

Nouveaux polycarbosilanes modèles. 3-Synthèse et caractérisation de carbosilanes linéaires fonctionnels

E. Bacque, J.-P. Pillot*, M. Birot, J. Dunoguès*

*Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique associé au C.N.R.S. (U.A. 35),
 Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)*

et G. Bourgeois

*Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques, Université de Bordeaux I,
 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)*

(Reçu le 20 novembre 1987)

Abstract

A method for synthesizing novel linear polysilmethylenes of general formula $\text{Me}(\text{HMeSiCH}_2)_x\text{SiMe}_2\text{H}$ (VII_x) is described. This strategy involves the cocondensation of chloromethylsilanes $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{SiMeH})_m\text{CH}_2\text{Cl}$ ($m = 0$ or 1) with methylchlorosilane and 1,3-dichloro-1,3-dimethyl-1,3-disilapropane, respectively, by Grignard reactions. Thus, short-chain polycarbosilanes possessing terminal dimethylhydrogenosilyl groups were prepared ($2 \leq x \leq 5$). They were then converted into the corresponding chlorinated derivatives $\text{Me}(\text{ClMeSiCH}_2)_x\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (VIII_x) by reaction with CCl_4 in the presence of a palladium catalyst. The mass spectra (70 eV) of both series reveal that characteristic fragmentations occur. Moreover, the $\equiv\text{SiH}$ -containing derivatives VII_x exhibit analogous behavior during their rearrangement under electronic impact and during their pyrolysis.

Résumé

Une méthode permettant de synthétiser de nouveaux polycarbosilanes linéaires de formule générale $\text{Me}(\text{HMeSiCH}_2)_x\text{SiMe}_2\text{H}$ (VII_x) est décrite. La stratégie fait appel à la co-condensation de chlorométhylsilanes $\text{HMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{SiMeH})_m\text{CH}_2\text{Cl}$ ($m = 0$ ou 1) avec le méthylchlorosilane et le dichloro-1,3 diméthyl-1,3 disila-1,3-propane, au moyen de réactions magnésiennes. Ainsi, des polycarbosilanes à courtes chaînes ayant des groupes diméthylhydrogénosilyles aux extrémités, ont été préparés ($2 \leq x \leq 5$). Les dérivés chlorés correspondants, $\text{Me}(\text{ClMeSiCH}_2)_x\text{SiMe}_2\text{Cl}$ (VIII_x) ont ensuite été obtenus facilement par action de CCl_4 en présence de catalyseur au palladium. Des processus de fragmentation caractéristiques ont été observés en spectrométrie de masse (70 eV) dans le cas de ces deux séries de composés. De plus,

les carbosilanes à liaisons Si-H, VII_x révèlent des analogies entre leur fragmentation sous impact électronique et leur pyrolyse.

Introduction

L'intérêt des composés à enchaînements Si-CH₂-Si s'est pleinement révélé dans le domaine des précurseurs de céramiques. Ainsi, certains polycarbosilanes possédant de tels motifs sont bien connus pour donner du carbure de silicium après pyrolyse [1]. Ces polymères sont constitués d'un squelette ramifié complexe [2,3], dont la structure précise demeure non élucidée, ce qui empêche de corréler les propriétés des précurseurs à celles des matériaux céramiques qui en résultent. Nous avons décrit récemment la synthèse de nouveaux poly(méthylsilméthylènes) fonctionnels possédant une structure linéaire claire (Schéma 1, dérivés VII_x, VIII_x et IX_x) [4,5], qui consistent des modèles de choix pour une meilleure compréhension des propriétés des polycarbosilanes et, en particulier, des processus mis en jeu lors des transformations conduisant au carbure de silicium.

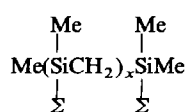
Parmi les propriétés remarquables de ces polycarbosilanes, la RMN montre des effets configurationnels complexes engendrés par les atomes de silicium asymétriques. Afin d'expliquer ces effets, il nous est apparu nécessaire d'examiner des molécules modèles de même structure mais à chaînes courtes, possédant un nombre croissant d'unités silméthyléniques (SiCH₂), tels que les carbosilanes VII_x et VIII_x, (1 ≤ x ≤ 5). A l'exception des cas où x = 1, de tels composés n'avaient pas été décrits. Leur étude par RMN multinoyaux fera l'objet d'une prochaine publication.

Nous décrivons ici la préparation et la caractérisation physico-chimique des carbosilanes modèles à liaisons Si-H (composés VII_x) et à liaisons Si-Cl (composés VIII_x), pour les valeurs de x comprises entre 2 et 5. De plus, afin de tenter de corréler les processus de pyrolyse et de fragmentation électronique, nous avons effectué une étude par spectrométrie de masse de ces nouveaux dérivés, ainsi que des polysilapropylènes à liaisons Si-H (VII₂₃) et Si-D (IX₂₃).

Résultats

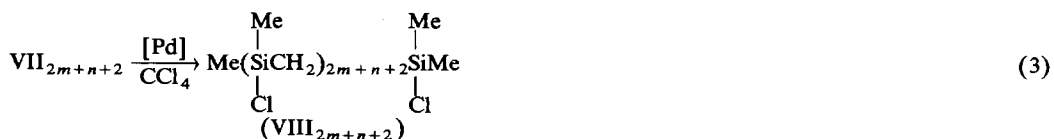
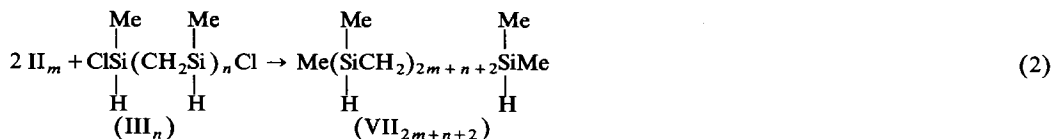
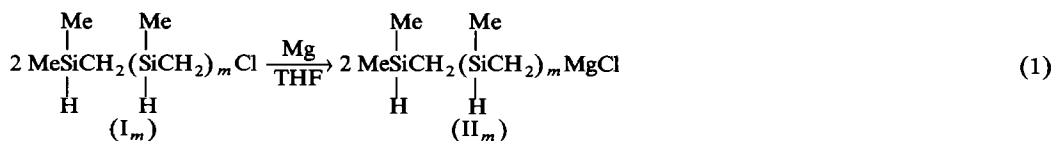
Nous avons développé une stratégie originale pour effectuer la synthèse des nouveaux carbosilanes modèles, l'édification des enchaînements silméthyléniques étant réalisée par addition progressive d'unités appropriées, au moyen de condensations magnésiennes (Schéma 2, éq. 1 et 2).

