
Traitement thermique	Système fermé (N ₂)	Sous courant de N ₂
Température de réaction	305°C	330°C
Durée	16 heures	1 heure
Répetition du processus	Non	2X
Rinçage	Pentane/CH ₂ Cl ₂	CH ₂ Cl ₂

^a Le pré-traitement par lessivage et déshydratation dans le cas du Superox-4 peut être remplacé par un simple rinçage au CH₂Cl₂ et un chauffage sous N₂ pendant 1 h à 250°C sans apporter de différence.

L'évaluation de la désactivation se fait chromatographiquement par couplage d'une colonne capillaire de très haute qualité avec le capillaire à tester (longueur de 20 m). En injectant un mélange test, celui-ci est tout d'abord séparé sur la première colonne puis traverse le capillaire uniquement désactivé. Selon les groupes résiduels se trouvant à la surface, les solutés vont plus ou moins être adsorbés.

Bien que développé avant tout pour évaluer l'inertie d'une colonne capillaire terminée, le test de Grob¹⁵⁻¹⁶ est aussi utilisé pour tester les traitements de désactivation (cf. chapitre 1.2.5).

Les figures 5.2 (a-d) montrent différents chromatogrammes obtenus dans les mêmes conditions expérimentales et permettent une évaluation de l'inertie chimique induite par les agents de désactivation.

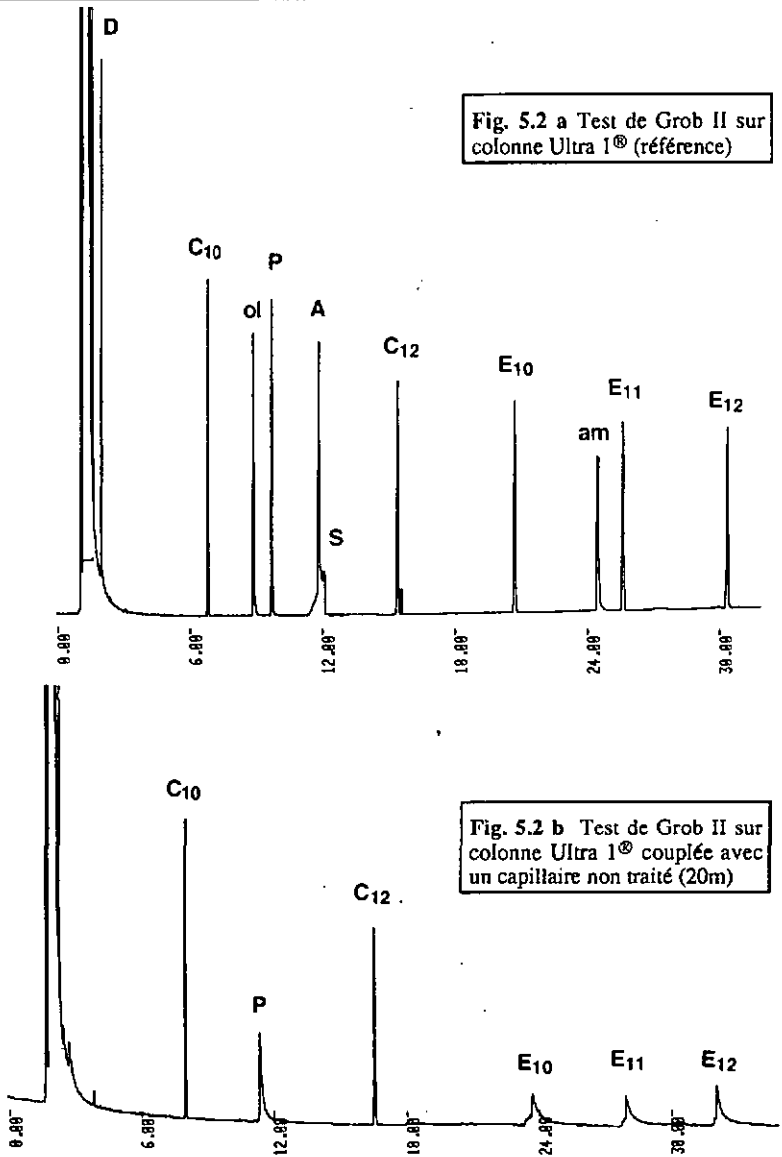


Figure 5.2 Evaluation chromatographique des agents de désactivation

Conditions: 50°C; 2.8°C/min; 250°C.
 Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

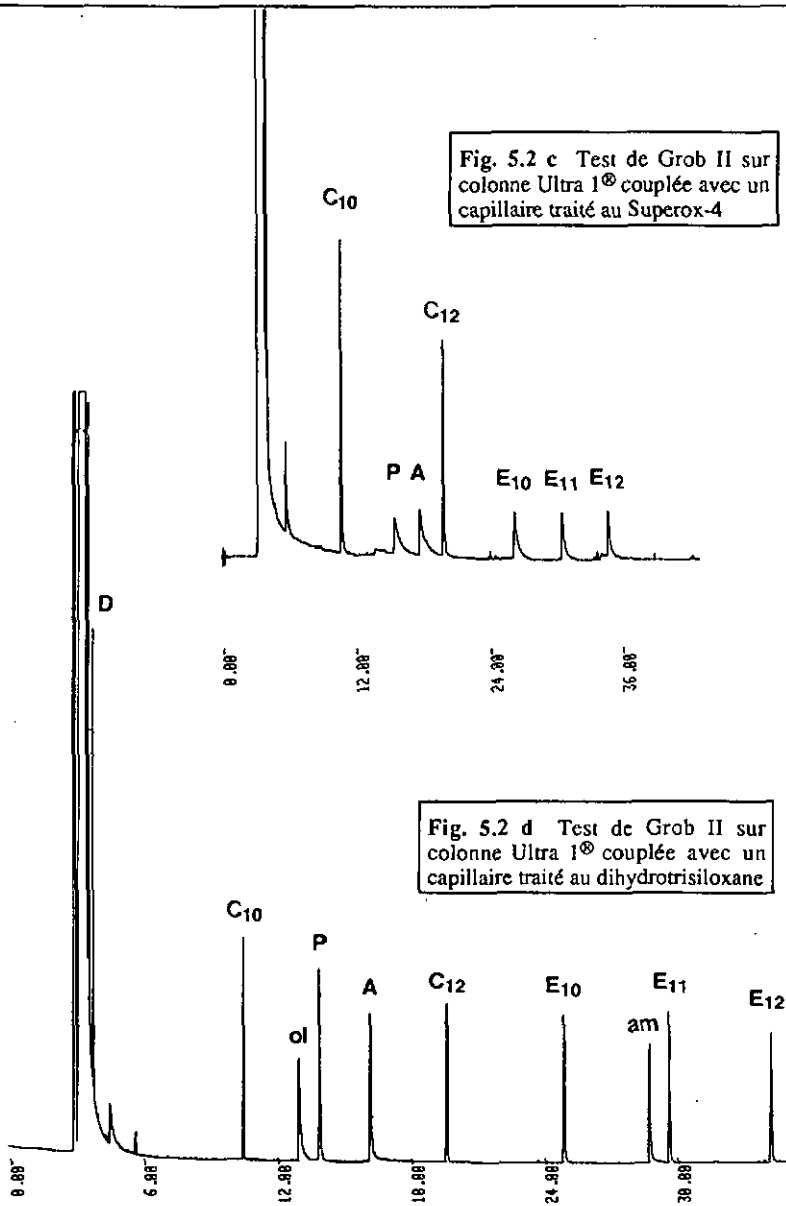


Figure 5.2 Evaluation chromatographique des agents de désactivation

Conditions: 50°C; 2.8°C/min; 250°C.

Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

Ces chromatogrammes montrent que le capillaire non traité (figure 5.2b) présente un caractère acide puisque toutes les bases (A et am) sont adsorbées, alors que le phénol (P) est élué. La désactivation au dihydrotrisiloxane (figure 5.2d) donne un bon résultat comparé au Superox-4 (figure 5.2c) pour lequel une très forte adsorption de tous les produits sensibles est observée. Il faut signaler que ce traitement de surface n'a jamais fait l'objet dans la littérature d'un test d'activité concernant la colonne uniquement désactivée. L'aspect du chromatogramme 5.2c donne à penser à la formation d'une couche polymérique très dure.

Nous avons procédé à l'évaluation de la désactivation (tableau 5.2) à partir du taux d'adsorption de deux composés sensibles aux groupements silanols, à savoir le 1-octanol (ol) et le dicyclohexylamine (am).

Tableau 5.2 Evaluation de la désactivation par mesure du taux d'adsorption

Capillaire	1-octanol	dicyclohexyl amine	Remarques
Ultra-1	10%	15%	Référence
Colonne non désactivée	13%	50%	1 m (V& Q tech.)
Colonne non désactivée	58%	100%	2 m (V& Q tech.)
Désactivation: SiH	70%	15%	20 m (H.-P.)
Désactivation: SiH	40%	20%	20 m (V& Q tech.)
Désactivation: Superox-4	100%	100%	20 m (V& Q tech.)

(H.-P.) : Hewlett-Packard (V& Q tech.) : Verre et Quartz technique

On constate qu'il est impératif de tester la désactivation sur un capillaire d'une certaine longueur pour obtenir des résultats significatifs. Un capillaire non désactivée de 1 m permet seulement une adsorption de l'octanol de 13% alors qu'elle est de 58% sur 2 m.

La provenance du capillaire influence aussi les résultats: l'octanol est adsorbé à raison de 70% sur le capillaire de H.-P. alors qu'il ne l'est que de 40% sur celui provenant de Verre et Quartz technique. Les deux capillaires ont été désactivés rigoureusement de la même façon.

Les capillaires désactivés ont été laissés 20 heures à 280°C sous courant d'azote et aucune variation du taux d'adsorption n'est mesurée. Un rinçage supplémentaire ne modifiant rien, on peut en conclure que les deux processus de désactivation conduisent à un bon niveau de stabilité thermique.

Du point de vue de l'inertie chimique, la désactivation au dihydrotrisiloxane montre des résultats prometteurs et il serait intéressant de connaître la nature des groupements fonctionnels à la surface du capillaire afin d'apporter d'éventuelles modifications.

Des techniques de ^{29}Si -RMN à l'état solide⁹⁰ permettraient par exemple de suivre l'évolution du groupe aromatique afin d'optimiser au mieux la température de déhydrocondensation et de conserver au maximum l'intégrité de l'agent de désactivation.

Il faut également s'intéresser aux énergies superficielles afin de s'assurer qu'elles sont bien supérieures à celles de nos polymères. Des expériences de capillarité⁹¹ sont susceptibles de les mesurer, mais nous avons préféré les tester dans les véritables conditions d'utilisation en déposant directement des polymères.

La mesure de l'efficacité du recouvrement CE décrite au chapitre I.1.1 (équation 1.13) permet d'obtenir une valeur chiffrée de la qualité du film.

Deux polymères de natures différentes ont servi à cette caractérisation: le B-2SA (semi gommeux) qui doit présenter la plus faible énergie superficielle et le B26-25D (gommeux) représentatif des polymères méthoxylés. La température de conditionnement est élevée progressivement (tableau S.3) afin de définir une éventuelle dégradation thermique.

Tableau 5.3 Influence de la désactivation sur la qualité du film

Désactivation	Température cond. ^a	k biphenyle	Nb. plateaux par mètre	CE	I biphenyle
		<i>Polymère: B-25A</i>			
Si-H	250°C	11.0	2530	73%	1493
Si-H	310°C	10.3	2290	66%	1493
Superox-4	240°C	8.4	1640	47%	1490
		<i>Polymère: B26-25D</i>			
Si-H	220°C	7.0	170	5%	1636
Si-H	250°C	6.6	220	6%	1639
Si-H	280°C	6.2	500	14%	1635
Non désactivé	240°C	6.9	1460	40%	1625
Superox-4	240°C	12.6	2110	61%	1624

^a Le conditionnement se fait pendant 16 heures

Colonnes: L: 20m; d_c: 0.32 mm; d_f: 0.3µm.

Conditions chromatographiques: Isotherme à 120°C; gaz vecteur: He à 30-35 cm/s

Il faut d'abord rappeler que l'analyse thermogravimétrique de ces polymères montrait une température de dégradation de 336°C pour B26-25D et 390°C pour B-25A, donc bien en dessus des températures de conditionnement utilisées. L'intégrité des polymères devrait être conservée.

Dans le cas de la phase B-25A désactivée avec le dihydrotrisiloxane nous obtenons un bon recouvrement (CE: 73%). Son évolution au cours du traitement thermique montre une diminution de k (passant de 11.0 à 10.3) pouvant signifier soit une diminution de l'épaisseur du film par un processus de dépolymérisation, soit un durcissement du polymère par un phénomène de réticulation thermique.

Ces deux possibilités sont en accord avec la mesure des indices de rétention (I: 1493) qui ne montre pas de changement dans la nature chimique du polymère. La diminution de l'efficacité, passant de 2530 à 2990 plateaux/m, tend à montrer un réarrangement de la phase sur le capillaire produisant ainsi des irrégularités du film.

La désactivation au Superox-4 (CE: 47%) ne donne pas une aussi bonne qualité de film, mais les caractéristiques chimique de la phase sont conservées puisqu'on obtient des indices de rétention comparables (I: 1490).

Selon la nature du désactivant, B-25A montre des différences notables s'agissant du facteur de capacité (11.0 contre 8.4) et de l'efficacité (2530 contre 1640 plateaux/m). La nature polymérique et les caractéristiques physiques de la couche de Superox-4, ainsi que le caractère semi-gommeux du polymère doivent être pris en compte dans l'explication de ces différences. Au niveau strictement énergétique, cette désactivation devrait cependant être compatible avec un polymère substitué à 25% de groupement phényle.

La phase stationnaire B26-25D (de consistance très gommeuse) déposée sur une colonne désactivée au Superox-4 laisse apparaître une meilleure homogénéité de film (CE: 61%) compte tenu des résultats médiocres obtenus avec la désactivation au dihydrotrisiloxane ($5\% < CE < 14\%$). Dans ce cas on observe des faibles valeurs de k (entre 6 et 7), un nombre de plateaux quasi inexistant (quelques centaines) et des indices de rétention plus élevés (I: 1635 contre 1624). Ceci d'ailleurs laisse supposer que la couche de désactivation participe au processus chromatographique.

La formation de fines gouttelettes, phénomène caractéristique d'une énergie superficielle du capillaire trop faible, est en accord avec ces constatations. Malheureusement la couche de polyimide protégeant la colonne empêche de les observer visuellement au microscope.

Il faut noter que le dépôt de B26-25D sur une colonne non désactivée a même permis de meilleurs résultats.

L'injection du test de Grob I permet l'évaluation de l'activité résiduelle des colonnes. Des exemples de chromatogrammes obtenus sont donnés à la figure 5.3.

Quel que soit la méthode de désactivation, la phase B-25A présente des chromatogrammes comparables (figure 5.3a) montrant une très bonne inertie. L'adsorption de l'octanol (9%) et de la dicyclohexylamine (15%) indique un recouvrement acceptable (en l'absence d'optimisations) des groupements silanols et un caractère légèrement acide de la colonne.

Selon le procédé de désactivation, la phase stationnaire B26-25D présente des caractéristiques très différentes (figure 5.3b-c). Vu l'incompatibilité en terme d'énergie superficielle de ce polymère avec le dihydrotrisiloxane, il n'est pas possible de juger de l'inertie. Le Superox-4 conduit à des taux d'adsorption de 50% pour l'octanol et de 30% pour la dicyclohexylamine.

Globalement ces résultats sont loin d'être optimum mais ils montrent que la désactivation au Superox-4 doit permettre de déposer tous nos polymères en un film régulier et homogène et d'accéder à une évaluation plus poussée de leurs propriétés.

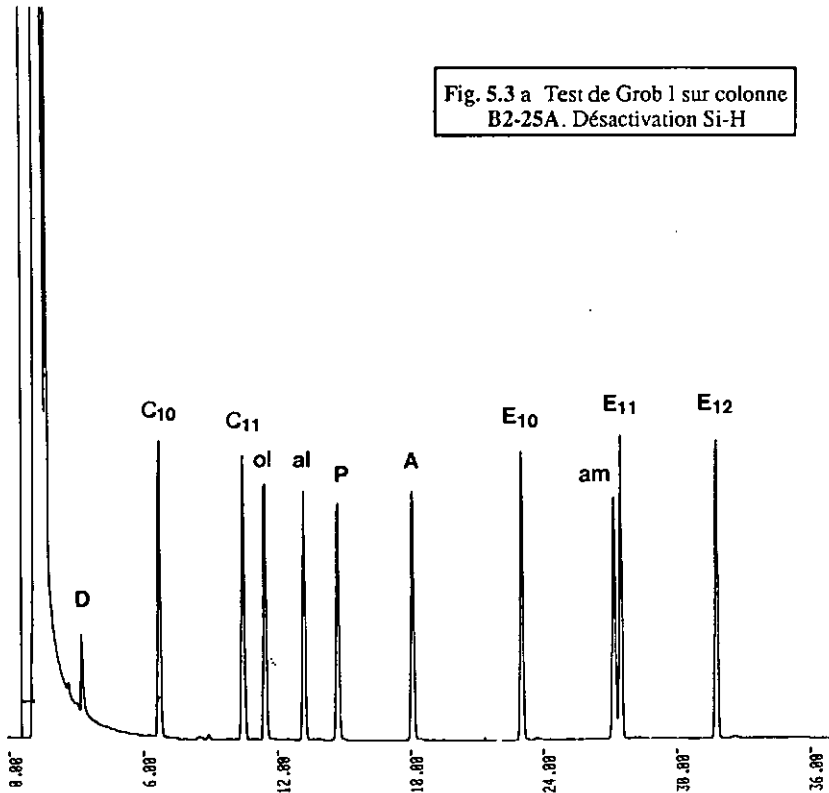


Figure 5.3 Test de Grob I. Activité des colonnes selon la désactivation utilisée

Conditions: 50°C; 3°C/min; 250°C.

Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

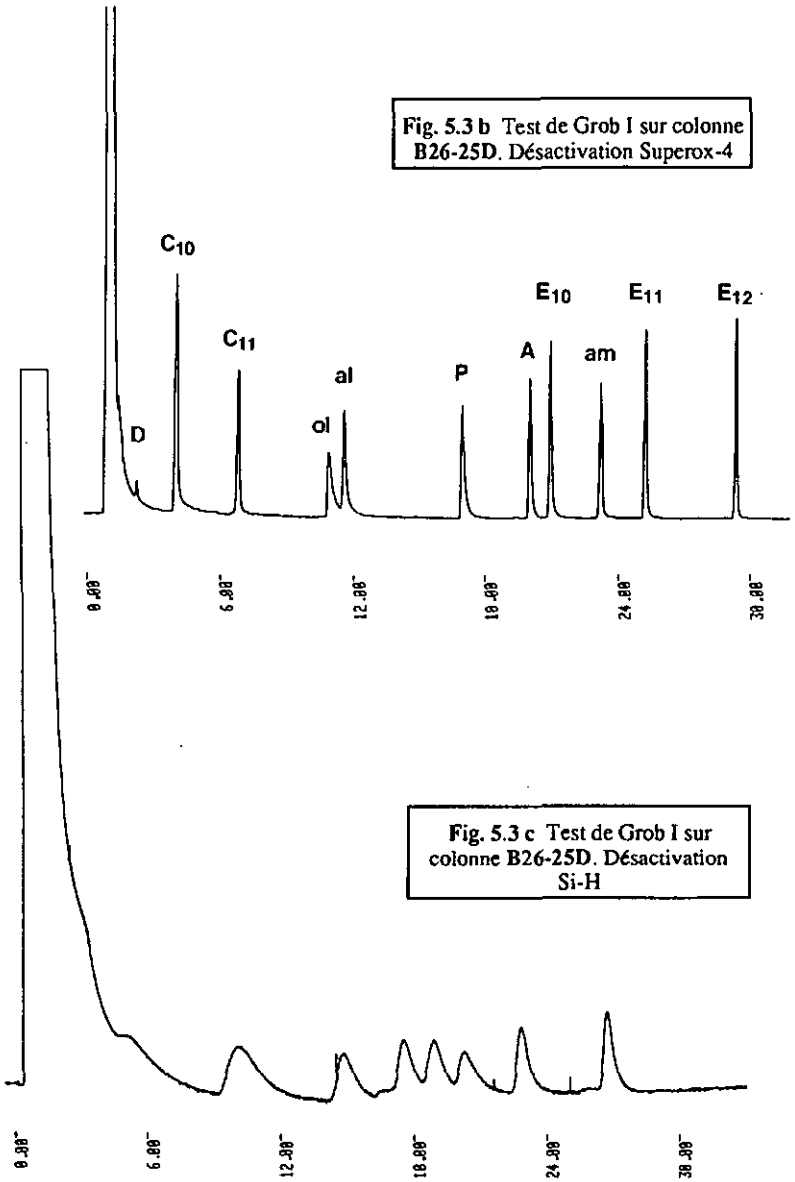


Figure 5.3 Test de Grob I. Activité des colonnes selon la désactivation utilisée

Conditions: 50°C; 3°C/min; 250°C.
Inj. 275°C, 5split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

5.2 Immobilisation de la phase stationnaire

Les avantages de l'immobilisation des phases stationnaires ont été énumérés au chapitre 1.2.4 tout comme les différentes possibilités de la réaliser. Le but recherché dans ce travail est de permettre une immobilisation ne modifiant pas la nature du polymère. Les processus thermiques utilisant des températures supérieures à 300°C ne sont pas intéressants vu la stabilité thermique de nos produits(cf. chapitre 4.6.2).

Le recours à une voie radicalaire permettant de travailler à plus basse température est donc tout désigné, pour autant que nos produits aient la capacité de générer des liaisons Si-C-C-Si. Dans un premier temps, nous avons préféré ne pas ajouter de groupes vinyliques à nos polymères afin de pouvoir faire une étude plus rigoureuse sur le rapport existant entre la composition chimique et les propriétés chromatographiques.

Le peroxyde de dicumyle (DCUP) comme agent d'induction de réactions radicalaires permet une réticulation complète de certains polymères à 150°C déjà. Le point crucial est d'en définir la quantité à utiliser en sachant que la présence de groupes phényles diminue le rendement de la réticulation et qu'un excès d'agent provoque un durcissement, voire une dégradation du polymère.

En introduisant 1.6% en poids de DCUP dans les solutions de remplissage, le polymère B-25A est déposé sur une colonne désactivée au dihydrotrisiloxane et le B26-25 D sur une colonne désactivée au Superox-4.

Tableau 5.4 Influence de l'immobilisation sur la qualité du film

Désactivation	Température cond. ^a	k biphényle	Nb. plateaux par mètre	CE	I biphényle
<i>Si-H</i>		<i>Polymère: B-25A</i>			
Avant rinçage	300°C	10.5	2560	70%	1492
Après rinçage	300°C	10.0	2200	65%	1493
<i>Sans DCUP</i>	<i>310°C</i>	<i>10.3</i>	<i>2290</i>	<i>66%</i>	<i>1493</i>
<i>Superox-4</i>		<i>Polymère: B26-25D</i>			
Avant rinçage	240°C	12.7	1850	54%	1625
Après rinçage	240°C	-	-	-	-
<i>Sans DCUP</i>	<i>240°C</i>	<i>12.6</i>	<i>2110</i>	<i>61%</i>	<i>1624</i>

^a Conditionnement: 160°C/1 h, 180°C/1 h puis température de cond. pendant 16 heures

Colonnes: L: 20m; d_c: 0.32 mm; d_f: 0.3µm.

Conditions chromatographiques: Isotherme à 120°C; gaz vecteur: He à 30-35 cm/s

La comparaison des indices de rétention (tableau 5.4) mesurés en présence (avant rinçage) ou en absence de DCUP ne montre pas de différence (1492 et 1493 pour B-25A, 1625 et 1624 pour B26-25D). La présence de cet initiateur n'influence donc pas la composition chimique des phases stationnaires.

Un taux d'immobilisation ($k_{\text{après rinç}}/k_{\text{avant rinç}}$) de 95% pour B-25A a été obtenu. Ce très bon résultat s'accompagne de valeurs d'efficacité (de 2560 à 2200 plateaux/m) et de recouvrement (CE: de 70 à 66%) légèrement diminués après le rinçage. Ceci peut résulter d'une quantité trop importante de DCUP engendrant une trop grande réticulation du polymère.

Le polymère B26-25D déposé sur une couche de Superox-4 ne présente aucune immobilisation après rinçage. Si on admet que la nature du désactivant n'autorise aucune réaction radicalaire dans les conditions de l'expérience, on peut en déduire qu'il en va de même s'agissant du polymère.

Dans le but de le confirmer, les polymères B246-25D et MAB246-25B ont été déposés en présence de DCUP (2.5%) sur des capillaires désactivée au dihydrotrisiloxane. Après un conditionnement à 240°C, aucune immobilisation n'a lieu. Même dans le cas de formation de gouttelettes, on devrait observer une immobilisation partielle.

Un conditionnement à 300°C permet l'immobilisation à 80% du polymère MAB246-25B, mais au détriment de ses propriétés chromatographiques puisque qu'on assiste à une baisse systématique de ses indices de rétention. Dans ce cas, il ne peut pas s'agir d'une réaction radicalaire induite par le DCUP, celui-ci se dégradant à cette température. Une immobilisation thermique est donc supposée. Le polymère B246-25D, partiellement dégradé, n'est pas immobilisable dans ces conditions.

La nature de nos produits ne permet pas une immobilisation à l'aide du DCUP sans l'adjonction de groupes fonctionnels adéquats. Nous avons donc préféré ne pas immobiliser nos phases stationnaires afin d'avoir la certitude de travailler avec des produits de composition bien définie.

5.3 Conditionnement des colonnes

Comme l'analyse thermogravimétrique a montré que la stabilité thermique intrinsèque de nos polymères se situait entre 246°C (B23-25C) et 347°C (B2-25A), nous avons systématiquement conditionné nos colonnes à 240°C. De ce fait la composition de la phase stationnaire est assurée et il ne reste qu'à évaluer le comportement du film jusqu'à cette température.

Une fois le polymère déposé, nous avons mesuré le taux de recouvrement CE en fonction de la durée du conditionnement.

Quelques polymères montrant des stabilités thermiques différentes par thermogravimétrie (tableau 5.5) ont été déposés sur des colonnes désactivées au Superox-4.

Tableau 5.5 Propriétés des polymères utilisés

	B26-25D	B26-25E	B246-25D
Mw	114'000	48'000	51'000
Aspect	gomme	fluide	gomme
Temp. dégradation	336°C	307°C	277°C

Tableau 5.6 Qualité de recouvrement en fonction de la durée de conditionnement

Polymère	Température cond.	k biphenyle	Nb. plateaux par mètre	CE	I biphenyle
B26-25D	240°C / 16h	12.6	2110	61%	1624
B26-25D	240°C / 48h	12.4	2020	59%	1624
B26-25E	240°C / 16h	10.7	1680	48%	1623
B26-25E	240°C / 24h	10.3	2510	72%	1623
B26-25E	240°C / 48h	10.0	1900	54%	1614
B26-25E	300°C / 2h	3.9	850	22%	1567
B246-25D	240°C / 16h	10.8	1520	44%	1705
B246-25D	240°C / 32h	9.2	1080	31%	1700

Colonnes: L: 20m; d_c : 0.32 mm; d_f : 0.3 μ m.

Conditions chromatographiques: Isotherme à 120°C; gaz vecteur: He à 30-35 cm/s

Le polymère B26-25D (gomme) se dépose en un film assez homogène (CE: 61%) et stable thermiquement (CE: 59% après 48 heures à 240°C).

