

Journal of Organometallic Chemistry, 382 (1990) C21–C24
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20600PC

Preliminary communication

L'électrosynthèse, une alternative pour la synthèse de polycarbosilanes

M. Bordeau, C. Biran, P. Pons, M.-P. Léger et J. Dunoguès

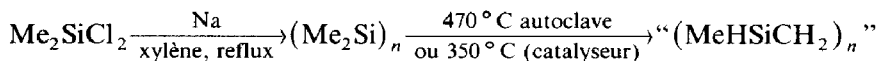
*Laboratoire de Chimie organique et organométallique (U.R.A., 35 CNRS), Université de Bordeaux I,
 F. 33405 Talence (France)*

(Reçu le 27 novembre 1989)

Abstract

The electrochemical reduction of chloromethyldimethylchlorosilane affords polycarbosilanes in high yields and this route constitutes a competitive route to 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilacyclobutane formed in 34% crude yield. The solvent mixture was varied to yield its precursor, $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{Cl}$, in 43% yield after distillation, while electrosynthesis in the presence of dimethyldichlorosilane provided bis(dimethyl-chlorosilyl)methane, another polycarbosilane precursor, in 60% yield after distillation.

Dans le contexte de l'élaboration de matériaux à base de carbure de silicium, les polycarbosilanes (PCS) [1*], qui en sont les précurseurs directs, ont constitué l'objet de très nombreuses études [2*]. Bien que des PCS aient été préparés à partir, par exemple, de tétraméthyl-1,1,3,3 disila-1,3 cyclobutane (**2**) [3*], la difficulté d'accès à ce produit [4], jointe à d'autres raisons, ont favorisé le développement de la voie polysilane pour accéder industriellement aux PCS [5,6]:



Compte tenu de la facilité de création de la liaison carbone-silicium par électrosynthèse [7–11], nous avons pensé qu'il devait être possible d'accéder directement aux PCS par cette voie.

Rappelons que la technique mise en oeuvre s'appuie sur des travaux de Périchon et coll. [12]. Elle consiste en une électrolyse à intensité imposée (ici 100 mA, densité de courant: 0.1 à 0.4 A/dm²) dans une cellule à compartiment unique, équipée d'une anode soluble facilement oxydable (barreau métallique, ici en aluminium) et

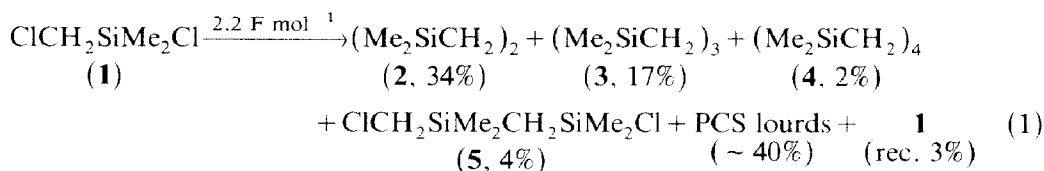
* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

d'une cathode cylindrique constituée d'une grille d'acier inoxydable ou d'un tissu de carbone. Cette technique facilite l'électrolyse par formation de chlorure d'aluminium et permet l'utilisation d'une quantité initiale d'électrolyte support très inférieure à celle couramment utilisée par ailleurs (0.02 mol l^{-1} au lieu de $0.2\text{--}0.8 \text{ mol l}^{-1}$). De plus, comme indiqué dans nos travaux antérieurs [9–11,13], un ajout de 0.2 ml de triméthylchlorosilane, suivi d'une préélectrolyse, permet d'opérer en milieu pratiquement anhydre.

L'électrosynthèse étant maintenant reconnue comme une voie pratique d'accès aux précurseurs de matériaux à base de SiC [13,14], nous rapportons ici nos premiers résultats dans la synthèse de polycarbosilanes, dont certains figurent dans une Thèse soutenue en 1988 [15].

