

Journal of Organometallic Chemistry, 206 (1981) 279–286
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

NOUVELLES SYNTHÈSES DE Me_2SiCl_2 ET Me_3SiCl *

GERARD SIMON, MARCEL LEFORT,

Rhône-Poulenc Industries, Centre de Recherches des Carrières, 69190 Sain-Fons (France)

MARC BIROT, JACQUES DUNOGUES *, NORBERT DUFFAUT et RAYMOND CALAS

*Laboratoire de Chimie Organique et des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain
associé au C.N.R.S. No. 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)*

(Reçu le 25 juillet 1980)

Summary

Partial reduction of MeSiCl_3 and Me_2SiCl_2 using CaH_2 or $(\text{TiH}_2)_n$ at high temperature (300°C) leads to MeSiHCl_2 and Me_2SiHCl , respectively, in good yields but in low proportion. In the presence of AlCl_3 as catalyst the reaction affords Me_2SiCl_2 and Me_3SiCl , in yields higher than those previously observed in the absence of a reducing agent. These redistribution reactions involve MeSiHCl_2 and Me_2SiHCl as intermediates. Consequently Me_2SiHCl with or without Me_2SiCl_2 and AlCl_3 deposited on carbon black as catalyst can undergo disproportionation to give Me_3SiCl .

Résumé

La réduction partielle de MeSiCl_3 et Me_2SiCl_2 par CaH_2 ou $(\text{TiH}_2)_n$ à température élevée (300°C) conduit respectivement à MeSiHCl_2 et Me_2SiHCl avec de bons rendements, quoique en faible proportion. Si l'on opère en présence de AlCl_3 comme catalyseur, MeSiCl_3 et Me_2SiCl_2 donnent respectivement Me_2SiCl_2 et Me_3SiCl avec des rendements très supérieurs à ceux obtenus précédemment en l'absence d'agent réducteur. Nous avons pu mettre en évidence que l'obtention de Me_2SiCl_2 (à partir de MeSiCl_3) était due à la redistribution de MeSiHCl_2 formé dans un stade intermédiaire. De même, l'obtention de Me_3SiCl (à partir de Me_2SiCl_2) est due à la redistribution de Me_2SiHCl . Ce dernier, en présence ou en l'absence de Me_2SiCl_2 , peut être utilisé à la préparation de Me_3SiCl en utilisant comme catalyseur, AlCl_3 déposé sur du noir de carbone.

* Travaux réalisés dans le cadre de l'Action Thématique Programmée No. 2928 financée par le C.N.R.S.

1. Introduction

Parmi les sous-produits formés lors de la synthèse industrielle de Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 représente le tonnage le plus important. Ce composé ne trouvant sa pleine valorisation que dans l'élaboration de résines silicones dont les besoins ne suffisent pas à écouler sa production, de nouvelles utilisations de ce dérivé sont actuellement recherchées.

Par ailleurs, les méthylchlorohydrogénosilanes, produits nobles, se forment en quantités limitées *. Nous avons donc envisagé de réduire le méthyltrichlorosilane et, par la suite, le diméthylchlorosilane à température élevée, au moyen d'agents réducteurs aisément accessibles tels que CaH_2 et $(\text{TiH}_2)_n$. Au cours de ces recherches, nous avons mis en évidence des réactions de redistribution en opérant en présence de chlorure d'aluminium. Ce travail s'inscrit dans le contexte de nombreux travaux effectués dans ce domaine en ce qui concerne la réduction [2–8] et la redistribution [9–18] des chlorosilanes. Notre étude reste d'actualité dans la mesure où l'ensemble des recherches antérieures n'a pas trouvé d'application pratique réelle.

En outre, les fluctuations importantes du marché concernant la demande en chlorosilanes nobles autres que Me_2SiCl_2 , nécessitent d'avoir à sa disposition une gamme importante de procédés permettant de répondre à ces besoins.

Nous avons, dans ce cadre, mis au point une voie nouvelle d'accès au triméthylchlorosilane à partir de Me_2SiHCl en présence ou en l'absence de Me_2SiCl_2 .

