

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58704

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22.II.1966 (P 113 099)

Pierwszeństwo: 03.III.1965 Czechosłowacja

Opublikowano: 5.XII.1969

Kl. 12 o, 26/03

MKP C 07 f

1 7/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: Tomáš Hanslík, Jiří Macháček, Milan Mamula,
Bohuslav Čáseňský, Jaroslav Vit, Jaroslav
Joklik

Właściciel patentu: Československá akademie věd, Praga (Czechosłowacja)

Sposób redukcji chlorowcopochodnych krzemu, takich jak czterochlorek krzemu i jego niższe pochodne alkilowe, do krzemowodorów lub ich niższych pochodnych alkilowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób redukcji chlorowcopochodnych krzemu, takich jak czterochlorek krzemu i jego niższe pochodne alkilowe, do krzemowodorów i ich niższych pochodnych alkilowych za pomocą kompleksowych wodoroków glinu w środowisku rozpuszczalników organicznych.

Związki, które zawierają co najmniej dwa bezpośrednie wiązania krzem-wodór, tak zwane silany (krzemowodory) i ich niższe pochodne alkilowe stanowią ważne produkty pośrednie, zarówno przy wytwarzaniu czystego krzemu, jak również przy wytwarzaniu silikonów. Przy wytwarzaniu krzemowodorów znanymi sposobami na ogół albo praży się kwarc z metalami i otrzymane krzemki metali roztwarza się za pomocą kwasów, lub też pozostawia po prażeniu kwarcu z metalami poddaje się działaniu chlorowców i wytworzone chlorowcopochodne krzemu poddaje się redukcji za pomocą wodoroków.

Jako czynniki redukujące można przy tym stosować wodorek litu i wodorek litowo-glinowy (Finholt, Bond, Wilzbach i Schlezinger w Jour. Am. Chem. Soc. 69, 1947, 2692) albo czterowodorek sodowo-glinowy (brytyjskie opisy patentowe nr nr 823496, 851962 i 838275). Są one jednak stosunkowo mało skuteczne z uwagi na niezbyt dużą zawartość aktywnego wodoru i trudniej dostępne, niż opisany niżej wodorek stosowany w sposobie według wynalazku, który nie musi być wydzielany

2

z mieszaniny reakcyjnej, użytej do jego wytwarzania.

Stwierdzono, że najkorzystniejszym czynnikiem redukującym chlorowcopochodne krzemu i ich niższe pochodne alkilowe jest sześciowoderek trójsodowo-glinowy o wzorze Na_3AlH_6 , który został wytworzony po raz pierwszy przez bezpośrednią syntezę z pierwiastków użytych w stosunku stechiometrycznym sposobem opisanym w opisie patentowym nr 54184. Ten kompleksowy wodorek z uwagi na całkowitą nierozpuszczalność w zwykłych rozpuszczalnikach podobny jest do minerału kriolitu i jest także określany jako sześciowodorokriolit. Jest on wytwarzany w postaci zawiesiny w środowisku reakcyjnym i nie potrzeba go wydzielać, lecz można stosować otrzymaną mieszaninę poreakcyjną wprost w sposobie według wynalazku, gdyż mieszanina ta zawiera tani, bardzo łatwo dostępny i przy tym najbardziej skuteczny wodorek, ponieważ produkt końcowy w tym przypadku zawiera największą możliwą ilość aktywnego wodoru.

W sposobie według wynalazku chlorowcopochodne krzemu lub ich niższe pochodne alkilowe poddaje się za pomocą sześciowodoru trójsodowoglinowego redukcji w obojętnym organicznym środowisku, które to środowisko stanowią albo same węglowodory o zakresie temperatury wrzenia pomiędzy 50—300°C, korzystnie węglowodory alifatyczne, aromatyczne lub heterocykliczne, albo węglowodory z dodatkiem 0,2—10% objętościowych

organicznych eterów, korzystnie takich jak 1,2-dwumetoksyetan, eter dwumetylowy dwuetylenoglikolu lub eter dwumetylowy trójetylenoglikolu albo tylko wymienione etery. Można stosować także etery cykliczne, jak np. czterowodorofuran.

