

Etude DFT du mécanisme de redistribution des méthylsilanes catalysé par chlorure d'aluminium

Kh. Hussein⁽¹⁾

Received 06/06/2013

Accepted 28/10/2013

Résumé

Les réactions de redistribution des hydrogènesilanes sont utilisées à grande échelle dans l'industrie du silicium depuis une quarantaine d'années. Cependant le mécanisme qui correspond à cette réaction n'est pas encore parfaitement élucidé. Nous avons entrepris dans cet article l'étude théorique de la redistribution dans les méthylsilanes catalysée par le chlorure d'aluminium. Les calculs DFT du chemin réactionnel montrent qu'il est possible d'envisager l'existence de composés intermédiaires de type alkylaluminium.

Mots clés: La théorie fonctionnelle de la densité (DFT en anglais), mécanisme réactionnel, composé organométallique, méthylsilanes, chlorure d'aluminium

⁽¹⁾ Associate Professor, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université de Damas, Syrie.

دراسة باستخدام نظرية تابع الكثافة لآلية إعادة توزيع ميتيل سيلان المحفزة بكلوريد الألمنيوم

خنساء حسين⁽¹⁾

تاريخ الإيداع 2013/06/06

قبل للنشر في 2013/10/28

الملخص

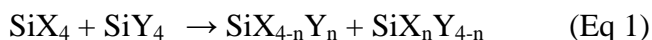
تستخدم تفاعلات إعادة التوزيع بين مركبات هيدروجين السيلان منذ نحو أربعين عاماً وعلى نطاق واسع في صناعة السيليوسوم ومع ذلك، فإن الآلية الموافقة لهذا التفاعل غير موضحة حتى الآن. لتوضيح هذه الآلية، قمنا في هذه النشرة بدراسة نظرية لآلية إعادة توزيع بين جزيئي ميتيل سيلان بوجود حفاز كلوريد الألمنيوم. أظهرت نتائج الحسابات بواسطة نظرية تابع الكثافة وجود مركب وسطي من ألكيل الألمنيوم.

الكلمات المفتاحية: نظرية تابع الكثافة (DFT)، آلية التفاعل، مركبات عضوية- معدنية، ميتيل السيلان، كلوريد الألمنيوم

⁽¹⁾ أستاذ مساعد، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

1 . Introduction

La redistribution des organosilanes représente une classe importante de réactions dans la chimie du silicium. Elle consiste à échanger les substituants qui interviennent dans les silanes selon la réaction suivante:



où X et Y représentent des ligands plus ou moins labiles tels que des halogènes, l'hydrogène, des groupements oxo, alkyl ou aryl. Cette réaction peut être initiée par thermolyse ou par activation catalytique dans des conditions plus douces de température. La catalyse de redistribution par des bases fortes et des acides forts a été développée depuis une quarantaine d'années et est utilisée dans l'industrie des organosilanes¹. En particulier, un des grands intérêts² de cette méthode est de permettre de générer *in situ* le plus simple des silanes SiH₄.

Plus récemment, les complexes des métaux de transition se sont aussi révélés capables de catalyser les réactions de redistribution sur le silicium. Cette catalyse a été découverte lors de la mise en œuvre de réactions d'hydrosilylation catalysées par des complexes du platine³. En 1981, Curtis et Epstein⁴ ont rassemblé dans une revue les réactions de redistribution de monosilanes, de polysilanes et de siloxanes catalysées par des complexes métalliques.

