



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101528813 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 26

(21) 申请号 200780039179. X 1 — 3.
(22) 申请日 2007. 08. 29 WO 2002080244 A2, 2002. 10. 10, 权利要求
1.
(30) 优先权数据 CN 1392862 A, 2003. 01. 22, 权利要求 1.
60/853, 958 2006. 10. 24 US WO 2004036631 A2, 2004. 04. 29, 实施例 38,
(85) PCT 申请进入国家阶段日 52.
2009. 04. 21 CN 1705767 A, 2005. 12. 07, 权利要求 1.
(86) PCT 申请的申请数据 审查员 张超
PCT/US2007/019165 2007. 08. 29
(87) PCT 申请的公布数据
W02008/051328 EN 2008. 05. 02
(73) 专利权人 陶氏康宁公司
地址 美国密执安
(72) 发明人 J · P · 坎纳迪 X · 周
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 张钦
(51) Int. Cl.
C08G 77/00 (2006. 01)
C07F 7/02 (2006. 01)
(56) 对比文件
US 20040152287 A1, 2004. 08. 05, 权利要求

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称
含新戊硅烷的组合物及其制备方法

(57) 摘要
含至少 93% (w/w) 的新戊硅烷的组合物, 和
制备含新戊硅烷的组合物的方法, 该方法包括用
氢化二异丁基铝处理四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷。

1. 一种组合物,它包含:
至少 93% w/w 的新戊硅烷;
不大于 5% w/w 的其他硅烷;和
不大于 2% w/w 的烃。
2. 权利要求 1 的组合物,其中该组合物包含至少 97% w/w 的新戊硅烷。
3. 权利要求 1 的组合物,其中该组合物包含不大于 3% w/w 的其他硅烷。
4. 权利要求 1 的组合物,其中该组合物包含不大于 1% w/w 的烃。
5. 一种制备含新戊硅烷的组合物方法,该方法包括:
(i) 用叔胺催化剂处理通式为 X_3SiSiX_3 的六卤代二硅烷,其中 X 是 -Cl 或 -Br,以生产含四(三卤代甲硅烷基)硅烷和四卤化硅的第一混合物;
(ii) 分离四(三卤代甲硅烷基)硅烷和四卤化硅;
(iii) 用氢化二异丁基铝处理分离的四(三卤代甲硅烷基)硅烷,以生产含新戊硅烷的第二混合物;和
(iv) 蒸馏第二混合物,以除去新戊硅烷。
6. 权利要求 5 的方法,其中六卤代二硅烷是六氯二硅烷。
7. 权利要求 5 的方法,其中叔胺催化剂是 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷。
8. 权利要求 5 的方法,其中基于六卤代二硅烷的重量,叔胺催化剂的浓度为 0.01-1% w/w。
9. 权利要求 5 的方法,其中以连续顺序进行步骤 (iii) 和步骤 (v)。
10. 权利要求 5 的方法,其中同时进行步骤 (iii) 和步骤 (iv)。
11. 权利要求 5 的方法,其中氢化二异丁基铝与四(三卤代甲硅烷基)硅烷的摩尔比为 12-14。

含新戊硅烷的组合物及其制备方法

相关申请的交叉参考

[0001] 无

发明领域

[0002] 本发明涉及含新戊硅烷的组合物和更特别地涉及含至少 93% (w/w) 新戊硅烷的组合物。本发明还涉及含新戊硅烷的组合物制备方法,该方法包括用氢化二异丁基铝处理四(三卤代甲硅烷基)硅烷。

发明背景

[0003] 新戊硅烷及其制备方法是本领域已知的。例如,Feher 等人 (Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1974, 10(7), 577-579) 报道了通过酸分解硅化镁和通过蒸馏和气相色谱进行分离,制备含新戊硅烷的硅烷混合物。

