

NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION D'HYDROGÉNO-SILANES À PARTIR DE CHLOROSILANES

RAYMOND CALAS, JACQUES DUNOGUES ET NORBERT DUFFAUT*

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence (France)

(Reçu le 26 décembre 1969)

SUMMARY

We have synthesized hydrogenosilanes by an original process: action of chlorosilanes on magnesium with gaseous hydrogen chloride, ammonium chloride or tertiary amines hydrochlorides in hexamethylphosphoric triamide (HMPT) medium. By this way we have obtained mono- or polyhydrogenosilanes with good yields (French Patent application June 16th, 1969).

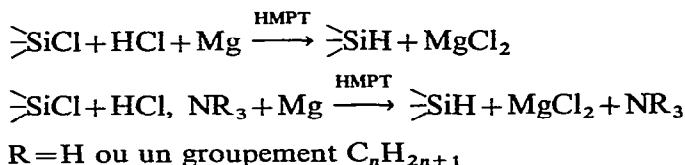
RÉSUMÉ

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation des hydrogénosilanes par action de chlorosilanes sur le magnésium en présence de gaz chlorhydrique, de chlorure d'ammonium ou d'un chlorhydrate d'amine tertiaire, au sein d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Cette méthode nous a permis d'obtenir des mono- ou polyhydrogénosilanes avec de bons rendements (Brevet français déposé le 16 juin 1969).

INTRODUCTION

Diverses méthodes permettent d'accéder aux hydrogénosilanes¹. Les moyens les plus courants pour préparer ces composés étaient jusqu'ici la synthèse directe dans l'industrie, et, au laboratoire, la réduction des chloro- ou des alcoxysilanes par divers hydrures (LiAlH₄ en particulier), ainsi que les échanges halogène-hydrogène au niveau du silicium dans les réactions de dismutation ou de redistribution.

La méthode² que nous proposons est basée sur la réduction des chlorosilanes par le magnésium en présence de HCl, NH₄Cl ou un chlorhydrate d'amine selon :



* Avec la collaboration de Madame J. Gerval.

En partant de polychlorosilanes, nous avons également préparé de la même manière des polyhydrogénosilanes. Un chloroalcooxysilane donne l'hydrogéoalcooxysilane correspondant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les différents hydrogénosilanes préparés ont été identifiés par spectrographie infrarouge, chromatographie en phase gazeuse et résonance magnétique nucléaire, ainsi que par leurs constantes physiques; un dosage d'hydrogène par attaque de la liaison Si-H par la potasse alcoolique à froid, permet de confirmer la formule proposée.

1. Action du triméthylchlorosilane sur le magnésium

(a). *En présence de chlorhydrate de triméthylamine (exemple 1)*. Dans un ballon de 500 ml, on introduit dans l'ordre: 100 cm³ d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), 4.86 g (0.2 atome-g) de magnésium en poudre et 28.7 g (0.3 mole) de chlorhydrate de triméthylamine.

Le mélange est effectué avec précaution, sous atmosphère d'azote, et avec possibilité de refroidissement.

Sur ce mélange, on additionne goutte à goutte, sous agitation, 10.9 g (0.1 mole) de triméthylchlorosilane en 2 ou 3 min. Parfois la réaction s'amorce spontanément à température ambiante; dans la plupart des cas, il est nécessaire de chauffer vers 50–60° pour l'amorcer.

Il faut alors refroidir énergiquement pour maintenir la température vers 70–75° afin de ne pas avoir un dégagement gazeux trop rapide. Au bout d'une heure environ, le dégagement gazeux ayant considérablement diminué et la température baissant, on chauffe pour maintenir une température de 75–80° pendant deux heures supplémentaires.

Le dégagement gazeux ayant cessé, l'appareillage est totalement purgé par un courant d'azote, en recueillant toujours les gaz sur cuve à eau.

On fait passer l'ensemble des gaz recueillis dans des barboteurs à eau faiblement chlorhydrique pour retenir la triméthylamine non dissoute dans l'eau, puis dans une série de condenseurs constitués de pièges refroidis par un mélange acétone/glace carbonique. Nous avons ainsi isolé 5.55 g (Rdt. 75% par rapport au triméthylchlorosilane engagé) de triméthylsilane (Eb. 9°/760 mm) identifié par spectrométrie infrarouge et chromatographie en phase gazeuse. Le résidu est constitué par du chlorure de magnésium complexé avec l'HMPT et un peu d'hexaméthyldisiloxane au sein d'HMPT. Ce dernier est donc facilement récupérable. Précisons que toute l'opération est effectuée sous atmosphère d'azote.

