



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102639644 A

(43) 申请公布日 2012.08.15

(21) 申请号 201080055164.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.12.06

C08L 85/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C23C 20/06 (2006.01)

102009056731.3 2009.12.04 DE

C01B 6/06 (2006.01)

C09D 185/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.06.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/068979 2010.12.06

(87) PCT申请的公布数据

W02011/067411 DE 2011.06.09

(71) 申请人 斯帕恩特私人有限公司

地址 卢森堡卢森堡

(72) 发明人 诺伯特·奥尼尔 克里斯蒂安·鲍赫

斯文·霍尔 鲁门·德尔特舍维

加瓦德·莫赫森尼

格尔德·利波尔德

托拉尔夫·格贝尔

(74) 专利代理机构 北京弘权知识产权代理事务

所(普通合伙) 11363

代理人 许伟群 王磊

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于制备氢化聚锆烷的方法和氢化聚锆烷

(57) 摘要

提出了一种用于制备作为纯化合物或化合物混合物的氢化聚锆烷的方法,其中使卤化聚锆烷氢化。此外,还提出了一种氢化聚锆烷、一种由氢化聚锆烷制备的锆层及其制备方法。

1. 一种用于制备氢化聚锆烷的方法,所述氢化聚锆烷作为纯化合物或化合物混合物,其中,使卤化聚锆烷氢化。
2. 根据上一权利要求所述的方法,其中,所述卤化聚锆烷选自热制备的卤化聚锆烷和等离子体化学制备的卤化聚锆烷。
3. 根据上述权利要求之一所述的方法,其中,所述卤化聚锆烷与带一个负电荷的氢化剂反应,所述氢化剂选自金属氢化物和 / 或准金属氢化物。
4. 根据上一权利要求所述的方法,其中,所述氢化剂选自 MH 、 MBH_4 、 $MBH_{4-x}R_x$ 、 $MAIH_4$ 、 AlH_xR_{3-x} 及其混合物。
5. 根据上述权利要求之一所述的方法,其中,所述氢化在选自 $-60^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$ 的范围的温度下实施。
6. 根据上述权利要求之一所述的方法,其中,所述氢化在选自 $1Pa$ 至 $2000hPa$ 的范围的压力下实施。
7. 根据上述权利要求之一所述的方法,其中,所述将卤化聚锆烷在氢化之前在溶剂中稀释。
8. 一种氢化聚锆烷,其作为纯化合物或化合物混合物,所述氢化聚锆烷具有:
 - 包含氢的取代基 Z ,
 - 为至少 $1 : 1$ 的 $Z : 锆$ 的比例,
 - 通用式 GeZ_x , 其中 x 选自 $1 \leq x \leq 3$, 以及
 - 平均链长 n , 其中 $2 \leq n \leq 100$ 。
9. 根据上一权利要求所述的氢化聚锆烷,其根据权利要求 1 至 7 所述的方法来制备。
10. 根据上述权利要求 8 或 9 之一所述的氢化聚锆烷,其具有一部分带有超过 3 个直接键合的锆原子的聚锆烷分子,其中至少 8% 的所述锆原子是分支位置。
11. 根据上述权利要求 8 至 10 之一所述的氢化聚锆烷,其是化合物混合物,其中所述混合物的溶解性高于所述混合物中包含的至少一种单个化合物的溶解性。
12. 根据上述权利要求 8 至 11 之一所述的氢化聚锆烷,其具有一部分带有超过三个直接键合的锆原子的聚锆烷分子,其中所述聚锆烷分子的通用式为 GeZ_x , 其中 $2.2 \leq x \leq 2.5$ 。
13. 根据上述权利要求 8 至 12 之一所述的氢化聚锆烷,其中, Z 额外包含卤素。
14. 根据前述权利要求所述的氢化聚锆烷,其卤素的份额小于 2 原子%。
15. 根据上述权利要求 8 至 14 之一所述的氢化聚锆烷,其中,氢的份额大于 50 原子%。
16. 根据上述权利要求 8 至 15 之一所述的氢化聚锆烷,其在 ^1H-NMR 光谱中在 $6.5ppm$ 到 $2.0ppm$ 之间的化学位移范围内具有明显的产品信号。
17. 根据上述权利要求 8 至 16 之一所述的氢化聚锆烷,其在 ^1H-NMR 光谱中在 $3.6ppm$ 到 $2.9ppm$ 之间的化学位移范围内具有明显产品信号的总积分的至少 80% 的信号强度。
18. 根据上述权利要求 8 至 17 之一所述的氢化聚锆烷,其在拉曼光谱中在 2250 至 2000 波数和 330 波数以下的范围中具有明显的产品带。
19. 根据上述权利要求 8 至 18 之一所述的氢化聚锆烷,其是无色至浅黄色或象牙白的。
20. 根据上述权利要求 8 至 19 之一所述的氢化聚锆烷,其作为无定形或结晶的固体存在。
21. 根据上述权利要求 8 至 20 之一所述的氢化聚锆烷,其在浓度直至 10% 时在惰性溶