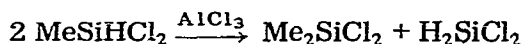
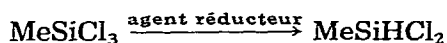
2. Résultats

2.1. Réduction et redistribution de MeSiCl_3

Calas et Bourgeois [19] avaient montré que Me_3SiCl est réduit en Me_3SiH , sous pression normale, par CaH_2 ou NaH en présence de AlCl_3 , en chauffant énergiquement les parois du réacteur. En opérant en autoclave à 300°C , nous avons mis en évidence, à partir de MeSiCl_3 , la formation de MeSiHCl_2 et surtout de Me_2SiCl_2 . Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

La redistribution est également observée en présence de MeSiHCl_2 . En outre, nous avons confirmé que la redistribution de MeSiHCl_2 en présence de chlorure d'aluminium conduisait bien à Me_2SiCl_2 comme cela avait déjà été rapporté dans des conditions comparables [11]. Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

On peut schématiser le processus de la façon suivante:



Le redistribution de H_2SiCl_2 donnant notamment SiH_4 [9] explique les

* Une nouvelle voie a été ouverte pour augmenter le taux d'hydrogénosilanes dans la synthèse directe: elle consiste à effectuer la synthèse directe en présence d'hydrogène [1]. Toutefois cette méthode n'est pas encore appliquée industriellement.

TABLEAU 1
 REDUCTION ET REDISTRIBUTION DE MeSiCl_3
 (Charge initiale 0.1 mol de MeSiCl_3 , 16 g)

t (h)	AlCl_3 (mol)	Réducteur (mol)	Poids (g)	Liquide recueilli ^d			Me_2SiCl_2 (mol)	MeSiCl_3 (mol)	Rdt, en Me_2SiCl_2 (%)	Gaz ^c (l)	No. d'essai
				Me_2SiHCl (mol)	MeSiHCl_2 (mol)	Me_2SiCl_2 (mol)					
20	0.007	TiH_2 , 0.075	10.5	0.002	0.001	0.02	0.05	20		1 ^b	
20	0.007	CaH_2 , 0.075	14.0		0.005	0.01	0.086	10	1	2	
20	0.007	CaH_2 , 0.075	3.75		0.0013	0.003	0.021	3		3	
90	0.008	CaH_2 , 0.075	12.0	0	0.004	0.013	0.064	13	0.5	4	
23	0.005	MeSiHCl_2 , 0.014	16.0	0	0.01	0	0.1	0		5	
23	0.005	MeSiHCl_2 , 0.1	23.8	0	0.05	0.1	0.026	50	0.1	6	

^a Le liquide est analysé en CPV (colonnes QF₁) et RMN du proton. ^b La quantité de Me_2SiCl_2 augmente légèrement après 20 h de chauffage supplémentaire.
^c Présence de SiH en infrarouge à 2100 cm^{-1} .

TABLEAU 2

REDISTRIBUTION DE MeSiHCl_2 (Charge initiale 0.1 mol de MeSiHCl_2 , 11.5 g)

t (h)	AlCl_3 (mol)	Poids (g)	Liquide			Rdt. en Me_2SiCl_2 (%)	Gaz ^a (l)	No. d'essai
			MeSiHCl_2 (mol)	Me_2SiCl_2 (mol)	MeSiCl_3 (mol)			
17	0.001	8.05	0.02	0.009	0.03	9	—	7
13	0.0075	19	0.003	0.0025	0.0023	2.4	^b	8

^a Présence de SiH en infrarouge à 2100 cm^{-1} . ^b Régulation thermique défectueuse: $\theta > 400^\circ\text{C}$, explosion des gaz au contact de l'air.

problèmes pratiques rencontrés lors de la redistribution de MeSiHCl_2 (voir Tableau 2).

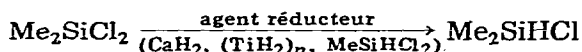
L'intérêt de notre étude réside dans le fait qu'il est possible, en utilisant un agent réducteur, d'obtenir des quantités importantes de Me_2SiCl_2 à partir de MeSiCl_3 . En effet, en présence de AlCl_3 seul, MeSiCl_3 se redistribue partiellement, mais à 350°C au bout de 7 h, la proportion molaire de Me_2SiCl_2 formé n'est que de 3.5% [9]: l'utilisation d'un agent réducteur améliore donc très nettement le résultat.