[0004] Hoefler 等人 (Inorg. Chem. Lett. 1973, 9(7), 723-725) 报道了在二乙醚中在 -100°C 下用氢化铝锂氢化四(三氯甲硅烷基)硅烷,得到含有 1 : 2 异四硅烷-新戊硅烷混合物的黄棕色的聚合物。

[0005] Andrews 等人 (J. Chem. Soc. A :Inorganic, Physical, Theoretical 1966, (1), 46-48) 报道了在维持于 -20°C 下的常规臭氧发生器管道内,使用 40kV 的无声放电 5-10 小时,由起始材料 GeH_4 、 SiH_4 和 Si_2H_6 制备高分子量的氢化硅-锗,通过气液色谱法分离的产物尤其包括新戊硅烷。

[0006] 尽管前述参考文献描述了通过各种方法制备新戊硅烷,其中包括还原卤代硅烷,但仍需要高产率地制备具有高纯度的新戊硅烷的方法,该方法可按比例放大到商业制备工艺上。

发明概述

[0007] 本发明涉及一种组合物,它包含:至少 93% (w/w) 的新戊硅烷;不大于 5% (w/w) 的其他硅烷;和不大于 2% (w/w) 的烃。

[0008] 本发明还涉及含新戊硅烷的组合物制备方法,该方法包括:(i) 用叔胺催化剂处理通式为 X_3SiSiX_3 的六卤代二硅烷,其中 X 是 -Cl 或 -Br,以生产含四(三卤代甲硅烷基)硅烷和四卤化硅的第一混合物;(ii) 分离四(三卤代甲硅烷基)硅烷和四卤化硅;(iii) 用氢化二异丁基铝处理分离的四(三卤代甲硅烷基)硅烷,以生产含新戊硅烷的第二混合物;和 (iv) 蒸馏第二混合物,以除去新戊硅烷。

[0009] 本发明的组合物含有高纯度状态的新戊硅烷。特别地,基于组合物的总重量,该组合物典型地含有至少 93% (w/w) 新戊硅烷,不大于 5% (w/w) 的其他硅烷,和不大于 2% (w/w) 的烃。

[0010] 本发明的方法高产率地生产具有高纯度的新戊硅烷。重要的是,可通过蒸馏从反应混合物中容易且有效地除去新戊硅烷。这一分离将最小化不想要的副反应发生,所述副

反应将降低纯度与产率。此外,新戊硅烷不含溶剂,在一些应用中,特别是在电场中,溶剂可能是有害的。此外,可采用化学计量用量或者仅仅轻微过量的氢化二异丁基铝经济地进行该方法。再进一步地,可将该方法按比例放大到商业制备工艺上。

[0011] 本发明的新戊硅烷可用作通过化学或物理气相沉积形成含硅膜例如二氧化硅、碳化硅和氮化硅的前体。

发明详述

[0012] 本发明的组合物包含:至少 93% (w/w) 的新戊硅烷;不大于 5% (w/w) 的其他硅烷;和不大于 2% (w/w) 的烃。

[0013] 基于组合物的总重量,该组合物包含至少 93% (w/w),或者至少 95% (w/w),或者至少 98% (w/w) 的新戊硅烷。例如,组合物典型地包括 93-100% (w/w),或者 95-99% (w/w),或者 97-99% (w/w),或者 99-99.9% (w/w) 的新戊硅烷。

[0014] 除了新戊硅烷以外,基于组合物的总重量,组合物还包含不大于 5% (w/w),或者不大于 3% (w/w),或者不大于 1% (w/w) 的至少一种其他硅烷。其他硅烷的实例包括但不限于具有下式的硅烷: Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 、 Si_6H_{14} 、 Si_7H_{16} 、 iso-BuSiH_3 、 $\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$ 和 $\text{H}_2(\text{iso-Bu})\text{SiSi}(\text{SiH}_3)_3$, 其中 iso-Bu 是异丁基。

