

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103254035 A

(43) 申请公布日 2013.08.21

(21) 申请号 201310054376.6

(22) 申请日 2006.08.25

(30) 优先权数据

102005040618.1 2005.08.27 DE

102005052444.3 2005.11.03 DE

(62) 分案原申请数据

200610121643.7 2006.08.25

(71) 申请人 H.C. 施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

(72) 发明人 K. 罗伊特 F. 策尔 M. 埃布纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 吕彩霞 林森

(51) Int. Cl.

C07C 31/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

制备高纯度锆、铪、钽和铌醇盐的方法

(57) 摘要

本发明提供了制备高纯度锆、铪、钽和铌醇盐(醇化物)的方法、新颖的钽和铌化合物以及它们的制备方法。该方法包括以下步骤:将卤素杂质含量至少为0.05wt.%的粗金属醇盐 $M(OR)_x$ 与醇ROH混合,其中R为 C_1-C_{12} -烷基,并且随后或者同时计量加入以单核或者多核含卤素的金属醇盐为基础的过量的氨气。

1. 化合物 $M_2(OR)_9Ha1$, 其中 R 为彼此独立地相同或不同的 C_1-C_{12} -烷基, M 为 Ta 或者 Nb, 并且 Ha1 为选自包括 F、Cl、Br 和 I 的组的卤素。
2. 根据权利要求 1 的化合物 $M_2(OR)_9Ha1$, 其中 R 为 C_1-C_5 -烷基并且 Ha1 为 Cl。
3. 根据权利要求 1 的化合物, 其中所述化合物是 $Ta_2(OEt)_9Cl$ 。
4. 根据权利要求 1 的化合物 $M_2(OR)_9Ha1$ 和 $M(OR)_5$ 的混合物, 它含有至少 0.05wt. % 的 $M_2(OR)_9Ha1$ 。
5. 根据权利要求 4 的混合物, 其中 R 为 C_1-C_5 -烷基并且 Ha1 为 Cl。
6. 根据权利要求 4 的混合物, 它由 $Ta_2(OEt)_9Cl$ 和 $Ta(OEt)_5$ 组成。
7. 根据权利要求 4 的混合物, 其含有 0.1 ~ 10.0wt. % 的 $M_2(OR)_9Ha1$, 其中 M 是 Ta 或 Nb。

制备高纯度锆、钪、钽和铌醇盐的方法

[0001] 本申请是于 2006 年 8 月 25 日提交的、名称为“制备高纯度锆、钪、钽和铌醇盐的方法”的发明申请 No. :200610121643.7 的分案申请。

[0002] 对相关申请的交叉引用

[0003] 根据 U.S.C. § 119(a-e), 本申请要求 2005 年 11 月 3 日提交的德国申请 DE102005052444 的优先权。

技术领域

[0004] 本发明涉及制备高纯度锆、钪、钽和铌的醇盐（醇化物）的新颖方法，涉及新颖的钽和铌化合物以及它们的制备方法。

背景技术

[0005] 锆、钪、钽和铌的醇盐（醇化物）可以用于通过化学汽相淀积（CVD）来沉积相应的金属氧化物层，并且由此是生产用于例如电子工业中的极其耐受部件的有价值的原料化合物。上述金属氧化物层还可以由相应的锆、钪、钽或者铌的醇盐经水解通过溶胶-凝胶法形成。由于其具有很高的介电常数，使得例如可以将锆、钪、和钽氧化层用于所谓的 DRAMs（动态随机存取读出 / 写入存储）中。

[0006] 然而，在电子工业中的难题是对于上述层，极端需要纯原料，即醇盐，因此，在例如纯化铌和钽的醇盐的特定方法的专利文献中并不缺乏相关说明。

[0007] 制备锆、钪、铌和钽的醇盐的最通用、工艺上最简单并且最经济的方法基于相应的金属氯化物和醇。在 D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, IP. Rothwell 和 A. Singh 的图书“Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals”, Academic Press, 2001 中给出了全面的综述。其一般方法例如描述于 DE10113169A1 中。

[0008] 由金属氯化物进行制备将不可避免地产生氯化物，它是一种必须从醇盐中分离的主要杂质。由此，在蒸馏之前，粗乙醇钽中的 Cl 含量在 500 ~ 1000ppm 左右或者更高。例如，根据 DE10113169A1 制备的粗产品一般含有超过 3000ppm 的 Cl。

