



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114957316 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 07

(21) 申请号 202210634428.6

(22) 申请日 2017.09.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114957316 A

(43) 申请公布日 2022.08.30

(30) 优先权数据
2016-191858 2016.09.29 JP(62) 分案原申请数据
201780056268.9 2017.09.19(73) 专利权人 日本化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 田久保洋介 田村健

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

专利代理师 龙淳 崔仁娜

(51) Int.Cl.
C07F 9/06 (2006.01)
C01B 25/08 (2006.01)(56) 对比文件
W0 2013114311 A1, 2013.08.08
W0 2016080683 A1, 2016.05.26

审查员 李瑶

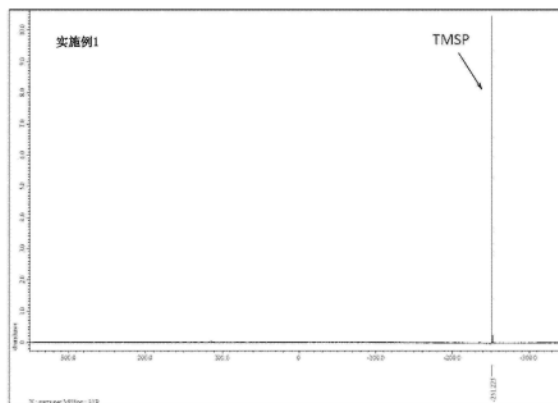
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

硅烷基磷化合物的制造方法和硅烷基磷化合物

(57) 摘要

本发明的硅烷基磷化合物的制造方法包括：将相对介电常数在4以下的溶剂、碱性化合物、硅烷化剂和磷混合，得到含有硅烷基磷化合物的溶液的第一工序；从含有硅烷基磷化合物的溶液中除去溶剂，得到硅烷基磷化合物的浓缩液的第二工序；和对硅烷基磷化合物的浓缩液进行蒸馏，由此得到硅烷基磷化合物的第三工序。另外，本发明的硅烷基磷化合物是下述通式 (1) 所示的硅烷基磷化合物，下述通式 (2) 所示的化合物的含量在0.5摩尔%以下 (式中的注释参见说明书)。



1. 一种组合物,其特征在于:

其为通过以下制造方法得到的组合物,所述制造方法包括:

将相对介电常数在4以下的溶剂、碱性化合物、硅烷化剂和磷混合,得到含有硅烷基磷化合物的溶液的第一工序;

从含有硅烷基磷化合物的溶液中除去溶剂,得到硅烷基磷化合物的浓缩液的第二工序;和

通过对硅烷基磷化合物的浓缩液进行蒸馏,从而得到硅烷基磷化合物的第三工序,

所述相对介电常数在4以下的溶剂为选自戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、环己烷、苯、甲苯和对二甲苯中的1种或2种以上,

所述硅烷化剂为以下通式(I)所示的化合物,

所述组合物中,

下述通式(1)所示的硅烷基磷化合物的含量在99.0摩尔%以上,

下述通式(2)所示的化合物的含量在0.3摩尔%以下,

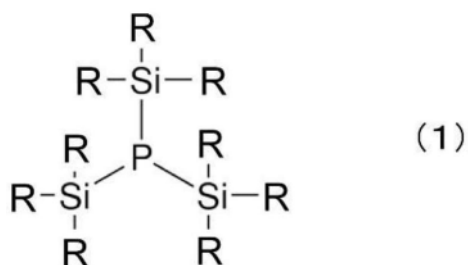
下述通式(3)所示的化合物的含量在0.1摩尔%以下,

下述通式(4)所示的化合物的含量在0.5摩尔%以下,

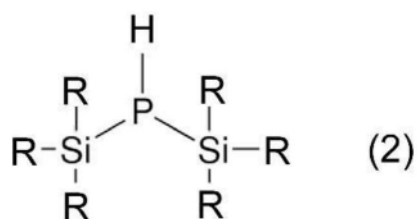
下述通式(5)所示的化合物的含量在0.05摩尔%以下,

下述通式(6)所示的化合物的含量在0.05摩尔%以下,

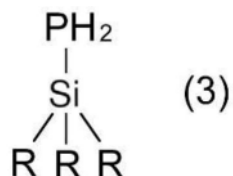
下述通式(7)所示的化合物的含量在0.5摩尔%以下,



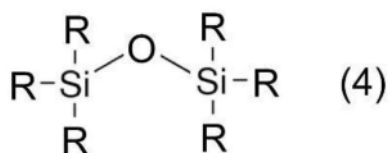
通式(1)中,R分别独立地为碳原子数1以上5以下的烷基或碳原子数6以上10以下的芳基,