剂中至少 20%是可溶的。

22. 根据上一权利要求所述的氢化聚锆烷,其中,可溶的氢化聚锆烷在降低的压力下超过 20%是不分解地挥发的和 / 或可蒸馏的。

23. 一种锆层,其由根据权利要求 8 至 22 所述的氢化聚锆烷来制备。

24. 一种用于在基材上制备锆层的方法,其包括下列方法步骤:

A) 将根据权利要求 8 至 22 所述的、固态或溶解的氢化聚锆烷涂覆在基材上,和

B) 热解所述氢化聚锆烷。

用于制备氢化聚锗烷的方法和氢化聚锗烷

[0001] 本发明涉及一种用于制备氢化聚锗烷的方法以及作为纯化合物或化合物混合物的氢化聚锗烷。

[0002] 用于制备聚锗烷的已知方法借助于 GeH_4 作为原材料来实施,由此一方面必须用到危害健康的物质,而另一方面通常只得到低产率。尤其是,至今为止不能有针对性地制备长链化合物。

[0003] 聚锗烷例如由公开文献 US 2007/0078252 A1 公开。

[0004] 本发明的实施形式的任务在于,提供一种用于制备氢化聚锗烷的方法,其相对于已知的方法具有得到改善的产率且避免使用 GeH_4 作为原材料,以及提供具有经改善的特性的氢化聚锗烷。所述任务通过根据权利要求 1 所述的方法和根据权利要求 8 所述的氢化聚锗烷来实现。由氢化聚锗烷制备的锗层、用于制备锗层的方法以及用于制备氢化聚锗烷的方法和氢化聚锗烷的其他实施形式是其他权利要求的主题。

[0005] 提出了一种用于制备作为纯化合物或化合物混合物的氢化聚锗烷的方法,其中使卤化聚锗烷氢化。氢化聚锗烷可理解为例如纯化合物或化合物混合物,其分别具有至少一个在两个锗原子之间的直接键合。氢化聚锗烷可具有:取代基 Z,其包含氢;为至少 1:1 的 Z:锗的比例;通用式为 GeZ_x ,其中 x 选自 $1 \leq x \leq 3$;优选 $1.5 \leq x \leq 3$ 、尤其是 $2 \leq x \leq 3$,以及平均链长 n,其中 $2 \leq n \leq 100$ 。

[0006] 下面应这样理解术语“纯化合物”,即纯化合物具有氢化聚锗烷化合物,其在链长上无区别,如果存在的话在氢化聚锗烷化合物的分支和/或其环的数目和类型上也无区别。换言之,在纯化合物中只存在一种氢化聚锗烷馏分。“纯”在此应理解为根据常见的精细化学品的尺度。因此,纯化合物也可能包含低份额的杂质,例如痕量的碳或卤素,或者低份额的不同的氢化聚锗烷馏分。低份额在此是小于 0.5mol%,优选小于 10ppm。

[0007] 与此类似,下面应这样理解“化合物混合物”,即氢化聚锗烷具有至少两种馏分,所述氢化聚锗烷在链长上、如果存在的话在其分支上和/或在其环的类型和数目上有区别。

[0008] 因此,纯化合物的所有分子或者化合物混合物的至少两个馏分的所有分子分别具有至少一个在两个锗原子之间的直接键合。由此提供了一种用于制备氢化聚锗烷的方法,借助该方法尤其是就长链聚锗烷而言相对于已知的制备方法提高了产率。通过由卤化聚锗烷制备氢化聚锗烷,还能够将卤化聚硅烷中存在的结构在很大程度上保留在氢化聚硅烷中,或者与其协调。

[0009] “在很大程度上”在这种情况下是至少为 50%。但在氢化过程中,也可能出现卤化聚硅烷的已有结构的重排,重排例如在氢化聚硅烷中引起比原材料(卤化聚锗烷)中存在的分支更多的分支。然而,通过所述方法制备的氢化聚锗烷根据由何种卤化聚锗烷来制备而保持可区分。