Schéma 1. Liste des carbosilanes linéaires modèles.



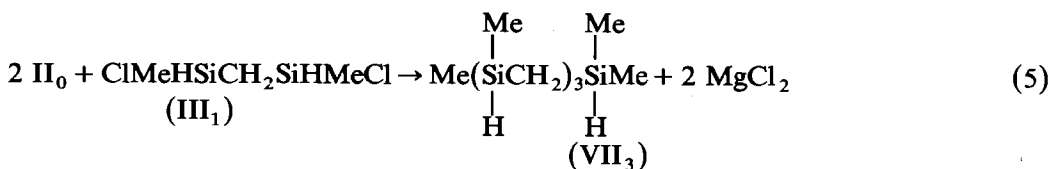
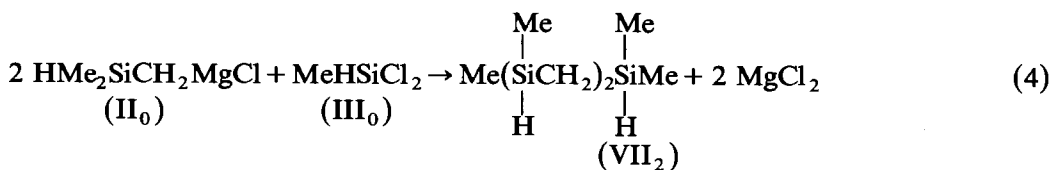
x	Σ = H	Σ = Cl	Σ = D
1	VII ₁	VIII ₁	-
2	VII ₂	VIII ₂	-
3	VII ₃	VIII ₃	-
4	VII ₄	VIII ₄	-
5	VII ₅	VIII ₅	-
23	VII ₂₃	VIII ₂₃	IX ₂₃

Schéma 2. Stratégie de synthèse des carbosilanes VII_x et VIII_x ($x = 2m + n + 2$) ($m = 0$ ou 1, $n = 0$ ou 1).



Préparation de VII₂, VII₃, VII₄, et VII₅

En ce qui concerne VII₂ et VII₃, nous avons réalisé la co-condensation de deux molécules du magnésien du chlorométhyl-diméthylsilane II₀ [6], avec le dichlorométhylsilane III₀, ou le dichloro-1,3 diméthyl-1,3 disila-1,3 propane III₁ [7], selon respectivement les éq. 4 et 5.



En ce qui concerne VII₄ et VII₅, nous avons préalablement élaboré un nouveau synthon, I₁, par condensation d'une molécule du magnésien du chlorométhyl-diméthylsilane II₀ avec une molécule de chlorométhylméthyl-dichlorosilane suivie d'une réduction par LiAlH₄ (éq. 6 et 7).

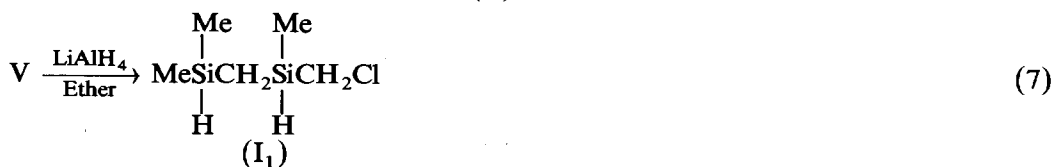
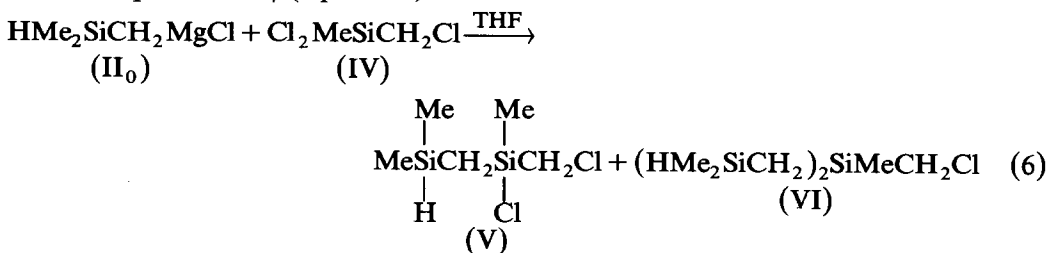
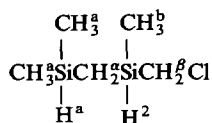


Tableau 1

Analyse du spectre RMN ^1H 200 MHz du composé I_1 . (solvant C_6D_6 ; réf. int. TMS) (d: doublet m: multiplet n: nonuplet o: octuplet)



	H^a	H^b	H^a	H^b	H^1	H^2
$\delta(\text{ppm})$	0.017;d	0.072;d	-0.24;m	2.56;d	4.107;n	4.105;o
$^3J(\text{CH}-\text{SiH})$ (Hz)	3.64	3.6	-0.38;m 3.78(H^1) (4.50(H^2))	2.52	-	-
$^2J_{\text{AB}}$ (Hz)	-	-	14	-	-	-

Tableau 2

Analyse du spectre RMN ^{13}C 50 MHz du composé I_1 . (solvant C_6D_6 ; $J(\text{Hz})$; réf. int. TMS)

Carbone	$\delta(\text{ppm})$	$^1J(\text{C}-\text{H})$	$^2J(\text{C}-\text{SiH})$	$^3J(\text{C}-\text{Si}-\text{CH})$
C^a	-2.08			
	-2.13	119.6	7.75	2.4
C^b	-5.28	120.7	7.9	2.1
C^a	-4.38	99.8	6	2
C^b	29.23	138.7	10	2.5

Le spectre RMN (60 MHz) de V brut (éq. 6) révèle la formation concurrente du dérivé VI, qui résulte de la condensation de deux molécules de magnésien II_0 avec IV, ainsi que la présence résiduelle d'une certaine quantité de ce dernier. Les rapports d'intégration des signaux SiCH_2Cl , bien distincts, conduisent respectivement aux proportions molaires suivantes pour les produits IV, V et VI: 17, 66 et 17%. La formation de VI entraîne un déficit équivalent de IV, ce qui explique l'égalité des proportions de ces produits à la fin de la réaction.