[0009] 因此，除去氯化物也通常是上述纯化钽和铌醇盐的专利中发明所提及的主题。这主要由于仅仅蒸馏是一种适用性受限的方法。例如，试验表明，粗乙醇钽的简单高真空蒸馏仅仅能够将 Cl 含量降低至约一半。通过填充塔蒸馏可以得到较好的结果。然而，由于大多数醇盐具有高沸点，例如乙醇钽，即使在低压下，该方法也需要消耗大量的时间和能量并且 < 1 巴的操作压力的形成在工业上也是费用浩大的。并且因为单纯蒸馏的分离效果通常是不充分的，因此需要相当不经济的多塔蒸馏。当由锆和钪的醇盐中除去 Cl 时，这些困难还会增加。

[0010] 申请 JP2002161059A2 试图通过用乙醇的碱金属氢氧化物溶液（特别是 NaOH 溶液）后处理粗乙醇钽（含有例如 450ppm 的 Cl）来解决此问题。虽然该方法将 Cl 含量降低到了期望低的范围，但是试验表明，尽管经过了蒸馏，但是在上述操作中乙醇钽和碱金属化合物之间的接触会导致产品中含有不必要的高含量的碱金属。

[0011] 在 JP06220069A2 中提出了一种类似的方法,其中使用碱金属氢化物(例如 LiH)或者这些氢化物的配合物。这也会引起钽醇盐另外被碱金属离子污染的问题。

[0012] 在 JP06192148 中使用的方法与上述相同。在其中使用了碱金属或者碱土金属醇盐,例如乙醇锂或者乙醇钠,同样以期望的方式降低 Cl 含量,但是在产品中还是存在不必要的高浓度碱金属离子。例如,当将乙醇钠加入到乙醇钽中时,虽然随后进行了蒸馏,但是 Na 浓度值通常为从 < 1ppm 升高至 2 ~ 4ppm。

[0013] 最后, JP10036299A2 也指出使用碱金属或者碱土金属化合物进行后处理,在此情形下使用碳酸盐。碱金属或者碱土金属对基本不含 Cl 的产品的污染作用同样是不利的,这与上面引用的专利申请中所述相同。在该专利申请中提出的碳酸银仅仅在经济上都是不利的。

[0014] 在所有上述引用的专利申请中,都将碱金属和碱土金属化合物用于纯化。这显然是基于以下事实:在制备钽和铌的醇盐的工艺常规方法中,使用氨作为金属五卤化物与醇反应的助碱不能提供或者不能使得产品不经另外的后处理或者纯化步骤(包括昂贵的蒸馏)就含有小于例如 100ppm 的 Cl。由此,本领域工艺水平的教导是,在氯化钽或者氯化铌与醇反应中使用氨作为助碱给出的粗产品在进行蒸馏纯化之前,通常含有超过 100ppm 的 Cl,并且通常高于这个量数倍。

发明内容

[0015] 由此,本发明的目的是提供一种方法,该方法不使用碱金属或者碱土金属化合物,可以制备在通过蒸馏对粗产品进行进一步纯化之前含有小于 200ppm,特别是小于 100ppm 并且优选小于 50ppm 的 Cl 的锆、铪、钽和铌的醇盐粗产品。因此,上述方法可以以低的蒸馏成本合成 Cl 含量低的产品和可以使产品最大程度地不含碱金属,这在迄今为止的工艺中是不可能实现的。

[0016] 现已惊人地发现,与本领域现有技术的教导相反,通过在适当条件(特别是选定条件)下使用醇和氨,在随后进行蒸馏之前,可以得到卤素含量,特别是 Cl 含量低于 200ppm,特别是低于 100ppm 并且优选低于 50ppm 的锆、铪、钽和铌的醇盐。

[0017] 本发明提供制备高纯度金属醇盐 $M(OR)_x$ 的方法,其中 M 为 Nb、Ta、Zr 或者 Hf,优选为 Nb 或者 Ta,在 M = Nb 或者 Ta 的情形中 x 为 5,在 M = Zr 或者 Hf 的情形中 x 为 4,并且 R 为彼此独立地相同或不同的 C_1-C_{12} -烷基,其特征在于:

[0018] ●使含有至少 0.05wt. % (优选 0.1 ~ 10.0wt. %) 的单核或者多核含卤素的金属醇盐作为杂质的卤素含量(特别是 Cl 含量)为 > 100ppm(任选 > 200ppm) 的粗金属醇盐 $M(OR)_x$ 与

[0019] ●基于粗醇盐的总量,至多 30wt. % (优选 4 ~ 12wt. %) 的醇 ROH 混合,其中 R 为 C_1-C_{12} -烷基,和

[0020] ●随后或者同时(例如,先前溶解在醇 ROH 中之后)计量加入过量氨,以基于粗碱金属的总量的单核或者多核含卤素金属醇盐的量为基础,优选过量 0.1 ~ 5.0wt. % 的氨。

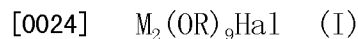
具体实施方式

[0021] 在本文说明书和权利要求书(包括实施例)中使用的所有数字,除非另外说明,都

可以被读成好象以“约”字开始,即使该数字没有明确地出现。并且,在本文中所述的任何数值范围都包括包含在其中的所有子区间。

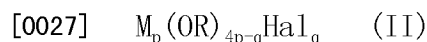
[0022] 优选在所述方法中,取代基 R 为 C_1-C_5 -烷基,并且 Hal 为 Cl。特别优选在所述方法中,取代基 R 为 C_1-C_5 -烷基, Hal 为 Cl 并且 M 为 Ta。一种非常特别优选的方法为,其中在式 (I) 化合物中 M 为 Ta, R 为乙基并且 Hal 为 Cl。

[0023] 在钽和铌的醇盐的情形中,此纯化操作的主要方面是在粗产品混合物中,根据迄今为止未在文献中描述过的以下化合物的存在,分析检测的卤素(优选 Cl)的主要部分的来源,



[0025] M 为铌或者钽, R 为 C_1-C_{12} -烷基,并且 Hal 为选自包括 F、Cl、Br 和 I 的组的卤素,优选为 Cl。

[0026] 同样地,粗锆和铪的醇盐中分析检测的卤素(优选 Cl)的主要部分来源可归因于粗产品混合物中可能为配合物的以下化合物的存在:



[0028] 其中 $q = 1, 2, 3$ 或者 4, 主要为 1 或者 2, 并且由于锆和铪的醇盐分子的复杂性, $p > 1$ 以及事实上为 2, 3 或者 4, 主要为 3 或者 4, 除了可能的特定的带支链的, 优选叔醇盐外。由于上述 Zr 和 Hf 的醇盐的复杂性即存在低聚簇, 例如, 如 D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell 和 A. Singh 的“Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals”, Academic Press, 2001 中所述。在此, M 为锆或者铪, R 为 C_1-C_{12} -烷基, 并且 Hal 为选自包括 F、Cl、Br 和 I 的组的卤素, 优选为 Cl。

[0029] 由此, 在 $M = Nb$ 或者 Ta 的情形中, 通过根据本发明的方法从粗醇盐中除去的单核或者多核含卤素的金属醇盐基本上为式 $M_2(OR)_9Hal$ 的双核含卤素化合物, 在 $M = Zr$ 或者 Hf 的情形中, 除去的单核或者多核含卤素的金属醇盐基本上为式 $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$ 的一种或多种多核配合物含卤素化合物。

[0030] 特别地, 在特定的支链的情形中, 特别是叔烷基 R 的情形中, 锆和铪的醇盐以及钽和铌的醇盐也都可能为单核含卤素的醇盐, 即其中 p 为 1 的通式 (II) 化合物作为杂质存在于粗产品混合物中。

[0031] 在本发明范围内, C_1-C_{12} -烷基为, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基和正十二烷基。

[0032] 特别是, 优选 C_1-C_5 烷基是属于包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和正戊基的组的那些基团; 特别优选乙基、正丙基、正丁基和正戊基。