[0010] 利用所述方法能够制备完全氢化的聚锗烷的纯化合物或化合物混合物,其通式为 Ge_xH_y ,其中 $x \geq 2$, $x \leq y \leq 2x+2$ 。所述制备通过使通式为 Ge_xX_y 的卤化聚硅烷氢化来进行,其中 $x \geq 2$, $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $x \leq y \leq 2x+2$ 。

[0011] 利用这种方法能够制备氢化聚锗烷以及氢化低聚锗烷。氢化低聚锗烷具有链长 n,

n 选自 $2 \leq n \leq 8$ 的范围。氢化低聚锆烷的总式为 Ge_nZ_{2n+2} 或混合物的平均总式为 Ge_nZ_{2n} , 其中 Z 是取代基且包含氢。氢化聚锆烷具有 $n > 8$ 的链长 n , 和总式 Ge_nZ_{2n+2} 或混合物的平均总式 Ge_nZ_{2n} 。原则上说, $2 \leq n \leq 6$ 的链长称作短链, 而 $n > 6$ 的链长称作长链。“链长”应理解为互相直接键合的锆原子的数目。

[0012] 卤化聚锆烷可以选自热制备的卤化聚锆烷和等离子体化学制备的卤化聚锆烷。热制备的卤化聚锆烷可以具有与等离子体化学制备的卤化聚锆烷相比份额更高的分支, 等离子体化学制备的卤化聚锆烷很大程度上可以不含分支。卤化聚锆烷可以是纯化合物或化合物混合物。

[0013] 用于制备等离子体化学制备的卤化聚锆烷的方法例如在出版物 US 2010/0155219 中公开。为此参考所述出版物。

[0014] 卤化的, 特别是高度卤化的聚锆烷能够具有选自 F、Cl、Br 和 I 及其混合物的取代基。所述卤素在氢化过程中能够很大程度地完全被作为取代基的 H 取代。很大程度地完全在此指的是至少到 50%。借助于所述方法制备的氢化聚锆烷的卤素含量可小于 2 原子%, 特别是小于 1 原子%。因此, 氢化聚锆烷可以仅具有氢, 或者具有氢和作为取代基 Z 的卤素, 例如氯。

[0015] 化合物或混合物的氯含量, 就是说氯化聚锆烷和由其制备的氢化聚锆烷的氯含量在本申请的范围内通过彻底分解样品且随后根据莫尔法滴定氯化物来测定。H 含量的测定在使用内标物的情况下通过 1H -NMR 光谱积分和在已知混合比例的情况下比较所得的积分来进行。借助于凝固点降低法来测定根据本发明的卤化和氢化的聚锆烷的摩尔质量或卤化和氢化的聚锆烷混合物的平均摩尔质量。由所述的参变量可以确定卤素或氢: 锆的比例。

[0016] 卤化聚锆烷能够与带一个负电荷的氢化剂反应, 所述氢化剂选自金属氢化物和/或准金属氢化物。金属氢化物和/或准金属氢化物也应理解为混合的金属或准金属氰化物, 即具有不同金属或准金属或金属和有机残基的氢化物。所述氢化剂可以选自 MH 、 MBH_4 、 MBH_4-xR_x 、 $MAIH_4$ 、 AlH_xR_{3-x} 和它们的适合的混合物。例如 $LiAlH_4$ 、 $DibAlH$ (二异丁基 = Dib)、 LiH 和 HCl 。可以优选温和的氢化剂, 其实现对卤化聚锆烷的氢化而不改变锆烷骨架。

[0017] 所述氢化根据一种实施形式可以在选自 $-60^\circ C$ 至 $200^\circ C$ 的范围的温度下实施。温度范围优选可以是 $-30^\circ C$ 至 $40^\circ C$, 特别是 $-10^\circ C$ 至 $25^\circ C$ 。此外, 氢化可以在选自 1Pa 至 2000hPa、优选 1hPa 至 1500hPa、尤其是 20hPa 至 1200hPa 的范围的压力下实施。因此在与现有技术比较更低温度和压力的情况下设置温和的氢化条件。由此也能够以良好的产率和高转化率氢化不太稳定的卤化聚锆烷。

[0018] 所述卤化聚锆烷可以在氢化之前在溶剂中稀释。在此, 选择溶剂使得其对卤化聚锆烷是惰性的, 不与其发生化学反应。作为惰性溶剂还可以选择烷类或芳烃类, 例如苯、甲苯或几万。也可以考虑溶剂的混合物。可替代地, 所述氢化还可以利用未溶解的卤化聚硅烷来实施。

