

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 350**

51 Int. Cl.:

C01B 33/04 (2006.01)

C01B 33/107 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2010 PCT/EP2010/067016**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2010 E 10788261 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2501650**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de hidrurosilanos**

30 Prioridad:

18.11.2009 DE 102009053804

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.03.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**WIEBER, STEPHAN;
PATZ, MATTHIAS;
TROCHA, MARTIN;
RAULEDER, HARTWIG;
MÜH, EKKEHARD;
STÜGER, HARALD y
WALKNER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 604 350 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de hidrurosilanos

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de hidrurosilanos a partir de halogenosilanos.

5 Los hidrurosilanos o bien sus mezclas se describen en la bibliografía como posibles precursores para la generación de capas de silicio. En este caso, por hidrurosilanos se entienden compuestos que esencialmente sólo contienen átomos de silicio e hidrógeno. Los hidrurosilanos pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos y - en el caso de sustancias sólidas - son esencialmente solubles en disolventes tales como tolueno o ciclohexano o en silanos líquidos tales como ciclopentasilano. Como ejemplo se pueden mencionar monosilano, disilano, trisilano, ciclopentasilano y neopentasilano. Los hidrurosilanos con al menos tres o bien cuatro átomos de silicio pueden
10 presentar una estructura lineal, ramificada o (eventualmente bi-/poli-)cíclica con enlaces Si-H y se pueden describir por las respectivas fórmulas genéricas Si_nH_{2n+2} (lineales o bien ramificadas, con $n \geq 2$), Si_nH_{2n} (cíclicas; con $n \geq 3$) o $Si_nH_{2(n-i)}$ (bi- o bien poli-cíclicas; $n \geq 4$; $i = \{\text{número de ciclos}\} - 1$).

Muchos procedimientos para la preparación de hidrurosilanos se basan en una reacción de deshidropolimerización de hidrurosilanos inferiores, en particular SiH_4 para formar silanos superiores bajo disociación formal de H_2 . La
15 reacción de deshidropolimerización puede llevarse a cabo en este caso 1) térmicamente (documento US 6.027.705 A para el caso de que no se emplee un catalizador) y/o 2) mediante el empleo de catalizadores tales como a) metales de transición elementales (catálisis heterogénea; documento US 6.027.705 A para el caso de que se empleen metales del grupo del platino, es decir, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; documento US 5.700.400 A para metales de los grupos 3B - 7B y 8 - es decir, los metales de transición/lantánidos sin grupo Cu ni Zn), b) óxidos de no metales
20 (catálisis heterogénea; documento US 6.027.705 A para el caso de que se emplee Al_2O_3 o SiO_2), c) complejos de ciclopentadienilo hidrúricos de escandio, ytrio o tierras raras (catálisis homogénea; documentos US 4.965.386 A, US 5.252.766 A), d) complejos de metales de transición (catálisis homogénea; documento US 5.700.400 A para complejos de los metales de los grupos 3B - 7B y 8 - es decir, los metales de transición/lantánidos sin grupo Cu ni Zn; documento JP 02-184513 A) o e) determinados metales de transición inmovilizados sobre un soporte (catálisis heterogénea; documento US 6.027.705 A para el caso de que se empleen metales del grupo del platino sobre un soporte tal como, p. ej., SiO_2 , documento US 5.700.400 A para rutenio, rodio, paladio o platino inmovilizado sobre carbono, SiO_2 o Al_2O_3) o complejos de metales de transición (catálisis heterogénea, documento US 6.027.705 A para el caso de que se empleen complejos de metales del grupo del platino sobre un soporte tal como, p. ej., SiO_2). Sin embargo, todos estos procedimientos presentan el inconveniente de que los hidrurosilanos empleados
25 propiamente dichos tengan que prepararse sólo de modo complejo. Además, lo desventajoso de estos procedimientos es que, en virtud de la auto-inflamabilidad de los precursores, requieren una elevada complejidad de aparatos. Finalmente, con estos procedimientos no se pudieron conseguir hasta ahora rendimientos suficientemente elevados. Además, es necesaria una compleja purificación.

Otro procedimiento para la preparación de hidrurosilanos en el que dihalosilanos, eventualmente junto con trihalosilanos y/o tetrahalosilanos, se hacen reaccionar por vía electroquímica, lo describe, p. ej., el documento EP 0
35 673 960 A1. Sin embargo, también este procedimiento tiene el inconveniente de que, en virtud de la realización electroquímica de la reacción, requiere una elevada complejidad de aparatos y, además, elevadas densidades de energía. Finalmente, también aquí se han de preparar previamente de manera compleja los respectivos di- o bien trihalosilanos.

40 Alternativamente, hidrurosilanos superiores pueden prepararse también mediante deshalogenación y policondensación de halosilanos con metales alcalinos (documento GB 2 077 710 A). También este procedimiento conduce, sin embargo, a rendimientos no suficientemente elevados. Además, este procedimiento es sólo poco selectivo.