Bien que la catalyse de redistribution de composés organosilanes soit utilisée à grande échelle dans l'industrie du silicium, le mécanisme de redistribution d'un groupement organique sur le silicium n'est pas encore complètement élucidé. Plusieurs hypothèses ont été émises dans les années 1950. Un premier mécanisme implique la formation de composés intermédiaires d'alkylaluminium, alors qu'un second mécanisme met en jeu la réaction bi moléculaire d'une molécule de silane avec un complexe silane-catalyseur⁵. Russell⁶, en 1959, a présenté des résultats expérimentaux qui semblent plus en faveur du second mécanisme. Nous avons donc proposé de rechercher les intermédiaires qui expliquent la formation de SiH₄ à partir d'hydrogénosilanes et de mieux comprendre les mécanismes de redistribution en utilisant les méthodes de la chimie quantique. Le travail effectué concerne plus spécialement l'utilisation du chlorure d'aluminium Al₂Cl₆ comme catalyseur de redistribution de méthylsilanes suivant la réaction :



L'utilisation du chlorure d'aluminium comme catalyseur dans les réactions de redistribution de phénylsilane et de phénylméthylsilane dans des conditions douces de température a été développé, en 1955, par Speier⁷.

Nous ne présenterons dans cet article que les calculs concernant l'hypothèse mettant en jeu la formation d'intermédiaires d'alkylaluminium. La comparaison avec un mécanisme bimoléculaire sera présentée dans un article ultérieur.

2 . Méthodes de calcul

Tous les calculs présentés ici ont été effectués par la méthode DFT/B3LYP⁸ grâce au logiciel Gaussian98⁹. La théorie de la méthode Fonctionnelle de la Densité (DFT en anglais) propose de faire jouer un rôle prépondérant à la densité électronique du système. Des pseudopotentiels¹⁰ déterminés à Toulouse ont été utilisés pour les atomes C, Si, Al et Cl. Les bases gaussiennes utilisées sont de qualité double-zeta plus polarisation (exposants des fonctions d de polarisation : 0.80 pour C, 0.45 pour Si, 0.28 pour Al et 0.65 pour Cl).

Les géométries de tous les intermédiaires impliqués dans les mécanismes ont été entièrement optimisées en utilisant une méthode de gradient (invariance de l'énergie lors d'un changement d'unité de longueur). Une analyse vibrationnelle a été ensuite systématiquement menée pour étudier la nature du point stationnaire obtenue. L'absence de fréquence imaginaire montre que celui-ci est un minimum sur la surface d'énergie potentielle, alors que la présence d'une fréquence imaginaire caractérise une structure de transition. Les enthalpies libres sont données aux conditions standard de température et de pression.

3. Résultats et discussion

3.1. Réaction modèle sans le catalyseur

Nous avons tout d'abord étudié la réaction de redistribution dans le méthylsilane en l'absence de catalyseur.

La variation d'enthalpie libre associée à la réaction 2 est : $\Delta G^0 = -1.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette valeur négative nous assure que la réaction est thermodynamiquement possible. Cependant, le calcul montre que l'échange de H et de Me passe par une structure de transition à 4 côtés situés à $86.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ au dessus des réactifs. Il est représenté à la Figure 1. Il semble donc qu'en l'absence de catalyseur, la réaction 2 ne puisse avoir lieu à température ambiante. On peut supposer que le

rôle du catalyseur va être de diminuer la hauteur de la barrière d'activation.