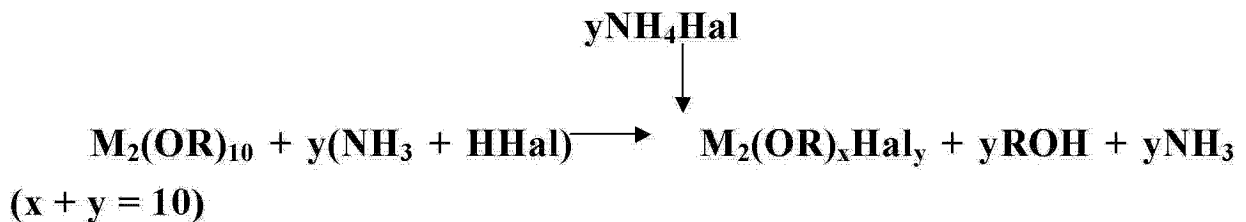
[0033] 可以得到纯化的适宜化合物的实例为甲醇钽、乙醇钽、正丙醇钽、2-丙醇钽、正丁醇钽、2-丁醇钽(=仲丁醇钽)、异丁醇钽(=2-甲基-1-丙醇钽)、叔丁醇钽、正戊醇钽和相应的铌化合物。特别优选乙醇钽、正丙醇钽、正丁醇钽和正戊醇钽。

[0034] 除了存在于混合物中并且污染有 $M_2(OR)_9Hal$ 或者 $M_p(OR)_{4p-q}Hal_q$ 的化合物 $M(OR)_x$ 和 ROH 之外, 惰性溶剂, 即不与金属化合物反应的溶剂也可以被用于该新颖方法中。这样的溶剂的实例为直链、支链或者环状的脂肪烃 (比如正戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷或者环己烷), 或者芳香烃 (比如甲苯或者二甲苯), 或者上述溶剂的混合物。一般, 这些另外使用的溶剂的重量比不超过按重量计金属化合物的量。

[0035] 虽然从金属卤化物 $MHal_5$ 开始进行的合成必须经常进行, 但是产生上述粗金属氧化物的合成步骤与根据本发明的纯化方法并不相干。上述合成往往描述于文献和专利文献中; 参阅, 例如, D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell 和 A. Singh 的 “Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals”, Academic Press, 2001。根据本发明的方法并不适用于纯化通过不是从 $MHal_5$ 和 ROH 开始的方法制备的粗金属醇盐, 例如由氨基金属或者氨基-亚氨基金属和 ROH 开始的方法制备的粗金属醇盐, 或者例如通过在醇 ROH 中电解金属 M 的方法制备的粗金属醇盐。

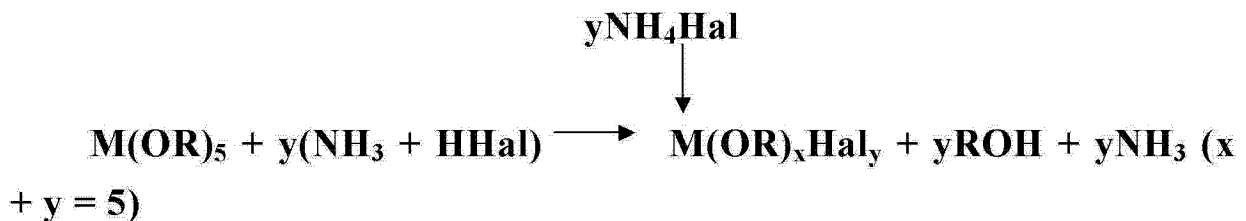
[0036] 通过过滤形成的卤化铵和例如在减压下通过蒸馏除去所有的溶剂来对上述与氨/ROH 反应后的醇盐进行后处理。虽然并非必须, 但是在此有利地在过滤之前, 通过蒸馏 (优选在减压下) 除去使用的醇 ROH。如果在此进行上述醇的除去, 那么选择较低的温度, 优选 $< 40^\circ C$ 是重要的。在较高的温度下, 特别是在 $80 \sim 100^\circ C$ 以及更高的温度下, 当存在卤化铵时, 由于存在于平衡中的 $HHal$ 的浓度, 金属醇盐会根据以下反应方程式进行反应 (使用钽和铌醇盐作为实例进行详细说明); 为了清晰起见, 将所述方程式配成了现实上通常存在的二聚的醇盐而非为了简化而被称作的 “五醇盐” $M(OR)_5$:

[0037]



[0038] 对于分子 $M(OR)_5$ 实际上存在的非二聚的金属醇盐, 反应方程式类似地配平如下:

[0039]



