



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201213238 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

---

(21) 申請案號：100128543

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 10 日

(51) Int. Cl. : **C01B6/06 (2006.01)**

(30) 優先權：2010/08/11 美國 61/372,656

(71) 申請人：佛特克斯公司 (美國) VOLTAIX INC. (US)  
美國

(72) 發明人：瑞特三世 寇雷 J RITTER III, COLE J. (US)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 23 頁

---

(54) 名稱

錫烷及氘代錫烷的合成

SYNTHESIS OF STANNANE AND DEUTEROSTANNANE

(57) 摘要

本發明係有關於藉由將鹵化錫與於一多牙溶劑內之個別的鋁氫化鋰或鋁氘化鋰反應製備錫烷及氘代錫烷之方法。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201213238 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

---

(21) 申請案號：100128543

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 10 日

(51) Int. Cl. : **C01B6/06 (2006.01)**

(30) 優先權：2010/08/11 美國 61/372,656

(71) 申請人：佛特克斯公司 (美國) VOLTAIX INC. (US)  
美國

(72) 發明人：瑞特三世 寇雷 J RITTER III, COLE J. (US)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：27 項 圖式數：0 共 23 頁

---

(54) 名稱

錫烷及氘代錫烷的合成

SYNTHESIS OF STANNANE AND DEUTEROSTANNANE

(57) 摘要

本發明係有關於藉由將鹵化錫與於一多牙溶劑內之個別的鋁氫化鋰或鋁氘化鋰反應製備錫烷及氘代錫烷之方法。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於自鹵化錫及個別諸如鋁氫化鋰及鋁氘化鋰之還原劑製備錫烷( $\text{SnH}_4$ )及氘代錫烷( $\text{SnD}_4$ )之一改良方法。

### 【先前技術】

#### 發明背景

錫烷及氘代錫烷傳統上係藉由呈氣相、淨液相或分散於溶劑中之鹵化錫與呈固體型式或分散於溶液中之個別的還原劑，鋁氫化鋰( $\text{LiAlH}_4$ )或鋁氘化鋰( $\text{LiAlD}_4$ )，反應而製備。氯化錫及此等還原劑間之反應係放熱，且反應產物，錫烷及氘代錫烷，係自然性，且反應混合物會爆燃。此等程序會造成低產率及/或產生雜質及需要純化步驟。

A. D. Norman等人，*Inorganic Syntheses*第11冊，1968，第170頁，係藉由於 $-70^\circ\text{C}$ 將氯化錫之乙醚漿料控制式添加至於相同溶劑中之 $\text{LiAlH}_4$ 或 $\text{LiAlD}_4$ 之漿料而製備 $\text{SnH}_4$ 及 $\text{SnD}_4$ 。反應混合物維持於 $-60$ 至 $-70^\circ\text{C}$ 。此方法產生約30%之錫烷產率，且對於氘代錫烷係約25%。需要另外之純化步驟以自乙醚溶劑移除錫烷及氘代錫烷。

A. E. Finholt等人，*J. Chem. Soc.*，1947，69，2692，係藉由於真空中將氯化錫蒸餾至與真空系統附接之一反應容器內製備 $\text{SnH}_4$ ，且於一液態氮浴中固化。於使氣體氮進入裝置內後，添加於二乙基醚內之 $\text{LiAlH}_4$ 之溶液。混合物於未攪拌下加溫。於約 $-30^\circ\text{C}$ ，反應劇烈進行。揮發性材料

於十分鐘間隔自反應區域移除。因而被移除之混合物立即於一液態氮浴中冷凝及固化。揮發性材料分餾數次。 $\text{SnH}_4$ 之產率係20.4%。

H. J. Emeleus及S. F. A. Kettle, *J. Chem. Soc.* 1958, 2444-2448, 經由修改Finholt等人所述之方法製備 $\text{SnH}_4$ 。氯化錫-二乙基醚加成物之乙醚漿料轉移至反應容器, 且於液態氮冷凍。 $\text{LiAlH}_4$ 之乙醚溶液於其後被添加及冷凍。通過用以抑制錫烷分解之含有0.1%氧之氮氣流, 且反應容器加溫至 $-78^\circ\text{C}$ 至乙醚呈液體為止, 然後, 加溫至 $-63.5^\circ\text{C}$ , 至溶液呈棕色為止。溫度逐漸增加(1小時)至 $-20^\circ\text{C}$ , 然後, 完成錫烷之排放。作者聲稱於典型操作, 其自22.3克之與氯化錫之乙醚加成物及10克之 $\text{LiAlH}_4$ 回收6.7克之錫烷, 此換算係約78%之產率。需要自二乙基醚進一步純化錫烷。