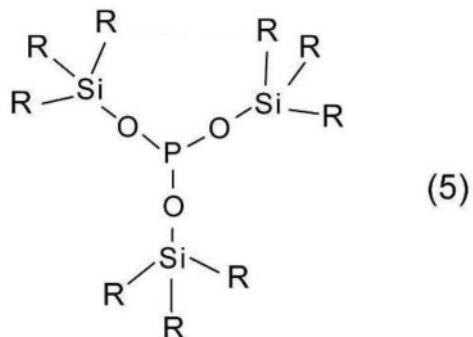
通式(2)中,R的含义与通式(1)相同,



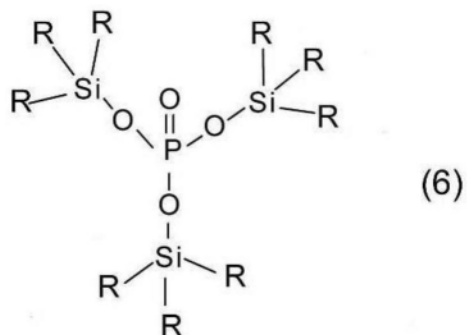
通式(3)中,R的含义与通式(1)相同,



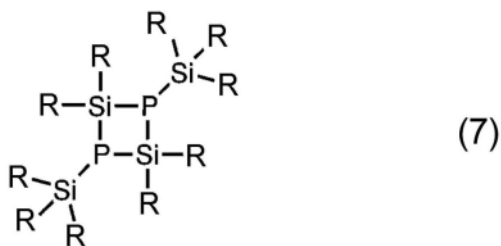
通式(4)中,R的含义与通式(1)相同,



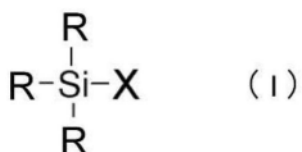
通式(5)中,R的含义与通式(1)相同,



通式(6)中,R的含义与通式(1)相同,



通式(7)中,R的含义与通式(1)相同,



通式(I)中,R的含义与通式(1)相同,X为选自氟磺酸基、氟代烷烃磺酸基和高氯酸基中的至少1个基团。

2.如权利要求1所述的组合物,其特征在于:

所述组合物以在有机溶剂中分散的状态存在。

3.权利要求1或2所述的组合物作为磷化铟的原料的用途。

硅烷基磷化合物的制造方法和硅烷基磷化合物

[0001] 本案是申请日为2017年9月19日、申请号为201780056268.9 (PCT/JP2017/033724)、发明名称为硅烷基磷化合物的制造方法和硅烷基磷化合物的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及作为磷化铟量子点的磷成分原料有用的硅烷基磷化合物的制造方法。

背景技术

[0003] 近年来,作为发光材料,量子点的开发逐步推进。作为代表性的量子点,由于具有优异的光学特性等,CdSe、CdTe、CdS等镉系量子点的开发逐步推进。但是,镉的毒性和环境负担高,因而期待无镉的量子点的开发。

[0004] 作为无镉的量子点之一,可以列举磷化铟(InP)。在制造磷化铟时,其磷成分大多使用三(三甲基硅烷基)磷等硅烷基磷化合物作为原料。而三(三甲基硅烷基)磷等硅烷基磷化合物能够以固态或溶解在溶剂中的液态使用,因而也能够作为在无法使用气态磷源(磷等)的状况下的有机合成的磷源使用。作为三(三甲基硅烷基)磷等的硅烷基磷化合物的制造方法,提出了若干方案(例如专利文献1和非专利文献1~3)。

[0005] 在硅烷基磷化合物的制造方法中,从反应率、生成物的纯度等观点考虑,可以认为专利文献1和非专利文献1中记载的、使用磷、三甲基硅烷基三氟化物等硅烷化剂和碱性化合物的制造方法在进行工业生产时是特别有用的。在这些专利文献1和非专利文献1中,作为反应中使用的溶剂,使用醚类。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:德国专利公开公报第274626号