Pour B26-25E (fluide) on assiste dans un premier temps à une nette stabilisation du film lors du traitement thermique. Une augmentation de CE, passant de 48% à 72%, est observée après 24 heures de conditionnement.

Un traitement plus long (48 heures) montre une diminution de son taux de recouvrement (CE: de 72% à 54%) et une variation des indices de rétention (I: de 1623 à 1614) qui sont les caractéristiques d'une rupture de film.

Cette diminution de la stabilité du film de B26-25E par rapport à B26-25D s'explique par la différence de viscosité des polymères². En effet les phases visqueuses s'étalent plus facilement et sont plus stables à hautes températures que les phases fluides. De plus la vitesse de rupture du film augmente lorsque que la fluidité de la phase s'accroît. Pour des phases moyennement polaires à polaires, et notamment en présence de noyaux aromatiques, il est établi⁹² que la viscosité chute rapidement lorsque la température augmente.

Un facteur important concernant la stabilité des phases est le changement des paramètres de recouvrement lors de l'augmentation de la température. La tension superficielle de la phase ainsi que celle du capillaire varient avec la température. Ces modifications peuvent être parallèles et aucun changement effectif du recouvrement ne se produit. Il est aussi possible qu'une des deux entités soit plus fortement modifiée et cette situation engendre alors un non recouvrement.

L'inertie de la colonne influence également la stabilité thermique. Or le traitement au Superox-4, s'il permet le dépôt du film, semble révéler une certaine activité (cf. figure 5.2c; chapitre 5.1).

Un conditionnement de la phase B26-25E à une température de 300°C, légèrement inférieure à celle de dégradation du polymère mesurée par thermogravimétrie, accentue encore plus ces paramètres et conduit à une rupture totale du film (CE: 22%).

Bien que de nature gommeuse, B246-25D présente un film de faible stabilité thermique lors d'un trop long conditionnement (32 heures). Une diminution de la qualité de recouvrement passant de 44% à 31% apparaît, signe de la baisse de la viscosité. La variation des indices de rétention (I: de 1705 à 1700) est la marque d'une légère modification de la nature de la phase stationnaire.

Tous ces faits sont confirmés par l'aspect des tests de Grob I réalisés après un conditionnement de 16 heures (figure 5.4a) et 32 heures (figure 5.4b). Un élargissement considérable des pics et une modification de la rétention des solutés sont observés.

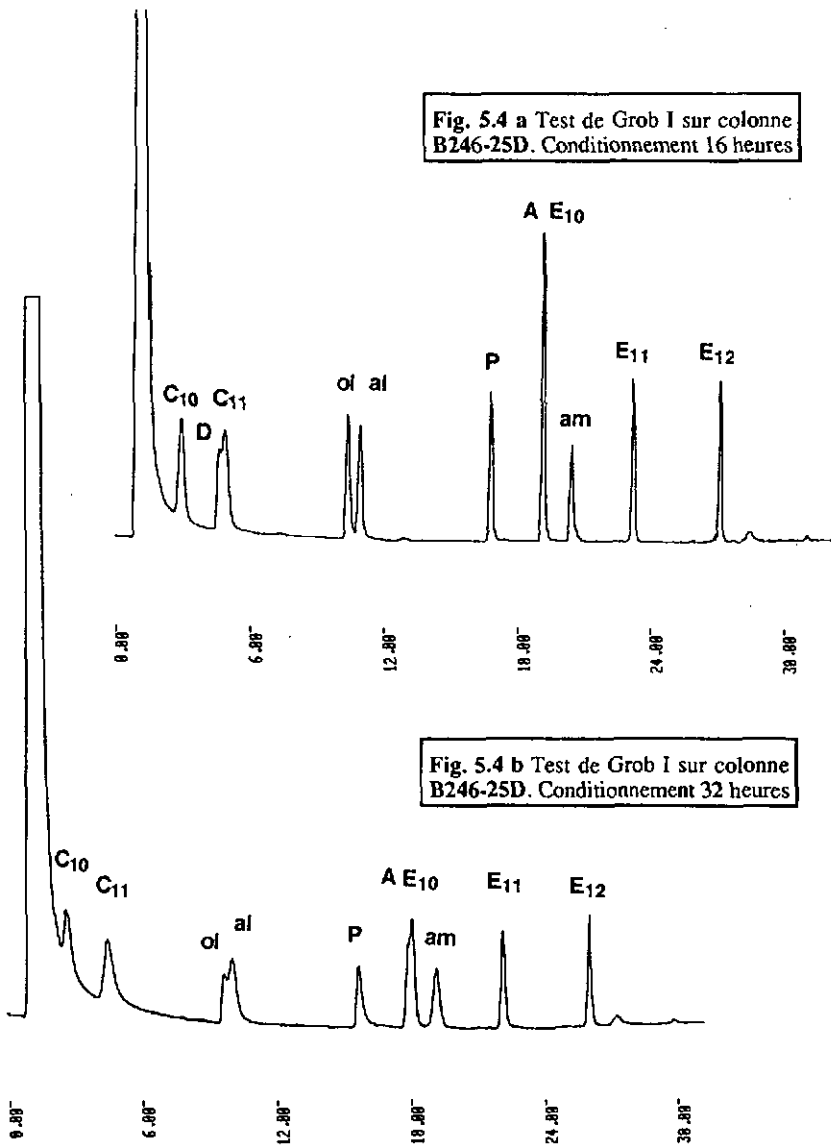


Figure 5.4 Test de Grob I. Influence de la durée de conditionnement

Conditions: 50°C; 3°C/min; 250°C.

Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

Lee et coll.²⁴⁻³⁵ déterminent la stabilité thermique d'une colonne en mesurant l'évolution du facteur de capacité par accroissement successif de 10°C de la température de conditionnement. La colonne est maintenue pendant 10 heures à chaque température. Tant que le facteur de capacité ne varie pas plus de 10%, la colonne est considérée comme opérationnelle. Ce taux est fixé arbitrairement.

On peut émettre des réserves sur la validation de ce protocole. En effet lors du conditionnement de B26-25E à 240°C (tableau 5.6), une variation de 7% du facteur de capacité du biphenyle (120°C) est mesurée entre 16 heures (k: 10.7) et 48 heures (k: 10.0). Or la figure 5.5a montre un chromatogramme présentant une telle dérive de la ligne de base, que la colonne est inutilisable à partir de 170°C déjà.

D'autres situations de dérive de la ligne de base (après 16 heures de conditionnement) sont présentées avec B246-25D (figure 5.5b) et B26-25D (figure 5.5c). Si la première colonne est stable jusqu'à 200°C, la seconde peut être utilisée jusqu'à 230°C.

Les figures 5.5a et 5.5c illustrent de façon évidente l'importance de la viscosité sur la stabilité thermique du film puisqu'il s'agit du même polymère présentant un degré de viscosité différent. B26-25E est inutilisable chromatographiquement alors que B26-25D permet la séparation de composés aromatiques polynucléaires (PAHs).

Une autre méthode d'évaluation de la stabilité thermique des colonnes consiste à mesurer et à quantifier la dérive de la ligne de base engendrée lors de l'augmentation de la température. Ici la sensibilité du détecteur joue un très grand rôle et il est difficile de comparer des valeurs déterminées sur des appareils différents.

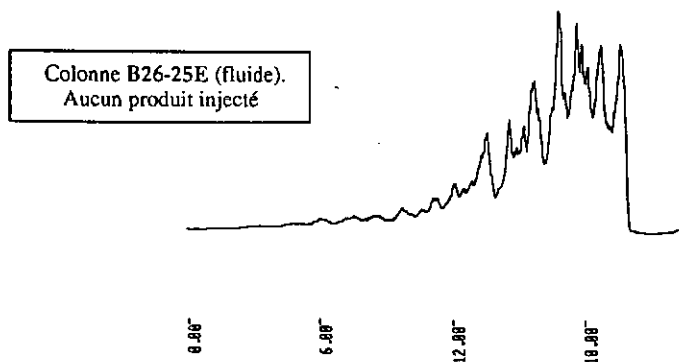


Figure 5.5a Dérive de la ligne de base après 48 heures à 240°C

Conditions: 150°C; 5°C/min; 230°C.
Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

Fig. 5.5 b Colonne B246-25D.
Aucun produit injecté

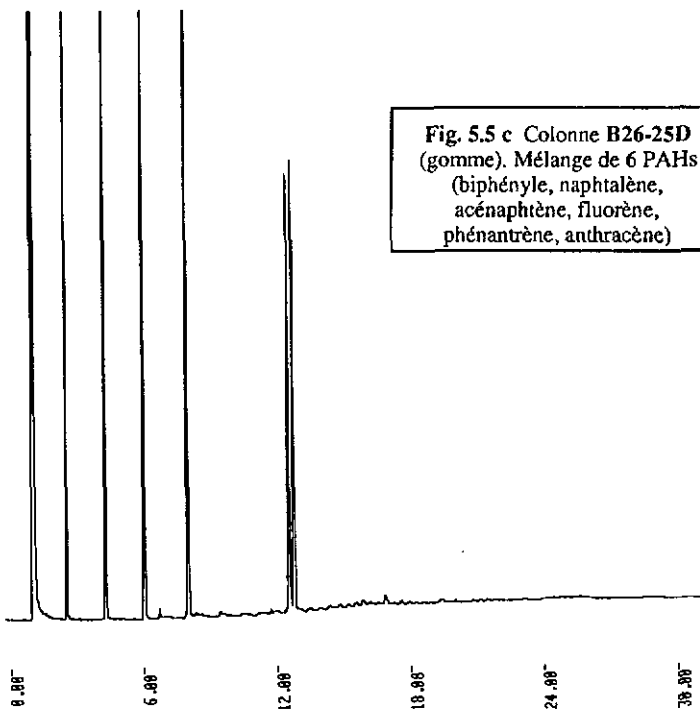
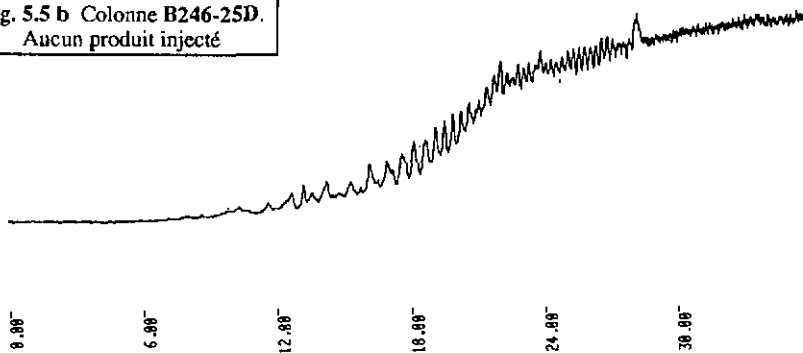


Fig. 5.5 c Colonne B26-25D
(gomme). Mélange de 6 PAHs
(biphényle, naphthalène,
acénaphthène, fluorène,
phénanthrène, anthracène)

Figure 5.5 (b-c) Dérive de la ligne de base après 16 heures à 240°C

Conditions: 150°C, 5°C/min; 230°C.

Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

Evaluation systématique des colonnes

Après avoir étudié la désactivation, l'immobilisation et la stabilité thermique nous avons entrepris l'évaluation systématique de nos colonnes. Pour ce faire, toutes les colonnes ont été traitées de la même façon, à savoir:

Matériaux:	Silice fondue (Verre & Quartz Techniques)
Dimension:	L: 20m; d _c : 0.32 mm
Pré-traitement:	Rinçage CH ₂ Cl ₂ puis 60 min à 250°C sous N ₂
Désactivation:	Superox-4
Epaisseur du film:	0.3µm
Immobilisation:	Non
Conditionnement:	16 heures à 240°C

Une colonne Ultra-1[®] (poly(diméthylsiloxane)); L: 25m, d_c: 0.32 mm, d_f: 0.17 µm) permet non seulement d'avoir une base de comparaison, mais aussi la certitude que l'appareillage utilisé présente toutes les garanties de fiabilité nécessaires à l'évaluation des colonnes.

5.4 Evaluation de l'activité des colonnes

L'évaluation de l'activité des colonnes polaires se fait par le test de Grob I¹⁵⁻¹⁶. Cependant, nous ne nous sommes pas soumis à toutes les contraintes qu'exige ce test du fait que la détermination de l'efficacité est mesurée par des analyses indépendantes.

Alors que la figure 5.6a présente le chromatogramme d'une excellente colonne (B2-25A), la figure 5.6b illustre le cas d'un polymère (MAB246-25B) présentant à basse température une diffusion gazeuse limitée, d'où une limitation de l'usage du test de Grob.

L'analyse par calorimétrie différentielle (cf. chapitre 4.6.1) montre pour nos polymères une température de transition vitreuse assez élevée (>-25°C) ce qui les rend difficilement utilisables au dessous de 80°C. Les pics du test de Grob éluants à basse température (butanediol D et alcanes C₁₀ et C₁₁) apparaissent donc fortement perturbés (figure 5.6b) alors que l'efficacité de la colonne demeure tout à fait acceptable mais à plus haute température.

Le pic du butanediol n'apparaît pas systématiquement dans nos phases, mais cette situation est assez fréquente pour les phases de type polysiloxane car ce composé sert avant tout à l'évaluation des phases de type polyglycol.

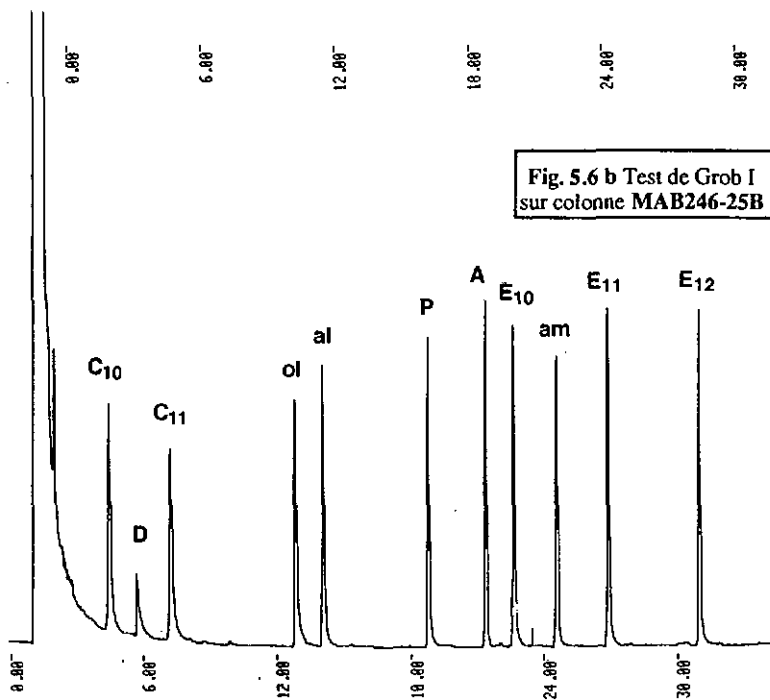
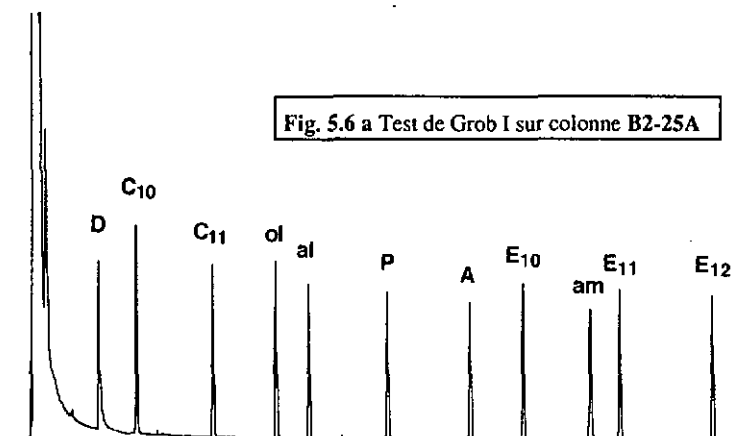


Figure 5.6 Activité des colonnes selon le test de Grob I

Conditions: 50°C; 3°C/min; 230°C.

Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

Outre l'aspect général du chromatogramme, les taux d'adsorption de l'octanol (ol) et de la dicyclohexylamine (am) sont à considérer attentivement, tout comme le rapport des hauteurs entre le pic de l'acide faible (P) et le pic de la base faible (A) (tableau 5.7).

Tableau S.7 Activité des colonnes selon le test de Grob 1

Colonne	Adsorption (ol)	Adsorption (am)	(A)/(P)	Remarque
Ultra-1	7%	19%	0.86	Fig. 5.2a
B-25A	9%	19%	1.04	Fig. 5.3c
B2-25A	0%	14%	0.94	Fig. 5.6a
B2-25C	0%	53%	0.96	
B23-25C	0%	27%	0.98	
B26-25D	54%	26%	1.19	Fig. 5.3b
B26-25E	21%	40%	1.05	
B236-25A	Non mesurable ^a	40%	0.89	
B234-25C	Adsorption	Adsorption	Adsorption	Non utilisable
B246-25D	Non mesurable ^a	40%	1	Fig. 5.4a
MAB246-25B	14%	10%	1.12	Fig. 5.6b
MAC246-25F	5%	21%	1	
B246-20A	33%	35%	1.03	
B246-33B	Non mesurable ^a	40%	1	
B23-33A	Non mesurable ^a	46%	1.17	

Si (A)/(P) > 0; alors la colonne est basique. Si (A)/(P) < 0; alors la colonne est acide

^a Non mesurable du fait de la faible diffusivité

Il est difficile de généraliser les résultats présentés par le tableau 5.7 car chaque colonne possède ses spécificités. Ainsi le rapport (A)/(P) montre que les colonnes présentent un caractère tantôt acide, tantôt basique.

L'absence systématique de l'acide fort (S) n'est pas une surprise du fait de la difficulté d'observer ce soluté avec des phases de type polysiloxanes. Des essais de dopage montrent qu'il ne co-élue pas avec d'autres produits et qu'une saturation temporaire des sites actifs en permet l'éluion quasi normale lors de l'injection suivante.

L'adsorption de la dicyclohexylamine (am) peut paraître importante (>20%), mais il faut garder à l'esprit sa très grande sensibilité à la moindre trace d'acidité. A preuve, ce produit est omis volontairement dans la plupart des mélanges tests fournis lors d'achat de colonnes commerciales!

5.5 Evaluation de l'efficacité des colonnes

L'efficacité d'une colonne peut être évaluée par la détermination du nombre de plateau théorique N ou par la hauteur équivalente d'un plateau théorique H (cf. chapitre 1.1.1).

Cette mesure effectuée à trois températures différentes permet d'évaluer l'homogénéité et la stabilité thermique du film. Les solutés sont choisis de façon à présenter un degré de rétention suffisant ($k > 5$). Pour l'hélium en tant que gaz vecteur, H croît très légèrement pour des valeurs de \bar{u} supérieures à \bar{u}_{opt} . De ce fait nous avons choisi une vitesse moyenne de 30-35 cm/s, à peine supérieure à \bar{u}_{opt} , pour éviter ainsi une trop grande perte de l'efficacité.

Tableau 5.8 Efficacité des colonnes à différentes températures

Colonne	Biphényle 120°C		Antracène 180°C		Arachidate de méthyle ^c 220°C	
	k	H / mm	k	H / mm	k	H / mm
Ultra-1 ^{®a}	3.3	0.26	2.4	0.27	3.7	0.27
B-25A	8.4	0.61	8.8	0.76	7.9	0.71
B2-25A	15.0	0.32	12.1	0.31	7.4	0.30
B2-25C	15.5	0.34	10.6	0.47	6.3	0.51
B23-25C	15.5	0.41	10.0	0.41	6.5	0.39
B26-25D	12.6	0.48	12.2	0.45	5.6	0.45
B26-25E	10.7	0.60	11.1	0.41	Instable	
B236-25A	10.4	2.95	7.8	2.43	3.9	2.2
B246-25D	10.8	0.66	10.0	0.58	3.8	0.80
MAB246-25B	13.8	0.38	13.5	0.34	5.7	0.35
MAC246-25F	12.7	0.41	12.6	0.36	5.7	0.41
B246-20A	13.7	0.35	10.4	0.34	5.4	0.36
B246-33B	9.6	0.61	Instable		Instable	
B23-33A	13.6	0.93	10.9	0.57	5.2	0.57
Colonne théorique ^b	15	0.29	10	0.28	5	0.27

^a Epaisseur de film: df : 0.12 μ m

^b Colonne hypothétique où $C_S = 0$. Calcul selon *équation 1.12* (cf. chapitre 1.1.1)

^c Ester méthylique en C₂₀

De l'examen du tableau 5.8, il ressort qu'un accroissement du nombre de méthoxy sur le noyau aromatique engendre une diminution de l'efficacité. H passe de 0.32 mm (B2-25A) à 0.48 mm (B26-25D) et à 0.66 mm (B246-25D). Ceci est le résultat d'une rigidification du squelette du polymère et d'une moins bonne diffusion gazeuse.

Ces remarques se trouvent justifiées par le fait que pour des positions identiques de méthoxy, mais avec une substitution de type méthyle-aryle, on constate un gain d'efficacité. H vaut 0.38 mm pour MAB246-25B, 0.41 mm pour MAC246-25F et 0.66 mm pour B246-25D.

Les mêmes conclusions s'imposent en examinant l'efficacité en fonction du pourcentage de substitution. On remarque un passage de 0.41 mm (B23-25C) à 0.93 mm (B23-33A) et de même de 0.35 mm (B246-20A) à 0.66 mm (B246-25D).

Les mesures d'efficacité à des températures supérieures (180°C et 220°C) avec des solutés différents pour des raisons de rétention montent un comportement tout à fait analogue (tableau 5.8).

Nous nous sommes intéressés à déterminer, pour quelques phases caractéristiques, les courbes de Van Deemter (figure 5.7 à 5.9) en représentant H en fonction de \bar{u} (cf. chapitre 1.1.1). Les coefficients B et C intervenant dans l'équation de Golay (équation 1.6) sont alors déterminés par régression non linéaire. En connaissant k , r_c et d_c , les coefficients de diffusion D_M et D_S sont calculés en retour (tableau 5.9), via C_M et C_S selon les équations 1.7 à 1.9.

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C \cdot \bar{u} = \frac{B}{\bar{u}} + (C_M + C_S) \cdot \bar{u} \quad (1.6)$$

avec
$$B = 2D_M \quad (1.7)$$

et
$$C_M = \frac{1+6k+11k^2}{24(1+k)^2} \frac{r_c^2}{D_M} \quad (1.8)$$

et
$$C_S = \frac{2k}{3(1+k)^2} \frac{d_f^2}{D_S} \quad (1.9)$$

Les figures 5.7, 5.8 et 5.9 montrent les courbes de Van Deemter du biphenyle mesurées à 120°C pour différentes colonnes (gaz vecteur: hélium).

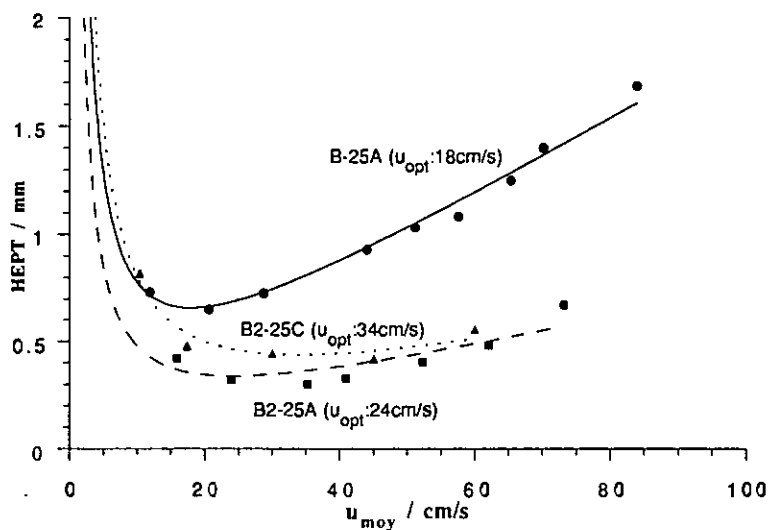


Figure 5.7 Courbes de Van Deemter. Effet de la distribution des PM

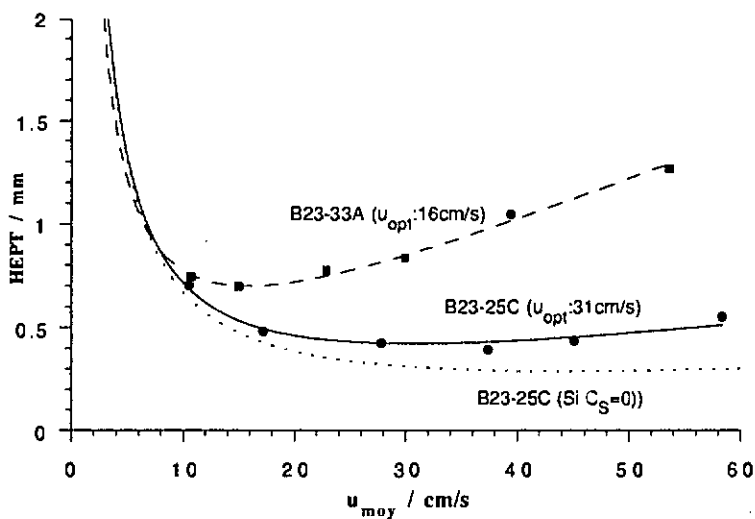


Figure 5.8 Courbes de Van Deemter. Effet du pourcentage de substitution

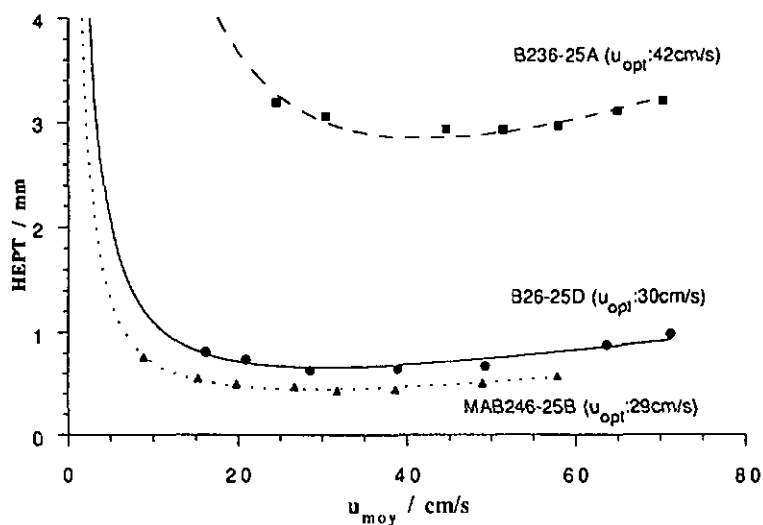


Figure 5.9 Courbes de Van Deemter. Effet de la position des groupes méthoxylés

Les différentes valeurs extrapolées à partir des courbes de Van Deemter (figures 5.7 et 5.8) sont données au tableau 5.9.

Tableau 5.9 Détermination des constantes de diffusion.