[0015] 基于组合物的总重量,组合物还包含不大于 2% (w/w),或者不大于 1% (w/w) 的至少一种烃。烃的实例包括但不限于:脂族烃,例如异丁烷、戊烷和己烷;以及芳烃,例如甲苯。

[0016] 可根据以下在实施例部分中所述的组合物的质子核磁共振 (^1H NMR) 光谱,测定组合物内的新戊硅烷、其他硅烷和烃的重量百分数。

[0017] 根据本发明,制备含新戊硅烷的组合物的方法包括:(i) 用叔胺催化剂处理通式为 X_3SiSiX_3 的六卤代二硅烷,其中 X 是 -Cl 或 -Br,以生产含四(三卤代甲硅烷基)硅烷和四卤化硅的第一混合物;(ii) 分离四(三卤代甲硅烷基)硅烷和四卤化硅;(iii) 用氢化二异丁基铝处理分离的四(三卤代甲硅烷基)硅烷,以生产含新戊硅烷的第二混合物;和 (iv) 蒸馏第二混合物,以除去新戊硅烷。

[0018] 在本发明方法的步骤 (i) 中,用叔胺催化剂处理通式为 X_3SiSiX_3 的六卤代二硅烷,其中 X 是 -Cl 或 -Br,以生产含四(三卤代甲硅烷基)硅烷和四卤化硅的第一混合物。

[0019] 六卤代二硅烷可以是单一的六卤代二硅烷或含两种或更多种不同的六卤代二硅烷的混合物。例如,六卤代二硅烷可以是六氯二硅烷,六溴二硅烷,或六氯二硅烷和六溴二硅烷的混合物。

[0020] 制备六卤代二硅烷的方法是本领域已知的。例如,可通过使硅金属与氯化氢反应和除去沸点为 144-146°C 的产物,制备六卤代二硅烷。此外,可通过用氧气和溴气处理硅化钙和随后在 130-140°C 下在 20kPa-27kPa 的压力下蒸馏该反应产物,制备六溴二硅烷。或者,可通过使硅化钙与溴反应,制备六溴二硅烷,如 walter C. Schumb 所列举的 (Inorg. Synth. II, 1946, 98-102)。

[0021] 叔胺催化剂可以是单胺、二胺、三胺或多胺。而且,叔胺催化剂可具有无环、环状、或者无环/环状结构。叔胺催化剂的实例包括但不限于:单胺,例如三甲基胺、三乙基胺、三正丙基胺、三异丙基胺、三正丁基胺、三仲丁基胺、三叔丁基胺、三正戊基胺、三正己基胺、

N- 甲基二乙基胺、N- 甲基二正丙基胺、N- 甲基二异丙基胺、N- 甲基二正丁基胺、N- 甲基二仲丁基胺、N- 甲基二叔丁基胺、N- 甲基二正戊基胺、N- 甲基二正己基胺、N, N- 二甲基乙胺、N, N- 二正丙基乙胺、N, N- 二异丙基乙胺、N, N- 二正丁基乙胺、N, N- 二仲丁基乙胺、N, N- 二叔丁基乙胺、N, N- 二甲基己胺、N, N- 二甲基庚胺、N, N- 二甲基辛胺、N, N- 二甲基壬胺、N, N- 二甲基癸胺、三环丙胺、三环丁胺、三环戊胺、三环己胺、二甲基环丙胺、二甲基环丁胺、二甲基环戊胺、二甲基环己胺、甲基二环丙胺、甲基二环丁胺、甲基二环戊胺、甲基二环己胺、二乙基环丙胺、二乙基环丁胺、二乙基环戊胺、二乙基环己胺、乙基二环丙胺、乙基二环丁胺、乙基二环戊胺和乙基二环己胺；二胺，例如，N, N, N', N'- 四甲基亚甲基二胺、N, N, N', N'- 四甲基 (1, 1) 乙二胺、N, N, N', N'- 四甲基 (1, 2) 乙二胺、N, N, N', N'- 四甲基 (1, 1) 丙二胺、N, N, N', N'- 四甲基 (2, 2) 丙二胺、N, N, N', N'- 四甲基 (1, 2) 丙二胺、N, N, N', N'- 四甲基 (1, 3) 丙二胺、N, N, N', N'- 四乙基 (1, 2) 乙二胺、二氮杂双环 [2. 2. 2] 辛烷，和二氮杂双环 [3. 3. 3] 癸烷；三胺，例如 1, 1, 4, 7, 7- 五甲基二亚乙基三胺；和多胺，例如聚 (N- 甲基亚乙基亚胺) 和聚 (N- 烷基亚乙基亚胺)。