[0040] 通过在高温下进行该反应, 要进行纯化的产品的卤素含量再次得到升高, 由此使用 NH_3/ROH 进行的上述纯化操作的成功将被否定。

[0041] 依此类推, 同样可以将锆和铪的醇盐 $M(OR)_4$ 的类似反应列成反应方程式。

[0042] 还有利的是一种优选的变体, 其中在通过蒸馏除去 ROH 之前或之后, 用脂肪烃 (CH) (比如正戊烷、正己烷、正庚烷、异辛烷或者环己烷) 或者芳香烃 (例如甲苯或者二甲苯) 对与 NH_3/ROH 反应后得到的混合物进行处理, 并且随后进行过滤。在此加入的烃的量可以在宽泛的限度内变化; 基于粗醇盐的量, 按重量计 $20 \sim 200\%$ 的烃是特别有利的。

[0043] 由此,在使粗醇盐与 NH_3/ROH 反应后,该新颖方法具有多种优选的处理变体:

[0044] 1) 过滤,然后通过蒸馏除去 ROH。

[0045] 2) 通过蒸馏除去 ROH,然后进行过滤。

[0046] 3) 过滤,通过蒸馏除去 ROH,加入烃,过滤。

[0047] 4) 通过蒸馏除去 ROH,加入烃,过滤。

[0048] 5) 加入烃,过滤,通过蒸馏除去 HC/ROH。

[0049] 还存在更多种可以实现的过滤 / 除去 ROH/ 加入烃的可能顺序。变体 3) 和 4) 对于产品的纯度是特别有利的。

[0050] 通常在根据本发明的粗醇盐的纯化之后进行蒸馏。本发明的一个具体优点是,在此进行的蒸馏不再要求强分离效果,即具有相当的分离效果的填充塔或者蒸馏设备,仅仅当需要得到含有低于 200ppm(特别是低于 100ppm,并且优选低于 50ppm) 的卤素的醇盐时才必须要进行。由此,通过在时间、能量和设备方面产生节约,本发明显著地改善了金属醇盐制备的经济性。

[0051] 本发明还提供了迄今为止未在文献中描述的化合物 $\text{M}_2(\text{OR})_9\text{Hal}$, 以及 $\text{M}(\text{OR})_5$ 和至少 0.05wt. % 的 $\text{M}_2(\text{OR})_9\text{Hal}$ (优选 0.1 ~ 10wt. % 的 $\text{M}_2(\text{OR})_9\text{Hal}$) 的混合物,其中 M 为 Ta 或者 Nb。

[0052] 优选化合物或者相应的混合物为其中 $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_5\text{-烷基}$ 并且 $\text{Hal} = \text{Cl}$ 的那些化合物或者相应的混合物。特别优选化合物为其中 $\text{R} = \text{C}_1\text{-C}_5\text{-烷基}$ 并且 $\text{Hal} = \text{Cl}$ 的钽化合物及其混合物。极其特别优选的化合物为其中 $\text{M} = \text{Ta}$, $\text{R} = \text{乙基}$ 并且 $\text{Hal} = \text{Cl}$ 的那些化合物。

[0053] 化合物 $\text{M}_2(\text{OR})_9\text{Hal}$ 可以通过例如使金属醇盐 $\text{M}(\text{OR})_5$ 或者 $\text{M}_2(\text{OR})_{10}$ 在适当化学计量比下与卤化物 MHal_5 (“反歧化反应”(comproportionation)) 反应而得到制备。该反歧化反应可以使用溶剂,或者优选不使用溶剂,在优选 40 ~ 120°C 的高温下进行。另一种制备这些化合物的可能方法是使金属醇盐与乙酰卤化物按摩尔比 2 : 1 进行反应,例如在其中 $\text{Hal} = \text{Cl}$ 的情形中使用乙酰氯。

[0054] 这些新颖的化合物可以用作,例如通过用适宜的亲核试剂,例如任选被取代的氨基、烷基、烷硫基或者其他烷氧基取代 Hal 而形成的次级化合物的离析物。

[0055] 反歧化反应还适用于制备更高卤代的、混合的金属醇盐 - 卤化物,例如 $\text{M}(\text{OR})_4\text{Hal}$ 或者 $\text{M}_2(\text{OR})_8\text{Hal}_2$ 。

[0056] 以下实施例用于通过实例的方式对本发明进行说明,并不意味着对其的限制。

[0057] 实施例

[0058] 实施例 1

[0059] 粗乙醇钽的纯化

[0060] 初始重量:

[0061] 根据 DE10113169A1 制备的 2992g 未蒸馏的粗乙醇钽

[0062] 299g 绝对乙醇

[0063] 15.55g 氨,气态的并且无水的

[0064] 将乙醇钽 (3500ppm 的 Cl) 和乙醇置于反应容器中;在室温和未进行冷却下,引入氨气 2 小时,同时进行搅拌 (放热使温度升高至约 30°C)。在室温下再将上述反应混合物

搅拌 2 小时。放置过夜后,在最高 40℃下,在喷水真空并且最终在 < 1 毫巴的高真空下将乙醇除去。然后,将 1500ml 己烷加入其中,并且将所得混合物滤过有槽纹的滤纸。然后,在 16 毫巴 /80℃以及最后在 < 1 毫巴 /80℃下将己烷除去。

[0065] Cl(通过比色法测量):25ppm

[0066] 实施例 2

[0067] 乙醇钽的制备和纯化

[0068] 将 53.8g(150mmol) 氯化钽悬浮在 30ml 无水庚烷中。在 1/2 小时期间,将 500ml(853mmol) 绝对乙醇计量加入其中,通过用水 / 冰冷却使内部温度保持低于 30℃,并且为了降低放热将乙醇缓缓滴加到初相中。随后在 25℃下将该混合物冷却 1/2 小时。

[0069] 然后,在 1.5 小时期间,在最高 30℃下(通过水 / 冰进行冷却),将 24.94g(1.464mol) 氨气引入其中。放置过夜后,将氯化铵滤出,并且在 20 毫巴以及最后在 < 1 毫巴的高真空下将乙醇蒸除。

[0070] 将 4.3g 绝对乙醇加入到所得的 42.9g 粗乙醇盐中,并且随后在室温下,在 1 小时期间将 2.07g(121mmol) 氨基引入其中。在 23℃下再搅拌 1.5 小时之后,在 < 40℃下将乙醇除去,将 40ml 己烷加入其中并且对所得混合物进行过滤。然后在 20 毫巴 / < 40℃下将己烷蒸出。Cl(通过比色法测量):33ppm

[0071] 实施例 3

[0072] 乙醇铌的制备和纯化

[0073] 将 40.5g(150mmol) 氯化铌悬浮在 30ml 无水庚烷中。在 1/2 小时期间,将 550g 绝对乙醇计量加入其中,通过用水 / 冰冷却使内部温度保持低于 40℃,并且为了降低放热将乙醇缓缓滴加到初相中。随后在 25℃下将该混合物冷却 1/2 小时。

[0074] 然后,在 1.5 小时期间,在最高 35℃下(通过水 / 冰进行冷却),将 16.61g(975mmol) 氨气引入其中。然后,将氯化铵滤出,并且在 20 毫巴以及最后在 < 1 毫巴的高真空下将乙醇蒸出。

[0075] 将 4.3g 绝对乙醇加入到所得的粗乙醇盐中,并且随后在 23℃下,在 1/2 小时期间将 1.69g(992mmol) 氨基引入其中。在 23℃下再搅拌 2 小时之后,将 40ml 己烷加入其中,对所得混合物进行过滤并且用己烷对滤纸上的氯化铵进行冲洗。对己烷溶液进行蒸馏;蒸馏己烷之后得到含有约 40ppm 的 Cl 的乙醇铌。在 160℃ / 0.49 毫巴下进行蒸馏后,得到 35.9g(=理论值的 70%) 乙醇铌。Cl(通过比色法测量):20ppm

[0076] 实施例 4

[0077] 由乙醇铌和氯化钽制备 $Ta_2(OEt)_9Cl$

[0078] 将 3.58g(10mmol) 氯化钽和 36.56g(90mmol) 乙醇钽进行混合,并且在搅拌下将其在 80℃下加热 7 小时。将其冷却之后,得到一种液体产品,同时在底部有少量的固体。将液相倾析出来(约 3g),该液相由 $Ta_2(OEt)_9Cl$ 组成。

[0079] 1H NMR(C_6D_6 , 400MHz, 相对于 TMS 的 δ):1.24(t, J = 6.85Hz);1.32(t, J = 6.85Hz);1.44(t, J = 6.85Hz);4.62(m, br);4.85(m, br).

[0080] 元素分析% :C26.9 ;H5.65 ;Cl14.42 ;

[0081] $C_{18}H_{45}ClO_9Ta_2$:C27.1 ;H5.9 ;Cl14.32.

