

*Journal of Organometallic Chemistry*, 382 (1990) C17–C20  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
JOM 20588PC

### Preliminary communication

---

## L'électrosynthèse, une voie simple d'accès aux di- et polysilanes

**C. Biran, M. Bordeau, 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 15 novembre 1989)

### Abstract

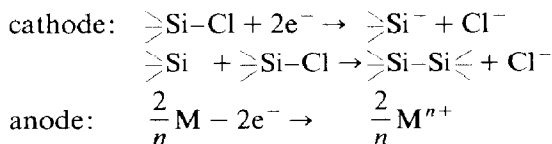
Electrochemical reduction of chlorosilanes, at constant current intensity, in a single compartment cell fitted with a sacrificial aluminium anode, is a practical and convenient route to di-, tri-, and poly-silanes.

---

Les polysilanes, fortement impliqués dans les stratégies d'élaboration de précurseurs de céramiques à base de carbure de silicium [1–4], ont donné lieu à de nombreuses études, dont la plupart ont repris les méthodes consistant à créer la liaison silicium–silicium par action d'un métal (Li, Na, K, Mg, etc.) [5] sur un chlorosilane ou un mélange de chlorosilanes. Beaucoup plus récemment, les chimistes ont pensé qu'il était possible de créer la liaison Si–Si à partir de deux liaisons Si–Cl par électrochimie [6–9], bien que l'extrapolation à une échelle en rapport avec une éventuelle application industrielle pose de délicats problèmes. C'est pourquoi, en nous situant dans la perspective de l'utilisation industrielle de l'électrosynthèse organique, nous avons mis en oeuvre une technique qui nous a été indiquée par Périchon et coll. [10]. Elle consiste en l'utilisation d'une cellule à compartiment unique, équipée d'une agitation magnétique et d'une anode soluble (le plus souvent, ici, en aluminium), aisément oxydable. Cette cellule permet de travailler à intensité imposée, en évitant les réactions secondaires. La formation de sels par oxydation électrochimique de l'anode permet d'utiliser une quantité initiale d'électrolyte support ( $0.02 \text{ mol l}^{-1}$ ) très inférieure à celle couramment mise en jeu par ailleurs ( $0.2\text{--}0.8 \text{ mol l}^{-1}$ ).

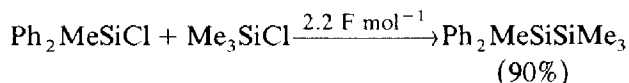
Dans ces conditions, le silylanion engendré par la réduction cathodique d'un chlorosilane est piégé par ce même chlorosilane, ou un autre de nature différente présent en excès dans le milieu, pour conduire à un disilane respectivement symétrique ou dissymétrique ou encore, dans certains milieux, à un polysilane, si le

chlorosilane de départ est difonctionnel:



La communication, lors d'un congrès des possibilités offertes par une technique assez voisine pour la synthèse de polysilanes par Umezawa et coll. [11], nous incite à publier les résultats préliminaires obtenus dans ce domaine, qui ont fait l'objet de la thèse de Pons [12] et sont en cours de développement.

Tout d'abord, il faut souligner que l'on s'affranchit de l'eau résiduelle provenant du solvant ou de l'électrolyte support bien qu'ils aient été préalablement séchés, par l'introduction de 0.2 ml de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (dans les 50 ml de solvant utilisés habituellement), qui forme  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  non électroactif et facile à éliminer (Eb.  $99^\circ\text{C}/760$  mmHg) et  $\text{HCl}$  qui disparaît par préélectrolyse jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène ( $\sim 2$  h à 100 mA).  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  étant difficilement réductible [7,8], nous avons commencé par réduire  $\text{Ph}_2\text{MeSiCl}$  (potentiel de réduction  $-2.5$  V/ECS [7]) en anion, piégé par  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ :

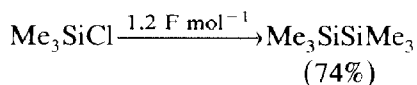


(rapport molaire 1/10), anode: Al, cathode: acier inox; solvant: THF/HMPT, 80/20 (v/v); électrolyte support:  $\text{LiCl}$ ,  $0.02 \text{ mol l}^{-1}$ ).

L'HMPT peut être remplacé par la TDA-1 [14\*] et, dans les mêmes proportions,  $\text{LiCl}$  par  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ .

Un essai préliminaire effectué avec  $\text{PhMeSiCl}_2$  et  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  a conduit à  $\text{Me}_3\text{SiSiMePhCl}$  et  $\text{Me}_3\text{SiSiMePhSiMe}_3$  avec des rendements respectifs de 75 et 25% montrant ainsi, pour la première fois, que l'on peut s'arrêter à la silylation d'une seule liaison  $\text{Si-Cl}$ .

La réaction a ensuite pu être étendue à la préparation de  $\text{Me}_6\text{Si}_2$  déjà réalisée précédemment [6-9], dans des conditions de mise en oeuvre plus délicate. En opérant comme précédemment, l'hexaméthylidisilane a pu être obtenu avec un rendement très amélioré:

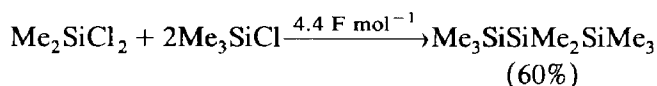


(La moitié de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  est réduite, l'autre moitié sert au piégeage.)