	B cm ² /s	C 10 ⁻⁴ .s	k	C _M 10 ⁻⁴ .s	C _S 10 ⁻⁴ .s	D _M cm ² /s	D _S 10 ⁻⁸ cm ² /s	H _{min} ^a mm
B-25A	0.59	18.33	11.4	3.51	14.82	0.296	3.0	0.66
B2-25A	0.41	7.02	15.8	5.26	1.76	0.204	19.1	0.34
B2-25C	0.74	6.49	13.4	2.87	3.62	0.369	10.7	0.44
B23-25C	0.65	6.89	13.7	3.28	3.61	0.323	10.6	0.42
B23-33A	0.55	22.18	14.4	3.85	18.33	0.277	2.0	0.70

r_c : 0.016 cm; d_f : 0.3 · 10⁻⁴ cm

^a Calculé à partir de l'équation 1.11 (cf. chapitre 1.1.1)

La courbe de Van Deemter de la colonne B-25A (figure 5.7) illustre l'utilité de ce genre de mesure. En effet cette colonne montre au tableau 5.8 une faible efficacité (H : 0.61 mm) difficilement explicable par la nature du polymère puisque composé à 25% de groupes phényles. Le profil de la courbe, avec une forte pente pour $\bar{u} > \bar{u}_{opt}$ est typique des colonnes à couche épaisse. Compte tenu de la concentration prédéfinie (équation 1.21; chapitre 1.2.3) et de la nature du polymère (densité ≈ 1), seul une évaporation intempestive du solvant lors du dépôt de la phase peut expliquer ce résultat.

Comme déjà indiqué, les valeurs de D_S et D_M figurant dans le tableau 5.9 ont été obtenues par extrapolation. Si on reste attentif aux problèmes tant théoriques que pratiques soulevés aussi bien par les groupes de Giddings⁹³, de Pretorius⁹⁴ et de Blomberg^{95,96} pour leur détermination, on ne peut que rester très prudent quant à leur exploitation. Néanmoins et avec les réserves nécessaires, quelques commentaires peuvent être avancés.

Aux erreurs expérimentales près, la figure 5.7 montre une faible incidence de la distribution des PM sur l'efficacité. Les colonnes B2-25A (gomme) et B2-25C (fluide) présentent des courbes de Van Deemter très similaires.

Par ailleurs, le tableau 5.9 indique une meilleure diffusion gazeuse dans la phase stationnaire gommeuse (D_S : $19.1 \cdot 10^8$ cm²/s) que dans le fluide (D_S : $10.7 \cdot 10^8$ cm²/s)

La figure 5.8 montre que l'augmentation du pourcentage de groupements aryles dans le polymère engendre une perte d'efficacité. Ceci se traduit par une décroissance de D_S comme le révèle le tableau 5.9. On obtient pour le polymère à 25% de substitution aryle (B23-25C) une valeur de D_S de $10.6 \cdot 10^8$ cm²/s contre $2.0 \cdot 10^8$ cm²/s pour le polymère à 33% (B23-33A).

Il est difficile à partir des courbes de Van Deemter (figure 5.9) d'apprécier l'influence de la disposition des groupes méthoxylés sur le noyau aromatique. Ce problème sera abordé dans le cadre de l'étude de la sélectivité.

Une comparaison quantitative avec des valeurs de la littérature est très difficile à effectuer du fait de l'utilisation de colonnes de diamètres et d'épaisseurs de film différents. Une publication de Lee et coll.²⁹ sur l'utilisation du groupe p-nitrophényle (33% de substitution) montre que dans le cas où le groupe aromatique est directement lié au silicium il y a une perte totale d'efficacité, alors que la présence d'un espaceur rend la phase tout à fait utilisable. Une tentative d'explication est donnée par le fort encombrement du groupement p-nitroarylique qui rend le polymère plus rigide et donc moins perméable aux gaz.

5.6 Températures d'utilisation

Le problème lié à la détermination de la température maximale d'utilisation, ainsi que les différents paramètres à prendre en considération ont déjà été présenté au chapitre 5.3 qui concernait le conditionnement de la colonne.

La détermination de cette température est faite par injections successives d'un mélange d'esters méthyliques d'acides gras (cf. chapitre 5.8) et augmentation progressive de la température par accroissement de 10°C. Dès l'apparition d'une trop grande dérive de la ligne de base ou de pics (bosses) provenant de la dégradation du polymère, la température précédente est considérée comme la valeur limite d'utilisation. Une température maximale d'utilisation sans préjudice pour la phase stationnaire est obtenue. Aucune mesure au dessus de 240°C (température de conditionnement) n'a été effectuée.

La température minimale d'utilisation est déterminée par injections successives, à partir de 50°C, d'un mélange composé de produits volatiles (chlorobenzène, éthylbenzène, o-xylène et p-xylène) en augmentant la température par incréments de 5°C jusqu'à obtenir des pics symétriques.

Les températures minimales d'utilisation obtenues sont en bon accord avec les températures de transition vitreuse données aux tableaux 4.10 à 4.12 (cf. chapitre 4.6.1).

Tableau 5.10 Températures d'utilisation des colonnes

	Température minimale	Température maximale
B-25A	50°C	240°C
B2-25A	50°C	240°C
B2-25C	50°C	230°C
B23-25C	50°C	240°C
B26-25D	60°C	230°C
B26-25E	50°C	170°C
B236-25A	80°C	210°C
B246-25D	90°C	200°C
MAB246-25B	50°C	220°C
MAC246-25F	50°C	240°C
B246-20A	50°C	220°C
B246-33B	90°C	160°C
B23-33A	80°C	220°C

5.7 Evaluation de la sélectivité des colonnes

L'évaluation de la sélectivité de nos phases se fait par comparaison avec différentes colonnes commerciales: SE-54 (apolaire), OV-225 (moyennement polaire), Superox 20M et 50% poly(cyanopropylsiloxane) (polaires). Nos phases étant polarisables, elles sont comparées aux colonnes décrites par Lee et coll. Il s'agit de polymères de type méthyl-aryle avec les groupements et pourcentages suivants: biphényle (25%)²¹, p-cyano-phényle (25%)²⁸, p-nitrophényle (33%)²⁹ et p-méthoxyphényle (30%)³²

Le dodécanol (Eb: 260°C) est utilisé pour évaluer les interactions de type liaison hydrogène, tandis que le biphényle (Eb: 256°C) permet de juger des interactions de type dipôle-dipôle induit. Les résultats obtenus pour nos polymères ainsi que ceux de la littérature figurent dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 Indices de rétention du biphényle et du dodécanol à 120°C

Phase stationnaire	I Biphényle	I Dodécanol
B-25A	1490	1525
B2-25A	1582	1573
B23-25C	1588	1602
B26-25D	1624	1598
B236-25A	1638	1648
B234-25C	1629	1659
B246-25D	1705	1674
MAB246-25B	1662	1653
MAC246-25F	1643	1642
B246-20A	1635	1640
B246-33B	1800	1730
B23-33A	1650	1639
Ultra 1 [®] (100% méthylpolysiloxane)	1351	1455
SE-54 (5% phénylpolysiloxane)	1382	1473
25% biphényle	1564	1568
25% p-cyano	1575	1624
30% p-méthoxy	1594	1609
33% p-nitro	1675	1668
OV-225 (50% phényl-cyanopropylpolysiloxane)	1748	1780
Superox-20M (polyéthylèneglycol)	1935	1951
50% poly(cyanopropylsiloxane)	1973	1946

Une représentation graphique des valeurs obtenues (figure 5.10a) permet une meilleure visualisation de ces résultats.

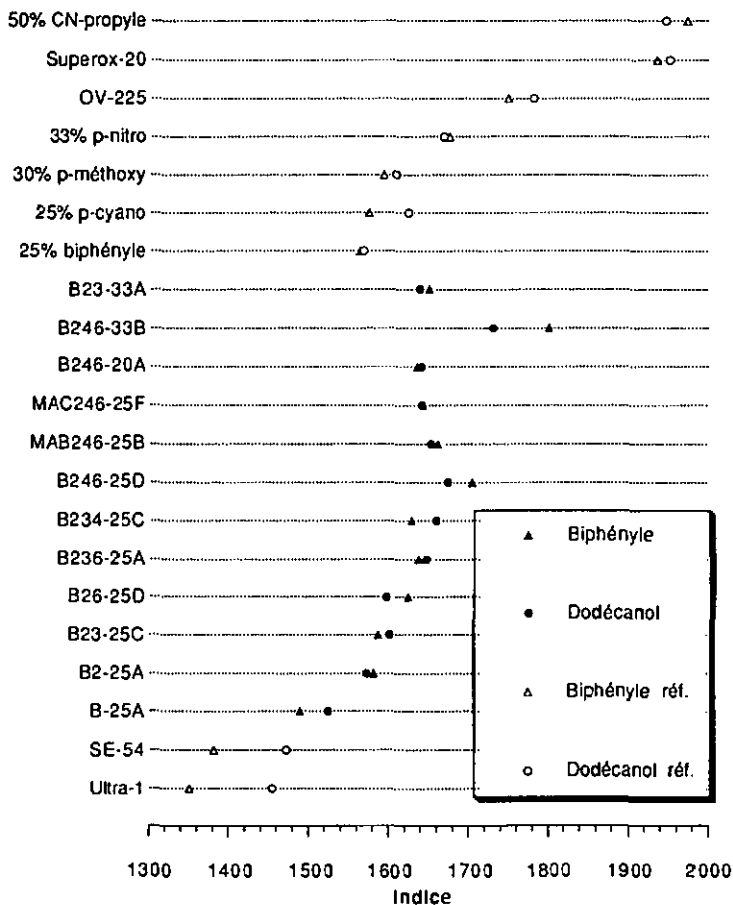


Figure 5.10a Représentation graphique des indices de rétention à 120°C

Du fait des indices de rétention mesurées, nos colonnes se placent dans une gamme de polarité allant de la SE-54 à l'OV-225. Toutefois de par leur nature polarisable, nos phases couvrent en réalité un domaine plus étendu et présentent un champ d'application beaucoup plus souple. La phase de type biphényle (25% biphényle) a été introduite par *Lee et coll.*²¹ pour accroître le domaine d'utilisation des phases de type poly(phénylsiloxane). Cependant les deux solutés tests co-éluent (I: 1564 et 1568) du fait que les dipôles qu'ils induisent sur la phase sont assez similaires.

La figure 5.10b est un agrandissement de la représentation précédente pour nos seules phases méthoxylées.

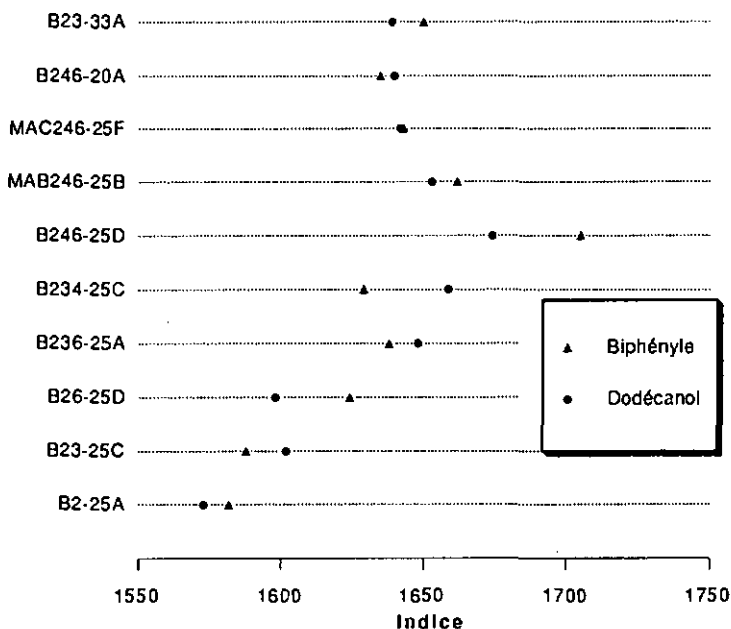


Figure 5.10b Représentation graphique des indices de rétention à 120°C

On constate que les indices de rétention de nos phases s'étendent sur une plage de 100 unités environ.

On peut noter qu'il y a inversion de rétention entre le biphényle et le dodécanol lorsqu'une substitution méthoxylée en position méta (B23-25C, B236-25A et B234-25C) est présente sur le noyau aromatique.

Les autres particularités ayant trait à la position des groupes méthoxy sur le noyau aromatique ainsi que l'effet du pourcentage d'arylation seront envisagés plus en détail par l'utilisation de solutés caractéristiques.

Nous avons développé deux tests de nature à mieux permettre l'évaluation de la sélectivité de nos colonnes.

Le premier consiste en la séparation des six isomères de position du diméthyl phénol en condition isotherme à 100°C. La figure 5.11 en montre l'analyse sur quatre colonnes différentes.

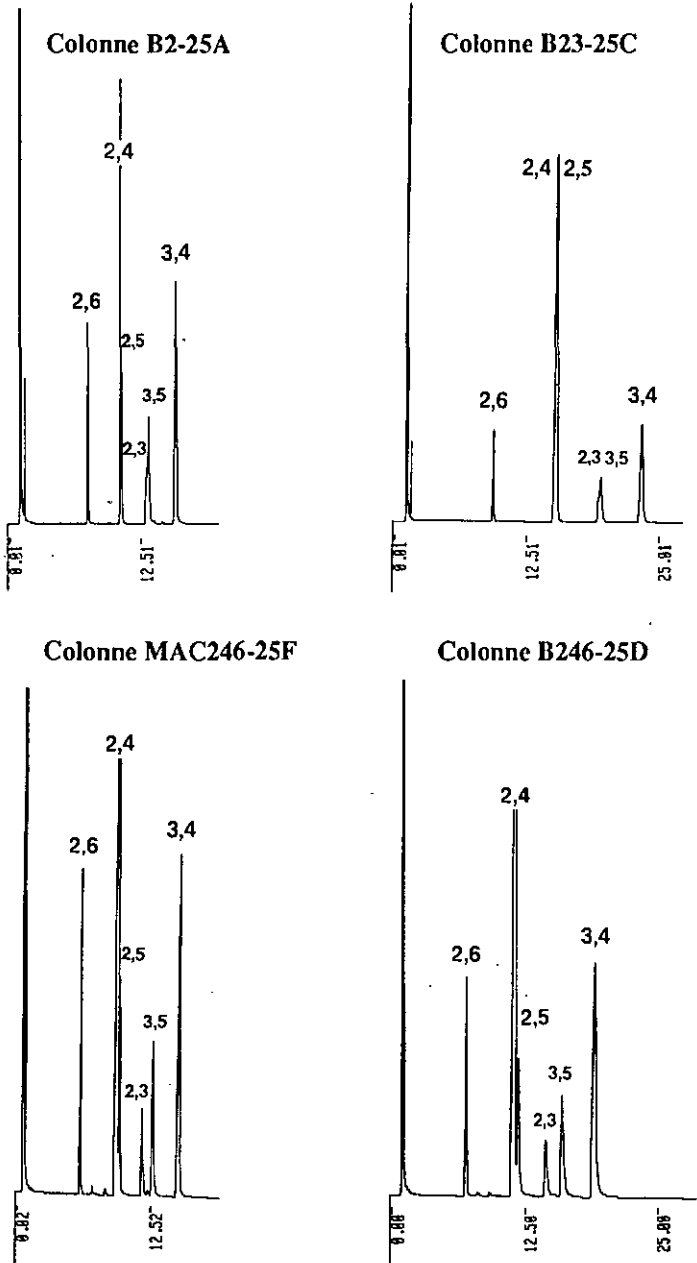


Figure 5.11 Mélange des six isomères du diméthylphénol
 Conditions: 100°C; Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 30 cm/s

Les composés phénoliques ont la capacité de générer des liaisons hydrogènes (cf. chapitre 1.1.2). Cet type d'interaction (dépendante de la température) est par nature très forte et impose une certaine proximité entre les deux partenaires (schéma 5.1). Ce test permet d'évaluer la disponibilité des groupements méthoxylés.

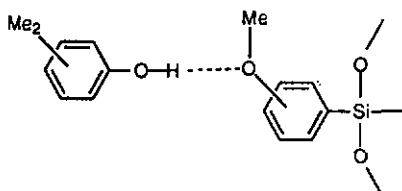


Schéma 5.1

Deux couples d'isomères présentant une élution très proche sont utilisés pour la détermination du facteur de séparation α (cf. chapitre 1.1.1). Il s'agit des paires 2,4- et 2,5-diméthyl phénol et 2,3- et 3,5-diméthyl phénol (tableau 5.12).

Tableau 5.12 Facteur de séparation de différents couples de diméthylphénols

Colonne	α_1 2,5dmp / 2,4dmp	α_2 3,5dmp / 2,3dmp
Ultra-1®	1	1.056 ^a
SE-54	1	1.050 ^a
B-25A	1	1.095 ^a
B2-25A	1.017	1.016
B23-25C	1	1
B26-25D	1.042	1.076
B236-25A	1	1.050
B246-25D	1.037	1.114
MAB246-25B	1.028	1.084
MAC246-25F	1.026	1.087
B246-20A	1.042	1.100
B246-33B	1.050	1.115
B23-33A	1	1

^a Rapport inverse

Une représentation graphique (figure 5.12) permet une appréciation plus commode des résultats obtenus pour les différents diméthylphénols (α_1 et α_2).

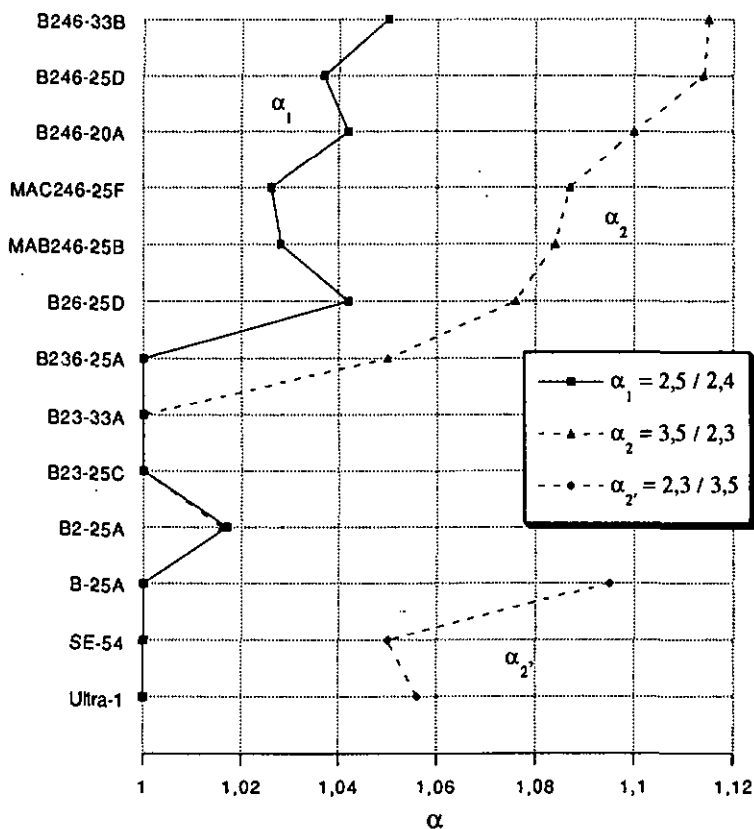


Figure 5.12 Facteur de sélectivité pour le couple 2,5- et 2,4-diméthyl phénol ainsi que pour le couple 3,5- et 2,3-diméthyl phénol

On remarque que les colonnes Ultra-1® (insensible aux liaisons hydrogènes), SE-54 et B-25A (capable de faibles interactions par pont hydrogène) montrent un ordre d'élu­tion inversée entre du 3,5- et du 2,3-diméthyl phénol (α_2) par rapport aux colonnes méthoxylées, et qu'aucune séparation n'a lieu pour l'autre couple d'isomère (α_1 : 1).

La comparaison entre **MAC246-25F** (α_1 : 1.026; α_2 : 1.087), **MAB246-25B** (α_1 : 1.028; α_2 : 1.084) et **B246-25D** (α_1 : 1.037; α_2 : 1.114) montre que les phases de type diaryle accroissent la sélectivité plus fortement que ne le font celles de type méthyl-aryle. Ceci résulte de la possibilité accrue qu'à cette dernière sorte de phase de former des liaisons hydrogènes.

La présence de deux groupes méthoxy en α l'un de l'autre diminue fortement la sélectivité comme le montre le passage entre **B2-25A** (α_1 : 1.017; α_2 : 1.016) et **B23-25C** (α_1 : 1; α_2 : 1.) ainsi qu'entre **B26-25D** (α_1 : 1.042; α_2 : 1.076) et **B236-25A** (α_1 : 1; α_2 : 1.050).

Les valeurs trouvées indiquent que les substitutions 2,3 constituent une gêne stérique importante, empêchant la formation de liaisons hydrogènes. Il en va autrement pour les composés substitués en position 2 et 2,6 pour lesquels ce facteur négatif n'existe pas. En effet de plus grandes valeurs de α sont observées pour ce type de polymère.

L'augmentation du pourcentage d'arylation de 25% à 33% confirme ces remarques puisqu'aucun gain de sélectivité n'apparaît entre **B23-25C** et **B23-33A**; il y a co-élution pour les deux couples d'isomères du fait que l'interaction par pont hydrogène ne peut pas se créer.

En comparant **B246-20A** (α_1 : 1.042; α_2 : 1.100), **B246-25D** (α_1 : 1.037; α_2 : 1.114) et **B246-33B** (α_1 : 1.050; α_2 : 1.115) où des groupes méthoxylés ne sont pas en α l'un de l'autre, on constate que le passage de 20 à 25% produit une légère diminution de α_1 et un accroissement de α_2 . Le fait d'augmenter le pourcentage de 25 à 33% permet un gain de sélectivité pour α_1 et une stabilisation pour α_2 .

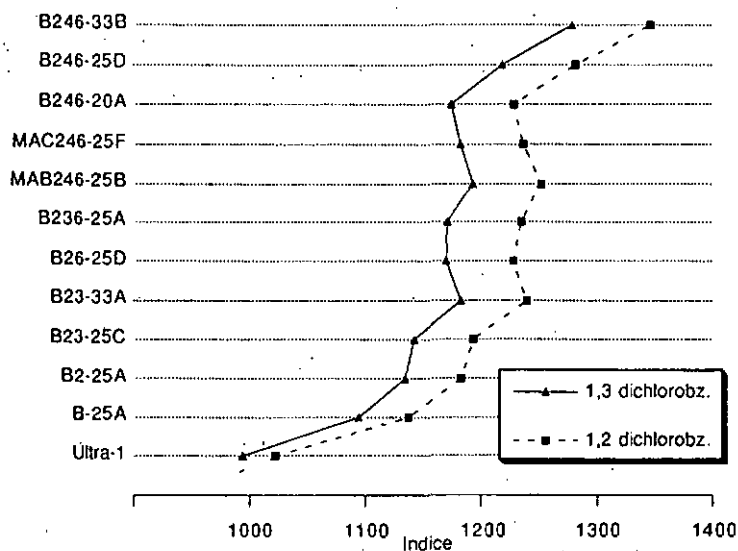
Le deuxième test consiste en l'analyse (isotherme: 100°C) du 1,3-dichlorobenzène (μ : 1.72 D; Eb: 173°C) et du 1,2-dichlorobenzène (μ : 2.50 D; Eb: 181°C). L'interaction principale permettant leur séparation est de type dipôle-dipôle induit (indépendante de la température).

La détermination des indices de rétention **I** (tableau 5.13) permet de mettre en évidence le caractère polarisable de nos colonnes méthoxylées.

Une représentation graphique (figure 5.13) permet à nouveau une meilleure appréciation des résultats obtenus.

Tableau 5.13 Indice de rétention de deux isomères du dichlorobenzène à 100°C

Colonne	I_3	I_2	ΔI (I_2-I_3)
	1,3-dichlorobz.	1,2-dichlorobz.	
Ultra-1®	994	1022	28
B-25A	1094	1137	43
B2-25A	1134	1183	49
B23-25C	1142	1193	51
B26-25D	1169	1227	58
B236-25A	1171	1235	64
B246-25D	1218	1281	63
MAB246-25B	1193	1252	59
MAC246-25F	1182	1236	54
B246-20A	1174	1228	54
B246-33B	1278	1346	68
B23-33A	1182	1239	57

**Figure 5.13** Indice de rétention de deux isomères du dichlorobenzène

L'augmentation des indices de rétention de 100 unités entre les phases Ultra-1 (I₃: 994) et B-25A (I₃: 1094) pour le composé 1,3-dichlorobenzène met en évidence le caractère polarisable de cette dernière.

En prenant B-25A comme référence, on assiste à une augmentation systématique des indices pour toutes les phases méthoxylées. L'influence des groupes méthoxylés sur la polarisabilité est de ce fait clairement démontré.

En se référant au deuxième soluté (1,2-dichlorobenzène), on observe le même phénomène. Vu la différence de polarité entre ces deux dichlorobenzènes, les indices de rétention mesurés sont supérieurs pour le composé le plus polaire, traduction d'un champ induit plus important.

En examinant la différence des indices de rétention ΔI , on remarque qu'elle est plus importante pour les phases méthoxylées que pour la phase B2-25A. Ceci met en évidence le caractère plus sélectif de nos phases par rapport à des phase de type phényl(polysiloxane).

L'augmentation du pourcentage d'arylation, pour une même disposition des méthoxy sur le noyau aromatique, montre un accroissement de ΔI . Que soit une comparaison entre B23-25C (ΔI : 51) et B23-33A (ΔI : 57) ou entre B246-20A (ΔI : 54), B246-25D (ΔI : 63) et B246-33B (ΔI : 68), les phases les plus substituées présentent les sélectivités les plus élevées.

La comparaison entre les phases de type méthyl-aryle (MAC246-25F, MAB246-25B) et diaryles (B246-25D) laisse penser que les dernières sont mieux à même de promouvoir un gain de sélectivité par effet de polarisation accrue.

Si l'adjonction d'un deuxième groupe méthoxy en position méta (B23-25C; ΔI : 51) n'apporte qu'une faible différence par rapport à B2-25A (ΔI : 49), il n'en va pas de même pour la deuxième position ortho (B26-25D; ΔI : 58) qui conduit à un gain très effectif de l'affinité.

Des conclusions plus fines concernant le rôle de la position des groupes méthoxy sur le noyau aromatique pourraient être appréciés qu'à travers une analyse systématique de mélanges d'isomères séparés normalement sur des colonnes polaires avec plus ou moins de réussite.

De ces deux tests, il ressort que leur spécificité permet de mettre en évidence les différentes interactions générées par les colonnes de type méthoxylé, à savoir les interactions par pont hydrogène (force de *Keesom*) et les interactions de type dipôle-dipôle induit (force de *Debye*).

5.8 Applications

Nous proposons quelques exemples de séparation de mélanges complexes réalisées au moyen de nos colonnes. Les conditions expérimentales ne sont pas optimisées.

Le mélange d'esters méthyliques d'acides gras (FAMES) illustre une séparation en mode isotherme (Figure 5.14). Cet échantillon d'huile de poisson (menhaden) sert de mélange test pour les colonnes Omegawax® (polyglycol) de la firme Supelco.

De nombreuses phases stationnaires sont utilisées pour l'analyse des FAMES. Les colonnes non polaires les séparent selon leur point d'ébullition alors que c'est le nombre d'atomes de carbone qui influence la rétention pour les phases polaires telles que les poly(éthylèneglycols). Des colonnes très polaires du type poly(cyanopropylsiloxane) sont utilisées pour les séparations des isomères cis/trans.

La présence de produits poly-insaturés rend l'analyse plus difficile car on assiste à de fréquentes co-élutions. Quatre esters méthyliques d'acide gras (saturé, mono-, di- et tri-insaturés) en C₁₈ (Figure 5.15a) et C₂₀ (Figure 5.15b) permettent encore une comparaison qualitative du pouvoir de sélectivité de nos colonnes.