En outre, la proportion de Me_2SiCl_2 formé à partir de MeSiHCl_2 [9] donne à penser qu'une étude approfondie doit permettre d'améliorer encore les résultats que nous avons observés.

2.2. Réduction et redistribution de Me_2SiCl_2

La possibilité d'obtenir Me_2SiCl_2 à partir de MeSiCl_3 nous a conduits à envisager la préparation de Me_3SiCl à partir de Me_2SiCl_2 puisque la redistribution est facilitée lorsque le nombre de groupes méthyles liés au silicium augmente.

Comme précédemment, nous avons observé qu'il était possible d'effectuer une réduction partielle de Me_2SiCl_2 :



Me_2SiHCl se forme avec un rendement maximal de 22% par rapport au silicium mis en jeu. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3. Ce tableau appelle les remarques suivantes: (a) nous avons établi en IR la présence d'une vibration >SiH ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) due vraisemblablement à la présence de Me_2SiH_2 ; (b) lorsque la réaction est effectuée en présence de AlCl_3 et de quantités catalytiques d'agent réducteur, Me_3SiCl se forme en quantité importante (rendement maximal: 23% par rapport au silicium engagé (cf. Tableau 3)).

Nous avons montré que l'utilisation de MeSiHCl_2 comme agent réducteur permettait aussi d'effectuer la réaction.

Enfin, nous avons établi que Me_2SiHCl était un intermédiaire réactionnel, ce qui nous a conduits à étudier la redistribution de Me_2SiHCl en l'absence ou en présence de Me_2SiCl_2 .

TABLEAU 3
 REDUCTION ET REDISTRIBUTION DE Me_2SiCl_2
 (Charge initiale 0,2 mol de Me_2SiCl_2 , 26 g)

T (°C)	t (h)	AlCl ₃ (mol)	Réducteur (mol)	Poids (g)	Liquide recueilli			Rdt. Me ₃ SiCl (%)	Gaz (l)	No. d'essai
					Me ₂ SiHCl (mol)	MeSiHCl ₂ (mol)	Me ₃ SiCl (mol)			
250	18	0,006		26			0,2		0	9
300	15	0,006		26			0,17		6	10
300	35	0,02		26			0,15		10,5	11
300	17	0,01	MeSiHCl ₂ , 0,01	25,8			0,15		9,5	12
300	17	0,04	CaH ₂ , 0,04	26						13
300	18	0,002	CaH ₂ , 0,02	26			0,18		5	14
300	30	0,007	CaH ₂ , 0,02	14,3			0,085		9	15
300	24	0,015	TiH ₂ , 0,05	22,1	0,004		0,13		23	16
300	18	0,03	CaH ₂ , 0,2	21	0,039	0,002	0,2		20	17
300	26	0,005	MeSiHCl ₂ , 0,2	45		0,042	0,22		6	18
200	24		CaH ₂ , 0,2	19,5	0,02		0,135		10	19
250	90		CaH ₂ , 0,2	14,3	0,023		0,093		11	20
320	40		CaH ₂ , 0,2	13	0,045		0,066		22	21

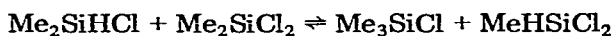
TABLEAU 4
 SYNTHÈSE DE Me_3SiCl À PARTIR DE Me_2SiHCl AVEC (OU SANS) Me_2SiCl_2 ^a

Me_2SiHCl introduit (mol)	Me_2SiCl_2 introduit (mol)	AlCl_3 (g)	T (°C) de réaction	Durée (h)	Composition molaire du mélange récupéré	Rdt. (%) Me_3SiCl par rapport au silicium engagé ^b
0.5	0	5	100	1	Me_2SiHCl : 0.07; Me_2SiCl_2 : 0.098; Me_3SiCl : 0.170; produits gazeux non étudiés	40
1	0	5	100	6	Me_2SiH_2 : 0.085; Me_2SiHCl : 0.107; Me_3SiH : 0.038; Me_3SiCl_2 : 0.025; Me_2SiHCl : 0.214; $\text{Me}_2\text{SiHCl}_2$: 0.013; Me_3SiCl : 0.291; Me_2SiCl_2 : 0.285	37
0.5	0.9	5	100	6	Me_2SiH_2 : 0.10; Me_2SiHCl : 0.30; $\text{Me}_2\text{SiHCl}_2$: 0.07; Me_3SiCl : 0.22; Me_2SiCl_2 : 0.73	58
0.33	0.66	5	140	15	Produits très légers (calc. sur Me_2SiH_2): 0.042; $\text{Me}_2\text{SiH}_2\text{Cl}$: 0.055; Me_2HSiCl : 0.054; $\text{Me}_2\text{SiHCl}_2$: 0.092; Me_3SiCl : 0.285; Me_2SiCl_3 : 0.01; Me_2SiCl_2 : 0.453	59