G. W. Schaeffer等人, *J. Am. Chem. Soc.* (1954), 76(4), 1203, 經由於0.6 N 氫氯酸溶液中之氯化錫(ii)之硼氫化鈉還原反應製備具有高達84%產率之錫烷。此係具有高達84%產率之一有效率之錫烷合成。但是, 此產率於錫濃度增至高於每毫升溶液為1毫克之錫時急劇下降, 使大批物變得不可溶施。於每毫升溶液為3毫克之錫時, 錫烷之產率係37%, 且於每毫升溶液為4毫克時, 產率係25%。此外, 相信小量之氫化硼雜質會存在於錫烷, 使其於作為用於微電子材料之材料係非所欲。粗製產物經由維持於 $112^\circ\text{C}$ 之一捕集器之分餾作用而純化。

Reifenberg等人, US 3,867,463; US 3,708,549及(3) US

3,654,367描述藉由將存在於含有約0.1%氧之氮氛圍之四氯化錫、四溴化錫或四碘化錫與 $\text{LiAlH}_4$ 反應而製備錫烷。鹵化錫與 $\text{LiAlH}_4$ 反應，且可於具有或不具有惰性稀釋溶液時實行。起始溫度較佳係接近 $-200^\circ\text{C}$ ，且緩慢升高至 $-70^\circ\text{C}$ 。適合之溶劑或稀釋劑可包括脂族烴、芳香族烴，及醚。前述者可含有羧酸酯、羧醯胺及腓基團作為取代基。適合溶劑係二乙基醚及四氫呋喃。鹵化錫係與 $\text{LiAlH}_4$ 低溫混合，且緩慢加溫產生錫烷。每一專利案相同之製備錫烷之實施例。此等專利案之實施例1描述於無溶劑下將四氫化錫以 $\text{LiAlH}_4$ 還原，且報導約87%之產率。

吾等於複製此等方法之實驗室經驗產生低產率且週期性造成失控，未受控制之反應，造成試劑爆燃，且於某些情況，引起爆炸。

## 【發明內容】

### 發明概要

本發明係有關於有關自鹵化錫及還原劑直接合成錫烷及氘代錫烷之方法的改良。此處所述之批式合成產生高產率及純化之錫烷或氘代錫烷。此方法亦以避免產物由於熱產生及/或局部過量之鹵化錫濃度造成降解及避免引爆與爆燃之方式控制放熱反應及試劑之混合。

本發明係有關一種合成錫烷或氘代錫烷之方法，其包含：

將鹵化錫溶於一冷卻溶劑形成一低溫溶液；

形成一還原劑與一溶劑之一混合物；

將此還原劑於一溶劑混合物內冷卻至約0°C至約此溶劑之熔點；

於真空下添加至於溶劑內之還原劑期間，鹵化錫溶液係於持續冷卻鹵化錫溶液時緩慢添加，藉此形成一反應混合物；以及

形成一反應產物；

於添加鹵化錫溶液期間，自反應混合物移除反應產物；

於全部之鹵化錫溶液被添加且反應產物之形成完全之後持續移除反應產物；以及

將反應產物收集於一或多個冷捕集器內；

其中，還原劑係選自鋁氫化鋰或鋁氘化鋰，且此一或多個冷捕集器之溫度係低於反應產物之沸點。產物之收集可藉由自最後之冷捕集器之出口抽真空而輔助。收集亦可藉由使反應產物從反應容器流至此一或多個冷捕集器而發生。