L'huile essentielle de Lanyana illustre une séparation en mode de programmation de température (Figure 5.16). Cette huile contient une quantité importante de terpènes, d'alcools terpéniques et de sesquiterpènes.

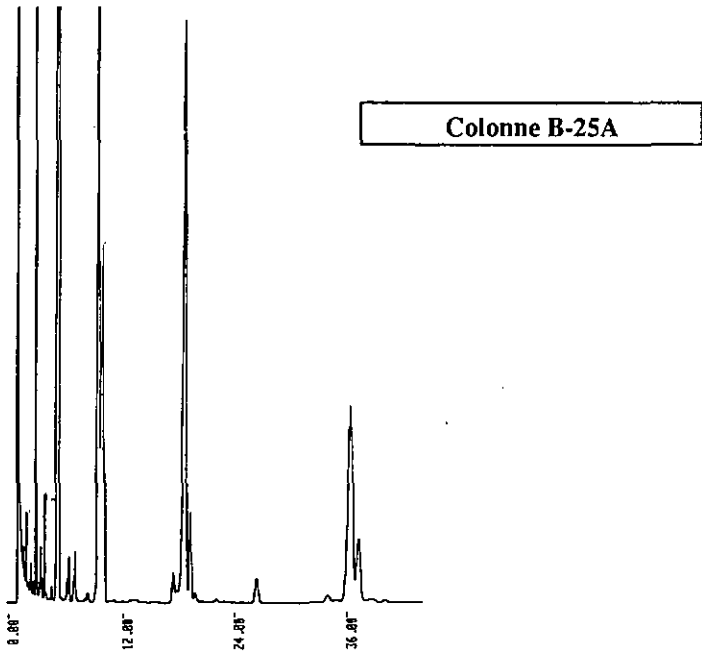
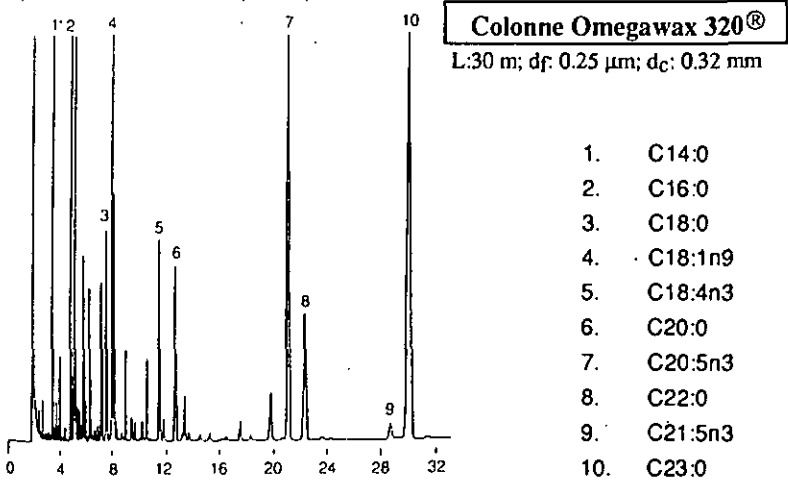
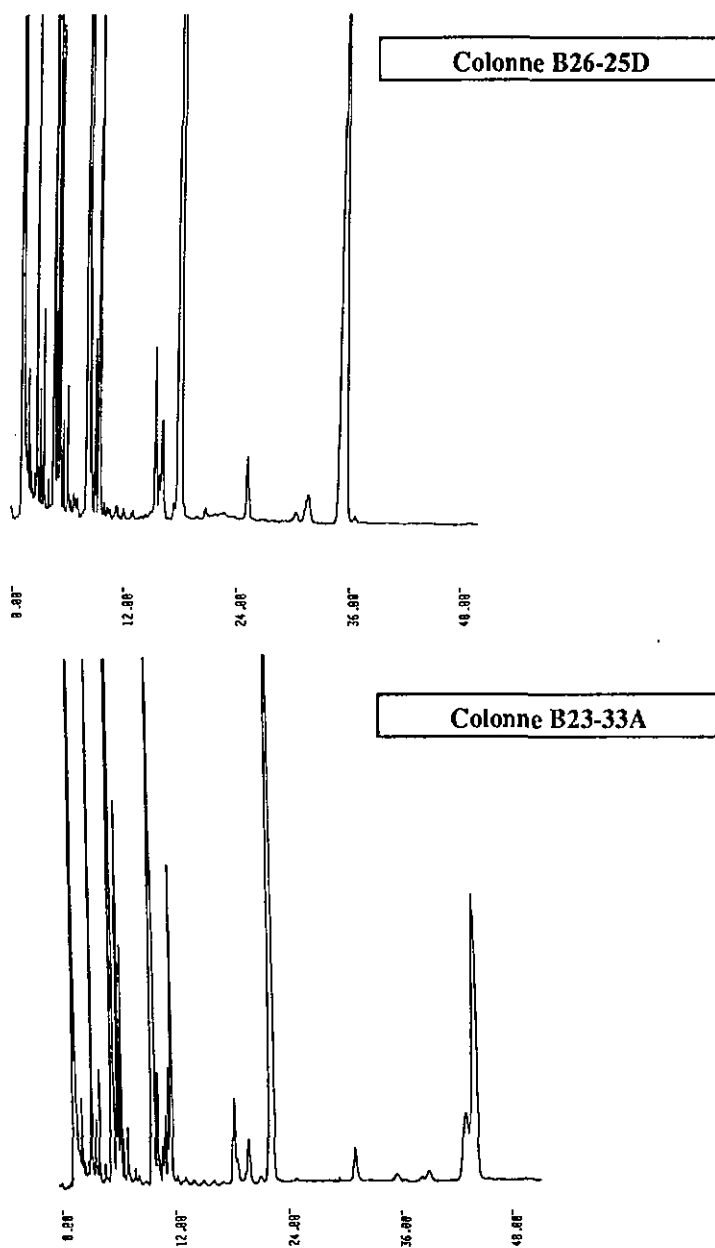


Figure 5.14

Huile de poisson (Menhaden)

Conditions: 200°C; Inj. 275°C, Split 1:50; Dét. 320°C. He: 35 cm/s

**Figure 5.14**

Huile de poisson (Menhaden)

Conditions: 200°C; Inj. 275°C, Split 1:50, Dét. 320°C. He: 35 cm/s

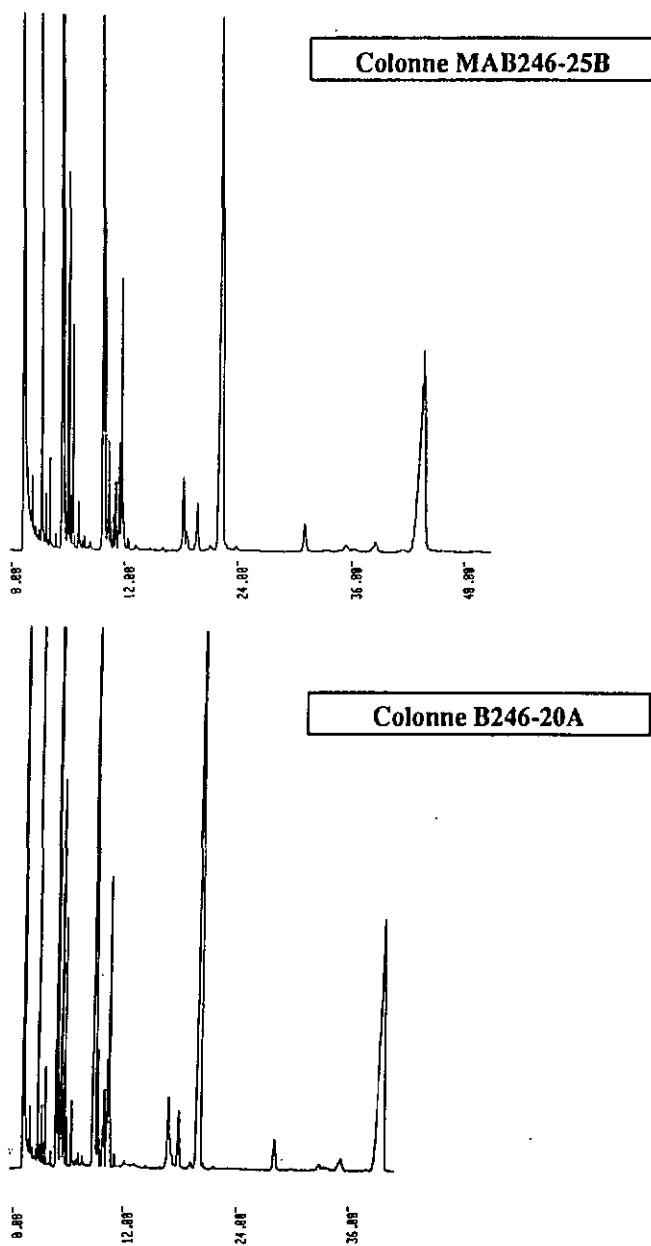


Figure 5.14

Huile de poisson (Menhaden)

Conditions: 200°C; Inj. 275°C, Split 1:50, Dét. 320°C. He: 35 cm/s

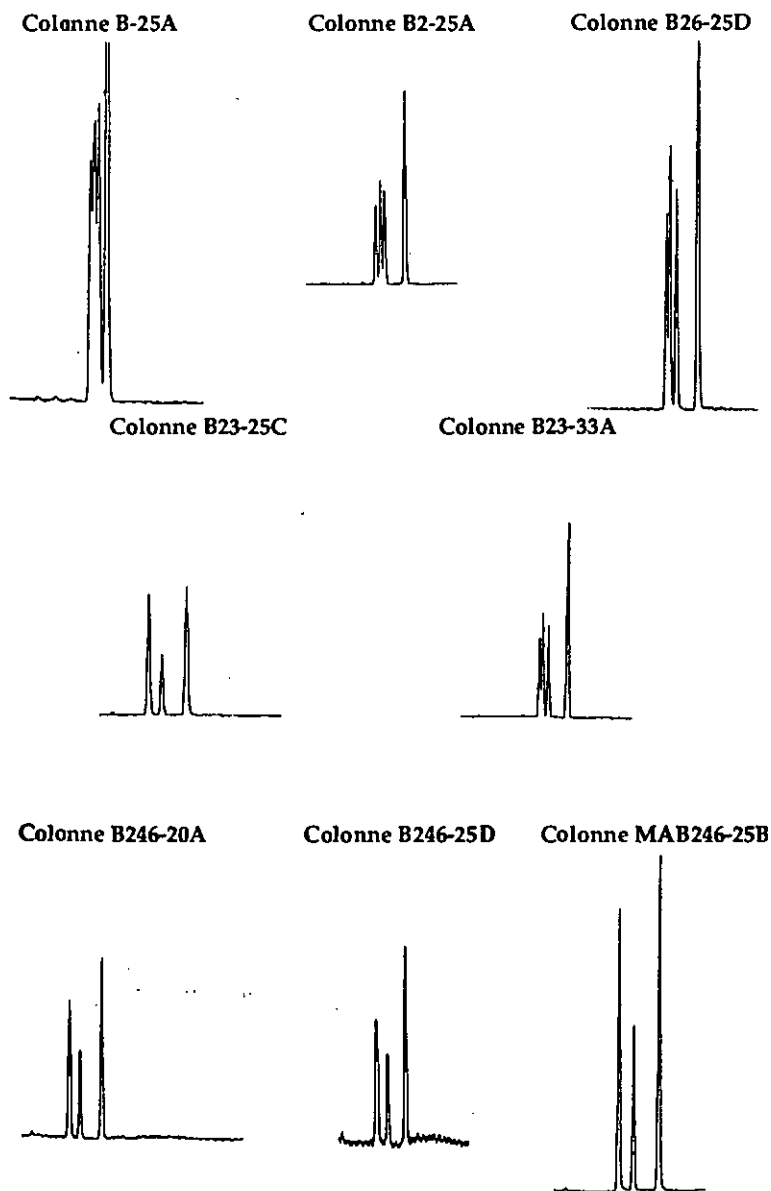
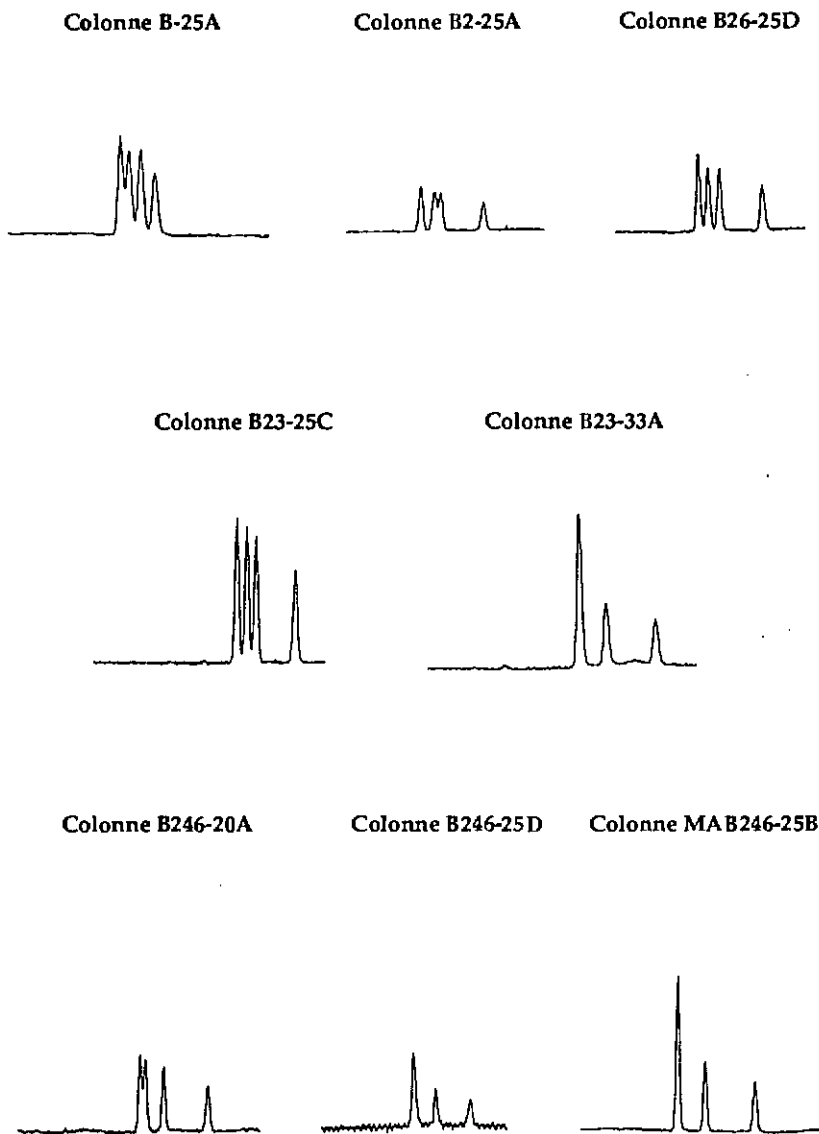


Figure 5.15a

Esters méthyliques d'acides gras en C18. Agrandissement
(Saturé, mono-, di- et tri-insaturé)

Conditions: 200°C; Inj. 275°C, Split 1:50, Dét. 320°C. He: 35 cm/s

**Figure 5.15b**

Esters méthyliques d'acides gras en C₂₀. Agrandissement
(Saturé, mono-, di- et tri-insaturé)

Conditions: 200°C; Inj. 275°C, 5plit 1:50, Dét. 320°C. He: 35 cm/s

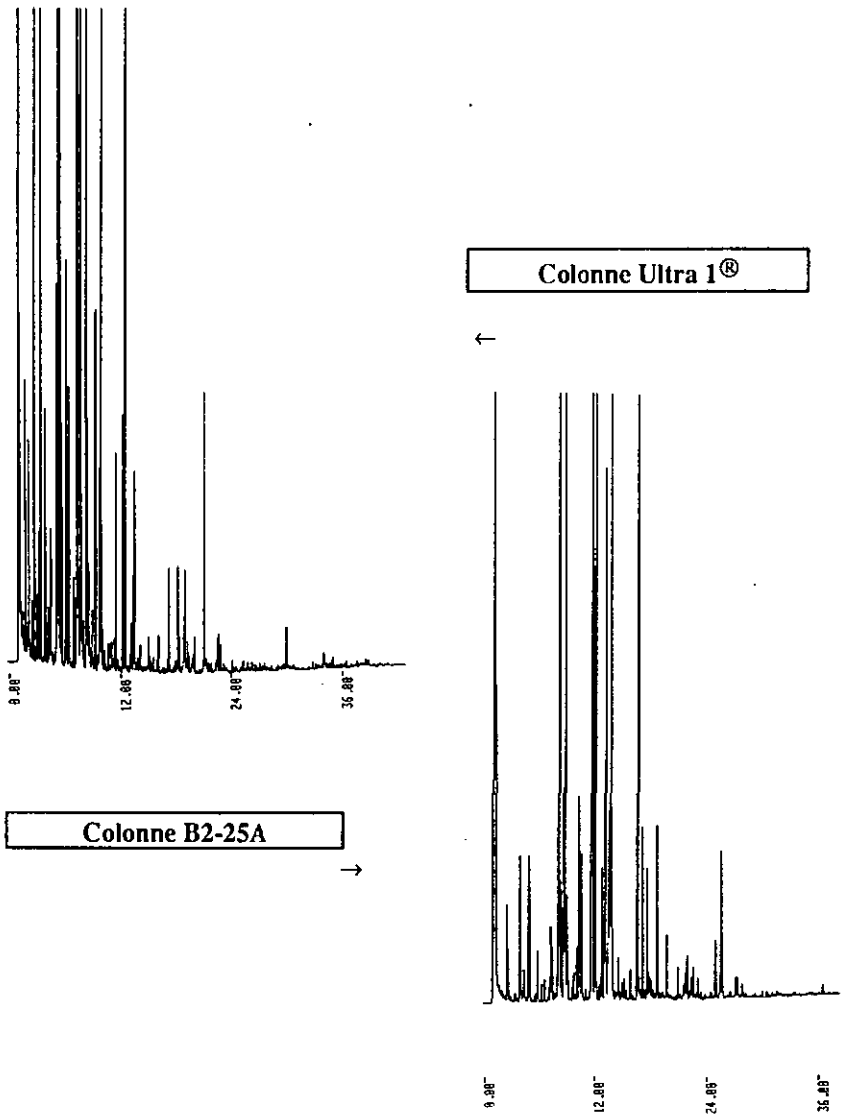


Figure 5.16 Huile essentielle de Lanyana
Conditions: 60°C (4 min); 5°C/min; 220°C;
Inj. 275°C, Split 1:50, Dét. 320°C. He: 35 cm/s

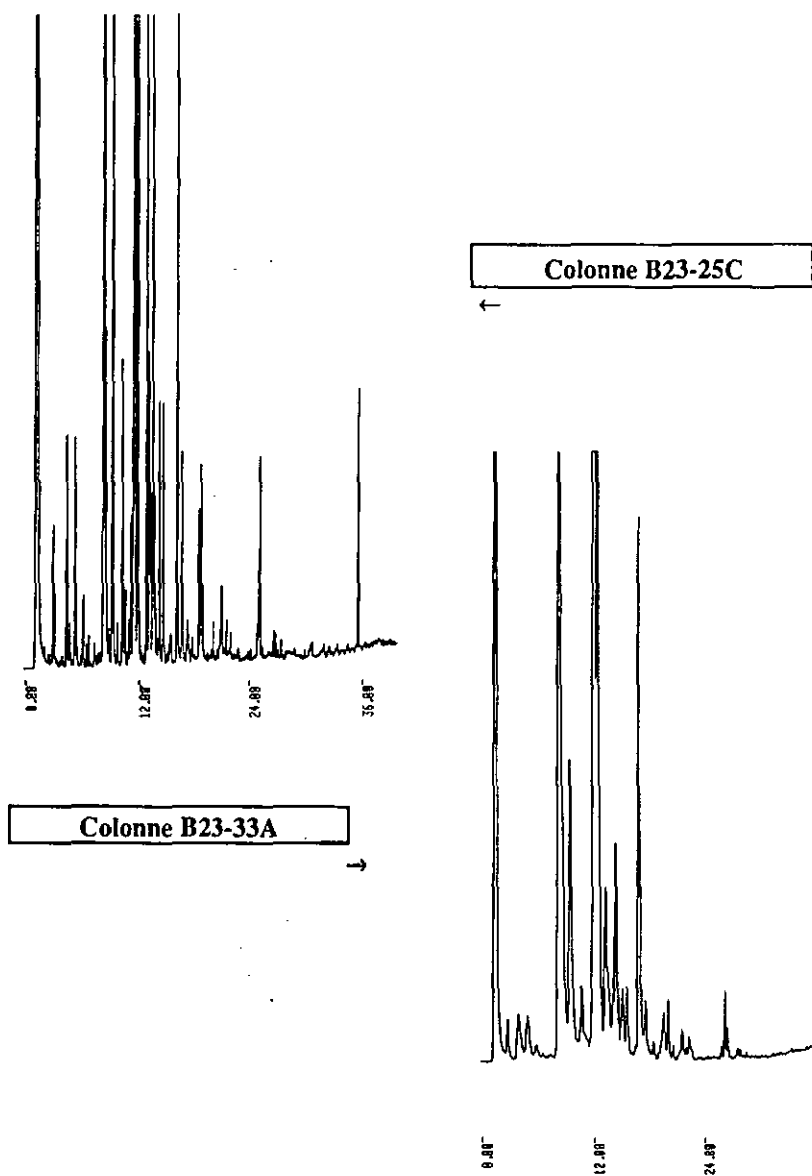


Figure 5.16 Huile essentielle de Lanyana
Conditions: 60°C (4 min); 5°C/min; 220°C;
inj. 275°C, Split 1:50, Dét. 320°C. He: 35 cm/s

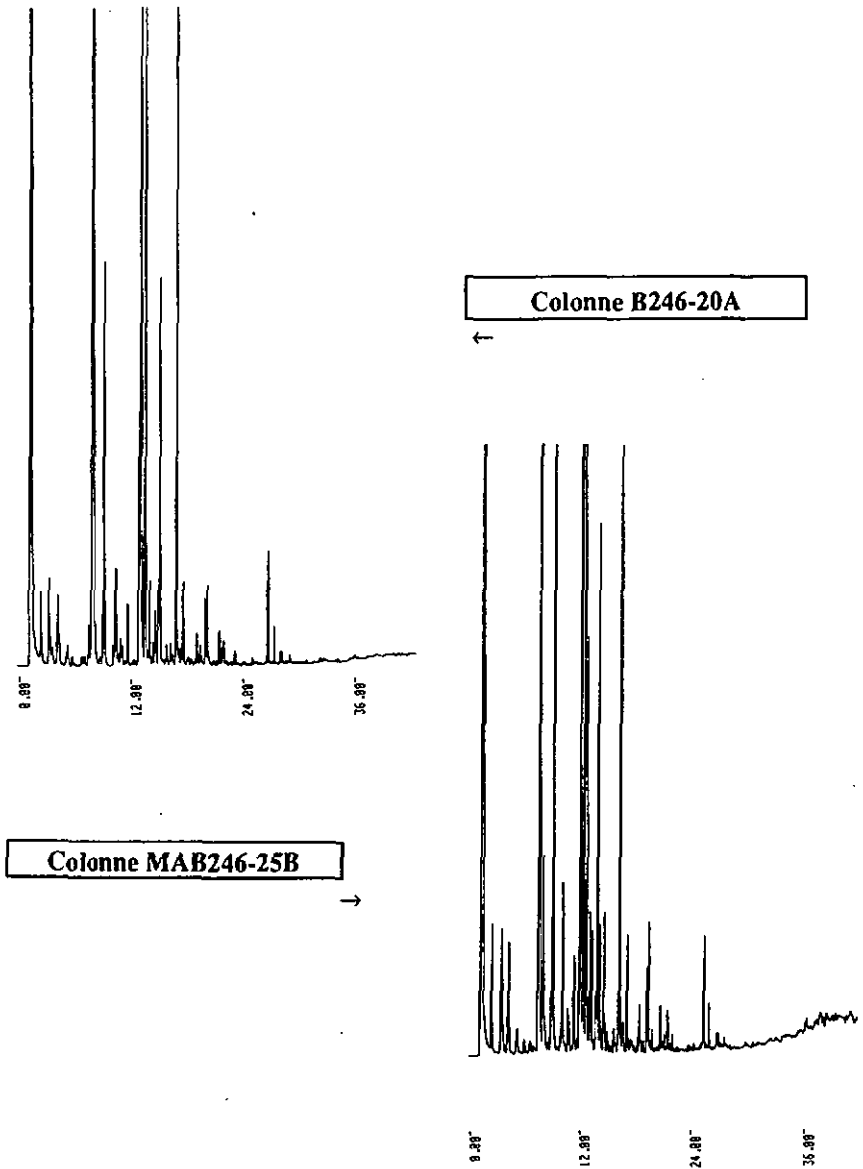


Figure 5.16 Huile essentielle de Lanyana
Conditions: 60°C (4 min); 5°C/min; 220°C;
Inj. 275°C, Split 1:50, Dét. 320°C. He: 35 cm/s

5.8 Résumé

Toutes nouvelles phases stationnaires nécessitent le développement d'une surface d'énergie superficielle adaptée, permettant le dépôt d'un film stable et homogène.

Une méthode originale utilisant un composé de type trihydrotrisiloxane a été testée. Les capillaires ainsi traités présentent un très bon degré d'inertie mais une énergie superficielle trop faible. Afin de tester les propriétés chromatographiques de nos polymères, une désactivation au poly (éthylèneglycol) a été utilisée.

Au niveau de la stabilité thermique des colonnes, il apparaît que la température maximale d'utilisation se situe vers 240°C. Cependant tout laisse à penser que pour la plupart des cas ce n'est pas le polymère qui est en cause mais plutôt une incompatibilité énergétique à très haute température entre la phase stationnaire et le désactivant (Superox-4).

Deux tests originaux ont été développés, l'un pour définir l'aptitude de ces polymères à générer des liaisons hydrogènes par le biais des groupements méthoxy, l'autre pour mettre en évidence leur caractère polarisable.

Un gain de sélectivité est observé pour les substitutions de type diaryle comparativement aux substitutions méthyl-aryles.

Ces polymères sont capables de séparer des mélanges d'isomères se différenciant les uns des autres par des variations plus ou moins importantes de leur moment de dipôle. Les champs induits par eux varient en conséquence.

Quelques applications (analyses de FAMES et d'huiles essentielles) ont montré quelques possibilités d'utilisation. Des produits complexes peuvent être analysés à des températures plus basses que sur des phases typiquement polaires du fait du type d'interaction mis en jeu.

Ainsi des substances thermo-sensibles (substances naturelles par exemple) se prêtant mal à une analyse chromatographique sur des phases polaires (Carbowax 20M) peuvent l'être sur ces phases de type méthoxyphényl-polysiloxane.

CHAPITRE 6

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

6.1 Résumé des résultats

La recherche réalisée visait à développer une famille de nouvelles phases polarisables pour la chromatographie capillaire gazeuse.

S'agissant de la synthèse, l'étape clé demeure l'obtention de silanediols. L'avantage des substitutions méthoxylées en ortho sur le cycle aromatique a été montré (synthèse par lithiation). Certains silanes présentant une substitution en para sur le noyau aromatique montrent une très forte sensibilité aux acides, d'où une rupture de la liaison silicium-aryle.

Il n'a pas été possible de trouver une méthode générale pour l'obtention de disiloxanediols.