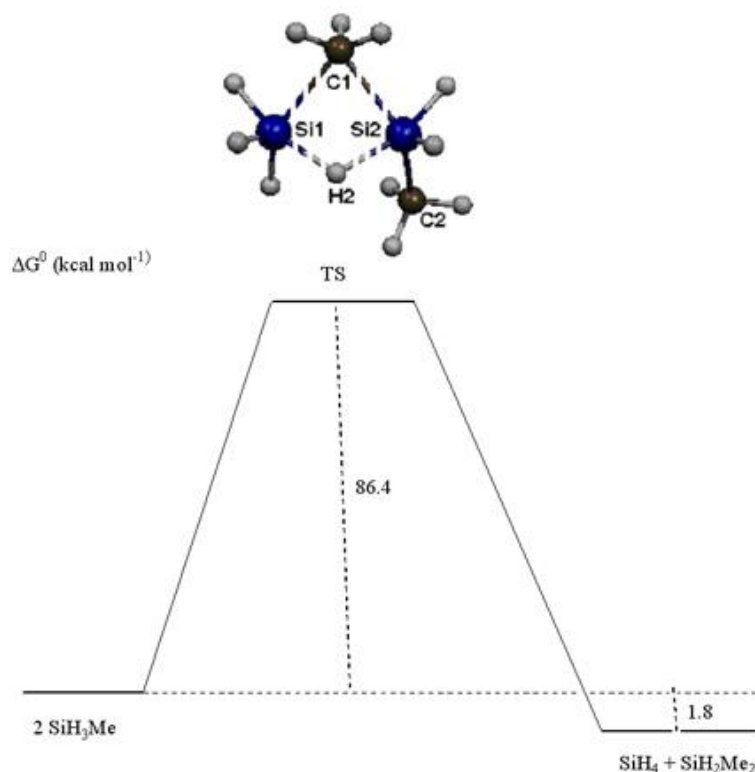


Figure 1. Profil énergétique de la réaction de redistribution du méthylsilane en l'absence de catalyseur.

Les valeurs optimisées des principaux paramètres géométriques de l'état de transition sont rassemblées dans le Tableau 1. Cet état de transition est caractérisé par des distances Si1...C1 et Si2...C2 de l'ordre de 2.2 Å, ce qui correspond à un allongement de 16% par rapport à la longueur d'une liaison Si-C optimisée au même niveau de calcul (1.89 Å). De même, les liaisons Si1...H2 et Si2...H2 subissent un allongement d'environ 14% par rapport à la longueur d'une liaison Si-H (1.49 Å). Il faut aussi signaler que les quatre centres qui sont impliqués dans l'échange H/Me se trouvent dans deux plans différents, l'angle dièdre C1-Si1-Si2-H2 étant égal à 137.8°.

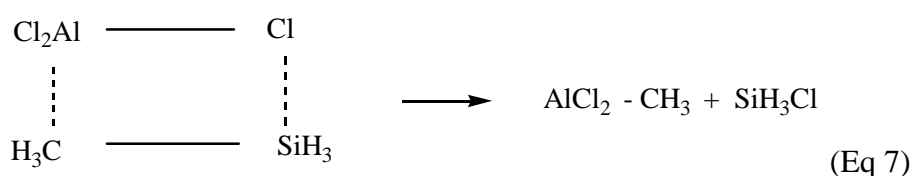
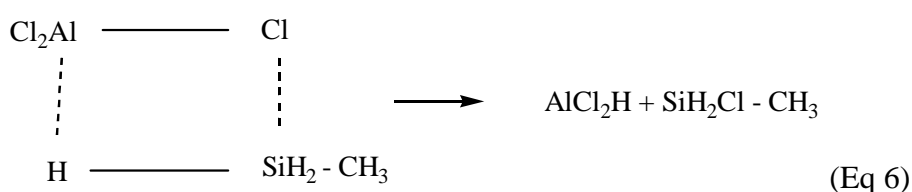
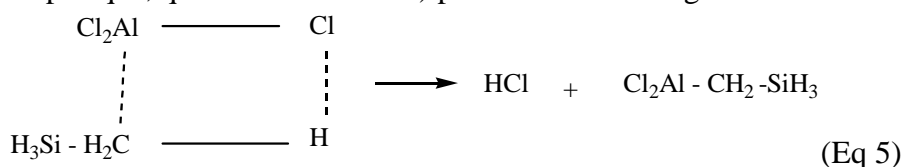
Les variations d'énergies, d'enthalpies et d'enthalpies libres correspondant aux équations 3 et 4 sont données dans le Tableau 2. Dans le cas du complexe formé par interaction d'un H du groupement silyl avec l'atome d'aluminium (Eq 3), la valeur de ΔG^0 est très proche de zéro. C'est donc ce mode de complexation qui est préféré. Dans ce complexe, la liaison Si-H1 est étirée par rapport à une liaison Si-H classique de 2.7%. On peut remarquer aussi la géométrie coudée de ce complexe, l'angle Si-H1-Al étant égal à 146.7° .