A. Kaczmarczyk et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, 421-425 o bien G. Urry, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol.
45 26, 409-414 enseñan la formación catalítica de clorosilanos superiores a partir de clorosilanos inferiores, en particular la formación de dodecacloruro de pentasilicio (el análogo de cloro de neopentasilano, $Si(SiH_3)_4$). Así, A. Kaczmarczyk et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, 421-425 enseña la síntesis de dodecacloruro de pentasilicio a partir de hexaclorodisilano bajo la formación de tetraclorosilano. Además, allí se describe que en el caso de un empleo correspondiente de octaclorotrisilano se forma dodecacloruro de pentasilicio y hexaclorodisilano. En el caso
50 del catalizador allí empleado se trata de trimetilamina. G. Urry, J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, Vol. 26, 409-414 enseñan la síntesis, catalizada con trimetilamina, de dodecacloruro de pentasilicio a partir de hexaclorodisilano bajo la formación de tetraclorosilano o bien a partir de octaclorotrisilano bajo la formación de hexaclorodisilano. Allí no se

describe la hidrogenación de los productos para dar hidrurosilanos. Además, según estos procedimientos no se alcanzan rendimientos satisfactorios de perclorosilanos superiores. Además de ello, lo desventajoso en la variante de síntesis que emplea octaclorotrisilano es que el producto secundario hexaclorodisilano resultante, a diferencia del tetraclorosilano que resulta en la variante de procedimiento basada en hexaclorodisilano, no es fácilmente volátil a temperatura ambiente y presión normal y, por consiguiente, no tiene que ser retirado, sino que debe ser separado por destilación de forma compleja.

El documento WO 2008/051328 A1 enseña, para la generación de composiciones con contenido en neopentasilano, hacer reaccionar un hexahalodisilano de la fórmula X_3SiSiX_3 con un catalizador de amina terciaria bajo la formación de una primera mezcla que comprende tetraquis(trihalosilil)silano ($Si(SiX_3)_4$) y tetrahalosilano. Los dos componentes principales tetraquis(trihalosilil)silano y tetrahalosilano pueden separarse uno de otro. El tetraquis(trihalosilil)silano obtenido puede transformarse mediante hidrogenación con hidruro de diisobutilaluminio en neopentasilano ($Si(SiH_3)_4$). Pero tampoco este procedimiento conduce, en virtud de la ecuación de la reacción ($4 Si_2Cl_6 \rightarrow Si_5Cl_{12} + 3 SiCl_4$), a rendimientos todavía no satisfactorios.

Por consiguiente, se plantea la misión de evitar los inconvenientes descritos del estado conocido de la técnica. En particular, se plantea la misión de proporcionar un procedimiento con el que se puedan preparar a partir de halogenosilanos, de forma rápida y con un rendimiento elevado, hidrurosilanos, en particular neopentasilano, sin que se formen productos secundarios que tengan que separarse de modo complejo.

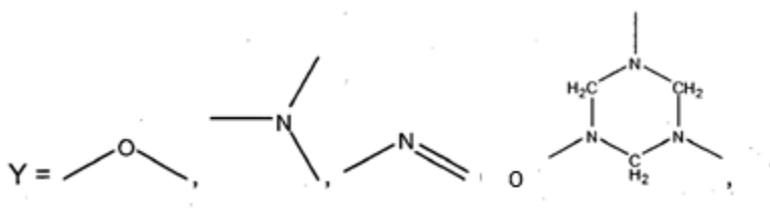
Este problema se resuelve en la presente mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de hidrurosilanos a partir de halogenosilanos, en el que

a) se hacen reaccionar i) al menos un halógenosilano de la fórmula genérica Si_nX_{2n+2} (con $n \geq 3$ y $X = F, Cl, Br$ y/o I) y

ii) al menos un catalizador de la fórmula genérica



con $a = 0$ ó 1 , $b = 0$ ó 1 y $c = 0$ ó 1 , y



en donde

aa) - R, R' y/o R'' son iguales a -alquil C_1-C_{12} , -aril C_1-C_{12} , -aralquil C_1-C_{12} , -aminoalquil C_1-C_{12} , -aminoaril C_1-C_{12} , -aminoaralquil C_1-C_{12} , de manera particularmente preferida -Ph, -PhCH₃, -PhC₂H₅, -PhC₃H₇, -CH₂(C₆H₄)CH₃, -CH₂(C₆H₄)C₂H₅, -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₅, -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₇, -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₇, -C₆H₂(CH₃)₃, -C₆H₃(CH₃)₂, -C₈H₇, -C₈H₆CH₃, -PhNR''''R''''', -PhCH₂NR''''R''''', -PhC₂H₄NR''''R''''', -PhC₃H₆NR''''R''''', -CH₂(C₆H₄)CH₂NR''''R''''', -CH₂(C₆H₄)C₂H₄-NR''''R''''', -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₄NR''''R''''', -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₆NR''''R''''', -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₆NR''''R''''', -CH₂NR''''R''''', -C₂H₄NR''''R''''', -C₃H₆NR''''R''''', -C₄H₈NR''''R''''', -C₅H₁₀NR''''R''''', -C₆H₁₂NR''''R''''', -C₇H₁₄NR''''R''''', -C₈H₁₆NR''''R''''', -C₉H₁₈NR''''R''''' y/o -C₁₀H₂₀NR''''R''''' (con R'''' y R''''' = -alquil C_1-C_{10} , -aril C_1-C_{10} y/o -aralquil C_1-C_{10}),

y/o

- dos o tres radicales R, R' y R'', en el caso de $c = 0$, forman conjuntamente un sistema cíclico o bicíclico, heteroalifático o heteroaromático que incluye N,

en particular, en este caso se trata preferiblemente del sistema cíclico o bicíclico, heteroalifático o heteroaromático de un sistema de anillo de pirrolidina, pirrol, piperidina, piridina, hexametilenoimina, azatropilideno o de quinolina,