## 【實施方式】

發明之詳細說明

本發明係有關一種合成錫烷或氘代錫烷之方法，其包含：

將鹵化錫溶於一冷卻溶劑形成一低溫溶液；

形成一還原劑及一溶劑之一混合物；

將還原劑溶劑混合物冷卻；

於添加至於溶液內之還原劑期間，鹵化錫溶液係於持續冷卻鹵化錫溶液及還原劑混合物時緩慢添加，藉此，形

成一反應混合物；

形成一反應產物；

於添加鹵化錫溶液期間，自反應混合物移除反應產物；

於全部之鹵化錫溶液被添加且反應產物之形成完全之後持續移除反應產物；以及

將反應產物收集於一或多個冷捕集器內；

其中，還原劑係選自鋁氫化鋰或鋁氘化鋰，且

其中，至少一冷捕集器之溫度係低於反應產物之沸點。

合成錫烷或氘代錫烷之一較佳方法，包含：

將鹵化錫溶於一冷卻溶劑以形成一低溫溶液；

形成一還原劑及一溶劑之一混合物；

將還原劑冷卻至約0 °C至約此溶劑之熔點；

於真空下將鹵化錫溶液緩慢添加至還原劑混合物；藉此形成錫烷或氘代錫烷之一反應混合物；以及

於將鹵化錫溶液添加至於溶劑內之還原劑期間，冷卻鹵化錫溶液及還原劑混合物溶液；

於添加鹵化錫溶液期間，自反應混合物移除反應產物；

於全部之鹵化錫溶液添加及反應產物之形成完成之後持續移除反應產物；

將反應產物收集於一或多個冷捕集器內；以及

其中，還原劑係選自鋁氫化鋰或鋁氘化鋰，且至少一或多個冷捕集器之溫度係低於反應產物之沸點，反應混合物係於將鹵化錫添加至還原劑期間攪拌且至反應完全為止。鹵化錫產物之收集可藉由自最後冷捕集器之出口抽真

空而輔助。收集亦可藉由使反應產物自反應容器流至一或多個冷捕集器而發生。當 $\text{LiAlH}_4$ 係還原劑時，產物係錫烷。當 $\text{LiAlD}_4$ 係還原劑時，產物係氘代錫烷。

冷捕集器可為靜態真空捕集器或流動式(動態真空)捕集器。較佳地，一或多個冷捕集器係於約 $-190^\circ\text{C}$ ，且更佳地係於液態氮浴溫度。當使用多於一個冷捕集器時，最後之冷捕集器具有低於產物沸點之溫度，較佳係於約 $-190^\circ\text{C}$ 或更低。當使用多於一個之冷捕集器時，最後捕集器前之一捕集器係設定為能捕集具有比錫烷或氘代錫烷更高之沸點之任何化學品之溫度。較佳地，此捕集器或此等捕集器會具有約 $-60^\circ\text{C}$ 至約 $-80^\circ\text{C}$ 之溫度以捕集任何較高沸點之物料，諸如，溶劑。此等捕集器或收集器被維持之溫度係依任何特定溶劑之物理性質而定。

本發明之鹵化錫係選自由氟化錫、氯化錫、溴化錫，及碘化錫所構成之族群。鹵化錫較佳係選自由氯化錫、溴化錫，及碘化錫所構成之族群。最佳地，鹵化錫係氯化錫。

本發明之溶劑係鹵化錫可溶於其間且 $\text{LiAlH}_4$ 及 $\text{LiAlD}_4$ 係至少部份可溶於其間之於約 $-10^\circ\text{C}$ 時係液體之多牙溶劑。部份可溶性係定義為約0.1克或更多之還原劑會溶於一公升之溶劑內。較佳地，約1克或更多之還原劑會溶於一公升之溶劑內，且更佳地，約3克或更多之還原劑會溶於一公升之溶劑內。較佳之溶劑係聚醚類、甘醇二甲醚類(乙二醇二甲醚類)、丁基甘醇二甲醚類、聚甘醇二甲醚類，及冠狀醚類。較佳之乙二醇二甲醚係選自由單甘醇二甲醚、二甘

醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚，及丁基甘醇二甲醚類所構成之族群。二甘醇二甲醚係較佳之乙二醇醚。相信此等溶劑係與鹵化錫形成路易士酸鹼錯合物，其使鹵化錫穩定且使鹵化錫與還原劑間之反應達最佳。