Afin d'éviter toute perte éventuelle à ce stade de la synthèse V n'est pas isolé, le mélange réactionnel brut, séparé du chlorure de magnésium formé, étant traité par LiAlH_4 dans l'éther. I_1 est alors obtenu à l'état pur par rectification sous vide.

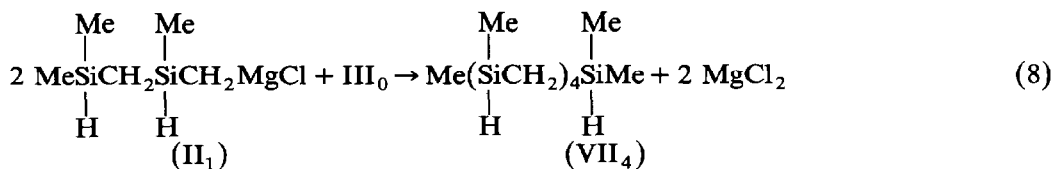
Les Tableaux 1 et 2 montrent les analyses des spectres RMN ^1H et ^{13}C du composé I_1 .

Tableau 3

Synthèse des nouveaux carbosilanes modèles à liaisons Si-H

	I_1	VII_2	VII_3	VII_4	VII_5
Eb. ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	83(53)	82(30)	78(1)	105(0.7)	132(0.7)
Rdt. (%)	30	66	61	69	53

Selon une stratégie analogue à celle utilisée pour la préparation de VII₂ et VII₃, VII₄ et VII₅ sont synthétisés par condensation du magnésien II₁ avec respectivement le méthylchlorosilane et III₁ (éq. 8 et 9):



Les résultats obtenus lors de la synthèse des carbosilanes VII_x sont rapportés dans le Tableau 3.

Préparation de VIII₂, VIII₃, VIII₄ et VIII₅

Ces composés sont obtenus par chloration par CCl₄, en présence de catalyseur au palladium, des hydrogénosilanes correspondants VII₂ à VII₅, selon l'éq. 3 [8]. Ils contiennent des traces de siloxanes, décelables par RMN ¹H et ²⁹Si, difficiles à éliminer par distillation. Leur origine est due à une impureté (vraisemblablement H₂O) contenue dans le catalyseur au palladium. VIII₄ et VIII₅ ne sont pas distillés en raison de leur point d'ébullition élevé et pour éviter une chute de rendement que leur décomposition éventuelle pourrait entraîner. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 4.

Spectrométrie de masse

Nous avons récemment mis en évidence le rôle crucial des enchaînements HSiCH₂SiH dans la dégradation thermique des polysilapropylènes VII_x et IX_x, dont la transformation débute dès 300 °C [5]. Cette température est très inférieure à celle observée dans le cas des poly(diméthylsilméthylènes) (Me₂SiCH₂) dont la très grande stabilité thermique avait été soulignée par ailleurs [9]. Le chauffage de VII_x ou IX_x à 400 °C s'accompagne d'un important dégagement de gaz, constitué principalement de méthylsilanes et d'hydrogène (ce dernier étant majoritaire) et de la formation d'un mélange complexe de carbosilanes volatils à courtes chaînes. Parallèlement, le milieu résiduel devient rapidement infusible. Ces observations traduisent le fait que, dans ces conditions opératoires, toutes les liaisons silicium-carbone de la structure polysilapropylène peuvent être scindées et que cette fragilité doit être associée à l'existence de liaisons Si-H.

Tableau 4

Synthèses de nouveaux carbosilanes modèles à liaisons Si-Cl

	VIII ₂	VIII ₃	VIII ₄	VIII ₅
Eb (°C/mmHg)	95(1.5)	128(1)	150(0.001)	180(0.005)
Rdt. (%)	86	85	95	94

Tableau 5

Spectres de masse (impact électronique: 70 eV) des carboxilanes et polycarboxilanes VII_x, VIII_x et IX_x (m/z , intensités relatives (%))

Type d'ion	m/z	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I _n	m/z	II ₁	II ₂	II ₃	II ₄	II ₅	II _n	m/z	I ₀
a	(59)	12.4	35.7	33.1	33.2	51.6	(93)	16.2	24.2	46.9	60.2	42.7	100	(60)	72.0
a	(117)	100	56.9	57.4	44.6	38.0	(185)	100	39.9	52.1	38.0	37.0	53.8	(119)	48.5
a	(175)	-	97.0	97.8	63.1	41.9	(277)	-	10.8	34.6	21.7	25.1	23.8	(178)	54.5
a	(233)	-	23.5	26.0	47.6	28.2	(369)	-	-	0.1	6.0	13.4	10.1	(237)	18.4
a	(291)	-	-	5.9	8.8	10.5	(461)	-	-	-	0.1	4.8	4.2	(296)	4.5
a	(349)	-	-	-	3.6	3.7	(553)	-	-	-	-	1.90	1.9	(355)	1.0
b	(131)	14.9	-	-	-	19.0	(165)	15.6	-	-	-	-	21.7	(132)	20.0
b	(189)	-	-	-	-	6.6	(257)	-	18.7	-	-	-	3.2	(191)	4.8
b	(247)	-	6.1	-	-	3.5	(349)	-	-	0.1	-	-	1.0	(250)	2.4
b	(305)	-	-	2.7	-	1.3	(441)	-	-	-	0	-	0	(309)	0.9
b	(363)	-	-	-	2.3	0.8	(593)	-	-	-	-	0	0	(358)	0.1
c'	(130)	2.4	-	-	-	2.4	(164)	0	-	-	-	-	15.7	(131)	9.6
c	(188)	-	-	-	-	3.1	(256)	-	0	-	-	-	3.8	(190)	3.6
c	(246)	-	4.1	-	-	2.2	(348)	-	-	0	-	-	0.1	(249)	1.6
c	(304)	-	-	3.7	-	1.0	(440)	-	-	-	0	-	0	(308)	0.8