- con la condición de que al menos un radical R, R' o R" no sea -CH₃

5 y/o

bb) - R y R' y/o R" (en el caso de c = 1) son iguales a -alquilen C₁-C₁₂, -arilen C₁-C₁₂, -aralquilen C₁-C₁₂, -heteroalquilen C₁-C₁₂, -heteroarilen C₁-C₁₂, -heteroaralquilen C₁-C₁₂ y/o -N=, de manera particularmente preferida -CH₂-, -C₂H₄-, -C₃H₆-, -C₄H₈-, -C₅H₁₀-, -C₆H₁₂-, -C₇H₁₄-, -C₈H₁₆-, -C₉H₁₈-, -C₁₀H₂₀-, -Ph-, -PhCH₂-, -PhC₂H₄-, -PhC₃H₆-, -CH₂(C₆H₄)CH₂-, -CH₂(C₆H₄)C₂H₄-, -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₄-, -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₆-, -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₆-, -C₆H₂(CH₃)₂-, -CH=, -CH=CH-, -N=, -N=CH- y/o -CH=N-,

10

o

cc) - (en el caso de a = b = c = 0) R = ≡C-R'" (con R'" = -alquil C₁-C₁₀, -aril C₁-C₁₀ y/o -aralquil C₁-C₁₀),

15 bajo la formación de una mezcla que comprende al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2} (con m >n y X = F, Cl, Br y/o I) y SiX₄ (con X = F, Cl, Br y/o I),
y

b) el al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2} se hidrogena bajo la formación del hidrurosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2}.

20 El procedimiento resuelve no sólo los problemas planteados frente al estado de la técnica, sino que, además de ello, conduce también, con un rendimiento espacio-tiempo mejor, a hidrurosilanos más puros.

En el caso del halogenosilano empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención se trata de un compuesto que se compone esencialmente sólo de átomos de silicio y átomos de halógeno (halógeno = flúor, cloro, bromo, yodo) y que presenta al menos tres átomos de silicio. Halogenosilanos de la fórmula genérica Si_nX_{2n+2} con al menos tres o bien cuatro átomos de silicio pueden presentar una estructura lineal o ramificada.

25 Halogenosilanos lineales son particularmente bien empleables para el procedimiento de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, el al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_nX_{2n+2} es un compuesto elegido del grupo de los octahalogenotrisilanos o de los decahalogenotetrasilanos, es decir, de los compuestos de la fórmula genérica Si₃X₈ o bien Si₄X₁₀ con X = F, Cl, Br y/o I.

30 Muy particularmente preferidos son octahalógenotrisilanos. De estos compuestos se prefieren de nuevo particularmente octafluorotrisilano, octaclorotrisilano, octabromotrisilano y octayodotrisilano, es decir, los compuestos de la fórmula genérica Si₃X₈ con X = F, Cl, Br o I. De manera muy particularmente preferida, para el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea octaclorotrisilano. El empleo de octaclorotrisilano tiene, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, la ventaja de que como producto del procedimiento primario (junto a SiX₄) pueda prepararse neopentasilano en rendimientos esencialmente mayores y en una pureza
35 esencialmente mayor que según otros procedimientos conforme al estado de la técnica.

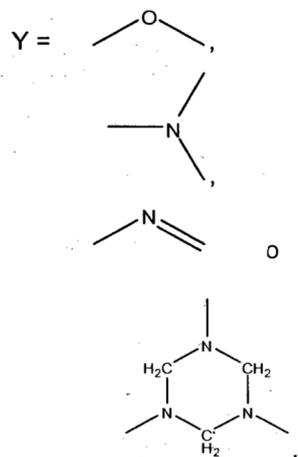
La proporción del al menos un halogenosilano en la mezcla de reacción empleada en el caso del procedimiento asciende preferiblemente al menos a 60, de preferencia al menos a 80% en peso, referido a la masa total de la mezcla de reacción. De manera muy particularmente preferida, la mezcla de reacción contiene sólo el al menos un catalizador y el o bien los halogenosilanos.

40 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse un halogenosilano o varios halogenosilanos. Preferiblemente, se emplea sólo un halogenosilano. Si se emplean varios halogenosilanos, preferiblemente al menos un halogenosilano se presenta como octahalogenotrisilano en una proporción de al menos 20, preferiblemente al menos 80% en peso, referido a la mezcla de halogenosilanos.

45 En el caso del catalizador empleable en el procedimiento de acuerdo con la invención se trata de un catalizador de la fórmula genérica



con $a = 0$ ó 1 , $b = 0$ ó 1 y $c = 0$ ó 1 , y



5 en donde R, R' y R'', independientemente uno de otro, pueden ser radicales de un enlace o de dos enlaces, diferentes independientemente entre sí, que son sustituyentes del átomo de nitrógeno N o que pueden formar con el átomo de nitrógeno - eventualmente bajo incorporación de un grupo Y, en la medida en que esté presente - una estructura (eventualmente bi- o tri-)cíclica.

10 Para el caso de que $c = 0$ y a y $b = 1$, la fórmula genérica del catalizador describe un grupo preferido de catalizadores que pueden ser aminas terciarias (eventualmente cíclicas, bicíclicas o tricíclicas) o compuestos heteroaromáticos nitrogenados.