En opérant avec 0.1 mole de triméthylchlorosilane pour 0.1 atome-g de magnésium et 0.1 mole de chlorhydrate de triméthylamine, le taux de conversion du triméthylchlorosilane en triméthylsilane a été de 60% environ.

(b). *En présence de chlorure d'ammonium (exemple 2)*. En opérant comme dans l'exemple 1, mais en remplaçant le chlorhydrate de triméthylamine par le chlorure d'ammonium, nous avons obtenu le triméthylsilane avec un rendement de 50% par rapport au chlorosilane engagé.

(c). *En présence de gaz chlorhydrique (exemple 3)*. Si l'on remplace le chlorhydrate de triméthylamine par un barbotage de gaz chlorhydrique sec durant toute

l'opération, celle-ci est beaucoup plus facilement contrôlée, mais plus lente. Le taux de transformation du triméthylchlorosilane en triméthylsilane est de 35%, en conservant les mêmes quantités de magnésium, triméthylchlorosilane et HMPT.

En opérant dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 mais en présence de 0.1 mole de triéthylamine, le taux de transformation du triméthylchlorosilane en triméthylsilane est porté à 43%.

2. Préparation du diméthylsilane (exemple 4)

En opérant comme dans l'exemple 1 mais avec 0.1 mole de diméthylchlorosilane pour 0.3 atome-g de magnésium et 0.4 mole de chlorhydrate de triméthylamine, nous avons obtenu le diméthylsilane (Eb. -20°) avec un rendement de 75% par rapport au chlorosilane engagé.

3. Préparation du tripropylsilane (exemple 5)

En opérant comme dans l'exemple 1, mais sans dispositif pour recueillir les gaz, avec le tripropylchlorosilane au lieu du triméthylchlorosilane, nous avons obtenu 4.7 g (30%) de tripropylsilane, en effectuant la réaction dans un temps total inférieur à 2 h, sans jamais dépasser $70-75^{\circ}$.

4. Préparation du butoxydiméthylsilane (exemple 6)

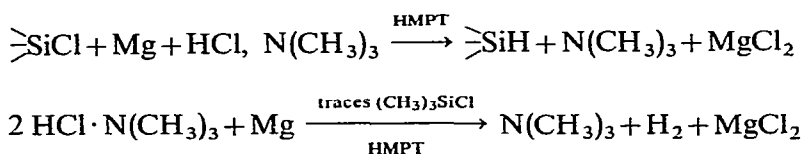
En opérant comme dans l'exemple 5 mais avec le diméthylbutoxychlorosilane au lieu du tripropylchlorosilane, le taux de conversion du chlorosilane engagé en diméthylbutoxysilane a été de 55%.

5. Préparation du triphénylsilane (exemple 7)

En opérant comme dans l'exemple 5, mais avec 6 g (0.02 mole) de triphénylchlorosilane 2.4 g (0.1 atome-g) de magnésium et 19 g (0.2 mole) de chlorhydrate de triméthylamine, nous avons préparé le triphénylsilane avec un rendement de 69% par rapport au chlorosilane engagé.

REMARQUES

Les quantités de réactifs utilisées tiennent compte des deux réactions concurrentes se produisant au cours de l'opération; par exemple avec le chlorhydrate de triméthylamine:



Ces deux réactions ont lieu simultanément: la formation d'hydrogénosilane s'accompagne toujours de dégagement d'hydrogène. Le mécanisme réactionnel paraît complexe: si l'on envisage une réduction des chlorosilanes par l'hydrogène naissant, il paraît difficile d'expliquer les rendements en hydrogénosilane compte-tenu de la quantité relativement faible d'hydrogène présente dans le milieu; d'autre part

les autres métaux utilisés n'ont pas donné d'aussi bons résultats que le magnésium bien qu'ils soient aussi de bons générateurs d'hydrogène.

CONCLUSION

La méthode que nous décrivons permet d'accéder facilement aux hydrogénosilanes à partir de composés courants. Elle est particulièrement intéressante dans le cas d'hydrogénosilanes volatils tels que le triméthylsilane et le diméthylsilane et sélective dans les cas d'alcoxychlorosilanes puisque la fonction alcoxysilane n'est pas réduite.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 A. D. PETROV, B. F. MIRONOV, V. A. PONOMARENKO ET E. A. CHERNYSHEV, *Synthesis of organosilicon monomers*, Chap. 15, London Heywood, 1964, pp. 361-375.
 - 2 R. CALAS, N. DUFFAUT, J. DUNOGUES ET G. MARIN, *Brevet français déposé le 16 juin 1969*.
- J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 561-564