[0022] 叔胺催化剂可以是单一的叔胺或者含两种或更多种不同叔胺的混合物，其中各叔胺如上所述。

[0023] 可在适合于使氯代硅烷与叔胺接触的任何标准反应器内，用叔胺催化剂处理六卤代二癸烷。合适的反应器包括玻璃和 Teflon 衬里的玻璃反应器。优选地，反应器配有搅动例如搅拌设备。此外，优选地，在惰性氛围例如氮气或氩气内在不存在湿气下进行反应。

[0024] 可按照任何顺序结合六卤代二硅烷和叔胺催化剂。典型地，在剧烈搅拌下，将叔胺催化剂加入到六卤代二硅烷中。然而，反向添加，即添加四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷到叔胺催化剂中也是可以的。

[0025] 叔胺催化剂加入到六卤代二硅烷 (或相反) 的速度典型地使得反应混合物的温度保持低于四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷的分解温度。

[0026] 典型地，在 -10 到 300℃ 的温度下，或者 0-100℃，或者 0-60℃，或者 20-60℃ 下，用叔胺催化剂处理六卤代二硅烷。当温度在 300℃ 以上时，四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷分解。

[0027] 反应时间取决于几个因素，其中包括六卤代二硅烷和叔胺催化剂的结构以及温度。在 20-60℃ 下，反应时间典型地为 1-24 小时，或者 1-12 小时，或者 1-6 小时。可使用以下实施例部分列出的方法，通过常规实验，测定最佳反应时间。

[0028] 叔胺催化剂在第一反应混合物内的浓度基于六卤代二硅烷的重量典型地为 0.001-10% (w/w)，或者 0.01-1% (w/w)，或者 0.01-0.1% (w/w)。

[0029] 可在有机溶剂存在或不存在下进行本发明方法的步骤 (i)。有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与六卤代二硅烷、叔胺催化剂或四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷产物反应的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。

[0030] 有机溶剂的实例包括但不限于：饱和脂族烃，例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷；脂环烃，例如环戊烷和环己烷；芳烃，例如苯、甲苯、二甲苯和 1, 3, 5- 三甲基苯；酮类，例如甲基异丁基酮 (MIBK)；卤代烷烃，例如三氯乙烷；和卤代芳烃，例如溴苯和氯苯。

[0031] 有机溶剂可以是单一的有机溶剂或者含两种或更多种不同有机溶剂的混合物，其中各有机溶剂如上所述和例举。

[0032] 若存在的话，有机溶剂的浓度基于第一反应混合物的总重量典型地为 1-99% (w/

w), 或者 10-99% (w/w), 或者 50-99% (w/w), 或者 50-75% (w/w)。

[0033] 在本发明方法的步骤 (ii) 中, 分离四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷和四卤化硅。可通过施加真空到混合物上, 除去四卤化硅和任何有机溶剂, 从而进行分离。例如, 可通过在 60°C 的温度下施加 1.3Pa 的真空到混合物上 7 小时, 和在冷阱内收集四卤化硅和任何溶剂, 进行分离。

[0034] 在本发明方法的步骤 (iii) 中, 用氢化二异丁基铝处理分离的四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷, 产生含新戊硅烷的第二混合物。

