

*Journal of Organometallic Chemistry*, 71 (1974) 371–376  
 ©Elsevier Sequoia S.A. Lausanne — Printed in The Netherlands

## SCISSON, PAR DES COMPOSES A LIAISON $\geq$ P(O) DE LA LIAISON $\geq$ Si—Si $\leq$ DES DISILANES POLYCHLORES ISSUS DE LA SYNTHESE INDUSTRIELLE DES METHYLCHLOROSILANES; OBTENTION DE METHYLDICHLOROSILANE

R. CALAS, J. DUNOGUES et G. DELERIS

*Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au CNRS, Université de Bordeaux I, 33405 Talence (France)*

(Reçu le 20 octobre 1973)

### Summary

The action of HMPT or phosphoric acid on the residues of direct synthesis of methylchlorosilanes leads to a mixture of  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  and  $\text{MeSiCl}_3$  with good yields.

The action of ammonium phosphates on these residues affords a significant proportion of methyldichlorosilane.

### Résumé

L'action de l'HMPT ou de l'acide phosphorique sur les résidus de synthèse directe des méthylchlorosilanes conduit avec de bons rendements à un mélange de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  et  $\text{MeSiCl}_3$ .

L'action des phosphates d'ammonium sur ces mêmes résidus permet en outre l'obtention de quantités importantes de méthyldichlorosilane.

### Introduction

Lors de la synthèse directe\* il se forme, en plus des méthylchlorosilanes attendus, des produits à point d'ébullition élevé. Ces composés qui forment des mélanges complexes renferment en particulier de fortes proportions de méthylchlorodisilanes de formule brute  $(\text{CH}_3)_n\text{Si}_2\text{Cl}_{6-n}$  où  $n$  prend principalement les valeurs 2 et 3.

Ces composés n'ayant pas trouvé de débouchés industriels importants, on

\* Rappelons que la synthèse directe des méthylchlorosilanes consiste en l'action du chlorure de méthyle sur le silicium en lit fluidisé à 250–300°, en présence, notamment, de composés du cuivre. C'est cette voie qui est utilisée industriellement.

a cherché à les valoriser par des voies indirectes et en particulier à les convertir en monosilanes [1-8].

Au Laboratoire, Calas, Duffaut et Puthet [7] ont montré qu'en chauffant le mélange de disilanes obtenu par distillation de ces résidus en présence de 1% d'HMPT on obtenait avec un rendement de 80% un mélange de composition:

$\text{Me}_3\text{SiCl}$  3%;  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  36%;  $\text{MeSiCl}_3$  61%

A la suite de ces travaux nous avons étudié l'action de différents composés possédant la liaison  $\geq\text{P}(\text{O})$ :

- soit sur les résidus bruts de synthèse, que nous appellerons "résidus S",
- soit sur les fractions de ces résidus distillant entre 140°C et 160°C sous pression atmosphérique, que nous appellerons "disilanes" et qui constituent environ 80% des "résidus S".

Nous avons tout d'abord repris les travaux effectués avec l'HMPT puis étudié l'action de phosphates d'ammonium et de l'acide phosphorique.

## Résultats

### Scission par l'HMPT

Nous avons étendu aux "résidus S" la réaction découverte par Calas, Duffaut et Puthet pour les "disilanes". Deux types d'essais effectués avec 4% et 1% d'HMPT nous ont permis d'obtenir, avec des rendements en poids respectifs de 62,5 et 53%, un mélange composé d'environ 3% de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , 60% de  $\text{MeSiCl}_3$  et 37% de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .

### Scission par les phosphates d'ammonium

Par action des phosphates diammonique et triammonique sur les "résidus S", nous avons obtenu dans des conditions opératoires relativement aisées des mélanges de silanes très différents de ceux obtenus par action de l'HMPT. Ils se caractérisent par un pourcentage important de  $\text{MeHSiCl}_2$  et de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , produits nobles, et par une diminution de la teneur en  $\text{MeSiCl}_3$ .

Les résultats des différents essais sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

TABLEAU 1  
PHOSPHATE DIAMMONIQUE  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\text{H}$

Essai	% en poids de $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\text{H}$	Rdt de scission en poids %	$\text{Me}_2\text{HSiCl}$ %	$\text{MeHSiCl}_2$ %	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ %	$\text{MeSiCl}_3$ %
1	1,5	53		17	40	43
2	4	58		44	29	27
3	10	65,7	3	49	29	19

TABLEAU 2  
PHOSPHATE TRIAMMONIQUE  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}^a$

Essai	% en poids de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, 3\text{H}_2\text{O}$	% en poids de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	Rdt de scission en poids %	$\text{Me}_2\text{HSiCl}$ %	$\text{MeHSiCl}_2$ %	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ %	$\text{MeSiCl}_3$ %
4	2,5	1,8	57		29	34	37
5	4,3	3,2	65,8		46	28	26
6	13,5	10	51,5	2,5	39	30	28,5

<sup>a</sup> On note, en début de réaction, un important dégagement de HCl dû à l'hydrolyse de liaisons  $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$  par les molécules d'eau de cristallisation du phosphate triammonique.