De manera particularmente preferida, en el caso de $a = b = 1$ y $c = 0$, en el catalizador se trata en este caso de una amina terciaria, es decir, de un catalizador de la fórmula genérica



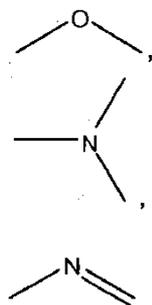
15 en el que R, R' y R'' son iguales a -Ph, -PhCH₃, -PhC₂H₅, -PhC₃H₇, -CH₂(C₆H₄)CH₃, -CH₂(C₆H₄)C₂H₅, -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₅, -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₇, -C₃H₆(C₆H₄)-C₃H₇, -C₆H₂(CH₃)₃, -C₆H₃(CH₃)₂, -C₈H₇, -C₈H₆CH₃, -PhNR'''R''''', -PhCH₂NR'''R''''', -PhC₂H₄NR'''R''''', -PhC₃H₆NR'''R''''', -CH₂(C₆H₄)CH₂NR'''R''''', -CH₂(C₆H₄)C₂H₄NR'''R''''', -C₂H₄(C₆H₄)-C₂H₄NR'''R''''', -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₆NR'''R''''', -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₆NR'''R''''', -CH₂NR'''R''''', -C₂H₄NR'''R''''', -C₃H₆NR'''R''''', -C₄H₈NR'''R''''', -C₅H₁₀NR'''R''''', -C₆H₁₂NR'''R''''', -C₇H₁₄NR'''R''''', C₈H₁₆NR'''R''''', -C₉H₁₈NR'''R''''', y/o -C₁₀H₂₀NR'''R''''', (con R''' y R'''' = -alquil C₁-C₁₀, -aril C₁-C₁₀ y/o -aralquil C₁-C₁₀), con la condición de que al menos un radical R, R' o R'' no sea -CH₃.

25 Preferiblemente, dos o tres radicales R, R' y R'' pueden formar, en el caso $c = 0$ y $a = 1$ y $b = 0$ ó 1 , conjuntamente, un sistema cíclico o bicíclico, heteroalifático o heteroaromático que incluye N. Preferiblemente, en el caso de los catalizadores resultantes se trata de sistemas de anillo cíclicos o bicíclicos, heteroalifáticos o heteroaromáticos, preferiblemente de pirrolidina, pirrol, piperidina, piridina, hexametilénimina, azatropilideno o quinolina.

Preferiblemente (en el caso de $a = b = c = 0$), R puede ser también $\equiv\text{C}-\text{R}'''$ (con R''' = -alquil C₁-C₁₀, -aril C₁-C₁₀ y/o -aralquil C₁-C₁₀). Catalizadores correspondientes son alquinitrilos.

Para el caso de que $c = 1$, la fórmula genérica $\text{NRR}'_a\text{R}''_b\text{Y}_c$ describe diferentes catalizadores con al menos otro heteroátomo con estructura cíclica o bien bi-(eventualmente poli-)cíclica.

30 Estructuras cíclicas sencillas preferidas, p. ej., triazoles, oxazinas o piperazinas, resultan en el caso de que Y =

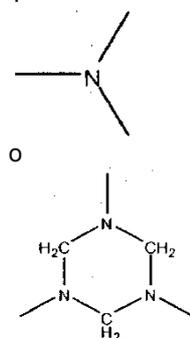


5 y dos o bien tres radicales R, R' y R" correspondientes se eligen del grupo consistente en radicales -alquilen C₁-C₁₂-, -arilen C₁-C₁₂-, -aralquilen C₁-C₁₂-, -heteroalquilen C₁-C₁₂-, -heteroarilen C₁-C₁₂- y -heteroaralquilen C₁-C₁₂- y/o -N= (preferiblemente -CH₂-, -C₂H₄-, -C₃H₆-, -C₄H₈-, -C₅H₁₀-, -C₆H₁₂-, -C₇H₁₄-, -C₈H₁₆-, -C₉H₁₈-, -C₁₀H₂₀-, -Ph-, -PhCH₂-, -PhC₂H₄-, -PhC₃H₆-, -CH₂(C₆H₄)CH₂-, -CH₂(C₆H₄)C₂H₄-, -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₄-, -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₆-, -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₆-, -C₆H(CH₃)₃-, -C₆H₂(CH₃)₂-, -CH=, -CH=CH-, -N=, -N=CH- y/o -CH=N-). El radical R, R' o bien R" que eventualmente
 10 no participa en la formación del anillo se elige entonces del grupo consistente en -alquil C₁-C₁₂-, -aril C₁-C₁₂-, -aralquil C₁-C₁₂-, -aminoalquil C₁-C₁₂; -aminoaril C₁-C₁₂-, -aminoaralquil C₁-C₁₂-, preferiblemente -Ph-, -PhCH₃-, -PhC₂H₅-, -PhC₃H₇-, -CH₂(C₆H₄)CH₃-, -CH₂(C₆H₄)C₂H₅-, -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₅-, -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₇-, -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₇-, -C₆H₂(CH₃)₃-, -C₆H₃(CH₃)₂-, -C₈H₇-, -C₈H₆CH₃-, -PhNR^{'''}-, -PhCH₂NR^{'''}-, -PhC₂H₄NR^{'''}-, -PhC₃H₆NR^{'''}-, -CH₂(C₆H₄)CH₂NR^{'''}-, -CH₂(C₆H₄)C₂H₄NR^{'''}-, -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₄NR^{'''}-, -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₆NR^{'''}-, -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₆NR^{'''}-, -CH₂NR^{'''}-, -C₂H₄NR^{'''}-, -C₃H₆NR^{'''}-, -C₄H₈NR^{'''}-, -C₅H₁₀NR^{'''}-, -C₆H₁₂NR^{'''}-, -C₇H₁₄NR^{'''}-, -C₈H₁₆NR^{'''}-, -C₉H₁₈NR^{'''} y/o -C₁₀H₂₀NR^{'''} (con R^{'''} y R^{''''} = -alquil C₁-C₁₀-, -aril C₁-C₁₀ y/o -aralquil C₁-C₁₀).