A partir des précurseurs (silanediol, di-, et trisiloxanediol), la voie de synthèse développée par préparation de cyclosiloxanes permet d'obtenir une gamme de produits parfaitement définis avec des pourcentages variés d'arylation. Les cyclosiloxanes sont parfaitement caractérisables ($^1\text{H-RMN}$, IR, et SM) et purifiables par recristallisation.

La polymérisation des cyclosiloxanes contenant un haut pourcentage (50%) de groupement aryle n'a pas pu être réalisée. Leur très grande stabilité en milieu basique n'en permet pas l'ouverture. En milieu fortement acide il y a rupture de la liaison silicium-carbone.

Les cycles à pourcentages moyens (20-33%) polymérisent en des temps allant de quelques heures à quelques jours pour donner des produits très gommeux. Des analyses thermiques (thermogravimétrie et calorimétrie différentielle) ont été effectuées démontrant une stabilité thermique intrinsèque raisonnable se situant entre 260 et 350°C. Cette stabilité dépend non seulement du niveau de polymérisation mais aussi de la disposition des groupes méthoxy sur le noyau aromatique. De hautes températures de transition vitreuse montrent que ces polymères présentent un degré de rigidité assez élevé du fait de la fixation directe des groupes aryles sur le silicium.

En prenant soin de travailler rigoureusement dans les mêmes conditions, la polymérisation par ouverture de cycles est parfaitement reproductible. Des mesures par chromatographie de perméation sur gel permettent de l'établir.

Les cycles à très faibles pourcentages (10 à 16.6%) forment rapidement des polymères avec un tel niveau de poids moléculaire, qu'ils deviennent insolubles dans la plupart des solvants usuels.

Toutes nouvelles phases stationnaires nécessitent le développement d'une surface d'énergie superficielle adaptée, permettant le dépôt d'un film stable et homogène.

Une méthode originale utilisant un composé de type trihydrotrisiloxane a été testée. Les capillaires ainsi traités présentent un très bon degré d'inertie mais une énergie superficielle trop faible. Afin de tester les propriétés chromatographiques de nos polymères, une désactivation au poly (éthylèneglycol) a été utilisée.

Au niveau de la stabilité thermique des colonnes, il apparaît que la température maximale d'utilisation se situe vers 240°C. Cependant tout laisse à penser que pour la plupart des cas ce n'est pas le polymère qui est en cause mais plutôt une incompatibilité énergétique à très haute température entre la phase stationnaire et le désactivant (Superox-4).

Deux tests originaux ont été développés, l'un pour définir l'aptitude de ces polymères à générer des liaisons hydrogènes par le biais des groupements méthoxy, l'autre pour mettre en évidence leur caractère polarisable.

Un gain de sélectivité est observé pour les substitutions de type diaryle comparativement aux substitutions méthyl-aryles.

Ces polymères sont capables de séparer des mélanges d'isomères se différenciant les uns des autres par des variations plus ou moins importantes de leur moment de dipôle. Les champs induits par eux varient en conséquence.

Quelques applications (analyses de FAMES et d'huiles essentielles) ont montré quelques possibilités d'utilisation. Des produits complexes peuvent être analysés à des températures plus basses que sur des phases typiquement polaires du fait du type d'interaction mis en jeu.

Ainsi des substances thermo-sensibles (substances naturelles par exemple) se prêtant mal à une analyse chromatographique sur des phases polaires (Carbowax 20M) peuvent l'être sur ces phases de type méthoxyphényl-polysiloxane.

6.2 Perspectives

La voie de synthèse permet de développer tout une gamme de produits susceptibles d'apporter un gain de polarisabilité au noyau aromatique. Comme les substitutions en ortho engendrent une trop grande rigidification du squelette du polymère, il serait intéressant d'évaluer chromatographiquement les substitutions uniquement en para et méta.

La pleine exploitation thermique de ces phases, tel que l'a révélé l'analyse thermogravimétrique, nécessite le développement d'un traitement de surface du capillaire présentant une compatibilité d'énergie superficielle et ce, jusqu'à la température de décomposition du polymère.

L'immobilisation des phases s'avère primordiale pour augmenter la stabilité du film. L'incorporation de groupements vinyliques ou toyles dans le polymère devrait le rendre facilement réticulable. Pour ce faire, il suffirait d'ajouter un faible pourcentage d'un monomère (comme le méthylvinyl diméthoxysilane) au cyclosiloxane lors de l'étape de polymérisation.

De plus une immobilisation de la phase stationnaire permettrait son utilisation en chromatographie en phase supercritique.

Il est aussi possible d'envisager le greffage de certains produits synthétisés (monomères en particulier) sur silice pour une utilisation en HPLC.

CHAPITRE 7

TECHNIQUES ANALYTIQUES ET INSTRUMENTATION

7.1 Analyses spectroscopiques

Les spectres RMN du proton ont été enregistrés sur un appareil *Brucker AMX 400* (400.1 MHz). Les valeurs des déplacements chimiques (référence interne TMS) sont exprimées en ppm.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil *Nermag R. 30.10* en impact électronique (70 eV) par introduction directe. En raison des risques de polymérisation de certains monomères dans la source de l'appareil, seuls les cyclosiloxanes ont été analysés.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil *Perkin-Elmer FT-IR 1720X*. La fréquence est exprimée en cm^{-1} et les intensités par les abréviations suivantes; s: fort, m: moyen, w: faible. Les échantillons solides sont inclus dans une pastille de KBr, les liquides sont déposés en film entre deux fenêtres de NaBr.

7.2 Analyses thermiques

Les analyses thermiques ont été réalisées sur un appareil *Mettler TA-4000*, constitué d'une balance thermogravimétrique *Mettler TG-50* et d'une cellule de mesure de calorimétrie différentielle *Mettler DSC-30*. Les données sont évaluées grâce au logiciel *Graph Ware TA72*.

7.2.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La cellule de mesure DSC-30 est refroidie à l'azote liquide afin de permettre les mesures à basses températures. L'échantillon est placé dans un creuset en aluminium, fermé par soudure à froid. Les échanges gazeux sont assurés par perforation de trois trous dans le couvercle.

Une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ permet une bonne appréciation de la température de transition vitreuse. Nous avons fixé la température initiale à -80°C .

7.2.2 Thermogravimétrie

Les analyses thermogravimétriques des polymères sont enregistrées en mode dynamique de 50°C à 700°C avec une vitesse de chauffage de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote. L'échantillon est placé dans un creuset en oxyde d'aluminium et l'enregistrement d'un essai à blanc est nécessaire afin de rendre compte de la perte de masse du récipient.

7.3 Analyses chromatographiques

7.3.1 Chromatographie de perméation sur gel (GPC)

Les analyses de la distribution des poids moléculaires ont été réalisées sur un appareil *Hewlett-Packard LC-1090* équipé d'un détecteur à barrette de diodes 1040A.

Deux colonnes *PLgel 500Å* et *PLgel 10'000Å* (granulométrie: $5\ \mu\text{m}$) couplées en série couvrent le domaine des PM de 500 à $400'000$. Le THF est utilisé comme phase mobile à un débit de $0.5\ \text{ml}/\text{min}$. Les échantillons ont été préparés en solution de 1 à 2% dans le THF.

Les chromatogrammes sont enregistrés à une longueur d'onde de $254\ \text{nm}$ et les données sont traitées par le logiciel *GPC Chem Station*.

L'étalonnage du système se fait par injection de standards monodispersifs de polystyrène de poids moléculaires connus. La courbe de calibration (figure 7.1) est déterminée par une régression polynomiale de la représentation du PM (sous forme logarithmique) en fonction du temps de rétention.

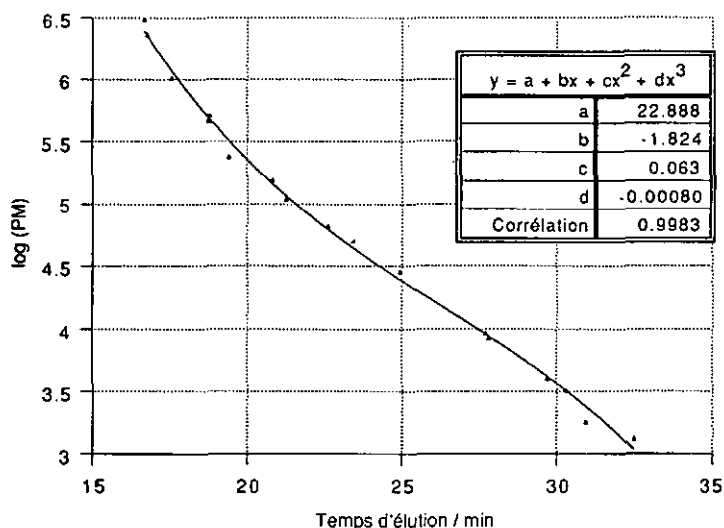


Figure 7.1 Courbe de calibration de la GPC

Le logiciel est conçu pour déterminer les valeurs suivantes:

- Les poids moléculaires moyens M_n , M_w , M_z , M_{z+1}
- Les polydispersités M_w/M_n et M_z/M_w

Une rapide explication est nécessaire pour définir ces différentes notions⁹⁷⁻⁹⁸.

Un polymère est constitué de chaînes de différentes longueurs ayant chacune un degré de polymérisation (DP) = i et une masse M_i que l'on obtient en multipliant la masse de l'unité répétitive par le DP. Le nombre de molécules ayant le même DP est donné par N_i , alors que la masse de fraction ayant le même DP est donné par W_i , qui est égal à $N_i M_i$.

Il est possible de définir le poids moléculaire moyen de deux façons, suivant que l'on veut mettre l'accent sur le nombre de chaînes ou la masse totale des chaînes de la classe i .

$$\text{PM moyen de nombre} \quad \bar{M}_n = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{N_i}{\sum N_i} M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

On peut se représenter M_n comme étant la masse totale d'un échantillon de polymère divisée par le nombre total de molécules contenues dans cet échantillon. Sa valeur peut être déterminée par des méthodes physico-chimiques en relation avec les propriétés colligatives d'une solution de polymère (cryométrie, ébulliométrie, osmométrie).

PM moyen de masse
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

M_w dépend pas seulement du nombre de molécules présent dans la solution, mais aussi de la masse de chacune d'elles. Sa valeur est obtenue par des mesures de diffusion de la lumière (*light scattering*) à travers une solution diluée de polymère. L'intensité de la lumière diffusée est non seulement proportionnelle au nombre de molécules en solution mais également à leur masse, de sorte que les molécules les plus lourdes ont plus d'influence sur la mesure.

PM moyen de moment z
$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

PM moyen de moment z+1
$$\bar{M}_{(z+1)} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3}$$

Ces grandeurs mettent encore plus l'accent sur les fractions à PM élevés. Si M_z peut s'obtenir par des expériences d'ultracentrifugation, M_{z+1} n'est mesurable que par GPC.

7.3.2 Chromatographie gazeuse

Les analyses des colonnes ont été effectuées sur des appareils *DANI HR-6800 et 6500* équipés d'un système d'injection split-splitless et d'un détecteur FID. La vitesse du gaz vecteur (hélium) est déterminée par l'injection de méthane. Les chromatogrammes sont enregistrés au moyen d'un intégrateur *SIC Chromatocorder-12* et le traitement des données se fait (après introduction manuelle) par l'intermédiaire du logiciel *Excel de Microsoft*.

CHAPITRE 8

PARTIE EXPERIMENTALE

8.1 Généralités

Les solvants anhydres utilisés lors des différentes réactions ont été séchés selon les méthodes appropriées et conservés sous atmosphère d'azote.

Ether (KOH, NaH, LiAlH₄); *THF* (puriss, LiAlH₄); *Toluène* (LiAlH₄); *Dichlorométhane* (P₂O₅); *Hexane* (Tamis moléculaire 4Å); *Triéthylamine* (KOH).

Les solvants usuels ont été achetés chez *Prolabo* et distillés. La grande majorité des produits utilisés ont été livrés par la maison *Fluka*.

Les manipulations des substances sensibles à l'humidité ou à l'air ont été réalisées sous atmosphère d'azote.

Les chromatographies sur couche mince sont effectuées sur plaques de silice 60 F₂₅₄, 0.2 mm (*Merck*) et la détection faite à l'UV (254 nm).

Les points de fusion sont mesurés sur un appareil *Buchi LE 003* (non-correctés).

8.2 Synthèses

Méthyl (2,4,6-triméthoxyphényl) dichlorosilane (1a)

A 24 g (0.14 mole) de 1,3,5-triméthoxybenzène dilués dans 500 ml d'éther anhydre et 24 ml (0.16 mole) de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) séchée sur tamis moléculaire 4Å, on ajoute 100 ml (0.16 mole) de n-BuLi (1.6 M dans l'hexane). Après 40 heures d'agitation à température ambiante, le lithien jaune pâle est additionné goutte à goutte à 33 g (0.22 mole) de méthyl trichlorosilane dilués dans 500 ml d'éther anhydre portés à reflux. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, on filtre (sous N₂) afin de retenir le chlorure de lithium formé au cours de la réaction. On élimine l'éther et le TMEDA par distillation sous vide. Le solide résiduel est recristallisé (sous N₂) dans un minimum de chloroforme anhydre. On obtient 23.5 g (rendement 60%) de dichlorosilane 1a très sensible à la moindre trace d'humidité.

F: 89-94°C

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.07 (s, 2H, arom.); 3.83 (s, 3H, Ar-OMe); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 1.05 (s, 3H, Si-Me).

C₁₀H₁₄O₃Cl₂Si (280.01)

Méthyl (2,4,6-triméthoxyphényl) diméthoxysilane (2a)

A 48 g (0.28 mole) de 1,3,5-triméthoxybenzène dilués dans 500 ml d'hexane anhydre et 50 ml (0.32 mole) de TMEDA anhydre, on ajoute 200 ml (0.32 mole) de n-BuLi (1.6 M dans l'hexane). Après 40 heures d'agitation à température ambiante, on ajoute rapidement à 0°C, 42 g (0.31 mole) de méthyl triméthoxysilane dilués dans 50 ml d'hexane anhydre. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, les sels sont éliminés par filtration sur Büchner. La solution est lavée avec plusieurs portions d'une solution de NH₄Cl (10%) jusqu'à la neutralité. Après séchage sur CaCl₂, l'hexane est éliminé pour obtenir un résidu huileux. Après distillation (140°C/15 mmHg), on obtient 48 g (rendement 63%) de produit 2a sous forme d'une huile jaunâtre.

CCM (Toluène) : R_f = 0.29

IR: 2939(s), 2836(m), 1598(s), 1404(s), 1222(s), 1158(m), 1097(s), 809(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.09 (s, 2H, arom.); 3.82 (s, 3H, Ar-OMe); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.55 (s, 6H, Si-OMe); 0.35 (s, 3H, Si-Me).

C₁₂H₂₀O₅Si (272.10)

Méthyl (2,6-diméthoxyphényl) diméthoxysilane (2b)

Même mode opératoire que 2a mais avec 38,7 g (0.28 mole) de 1,3-diméthoxybenzène. On obtient après distillation (135°C/15 mmHg) 48.8 g (rendement 72%) de diméthoxysilane 2b sous forme d'huile jaunée.

CCM (Toluène) : R_f = 0.21

IR: 2939(m), 2836(m), 1587(s), 1428(s), 1243(s), 1190(m), 1105(s), 810(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.33 (t, 1H, arom.); 6.52 (d, 2H, arom.); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.57 (s, 6H, Si-OMe); 0.38 (s, 3H, Si-Me).

C₁₁H₁₈O₄Si (242.10)

Méthyl (2-méthoxyphényl) diméthoxysilane (2c)

Même mode opératoire que 2a mais avec 30.3 g (0.28 mole) d'anisole séché sur tamis moléculaire de 4Å. On obtient après distillation (117°C/15 mmHg) 36.4 g (rendement 61%) de diméthoxysilane 2c sous forme d'huile jaune.

CCM (Toluène) : R_f = 0.19

IR: 2939(m), 2836(m), 1590(m), 1429(m), 1241(s), 1181(s), 1088(s), 811(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.56 (d, 1H, arom.); 7.40 (t, 1H, arom.); 6.98 (t, 1H, arom.); 6.86 (d, 1H, arom.); 3.83 (s, 3H, Ar-OMe); 3.57 (s, 6H, Si-OMe); 0.37 (s, 3H, Si-Me).
C₁₀H₁₆O₃Si (212.09)

Bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) diméthoxysilane (3a)

A 48 g (0.28 mole) de 1,3,5-triméthoxybenzène dilués dans 500 ml d'hexane anhydre et 50 ml (0.32 mole) de TMEDA anhydre, on ajoute 200 ml (0.32 mole) de n-BuLi (1.6 M dans l'hexane). Après 40 heures d'agitation à température ambiante, on ajoute rapidement à 0°C, 21.3g (0.14 mole) de tétraméthoxysilane dilués dans 50 ml d'hexane anhydre. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, le solide formé est filtré et conservé.

La phase liquide est lavée avec plusieurs portions d'une solution de NH₄Cl 10% jusqu'à la neutralité. Après séchage sur CaCl₂, l'hexane est évaporé à sec pour obtenir un résidu solide.

Le solide est lavé abondamment à l'eau (élimination des sels de lithium) puis dissous dans le CH₂Cl₂. Cette phase organique est lavée avec plusieurs portions d'une solution de NH₄Cl 10% jusqu'à neutralité. Après séchage sur CaCl₂ et évaporation à sec, un résidu solide est obtenu.

Les deux résidus sont rassemblés et dissous dans 200 ml d'acétone. Un léger précipité est éliminée par filtration sur milipore et la solution est évaporée à sec. Le solide est purifié par précipitation dans l'éther. On obtient 44 g (rendement 74%) de diméthoxysilane 3a sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.64. F = 107°C

IR: 2936(m), 2837(m), 1578(s), 1408(s), 1225(s), 1204(s), 1122(s), 818(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.04 (s, 4H, arom.); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.63 (s, 12H, Ar-OMe); 3.61 (s, 6H, Si-OMe).

Spectre de masse: 424 [M]⁺(8), 409 (8), 393 (6), 256, (100%), 121 (38), 91 (25).

Analyse élémentaire: Calculée: C 56.58 H 6.65. Trouvée: C 56.56 H 6.80

C₂₀H₂₈O₈Si (424.16)

Bis-(2,6-diméthoxyphényl) diméthoxysilane (3b)

Même mode opératoire que 3a mais avec 38.7 g (0.28 mole) de 1,3-diméthoxybenzène. On obtient après précipitation dans le pentane 32 g (rendement 63%) de diméthoxysilane 3b sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.57. F = 70°C

IR: 2935(m), 2833(m), 1588(s), 1428(s), 1248(s), 1189(m), 1110(s), 786(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.25 (t, 2H, arom.); 6.47 (d, 4H, arom.); 3.67 (s, 12H, Ar-OMe); 3.60 (s, 6H, Si-OMe).

C₁₈H₂₄O₆Si (364.13)

Bis-(2-méthoxyphényl) diméthoxysilane (3c)

Même mode opératoire que 3a mais avec 30.3g (0.28 mole) d'anisole anhydre. On obtient après précipitation dans le pentane 33.5 g (rendement 79%) de diméthoxysilane 3c sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.64. F = 115°C

IR: 2937(m), 2836(m), 1589(m), 1428(m), 1244(s), 1183(s), 1087(s), 806(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.53 (d, 2H, arom.); 7.39 (t, 2H, arom.); 6.96 (t, 2H, arom.);

6.85 (d, 2H, arom.); 3.71 (s, 6H, Ar-OMe); 3.63 (s, 6H, Si-OMe).

C₁₆H₂₀O₄Si (304.11)

Bis-(2,3-diméthoxyphényl) diméthoxysilane (3d)

Même mode opératoire que 3a mais avec 38.7 g (0.28 mole) de 1,2-diméthoxybenzène. On obtient après précipitation dans la ligroïne 31.5 g (rendement 62%) de diméthoxysilane 3d sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.69. F = 65°C

IR: 2937(m), 2835(m), 1589(m), 1419(m), 1264(s), 1158(s), 1088(s), 804(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.30 (d, 2H, arom.); 7.10 (t, 2H, arom.); 6.97 (d, 2H, arom.);

3.82 (s, 6H, Ar-OMe); 3.62 (s, 6H, Ar-OMe); 3.48 (s, 6H, Si-OMe).

C₁₈H₂₄O₆Si (364.13)

Bis-(2,3,4-triméthoxyphényl) diméthoxysilane (3e)

Même mode opératoire que 3a mais avec 48 g (0.28 mole) de 1,2,3-triméthoxybenzène. On obtient après précipitation dans l'éther 34.5g (rendement 58%) de diméthoxysilane 3e sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.68. F = 95°C

IR: 2937(s), 2836(s), 1586(m), 1451(s), 1224(s), 1152(s), 1094(s), 802(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.38 (d, 2H, arom.); 6.73 (d, 2H, arom.); 3.88 (s, 6H, Ar-OMe);

3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.60 (s, 6H, Ar-OMe); 3.51 (s, 6H, Si-OMe).

C₂₀H₂₈O₈Si (424.16)

Bis-(2,3,6-triméthoxyphényl) diméthoxysilane (3f)

Même mode opératoire que 3a mais avec 48 g (0.28 mole) de 1,2,4-triméthoxybenzène. On obtient après précipitation dans l'éther 30.8g (rendement 52%) de diméthoxysilane 3f sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.64. F = 89°C

IR: 2945(s), 2835(s), 1592(m), 1447(s), 1259(s), 1155(s), 1089(s), 806(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.85 (d, 2H, arom.); 6.51 (d, 2H, arom.); 3.78 (s, 6H, Ar-OMe);

3.67 (s, 6H, Ar-OMe); 3.61 (s, 6H, Ar-OMe); 3.58 (s, 6H, Si-OMe).

C₂₀H₂₈O₈Si (424.16)

Bis-(4-méthoxyphényl) diméthoxysilane (3g)

A 6.5 g (0.27 mole) de magnésium dégraissé, on ajoute goutte à goutte une solution de 50 g (0.27 mole) de p-méthoxybromobenzène dans 100 ml de THF anhydre. L'initiation de la réaction se fait à l'aide de deux gouttes de dibromoéthane. L'organomagnésien est chauffé 3 heures à reflux avant d'être additionné goutte à goutte à léger reflux à 20 g (0.13 mole) de tétraméthoxysilane dilués dans 500 ml de THF anhydre. Après 16 heures d'agitation à reflux, on filtre afin d'éliminer les sels de magnésium formés au cours de la réaction. Le THF est évaporé à sec: le résidu huileux dissous dans l'éther et lavé avec plusieurs portions d'une solution de NH_4Cl 10% jusqu'à neutralité. Après séchage sur CaCl_2 , l'éther est éliminé pour obtenir un résidu huileux. Après distillation (90°C/0.5 mmHg), on obtient 15.9 g (rendement 40%) de produit 3g sous forme d'une huile jaunâtre.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.22$.

IR: 2937(m), 2837(s), 1596(m), 1442(s), 1249(s), 1127(s), 1079(s), 801(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.57 (d, 4H, arom.); 6.92 (d, 4H, arom.); 3.82 (s, 6H, Ar-OMe); 3.60 (s, 6H, Si-OMe).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (304.11)

Bis-(2,4-diméthoxyphényl) diméthoxysilane (3h)

Même mode opératoire que 3g mais avec 2.7 g (0.11 mole) de magnésium, 24 g (0.11 mole) de 2,4-diméthoxy bromobenzène⁹⁹ dans 60 ml de THF anhydre et 8.4 g (0.5 mole) de tétraméthoxysilane.

On obtient après élimination de l'éther un résidu solide qui est purifié par simple précipitation dans le pentane. On obtient 9.5 g (rendement 47%) de diméthoxysilane 3h sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/acétone 10:1) : $R_f = 0.34$. $F = 70^\circ\text{C}$

IR: 2938(m), 2838(m), 1596(m), 1455(m), 1206(s), 1182(s), 1083(s), 817(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.42 (d, 2H, arom.); 6.49 (d, 2H, arom.); 6.41 (s, 2H, arom.); 3.82 (s, 6H, Ar-OMe); 3.71 (s, 6H, Ar-OMe); 3.60 (s, 6H, Si-OMe).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Si}$ (364.13)

Méthyl (2,4,6-triméthoxyphényl) dihydrosilane (4a)

A 10 g (36 mmoles) de diméthoxysilane 2a dissous dans 120 ml de toluène anhydre, on ajoute à température ambiante 2.8 g (73.7 mmoles) de LiAlH_4 . Après un reflux de 10 heures, l'excès d'hydrure est neutralisé avec un minimum d'isopropanol. Le mélange est lavé avec 2x40 ml d'eau, séché sur MgSO_4 et le toluène évaporé. On obtient après recristallisation dans la ligroïne, 4.3 g (rendement 55%) de dihydrosilane 4a sous forme de fines aiguilles blanches.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.46$. $F = 58^\circ\text{C}$

IR: 2969(s), 2838(m), 2147(s) Si-H, 1577(s), 1406(m), 1223(s), 1158(m), 1098(s), 814(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.10 (s, 2H, arom.); 4.25 (d, $J = 4.2$, 2H, Si-H); 3.82 (s, 3H, Ar-OMe); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 0.30 (t, $J = 4.2$, 3H, Si-Me).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}$ (212.09)

Bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) dihydrosilane (5a)

Même mode opératoire que 4a mais avec 15.3 g (36 mmoles) de diméthoxysilane 3a. On obtient après recristallisation dans le méthanol, 8 g (rendement 61%) de dihydrosilane 5a sous forme de fines aiguilles blanches.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.48$. $F = 108^\circ\text{C}$

IR: 2942(m), 2836(m), 2161(s) Si-H, 1593(s), 1404(s), 1221(s), 1205(s), 1128(s), 812(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.07 (s, 4H, arom.); 4.75 (s, 2H, Si-H); 3.82 (s, 6H, Ar-OMe); 3.71 (s, 12H, Ar-OMe).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{Si}$ (364.13)

*Méthyl (2,4,6-triméthoxyphényl) silanediol (6a)***Méthode A.** Hydrolyse de diméthoxysilane

A 10 g (36.8 mmoles) de diméthoxysilane 2a dissous dans 100 ml de méthanol, on ajoute sous très forte agitation et à température ambiante, 100 ml d'une solution tampon à pH 7 (0.681 g de KH_2PO_4 + 0.116 g de NaOH dans 100 ml d'eau)²³. La solution est laissée sous agitation pendant 3 jours et extraite avec 3x 100 ml de CH_2Cl_2 . Après séchage sur CaCl_2 et évaporation à sec, le produit est purifié par précipitation dans un minimum d'éther. On obtient 4.9 g (rendement 54%) de silanediol 6a sous forme de solide blanc.

Méthode B. Hydrolyse de dichlorosilane.

24 g (85 mmoles) de dichlorosilane 1a dissous dans 400 ml d'éther anhydre sont ajoutés goutte à goutte à 0°C sous forte agitation à 19.6 g (170 mmoles) de $\text{NH}_4\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en suspension dans un mélange de 3.1 g (170 mmoles) d'eau et 100 ml d'éther. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, la solution est séchée sur MgSO_4 , filtrée et l'éther évaporé. Le produit est précipité dans un minimum d'éther. On obtient 15.3 g (rendement 74%) de silanediol 6a sous forme de solide blanc.