[0035] 氢化二异丁基铝以纯液体形式或者以在各种有机溶剂内的溶液形式商购。然而, 在该方法的步骤 (iv) 中, 一些溶剂可与新戊硅烷一起蒸馏并污染产物。这种污染可在一些应用中、尤其在要求高纯度的电场中引起问题。

[0036] 可在适合于使卤代硅烷与金属氢化物还原剂接触的任何标准反应器内, 用氢化二异丁基铝处理四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷。合适的反应器包括玻璃和 Teflon 衬里的玻璃反应器。优选地, 反应器配有搅动例如搅拌设备。此外, 由于新戊硅烷吸湿, 因此反应典型地在惰性氛围内进行。这可通过在引入反应物之前, 用干燥的惰性气体例如氮气或氩气吹扫反应器并在反应器内维持该气体的覆盖层来实现。

[0037] 可按照任何顺序结合四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷和氢化二异丁基铝。典型地, 将氢化二异丁基铝加入到固体四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷中。然而, 反向添加, 即添加四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷到氢化二异丁基铝中也是可以的。在这一情况下, 典型地添加四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷到在有机溶剂内的溶液形式的氢化二异丁基铝中。

[0038] 添加氢化二异丁基铝到四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷 (或相反) 的速度典型地使得反应混合物的温度维持低于四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷的分解温度。

[0039] 典型地, 在 -10 到 300°C, 或者 0-100°C, 或者 0-60°C, 或者 20-60°C 的温度下, 用氢化二异丁基铝处理四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷。

[0040] 反应时间取决于几个因素, 其中包括四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷的结构和温度。典型地在足以完成四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷还原成新戊硅烷的时间量下进行反应。此处所使用的术语“完成……还原”是指最初存在于四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷内的与硅键合的卤原子被氢原子取代。例如, 在 20-60°C 的温度下, 反应时间典型地为 0.1-4 小时, 或者 0.5-2 小时, 或者 1-2 小时。

[0041] 氢化二异丁基铝与四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷的摩尔比典型地为 12-16, 或者 12-14, 或者 13-14。当该摩尔比小于 12 时, 混合物将除了含有新戊硅烷以外还含有未反应的四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷。当该摩尔比大于 16 时, 工艺成本不必要地增加。

[0042] 可在有机溶剂存在或不存在下进行本发明方法的步骤 (iii)。有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷、氢化二异丁基铝或新戊硅烷产物反应的任何非质子或偶极非质子有机溶剂。合适的溶剂的实例如上述对于本发明方法步骤 (i) 所述和列举。

[0043] 在本发明方法的步骤 (iv) 中, 蒸馏第二混合物, 以除去新戊硅烷。可在大气压或低于大气压下蒸馏第二反应混合物。例如, 典型地在不大于 100°C 的温度下减压蒸馏第二反应混合物。此处所使用的术语“减压”是指足以使新戊硅烷挥发并将其从反应混合物中除去的小于大气压的压力。特定的压力取决于蒸馏温度。例如, 在 0-100°C 下, 压力可以是

13. 3mPa-20kPa, 或者在 5-80℃下, 压力可以是 133mPa-6. 7kPa, 或者在 20-60℃下压力可以是 1. 33-133Pa。当蒸馏温度在上述范围内增加时, 使新戊硅烷挥发所要求的压力下降。此外, 当存在溶剂时, 溶剂的沸点典型地使得它不与新戊硅烷共蒸馏。

[0044] 可以连续顺序或者同时进行本发明方法的步骤 (iii) 和 (iv)。例如, 可用氢化二异丁基铝处理四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷, 接着蒸馏反应混合物, 以除去新戊硅烷。或者, 可用氢化二异丁基铝处理四 (三卤代甲硅烷基) 硅烷, 并同时蒸馏反应混合物, 以在新戊硅烷形成时, 除去新戊硅烷, 从而最小化可能降低纯度和产率的不想要的副反应的发生。