20 De manera muy particularmente preferida, en el caso del catalizador de la fórmula genérica NRR'_aR''_bY_c con c = 1 se trata de un compuesto de amina bi- o poli-cíclico. Compuestos de amina bi- o poli-cíclicos resultan para el caso de que Y =

Y

=



25 y se haga una correspondiente elección de los radicales R, R' y R" del grupo consistente en radicales -alquilen C₁-C₁₂-, -arilen C₁-C₁₂-, -aralquilen C₁-C₁₂-, -heteroalquilen C₁-C₁₂-, -heteroarilen C₁-C₁₂- y -heteroaralquilen- y/o -N=. Más preferidos son los radicales R, R' y R" elegidos del grupo consistente en -CH₂-, -C₂H₄-, -C₃H₆-, -C₄H₈-, -C₅H₁₀-, -C₆H₁₂-, -C₇H₁₄-, -C₈H₁₆-, -C₉H₁₈-, -C₁₀H₂₀-, -Ph-, -PhCH₂-, -PhC₂H₄-, -PhC₃H₆-, -CH₂(C₆H₄)CH₂-, -CH₂(C₆H₄)C₂H₄-, -C₂H₄(C₆H₄)C₂H₄-, -C₂H₄(C₆H₄)C₃H₆-, -C₃H₆(C₆H₄)C₃H₆-, -C₆H(CH₃)₃-, -C₆H₂(CH₃)₂-, -CH=, -CH=CH-, -N=, -N=CH- y/o -CH=N-. Catalizadores muy particularmente preferidos son azabicicloalcanos y piperazinas, en particular diazabiciclooctano y N,N-1,4-dimetilpiperazina.

35 Los mejores resultados pueden alcanzarse cuando en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se elijan catalizadores del grupo de compuestos consistente en aminas cíclicas, bicíclicas o policíclicas con o sin otros heteroátomos.

Todavía más preferido, como catalizador puede emplearse diazabiciclooctano, piridina y N,N-1,4-dimetilpiperazina. Estos catalizadores se adecuan particularmente bien para catalizar la reacción de octahalogenotrisilanos para dar los correspondientes tetraquis(trihalosilil)silanos ($\text{Si}(\text{SiX}_3)_4$).

5 Asimismo objeto de la presente invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de neopentasilano, en el que

a) se hace reaccionar i) al menos un octahalogenotrisilano de la fórmula genérica Si_3X_8 con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I con

ii) al menos un catalizador elegido del grupo consistente en diazabiciclooctano, piridina y N,N-1,4-dimetilpiperazina

10 bajo formación de una mezcla que comprende al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_5X_{12} (con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I) y SiX_4 (con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I), y

b) el al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_5X_{12} se hidrogena bajo la formación de neopentasilano.

15 La proporción del al menos un catalizador, referido a la cantidad empleada de clorosilano oscila, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de hidrurosilanos, en particular neopentasilano, preferiblemente entre 0,001 y 1% en peso.

En este caso, el catalizador puede emplearse como sustancia pura o como suspensión en un disolvente tal como, p. ej., dietiléter, preferiblemente en proporciones del catalizador de 1 - 25% en peso referido a la masa total de la suspensión.

20 La reacción puede tener lugar en presencia o ausencia de un disolvente. Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo sin disolvente. Sin embargo, si se lleva a cabo en presencia de un disolvente, como disolventes preferidos pueden emplearse disolventes elegidos del grupo consistente en hidrocarburos con 1 a 12 átomos de carbono (eventualmente parcial o totalmente halogenados) lineales, ramificados o cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos, éteres, cetonas y ésteres. Particularmente preferidos son n-
25 pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, dicitlopentano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno, dietiléter, dipropiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicolmetiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicolmetiléter, tetrahidrofurano, cetona, p-dioxano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, diclorometano y cloroformo. Disolventes particularmente bien empleables son los hidrocarburos n-
30 pentano, n-hexano, n-hexano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno. El disolvente puede suponer 0,01 a 90% en peso de la masa total.

La reacción sustentada por catalizador del halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ tiene lugar preferiblemente a temperaturas de -78 a 300°C y presiones de 1 mbar a 5 bares. De manera particularmente preferida, la reacción del halogenosilano sustentada por catalizador tiene lugar a $10 - 50^\circ\text{C}$ y 900 a 1100 mbar.

35 Después de la formación de la mezcla que contiene al menos un halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$ (con $m > n$ y $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ y/o I) y SiX_4 , esta mezcla puede emplearse, en principio, sin purificación adicional para la subsiguiente hidrogenación.

40 Preferiblemente, sin embargo, el tetrahalogenosilano resultante se separa antes de la hidrogenación del halogenosilano resultante de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$. De manera adicionalmente preferida, esto tiene lugar a través de una separación por destilación o bien retirada de SiX_4 a temperaturas de -30 a $+100^\circ\text{C}$ y presiones de 0,01 a 1100 mbar, preferiblemente a temperaturas de $+20$ a $+30^\circ\text{C}$ y presiones de 0,02 a 0,2 mbar.