^a Nous décrivons seulement ici quelques essais types. ^b Les rendements sont calculés par rapport au silicium mis en jeu. En l'absence de Me_2SiCl_2 ils correspondent à Me_3SiCl formé/ Me_2SiHCl ayant disparu. En présence de Me_2SiCl_2 ils correspondent à $\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiCl formé})/\text{Si}(\text{Me}_2\text{SiHCl} + \text{Me}_2\text{SiCl}_2 \text{ ayant disparu})$.

2.3. Synthèse de Me_3SiCl à partir de Me_2SiHCl

En présence de quantités catalytiques de chlorure d'aluminium et à une température de l'ordre de 100°C en phase liquide, en autoclave, Me_2SiHCl se redistribue pour conduire notamment à Me_3SiCl . Les produits formés au cours de la dismutation nous ont amenés à envisager les équilibres suivants:



On voit donc que la présence de Me_2SiCl_2 intervient sur le taux de formation de Me_3SiCl ; c'est la raison pour laquelle divers essais ont été réalisés en l'absence ou en présence de Me_2SiCl_2 au départ de la redistribution. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.

D'autres essais ont mis en lumière l'activité catalytique de ZnCl_2 ou de BBr_3 , mais celle-ci est beaucoup plus faible que celle de AlCl_3 , aussi les résultats ne seront pas rapportés ici.

Par contre, divers essais effectués en phase vapeur ont donné des résultats satisfaisants. Ainsi, au cours d'un essai type où l'on a fait passer un mélange gazeux $\text{Me}_2\text{SiHCl}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{He}$ en proportion 8/2/100 (v/v/v) sur un catalyseur constitué de AlCl_3 déposé sur du noir de carbone à 170°C avec un temps de contact égal à $3 \text{ g cat. h} \times \text{l}^{-1}$ on observe un taux de conversion de Me_2SiHCl de 66% avec un rendement de 39% pour Me_3SiCl (et 37% pour Me_2SiCl_2) par rapport au silicium mis en jeu.

Ici encore, divers essais ont été réalisés et, avec Me_2SiHCl seul, nous avons pu obtenir Me_3SiCl avec 32.5% de rendement si l'on dépose AlCl_3 sur du noir de carbone alors qu'avec AlCl_3 broyé, le taux de transformation de Me_2SiHCl est

TABLEAU 5

REDISTRIBUTION DE Me_2SiHCl EN PHASE VAPEUR EN L'ABSENCE OU EN PRESENCE DE Me_2SiCl_2

Catalyseur	$\text{Me}_2\text{SiHCl}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{He}$ (v/v/v)	Temps de contact g cat. \times h \times l ⁻¹	Température (°C)	Taux de conversion de Me_2SiHCl	Me_3SiCl (%) ^a	Me_2SiCl_2 (%) ^a
AlCl_3	8/2/100	3	170	66	38.6	17
broyé	20/0/100	7	170	75	32.5	23.6
AlCl_3/c	18/0/100	0.85	25	27.6	0	12.9
	18/0/100	0.85	105	44.8	9.6	43
	18/0/100	0.85	130	72.4	29.8	26
Al_2O_3 , avec 0.357% Pt, 212 m/g	$\text{Me}_2\text{SiHCl}/\text{N}_2$	1.6	300	48.9	5.3	20.3
	6.3/100	1.6				
Al_2O_3 , 197 m/g	$\text{Me}_2\text{SiHCl}/\text{MeCl}/\text{N}_2$	1.6	300	79.7	11.6	73
	6.3/165/100					
	$\text{Me}_2\text{SiHCl}/\text{N}_2$	1.6	300	11.5	5.5	66.5
	5.3/100					
	$\text{Me}_2\text{SiHCl}/\text{MeCl}/\text{N}_2$	1.6	300	18.3	3	75.9
	19/166/100					

^a En poids par rapport au silicium engagé.

beaucoup plus faible; on récupère alors Me_2SiCl_2 (rdt.: 46.8%) mais pratiquement pas de Me_3SiCl (cf. Partie Expérimentale).