c	(362)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	(367)	0
d'	(115)	4.1	32.3	26.2	23.5	20.1	3.5	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.5	28.9	31.2
d	(173)	-	12.0	45.5	45.8	39.2	47.8	(241)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34.6	42.7	65.0
d	(231)	-	-	9.2	10.8	15.3	18.8	(333)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8	9.7	27.8
d	(289)	-	-	-	2.7	1.2	6.2	(425)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	3.1	10.6
d	(347)	-	-	-	-	0.6	3.3	(517)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	1.7	2.3
e	(101)	3.7	17.2	13.5	14.7	11.0	15.7	(169)	2.3	4.4	9.5	7.7	7.7	5.0	12.5	10.3	17.0	17.0	5.0	12.5	17.0	17.0
e	(159)	-	4.0	33.8	20.0	19.2	38.7	(261)	-	8.4	10.1	6.6	9.7	9.7	39.1	162	74.9	74.9	9.7	39.1	162	74.9
e	(217)	-	-	2.2	13.8	9.9	29.1	(353)	-	-	0.1	4.5	2.7	2.7	28.1	221	61.2	61.2	2.7	28.1	221	61.2
e	(275)	-	-	-	0.7	1.3	14.4	(445)	-	-	-	0.1	2.6	2.6	13.0	280	15.9	15.9	2.6	13.0	280	15.9
e	(333)	-	-	-	-	0.1	5.0	(537)	-	-	-	-	0.1	0.1	6.9	339	2.6	2.6	0.1	6.9	339	2.6
f	(73)	36.6	100	100	100	100	100	(73)	8.0	100	100	100	100	100	90.7	73	100	100	100	90.7	73	100
g	(157)	-	1.3	6.6	9.6	7.2	20.7	(225)	-	9.1	13.8	9.1	8.6	8.6	23.3	159	27.2	27.2	8.6	23.3	159	27.2
g	(215)	-	-	0.1	5.3	4.5	18.5	(317)	-	-	29.9	3.7	7.6	7.6	16.1	218	21.2	21.2	7.6	16.1	218	21.2
g	(273)	-	-	-	0.3	0.6	4.5	(409)	-	-	-	4.3	2.2	2.2	7.1	277	6.6	6.6	2.2	7.1	277	6.6
g	(331)	-	-	-	-	0	2.5	(501)	-	-	-	-	1.6	1.6	3.7	336	1.8	1.8	1.6	3.7	336	1.8
h	(171)	-	-	0.8	5.5	7.6	14.7	(205)	-	4.1	6.9	8.3	8.1	8.1	15.6	172	15.5	15.5	8.1	15.6	172	15.5
h	(229)	-	-	0.1	2.6	3.0	12.7	(297)	-	-	4.9	3.8	3.0	3.0	6.1	231	14.0	14.0	3.0	6.1	231	14.0
h	(287)	-	-	-	0	0	2.2	(389)	-	-	-	1.1	0.6	0.6	1.5	290	1.7	1.7	0.6	1.5	290	1.7
h	(345)	-	-	-	-	0	0.8	(481)	-	-	-	-	0.7	0.7	0.1	349	0.1	0.1	0.7	0.1	349	0.1

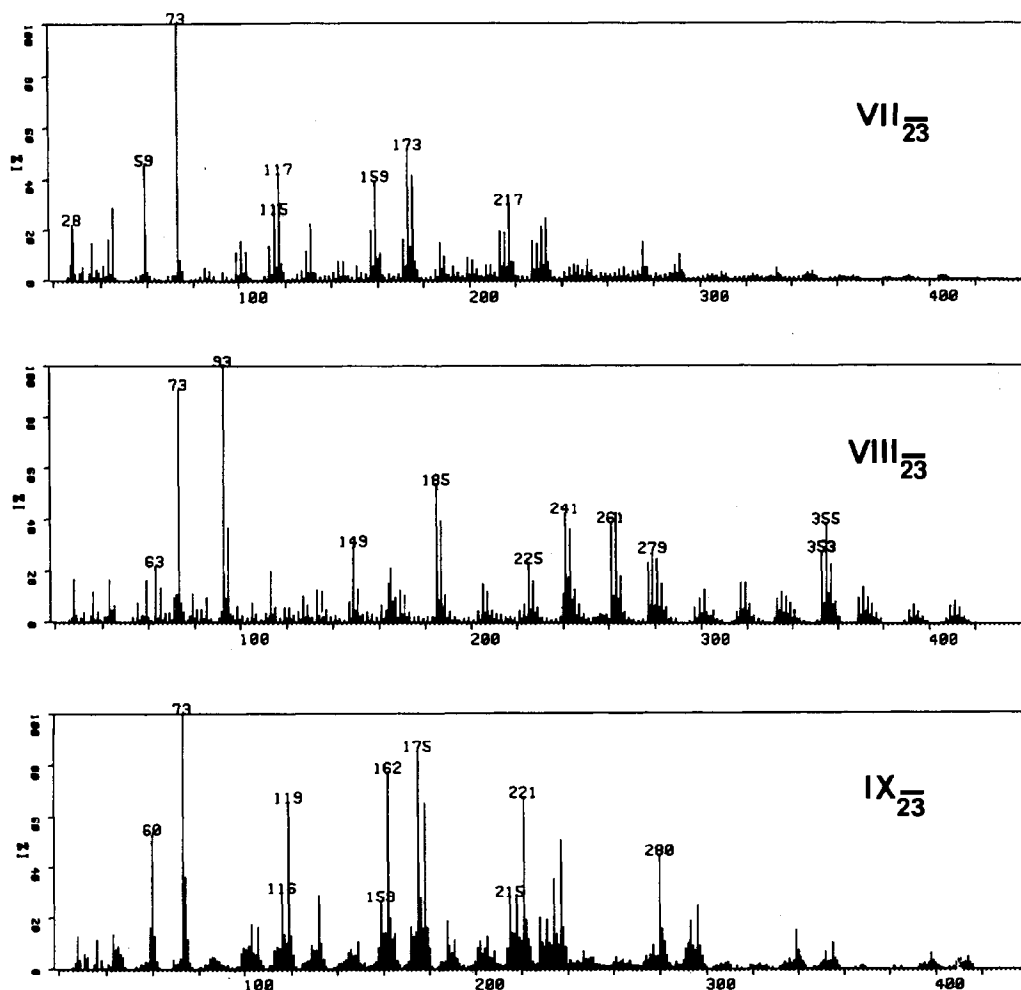
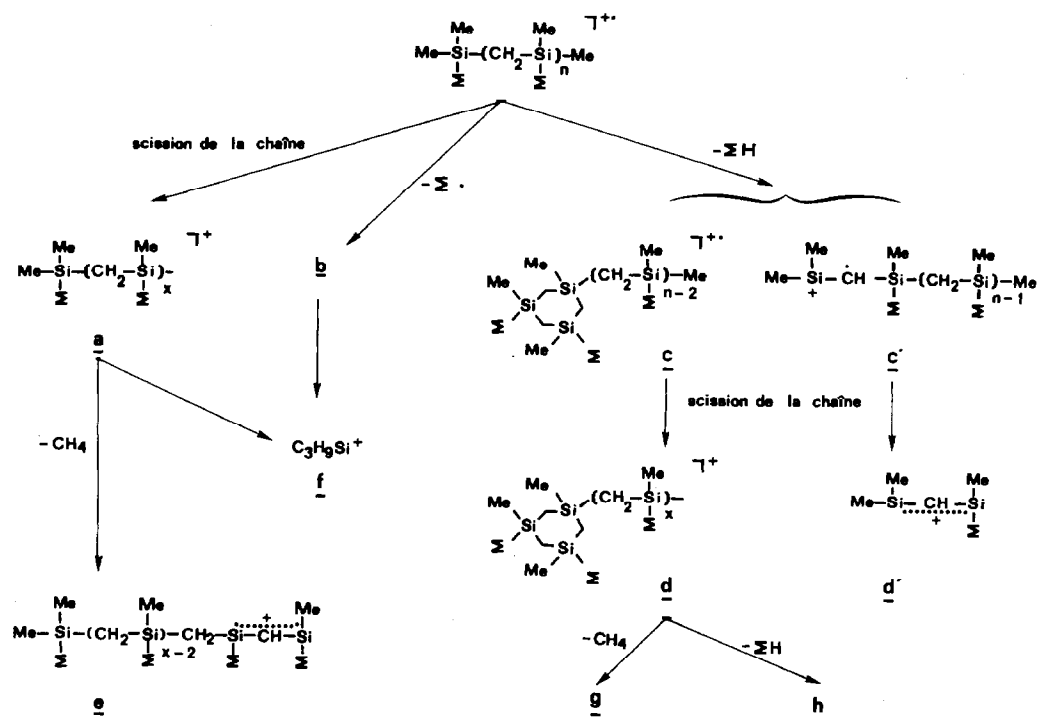