45 El al menos un halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$ se hidrogena bajo la formación de un hidrurosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$. Preferiblemente, esto tiene lugar mediante el empleo de al menos un agente de hidrogenación elegido del grupo de los hidruros de metales de un metal del grupo principal 1° a 3° (en particular hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos) o del grupo de los compuestos hidrúricos consistentes en LiAlH_4 , NaBH_4 , $i\text{Bu}_2\text{AlH}$. De manera particularmente preferida, en el caso del agente de hidrogenación se trata de $i\text{Bu}_2\text{AlH}$.

5 También bajo los hidrurosilanos preparables según el procedimiento de acuerdo con la invención se ha de entender compuestos que esencialmente contienen únicamente átomos de silicio e hidrógeno. Estos hidrurosilanos pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos y - en el caso de sustancias sólidas - son esencialmente solubles en disolventes tales como tolueno o ciclohexano o en silanos líquidos tales como ciclopentasilano. Como ejemplos se pueden mencionar disilano, trisilano, ciclopentasilano y neopentasilano. También estos hidrurosilanos pueden presentar una estructura lineal o ramificada con enlaces Si-H. El procedimiento de acuerdo con la invención se adecua particularmente bien para la preparación de hidrurosilanos ramificados. En particular, se adecua particularmente bien en el caso de elegir precursores adecuados para la preparación de neopentasilano.

10 En la hidrogenación, el agente de hidrogenación está presente preferiblemente en un exceso 2 a 30 veces, preferiblemente 10 a 15 veces molar, referido a los halogenosilanos presentes.

15 También la hidrogenación puede tener lugar en presencia o ausencia de un disolvente. Preferiblemente, la hidrogenación se lleva a cabo sin disolvente. Sin embargo, si se lleva a cabo en presencia de un disolvente, pueden elegirse disolventes empleables preferiblemente del grupo consistente en hidrocarburos con uno a 12 átomos de carbono lineales, ramificados o cíclicos, saturados, insaturados o aromáticos y éteres. Particularmente preferidos son n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, diciticlopentano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, tetrahidronaftaleno, decahidronaftaleno, dietiléter, dipropiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicolmetiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicolmetiléter, tetrahidrofurano, p-dioxano, acetonitrilo. Disolventes particularmente bien empleables son los hidrocarburos n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno. El disolvente puede suponer 0,01 a 90% en peso de la masa total.

20 La hidrogenación del halogenosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2} tiene lugar preferiblemente a temperaturas de -78 a 300°C y presiones de 500 mbar a 5 bares. De manera particularmente preferida, la reacción tiene lugar a -10 -30°C y 900 a 1100 mbar.

25 Los siguientes Ejemplos han de explicar de manera complementaria el objeto de la invención sin actuar por sí mismos de forma limitante.

Ejemplos:

1- Ejemplo de acuerdo con la invención

a) Síntesis de halogenosilanos superiores y separación

30 i) Reacción de Si_3Cl_8 para dar Si_5Cl_{12}

aa) Variante de catalizador I

35 50,8 g (0,14 mol) de octaclorotrisilano se mezclaron, a temperatura ambiente y con agitación, con 40,0 mg ($3,6 \times 10^{-4}$ mol; 0,25% en moles) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en 0,5 ml de dietiléter, tras lo cual la mezcla de reacción se consolidó en el espacio de 2 horas mediante el sólido blanco formado. Después de la separación de los componentes volátiles ($SiCl_4$) a 40°C en vacío (0,05 mbar), permanece el producto Si_5Cl_{12} en forma de un sólido blanco cristalino. Como producto principal remanente resulta, de acuerdo con espectroscopía de ^{29}Si -RMN (véase la Figura 1) Si_5Cl_{12} prácticamente puro. Los rendimientos apuntan a la siguiente ecuación de la reacción: $2 Si_3Cl_8 \rightarrow Si_5Cl_{12} + SiCl_4$

Rendimiento de Si_5Cl_{12} : 37,0 g

40 Rendimiento de $SiCl_4$: 13,0 g

bb) Variante de catalizador II

5,1 g (0,014 mol) de octaclorotrisilano se mezclaron, a temperatura ambiente y con agitación, con una disolución de 3,7 mg ($3,3 \times 10^{-5}$ mol; 0,25% en moles) de N,N-dimetilpiperazina en 0,04 ml de dietiléter, tras lo cual la mezcla de reacción se consolidó en el espacio de 2 horas mediante el sólido blanco formado. Después de la separación de los

componentes volátiles a 40°C en vacío (0,05 mbar), permanece el producto en forma de un sólido blanco cristalino que, mediante espectroscopía de ^{29}Si -RMN, se pudo identificar como $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ puro.

Rendimiento de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$: 3,7 g

cc) Variante de catalizador III

- 5 5,1 g (0,014 mol) de octaclorotrisilano se mezclaron, a temperatura ambiente y con agitación, con 4,4 mg ($4,0 \times 10^{-5}$ mol; 0,3% en moles) de N,N-dimetilpiperazina, tras lo cual la mezcla de reacción se consolidó en el espacio de 24 horas mediante el sólido blanco formado. Después de la separación de los componentes volátiles a 40°C en vacío (0,05 mbar), permanece el producto en forma de un sólido blanco cristalino que, mediante espectroscopía de ^{29}Si -RMN, se pudo identificar como $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ puro.