[0082] 实施例 5

[0083] 由乙醇铌和乙酰氯制备 $Ta_2(OEt)_9Cl$

[0084] 将 40.62g (100mmol) 乙醇铌置于 100ml 无水甲苯中。将 3.92g (50mmol) 乙酰氯滴加其中并且将该混合物回流 1 小时。然后, 将所有的挥发性组分蒸出, 直至 30°C /0.5 毫巴为止。将液体残余物从少量固体中倾析出来, 该液相由 $Ta_2(OEt)_9Cl$ 组成。

[0085] 1H NMR (C_6D_6 , 400MHz, 相对于 TMS 的 δ , ppm) :1.24(t, J = 6.85Hz) ;1.31(t, J = 6.85Hz) ;1.44(t, J = 6.85Hz) ;4.62(m, br) ;4.84(m, br) .

[0086] 实施例 6

[0087] 根据以下文献进行的 $Ta(OEt)_4Cl$ 的制备 :Kapoor, RN. ;Prakash, Sarla ;Kapoor, P. N. , Indian Journal of Chemistry (1967), 5 (9), 442-3 (用来证实与 $Ta_2(OEt)_9Cl$ 身份不同的对比实施例, 并非根据本发明)

[0088] 将 20.3g (50mmol) 乙醇铌置于 100ml 无水甲苯中。将 3.92g (50mmol) 乙酰氯滴加其中并且将该混合物回流 1 小时。然后, 将所有的挥发性组分蒸出, 直至 30°C /0.5 毫巴为止。白色蜡状残余物 : $Ta(OEt)_4Cl$

[0089] M. p. :61-65°C .

[0090] 1H NMR (C_6D_6 , 400MHz, 相对于 TMS 的 δ , ppm) :1.21 (12H, t, J = 6.85Hz) ;1.30 (6H, t, br) ;1.48 (6H, t, J = 6.85Hz) ;4.59 (4H, m, br) ;4.74 (4H) m, J = 6.85Hz) ;4.85 (8H, m, br) .

[0091] 元素分析% :C22.7 ;H4.53 ;Cl19.15 ;

[0092] $C_8H_{20}ClO_4Ta$:C24.2 ;H5.08 ;Cl18.94.

[0093] 实施例 7

[0094] 通过反歧化反应进行的 $Ta(OEt)_4Cl$ 的制备 (为了验证与 $Ta_2(OEt)_9Cl$ 身份不同, 并非根据本发明)

[0095] 将 11.02g (30.8mmol) 氯化铌和 50.00g (123mmol) 乙醇铌进行混合, 并且在搅拌下将其在 80°C 下加热 6 小时。进行冷却之后, 得到均一的、白色蜡状产物。

[0096] M. p. :65°C .

[0097] 1H NMR (C_6D_6 , 400MHz, 相对于 TMS 的 δ , ppm) :1.21 (12H, t, J = 6.85Hz) ;1.30 (6H, t, br) ;1.48 (6H, t, J = 6.85Hz) ;4.59 (4H, m, br) ;4.74 (4H, m, J = 6.85Hz) ;4.85 (8H, m, br) .

[0098] 实施例 8

[0099] 粗乙醇铪的纯化

[0100] 初始重量 :

[0101] 根据 DE10113169A1 由 $HfCl_4$ 制备的 25g 未蒸馏的粗乙醇铪

[0102] 2g 绝对乙醇

[0103] 38ml 己烷

[0104] 1.5g 氨, 气态的并且无水的

[0105] 将乙醇铪 (> 1000ppm 的 Cl)、乙醇和己烷置于反应容器中 ;在室温和未进行冷却下, 引入氨气 2 小时, 同时进行搅拌。随后, 在室温下再将上述反应混合物搅拌 2.25 小时。然后, 在最高 40°C 下, 在喷水真空下将约 7.5g 乙醇 / 己烷混合物除去。然后, 将 19ml 己烷加入其中, 并且将所得混合物滤过有槽纹的滤纸。然后, 在 16 毫巴 /80°C 以及最后在 < 1 毫

巴 /70℃下将己烷除去。

[0106] Cl(通过比色法测量):128ppm

[0107] 虽然为了说明的目的,本发明在以上部分进行了详细说明,但是应当理解,这种详述仅仅是为了详述的目的,本领域熟练的技术人员可以对其进行各种变形,这并不背离本发明精神和通过权利要求进行限定的范围。