CCM (CH_2Cl_2 /hexane/acétone 7:2:1) : $R_f = 0.17$. $F = 105^\circ\text{C}$

IR: 3334 (large), 2938(m), 2837(m), 1600(s), 1402(s), 1221(s), 1154(s), 1099(s), 800(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.11 (s, 2H, arom.); 3.83 (s, 3H, Ar-OMe); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.50 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.40 (s, 3H, Si-Me).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Si}$ (244.08)

Méthyl (2,6-diméthoxyphényl) silanediol (6b)

Selon la méthode A précédente mais avec 10 g (41 mmoles) de diméthoxysilane 2b dissous dans 100 ml de méthanol et 300 ml de solution tampon (pH 7). On obtient après 24 heures d'agitation et une recristallisation dans le toluène, 3.3 g (rendement 37%) de silanediol 6b sous forme de solide blanc.

CCM (CH_2Cl_2 /hexane/acétone 7:2:1) : $R_f = 0.17$. $F = 86^\circ\text{C}$

IR: 3305 (large), 2941(m), 2840(m), 1584(s), 1428(s), 1245(s), 1175(m), 1115(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.34 (t; 1H, arom.); 6.56 (d, 2H, arom.); 3.83 (s, 6H, Ar-OMe); 3.68 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.42 (s, 3H, Si-Me).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Si}$ (214.07)

Méthyl (2-méthoxyphényl) silanediol (6c)

Toujours selon la méthode A précédente mais avec 10 g (47 mmoles) de diméthoxysilane 2c dissous dans 100 ml de méthanol et 300 ml de solution tampon (pH 7). On obtient après 24 heures d'agitation et une recristallisation dans le CCl_4 , 1.8 g (rendement 37%) de silanediol 6c sous forme de solide blanc.

CCM (CH_2Cl_2 /hexane/acétone 7:2:1) : $R_f = 0.13$. F = 104-7°C

IR: 3235 (large), 2934(m), 2831(m), 1591(m), 1429(m), 1234(s), 1177(m), 1091(s), 808(s).

^1H -RMN (CDCl_3) : 7.51 (d, 1H, arom.); 7.41 (t, 1H, arom.); 7.00 (t, 1H, arom.); 6.87 (d, 1H, arom.); 3.86 (s, 3H, Ar-OMe); 2.98 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.44 (s, 3H, Si-Me).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ (184.06)

Bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) silanediol (7a)

A 10 g (24 mmoles) de diméthoxysilane 3a dissous dans 100 ml de méthanol, on ajoute sous très forte agitation et à température ambiante, 100 ml d'une solution tampon à pH 12 (0.373 g de KCl + 0.048 g de NaOH dans 100 ml d'eau)²³. La solution est laissée sous agitation pendant 3 jours, puis neutralisée avec NH_4Cl et extraite avec 3x 100 ml de CH_2Cl_2 . Après séchage sur CaCl_2 et évaporation à sec, le produit est purifié par précipitation dans un minimum d'éther. On obtient 6.7 g (rendement 70%) de silanediol 7a sous forme de solide blanc.

CCM (CH_2Cl_2 /hexane/acétone 7:2:1) : $R_f = 0.24$. F = 164°C

IR: 3545 (large), 2939(m), 2841(m), 1577(s), 1406(s), 1226(s), 1206(s), 1122(s), 803(m).

^1H -RMN (CDCl_3) : 6.07 (s, 4H, arom.); 4.64 (s, 2H, Si-OH échangeable); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.72 (s, 12H, Ar-OMe).

Spectre de masse: 396 $[\text{M}]^+$ (31), 381(7), 228 (100%), 197(18), 168(52), 139(30), 93(29).

Analyse élémentaire: Calculée: C 54.53 H 6.10. Trouvée: C 54.21 H 6.18

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{Si}$ (396.12)

Bis-(2,6-diméthoxyphényl) silanediol (7b)

A 10 g (27.5 mmoles) de diméthoxysilane 3b dissous dans 400 ml de méthanol, on ajoute sous très forte agitation et à température ambiante, 50 ml de HCl 1N. La solution est laissée sous agitation pendant 10 minutes puis neutralisée au NaHCO_3 . Le mélange est extrait avec 4 x 80 ml de CH_2Cl_2 . Après séchage sur CaCl_2 et évaporation à sec, le produit est purifié par précipitation dans un minimum d'éther. On obtient 6.1 g (rendement 66%) de silanediol 7b sous forme de solide blanc.

CCM (CH_2Cl_2 /hexane/acétone 7:2:1) : $R_f = 0.37$. F = 148°C

IR: 3527 (large), 2940(m), 2838(m), 1587(s), 1429(s), 1243(s), 1174(m), 1108(s), 778(m).

^1H -RMN (CDCl_3) : 7.27 (t, 2H, arom.); 6.50 (d, 4H, arom.); 4.78 (s, 2H, Si-OH échangeable); 3.73 (s, 12H, Ar-OMe).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Si}$ (336.10)

Bis-(2-méthoxyphényl) silanediol (7c)

Réalisé comme **7b** mais avec 10 g (33 mmol) de diméthoxysilane **3c**. On obtient après une précipitation dans le minimum d'éther, 3,7 g (rendement 41%) de silanediol **7c** sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.22. F = 133°C

IR: 3549 (large), 2938(m), 2835(m), 1589(m), 1433(m), 1246(s), 1180(s), 1091(m), 801(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.53 (d, 2H, arom.); 7.39 (t, 2H, arom.); 6.97 (t, 2H, arom.); 6.89 (d, 2H, arom.); 3.84 (s, 6H, Ar-OMe); 3.58 (s, 2H, Si-OH échangeable).

C₁₄H₁₆O₄Si (276.08)

Bis-(2,3-diméthoxyphényl) silanediol (7d)

Synthétisé comme **7b** mais avec 10 g (27.5 mmol) de diméthoxysilane **3d**. On obtient après une précipitation dans un mélange éther/méthanol (1:1), 3,9 g (rendement 42%) de silanediol **7d** sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.25. F = 126°C

IR: 3447 (large), 2937(m), 2833(m), 1593(m), 1420(m), 1264(s), 1162(s), 1080(s), 818(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.18 (d, 2H, arom.); 7.08 (t, 2H, arom.); 6.99 (d, 2H, arom.); 3.85 (s, 6H, Ar-OMe); 3.73 (s, 6H, Ar-OMe); 3.63 (s, 2H, Si-OH échangeable).

C₁₆H₂₀O₆Si (336.10)

Bis-(2,3,4-triméthoxyphényl) silanediol (7e)

Même mode opératoire que **7b** mais avec 10 g (24 mmol) de diméthoxysilane **3e**. On obtient après une précipitation dans l'éther, 6,2 g (rendement 65%) de silanediol **7e** sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.23. F = 95°C

IR: 3585 (large), 2938(m), 2833(m), 1587(m), 1443(s), 1228(s), 1150(s), 1098(s), 818(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.25 (d, 2H, arom.); 6.70 (d, 2H, arom.); 3.87 (s, 6H, Ar-OMe); 3.84 (s, 6H, Ar-OMe); 3.76 (s, 6H, Ar-OMe); 3.57 (s, 2H, Si-OH échangeable).

C₁₈H₂₄O₈Si (396.12)

Bis-(2,3,6-triméthoxyphényl) silanediol (7f)

Fait toujours selon le mode opératoire de **7b** mais avec 10 g (24 mmol) de diméthoxysilane **3f**. On obtient après une précipitation dans l'éther, 7,1 g (rendement 75%) de silanediol **7f** sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.36. F = 121°C

IR: 3544 (large), 2949(s), 2831(s), 1592(m), 1472(s), 1256(s), 1152(s), 1098(s), 805(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.86 (d, 2H, arom.); 6.56 (d, 2H, arom.); 4.95 (s, 2H, Si-OH échangeable); 3.76 (s, 12H, Ar-OMe); 3.67 (s, 6H, Ar-OMe).

C₁₈H₂₄O₈Si (396.12)

Bis-(4-méthoxyphényl) silanediol (7g)

Obtenu selon le mode opératoire de 7a mais avec 5 g (16.5 mmoles) de diméthoxysilane 3g. On obtient après une précipitation dans la ligroïne, 0.3 g (rendement 7%) de silanediol 7f sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.30. F = 122°C

IR: 3224 (large), 2932(m), 2836(s), 1596(m), 1461(s), 1252(s), 1130(s), 1028(s), 814(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.60 (d, 4H, arom.); 6.91 (d, 4H, arom.); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 2.91 (s, 2H, Si-OH échangeable).

C₁₄H₁₆O₄Si (276.08)

1,3-diméthyl 1,3-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) disiloxane 1,3-diol (8a méso et rac.)

Méthode A. A 20 g (73.5 mmoles) de diméthoxysilane 2a dissous dans 200 ml de méthanol, on ajoute sous très forte agitation mécanique et à température ambiante, 200 ml d'une solution tampon à pH 12 (0.746 g de KCl + 0.096 g de NaOH dans 20 ml d'eau)²³. Un précipité se forme, on laisse sous agitation pendant 5 heures. Le solide est récupéré par filtration sur milipore. On obtient 7.9 g (rendement 76%) de disiloxanediol 8a (*méso*/*racémique* 75:25).

Méthode B. A 2 g (7.4 mmoles) de diméthoxysilane 2a dissous dans 15 ml d'acétonitrile, on ajoute sous agitation et à température ambiante, 10 ml d'une solution de NH₃ 0.3M. Un précipité se forme et on maintient sous agitation pendant 4 jours. Le solide est récupéré par filtration sur milipore. On obtient 0.17 g (rendement 10%) de disiloxanediol 8a *méso*.

Méthode C. A 2 g (7.4 mmoles) de diméthoxysilane 2a dissous dans 15 ml de méthanol, on ajoute sous agitation et à température ambiante, 25 ml d'une solution tampon à pH 7 additionnée de 0.43g de KF (7.4 mmoles). Un précipité se forme et l'agitation est maintenue pendant 3 jours. Le solide est récupéré par filtration sur milipore. On obtient 0.5 g (rendement 29%) de disiloxanediol 8a (*méso*/*racémique* 40:60).

Par recristallisations successives dans un mélange éther/éthanol, on récupère 50 mg de disiloxanediol 8a *racémique*.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f (*méso*)=0.35 R_f (*rac.*)=0.36

F(*méso*) = 187°C F(*rac.*) = 118°C

IR(*méso*): 3585 (large), 2938(m), 2841(m), 1596(s), 1409(s), 1224(s), 1159(s), 1097(s), 813(s).

IR(*rac.*): 3852 (large), 2941(m), 2840(m), 1599(s), 1406(s), 1223(s), 1159(s), 1099(s), 812(m).

¹H-RMN (*méso*) (CDCl₃) : 6.01 (s, 4H, arom.); 4.19 (s, 2H, Si-OH échangeable); 3.80 (s, 6H, Ar-OMe); 3.68 (s, 12H, Ar-OMe); 0.31 (s, 6H, Si-Me).

¹H-RMN (*rac.*) (CDCl₃) : 5.98 (s, 4H, arom.); 4.24 (s, 2H, Si-OH échangeable); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.69 (s, 12H, Ar-OMe); 0.34 (s, 6H, Si-Me).

Spectre de masse: 470 [M]⁺(6), 455(16), 302, (19), 287(100%), 257(47), 227(27), 168(80), 139(72).

C₂₀H₃₀O₉Si₂ (470.14)

1,1,3,3-tétrakis-(2-méthoxyphényl) disiloxane 1,3-diol (9c)

A 10 g (33 mmoles) de diméthoxysilane 3c dissous dans 100 ml de méthanol, on ajoute sous très forte agitation et à température ambiante, 100 ml d'une solution tampon à pH 12 (0.373 g de KCl + 0.048 g de NaOH dans 100 ml d'eau)²³. La solution est laissée sous agitation pendant 2 jours, puis neutralisée avec NH₄Cl et extraite avec 3x 100 ml de CH₂Cl₂. Après séchage sur CaCl₂ et évaporation à sec, le produit est purifié par précipitation dans un minimum d'éther. On obtient 6.7 g (rendement 76%) de disiloxanediol 9c sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.36. F = 155°C

IR: 3457 (large), 2937(m), 2835(m), 1591(m), 1431(m), 1245(s), 1183(s), 1094(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.55 (d, 4H, arom.); 7.32 (t, 4H, arom.); 6.88 (t, 4H, arom.); 6.73 (d, 4H, arom.); 3.64 (s, 2H, Si-OH échangeable); 3.56 (s, 12H, Ar-OMe).

C₂₈H₃₀O₇Si₂ (534.15)

1,1,3,5,5-pentaméthyl 3-(2,4,6-triméthoxyphényl) 1,5-dihydrotrisiloxane (10a)

A 4.9 g (20 mmoles) de silanediol 6a dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 8 g (80 mmoles) de triéthylamine, on ajoute à 0°C sous agitation, 5.7 g (60 mmoles) de diméthylchlorosilane. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec une solution aqueuse de NH₄Cl 10%. Après séchage sur CaCl₂, le CH₂Cl₂ est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans 50 ml d'éther et le précipité de chlorhydrate de triéthylamine éliminé par filtration. L'éther est évaporé à sec. On obtient 6.5 g (rendement 90%) de dihydrotrisiloxane 10a sous forme huileuse.

CCM (Toluène) : R_f = 0.49

IR: 2959(m), 2837(m), 2125(s) Si-H, 1599(s), 1404(s), 1222(s), 1157(s), 1100(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.06 (s, 2H, arom.); 4.69 (m, J = 2.6, 2H, Si-H); 3.81 (s, 3H, Ar-OMe); 3.74 (s, 6H, Ar-OMe); 0.29 (s, 3H, Si-Me); 0.15 (m, 12H, Si-Me)

Spectre de masse: 360 [M]⁺ (17), 345(100%), 313(19), 283(30), 253(19), 223(89), 207(55), 193(51).

C₁₄H₂₈O₅Si₃ (360.12)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) 1,5-dihydrotrisiloxane (11a)

A 4.0 g (10 mmoles) de silanediol 7a dissous dans 20 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 4 g (40 mmoles) de triéthylamine, on ajoute à 0°C sous agitation, 2.9 g (30 mmoles) de diméthylchlorosilane. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec une solution aqueuse de NH₄Cl 10%. Après séchage sur CaCl₂, le CH₂Cl₂ est évaporé à sec. Le résidu est dissous dans 50 ml d'éther et le précipité de chlorhydrate de triéthylamine éliminé par filtration. L'éther est évaporé à sec. Par recristallisation dans le méthanol, on obtient 4.3 g (rendement 84%) de dihydrotrisiloxane 11a sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : R_f = 0.11. F = 71°C

IR: 2963(m), 2836(m), 2150(s) Si-H, 1598(s), 1407(s), 1225(s), 1158(s), 1101(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.02 (s, 4H, arom.); 4.70 (hept, J = 2.5, 2H, Si-H); 3.76 (s, 6H, Ar-OMe); 3.60 (s, 12H, Ar-OMe); 0.12 (d, J = 2.5, 12H, Si-Me).

C₂₂H₃₆O₈Si₃ (512.17)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,6-diméthoxyphényl) 1,5-dihydrotrisiloxane (11b)

Fait selon le mode opératoire utilisé pour 11a mais avec 3.4 g (10 mmoles) de silanediol 7b. On obtient après recristallisation dans le méthanol, 2.5 g (rendement 55%) de dihydrotrisiloxane 11b sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.38$. $F = 62^\circ\text{C}$

IR: 2960(m), 2834(m), 2142(s) Si-H, 1586(s), 1426(s), 1243(s), 1171(s), 1106(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.22 (t, 2H, arom.); 6.44 (d, 4H, arom.);

4.72 (hept, $J = 2.7$, 2H, Si-H); 3.60 (s, 12H, Ar-OMe); 0.13 (d, $J = 2.7$, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}_3$ (452.15)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2-méthoxyphényl) 1,5-dihydrotrisiloxane (11c)

Réalisé selon le mode opératoire de 11a mais avec 2.7 g (10 mmoles) de silanediol 7c. On obtient après recristallisation dans le méthanol, 3.3 g (rendement 84%) de dihydrotrisiloxane 11c sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.61$. $F = 20^\circ\text{C}$

IR: 2958(m), 2834(m), 2127(s) Si-H, 1590(s), 1429(s), 1241(s), 1179(s), 1091(s), 835(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.46 (d, 2H, arom.); 7.43 (t, 2H, arom.); 6.95 (t, 2H, arom.);

6.84 (d, 2H, arom.); 4.79 (m, $J = 2.6$, 2H, Si-H); 3.76 (s, 6H, Ar-OMe);

0.20 (d, $J = 2.6$, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Si}_3$ (392.13)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,3-diméthoxyphényl) 1,5-dihydrotrisiloxane (11d)

Obtenu selon le mode opératoire de 11a mais avec 3.4 g (10 mmoles) de silanediol 7d. On obtient après recristallisation dans le méthanol, 3.8 g (rendement 85%) de dihydrotrisiloxane 11d sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.30$. $F = 52^\circ\text{C}$

IR: 2960(m), 2837(m), 2148(s) Si-H, 1590(s), 1419(s), 1251(s), 1159(s), 1053(s), 837(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.19 (d, 2H, arom.); 7.07 (t, 2H, arom.); 6.94 (d, 2H, arom.);

4.81 (m, $J = 2.7$, 2H, Si-H); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.44 (s, 6H, Ar-OMe);

0.21 (d, $J = 2.7$, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}_3$ (452.15)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,3,4-triméthoxyphényl) 1,5-dihydrotrisiloxane (11e)

Synthétisé selon le mode opératoire de 11a mais avec 4.0 g (10 mmoles) de silanediol 7e. On obtient après recristallisation dans le méthanol, 4.5 g (rendement 89%) de dihydrotrisiloxane 11e sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.09$. $F = 34^\circ\text{C}$

IR: 2960(m), 2838(m), 2126(s) Si-H, 1587(s), 1401(s), 1253(s), 1149(s), 1097(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.25 (d, 2H, arom.); 6.70 (d, 2H, arom.);

4.81 (m, $J = 2.5$, 2H, Si-H); 3.87 (s, 6H, Ar-OMe); 3.80 (s, 6H, Ar-OMe);

3.52 (s, 6H, Ar-OMe); 0.21 (d, $J = 2.4$, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Si}_3$ (512.17)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,3,6-triméthoxyphényl) 1,5-dihydrotrisiloxane (11f)

Réalisé selon le mode opératoire de 11a mais avec 4.0 g (10 mmoles) de silanediol 7f. On obtient 4.5 g (rendement 81%) de dihydrotrisiloxane 11f sous forme d'huile.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.11$.

IR: 2994(m), 2832(m), 2126(m) Si-H, 1580(s), 1401(s), 1252(s), 1157(s), 1093(s), 836(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.83 (*d*, 2H, arom.); 6.48 (*d*, 2H, arom.); 4.76 (*m*, $J = 2.7$, 2H, Si-H);

3.77 (*s*, 6H, Ar-OMe); 3.59 (*s*, 6H, Ar-OMe); 3.58 (*s*, 6H, Ar-OMe);

0.16 (*d*, $J = 2.8$, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Si}_3$ (512.17)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) 1,5-dichloro-1,5-dihydrotrisiloxane (13a)

A 6.5 g (50 mmoles) de diméthylchlorosilane, on ajoute à 0°C et sous agitation, 4.0 g (10 mmoles) de silanediol 7a dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 anhydre et 4 g (40 mmoles) de triéthylamine. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est évaporé à sec à 80°C et le résidu solubilisé dans le CDCl_3 .

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 5.95 (*s*, 4H, arom.); 3.72 (*s*, 6H, Ar-OMe); 3.53 (*s*, 12H, Ar-OMe); 0.33 (*s*, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Si}_3$ (580.09)

1,1,3,5,5-pentaméthyl 3-(2,4,6-triméthoxyphényl) trisiloxane 1,5-diol (14a)

A 3.6 g (10 mmoles) de dihydrotrisiloxane 10a dissous dans un mélange de 120 ml de dioxane et 10 ml de solution tampon à pH 7, on ajoute sous forte agitation à température ambiante, 0.1 g de palladium sur charbon (10%). Après 15 minutes, le catalyseur est éliminé par filtration sur milipore. La solution est extraite avec 2x60 ml de CH_2Cl_2 . Après séchage sur CaCl_2 , le CH_2Cl_2 est évaporé à sec. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient 3.1 g (rendement 78%) de trisiloxanediol 14a sous forme de solide blanc.

CCM (CH_2Cl_2 /hexane/acétone 7:2:1) : $R_f = 0.3$. $F = 45^\circ\text{C}$

IR: 3280 (large), 2958(m), 2836(m), 1602(s), 1406(s), 1224(s), 1160(s), 1129(s), 801(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.08 (*s*, 2H, arom.); 3.82 (*s*, 3H, Ar-OMe); 3.76 (*s*, 6H, Ar-OMe);

2.21 (*s*, 2H, Si-OH échangeable); 0.35 (*s*, 3H, Si-Me); 0.14 (*s*, 6H, Si-Me);

0.08 (*s*, 6H, Si-Me).

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{Si}_3$ (392.11)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) trisiloxane 1,5-diol (15a)

Même mode opératoire que 14a mais avec 5.1 g (10 mmoles) de dihydrotrisiloxane 11a. On obtient après précipitation dans l'éther, 4.6 g (rendement 84%) de trisiloxanediol 15a sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.30. F = 115°C

IR: 3890 (large), 2933(m), 2837(m), 1598(s), 1407(s), 1225(s), 1205(s), 1126(s), 813(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.05 (s, 4H, arom.); 3.80 (s, 6H, Ar-OMe); 3.61 (s, 12H, Ar-OMe); 2.82 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.09 (s, 12H, Si-Me).

C₂₂H₃₆O₁₀Si₃ (544.16)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,6-diméthoxyphényl) trisiloxane 1,5-diol (15b)

Mode opératoire identique à 14a mais avec 4.5 g (10 mmoles) de dihydrotrisiloxane 11b. On obtient après précipitation dans l'éther, 3.6 g (rendement 75%) de trisiloxanediol 15b sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.36. F = 86°C

IR: 3306 (large), 2934(m), 2835(m), 1586(s), 1425(s), 1241(s), 1168(m), 1108(s), 755(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.24 (t, 2H, arom.); 6.48 (d, 4H, arom.); 3.61 (s, 12H, Ar-OMe); 2.87 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.09 (s, 12H, Si-Me).

C₂₀H₃₂O₈Si₃ (484.14)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2-méthoxyphényl) trisiloxane 1,5-diol (15c)

Même mode opératoire que 14a mais avec 3.9 g (10 mmoles) de dihydrotrisiloxane 11c. On obtient après précipitation dans la ligroïne, 2.8 g (rendement 66%) de trisiloxanediol 15c sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.52. F = 132°C

IR: 3878 (large), 2962(m), 2832(m), 1589(m), 1430(m), 1246(s), 1179(s), 1099(s), 803(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.45 (d, 2H, arom.); 7.41 (t, 2H, arom.); 6.96 (t, 2H, arom.); 6.85 (d, 2H, arom.); 3.72 (s, 6H, Ar-OMe); 2.91 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.13 (s, 12H, Si-Me).

C₁₈H₂₈O₆Si₃ (424.12)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,3-diméthoxyphényl) trisiloxane 1,5-diol (15d)

Même mode opératoire que 14a mais avec 4.5 g (10 mmoles) de dihydrotrisiloxane 11d. On obtient après précipitation dans l'éther, 1.7 g (rendement 35%) de trisiloxanediol 15d sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.45. F = 72°C

IR: 3269 (large), 2938(m), 2823(m), 1574(m), 1418(m), 1262(s), 1163(s), 1074(s), 848(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.24 (d, 2H, arom.); 7.10 (t, 2H, arom.); 6.96 (d, 2H, arom.); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.44 (s, 6H, Ar-OMe); 3.32 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.13 (s, 12H, Si-Me).

C₂₀H₃₂O₈Si₃ (484.14)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,3,4-triméthoxyphényl) trisiloxane 1,5-diol (15e)

Même mode opératoire que 14a mais avec 5.1 g (10 mmoles) de dihydrotrisiloxane 11e. On obtient 4.2 g (rendement 77%) de trisiloxanediol 15e sous forme d'huile.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.47.

IR: 3392 (large), 2940(m), 2838(m), 1587(m), 1401(s), 1229(s), 1149(s), 1094(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.31 (d, 2H, arom.); 6.73 (d, 2H, arom.); 3.87 (s, 6H, Ar-OMe); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.51 (s, 6H, Ar-OMe); 3.40 (s, 2H, Si-OH); 0.12 (s, 12H, Si-Me).
C₂₂H₃₆O₁₀Si₃ (544.16)

1,1,5,5-tétraméthyl 3,3-bis-(2,3,6-triméthoxyphényl) trisiloxane 1,5-diol (15f)

Même mode opératoire que 14a mais avec 5.1 g (10 mmoles) de dihydrotrisiloxane 11f. On obtient après précipitation dans l'éther, 3.9 g (rendement 72%) de trisiloxanediol 15f sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.33. F = 72°C

IR: 3364 (large), 2941(s), 2835(s), 1581(m), 1467(s), 1256(s), 1153(s), 1050(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.84 (d, 2H, arom.); 6.52 (d, 2H, arom.); 3.77 (s, 6H, Ar-OMe); 3.63 (s, 6H, Ar-OMe); 3.59 (s, 6H, Ar-OMe); 3.55 (s, 2H, Si-OH); 0.20 (s, 12H, Si-Me).
C₂₂H₃₆O₁₀Si₃ (544.16)

*1,1,3,5,7,7-hexaméthyl 3,5-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl)
1,7-dihydrotétrasiloxane (16a méso et rac.)*

Même mode opératoire que 11a mais avec 4.7 g (10 mmoles) de disiloxanediol 8a (*mésorac.* 75:25). On obtient 0.8 g (rendement 14%) de dihydrotétrasiloxane 16a (*mésorac.* 75:25) sous forme d'huile. Une grande quantité de dihydrotrisiloxane 10a est aussi obtenue comme produit secondaire.

CCM (Toluène) : R_f = 0.26.

Spectre de masse: 586 [M]⁺-(3), 571(23), 449(57), 419(22), 403(100%), 341(41), 267(90), 253(57), 121(74).

C₂₄H₄₂O₉Si₄ (586.19)

1,1,7,7-tétraméthyl 3,3,5,5-tétrakis-(2-méthoxyphényl) 1,7-dihydrotétrasiloxane (17c)

Même mode opératoire que 11a mais avec 5.3 g (10 mmoles) de disiloxanediol 9c. On obtient après précipitation dans l'éther, 4.6 g (rendement 71%) de dihydrotétrasiloxane 17c sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : R_f = 0.59. F = 97°C

IR: 2960(m), 2833(m), 2165(s) Si-H, 1586(s), 1430(s), 1248(s), 1135(s), 1089(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.55 (d, 4H, arom.); 7.26 (t, 4H, arom.); 6.85 (t, 4H, arom.); 6.60 (d, 4H, arom.); 4.69 (m, J = 2.8, 2H, Si-H); 3.42 (s, 12H, Ar-OMe); 0.06 (d, J = 2.8, 12H, Si-Me).

C₃₂H₄₂O₇Si₄ (650.20)

1,1,7,7-tétraméthyl 3,3,5,5-tétrakis-(2-méthoxyphényl) tétrasiloxane 1,7-diol (19c)

Même mode opératoire que 14a mais avec 3.2 g (5 mmoles) de dihydrotétrasiloxane 17c. On obtient après recristallisation dans la ligroïne, 2.5 g (rendement 74%) de tétrasiloxanediol 19c sous forme de solide blanc.

CCM (CH₂Cl₂/hexane/acétone 7:2:1) : R_f = 0.50. F = 104°C

IR: 3587 (large), 2959(m), 2832(m), 1591(m), 1430(m), 1243(s), 1162(s), 1090(s), 800(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.54 (d, 4H, arom.); 7.30 (t, 4H, arom.); 6.88 (t, 4H, arom.); 6.67 (d, 4H, arom.); 3.41 (s, 12H, Ar-OMe); 2.96 (s, 2H, Si-OH échangeable); 0.02 (s, 12H, Si-Me).