### Remarques

La réaction débute à peu près à la température d'ébullition des "résidus S". Nous avons noté que lorsque la température du milieu réactionnel s'élève, en fin d'opération, la proportion de  $\text{MeHSiCl}_2$  croît dans le mélange de silanes obtenus.

Le rendement en produits légers ainsi que la proportion de  $\text{MeHSiCl}_2$  augmentent avec la quantité de phosphate d'ammonium utilisé; cependant, si l'on emploie des pourcentages élevés (supérieurs à 10%), la réaction est trop rapide et le rendement ainsi que la proportion de  $\text{MeHSiCl}_2$  diminuent.

Ainsi, pour les essais de type 1, 2, 4 et 5, nous avons noté que la quantité d'hydrogénosilane formé correspondait à la capture des atomes d'hydrogène des groupements ammonium dans la proportion sensiblement constante de 85% pour le phosphate diammonique et 95% pour le phosphate triammonique. Cette proportion décroît considérablement pour les essais 3 et 6.

Ces résultats nous ont conduits à envisager l'action sur les "résidus S" de l'acide phosphorique et d'autres sels d'ammonium. Wilkins [8] avait obtenu un mélange de trichlorosilane et de tétrachlorure de silicium en chauffant de l'hexachlorodisilane pendant un minimum de 15 h à  $145^\circ\text{C}$  en présence d'un excès de chlorure d'ammonium. Pour notre part, divers essais effectués avec des sels d'ammonium (chlorure, sulfate, carbonate, borate) à des concentrations voisines de 5% n'ont pas donné de résultats positifs dans nos conditions opératoires.

### Scission par l'acide phosphorique\*

L'action sur les "disilanes" de l'acide phosphorique est plus lente que celle des phosphates d'ammonium. Toutefois, le chauffage au reflux de "disilanes" contenant 1% d'acide phosphorique (en solution aqueuse à 85% - cf. partie exp.) nous a conduits avec un rendement en poids de 54% à un mélange de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  et  $\text{MeSiCl}_3$  dans les proportions 1/3, 2/3 environ. L'emploi de pourcentages plus élevés d'acide n'améliore pas de façon sensible le rendement de la

\* Signalons qu'un essai de scission des "disilanes" par 3% en poids de phosphate de méthyle  $\text{O}^-\text{P}(\text{OMe})_3$  dans les mêmes conditions qu'avec l'acide phosphorique (le type d'essais, cf. partie expérimentale) nous a conduits au mélange  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (1/3) et  $\text{MeSiCl}_3$  (2/3) avec un rendement de 35%.

scission. Nous n'avons pas, lors de ces essais, noté la présence d'hydrogénosilane dans le mélange obtenu. Nous avons observé au début du chauffage un dégagement de gaz chlorhydrique dû à l'action de l'eau et de l'acide phosphorique sur les liaisons  $\text{Si}-\text{Cl}$  des "disilanes".

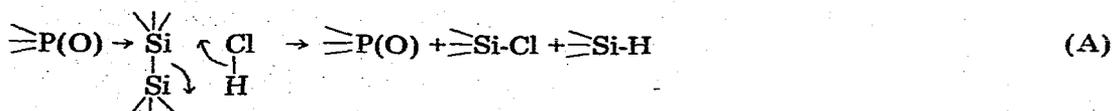
Toutefois, en modifiant nos conditions opératoires (cf. partie exp.), nous avons pu mettre en évidence de manière qualitative la formation de liaisons  $\text{Si}-\text{H}$  par spectrographie IR. Cependant, cet essai étant de mise en oeuvre difficile, la scission par l'acide phosphorique s'est révélée moins intéressante que la scission par les phosphates d'ammonium.