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献1:Z.anorg.Allg.Chem.576(1989)281—283

[0011] 非专利文献2:Acta Crystallographica Section C, (1995), C51, 1152~1155

[0012] 非专利文献3:J.Am.Chem.Soc., 1959, 81(23), 6273-6275

发明内容

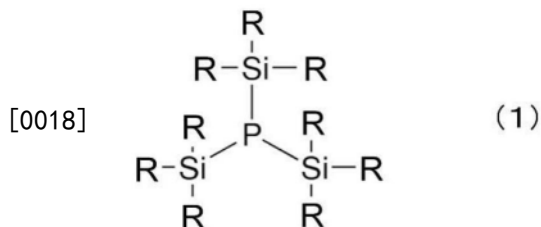
[0013] 但是,专利文献1和非专利文献1所记载的硅烷基磷化合物的制造方法在纯度和收率方面存在问题。另外,在溶剂存在下通过磷、硅烷化剂和碱性化合物的反应得到硅烷基磷化合物的方法中,在对反应混合物进行蒸馏时挥发的溶剂的安全性被视为问题。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供一种安全性高、能够提高反应率、能够得到高纯度的硅烷基磷化合物的硅烷基磷化合物的制造方法。

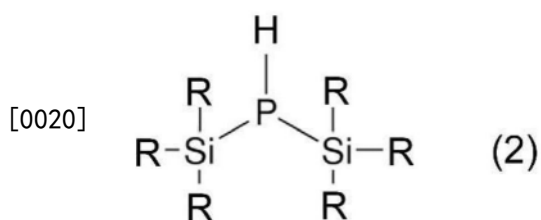
[0015] 为了解决上述问题,本发明的发明人进行了深入研究,结果发现通过使用具有特定的介电常数的反应溶剂,不仅能够提高制造的安全性,还能够提高反应率,得到高纯度的硅烷基磷化合物,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明提供一种硅烷基膦化合物的制造方法,其包括:将相对介电常数在4以下的溶剂、碱性化合物、硅烷化剂和膦混合,得到含有硅烷基膦化合物的溶液的第一工序;从含有硅烷基膦化合物的溶液中除去溶剂,得到硅烷基膦化合物的浓缩液的第二工序;和通过对硅烷基膦化合物的浓缩液进行蒸馏,从而得到硅烷基膦化合物的第三工序。

[0017] 另外,本发明提供一种硅烷基膦化合物,其为下述通式(1)所示的硅烷基膦化合物,下述通式(2)所示的化合物的含量在0.5摩尔%以下。



[0019] (R分别独立地为碳原子数1以上5以下的烷基或碳原子数6以上10以下的芳基。)



[0021] (R的含义与通式(1)相同。)

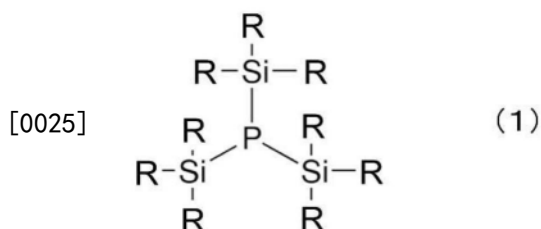
附图说明

[0022] 图1是实施例1中得到的回收物的³¹P—NMR谱图。

[0023] 图2是实施例1中得到的回收物的气相色谱谱图。

具体实施方式

[0024] 以下,对本发明的制造方法的优选实施方式和硅烷基膦化合物的优选实施方式进行说明。本制造方法中作为目的物的硅烷基膦化合物是叔膦化合物,即磷原子上键合有3个硅烷基的化合物,优选为下述通式(1)所示的化合物。



[0026] (R分别独立地为碳原子数1以上5以下的烷基或碳原子数6以上10以下的芳基。)

[0027] 作为R所示的碳原子数1以上5以下的烷基,可以列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、正戊基、异戊基、叔戊基等。

[0028] 作为R所示的碳原子数6以上10以下的芳基,可以列举苯基、甲苯基、乙基苯基、丙基苯基、异丙基苯基、丁基苯基、仲丁基苯基、叔丁基苯基、异丁基苯基、甲基乙基苯基、三甲基苯基等。