[0045] 视需要, 可通过至少再多一次蒸馏, 进一步纯化通过本发明方法获得的新戊硅烷。例如, 在小于 100℃的温度下减压蒸馏新戊硅烷。

[0046] 本发明的组合物含有高纯度状态的新戊硅烷。特别地, 基于组合物的总重量, 组合物典型地含有至少 93% (w/w) 新戊硅烷, 不大于 5% (w/w) 的其他硅烷, 和不大于 2% (w/w) 的烃。

[0047] 本发明的方法高产率地生产高纯度的新戊硅烷。重要的是, 可通过蒸馏容易且有效地从反应混合物中除去新戊硅烷。这一分离最小化降低纯度与产率的不想要的副反应发生。此外, 新戊硅烷不含溶剂, 而在一些应用中, 特别是在电场中, 溶剂可能是有害的。此外, 可采用化学计量用量或者仅仅轻微过量的氢化二异丁基铝经济地进行该方法。再进一步地, 可将该方法按比例放大到商业制备工艺上。

[0048] 本发明的新戊硅烷可用作通过化学或物理气相沉积, 形成含硅膜例如二氧化硅、碳化硅和氮化硅的前体。实施例

[0049] 列出下述实施例, 进一步阐述本发明的组合物和方法, 但不被视为限制本发明, 本发明的范围在下述权利要求书中描绘。除非另有说明, 实施例中报道的所有份和百分数以重量计。在实施例中使用下述方法和材料。质子 NMR 光谱

[0050] 使用 Varian VXR 400MHz NMR 光谱仪, 获得新戊硅烷组合物的质子核磁共振光谱 (^1H NMR)。在直径 5mm 的 NMR 管中, 将样品 ($\sim 0.2\text{ml}$) 溶解在 1.0ml 苯- d_6 内。实施例中报道的化学位移值 (δ) 的单位为份 / 百万份 (ppm), 相对于苯- d_6 来测量。气相色谱 - 质谱法

[0051] 使用由配有 DB-1 柱 (30m $\times$ 0.25mm)、与 HP 5972MassSelective Detector Quadrupole Mass Spectrometer 对接的 HP 6890 气相色谱组成的气相色谱 - 质谱仪, 鉴定新戊硅烷组合物中的组分。烘箱温度保持在 35℃下 4 分钟, 以 15℃/min 升温到 250℃, 并在 250℃下保持 5 分钟。

[0052] 在 Dow Corning Corporation, 以在由气态 HCl 和硅制备三氯硅烷中的副产物形式制备并纯化六氯二硅烷, 99+%。

[0053] 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷, 98% 获自 Aldrich (Milwaukee, WI), 并按收到时原样使用。

[0054] 氢化二异丁基铝, 试剂级, 获自于 Aldrich (Milwaukee, WI), 并在使用之前, 真空脱气 30 分钟。实施例 1

[0055] 在 250ml 两颈圆底烧瓶内, 在搅拌下, 在干燥氮气中将 0.23g 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷在 2.5ml 二乙醚内的溶液加入到 230g (0.86mol) 六氯二硅烷中。允许混合物不受干扰地静置过夜, 期间形成沉淀。在 60℃下在 1.3Pa 的压力下加热混合物 7 小时, 得到

118g 白色粉末形式的四（三氯甲硅烷基）硅烷。²⁹Si NMR 和 GC-MS 分析证明产物的身份。
实施例 2

[0056] 在 Schlenk 烧瓶内,在干燥氮气下,将在 21.8ml 二异丙基苯内的 3.93g (6.94mmol) 四（三氯甲硅烷基）硅烷的溶液加入到 17.1ml (95.8mmol) 氢化二异丁基铝中,其速度使得混合物的温度维持在小于 60℃。在添加完成之后,在室温下搅拌混合物 1 小时。然后在 50℃ 下,在 1.3Pa 的压力下加热混合物,并在冷阱中收集挥发性组分。冷凝物含有 0.81g (54% w/w) 新戊硅烷,0.61g (41% w/w) 二异丙基苯,和 0.07g (5% w/w) 其他硅烷,这通过 GC-MS 和 ¹H NMR 来测定。实施例 3