### Discussion

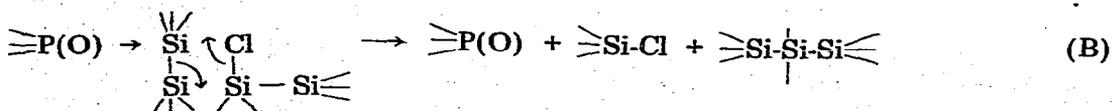
Lors de ce travail, nous avons pu mettre en évidence l'aptitude du phosphate d'ammonium à scinder les liaisons  $\text{Si}-\text{Si}$  des "disilanes" avec création de liaisons  $\text{Si}-\text{H}$ , alors que l'HMPT et l'acide phosphorique (dans nos conditions opératoires habituelles, cf. partie exp.) permettent de réaliser cette coupure, sans formation de liaisons  $\text{Si}-\text{H}$ .

On peut penser que les propriétés particulières des phosphates d'ammonium sont dues au fait que leur température de décomposition (en ammoniac et acides phosphoriques) est voisine de la température de réaction. L'ammoniac réagirait sur les liaisons  $\text{Si}-\text{Cl}$  libérant ainsi progressivement de l'acide chlorhydrique dans le milieu.

Ceci nous amène à proposer le mécanisme suivant, basé sur une réaction à quatre centres avec assistance nucléophile de  $\text{P}(\text{O})$  (ou de l'azote), qui peut être rapproché de l'interprétation envisagée pour la scission des "disilanes" par les amines tertiaires [9]:



Avec l'HMPT la réaction, en l'absence d'acide chlorhydrique, s'effectuerait selon le schéma:



Le trisilane pouvant à son tour entrer en jeu, il se formerait finalement des polysilanes.

Il n'est pas exclu que le mécanisme B intervienne dans le cas des phosphates d'ammonium, en particulier lorsqu'ils sont utilisés en faible quantité.

Avec l'acide phosphorique, lorsque ce dernier est ajouté à froid, l'acide chlorhydrique ne réagit pas (la température n'étant pas assez élevée) et se dégage; par la suite la scission s'effectuerait donc selon le mécanisme B.

Au contraire, lorsque l'acide phosphorique est coulé dans les "disilanes" en ébullition, il y a dans le milieu de l'acide chlorhydrique qui, à cette température, permet la création de liaisons  $\text{Si}-\text{H}$  selon le mécanisme A.

## Partie expérimentale

### *HMPT, phosphates d'ammonium\**

Les essais ont été effectués en chauffant le réactif et le catalyseur de scission dans un ballon muni d'une colonne à distiller de manière à recueillir les monosilanes au fur et à mesure de leur formation.

### *Acide phosphorique, 1er type d'essais\**

Les "disilanes" contenant 1% d'acide phosphorique ont été maintenus au reflux pendant 48 heures puis on a séparé les produits légers formés par distillation.

### *Acide phosphorique, 2ème type d'essais*

On porte les "disilanes" à ébullition dans un ballon muni d'une ampoule de coulée et d'une colonne à distiller puis on coule, goutte à goutte, l'acide phosphorique.

Une seule analyse a été faite sur les produits recueillis, et a permis la mise en évidence d'hydrogenosilanes par spectrographie IR. En effet, ces essais sont difficiles à mener à bien car la réaction est très violente lors de l'addition de l'acide phosphorique.

## Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons montré que l'on pouvait, grâce à un procédé simple et rapide, convertir les résidus de synthèse directe en diméthyl-dichlorosilane et méthyl-dichlorosilane, matières premières importantes, à l'aide de phosphates d'ammonium, produits courants et peu coûteux. Ces réactions mettent ainsi en évidence la facilité de scission de la liaison  $\text{>Si-Si<}$  dans ces "disilanes".

## Bibliographie

- 1 B.A. Bluestein (General Electric Co.), U.S. Pat 2709176 (1955).
- 2 Société Rhone-Poulenc, Brevet français no 1447304 (1965).
- 3 General Electric Co., U.S. Pat. 2598435 (1952).
- 4 Dow Corning Corp., Brevet belge no 764883 (1971).
- 5 G.D. Cooper et A.R. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 5042.
- 6 A.R. Gilbert et G.D. Cooper, (General Electric Co.), U.S. Pat. 2842580 (1955).
- 7 R. Calas, N. Duffaut et R. Puthet (Rhône-Poulenc), Brevet Français no. 1507272 (1966).
- 8 C.J. Wilkins, J. Chem. Soc., (1953) 3409
- 9 M. Kumada et K. Tamao, Advances in Organometal. Chem., 6 (1968) 27 et réf. citées.

\* Les réactifs doivent être mélangés à froid. Tous les essais ont été effectués sur des quantités de "disilanes" variant entre 50 et 200 g. Les mélanges de silanes obtenus ont été analysés par C.P.V. sur colonnes QF 1 à 10% sur chromosorb P.