[0019] 利用所述方法于是能够以良好的产率、任意链长和具有危险不大的前体地制备氢化聚锆烷。另外, 通过适当地选择前体能够很大程度地预先给定氢化聚锆烷的结构。此外, 利用所述方法能够很大程度上实现卤化聚锆烷的完全氢化。

[0020] 此外, 还提出了作为纯化合物或化合物混合物的氢化聚锆烷。所述氢化聚锆烷具有: 包含氢的取代基 Z ; 为至少 1 : 1 的 Z : 锆的比例; 通用式 GeZ_x , 其中 x 选自 $1 \leq x \leq 3$,

优选 $1.5 \leq x \leq 3$, 特别优选 $2 \leq x \leq 3$; 和平均链长 n , 其中 $2 \leq n \leq 100$ 。氢化聚锆烷例如可以理解为纯化合物或化合物混合物, 其分别具有至少一个在两个锆原子之间的直接键合。

[0021] 就术语“纯化合物”和“化合物混合物”而言, 已经在结合方法的所述内容类似地适用。同样, “纯”应理解为根据常见的精细化学品的尺度。因此, 纯化合物还可能包含低份额的杂质, 例如痕量的碳或卤素。低份额在此是小于 $0.5\text{mol}\%$, 优选小于 10ppm 。

[0022] “链长”应理解为互相直接键合的锆原子的数目。氢化聚锆烷的链长可以特别选自 $4 \leq n \leq 50$, 尤其是 $6 \leq n \leq 20$ 。

[0023] 因此, 通用式 GeZ_x 应这样理解, 即氢化聚锆烷中锆原子具有平均 1 至 3 个取代基 Z 。在此, 还应考虑线型聚锆烷中的锆原子以及环中或分支的聚锆烷中的锆原子。这类氢化聚锆烷由于其化学特性而适用于很多应用。

[0024] 氢化聚锆烷可以根据上述实施方案的方法来制备。由此, 所述氢化聚锆烷是通过氢化卤化聚锆烷来制备的。通过所述制备方法, 氢化聚锆烷的结构于是能够从卤化聚锆烷的结构衍生出来或者与其相协调。

[0025] 例如, 可以通过氢化等离子体化学制备的卤化聚锆烷来获得很大程度线型的氢化聚锆烷, 或者通过氢化热制备的卤化聚锆烷来获得具有高份额的分支的氢化聚锆烷。所述氢化能够很大程度地进行完全, 使得聚锆烷中取代基 Z 很大程度上包含氢。“很大程度上”在此应同样理解为取代基中氢的份额为至少 50% 。然而, 所述氢化也能够进行完全, 使得份额为 100% 的氢作为取代基 Z 存在。

[0026] 根据一种实施形式, 氢化聚锆烷可以具有一部分带有超过 3 个直接键合的锆原子的聚锆烷分子, 其中至少 8% , 尤其是超过 11% 的所述锆原子是在分支位置。所述一部分带有超过 3 个直接键合的锆原子的聚锆烷在此可以是纯化合物, 或者在化合物混合物情况下是氢化聚锆烷的馏分。在任何情况下, 这种聚锆烷分子都具有 $n > 3$ 的链长。分支位置指的是与超过两个其他锆原子键合的锆原子, 即其只具有一个或者不具有取代基。分支位置例如能够借助于 $^1\text{H-NMR}$ 光谱来测定。

[0027] 作为化合物混合物的氢化聚锆烷可以在混合物形式上具有比在该混合物中所包含的至少一种单个化合物更高的溶解性。因此, 该混合物的至少一种单组分具有比与该化合物混合物的其他组分结合的单组分更低的溶解性。其原因在于, 所述混合物的各种组分彼此起到增溶剂的作用。原则上说, 短链分子具有比长链分子更好的溶解性, 使得其在化合物混合物方面也改善了长链分子的溶解性。

[0028] 根据另一种实施形式, 所述氢化聚锆烷可以具有一部分带有超过 3 个直接键合的锆原子的聚锆烷分子, 其中所述聚锆烷分子的通用式为 GeZ_x , 其中 $2.2 \leq x \leq 2.5$ 。尤其是, x 可以选自 $2.25 \leq x \leq 2.4$ 。

[0029] 此外, 氢化聚锆烷可以具有附加包含卤素的取代基 Z 。因此, 所述氢化聚锆烷除了具有氢之外还可以具有卤素作为取代基, 例如 F 、 Br 、 I 或 Cl 或它们的混合物。卤素在氢化聚锆烷中的份额可以小于 2 原子%, 尤其是小于 1 原子%。因此, 提供了很大程度氢化的聚锆烷, 其只具有低份额的卤素取代基。