Fig. 1. Spectres de masse des polycarbosilanes VII_x, VIII_x et IX_x.

La mise en évidence par spectrométrie de masse (Tableau 5) des schémas de fragmentation ionique de l'ensemble de nos carbosilanes modèles, nous est alors apparue susceptible de fournir des renseignements utiles, concernant les processus de thermolyse des polysilapropylènes (Fig. 1).

La fragmentation sous impact électronique des carbosilanes et des polycarbosilanes ne peut pas être comparée, a priori, avec celle des hydrocarbures saturés homologues, même si les spectres de masse de ces deux classes de composés présentent des similitudes apparentes. En effet, seule l'étude des ions métastables permet de mettre en évidence les processus de fragmentation spécifiques des carbosilanes étudiés ici: la différence essentielle que l'on observe se situe au niveau du mécanisme de transfert de charge se produisant dans les alcanes, après l'élimination d'un radical à partir de l'ion moléculaire. Dans les carbosilanes, le rôle de ce mécanisme est très amoindri, car il provoque l'élimination d'espèces neutres du type silènes, réputées comme étant hautement instables. L'élimination de molécules d'alcanes de meilleure stabilité se substitue, dans le cas des carbosilanes, à l'élimination de silènes que l'on pourrait attendre si les deux schémas étaient comparables.

Schéma 3. Fragmentation sous impact électronique des polycarbosilanes modèles VII_x, VIII_x et IX_x ($\Sigma = \text{H, D ou } ^{35}\text{Cl}$)



Type d'ions	Nombre de Σ	H m/z	D m/z	Cl m/z
<i>M</i>	$n + 1$	$74 + 58n$	$75 + 59n$	$108 + 92n$
<i>a</i>	$x + 1$	$59 + 58x$	$60 + 59x$	$93 + 92x$
<i>b</i>	n	$73 + 58n$	$73 + 59n$	$73 + 92n$
<i>c</i>	n	$58 + 58n$	$59 + 59n$	$92 + 92n$
<i>c'</i>	n	$58 + 58n$	$59 + 59n$	$92 + 92n$
<i>d</i>	$x + 2$	$173 + 58x$	$175 + 60x$	$241 + 92x$
<i>d'</i>	1	115	116	149
<i>e</i>	$x + 1$	$43 + 58x$	$44 + 59x$	$77 + 92x$
<i>f</i>	0	73	73	73
<i>g</i>	$x + 2$	$157 + 58x$	$159 + 59x$	$225 + 92x$
<i>h</i>	$x + 1$	$171 + 58x$	$172 + 59x$	$205 + 92x$

On n'observe la présence d'un pic moléculaire à 70 eV dans aucun de ces composés; cela avait déjà été signalé pour des composés voisins [10]. A partir de l'ion moléculaire, il existe trois filiations compétitives différentes qui ont été mises en évidence par l'observation des ions métastables (Schéma 3): élimination sous forme d'un radical R[•], de l'hydrogène, du deutérium, ou du chlore substituant l'un des atomes de silicium. Cette scission homolytique qui conduit à un ion du type *b*, est d'une importance particulière dans les premiers termes des deux séries étudiées; l'intensité relative de l'ion ainsi formé décroît avec l'allongement de la chaîne carbosiliciée.

Élimination d'une molécule ΣH : l'hydrogène concerné peut être prélevé, soit en position vicinale pour aboutir à un ion du type c' , soit sur une position plus éloignée pour former un ion cyclique plus stable c , quand cela est possible. Ces ions du type c ou c' sont de très faible intensité, voire même inapparents comme cela est le cas dans le spectre des dérivés chlorés. Leur existence transitoire a néanmoins été prouvée par l'étude des ions métastables. Ces ions c et c' se scindent pour donner des ions siliconium du type d dans le cas des chaînes les plus longues. On notera l'intensité particulière de l'ion $m/z = 173$ dans la série hydrogénée et de ses homologues chlorés ($m/z = 241$) et deutériés ($m/z = 175$). Ceci est à mettre en relation avec l'existence d'une structure cyclique à six chaînons qui favorise l'élimination de la chaîne latérale située en α du cycle. La stabilité de telles structures a déjà été soulignée par d'autres auteurs [11] dans le cas de dérivés carbosiliciés voisins. Des structures résonantes du type d' sont également à envisager dans le cas des premiers termes de ces carbosilanes. Les éliminations d'une molécule de méthane ou d'une molécule de ΣH (H_2 , HCl ou HD) à partir de d conduisent respectivement aux ions g et h .