此處所述之批式合成產生高產率及高純度之錫烷或氫代錫烷。此方法亦以避免產物因高熱而降解及亦避免引爆及爆燃之方式控制放熱反應。

本發明之方法包含將鹵化錫溶於在約 $0^{\circ}\text{C}$ 至溶劑熔點之低溫溶劑內。溶劑係保持於其液態。較佳地，鹵化錫係溶於具有約 $0^{\circ}\text{C}$ 至約 $-64^{\circ}\text{C}$ 之溫度之溶劑而形成溶液。將鹵化錫溶液於真空下添加至於溶劑內之還原劑而形成反應混合物。另外，反應可於環境壓力於惰性氛圍下進行。還原劑係以化學計量比率至使添加之所有鹵化錫氫化(還原)所需之還原劑量之約50莫耳%過量而存在。較佳地，還原劑係以化學計量比率至使添加之所有鹵化錫氫化(還原)所需之還原劑量之約30莫耳%過量而存在。較佳地，反應混合物於鹵化錫添加至還原劑期間攪拌，且攪拌持續至反應完全且錫烷或氫代錫烷不再藉由反應混合物產生為止。添加鹵化錫溶液至還原劑係緩慢實行以避免反應混合物過度加熱且亦避免鹵化錫相較於還原劑係局部過量。較佳地，鹵化錫溶液係於一段時間均一地添加。典型上，鹵化錫溶液係以均一速率或以約坊一之增加量添加，以避免過度加熱或鹵化錫局部過量。於此處報導之批次物之尺寸，此添加會花費從約30分鐘至一小時或二小時或更久。當間隔式添

加時。間隔係約0.1分鐘至約10分鐘之分隔。較佳地，間隔係約0.1至約5分鐘之分隔。熟習此項技藝者調整添加速率以避免反應混合物過度加熱及避免反應混合物內局部過量之鹵化錫。

當反應於真空下進行時，系統內之真空係約1托耳(Torr)至約100托耳。較佳地，鹵化錫溶液係於添加還原劑期間冷卻至約0°C至約-40°C。更佳地，鹵化錫溶液於添加還原劑期間冷卻至約-30°C至約-40°C。較佳地係使錫烷或氘代錫烷於其形成時立即藉由將於反應器內之氣體物種曝置於在靜態或動態真空下之冷卻至低於錫烷或氘代錫烷沸點之溫度之一或多個捕集器而移除。

還原劑冷卻至約0°C至約溶劑之熔點，且溶劑需未固化。較佳地，還原劑係於添加鹵化錫溶液期間冷卻至約0°C至約-70°C。更佳地，還原劑係於添加鹵化錫溶液期間冷卻至約-60°C至約-70°C。添加至還原劑之鹵化錫形成反應混合物。錫烷及氘代錫烷於鹵化錫與還原劑混合時形成。鹵化錫與還原劑間反應之較佳反應溫度係從約-70°C至約室溫。較佳地，反應係於較低溫度起始，且反應容器內之溫度於所有鹵化錫添加至還原劑後上升。起始反應溫度較佳係約-70°C至約0°C，且更佳係約-60°C至約-10°C。於所有鹵化錫添加至反應容器後，反應混合物之溫度可維持固定或緩慢上升至室溫。溫度上升至環境室溫，約20°C，之速率並不重要，且可經由控制加熱或藉由自冷浴移除反應容器及使溫度上升至環境而達成。較佳係連續攪拌反應混合

物至反應完全且錫烷或氫代錫烷不再產生為止。

反應形成之錫烷(或氫代錫烷)之移除係自反應混合物連續地或以約0.1分鐘至約10分鐘之間隔。較佳地，間隔於整個添加步驟係約1分鐘至約5分鐘。更佳地，間隔係約5分鐘間隔。較佳係連續移除。錫烷(或氫代錫烷)係收集於一或多個於低於產物沸點之溫度之冷捕集器。較佳地，用以收集產物之冷捕集器係浸於液態氮內。若使用靜態捕集器，任何流出之氫或氫氣體係藉由使其通過冷捕集器至真空泵或藉由使此系統週期性排放而連續地移除。