[0029] 这些烷基和芳基可以具有1个或2个以上的取代基,作为烷基的取代基,可以列举

羟基、卤原子、氰基、氨基等,作为芳基的取代基,可以列举碳原子数1以上5以下的烷基、碳原子数1以上5以下的烷氧基、羟基、卤原子、氰基、氨基等。在芳基上取代有烷基和/或烷氧基的情况下,芳基的碳原子数包括这些烷基和/或烷氧基的碳原子数。

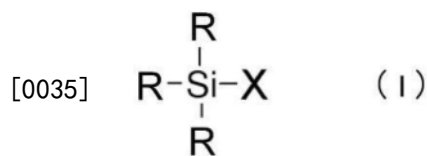
[0030] 通式(1)中的多个R可以相同也可以不同(后述的通式(I)和通式(2)~(7)的各式中也同样)。另外,通式(1)中存在的3个硅烷基($-\text{SiR}_3$)也可以相同或不同。作为通式(1)所示的硅烷基磷化合物,从作为合成反应时的磷源与其他分子的反应性优异的观点考虑,R优选为碳原子数1以上4以下的烷基、或者无取代或被碳原子数1以上4以下的烷基取代的苯基,特别优选三甲基硅烷基。

[0031] 本制造方法具有第一工序、第二工序和第三工序。首先对第一工序进行说明。

[0032] (第一工序)

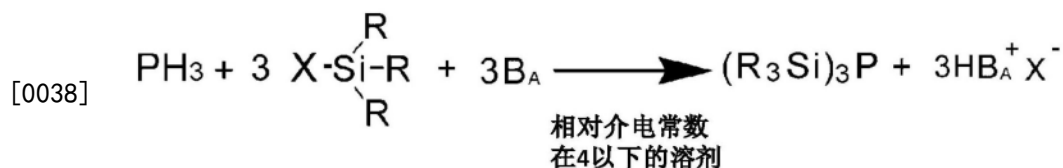
[0033] 在本工序中,将硅烷化剂、碱性化合物、相对介电常数在4以下的溶剂和磷混合,得到含有硅烷基磷化合物的溶液。特别是从各成分的混和容易度和操作性、安全性的观点考虑,优选将具有硅烷化剂、碱性化合物和相对介电常数在4以下的溶剂的混合溶液、与磷混合,得到含有硅烷基磷化合物的溶液。特别更优选通过在该混合溶液中导入磷,将该混合溶液与磷混合,得到含有硅烷基磷化合物的溶液。

[0034] 作为硅烷化剂,从与磷的反应性的观点考虑,例如优选下述通式(I)所示的化合物。



[0036] (R的含义与通式(1)相同,X为选自氟磺酸基、氟代烷基磺酸基、烷基磺酸基和高氯酸基中的至少1种。)

[0037] 以下述反应式表示硅烷化剂为通式(I)所示的化合物时的本实施方式反应的一例。



[0039] (上述式中,R和X的含义与通式(I)相同, B_A 为1价的碱。)

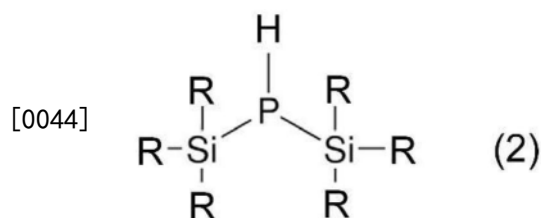
[0040] X所示的氟磺酸基也可以表示为“ $-\text{OSO}_2\text{F}$ ”。作为X所示的氟代烷基磺酸基,可以列举全氟烷基磺酸基。例如可以列举三氟甲磺酸基($-\text{OSO}_2\text{CF}_3$)、五氟乙磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$)、七氟丙磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$)、九氟丁磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$)、十一氟戊磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$)等。作为X所示的烷基磺酸基,可以列举甲磺酸基($-\text{OSO}_2\text{CH}_3$)、乙磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_2\text{H}_5$)、丙磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_3\text{H}_7$)、丁磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_4\text{H}_9$)、戊磺酸基($-\text{OSO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$)等。X所示的高氯酸基也表示为“ $-\text{OClO}_3$ ”。这些式中“ $-$ ”表示价键。