10 Rendimiento de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$: 3,7 g

dd) Variante de catalizador IV

- 15 5,1 g (0,014 mol) de octaclorotrisilano se mezclaron, a temperatura ambiente y con agitación, con una disolución de 2,8 mg ($3,5 \times 10^{-5}$ mol; 0,3% en moles) de piridina en 0,04 ml de dietiléter, tras lo cual la mezcla de reacción se consolidó en el espacio de 12 horas mediante el sólido blanco formado. Después de la separación de los componentes volátiles a 40°C en vacío (0,05 mbar), permanece el producto en forma de un sólido cristalino que, mediante espectroscopía de ^{29}Si -RMN, se pudo identificar como $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ puro.

Rendimiento de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$: 3,7 g

ee) Variante de catalizador V

- 20 5,1 g (0,014 mol) de octaclorotrisilano se mezclaron, a temperatura ambiente y con agitación, con 3,5 mg ($4,2 \times 10^{-5}$ mol; 0,3% en moles) de piridina, tras lo cual la mezcla de reacción se consolidó en el espacio de 12 horas mediante el sólido blanco formado. Después de la separación de los componentes volátiles a 40°C en vacío (0,05 mbar), permanece el producto en forma de un sólido cristalino que, mediante espectroscopía de ^{29}Si -RMN, se pudo identificar como $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ puro. Los rendimientos apuntan a la siguiente ecuación de la reacción:

Rendimiento de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$: 3,7 g

- 25 ii) Reacción del residuo de destilación de Si_3Cl_8 para dar $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

- 30 50 g de una mezcla de clorosilanos superiores con al menos 4 átomos de Si, procedente de la síntesis de octaclorotrisilano, que permanece después de la separación por destilación de octaclorotrisilano, se mezclaron a temperatura ambiente y con agitación con 40,0 mg ($3,6 \times 10^{-4}$ mol) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en 0,5 ml de dietiléter, tras la cual la mezcla de reacción se consolidó en el espacio de 12 horas mediante el sólido blanco formado. Después de la separación de los componentes volátiles (SiCl_4) a 40°C en vacío (0,05 mbar) queda un sólido blanco cristalino.

Rendimiento de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$: 44,0 g

Rendimiento de SiCl_4 : 6,0 g

- 35 Conclusión: también clorosilanos superiores se pueden hacer reaccionar por transposición catalíticamente para dar $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$. El rendimiento aumenta todavía incluso en comparación con di- o tri-silano, mientras que la calidad del producto sigue siendo absolutamente atractiva. La velocidad de la reacción es algo menor con relación a Si_3Cl_8 .

b) Hidrogenación

- 40 38,0 g (0,067 mol) de tetraquis(triclorosilil)silano se mezclaron, bajo enfriamiento con hielo, con 131 g (0,92 mol) de hidruro de diisobutilaluminio y se agitó durante una noche a temperatura ambiente. A continuación, el producto se aisló de la mezcla de reacción mediante transcondensación en vacío (0,05 mbar, temperatura ambiente); obteniéndose un líquido transparente e incoloro.

La ^1H -RMN (Figura 2) muestra como producto principal Si_5H_{12}

Rendimiento: 9,7 g

2. Ejemplo Comparativo

a) Reacción de Si_2Cl_6 para dar $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$

5 60 g (0,22 mol) de hexaclorodisilano se mezclaron, a temperatura ambiente y con agitación, con 60,0 mg ($5,4 \times 10^{-4}$ mol; 0,24% en moles) de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano en 0,5 ml de dietiléter, tras lo cual la mezcla de reacción se consolidó en el espacio de 15 horas mediante el sólido blanco formado. Después de la separación de los componentes volátiles a 40°C en vacío (0,05 mbar) el producto permanece en forma de un sólido blanco cristalino. Como producto de reacción se forma, de acuerdo con espectroscopía de ^{29}Si -RMN, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$ prácticamente puro.

Rendimiento de $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$: 29,6 g

10 Rendimiento de SiCl_4 : 28,0 g

Conclusión:

Si_3Cl_8 y clorosilanos superiores de pueden hacer reaccionar por transposición catalíticamente para formar $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$. Los rendimientos son mayores que en el caso del empleo de Si_2Cl_6 . La velocidad de reacción es claramente mayor con relación al empleo de Si_2Cl_6 .

15

REIVINDICACIONES

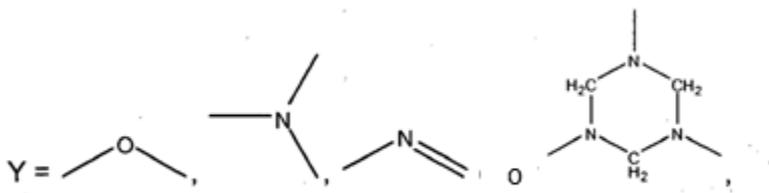
1. Procedimiento para la preparación de hidrurosilanos a partir de halogenosilanos, caracterizado por que

a) se hacen reaccionar i) al menos un halógenosilano de la fórmula genérica Si_nX_{2n+2} (con $n \geq 3$ y $X = F, Cl, Br$ y/o I) y

5 ii) al menos un catalizador de la fórmula genérica



con $a = 0$ ó 1 , $b = 0$ ó 1 y $c = 0$ ó 1 , y



en donde

10 aa) - R, R' y/o R'' son iguales a -alquil C_1-C_{12} , -aril C_1-C_{12} , -aralquil C_1-C_{12} , -aminoalquil C_1-C_{12} , -aminoaril C_1-C_{12} , -aminoaralquil C_1-C_{12} ,

y/o

- dos o tres radicales R, R' y R'' , en el caso de $c = 0$, forman conjuntamente un sistema cíclico o bicíclico, heteroalifático o heteroaromático que incluye N ,