[0057] 在 250ml Schlenk 烧瓶内,在干燥氮气下,将氢化二异丁基铝 (43.2ml, 242mmol) 加入到 9.93g (17.5mmol) 四（三氯甲硅烷基）硅烷中,其速度使得混合物的温度维持在小于 60℃。在添加完成之后,在室温下搅拌混合物 1 小时。然后在 50℃ 下,在 1.3Pa 的压力下加热混合物,并在冷阱中收集挥发性组分。冷凝物含有 1.9g (93% w/w) 新戊硅烷,5% w/w 其他硅烷和 2% w/w 烃,这通过 GC-MS 和 ¹H NMR 来测定。实施例 4

[0058] 在配有机械搅拌器的 2L 四颈烧瓶中,在干燥氮气下,将氢化二异丁基铝 (550g, 3.90mol) 加入到 160g (0.283mol) 四（三氯甲硅烷基）硅烷中,其速度使得混合物的温度维持在小于 55℃。在添加完成之后,在室温下搅拌混合物 2 小时。使用短路径蒸馏装置,在 80℃ 下真空 (< 133Pa) 蒸馏该混合物,产生 41g 新戊硅烷。再重复前述工序 4 次,获得总计 210g 新戊硅烷。

[0059] 在干燥氮气下,将新戊硅烷放置在配有热电偶、磁搅拌棒和 5 级 Oldershaw 蒸馏塔的 500ml 带夹套的烧瓶中。通过在 67℃ 下真空 (~ 6.6kPa) 加热烧瓶,蒸馏新戊硅烷。在收集 15g 蒸馏液之后,改变收集器,并继续蒸馏,产生 158g 高纯 (97.1%) 新戊硅烷。¹H NMR (400MHz, C₆D₆, δ): 0.10 (t, (H₃Si)₃SiH₂CH₃), 0.85 (br s, C-H), 1.25 (m, C-H), 2.12 (s, PhCH₃), 3.20-3.70 (c, Si-H), 3.45 (s, Si (SiH₃)₄), 3.89 (q, (H₃Si)₃SiMeH₂), 7.10 (m, Ar, H), 其中多重性定义如下:s 单峰,t 三峰,m 多峰,c 复杂和 br 变宽。通过 GC- 质谱法鉴定组合物中的组分。使用积分 ¹H NMR 光谱,计算组合物的纯度,如表 1 所示。表 1

组分	质子	相对面积 (积分)	组分的相对摩尔 数	组分的相对重 量(g) ¹	组分%(w/w)
新戊硅烷 (MW=152.57)	SiH ₃	42.74	42.74/12=3.56	3.56×152.57 =543.40	543.40/559.36× 100=97.1
其他硅烷					
新甲基戊硅烷 (MW= 166.57)	SiCH ₃	0.14	0.14/3=0.047	0.047×166.57 =7.77	7.77/559.36×100 =1.4
Si _n H _{2n+2} (MW ≈ 30n)	Si-H	43.56-42.74- 0.14/3×11 =0.31	0.31/(2n+2)	(0.31/2n) ×30n =4.65	4.65/559.36×100 =0.8
烃					
甲苯(MW=92.13)	CH ₃	0.04	0.04/3=0.013	0.013×92.13 =1.23	1.23/559.36×100 =0.2
C _n H _{2n+2} (n=6-8) (MW ≈ 14n)	C-H	0.33	0.33/(2n+2)	(0.33/2n)×14n =2.31	2.31/559.36×100 =0.4

¹ 对于 Si_nH_{2n+2} 和 C_nH_{2n+2} 来说,在相对重量的计算中,将因子“2n+2”简化成“2n”。这些组分%

(w/w) 的相应值的估计误差为 $\pm 0.2\%$ 。