典型產率範圍係從70-89%(以鹵化錫為基準)且無鹵化氫污染被藉由FTIR分光分析氣體樣品而觀察到。

多牙溶劑之使用係有用，因為其具有相對較高之沸點，能使錫烷或氫代錫烷於此反應方法形成時易於純化及分離。

相信多牙溶劑對鹵化錫展現穩定化作用，且抑制於習知技藝中描述之更傳統批式合成中發現之不穩定中間產物之形成。再者，導致元素錫快速凝結之諸如Sn(II)氧化態之不穩定中間產物之形成係於鹵化錫與還原劑接觸前溶於多牙溶劑內時被抑制。較佳之多牙溶劑係甘醇二甲醚類，且較佳之甘醇二甲醚係二甘醇二甲醚。

實施例1 本發明之批式合成

氯化錫(8.20克, 31.5毫莫耳)溶於在0°C之30毫升無水二甘醇二甲醚。然後，此溶液添加至具有一冷卻套管之一60毫升液體添加漏斗。一500毫升之3頸(24/40接頭)圓底燒瓶

被注以3.60克(85.9毫莫耳)之鋁氘化鋰( $\text{LiAlD}_4$ )及一以PTFE塗覆之磁性攪拌蛋形物。然後， $\text{LiAlD}_4$ 粉末於約100毫升之無水二甘醇二甲醚內形成漿料，且液體添加漏斗與燒瓶相接。液體添加漏斗冷卻至 $-30^\circ\text{C}$ 與 $-40^\circ\text{C}$ 之間，且於整個添加維持於此溫度範圍。底燒瓶於反應期間冷卻至 $-65^\circ\text{C}$ 至 $-72^\circ\text{C}$ 。每一組份係使用於異丙醇內形成漿料之乾冰冷卻。反應裝置與硼矽酸鹽玻璃Schlenk歧管系統連接，且環境氮氣於真空移除至約5托耳之最後壓力。反應裝置與於液態氮中冷卻至 $-196^\circ\text{C}$ 之呈串聯的二個U型捕集器連接，其係開啟至下游之一真空泵。氯化錫係於約40分鐘期間以滴液方式添加。內部反應器壓力被連續監測，且揮發性物於U型捕集器內週期性冷凝，使得壓力不超過30托耳。底部冷卻浴係於一旦添加完全時移除，且緩慢加溫至約 $10^\circ\text{C}$ ，並且持續移除氣體。大部份之產物係收集於第一捕集器內，且部份地冷凝於冷卻至 $-78^\circ\text{C}$ 及 $-196^\circ\text{C}$ 之二捕集器內。 $-78^\circ\text{C}$ 之捕集器含有數滴二甘醇二甲醚，而 $-196^\circ\text{C}$ 之捕集器含有3.56克之 $\text{SnD}_4$ (28.1毫莫耳，89%產率，其係以作為限制劑之氯化錫為基準)。 $-196^\circ\text{C}$ 之捕集器之"趾部"被收集，以檢測由於其比 $\text{SnD}_4$ 更低之沸點造成之任何HCl雜質。獲得此樣品之"趾部"之FTIR氣體分析，顯示無HCl及預期之 $\text{SnD}_4$ 光譜(樣品之"趾部"係藉由移除液態氮且使 $\text{D}_4$ 融解及液化，收集前15托耳之氣體而獲得)。