C₃₂H₄₂O₉Si₄ (682.19)

2,2,4,4,6,-pentaméthyl 6-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane (20a)

A 2.44 g (10 mmoles) de silanediol 6a dissous dans 80 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 3.00 g (30 mmoles) de triéthylamine, on ajoute goutte à goutte à 0°C, 2.24 g (11 mmoles) de 1,3-dichloro 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane dilué dans 80 ml de CH₂Cl₂ anhydre. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec plusieurs portions de NH₄Cl (10%) jusqu'à pH neutre. Après séchage sur CaCl₂, le CH₂Cl₂ est éliminé. Après recristallisation dans l'éthanol, on récupère 1.35 g (rendement 36%) de cyclotrisiloxane 20a sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : R_f = 0.27. F = 121°C

IR: 2960(m), 2845(m), 1602(s), 1408(s), 1228(s), 1161(s), 1126(s), 797(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.06 (s, 2H, arom.); 3.82 (s, 3H, Ar-OMe); 3.76 (s, 6H, Ar-OMe); 0.44 (s, 3H, Si-Me); 0.20 (s, 6H, Si-Me); 0.16 (s, 6H, Si-Me).

Spectre de masse: 374 [M]⁺(7), 359(21), 297(36), 267(54), 193(100%), 179(28).

C₁₄H₂₆O₆Si₃ (374.10)

2,2,4,4,6,-pentaméthyl 6-(2,6-diméthoxyphényl) cyclotrisiloxane (20b)

Même mode opératoire que 20a mais avec le silanediol 6b. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient le cyclotrisiloxane 20b (rendement 40%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : R_f = 0.41. F = 80°C

IR: 2964(m), 2840(m), 1588(s), 1429(s), 1244(s), 1173(m), 11108(s), 800(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.31 (t, 1H, arom.); 6.50 (d, 2H, arom.); 3.77 (s, 6H, Ar-OMe); 0.47 (s, 3H, Si-Me); 0.20 (s, 6H, Si-Me); 0.17 (s, 6H, Si-Me)

Spectre de masse: 344 [M]⁺(30), 329(97), 299(42), 267(100%), 253(45), 193(56).

C₁₃H₂₄O₅Si₃ (344.09)

2,2,4,4-tétraméthyl 6,6-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane (21a)

Même mode opératoire que 20a mais avec le silanediol 7a. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient le cyclotrisiloxane 21a (rendement 27%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.06$. $F = 137^\circ\text{C}$

IR: 2934(m), 2839(m), 1596(s), 1403(s), 1220(s), 1205(s), 1120(s), 806(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.07 (s, 4H, arom.); 3.82 (s, 6H, Ar-OMe); 3.63 (s, 12H, Ar-OMe); 0.20 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 526 $[\text{M}]^+$ -(25), 511(25), 358(100%), 313(57), 283(14), 240(20).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{Si}_3$ (526.15)

2,2,4,4-tétraméthyl 6,6-bis-(2,6-diméthoxyphényl) cyclotrisiloxane (21b)

Même mode opératoire que 20a mais avec le silanediol 7b. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotrisiloxane 21b (rendement 32%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.20$. $F = 129^\circ\text{C}$

IR: 2935(m), 2835(m), 1585(s), 1426(s), 1240(s), 1170(m), 1104(s), 791(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.25 (t, 2H, arom.); 6.47 (d, 4H, arom.); 3.60 (s, 12H, Ar-OMe); 0.18 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 466 $[\text{M}]^+$ -(50), 451(64), 328(90), 283(100%), 267(28), 253(45).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}_3$ (466.13)

2,2,4,4-tétraméthyl 6,6-bis-(2-méthoxyphényl) cyclotrisiloxane (21c)

Même mode opératoire que 20a mais avec le silanediol 7c. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotrisiloxane 21c (rendement 42%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.49$. $F = 131^\circ\text{C}$

IR: 2964(m), 2836(m), 1592(m), 1433(m), 1257(s), 1139(s), 1005(s), 759(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.41 (m 4H, arom.); 6.93 (t, 2H, arom.); 6.87 (d, 2H, arom.); 3.72 (s, 6H, Ar-OMe); 0.21 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 406 $[\text{M}]^+$ -(16), 391(18), 329(23), 298(58), 283(66), 253(33), 91(100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_3$ (406.11)

2,2,4,4-tétraméthyl 6,6-bis-(2,3-diméthoxyphényl) cyclotrisiloxane (21d)

Même mode opératoire que 20a mais avec le silanediol 7d. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotrisiloxane 21d (rendement 12%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.31$. $F = 109^\circ\text{C}$

IR: 2939(m), 2832(m), 1572(m), 1420(m), 1261(s), 1170(s), 1079(s), 809(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.23 (d, 2H, arom.); 7.08 (t, 2H, arom.); 6.96 (d, 2H, arom.); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.56 (s, 6H, Ar-OMe); 0.23 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 466 $[\text{M}]^+$ -(100%), 451(15), 436(17), 328(33), 314(18), 193(22).

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{Si}_3$ (466.13)

2,2,4,4-tétraméthyl 6,6-bis-(2,3,4-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane (21e)

Même mode opératoire que 20a mais avec le silanediol 7e. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotrisiloxane 21e (rendement 17%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.12$. F = 20°C

IR: 2940(m), 2836(m), 1585(m), 1401(s), 1219(s), 1149(s), 800(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.30 (d, 2H, arom.); 6.72 (d, 2H, arom.); 3.87 (s, 6H, Ar-OMe); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.58 (s, 6H, Ar-OMe); 0.22 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 526 $[\text{M}]^+$ (100%), 511(8), 480(5), 358(85), 343(49), 193(34).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{Si}_3$ (526.15)

2,2,4,4-tétraméthyl 6,6-bis-(2,3,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane (21f)

Même mode opératoire que 20a mais avec le silanediol 7f. Après précipitation dans l'éther, on obtient le cyclotrisiloxane 21f (rendement 26%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.03$. F = 106°C

IR: 2960(s), 2834(s), 1581(m), 1467(s), 1261(s), 1152(s), 1090(s), 801(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.84 (d, 2H, arom.); 6.52 (d, 2H, arom.); 3.77 (s, 6H, Ar-OMe); 3.63 (s, 6H, Ar-OMe); 3.59 (s, 6H, Ar-OMe); 0.20 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 526 $[\text{M}]^+$ (100%), 511(12), 496(34), 358(51), 343(66), 248(68), 193(64).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{Si}_3$ (526.15)

2,2-diméthyl 4,4,6,6-tétrakis-(2-méthoxyphényl) cyclotrisiloxane (22c)

Même mode opératoire que 20a mais avec le disiloxanediol 9c et du diméthylchlorosilane. Après précipitation dans l'éther, on obtient le cyclotrisiloxane 22c (rendement 68%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.30$. F = 138°C

IR: 2935(m), 2834(m), 1590(m), 1430(m), 1245(s), 1178(s), 1086(s), 801(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.44 (d, 4H, arom.); 7.35 (t, 4H, arom.); 6.87 (t, 4H, arom.); 6.79 (d, 4H, arom.); 3.44 (s, 12H, Ar-OMe); 0.25 (s, 6H, Si-Me).

Spectre de masse: 590 $[\text{M}]^+$ (6), 575(6), 483(48), 359(34), 329(26), 165(37), 91(100%).

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_7\text{Si}_3$ (590.16)

**2,2,4,6-tétraméthyl 4,6-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane
(23a *cis* et *trans*)**

Même mode opératoire que 20a mais avec le disiloxanediol 8a et du diméthylchlorosilane. On obtient le cyclotrisiloxane 23a (rendement 62%) sous forme de solide blanc. La séparation des deux isomères se fait par solubilisation dans l'éther, le composé *cis* étant beaucoup plus soluble.

Le composé 23a *cis* est recristallisé dans un mélange éthanol/éther 3:1, Tandis que 23a *trans* l'est dans un mélange éthanol/éther 1:3.

CCM (CH₂Cl₂/Hexane 1:1) : R_f = 0.37.

F(*cis*) = 127°C. F(*trans*) = 162°C

IR : 2958(m), 2838(m), 1577(s), 1402(s), 1220(s), 1205(s), 1123(s), 798(m).

¹H-RMN (*cis*)(CDCl₃) : 5.98 (s, 4H, arom.); 3.78 (s, 6H, Ar-OMe);

3.48 (s, 12H, Ar-OMe); 0.44 (s, 6H, Si-Me); 0.24 (s, 3H, Si-Me); 0.14 (s, 3H, Si-Me).

¹H-RMN (*trans*)(CDCl₃) : 6.07 (s, 4H, arom.); 3.82 (s, 6H, Ar-OMe);

3.76 (s, 12H, Ar-OMe); 0.42 (s, 6H, Si-Me); 0.17 (s, 6H, Si-Me).

Spectre de masse (*cis*): 526 [M]⁺(19), 496(77), 285(33), 209(37), 193(52), 121(85), 91(100%).

C₂₂H₃₄O₉Si₃ (526.15)

**2,4,6-triméthyl 2,4,6-tris-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane
(24a *cis* et *trans*)**

Même mode opératoire que 20a mais avec le disiloxanediol 8a et le dichlorosilane 1a. On obtient le cyclotrisiloxane 24a (rendement 36%) sous forme de solide blanc.

Des deux isomères, seul le composé 24a *trans* a pu être isolé et recristallisé dans l'éthanol.

CCM (CH₂Cl₂/Hexane 1:1) : R_f = 0.13.

F(*trans*) = 150°C

IR (*trans*) : 2941(m), 2837(m), 1578(s), 1404(s), 1221(s), 1207(s), 1119(s), 794(m).

¹H-RMN (*cis*)(CDCl₃) : 5.90 (s, 6H, arom.); 3.76 (s, 9H, Ar-OMe);

3.31 (s, 18H, Ar-OMe); 0.48 (s, 9H, Si-Me).

¹H-RMN (*trans*)(CDCl₃) : 6.10 (s, 6H, arom.); 3.79 (s, 9H, Ar-OMe);

3.45 (s, 18H, Ar-OMe); 0.43 (s, 6H, Si-Me); 0.40 (s, 3H, Si-Me).

Spectre de masse (*trans*): 678 [M]⁺(2), 563(100%), 510(23), 495(28), 465(11), 121(55).

C₃₀H₄₂O₁₂Si₃ (678.20)

**2,4,6-triméthyl 2-phényl 4,6-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane
(25a 3 isomères)**

Même mode opératoire que 20a mais avec le disiloxanediol 8a et du méthyl phényl dichlorosilane. On obtient le cyclotrisiloxane 25a (rendement 57%) sous forme de solide blanc.

Des trois isomères, seul le composé 25a *trans 1* a pu être isolé et recristallisé dans l'éther.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.10$.

$F(\text{trans } 1) = 150^\circ\text{C}$

IR (*trans 1*): 2946(m), 2838(m), 1577(s), 1404(s), 1222(s), 1206(s), 1124(s), 790(m).

$^1\text{H-RMN}$ (*trans 1*)(CDCl_3) : 7.73 (*dd*, 2H, phényl); 7.40 (*m*, 3H, phényl); 6.00 (*s*, 4H, arom.); 3.80 (*s*, 6H, Ar-OMe); 3.50 (*s*, 12H, Ar-OMe); 0.43 (*s*, 6H, Si-Me); 0.38 (*s*, 3H, Si-Me).

Spectre de masse (*trans 1*): 588 [$\text{M}]^+$ ·(2), 573(100%), 558(12), 255(13), 195(24), 91(48).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{Si}_3$ (588.17)

**2,4,6-triméthyl 2,4-phényl 6-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotrisiloxane
(26a 3 isomères)**

Même mode opératoire que 20a mais avec le 1,3-diméthyl 1,3-diphényldisiloxane 1,3-diol et le dichlorosilane 8a.

On obtient le cyclotrisiloxane 26a (rendement 57%) sous forme de solide blanc. Des trois isomères, seul le composé 26a *trans 1* a pu être isolé et recristallisé dans l'éther.

CCM (Toluène) : $R_f = 0.44$.

$F(\text{trans } 1) = 147^\circ\text{C}$

IR (*trans 1*): 2936(m), 2838(m), 1578(s), 1408(s), 1225(s), 1204(s), 1127(s), 792(m).

$^1\text{H-RMN}$ (*trans 1*)(CDCl_3) : 7.52 (*m*, 4H, phényl); 7.35 (*m*, 2H, phényl); 7.26 (*m*, 4H, phényl); 6.12 (*s*, 2H, arom.); 3.84 (*s*, 3H, Ar-OMe); 3.82 (*s*, 6H, Ar-OMe); 0.47 (*s*, 6H, Si-Me); 0.46 (*s*, 3H, Si-Me).

Spectre de masse (*trans 1*): 498 [$\text{M}]^+$ ·(12), 483(96), 421(56), 315(30), 253(77), 165(72), 91(100%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}_3$ (498.14)

2,4,4,6,6,8,8-heptaméthyl 2-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (27a)

A 3.92 g (10 mmoles) de trisiloxanediol 14a dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 3.00 g (30 mmoles) de triéthylamine, on ajoute goutte à goutte à 0°C, 1.42 g (11 mmoles) de diméthyl dichlorosilane dilué dans 100 ml de CH₂Cl₂ anhydre. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec plusieurs portions de NH₄Cl (10%) jusqu'à pH neutre. Après séchage sur CaCl₂, le CH₂Cl₂ est éliminé. Après recristallisation dans la ligroïne on obtient 2.15 g (rendement 48%) de cyclotétrasiloxane 27a sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.70. F = 69°C

IR: 2965(m), 2838(m), 1600(s), 1403(s), 1221(s), 1207(s), 1123(s), 806(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.06 (s, 2H, arom.); 3.81 (s, 3H, Ar-OMe); 3.74 (s, 6H, Ar-OMe); 0.33 (s, 3H, Si-Me); 0.12 (s, 3H, Si-Me); 0.11 (s, 6H, Si-Me); 0.08 (s, 3H, Si-Me); 0.02 (s, 6H, Si-Me).

Spectre de masse: 448 [M]⁺·(11), 433(100%), 281(30), 251(61), 223(63), 193(55).

C₁₆H₃₂O₇Si₄ (448.12)

2,2,4,4,6,6-hexaméthyl 8,8-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (28a)

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 15a. Après recristallisation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 28a (rendement 70%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.52. F = 104°C

IR: 2961(m), 2837(m), 1597(s), 1403(s), 1223(s), 1204(s), 1125(s), 812(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.02 (s, 4H, arom.); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.60 (s, 12H, Ar-OMe); 0.06 (s, 6H, Si-Me); 0.04 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 600 [M]⁺·(9), 585(39), 432(78), 417(45), 253(54), 168(48), 91(100%).

C₂₄H₄₀O₁₀Si₄ (600.17)

2,2,4,4,6,6-hexaméthyl 8,8-bis-(2,6-diméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (28b)

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 15b. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotétrasiloxane 28b (rendement 68%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.72. F = 100°C

IR: 2963(m), 2832(m), 1587(s), 1429(s), 1245(s), 1173(m), 1083(s), 802(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.22 (t, 2H, arom.); 6.44 (d, 4H, arom.); 3.60 (s, 12H, Ar-OMe); 0.06 (s, 6H, Si-Me); 0.05 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 540 [M]⁺·(4), 525(6), 402(65), 387(33), 253(45), 91(100%).

C₂₂H₃₆O₈Si₄ (540.15)

2,2,4,4,6,6-hexaméthyl 8,8-bis-(2-méthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (28c)

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 15c. Après recristallisation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 28c (rendement 69%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.77$. $F = 102^\circ\text{C}$

IR: 2965(m), 2836(m), 1589(m), 1431(m), 1263(s), 1060(s), 804(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.48 (d, 2H, arom.); 7.36 (t, 2H, arom.); 6.93 (t, 2H, arom.); 6.81 (d, 2H, arom.); 3.70 (s, 6H, Ar-OMe); 0.08 (s, 12H, Si-Me); 0.06 (s, 6H, Si-Me).

Spectre de masse: 480 $[\text{M}]^+$ (33), 465(100%), 373(281), 357(26), 253(39), 91(49).

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}_4$ (480.13)

2,2,4,4,6,6-hexaméthyl 8,8-bis-(2,3-diméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (28d)

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 15d. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotétrasiloxane 28d (rendement 58%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.63$. $F = 81^\circ\text{C}$

IR: 2939(m), 2842(m), 1574(m), 1418(m), 1261(s), 1163(s), 1046(s), 791(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.25 (d, 2H, arom.); 7.08 (t, 2H, arom.); 6.95 (d, 2H, arom.); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.46 (s, 6H, Ar-OMe); 0.09 (s, 12H, Si-Me); 0.09 (s, 6H, Si-Me)

Spectre de masse: 540 $[\text{M}]^+$ (100%), 525(33), 466(9), 403(53), 388(15), 251(8).

$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Si}_4$ (540.15)

2,2,4,4,6,6-hexaméthyl 8,8-bis-(2,3,4-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (28e)

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 15e. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotétrasiloxane 28e (rendement 58%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.39$. $F = 51^\circ\text{C}$

IR: 2939(m), 2838(m), 1586(m), 1402(s), 1230(s), 1149(s), 801(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.31 (d, 2H, arom.); 6.71 (d, 2H, arom.); 3.87 (s, 6H, Ar-OMe); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.54 (s, 6H, Ar-OMe); 0.09 (s, 12H, Si-Me); 0.07 (s, 6H, Si-Me)

Spectre de masse: 600 $[\text{M}]^+$ (100%), 585(27), 432(96), 417(16), 297(4), 151(3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Si}_4$ (600.17)

2,2,4,4,6,6-hexaméthyl 8,8-bis-(2,3,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (28f)

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 15f. Après recristallisation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 28f (rendement 66%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.44$. $F = 68^\circ\text{C}$

IR: 2965(s), 2830(s), 1592(m), 1468(s), 1259(s), 1164(s), 1086(s), 804(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.83 (d, 2H, arom.); 6.50 (d, 2H, arom.); 3.77 (s, 6H, Ar-OMe);

3.61 (s, 6H, Ar-OMe); 3.59 (s, 6H, Ar-OMe); 0.08 (s, 6H, Si-Me); 0.05 (s, 12H, Si-Me)

Spectre de masse: 600 $[\text{M}]^+$ (100%), 585(30), 570(37), 432(71), 285(74), 253(51).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Si}_4$ (600.17).

2,2,4,6,6,8-hexaméthyl 4,8-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (29a *cis* et *trans*)

A 6.5 g (50 mmoles) de diméthylchlorosilane, on ajoute à 0°C et sous agitation, 2.44 g (10 mmoles) de silanediol 6a dissous dans 30 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 4 g (40 mmoles) de triéthylamine. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est évaporé à sec à 80°C et le dichlorotrisiloxane brut solubilisé dans 100 ml CH₂Cl₂. On l'ajoute sous atmosphère inerte à 2.20 g (9 mmoles) de silanediol 6a dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 4 g (40 mmoles) de triéthylamine. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec plusieurs portions de NH₄Cl (10%) jusqu'à pH neutre. Après séchage sur CaCl₂, le CH₂Cl₂ est éliminé. On obtient 2.60 g (rendement 48%) de cyclotétrasiloxane 29a sous forme de solide blanc.

La séparation des deux isomères se fait par solubilisation dans l'éther, le composé *cis* étant beaucoup plus soluble. Le composé 29a *cis* est recristallisé dans l'éther tandis que 29a *trans* l'est dans l'acétone.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.59.

F(*cis*) = 131°C F(*trans*) = 187°C

IR : 2964(m), 2836(m), 1579(s), 1403(s), 1223(s), 1206(s), 1127(s), 806(m).

¹H-RMN (*cis*)(CDCl₃) : 6.04 (s, 4H, arom.); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe);

3.69 (s, 12H, Ar-OMe); 0.37 (s, 6H, Si-Me); 0.14 (s, 6H, Si-Me); -0.02 (s, 6H, Si-Me).

¹H-RMN (*trans*)(CDCl₃) : 6.07 (s, 4H, arom.); 3.82 (s, 6H, Ar-OMe);

3.76 (s, 12H, Ar-OMe); 0.33 (s, 6H, Si-Me); 0.03 (s, 12H, Si-Me).

Spéctre de masse (*cis*): 600 [M]⁺·(9), 585(68), 417(100%), 267(75), 253(86).

Spéctre de masse (*trans*): 600 [M]⁺·(13), 585(87), 432(72), 283(64), 253(100%).

C₂₄H₄₀O₁₀Si₄ (600.17)

2,2,4,6,6,8-hexaméthyl 4,8-bis-(2,6-diméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (29b *cis* et *trans*)

Selon le mode opératoire utilisé pour 29a mais avec le silanediol 6b. Après précipitation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 29b (rendement 25%) sous forme de solide blanc.

La séparation des deux isomères se fait par solubilisation dans l'éther, le composé *cis* étant beaucoup plus soluble. Le composé 29b *cis* est recristallisé dans l'éthanol et le composé 29b *trans* dans l'éther.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.75.

F(*cis*) = 169°C F(*trans*) = 188°C

IR : 2964(m), 2837(m), 1587(s), 1405(s), 1278(s), 1244(s), 1110(s), 801(s).

¹H-RMN (*cis*)(CDCl₃) : 7.26 (t, 2H, arom.); 6.47 (d, 4H, arom.);

3.75 (s, 12H, Ar-OMe); 0.40 (s, 6H, Si-Me); 0.16 (s, 6H, Si-Me); -0.01 (s, 6H, Si-Me).

¹H-RMN (*trans*)(CDCl₃) : 7.29 (t, 2H, arom.); 6.50 (d, 4H, arom.);

3.78 (s, 12H, Ar-OMe); 0.36 (s, 6H, Si-Me); 0.04 (s, 12H, Si-Me).

Spéctre de masse (*trans*): 540 [M]⁺·(3), 525(10), 448(16), 373(10), 253(22), 91(100%).

C₂₂H₃₆O₈Si₄ (540.15)

2,2,4,6,6,8-hexaméthyl 4-phényl 8-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (30a cis et trans)

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 14a et du méthyl phényl dichlorosilane. On obtient le cyclotétrasiloxane 30a (rendement 18%) sous forme de solide blanc.

Il n'a pas été possible d'isoler les isomères.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.74$.

IR: 2965(m), 2838(m), 1599(s), 1404(s), 1222(s), 1206(s), 1125(s), 804(m).

Spectre de masse: 510 $[M]^+$ (19), 495(100%), 373(23), 327(60), 267(66), 193(36).

$C_{21}H_{34}O_7Si_4$ (510.14)

2,2,6,6-tétraméthyl 4,4,8,8-tétrakis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (31a)

Même mode opératoire que 29a mais avec le silanediol 7a. Après précipitation dans le méthanol, on obtient le cyclotétrasiloxane 31a (rendement 57%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.18$. $F = 212^\circ C$

IR: 2935(m), 2834(m), 1595(s), 1401(s), 1220(s), 1204(s), 1126(s), 788(m).

1H -RMN ($CDCl_3$) : 5.99 (s, 8H, arom.); 3.79 (s, 12H, Ar-OMe);

3.53 (s, 24H, Ar-OMe); -0.04 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 904 $[M]^+$ (1), 889(11), 721(47), 568(24), 553(40), 181(100%), 168(86).

$C_{40}H_{56}O_{16}Si_4$ (904.26)

2,2,6,6-tétraméthyl 4,4,8,8-tétrakis-(2,6-diméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (31b)

Même mode opératoire que 29a mais avec le silanediol 7b. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient le cyclotétrasiloxane 31b (rendement 17%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.62$. $F = 218^\circ C$

IR: 2935(m), 2835(m), 1585(s), 1426(s), 1240(s), 1170(m), 1104(s), 791(m).

1H -RMN ($CDCl_3$) : 7.19 (t, 4H, arom.); 6.41 (d, 8H, arom.); 3.52 (s, 24H, Ar-OMe); -0.02 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 784 $[M]^+$ (1), 769(36), 646(33), 493(50), 253(50), 165(72), 91(100%).

$C_{36}H_{48}O_{12}Si_4$ (784.22)

2,2,6,6-tétraméthyl 4,4,8,8-tétrakis-(2-méthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (31c)

Même mode opératoire que 29a mais avec le silanediol 7c. Après précipitation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 31c (rendement 10%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.80$. $F = 210^\circ\text{C}$

IR: 2961(m), 2833(m), 1589(m), 1431(m), 1258(s), 1138(s), 1088(s), 805(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.47 (d, 4H, arom.); 7.34 (t, 4H, arom.); 6.89 (d, 4H, arom.); 6.78 (t, 4H, arom.); 3.60 (s, 12H, Ar-OMe); 0.05 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 664 $[\text{M}]^+$ (1), 649(8), 449(7), 239(11), 165(44), 91(100%).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{Si}_4$ (664.18)

2,2,6,6-tétraméthyl 4,4,8,8-tétrakis-(2,3-diméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (31d)

Même mode opératoire que 29a mais avec le silanediol 7d. Après précipitation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 31d (rendement 27%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.36$. $F = 171^\circ\text{C}$

IR: 2938(m), 2832(m), 1573(m), 1419(m), 1261(s), 1162(s), 1078(s), 803(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.24 (d, 4H, arom.); 7.02 (t, 4H, arom.); 6.91 (d, 4H, arom.); 3.78 (s, 12H, Ar-OMe); 3.43 (s, 12H, Ar-OMe); 0.09 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 784 $[\text{M}]^+$ (100%), 253(8), 165(8), 151(17), 121(35), 91(70).

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{12}\text{Si}_4$ (784.22)

2,2,6,6-tétraméthyl 4,4,8,8-tétrakis-(2,3,4-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (31e)

Même mode opératoire que 29a mais avec le silanediol 7e. Après précipitation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 31e (rendement 17%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.07$. $F = 182^\circ\text{C}$

IR: 2937(m), 2844(m), 1585(m), 1398(s), 1226(s), 1153(s), 804(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.26 (d, 4H, arom.); 6.64 (d, 4H, arom.); 3.86 (s, 12H, Ar-OMe); 3.77 (s, 12H, Ar-OMe); 3.50 (s, 12H, Ar-OMe); 0.10 (s, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_{16}\text{Si}_4$ (904.26)

2,2,6,6-tétraméthyl 4,4,8,8-tétrakis-(2,3,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (31f)

Même mode opératoire que 29a mais avec le silanediol 7f. Après précipitation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 31f (rendement 46%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.11$. $F = 207^\circ\text{C}$

IR: 2958(s), 2831(s), 1578(m), 1461(s), 1263(s), 1152(s), 1095(s), 795(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 6.79 (d, 4H, arom.); 6.44 (d, 4H, arom.); 3.75 (s, 12H, Ar-OMe); 3.56 (s, 12H, Ar-OMe); 3.52 (s, 12H, Ar-OMe); 0.03 (s, 12H, Si-Me).

$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_{16}\text{Si}_4$ (904.26)

**2,2,6,6-tétraméthyl 4,4-diphényl 8,8-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl)
cyclotétrasiloxane (32a)**

Même mode opératoire que 27a mais avec le trisiloxanediol 15a et le diphényl dichlorosilane. Après recristallisation dans l'éther, on obtient le cyclotétrasiloxane 32a (rendement 81%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.53$. $F = 105^\circ\text{C}$

IR: 2958(m), 2832(m), 1594(s), 1402(s), 1223(s), 1204(s), 1125(s), 798(m).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.62 (d, 4H, phényl); 7.33 (m, 6H, phényl); 5.99 (s, 4H, arom.); 3.79 (s, 6H, Ar-OMe); 3.50 (s, 12H, Ar-OMe); 0.07 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 724 $[\text{M}]^+$ (27), 709(27), 556(64), 479(18), 165(32), 91(100%).