Tableau 2. Energies (en kcal mol⁻¹) de complexation du méthylsilane sur AlCl₃.

	Eq 3	Eq 4
ΔE	-7.4	-1.2
$\Delta E + ZPE$	-6.4	-0.5
ΔH^0	-6.0	0.1
ΔG^0	1.5	6.8

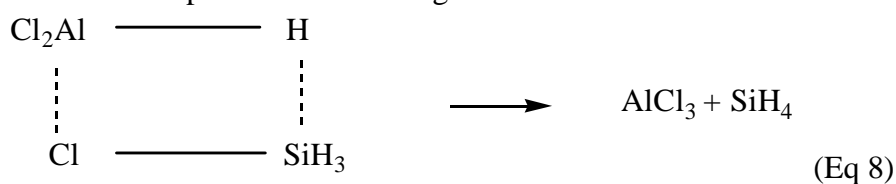
3.3. Mécanisme par formation d'alkylaluminium

Trois réactions globales de type métathèse σ (La métathèse de liaison σ est une réaction chimique se traduisant par l'échange d'un ou plusieurs atomes entre espèces chimiques structurellement apparentées, conduisant sur le plan formel à des composés dans lesquels les liaisons des différents types sont en même nombre et de même nature, ou presque, que dans les réactifs) peuvent être envisagées :



Nous avons calculé le bilan énergétique de chacune de ces trois réactions au niveau DFT/B3LYP. Les valeurs calculées des enthalpies libres ΔG^0 sont respectivement : +30.3 kcal mol⁻¹ pour l'équation 5, +11.8 kcal mol⁻¹ pour l'équation 6 et +10.6 kcal mol⁻¹ pour l'équation 7. Les valeurs positives des enthalpies libres montrent qu'aucune de ces réactions ne peut avoir lieu spontanément à température ambiante. De plus la valeur fortement positive de ΔG^0 pour la réaction 5 indique que cette réaction qui conduit à la formation de HCl est très endergonique et n'est pas la plus probable. Aussi avons-nous abandonné cette voie pour nous intéresser aux réactions 6 et 7 qui conduisent à la formation de deux chlorosilanes SiH₃Cl et SiH₂ClMe et de deux alkylaluminiums AlCl₂H et AlCl₂Me.

Par la suite, deux réactions de recombinaison conduisant à la régénération du catalyseur et aux produits de la réaction de redistribution peuvent être envisagées :



Contrairement aux réactions décrites dans les Equations 6 et 7, les réactions 8 et 9 sont nettement exergoniques. Le bilan énergétique de ces deux réactions correspond à des valeurs calculées de ΔG^0 de -16.0 kcal mol⁻¹ pour Eq 8 et de -8.2 kcal mol⁻¹ pour Eq 9.

Dans chacun des cas correspondant aux Equations 6, 7, 8 et 9, nous avons optimisé les états de transition et déterminé les chemins de réaction. Nous donnons, à titre d'exemple, le chemin réactionnel qui conduit à la formation de SiH₄ (Figure 3 pour l'Equation 6 et Figure 4 pour l'Equation 8).