#### 實施例2 本發明之批式合成

含有一以PTFE塗覆之磁性攪拌棒之一500毫升之3頸

圓底燒瓶被注以1.93克之鋁氙化鋰(34.5毫莫耳；50莫耳%過量)及200毫升之無水二甘醇二甲醚。一冷的指型冷凝器及一60毫升之液體添加漏斗，其含有溶於25毫升無水二甘醇二甲醚內之6.0克之氯化錫(23.0毫莫耳)，與反應燒瓶相接。燒瓶及具冷卻杯之液體添加漏斗個別冷卻至 $-60^{\circ}\text{C}$ 及 $-45^{\circ}\text{C}$ 。於的指型冷凝器以 $-78^{\circ}\text{C}$ 之乾冰/異丙醇泥狀浴冷卻以使溶劑保留於反應燒瓶內。然後，頂部空氣之氬氣於真空移除至約1托耳之反應器壓力。然後，氯化錫於40分鐘期間以約150毫克 $\text{SnCl}_3$ /分鐘之速率以滴液方式連續添加至鋁氙化鋰/二甘醇二甲醚之混合物。反應燒瓶開啟至於液態氬內冷卻之一氣體捕集器，以持續移除於添加 $\text{SnCl}_4$ 期間形成之揮發性氣體(氬及氬代錫烷氣體)。燒瓶內之壓力於整個反應期間被監測，且於任何特定時間不超過5托耳。於氯化錫之添加完全後，使燒瓶加溫至室溫，且持續移除殘餘之氬代錫烷及可忽略量之氬氣。產生總量為2.51克之 $\text{SnD}_4$ (19.8毫莫耳；86%產率，其係以 $\text{SnCl}_4$ 為基準)。一部份之氬代錫烷氣體係使用具有ZnSe板之一10公分之氣體單元經由氣相FTIR光譜術分析。FTIR光譜顯示獨有 $\text{SnD}_4$ 存在。

範例3 非本發明之自氯化錫(淨)及於二甘醇二甲醚內之 $\text{LiAlD}_4$ 製備氬代錫烷

含有一以PTFE塗覆之磁性攪拌棒之一1000毫升之3頸圓底燒瓶被注以12.90克之鋁氙化鋰(288毫莫耳；50莫耳%過量)及500毫升之無水二甘醇二甲醚。一冷的指型冷凝器及一60毫升之液體添加漏斗，其含有50.0克之氯化錫(192

毫莫耳)，與反應燒瓶附接。燒瓶冷卻至 $-55^{\circ}\text{C}$ ，且頂部空間之氬氣於真空移除至約1托耳之反應器壓力。然後，氯化錫於75分鐘期間添加至鋁氬化鋰/二甘醇二甲醚之混合物(約700毫克/分鐘之添加速率)，且週期性移除形成之揮發性氣體(氬及氬代錫烷氣體)。冷的指型冷凝器以於 $-78^{\circ}\text{C}$ 之乾冰/異丙醇泥狀浴冷卻，以使溶劑維持於反應燒瓶內。揮發性產物收集於冷卻至 $-196^{\circ}\text{C}$ 之呈串聯的2個U形捕集器。大量之氬氣於添加氯化錫期間形成，其被送至真空泵，且燒瓶內之壓力於整個反應期間被監測。反應總成之內部壓力於任何特定時間係不超過50托耳。氯化錫係以約3分鐘間隔之增量添加，其後，凝結氬代錫烷。剩餘之氯化錫係藉由關閉至液體添加漏斗之隔離閥而與氬代錫烷之收集隔離。然後，於氯化錫之添加完全後，使燒瓶加溫加溫至室溫，且持續移除殘餘之氬代錫烷及氬氣。產生總量為3.52克之 $\text{SnD}_4$ (27.8毫莫耳；14%產率，其係以 $\text{SnCl}_4$ 為基準)。一部份之氬代錫烷氣體係使用具有ZnSe板之一10公分之氣體單元經由氣相FTIR光譜術分析。FTIR光譜顯示氯化氫雜質及認為係 $\text{SnD}_4$ 之吸收帶存在。使用此方法之重複批式分析顯示產物產率變化相當大，且很少係接近15%。4-10%之產率使用此方式係更普遍。未先將氯化錫溶於諸如二甘醇二甲醚之多牙溶劑內而添加氯化錫產生差的產率。