[0041] 作为硅烷化剂,从反应性优异的观点考虑,优选R为碳原子数1以上5以下的烷基、或者无取代或取代有碳原子数1以上5以下的烷基的苯基。另外,X为全氟烷基磺酸基、特别是三氟甲磺酸基的硅烷化剂也由于从硅烷基的脱离性优异而优选。从这些观点考虑,作为

硅烷化剂,特别优选使用选自三氟甲磺酸三甲基硅酯、三氟甲磺酸三乙基硅酯、三氟甲磺酸三丁基硅酯、三氟甲磺酸三异丙基硅酯和三氟甲磺酸三苯基硅酯中的1种或2种以上。

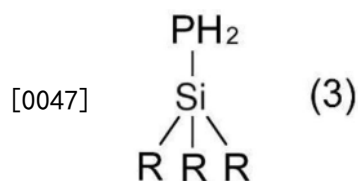
[0042] 从有效地抑制杂质、特别是抑制仲硅烷基磷和伯硅烷基磷的生成的观点考虑,在使用后述的特定溶剂以外,还优选混合溶液中的硅烷化剂为特定量。硅烷化剂相对于导入混合溶液中的磷的比例优选在反应当量以上,即为磷的3倍摩尔以上,更优选超过3倍摩尔,进一步优选在3.01倍摩尔以上,特别优选在3.05倍摩尔以上。从降低剩余的硅烷化剂的残留量而提高纯度的观点、和降低制造成本的观点考虑,混合溶液中的硅烷化剂优选比与磷的反应当量多但不至于过剩的程度的量。从该观点考虑,混合溶液中的硅烷化剂优选相对于导入混合溶液中的磷在反应当量的2倍以下、即6倍摩尔以下,特别优选在4倍摩尔以下,最优选在3.5倍摩尔以下。

[0043] 作为杂质的仲硅烷基磷例如由以下的通式(2)表示。



[0045] (R的含义与通式(1)相同。)

[0046] 作为杂质的伯硅烷基磷例如由以下的通式(3)表示。



[0048] (R的含义与通式(1)相同。)

[0049] 碱性化合物不仅包括在溶于水时提供氢氧化物离子的狭义的碱,还包括接收质子的物质和提供电子对的物质等广义的碱。从能够抑制与磷的副反应的观点考虑,碱性化合物特别优选为胺类。作为胺类,可以列举伯烷基胺、仲烷基胺或叔烷基胺;苯胺类;甲苯胺;哌啶;吡啶类等。作为伯烷基胺、仲烷基胺或叔烷基胺,可以列举甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二异丙胺、丁胺、异丁胺、二丁胺、三丁胺、戊胺、二戊胺、三戊胺、2-乙基己胺等。作为苯胺类,可以列举苯胺、N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等。作为吡啶类,可以列举吡啶、2,6-二叔丁基吡啶等。它们可以使用1种或将2种以上组合使用。

[0050] 这些之中,从反应能够有效率地进行的观点出发,特别优选使用选自甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二甲胺、三乙胺、乙二胺、苯胺、甲苯胺、吡啶和哌啶中的1种或2种以上。

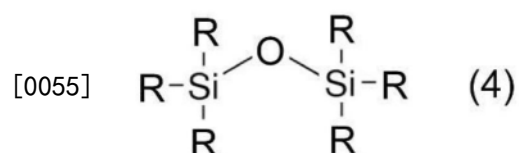
[0051] 从有效地抑制杂质、特别是抑制仲硅烷基磷和伯硅烷基磷的生成的观点考虑,在使用特定的溶剂以外,优选碱性化合物为特定量。例如混合溶液的碱性化合物相对于导入混合溶液中的磷的比例优选在反应当量以上,例如在碱性化合物为1价碱的情况下,相对于磷优选在3倍摩尔以上,更优选超过3倍摩尔,进一步优选3.3倍摩尔以上,特别优选在3.5倍摩尔以上。从提高目的物的纯度的观点、和降低制造成本的观点考虑,混合溶液中的碱性化合物优选不太过剩、更优选不能视为过剩的程度的多量。从该观点考虑,混合溶液中的碱性

化合物相对于混合溶液中导入的磷优选在反应当量的2倍以下,例如优选为6倍摩尔以下的量,特别优选在5倍摩尔以下,最优选4倍摩尔以下。

[0052] 另外,混合溶液中,碱性化合物的摩尔数优选在硅烷化剂的摩尔数以上,例如相对于硅烷化剂1摩尔为1.01摩尔以上2摩尔以下,更优选为1.05摩尔以上1.5摩尔以下。