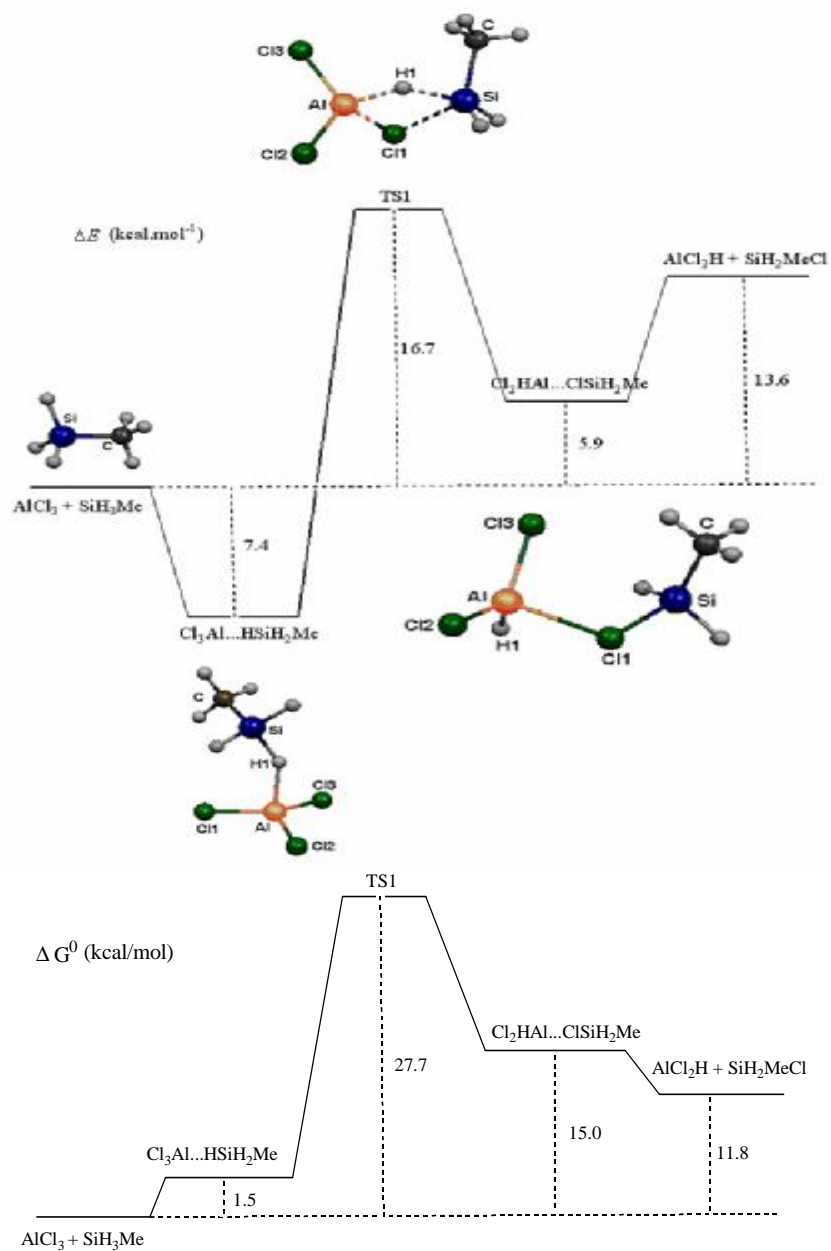


Figure 3. Profil énergétique (ΔE et ΔG^0 en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) correspondant à l'Equation 6