Les dérivés chlorés étant les seuls dérivés halogénés bon marché, il était tentant d'examiner la réaction possible du chlorure de méthylène avec le diméthyl-dichlorosilane, puisqu'avec le triméthylchlorosilane, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ avait été obtenu dans de bonnes conditions [10]. Malheureusement, les potentiels de réduction de CH_2Cl_2 et Me_2SiCl_2 étant très proches (respectivement -2.17 et -2.28 V/ECS sur cathode de mercure, solvant: DMF, électrolyte support, respectivement: Bu_4NBr et Bu_4NBF_4) [16,17*] et le solvant utilisé pouvant participer à la réaction, l'enchaînement alterné $(\text{Me}_2\text{SiCH}_2)_n$ n'a pu être obtenu de façon satisfaisante.

En raison de ces difficultés, nous avons étudié la réduction électrochimique du chlorométhyl-diméthylchlorosilane **1** préparé pratiquement par chloration photochimique du triméthylchlorosilane. Nous avons obtenu les résultats préliminaires (donc à optimiser) suivant l'éq. 1:



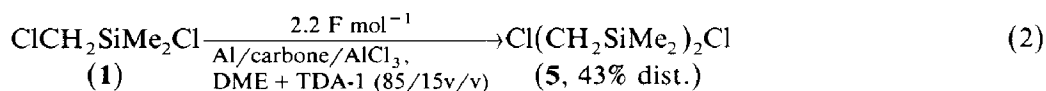
(solvant: THF + TDA – 1 [18*] (80/20 vol.), anode: Al, cathode: acier inox, électrolyte support: Et_4NBF_4).

Les rendements indiqués sont des rendements chromatographiques bruts. L'électrolyse a été effectuée avec 50 ml de solvant sur 40 mmol de **1**. Toutefois, avec une anode en magnésium, du DMF comme solvant et MgCl_2 comme électrolyte support, le cycle à 4 chaînons **2** n'est pratiquement pas isolé.

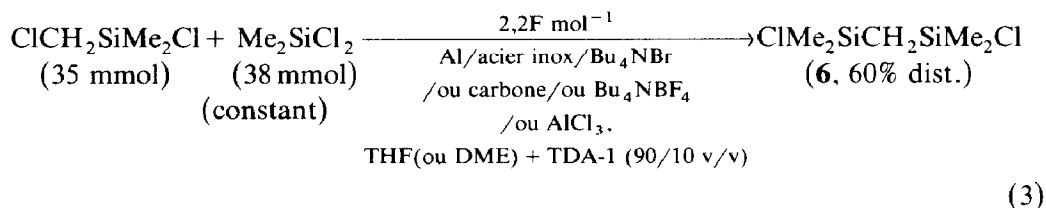
Il ressort de cette étude que l'électrosynthèse permet d'obtenir des polycarbosilanes avec un rendement élevé ($\sim 90\%$ par rapport à **1** engagé). De plus, il apparaît que, même sur un essai préliminaire non optimisé, le tétraméthyl-1,1,3,3 disila-1,3 cyclobutane peut être obtenu de façon compétitive, par électrosynthèse, malgré le rendement modeste, directement à partir du chlorométhyl-diméthylchlorosilane. L'étude ultérieure consistera à mettre au point la préparation de ce composé aujourd'hui recherché, puisque précurseur de polycarbosilanes modèles [19].

Parallèlement, puisque la synthèse de **2** est très facile à partir de **5** [4,20], nous avons tenté de favoriser la formation de ce dernier en changeant les conditions de l'électrolyse. Ainsi, en opérant dans un mélange de diméthoxy-1,2 éthane (DME) et de TDA-1 (85/15 v/v) avec une plus faible concentration (0.1 mol l^{-1}) de **1**, maintenue constante par addition continue à une vitesse égale à celle de l'électrolyse (au moyen d'un pousse-seringue), on obtient **5** avec un rendement de 43% en

produit distillé (réaction 2). La formation de $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2)_3\text{Cl}$ n'est pas observée dans les conditions précédentes, mais elle apparaît jusqu'à 12% lorsque la réaction est réalisée avec la concentration initiale de la réaction 1, soit 0.8 mol l^{-1} de **1**.