Scissions de la chaîne carbosiliciée de l'ion moléculaire donnant divers ions siliconium du type a . Ces ions siliconium perdent ensuite une molécule de méthane par arrachement d'un hydrogène de l'un des méthylènes et d'un groupement méthyle porté par un silicium voisin. Le marquage au deutérium montre que le radical hydrogène concerné provient bien du groupe méthylène et n'est pas porté par un silicium, comme cela pourrait être le cas dans les carbosilanes hydrogénés.

Le pic de base de tous ces dérivés, à quelques exceptions près, est constitué par l'ion f ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$, $m/z = 73$) dont l'origine est multiple: l'observation des pics métastables permet, notamment, de le rattacher à l'ensemble des ions des types a et b . La formation de cet ion est vraisemblablement due à une transposition complexe mettant en jeu deux radicaux méthyles portés par deux atomes de silicium différents: de telles transpositions sont classiquement observées dans le cas de dérivés siliciés substitués par de longues chaînes carbonées [10]. On notera néanmoins, à côté de f , la présence, en beaucoup plus faible proportion, d'un autre ion $\text{C}_3\text{H}_8\Sigma\text{Si}^+$, mettant vraisemblablement en jeu un substituant Σ provenant d'un silicium voisin.

Ces résultats mettent en évidence quelques similitudes du comportement des polysilaméthylènes au cours de leur fragmentation électronique et de leur thermolyse à 400°C . On note tout d'abord, dans les deux cas, l'importance particulière de la scission des liaisons $\text{Si}-\Sigma$ ($\Sigma = \text{H}$, D ou Cl). On observe aussi la tendance marquée à la formation de composés plus stables comprenant des cycles à six chaînons. Fritz et coll. ont caractérisé de tels dérivés, ainsi que des sila-adamantanes et des carborundanes, comme intermédiaires du SiC lors de la pyrolyse du tétraméthylsilane [12]. La spectrométrie de masse révèle que les chaînes latérales adjacentes aux cycles peuvent alors être éliminées à partir de ces composés. Dans le cas de la pyrolyse des polycarbosilanes modèles et du PCS de Yajima, ces composés cycliques à chaînes latérales pourraient donner naissance à des produits volatils après clivage des chaînes latérales, ou à des structures plus condensées [12].

Enfin, dans les deux cas, la scission du squelette linéaire est observée, au niveau des liaisons $\text{Si}-\text{CH}_2$, expliquant la formation de carbosilanes volatils linéaires et de méthylsilanes gazeux.

Partie expérimentale

Les spectres à 60 MHz ont été enregistrés avec un appareil Hitachi Perkin-Elmer R24 B (solvant CCl_4 référence interne: benzène ou chlorure de méthylène). En ce qui concerne les spectres à hauts champs du proton, du carbone 13 et du silicium 29, on a utilisé un spectromètre Bruker à transformée de Fourier AC 200 (solvant CDCl_3 ou C_6D_6 , TMS comme référence interne) [13].

Les spectres IR ont été réalisés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 1420 (plaques de NaCl).

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre magnétique à double focalisation VG MICROMASS type 70-70 F, sous impact électronique à 70 eV (courant ionisant: 200 μA , tension d'accélération: 4 KV).

Les carbosilanes de bas poids moléculaire (x inférieur à 6) ont été introduits dans la source du spectromètre à l'aide du dispositif pour les liquides à une température de 200 °C, les polycarbosilanes de plus haut poids moléculaire à l'aide d'une sonde d'introduction directe, à température programmée entre 150 et 300 °C. Dans le cas des dérivés chlorés, thermiquement plus fragiles, la température de la source a été maintenue autour de 170 °C, pour les autres dérivés, elle était comprise entre 180 et 200 °C.

Les ions métastables ont été détectés par des enregistrements selon le mode de balayages concertés B/E pour les ions-fils et B^2/E pour les ions-parents. Les conditions d'ionisation et d'introduction des échantillons dans la source étaient les mêmes que celles décrites précédemment.

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur des colonnes QF1 10% pour les chlorosilanes et SE 30 10% pour les hydrogénosilanes.

Tous les solvants ont été distillés avant utilisation, et conservés sous argon, dans l'obscurité. Le THF a été séché sur naphthalène-sodium, et l'éther distillé sur LiAlH_4 . Les chlorosilanes ont été distillés sur tournure de magnésium, juste avant emploi et conservés sous argon.

Préparation de $\text{HMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (I_0) [14]

L'appareillage est constitué d'un tricol d'un litre, équipé d'une ampoule à brome isobare par laquelle peut arriver l'argon, d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant ascendant prévu pour une circulation de décaline refroidie à 0 °C, relié à une colonne de CaCl_2 . Le système est préalablement séché à la flamme sous vide et mis sous atmosphère d'argon. Dans le ballon sont alors introduits 19.9 g de LiAlH_4 (0.524 mol) puis 450 ml d' Et_2O sec. A cette suspension, on ajoute alors, goutte à goutte en 2 h 30 min sous argon et sous vive agitation magnétique, 286.2 g de $\text{Me}_2\text{ClSiCH}_2\text{Cl}$ (2 mol). La température monte jusqu'à 40 °C avant de redescendre à 25 °C en fin d'addition. Le milieu est alors abandonné une nuit et après 18 h de réaction, il est tiré à la pompe à palettes tout en chauffant progressivement jusqu'à 50 °C. Les composés volatils que l'on a piégés dans l'azote liquide sont redistillés avec une colonne Cadiot pour donner 156.65 g de $\text{HMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (Eb_{760} 81 °C) chromatographiquement pur (attendu 217.3 g; rdt. 72.1%), et un culot constitué de $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$.

Préparation de I_1

Préparation du magnésien II_0 . L'appareillage est le même que celui utilisé pour la synthèse de I_0 : il est initialement séché à la flamme et placé sous atmosphère

d'argon. Dans le ballon réactionnel sont introduits 17.5 g de magnésium en poudre (0.72 mol, excès 1.44 g) puis 50 ml de THF sec. Parallèlement, on place dans l'ampoule à brome 81.75 g de I_0 (0.5 mol) en solution dans 150 ml de THF. On coule quelques ml de cette solution sur le mélange Mg/THF porté à 60 °C. L'ajout de quelques gouttes de $ClCH_2CH_2Cl$ provoque alors une vive réaction qui permet d'amorcer la réaction (le milieu devient trouble). L'agitation magnétique est alors lancée et l'addition débute sous argon, au reflux du THF. L'addition dure 1 h 30 min au bout de laquelle le milieu est devenu noir et l'on agite encore 3 jours au reflux afin de parfaire la réaction.