$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{O}_{10}\text{Si}_4$ (724.20)

**2,2,4,4,6,8-hexaméthyl 6,8-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclotétrasiloxane
(33a cis et trans)**

Même mode opératoire que 27a mais avec le disiloxanediol 8a (*mésoracémique*) et le 1,3-dichloro 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane. On obtient le cyclotétrasiloxane 33a (rendement 55%) sous forme de solide blanc. Il n'a pas été possible d'isoler les isomères.

Le composé 33a *cis* a été obtenu à partir du composé 8a *mésa*.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.58$.

$F(\text{cis}) = 113^\circ\text{C}$

IR (*cis*): 2963(m), 2838(m), 1581(s), 1403(s), 1224(s), 1208(s), 1129(s), 819(m).

$^1\text{H-RMN}$ (*cis*)(CDCl_3) : 5.91 (s, 4H, arom.); 3.76 (s, 6H, Ar-OMe); 3.50 (s, 12H, Ar-OMe); 0.34 (s, 6H, Si-Me); 0.14 (s, 6H, Si-Me); 0.02 (s, 6H, Si-Me).

$^1\text{H-RMN}$ (*trans*)(CDCl_3) : 6.05 (s, 4H, arom.); 3.81 (s, 6H, Ar-OMe); 3.73 (s, 12H, Ar-OMe); 0.27 (s, 6H, Si-Me); 0.09 (s, 6H, Si-Me); 0.01 (s, 6H, Si-Me).

Spectre de masse (*cis*): 600 $[\text{M}]^+$ (2), 585(100%), 417(9), 267(28), 253(39).

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Si}_4$ (600.17)

2,2,4,4-tétraméthyl 6,6,8,8-tétrakis-(2-méthoxyphényl) cyclotétrasiloxane (34c)

Même mode opératoire que 27a mais avec le disiloxanediol 9c et le 1,3-dichloro 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclotétrasiloxane 34c (rendement 54%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : $R_f = 0.76$. $F = 141^\circ\text{C}$

IR: 2934(m), 2833(m), 1590(m), 1428(m), 1245(s), 1180(s), 1045(s), 800(s).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) : 7.47 (d, 4H, arom.); 7.29 (t, 4H, arom.); 6.84 (t, 4H, arom.); 6.67 (d, 4H, arom.); 3.36 (s, 12H, Ar-OMe); 0.07 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 664 $[\text{M}]^+$ (13), 649(11), 557(100%), 541(11), 433(22), 165(33), 91(67).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{Si}_4$ (664.18)

2,2,4,4,6,6,8,8,10-nonaméthyl 10-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclopentasiloxane (35a)

A 3.92 g (10 mmoles) de trisiloxanediol 14a dissous dans 125 ml de CH₂Cl₂ anhydre et 3.00 g (30 mmoles) de triéthylamine, on ajoute goutte à goutte à 0°C, 2.23 g (11 mmoles) de 1,3-dichloro 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane dilué dans 125 ml de CH₂Cl₂ anhydre. Après 16 heures d'agitation à température ambiante, le mélange est lavé avec plusieurs portions de NH₄Cl (10%) jusqu'à pH neutre. Après séchage sur CaCl₂, le CH₂Cl₂ est évaporé. On obtient 3.13 g (rendement 60%) de cyclopentasiloxane 35a sous forme d'huile.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.71.

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.07 (s, 2H, arom.); 3.82 (s, 3H, Ar-OMe); 3.74 (s, 6H, Ar-OMe); 0.32 (s, 3H, Si-Me); 0.02 (m, 24H, Si-Me).

C₁₈H₃₈O₈Si₅ (522.14)

2,2,4,4,6,6,8,8,10-octaméthyl 10,10-bis-(2,4,6-triméthoxyphényl) cyclopentasiloxane (36a)

Même mode opératoire que 35a mais avec le trisiloxanediol 15a. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient le cyclopentasiloxane 36a (rendement 58%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.60. F = 77°C

IR: 2962(m), 2839(m), 1596(s), 1403(s), 1223(s), 1204(s), 1123(s), 804(m).

¹H-RMN (CDCl₃) : 6.00 (s, 4H, arom.); 3.78 (s, 6H, Ar-OMe); 3.59 (s, 12H, Ar-OMe); 0.04 (s, 12H, Si-Me); 0.02 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 674 [M]⁺(5), 659(5), 524(10), 507(100%), 356(8), 169(33).

C₂₆H₄₆O₁₁Si₅ (674.19)

2,2,4,4,6,6-hexaméthyl 8,8,10,10-tétrakis(2-méthoxyphényl) cyclopentasiloxane (37c)

Même mode opératoire que 35a mais avec le tétrasiloxanediol 19c et du diméthyl dichlorosilane. Après recristallisation dans la ligroïne, on obtient le cyclopentasiloxane 37c (rendement 63%) sous forme de solide blanc.

CCM (Toluène/éther 30:1) : R_f = 0.82. F = 185°C

IR: 2934(m), 2833(m), 1591(m), 1429(m), 1245(s), 1188(s), 1088(s), 806(s).

¹H-RMN (CDCl₃) : 7.47 (d, 4H, arom.); 7.29 (t, 4H, arom.); 6.84 (t, 4H, arom.); 6.67 (d, 4H, arom.); 3.36 (s, 12H, Ar-OMe); 0.07 (s, 12H, Si-Me).

Spectre de masse: 738 [M]⁺(11), 631(9), 327(10), 211(11), 165(18), 91(100%).

C₃₄H₄₆O₉Si₅ (738.20)

8.3 Polymérisations

Tous les polymères sont préparés de façon identique. Les conditions opératoires ainsi que leurs caractéristiques physiques et chimiques sont reportées au chapitre 4.

Polymérisation du composé B246-25D

A titre d'exemple.

A 600 mg de cyclotrisiloxane 28a sec, chauffé à 100°C, nous ajoutons 3 mg (0.5%) de TMAH anhydre. Sous faible courant d'azote, nous laissons sous agitation pendant 5 heures. Le catalyseur est ensuite détruit par chauffage à 150°C pendant 20 minutes sous fort courant d'azote.

Le polymère brut est dissous dans 10 ml de CH_2Cl_2 et précipité sous agitation avec 20 ml de méthanol. Après centrifugation à 3500 tours/min pendant au moins 30 minutes, la phase supérieure (constituée des fractions légères) est séparée. Ce processus de solubilisation, précipitation et décantation est répété jusqu'à obtenir un polymère présentant une distribution de poids moléculaire de faible polydispersité (analyse par GPC).

Le rendement de ce genre de polymérisation est de l'ordre de 40 à 60 %.

8.4 Préparation des colonnes

Les opérations de remplissage des capillaires se fait à l'aide du dispositif suivant⁸:

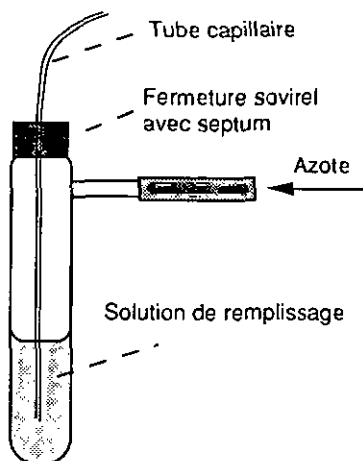


Figure 8.1 Dispositif de remplissage des colonnes

La pression d'azote appliquée par la tubulure latérale permet de faire migrer le liquide dans le tube capillaire. Nous utilisons de l'azote (qualité 50; Carbagas) séché par passage au travers de tamis moléculaire.

8.4.1 Traitement du capillaire

Le capillaire est rincé au moyen d'une solution aqueuse d'HCl à 2% (*Fluka; puriss*) puis purgé sous courant d'azote. Les deux extrémités sont scellées à la flamme (micro-torche). La colonne est chauffée pendant 5 heures à 230°C puis à nouveau rincée (HCl 2%) avec un volume correspondant au quart de son volume.

Directement après ce rinçage, la colonne est déshydratée par chauffage à 220°C (60 minutes) sous vide poussé. Le capillaire est ensuite scellé sous vide.

8.4.2 Traitement de désactivation

Les conditions de réaction du traitement de désactivation sont donnés par le tableau 5.1. Il faut mentionner que pour sceller à la flamme une colonne contenant une couche de désactivant, il est impératif de l'éliminer aux extrémités par rinçage au CH₂Cl₂.

8.4.3 Dépôt de la phase stationnaire

Toutes les colonnes sont préparées de façon identique par dépôt de la phase stationnaire de manière statique¹¹.

Préparation de la colonne B246-25D

A titre d'exemple.

50 mg de polymère B246-25D sont dissous dans 13.4 ml d'un mélange de solvants fraîchement distillés (CH₂Cl₂/pentane 1:1). Cette dilution permet d'obtenir après évaporation, un film d'une épaisseur de 0.3 µm (équation 1.2.1; chapitre 1.2.3). Le capillaire est rempli à une vitesse de 3 cm/s.

Une fois la colonne totalement pleine, et toujours en appliquant un débit régulier, l'extrémité libre de la colonne est plongée dans de la paraffine fondue. Par pression d'azote, celle-ci est poussée dans le capillaire avant de se refroidir.

Aucune bulle d'air ne doit rester emprisonnée entre ce bouchon et la solution de phase stationnaire, faute de quoi, elle serait aspirée hors de la colonne lors de l'évaporation du solvant.

Une surpression d'azote de 3 bars est appliquée à l'entrée du capillaire pendant 15 minutes afin d'éliminer d'éventuelles micro-bulles de gaz. La colonne est plongée dans un bain d'eau à température ambiante et le solvant est évaporé sous vide.

Un vide régulier compris entre 80 et 100 mbars est obtenu au moyen d'une trompe à eau à contrôle électromagnétique, un ballon de 3 litres servant à amortir les sauts de vide. Après évaporation totale du solvant (environ 10 heures), la pression atmosphérique est rétablie. La colonne est purgée sous azote à température ambiante pendant 2 heures.

La colonne est enfin conditionnée directement dans le four du chromatographe sans toutefois la relier au détecteur. Sous courant d'hélium, la température est progressivement augmentée (1.5°C/min) jusqu'à 240°C. Celle-ci est maintenue pendant 16 heures.

CHAPITRE 9

BIBLIOGRAPHIE

1. L.S. Ettre, J.V. Hinshaw, "Basic Relationships of Gas Chromatography", Advanstar, Cleveland, 1993.
2. H. Rotzsche, "Stationary Phases in Gas Chromatography", Elsevier, Amsterdam, 1991.
3. L.S. Ettre, *Chromatographia* 1982, 16, 18
4. L.S. Ettre, *Proceedings of the 8 th International Symposium on Capillary Chromatography*, Riva del Garda 1987, 1
5. L.S. Ettre, *Chromatographia* 1992, 34, 513
6. M.L. Lee, B.W. Wright, *J. Chromatogr.* 1980, 184, 235
7. B. Xu, N.P.E. Vermeulen, *J. Chromatogr.* 1988, 445, 1
8. M. Lymann, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 1994.
9. K.E. Markides, B.J. Tarbet, C.M. Schregenberger, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, K.D. Bartle, *HRC & CC* . 1985, 8, 741
10. C.L. Woolley, K.E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* 1986, 367, 9

11. K. Grob, "Making and Manipulating Capillary Columns for Gas Chromatography", Huethig Verlag, Heidelberg, 1986.
12. L.G. Blomberg, J. Buijten, K. Markides, T. Wännman, *J. Chromatogr.* 1983, 279, 9
13. L.G. Blomberg, *J. Microcol. Sep.* 1990, 2, 62
14. T.J. Betts, *J. Chromatogr.* 1993, 628, 138
15. K. Grob Jr., G. Grob, K. Grob, *J. Chromatogr.* 1978, 156, 1
16. K. Grob, G. Grob, K. Grob Jr., *J. Chromatogr.* 1981, 219, 13
17. W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, New-York, 1968.
18. T. J. Barton, P. Boudjouk, dans "Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource", Advances in Chemistry Series 224, Washington, 1990, p.3-46.
19. J.A. Cella, J.C. Carpenter, *J. Organomet. Chem.* 1994, 480, 23
20. J.C. Saam, dans "Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource", Advances in Chemistry Series 224, Washington, 1990, p.71-90.
21. M.L. Lee, J.C. Kuei, N.W. Adams, B.J. Tarbet, M. Nishioka, B.A. Jones, J.S. Bradshaw, *J. Chromatogr.* 1984, 302, 303
22. M. Nishioka, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, Y. Tominaga, M. Tedjamulia, R.N. Castle, *Anal. Chem.* 1985, 57, 309
23. T.J. Stark, P.A. Larson, R.D. Dandeneau, *J. Chromatogr.* 1983, 279, 31
24. J.S. Bradshaw, R.S. Johnson, N.W. Adams, M.A. Pulsipher, K.E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* 1986, 357, 69
25. J.S. Bradshaw, C.M. Schregenberger, H.C. Chang, K.E. Markides, M. L. Lee, *J. Chromatogr.* 1986, 358, 95
26. J.S. Bradshaw, M.M. Schirmer, Z. Juvancz, K.E. Markides, M.L. Lee, *J. Chromatogr.* 1991, 540, 279
27. J.S. Bradshaw, M.L. Lee, A. Malik, G.-L. Yi, W.-B. Li, K.E. Markides, *Proceedings of the 16 th International Symposium on Capillary Chromatography*, Riva del Garda 1994, 288
28. Z. Juvancz, M.A. Pulsipher, B.J. Tarbet, M.M. Schirmer, R.S. Johnson, K.E. Markides, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Microcol. Sep.* 1989, 1, 142
29. Z. Juvancz, M.A. Pulsipher, M.M. Schirmer, R.S. Johnson, K.E. Markides, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Microcol. Sep.* 1989, 1, 309
30. Z. Juvancz, M.M. Schirmer, D.F. Johnson, K.E. Markides, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Microcol. Sep.* 1991, 3, 349
31. J.S. Bradshaw, N.W. Adams, R.S. Johnson, B.J. Tarbet, M.A. Pulsipher, C.M. Schregenberger, M.B. Andrus, K.E. Markides, M.L. Lee, *HRC & CC* . 1985, 8, 678

32. M.A. Pulsipher, R.S. Johnson, K.E. Markides, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Chromatogr. Sci.* 1986, 24, 383
33. B.E. Rossiter, S.L. Reese, S. Morgan, A. Malik, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Microcol. Sep.* 1992, 4, 521
34. A. Malik, I. Ostrovsky, S.R. Sumpter, S.L. Reese, S. Morgan, B.E. Rossiter, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *J. Microcol. Sep.* 1992, 4, 529
35. A. Malik, S.L. Reese, B.A. Johnson, Y. Zhang, B. Haydock, B.E. Rossiter, J. Curtis, J.S. Bradshaw, M.L. Lee, *Proceedings of the 15 th International Symposium on Capillary Chromatography*, Riva del Garda 1993, 291
36. J.S. Bradshaw, M.L. Lee, A. Malik, G.-L. Yi, W.-B. Li, K.E. Markides, *Proceedings of the 16 th International Symposium on Capillary Chromatography*, Riva del Garda 1994, 288
37. M. Monziane, Travail de diplôme, Université de Neuchâtel, 1989.
38. L. Blomberg, Communication personnelle, 1992.
39. G.P. Crowther, *J. Org. Chem.* 1984, 49, 4657
40. S. Cabiddu, L. Contini, C. Fattuoni, *Tetrahedron* 1991, 47, 9279
41. W.H. Daudt, J.F. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 386
42. D. Häbich, F. Effenberger, *Synthesis* 1979, 841
43. S. Harder, J. Boerson, L. Brandsman, *J. Organomet. Chem.* 1989, 364, 1
44. C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* 1975, 100, 43
45. C. Eaborn, Z.S. Salih, D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.* 1972, 36, 47
46. R.W. Bott, C. Eaborn, P.M. Jackson, *J. Organomet. Chem.* 1967, 7, 79
47. F.B. Deans, C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* 1959, 2299
48. C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* 1956, 4858
49. U. Scheim, R. Lehnert, A. Porzel, K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.* 1988, 356, 141
50. O. Graalman, U. Klingebiel, *J. Organomet. Chem.* 1984, 275, C1
51. S. Mawaziny, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1641
52. H.H. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 5083
53. J.Y. Corey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2430
54. A. Kunai, T. Kawakami, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics* 1992, 11, 2708
55. E. Lukevics, M. Dzintara, *J. Organomet. Chem.* 1985, 295, 265
56. R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau, *J. Organomet. Chem.* 1976, 114, 135
57. R.J.P. Corriu, R. Perz, C. Reye, *Tetrahedron* 1983, 39, 999
58. T.C. Bedard, J.Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* 1992, 428, 315

59. S.W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 2712
60. Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., CRC Press, Boca Raton, 1986-87.
61. G.H. Barnes Jr., N.E. Daughenbaugh, *J. Org. Chem.* 1966, 31, 885
62. L.H. Sommer, J.E. Lyon, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 1521
63. S. Patel, M.A. Buese, *Macromolecules* 1992, 25, 4821
64. H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7077
65. R.L. Elliott, L.W. Breed, *Inorg. Chem.* 1965, 4, 1455
66. S. Rubinsztajn, M. Cypriak, J. Chojnowski, *J. Organomet. Chem.* 1989, 367, 27
67. R. Gewald, U. Scheim, R. Lang, K. Rühlmann, R. Lehnert, *J. Organomet. Chem.* 1993, 446, 79
68. R. Gewald, U. Scheim, K. Rühlmann, H. Goesman, D. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 1993, 450, 73
69. A. Ulman, *Adv. Matcr.* 1990, 2, 573
70. A.R. Gilbert, S.W. Kantor, *J. Polymer Sci.* 1959, 40, 5190
71. S.W. Kantor, W.T. Grubb, R.C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 5190
72. D.T. Hurd, R.C. Osthoff, M.L. Corrin, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 249
73. D. Fish, I.M. Khan, J. Smid, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1990, 32, 241
74. D. Harber, A. Holt, W.P. Jarvie, *J. Organomet. Chem.* 1972, 38, 255
75. G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1986, 7, 243
76. J.S. Rifle, J.M. DeSimone, A.M. Hellstern, D.H. Chen, I. Yilgor, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Polym. Div.)* 1988, 29 (2), 93
77. C.L. Frye, R.M. Salinger, F.W.G. Fearon, J.M. Klosowski, T. DeYoung, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 1308
78. P. Sigwalt, *Polym. J.* 1987, 19, 567
79. S.N. Borisov, N.G. Sviridova, *J. Organomet. Chem.* 1968, 11, 27
80. K.A. Andrianov, *Vysokmol. Soedin., Ser. A* 1971, 13, 253
Traduction dans *Polymer Sci. U.S.S.R.* 1971, 13, 284
81. M. Mazurek, J. Zietera, W. Sadawska, J. Chojnowski, *Makromol. Chem.* 1980, 181, 777
82. M.W. Ogden, H.M. McNair, *HRC & CC* . 1985, 8, 816
83. A. Malik, Communication personnelle, Riva del Garda, 1993.
84. C. Wooley, G. Baney, R. Henry, J. Desorcie, Communication par poster, Bâle, 1993

85. J. Ibemesi, N. Gvozdic, M. Kuemin, Y. Tarshiani, D.J. Meier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990, 171, 105
86. N. Grassie, I.G. McFarlane, *Eur. Polym. J.* 1978, 14, 875
87. N. Grassie, K.F. Francey, I.G. McFarlane, *Polym. Degrad. and Stab.* 1980, 2, 67
88. T. Welsch, *HRC & CC* . 1988, 11, 471
89. R.F. Arrendale, R.F. Severson, O.T. Chortyk, *HRC & CC* . 1983, 6, 436
90. Q. Wu, M. Hetem, C.A. Cramers, J.A. Rijks, *HRC & CC* . 1990, 13, 811
91. M.W. Ogden, H.M. McNair, *J. Chromatogr.* 1986, 354, 7
92. J.K. Haken, *J. Chromatogr.* 1984, 300, 1
93. M.R. James, J.C. Giddings, H.J. Eyring, *J. Phy. Chem.* 1964, 68, 1725
94. G.J. Krige, V. Pretorius, *Anal. Chem.* 1963, 35, 2009
95. A.K. Bengard, L.G. Blomberg, A.L. Colmsjö, *Anal. Chem.* 1989, 61, 2165
96. A.K. Bengard, A.L. Colmsjö, *J. Chromatogr.* 1990, 522, 277
97. A. Rudin, *J. Chem. Ed.* 1969, 46, 595
98. T.C. Ward, *J. Chem. Ed.* 1981, 58, 867.
99. N.P. Buu-Hoï, *Liebigs Ann. Chem.* 1944, 556, 1

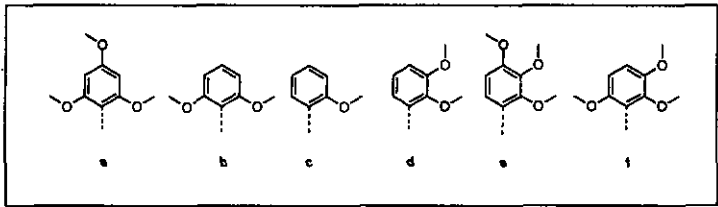
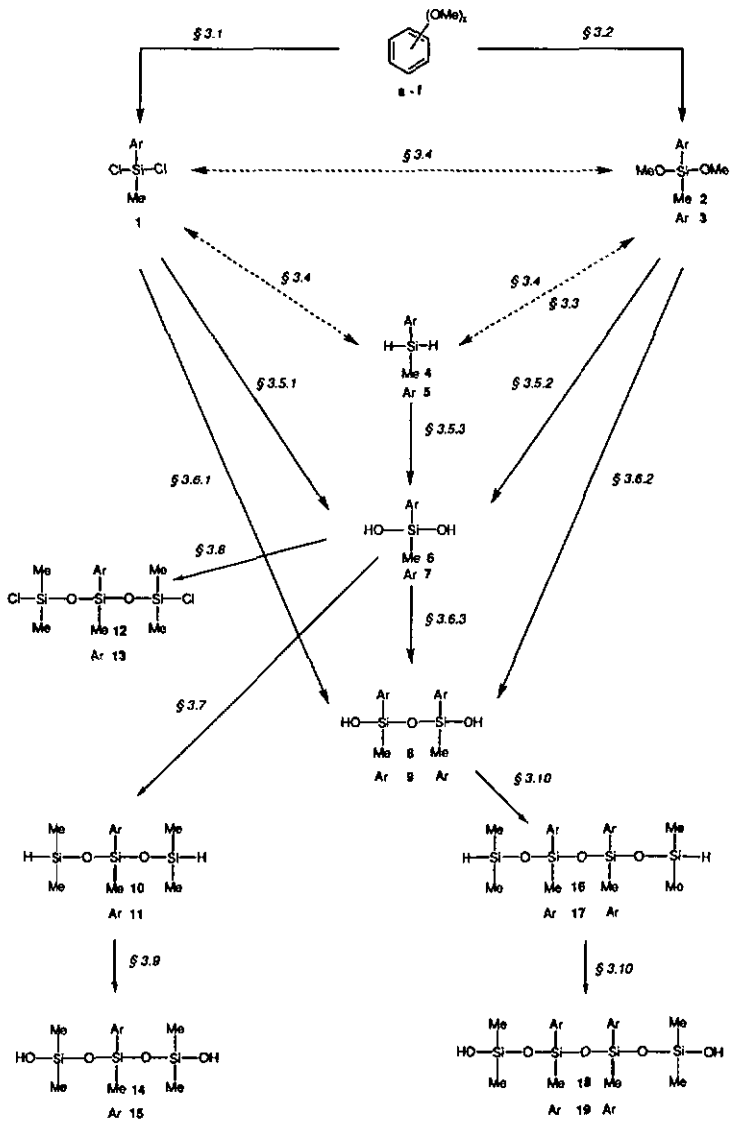
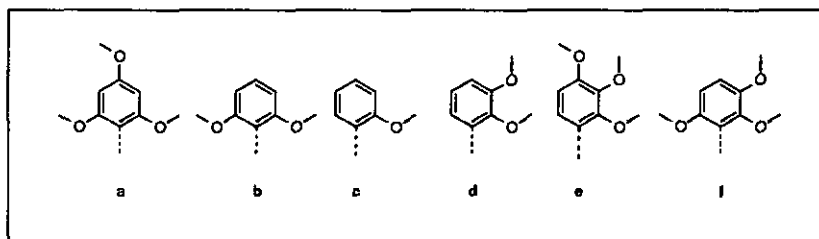
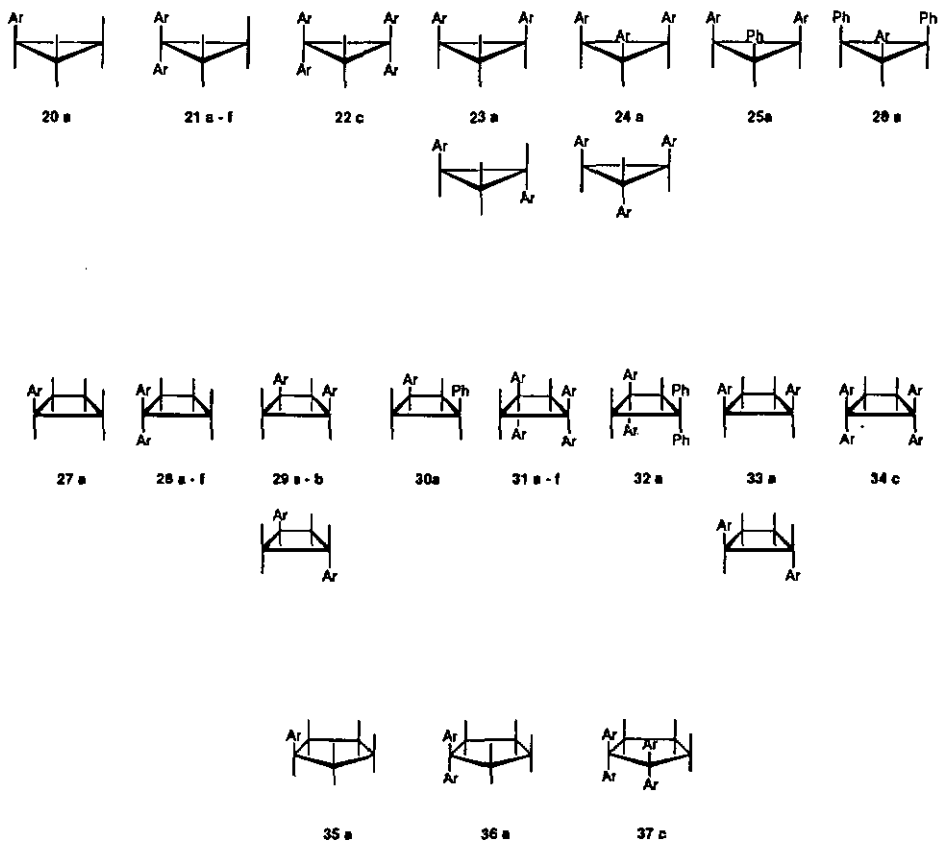


Schéma de synthèse des précurseurs





Cyclosiloxanes synthétisés



Remarque: Dans cette représentation schématique, chaque sommet du polygone correspond à un atome de silicium et chaque côté à une liaison siloxane.