15 - con la condición de que al menos un radical R, R' o R'' no sea $-CH_3$

y/o

bb) - R y R' y/o R'' (en el caso de $c = 1$) son iguales a -alquilen C_1-C_{12} , -arilen C_1-C_{12} , -aralquilen C_1-C_{12} , -heteroalquilen C_1-C_{12} , -heteroarilen C_1-C_{12} , -heteroaralquilen C_1-C_{12} y/o $-N=$,

o

20 cc) - (en el caso de $a = b = c = 0$) $R = \equiv C-R'''$ (con $R''' =$ -alquil C_1-C_{10} , -aril C_1-C_{10} y/o -aralquil C_1-C_{10}),

bajo la formación de una mezcla que comprende al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2} (con $m > n$ y $X = F, Cl, Br$ y/o I) y SiX_4 (con $X = F, Cl, Br$ y/o I),
y

25 b) el al menos un halogenosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2} se hidrogena bajo la formación del hidrurosilano de la fórmula genérica Si_mX_{2m+2} .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el halogenosilano de la fórmula genérica Si_nX_{2n+2} es un silano lineal.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que al menos un halogenosilano es un compuesto elegido del grupo de los compuestos con la fórmula genérica Si_3X_8 o Si_4X_{10} con $X = F, Cl, Br$ y/o I .

30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el catalizador se elige del grupo de compuestos consistente en aminas cíclicas, bicíclicas o policíclicas, con o sin otros heteroátomos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el catalizador es diazabicyclooctano, piridina o N,N-1,4-dimetilpiperazina.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que antes de la hidrogenación tiene lugar una separación del al menos un halogenosilano de la fórmula genérica $\text{Si}_m\text{X}_{2m+2}$ de SiX_4 mediante separación por destilación o retirada de SiX_4 a temperaturas de -30 a $+100^\circ\text{C}$ y presiones de $0,01$ a 1100 mbar.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la hidrogenación tiene lugar mediante la adición de al menos un agente de hidrogenación elegido del grupo de los hidruros de metales de un metal de 1° a 3° grupo principal o del grupo de los compuestos hidrúricos consistentes en LiAlH_4 , NaBH_4 , $i\text{Bu}_2\text{AlH}$.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el agente de hidrogenación está presente preferiblemente en un exceso 2 a 30 veces, preferiblemente 10 a 15 veces molar, referido a los halogenosilanos presentes.

Figura 1

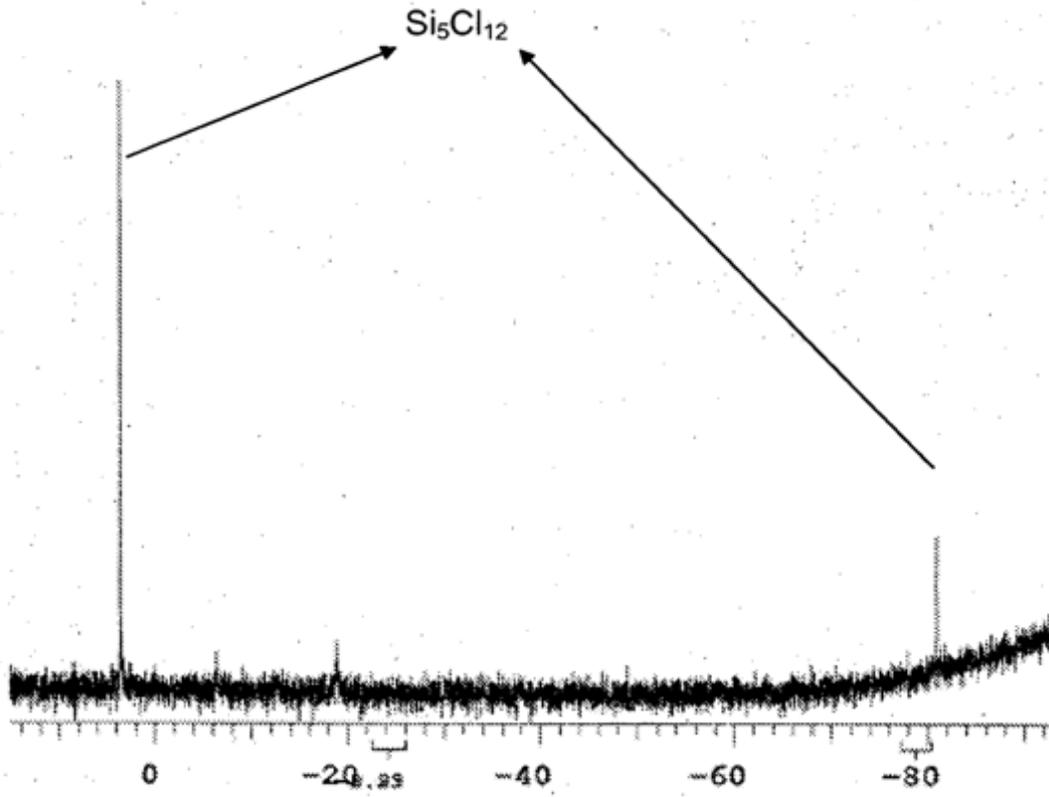


Figura 2