範例4 非本發明之自氯化錫及於二乙基醚內之 $\text{LiAlD}_4$ 製備氬代錫烷

含有以PTFE塗覆之磁性攪拌棒之一250毫升之3頸圓

底燒瓶被注以3.8克之 $\text{LiAlD}_4$ (90.6毫莫耳)及125毫升之無水二乙基醚。燒瓶係裝設一冷的指型冷凝器及一液體添加漏斗，其係含有19.6克之 $\text{SnCl}_4$ (75.2毫莫耳)。燒瓶及冷的指型冷凝器係使用粉狀乾冰/異丙醇泥狀浴冷卻至 $-78^\circ\text{C}$ ，且頂部空間之氮氣於真空移除至約1托耳之最後壓力。氯化錫於40分鐘期間添加，且週期性捕集藉由將反應器曝置於在液態氮中冷卻之呈串聯之三個U型捕集器而產生之揮發性氣體。於收集 $\text{SnD}_4$ 及移除不可冷凝之氮氣前，使內部反應器壓力增至約100托耳。於重新開始添加 $\text{SnCl}_4$ 前，壓力於每一情況係降至約10托耳。然後，一旦 $\text{SnCl}_4$ 添加完成時，冷卻浴自反應燒瓶移除，且使燒瓶加溫至約 $-10^\circ\text{C}$ ，且持續移除產生之揮發性氣體。然後，冷凝之 $\text{SnD}_4$ 係藉由使用冷卻至 $-100^\circ\text{C}$ (二乙基醚溶劑捕集)及 $-196^\circ\text{C}$ ( $\text{SnD}_4$ 捕集)之二個U型捕集器經由分級冷凝(無泵取)移除少量溶劑而純化。 $-100^\circ\text{C}$ 之捕集器含有少量之二乙基醚(少於1毫升)，且 $-196^\circ\text{C}$ 之捕集器含有 $\text{SnD}_4$ (1.43克，11.3毫莫耳，15%產率)。典型之批式合成 $\text{SnD}_4$ 典型上產生約10-12%之較低產率。此範例證實Norman等人報導之低產率。

範例5 非本發明之自氯化錫(淨)及無溶劑之 $\text{LiAlD}_4$ 製備氘代錫烷

含有一以PTFE塗覆之磁性攪拌棒之一500毫升之2頸圓底燒瓶於一手套箱內於氮氣下被注以2.36克之 $\text{LiAlD}_4$ (56.3毫莫耳)。氮氣於真空自燒瓶移除，且10.77克之 $\text{SnCl}_4$ (41.3毫莫耳)係經由將反應燒瓶於液態氮( $-196^\circ\text{C}$ )中

冷卻而經由冷凝添加。然後，移除液態氮浴，且內容物緩慢加溫至環境溫度。於數分鐘後，未指示反應發生。然後，氯化錫係經由冷凝至另一玻璃Schlenk管內而自反應燒瓶移除。(此被進行以使更多之 $\text{LiAlD}_4$ 添加至於一手套箱內之燒瓶)。剩餘之 $\text{LiAlD}_4$ 固體係以殘餘之 $\text{SnCl}_4$ 濕化。然後，燒瓶關閉至乾空源且搖動以碰擊黏於攪拌棒之固體，且進一步於真空下乾燥此物料。然後，潮濕之固體劇烈爆燃。

範例6 非本發明之使用頂部覆蓋氣體自氯化錫(淨)及於二甘醇二甲醚內之 $\text{LiAlD}_4$ 製備氘代錫烷

具以PTFE塗覆之磁性攪拌棒之一500毫升之2頸圓底燒瓶被注以3.50克之 $\text{LiAlD}_4$ (83.5毫莫耳)及100毫升之無水二甘醇二甲醚。然後，燒瓶裝設冷卻至 $-78^\circ\text{C}$ 之一冷的指型冷凝器。然後，燒瓶經由使反應漿料冷凍及解凍而脫氣。然後，氯化錫(10.5克，403毫莫耳)冷凝至反應燒瓶內，於液態氮浴內冷卻，其後以由在氮氣內之1000 ppm之 $\text{O}_2$ 所組成之頂部空間覆蓋氣體將此系統加壓至1大氣壓。液態氮浴被移除，且燒瓶浸於 $-78^\circ\text{C}$ 之乾冰/異丙醇泥狀浴內。然後，燒瓶緩慢加溫至約 $-10^\circ\text{C}$ ，期間，燒瓶之內部壓力快速增加。壓力增加之開始係於約 $-60^\circ\text{C}$ 時發生，且揮發物收集於冷卻至 $-196^\circ\text{C}$ 之呈串聯之2個U型捕集器內。藉由使整個氣體混合物緩慢通當U型捕集器，使相當大量之不能冷凝之氣體被送至真空泵。燒瓶加壓時於反應期間之壓力增加係藉由將相鄰U型捕集器之入口閥裂化且冷凝系列開啟至下游真空泵而維持。當燒瓶溫度約 $-10^\circ\text{C}$ 時，揮發物被完全移