Enfin, Simonet [15] ayant déterminé, à notre demande, le potentiel de réduction de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  ( $-1.88$  V par rapport à l'électrode de référence  $\text{Ag}/\text{AgI}$  soit  $-2.28$  V/ECS) sur cathode de mercure et dans une solution ( $0.2 \text{ mol l}^{-1}$ ) de  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  dans le DMF séché, nous avons entrepris la synthèse de polysilanes à partir de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , en présence ou en l'absence de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ .

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

En présence de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , nous avons pu préparer l'octaméthyltrisilane avec un rendement non optimisé de 60%:



(Al/acier inox, THF/HMPT: 50/50 (v/v),  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ; THF/TDA-1: 80/20 (v/v), LiCl.)

Cette méthode nous paraît la voie la plus pratique d'accès à ce produit: la voie chimique ( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ /métal alcalin/ $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) ne donne qu'un rendement de 13% avec un taux de transformation de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  de 50% [16], ce qui a motivé la mise en oeuvre d'une autre voie, via  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Cl}$  [16,17], lui-même obtenu à partir de  $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$  [18].

En l'absence de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , un seul essai préliminaire a montré que l'électrolyse conduisait à une fraction soluble dans l'éther, dont la teneur en polysilane n'a pu être fixée avec précision et à un polydiméthylsilane solide insoluble (rdt. 30%), dont les caractéristiques physico-chimiques (spectres, IR, UV, RMN) sont en tous points semblables à celles du polydiméthylsilane précurseur des fibres à base de carbure de silicium obtenues par Yajima et coll. [2], à partir de diméthylchlorosilane et de sodium: l'électrosynthèse peut donc constituer une alternative pour l'élaboration de précurseurs de matériaux à très hautes performances.

Bien que les études se poursuivent à l'heure actuelle, on peut d'ores et déjà affirmer que l'électrosynthèse est une méthode compétitive de création de la liaison Si-Si.

**Remerciements.** Nous remercions l'AFME (Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie) et le Conseil Régional d'Aquitaine pour leur aide financière ainsi que le Laboratoire du Professeur Périchon (L.E.C.S.O.) 2, rue Henri Dunant, 94320 Thiais (France) pour la technique d'électrosynthèse qu'il nous a communiquée.

## Bibliographie

- 1 S. Yajima, *Advanced Fibers and Composites for Elevated Temperatures*, 108th AIME Annual Meeting, 1979, p. 29 et réf. citées.
- 2 S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Imura, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 2569.
- 3 C.L. Schilling, J.P. Wesson, T.C. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 70 (1983) 121.
- 4 R. West, J. Maxka, *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symp. Ser., 360 (1988) 6 et réf. citées, etc.
- 5 Voir par exemple, H. Gilman, W.H. Atwell, F.K. Cartledge, *Advan. Organomet. Chem.*, 4 (1966) 1 et réf. citées; M. Kumada, K. Tamao, *Advan. Organomet. Chem.*, 6 (1968) 19 et réf. citées; E. Hengge, *Topics in Current Chem.*, 51 (1974) 1 et réf. citées. Voir aussi la réf. 4.
- 6 E. Hengge, H. Firgo, *J. Organomet. Chem.*, 212 (1981) 155; E. Hengge, G. Litscher, *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, 15 (1976) 370.
- 7 R.J.P. Corriu, G. Dabosi, M. Martineau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 457; *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 19; *ibid.*, 222 (1981) 195.
- 8 T. Shono, H. Ohmizu, K. Kawakami, H. Sugiyama, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 5029.
- 9 P. Boudjouk, Report 1983, AFOSR-TR-84-0439, Order N. AD-A 141803.
- 10 Voir par exemple: O. Sock, M. Troupel, J. Périchon, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 1509; S. Sibille, E. D'Incan, L. Leport, J. Périchon, *ibid.*, 27 (1986) 3129; E. D'Incan, S. Sibille, J. Périchon, M.O. Moingeon, J. Chaussard, *ibid.*, 27 (1986) 4175; M. Troupel, Y. Rollin, O. Sock, G. Meyer, J. Périchon, *Nouv. J. Chim.*, (1986) 593 et réf. citées.

- 11 M. Umezawa, M. Takeda, H. Ichikawa, T. Ishikawa, T. Nonaka, 40th Meeting of Intern. Soc. of Electrochem. ISE, Kyoto, 17-22 sept. 1989, Abstr. p. 857.
- 12 P. Pons, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I, Bordeaux, 7 sept. 1988.
- 13 P. Pons, C. Biran, M. Bordeau, J. Dunoguès, S. Sibille, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) C27.
- 14 TDA-I: tris(dioxa-3,6 heptylamine): cf. G. Soula, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 3717.
- 15 J. Simonet, Laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Rennes I (URA CNRS No. 439), Campus de Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cédex.
- 16 G. Fritz, B. Grunert, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 473 (1981) 59.
- 17 M. Kumada, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 153; H. Gilman, R.L. Harrel, *ibid.*, 5 (1966) 201.
- 18 M. Kumada, M. Yamaguchi, Y. Yamamoto, J. Nakajima, K. Shuma, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 1264; R. Calas, E. Fraignet, Y. Dentone, *C.R. Acad. Sci. (Paris), sér. C*, 269 (1964) 3777; H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5493.