Enfin, la réduction électrochimique de **1** en présence de Me_2SiCl_2 donne **6**, matière première également utilisable dans la synthèse de polycarbosilanes [21] (réaction 3).



Ce rendement de 60% en produit **6** distillé a pu être obtenu en minimisant l'excès initial de Me_2SiCl_2 (38 mmol pour 35 mmol de **1**), sa concentration étant maintenue constante au cours de l'électrolyse par une injection continue. On minimise ainsi la concentration de Me_2SiCl_2 (dont le potentiel de réduction est proche de celui de **1**) et, par suite, la formation de produits de couplage du silyl anion avec le solvant (THF ou DME).

Cet ensemble de résultats préliminaires, non optimisés, montre bien que l'électrosynthèse apparaît comme une méthode de choix pour accéder aux polycarbosilanes.

Remerciements. Nous remercions l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie (AFME), le Conseil Régional d'Aquitaine et le pôle FIRTECH régional pour leur soutien financier et logistique.

Bibliographie

- 1 Pour un ouvrage sur les carbosilanes voir G. Fritz et E. Matern, *Carbosilanes, Syntheses and Reactions*, Springer Verlag, Berlin, New-York, Tokyo, 1986.
- 2 Un ensemble d'articles sur les précurseurs organosiliciés de SiC a paru dans *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62 (1983) No. 8; voir aussi: S. Yajima, *Advanced Fibers and Composites for Elevated Temperatures*, 108th AIME Annual Meeting, 1979, p. 29 et ref. citées; D. Seyferth, *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symp. Ser. 360, 1988, p. 21 et ref. citées; R.H. Baney et G. Chandra, *Pre ceramic Polymers*, à paraître.
- 3 D.R. Weyenberg et L.E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2618. De nombreux articles ont été publiés par la suite.
- 4 W.A. Kriner, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1601.
- 5 S. Yajima, M. Omori, J. Hayashi, K. Okamura, T. Matsuzawa et C. Liaw, *Chem. Lett.*, (1976) 551.
- 6 S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi et M. Iimura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 2569.
- 7 J. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi et N. Kawabata, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) C33; *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 3996.
- 8 T. Shono, Y. Matsumara, S. Katoh et N. Kise, *Chem. Lett.*, (1985) 463.
- 9 P. Pons, C. Biran, M. Bordeau, J. Dunoguès, S. Sibille et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) C27.

- 10 P. Pons, C. Biran, M. Bordeau et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 31.
- 11 M. Bordeau, C. Biran, P. Pons, M.P. Léger et J. Dunoguès, *J. Org. Chem*, soumis pour publication.
- 12 S. Sibille, E. D'Incan, L. Leport et J. Périchon, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 3129 et réf. citées.
- 13 C. Biran, M. Bordeau, P. Pons, M.P. Léger et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) C17.
- 14 M. Umezawa, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Ishikawa et T. Nonaka, 40th Meeting of Intern. Soc. of Electrochem. ISE Kyoto (Japon) 17-22/09/1989.
- 15 P. Pons, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I, 7/09/1988.
- 16 S. Wawzoneck et R.C. Duty, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 1135.
- 17 J. Simonet a établi, à notre demande, le potentiel de réduction de Me_2SiCl_2 [13].
- 18 TDA-1: tris (dioxo-3,6 heptyl)amine; cf. G. Soula, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 3717.
- 19 E. Bacqué, J.-P. Pillot, M. Birot et J. Dunoguès, *Macromol.*, 21 (1988) 30 et 34.
- 20 G. Greber et G. Degler, *Makromol. Chem.*, 52 (1962) 174.
- 21 J.-P. Pillot, C. Biran, E. Bacqué, P. Lapouyade, J. Dunoguès et P. Olry, Brevet français No. 2599369 (1986).