Condensation du magnésien II_0 avec $Cl_2MeSiCH_2Cl$. Le milieu précédent est filtré sur buchner dans une boîte à gants (afin d'éliminer le magnésium libre éventuel), le filtrat étant recueilli dans une ampoule à brome isobare. La filtration, même sous vide partiel, s'avère malaisée, une pâte noire colmatant rapidement les filtres. Toutefois, on récupère un filtrat marron, limpide. L'appareillage et les filtres sont relavés au THF sec de telle façon que le magnésien soit en solution dans 300 ml de solvant. L'ampoule est alors assujettie à un réacteur de 2 litres, muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à décaline refroidie à 0 °C et relié à une colonne de $CaCl_2$ (cet appareillage est sec et purgé à l'argon). Ce réacteur, où l'on a préalablement placé 200 ml de THF et 81.75 g (0.5 mol) de $Cl_2MeSiCH_2Cl$, est immergé dans un bain d'eau à 20 °C pour éviter tout échauffement excessif. On ajoute alors goutte à goutte le magnésien en 2 h 30 min, sous vive agitation. Progressivement, le milieu prend une coloration blanche et s'épaissit. En fin d'addition, il est porté vers 60 °C pour compléter la réaction. Après 18 h de chauffage, on laisse refroidir le milieu sous argon, puis on sépare les produits volatils par distillation sous vide poussé, en chauffant le ballon jusqu'à 100 °C et en piégeant dans l'azote liquide. Le solide blanc résiduel est repris au pentane puis filtré sous argon. Cette série d'opérations est réalisée encore trois fois. L'ensemble des filtrats est finalement regroupé avec les produits légers précédemment distillés avant d'être rectifié à pression atmosphérique pour éliminer les solvants. En fin d'opération, on récupère 90 g d'un mélange contenant, d'après son spectre de 1H RMN, $Cl_2MeSiCH_2Cl$, $ClCH_2MeHSiCH_2SiHMe_2$ et $(Me_2HSiCH_2)_2SiMeCH_2Cl$ dans un rapport molaire 17/66/17.

Obtention de I_1 . Dans un appareillage et avec un mode opératoire analogues à ceux utilisés pour la préparation de I_0 , on réalise la réduction du mélange précédent (90 g) par 4.93 g de $LiAlH_4$ (0.13 mol) dans 100 ml d'éther sec. Après l'addition, qui dure 1 h 15 min, le milieu blanchâtre est porté au reflux. Après 20 h, le milieu est abandonné sans chauffer sous argon. Les composés volatils qu'il contient sont ensuite distillés sous 1 mmHg et piégés dans l'azote liquide. Pour ce faire on chauffe le milieu jusqu'à 140 °C. En fin d'opération, il ne reste plus dans le ballon réactionnel qu'un résidue quasi solide à 20 °C et visqueux à chaud. Les produits légers piégés sont ensuite distillés sous le vide de la trompe à eau, à l'aide d'une colonne Cadiot. On distille ainsi 25 g d'un liquide incolore identifié à I_1 (Eb 83 °C/53 mmHg). Sa pureté chromatographique est estimée supérieure à 95% ce qui permet de calculer un rendement global (à partir de I_0) de 30% (attendu 83.4 g). Par ailleurs, on ne peut isoler du culot de distillation $(Me_2HSiCH_2)_2SiMeCH_2Cl$ pur en raison de la présence d'autres composés.

Préparation de VII_1 et $VIII_1$. $VIII_1$ a été préparé par chloration de $(Me_3Si)_2CH_2$ par $Me_3SiCl/AlCl_3$ selon la méthode déjà décrite [15]. VII_1 a été obtenu par réduction de $VIII_1$ par $LiAlH_4$ dans l'éther.

Préparation de VII_x x > 1. Elle a lieu en deux étapes. En premier lieu, on prépare deux équivalents du magnésien II₀ ou II₁ comme décrit précédemment. Dans un second temps, on additionne à 20 °C sous vive agitation, le dichlorosilane MeHSiCl₂ ou (ClHMeSi)₂CH₂ en solution dans du THF, sur le magnésien formé: le milieu résultant s'échauffe et devient rapidement gris. En fin d'addition, il est porté au reflux. Après 24 h, on laisse refroidir sous argon puis on élimine le THF sous vide. Enfin, le solide résiduel est repris au pentane puis filtré sur verre fritté à l'air, cette série d'opérations étant réalisée par trois fois. Le filtrat ainsi obtenu est alors concentré puis rectifié avec une colonne Cadiot, sous vide partiel ou poussé suivant la valeur de x, pour donner le composé VII_x attendu, avec une pureté chromatographique supérieure dans tous les cas à 95%. Les spectres des carbosilanes VII_x présentent les absorptions caractéristiques à 1040 (SiCH₂Si), 1350 (CH₂), 1400 (CH₃) et 2105 cm⁻¹ (SiH). Les résultats détaillés sont exposés ci-après.

VII₂. Le magnésien de I₀ est préparé à partir de 8.75 g de magnésium en poudre (0.36 mol), 27.16 g de HMe₂SiCH₂Cl (0.25 mol) et 100 ml de THF sec. Par la suite, on condense 14.5 g de MeHSiCl₂ (0.126 mol) dans 100 ml de THF sec. Finalement, on récupère 15.8 g (66%) d'un liquide incolore (Eb 82 °C/30 mmHg) identifié comme étant VII₂ et un culot de 5.4 g contenant des carbosilanes lourds non identifiés.

RMN: -0.3 (t, CH₂, ³J(HSi) 35 Hz); 0.0 (2d, 5CH₃, ³J(HSi) 4 Hz); 3.9 (m, 3HSi).

VII₃. Les quantités utilisées pour préparer le magnésien de I₀ sont les mêmes que ci-dessus. La condensation met en jeu 21.65 g de (HMeClSi)₂CH₂ (0.125 mol) en solution dans 100 ml de THF sec. Le traitement décrit précédemment permet de séparer 19 g de VII₃ (Eb 78 °C/1 mmHg), d'un culot (8.5 g) constitué de carbosilanes plus lourds. Le rendement est ici de 61%.

RMN: -0.3 (m, 3CH₂); 0.0 2d, 4CH₃ext. + 2CH₃int., ³J(HSi) 4 Hz); 3.9 (m, 4HSi).