3. Conclusion

Ce travail met en évidence la possibilité d'obtenir Me_2SiCl_2 et Me_3SiCl à partir de MeSiCl_3 et Me_2SiCl_2 , à condition d'opérer en présence d'un agent réducteur. En outre, il propose une voie d'accès à Me_3SiCl à partir de Me_2SiHCl : dans la mesure où ce dernier deviendrait aisément accessible par synthèse directe en présence d'hydrogène [1], cette méthode serait susceptible d'applications pratiques. Ce travail contribue donc à accroître l'éventail des procédés de synthèse des méthylchlorosilanes, destiné à mieux répondre aux fluctuations de la demande.

4. Partie expérimentale

Les essais en autoclave ont été réalisés comme suit: le mélange des réactifs (quantités indiquées dans les différents tableaux), est réalisé à température ambiante. Le milieu réactionnel est porté puis maintenu à la température indiquée, avec agitation. Après refroidissement les gaz sont recueillis et analysés en CPV et les liquides en CPV et RMN (Colonnes pour CPV QF₁ à 10% sur Chromosorb P) après étalonnage en utilisant des échantillons de référence). Les données expérimentales sont indiquées dans la Partie Résultats. Les essais en phase vapeur ont été réalisés comme suit: on fait passer un mélange gazeux de $\text{Me}_2\text{SiHCl}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ éventuellement/He sur du chlorure d'aluminium broyé ou déposé sur du noir de carbone à température et avec un temps de contact donnés dans le Tableau 5. Le mélange refroidi est ensuite analysé en CPV et RMN.

Bibliographie

- 1 M.G.R.T. de Cooker, J.H.N. de Bruyn et P.J. van den Berg, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 371.
- 2 D.R. Weyenberg, A.E. Bey et P.J. Ellison, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1964) 489.
- 3 A.J. Chalk, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 95.
- 4 L.M. Antipin, L.M. Balk et V.F. Mironov, *Zhur. Obsheh. Khim.*, 40 (1970) 812.
- 5 M.G. Voronkov et L. Abramas, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Sér. Khim.*, (1974) 698.
- 6 M. Takamisawa, *Brevet Japonais*, (77) 31854, 1976.
- 7 General Electric Co (M.J. Wynn), *Brevet U.S.* 3704260, 1972.
- 8 H. Hiro, H. Sakurai et F. Kondo, *Brevet Japonais* (78) 95922, 1977.
- 9 R.O. Sauer et E.M. Hasdell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3590.
- 10 Société Rhône-Poulenc (A. Bazouin et M. Lefort) *Brevet Français* 1 444 735, 1966.
- 11 Société Air Products and Chemicals Inc., *Brevet Anglais* 1 027 522, 1966.
- 12 K. Moedritzer, *Advan. Organometal. Chem.*, 6 (1968) 171 et réf. citées.
- 13 K. Moedritzer, *Organometal. React.* 2 (1971) et réf. cités.
- 14 R.M. Golosora, M.Kh. Karapet'yants, A.M. Mosin et A.M. Mikhailov, *Zhur. Fiz. Khim.*, 45 (1971) 827.
- 15 V.V. Ponomarev, V.N. Penskii, S.A. Golubtsov, K.A. Andrianov et E.N. Chekrii, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1972) 1379.
- 16 General Electric Co., *Brevet U.S.* 3 769 310, 1973.
- 17 Union Carbide Corp. (C.J. Bakay), *Brevet U.S.* 3928542, 1974.
- 18 M. Matsumoto, *Brevet Japonais* (77) 151 130, 1976.
- 19 R. Calas et P. Bourgeois, *Bull. Soc. Chim. France*, (1971) 3263.