Jeśli takiej redukcji podda się czterochlorek krzemu, wówczas otrzymuje się bezpośrednio drogą jednostopniowej reakcji krzemowodoru o wzorze SiH_4 , z którego przez rozkład termiczny można otrzymać monokrystaliczny krzem o wysokim stopniu czystości, nadający się do wytwarzania półprzewodników.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło w wypełnionej częściowo perełkami szklanymi wprowadza się 3,5 g 90% sześciowodoru trójsodowoglinowego, który następnie zalewa się 5 ml 1,2-dwumetoksyetanu, po czym wkrapla się przy ciągłym mieszaniu i ogrzewaniu 9,45 g metylotrójschlorosilanu w 30 ml heptanu. Temperaturę utrzymuje się w ciągu godziny w granicach 60–80°C. Gazy uchodzące przez chłodnicę wodną oziębia się do temperatury minus 80°C w naczyniu do wymrażania i w wyniku tego uzyskuje się 3,8 ml metylosilanu, co odpowiada wydajności 81%.

Przykład II. W kolbie, opisanej w przykładzie I, 4,4 g 90% sześciowodoru trójsodowoglinowego zalewa się 30 ml czterowodorofuranu, po czym przy ciągłym mieszaniu w temperaturze około 65°C wkrapla się 10,2 g czterochloru krzemu. Uchodzące gazy wymraża się w chłodzonym za pomocą ciekłego azotu pojemniku. Po jednogodzinnej reakcji otrzymuje się 1,67 g monosilanu, co odpowiada wydajności 87%.

Przykład III. W kolbie, opisanej w przykładzie I, 7,2 g sześciowodoru trójsodowoglinowego zalewa się 50 ml toluenu i 2 ml eteru dwumetylowego dwuetylenoglikolu, po czym przy ciągłym mieszaniu i ogrzewaniu do temperatury 60–60°C wkrapla się stechiometryczną ilość dwuetylodwu-chlorosilanu. Po dwóch godzinach ogrzewania uzys-

kuje się po oziębieniu do niskiej temperatury dwuetylosilan z wydajnością 89,3%.

Przykład IV. W kolbie, opisanej w przykładzie I, 8,5 g mieszaniny reakcyjnej z bezpośredniej syntezy kompleksowego wodoru o wzorze Na_3AlH_6 , zalewa się 50 ml toluenu i 2 ml eteru dwumetylowego trójetylenoglikolu, po czym przy ciągłym mieszaniu podgrzewa się zawartość w kolbie do temperatury 60–80°C i wkrapla się stechiometryczną ilość dwuetylodwu-chlorosilanu. Po dwóch godzinach ogrzewania i po oziębieniu uzyskuje się dwuetylosilan z wydajnością 89,3%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób redukcji chlorowcopochodnych krzemu, takich jak czterochlorek krzemu i jego niższe pochodne alkilowe, do krzemowodorów lub ich niższych pochodnych alkilowych za pomocą kompleksowych wodorów glinu w środowisku rozpuszczalników organicznych, **znamienny tym**, że do redukcji stosuje się sześciowodorek trójsodowoglinowy o wzorze Na_3AlH_6 .
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się za pomocą mieszaniny po-reakcyjnej powstałej w bezpośredniej syntezie sześciowodoru trójsodowoglinowego z sodu, glinu i gazowego wodoru użytych w stosunku stechiometrycznym.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w środowisku ciekłych węglowodorów o temperaturze wrzenia między 50–300°C, korzystnie alifatycznych, aromatycznych lub heterocyklicznych, ewentualnie z dodatkiem 0,2–10% objętościowych organicznych eterów, jak 1,2-dwumetoksyetan, eter dwuetylowy dwuetylenoglikolu lub eter dwumetylowy trójetylenoglikolu lub wyłącznie w środowisku wymienionych eterów.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że redukcję prowadzi się w środowisku czterowodorofuranu.