VII₄. Le magnésien de I₁ est préparé à partir de 2.62 g de magnésium en poudre (0.108 mol), 12.51 g de I₁ (0.075 mol) et 80 ml de THF sec. Puis, la condensation est réalisée à partir de 4.31 g de MeHSiCl₂ (0.0375 mol) dans 100 ml de THF. En fin d'opération, on distille 8 g de VII₄ (Eb 105 °C/0.7 mmHg) soit un rendement de 69%. Par ailleurs, il subsiste dans le culot de distillation 2.3 g d'un liquide de nature carbosilanique.

RMN: -0.3 (m, 4CH₂); 0.0 (m, 7CH₃); 3.9 (m, 5HSi).

VII₅. Préparation du magnésien de I₁: 2.27 g de magnésium en poudre (0.0936 mol), 10.84 g de I₁ (0.065 mol), 80 ml de THF sec. La condensation qui semble ici plus difficile, met en jeu 5.63 g de (HMeClSi)₂CH₂ (0.0325 mol) dans 100 ml de THF. La distillation permet d'isoler 6.3 g de VII₅ (Eb 132 °C/0.7 mmHg) soit un rendement de 53%. Le culot (2.4 g) contient, à côté de carbosilanes lourds, une fraction non négligeable du composé VII₅.

RMN: -0.3 (m, 5CH₂); 0.0 (m, 8CH₃); 4.0 (m, 6HSi).

Préparation de VIII_x x > 1. Dans un ballon de 250 ml à deux cols, muni d'une ampoule à brome isobare et d'un réfrigérant relié à une colonne de CaCl₂, on introduit, après purge du système à l'argon, le catalyseur palladié (Pd/C à 10%) puis CCl₄. Les quantités sont calculées de telle façon que pour 1 g de silane engagé, l'on ait 10 ml de CCl₄ et 0.05 g de catalyseur. On ajoute alors rapidement sur la suspension noire obtenue, sous argon et sous vive agitation magnétique, une

solution de VII_x dans la moitié du volume de CCl₄ engagé. Il en résulte une augmentation importante de la température, que l'on limite par refroidissement du ballon par un bain d'eau froide. En fin d'addition, ce bain est enlevé et le milieu est laissé tel quel durant 24 h. Après ce temps, le milieu est filtré sur buchner sous argon, afin d'éliminer le catalyseur. Le filtrat résultant est alors concentré puis rectifié sous vide poussé. Le chlorosilane attendu est soit distillé ($x < 4$), soit longuement tiré sous vide à 150 °C ($x > 3$), pour éliminer les dernières traces de solvant. Les techniques spectroscopiques confirment la structure attendue pour ces composés et montrent qu'ils contiennent des siloxanes (quelques pourcents). Les spectres IR présentent les absorptions caractéristiques à 1040 cm⁻¹ (SiCH₂Si), 1350 cm⁻¹ (CH₂), et 1400 cm⁻¹ (CH₃). Les résultats obtenus sont les suivants:

VIII₂. A partir de 0.3 g de Pd/C, 60 ml de CCl₄ (stocké sur CaCl₂) et 6 g de VII₂ (0.0315 mol), on obtient 8 g de VIII₂ (Eb 95 °C/1.5 mmHg), soit un rendement de 86%, et 0.65 g dans le culot de distillation. RMN: 0.5 (s, 4CH₃ext.); 0.6 (s, 1CH₃int.); 0.65 (s, 2CH₂).

VIII₃. On utilise ici 0.32 g de Pd/C, 60 ml de CCl₄ (stocké sur CaCl₂) et 6.1 g de VII₃ (0,024 mol). En fin d'opération, on récupère 8.06 g de VIII₃ (Eb 128 °C/1 mmHg), soit un rendement de 85%, et 0.55 g dans le culot de distillation. RMN: 0.5 (s, 4CH₃ext.); 0.6 (2s, 2CH₃int. + 2CH₂ext.); 0.7 (s, CH₂int.).

VIII₄. Partant de 0.11 g de Pd/C (séché à 150 °C durant 2 h sous 1 mmHg), 20 ml de CCl₄ (stocké sur CaCl₂ et dégazé sous argon aux ultrasons juste avant emploi) et 2.15 g de VII₄ (0.07 mol), on arrive à 3.18 g de VIII₄ soit un rendement de 94%. RMN: 0.5 (s, 4CH₃ext.); 0.6 (s élargi, 3CH₃int. + 2CH₂ext.); 0.7 (s, 2CH₂int.).

VIII₅. On utilise ici 0.1 g de PdCl₂ (fraîchement acheté, manipulé sous argon), 20 ml de CCl₄ (même traitement que ci-dessus) et 1.82 g de VII₅ (0.05 mol). On obtient ainsi 2.7 g de VIII₅, soit un rendement de 94%. RMN: 0.5 (s, 4CH₃ext.); 0.6 (s élargi, 4CH₃int. + 2CH₂ext.); 0.7 (s, 3CH₂int.).

References

- 1 S. Yajima, *Ceram. Bull.*, 62 (1983) 993.
- 2 Y. Hasegawa et K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 3633.
- 3 Y. Hasegawa et K. Okamura, *J. Mater. Sci.*, 21 (1986) 321.
- 4 E. Bacqué, J.-P. Pillot, M. Birot et J. Dunoguès, *Macromolecules*, 21 (1988) 30.
- 5 E. Bacqué, J.-P. Pillot, M. Birot et J. Dunoguès, *Macromolecules*, 21 (1988) 34.
- 6 G. Greber et G. Degler, *Makromol. Chem.*, 52 (1962) 199.
- 7 D.J. Cooke, N.C. Lloyd et W.J. Owen, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 55.
- 8 J.D. Citron, J.E. Lyons et L.H. Sommer, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 668.
- 9 G. Levin et J.B. Carmichael, *J. Polymer Sci.*, (1967) 1.
- 10 A. Onopchenko, E.T. Sabourin et D.A. Danner, *Org. Mass Spectr.*, 20 (1985) 505.
- 11 G. Fritz et K.P. Wörns, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 512 (1984) 103.
- 12 G. Fritz et E. Matern, *Carbosilanes, Synthesis and Reactions*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.
- 13 L'étude détaillée par RMN multinoyaux à hauts champs sera publiée prochainement.
- 14 O.W. Steward et O.R. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1961) 4932.
- 15 M. Ishikawa, M. Kumada et H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.*, 23 (1970) 63.