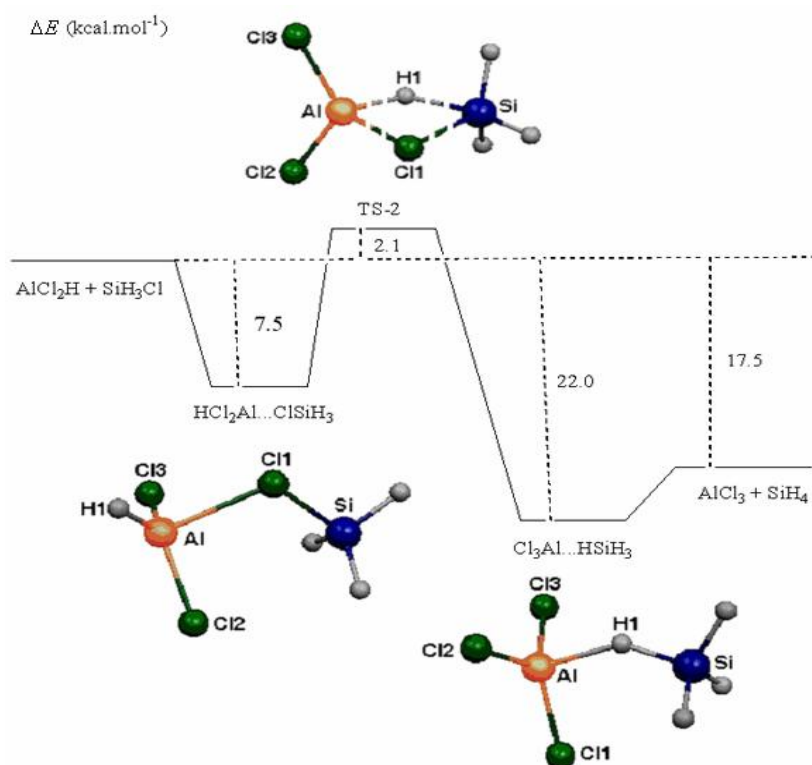


Figure 4. Profil énergétique (ΔE en kcal mol^{-1}) correspondant à l'Equation 8.

Cette étude montre que la barrière d'activation la plus haute ($\Delta E = 16.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) correspond à l'état de transition dans lequel les atomes de silicium et d'aluminium s'échangent H1 et Cl1 pour former AlCl_2H . C'est cette étape qui apparaît comme la plus coûteuse en énergie c'est à dire l'étape la plus probable.

4. Conclusion

Les calculs DFT que nous présentons dans cet article montrent que les réactions de redistribution dans les hydrogènesilanes sont facilitées par la présence de catalyseurs tels que le chlorure d'aluminium. Les composés intermédiaires intervenant le long du chemin réactionnel que nous avons exploré sont de type alkylaluminium. Il nous reste cependant à prendre en compte d'autres hypothèses concernant le chemin réactionnel. Des travaux sont actuellement en cours en ce sens.

Références

1. (a) Redistribution reaction in the chemistry of silicon
Weyenberg, D. R. ; Mahone, L. G.; Atwell, W. H. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1969, 159, 38.
(b) Redistribution reactions in chemistry
Moedritzer, K. *J. Organomet. Chem.* 1966, 1, 179; *Adv. Organomet. Chem.* 1966,6, 171.
(c) Silicon in inorganic synthesis
Chvalovsky, V. *Organomet. React.* 1972, 3, 191.
(d) Redistribution and Exchange Reactions in Groups IIB-VIIB
Lochhart, J. C. *Chem. Rev.* 1965, 65, 131.
2. Sigma.-Bond metathesis mechanism for dehydropolymerization of silanes to polysilanes by d0 metal catalysts Woo, H.-G.; Heyn, R. H.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 5698.
3. Disproportionation Reaction of Diphenylsilane in the Absence of Any Added Catalyst Gilman, H.; Miles, D. H., *J. Org. Chem.* 1958, 23, 326.
4. Redistribution Reactions on Silicon Catalyzed by Transition Metal Complexes Curtis, M. D.; Epstein, P. S. *Adv. Organomet.Chem.* 1981,19, 213.
5. Organic Chemistry, G. Calingaert and H.A. Beatty in Gilman's John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y., 2nd ed., 1943
6. Catalysis by Metal Halides. I. Mechanism of the Disproportionation of Ethyltrimethylsilane Russell G. A., *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4815.
7. Disproportionation of Phenylsilanes with Aluminum Chloride as the Catalyst Speier, J. L.; Zimmerman, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 6395.
8. (a) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior Becke, A. D., *Phys. Rev. A*, 1988, 38, 3098.
(b) Development of the Colle-Salvetti conelation energy formula into a functional of the electron density Lee, C.; Wang, Y.; Parr, R., *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785.
9. *Gaussian 98*, Revision A.6; Gaussian, Inc. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andre's, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.6; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
10. *Extended gaussian-type valence basis sets for calculations involving non empirical core pseudopotentials. I. PS-31 G basis for Li to Ca and Ga to Kr.* Bouteiller, Y. ; Mijoule C. ; Nizam M. ; Barthelat, J.-C. ; Daudey, J. P. ; Pelissier, M. M. ; Silvi, B. *Mol. Phys.* 1988, 65, 295.