[0030] 此外, 氢化聚锆烷可以具有份额大于 50 原子%、优选大于 60 原子%、尤其是大于 66 原子%的氢。因此, 氢化聚锆烷具有非常高的氢的份额, 由此在氢含量高的同时制备为至

少 1 : 1 的取代基 : 锗的比例。

[0031] 此外, 在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中, 氢化聚锗烷可以在 6.5ppm 和 2.0ppm 之间、尤其是在 4.0ppm 和 2.1ppm 之间的化学位移范围内具有明显的产品信号。“明显的”在本上下文中指的是, 积分大于总积分的 1%。此外, 在 $^1\text{H-NMR}$ 光谱中, 氢化聚锗烷可以在 3.6ppm 到 2.9ppm 之间的化学位移范围内具有明显产品信号的总积分的至少 80% 的信号强度。

[0032] 此外, 氢化聚锗烷可以在拉曼光谱中在 2250 至 2000 波数和低于 330 波数的范围内具有明显的产品带。“明显的”在本上下文中指的是, 超过最高峰值的强度的 10%。

[0033] 根据一种实施形式, 氢化聚锗烷是无色至浅黄色或象牙白的。可以作为无定形或结晶的固体存在。优选不是高粘度的。

[0034] 此外, 氢化聚锗烷在浓度直至 10% 时在惰性溶剂中至少 20% 是可溶的。这表示, 所述氢化聚锗烷的化合物混合物中的至少一种化合物易溶于惰性溶剂中。惰性溶剂应理解为不与所述氢化聚锗烷反应的溶剂。溶剂例如可以选自苯、甲苯、环己烷、 SiCl_4 和 GeCl_4 。

[0035] 上述化合物混合物的易溶的氢化聚锗烷在降低的压力下超过 20%, 优选超过 80% 会不分解地挥发和 / 或是可蒸馏的。所述降低的压力在此包括优选 1Pa 至 100Pa。因此, 所述氢化聚锗烷可以良好地分离。

[0036] 此外, 还提出了一种锗层, 所述锗层由根据前述实施方案的氢化聚锗烷来制备。

[0037] 氢化聚锗烷是在技术尺度上容易提供的用于制备锗层的初始化合物。由于低于 500°C 、优选低于 450°C 的低热解温度, 氢化聚锗烷是可以在低温下将锗层沉积在基材上的前体。低的热解温度可以实现对用于载体层或基材的材料的选择, 在所述载体层或基材上涂覆锗层, 例如由玻璃构成的载体层。另外, 应减少或避免杂质从载体材料向所生成的锗层中扩散。

[0038] 提出了一种用于在基材上制备锗层的方法, 所述方法包括如下方法步骤: A) 将根据前述实施方案的固态或溶解的氢化聚锗烷涂覆在基材上, 和 B) 热解所述氢化聚锗烷。所述方法以高产率和高转化率引起由氢化聚锗烷制备的锗层。所述氢化聚锗烷能够以比传统的锗-前体更高的产率和更高的转化率来加工成锗层。在此能够以简单地方式将溶解的或固态的氢化聚锗烷涂覆在基材上。因此不需要 CVD-(化学气相沉积)、PVD-(物理气相沉积) 或等离子体沉积。由此提供了一种用于制备锗层的简化方法。

[0039] 也可以考虑氢化聚锗烷在锗化学中的其他应用, 例如制备传导性聚合物、发光二极管或其他结构元件。

[0040] 下面将说明用于制备氢化聚锗烷的实施例。

[0041] 通过 GeCl_4 与 H_2 的等离子体反应产生的聚氯锗烷 (PCG), 作为分别是黄色至橙褐色的固体或粘稠的油存在。将 8.5g (60mmol GeCl_2 -当量) PCG 与 40mL 绝对苯混合, 并且由此部分溶解。在 0°C 时, 在 30 分钟的过程中滴加 26ml 的二异丁基氢化铝 (145mmol, 约 20% 过量)。橙色沉积物在约 1 小时的过程中经反应成为浅黄色的粉末。搅拌反应混合物 16 小时并且过滤, 每次用 25ml 绝对己烷冲洗两次。在真空中干燥之后分离得到 2.1g 的氢化聚锗烷。

[0042] 本发明并不限于依据实施例的说明。更确切地说, 本发明包括任意新技术特征以及技术特征的组合, 尤其是包含在权利要求中的技术特征的任意组合, 即使在权利要求或实施例中并没有明确说明这些技术特征及其组合。