除。此實驗造成無回收之 $\text{SnD}_4$ 及大量之元素錫留於反應槽內。

雖然本發明已參考其較佳實施例而特別顯示及說明，但熟習此項技藝者會瞭解於型式及細節之各種改變可於其間在未偏離所附申請專利範圍所包含之本發明範圍下進行。

**【圖式簡單說明】**

(無)

**【主要元件符號說明】**

(無)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100128543

※申請日：100 8. 10

※IPC 分類：C01B 6/06 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

錫烷及氘代錫烷的合成

SYNTHESIS OF STANNANE AND DEUTEROSTANNANE

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於藉由將鹵化錫與於一多牙溶劑內之個別的鋁氫化鋰或鋁氘化鋰反應製備錫烷及氘代錫烷之方法。

## 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for the preparation of stannane and deuterostannane by reacting a stannic halide with lithium aluminum hydride or lithium aluminum deuteride respectively in a polydentate solvent.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種合成錫烷或氘代錫烷之方法，其包含：  
將鹵化錫溶於一冷卻溶劑形成一低溫溶液；  
形成一還原劑與一溶劑之一混合物；  
將該還原劑溶劑混合物冷卻；  
於添加該鹵化錫溶液至溶劑中該還原劑的期間，緩慢添加該鹵化錫溶液同時持續冷卻該鹵化錫溶液及該還原劑混合物，藉此形成一反應混合物；  
形成一反應產物；  
於添加該鹵化錫溶液期間，自該反應混合物移除反應產物；  
於全部之該鹵化錫溶液被添加且該反應產物之形成完全之後移除反應產物；以及  
將該反應產物收集於一或多個冷捕集器內；  
其中，該還原劑係選自鋁氫化鋰或鋁氘化鋰，且該一或多個冷捕集器之至少一者之溫度係低於該反應產物之沸點。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該還原劑係鋁氫化鋰，且該反應產物係錫烷。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該還原劑係鋁氘化鋰，且反應產物係氘代錫烷。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該鹵化錫係選自由氟化錫、氯化錫、溴化錫，及碘化錫所構成之族群。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該還原劑係以一

化學計量含量至比氫化該鹵化錫所需之量過量約50莫耳%存在。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該鹵化錫係溶於從約0°C至溶劑之熔點的溫度之溶劑。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該還原劑溶劑混合物係冷卻至約0°C至約該溶劑之熔點。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，將該鹵化錫溶液添加至該還原劑混合物形成該反應混合物係於真空下實行。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該鹵化錫係溶於從約0°C至約-64°C溫度之溶劑。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，於添加鹵化錫期間之該反應混合物溫度係約0°C至約-70°C。
11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，於將該鹵化錫添加至該還原劑完全後，將該反應混合物溫度上升至約20°C。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該反應混合物係連續攪拌。
13. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該鹵化錫溶液係以使得所有之該鹵化錫溶液係於約30分鐘至約1小時期間添加之一均一速率添加至於溶劑內之該還原劑。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該鹵化錫溶液係於約30分鐘至約1小時期間增量地添加至於溶劑內之該還原劑。

15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該鹵化錫溶液係於約30分鐘至約1小時期間以約0.1分鐘至約5分鐘之間隔增量地添加至於溶劑內之該還原劑。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該溶劑係一多牙溶劑。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該溶劑係選自由單甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、冠狀醚類，及其等之混合物所構成之族群。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該溶劑係二甘醇二甲醚。
19. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該一或多個冷捕集器係靜態捕集器。
20. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該一或多個冷捕集器係流動式捕集器。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該一或多個冷捕集器之至少一者具有低於該反應產物之沸點之溫度。
22. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該一或多個冷捕集器之至少一者具有約-190°C之溫度。
23. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，具有多於一個冷捕集器，最後冷捕集器之溫度係約-190°C。
24. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，具有多於一個冷捕集器，第一冷捕集器之溫度係約-60°C至約-80°C。
25. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該反應產物係連續或間隔地移除。

26. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該反應產物係以約5分鐘之間隔移除。
27. 如申請專利範圍第1項之方法，其中，該反應產物係藉由自最後冷捕集器之出口抽真空而移除。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第( )圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)