[0053] 本发明的发明人对于使硅烷化剂、碱性化合物和磷反应的硅烷基磷化合物的制造方法中能够提高硅烷基磷化合物的收率并且得到高纯度的方法进行了深入研究。结果,作为在现有技术中难以得到高纯度和高收率的理由之一,可以认为在现有的制造方法中生成了目的物硅烷基磷化合物的水解物。进行了深入研究发现与硅烷化剂和碱性化合物混合的溶剂对于提高纯度和收率而言是至关重要的。进一步进行研究发现,在使用相对介电常数在特定值以下的物质时,能够提高作为目的的硅烷基磷化合物的收率,并且能够得到高纯度。具体而言,本发明中使用的溶剂的相对介电常数在4以下。

[0054] 作为通过使用相对介电常数在4以下的溶剂能够提高所得到的硅烷基磷化合物的纯度、并且提高收率的理由之一,本发明的发明人认为在本发明中通过使用难溶于水的溶剂,能够有效地防止混入来自氛围中的水。可以认为由此能够防止叔硅烷基磷化合物的水解,有效地抑制水解物的生成。作为叔硅烷基磷化合物的水解物,可以列举上述通式(2)所示的化合物或上述通式(3)所示的化合物、下述通式(4)所示的化合物。



[0056] (R的含义与通式(1)相同。)

[0057] 并且本发明的发明人认为,通过使用相对介电常数在4以下的溶剂使得硅烷化剂、碱性化合物与磷的混和性提高也是收率和纯度提高的另外的原因。混和性的提高能够增大反应效率并提高收率,还能够抑制副产物的生成从而提高纯度。

[0058] 相对于此,在非专利文献1和专利文献1中记载的现有的制造方法中使用醚作为溶剂,而关于醚而言,如二乙醚的相对介电常数为4.3,环戊基甲基醚的相对介电常数为4.8(参照下述表1),相对介电常数超过4。在使用这些相对介电常数超过4的溶剂时,如后述的比较例1和2所示,难以得到高纯度和高收率的叔硅烷基磷化合物。

[0059] 另外,醚由于具有可燃性、并且有时生成作为具有爆炸性的物质的氢过氧化物,因而在通过第三工序的蒸馏工序使溶剂挥发的情况下,温度管理和氛围管理等困难,特别是硅烷基磷化合物有时具有自燃性,因而存在危险性高的问题。相对于此,相对介电常数超过4的溶剂中,这种危险性低,管理容易。

[0060] 相对介电常数是指该物质的介电常数相对于真空的介电常数之比。通常情况下,随着溶剂的极性增大,相对介电常数增大。作为本实施方式中的溶剂的相对介电常数,可以使用《化学手册基础篇第5次修订版》(化学便覧基礎編改訂5版)(社团法人日本化学会编、平成16年2月20日出版、II—620~II—622页)中记载的值。

[0061] 相对介电常数在4以下的溶剂通常为有机溶剂,优选列举烃。作为相对介电常数在4以下的溶剂的具体例,可以列举非环式或环式的脂肪族烃化合物、以及芳香族烃化合物。作为非环式脂肪族烃化合物,优选列举碳原子数5以上10以下的化合物,作为特别优选的化

合物,例如可以列举戊烷(相对介电常数1.8371)、正己烷(相对介电常数1.8865)、正庚烷(相对介电常数1.9209)、正辛烷(相对介电常数1.948)、正壬烷(相对介电常数1.9722)、正癸烷(相对介电常数1.9853)。另外,作为环式脂肪族烃化合物,优选列举碳原子数5以上8以下的化合物,作为特别优选的化合物,例如可以列举环己烷(相对介电常数2.0243)、环戊烷(相对介电常数1.9687)。作为芳香族烃化合物,优选列举碳原子数6以上10以下的化合物,作为特别优选的化合物,可以列举苯(相对介电常数2.2825)、甲苯(相对介电常数2.379)和对二甲苯(相对介电常数2.2735)。

[0062] 作为相对介电常数在4以下的溶剂的相对介电常数的下限,从上述反应式的反应容易进行的观点出发,优选在0.5以上,更优选在1以上。另外,作为上限,更优选在3.5以下,进一步优选在3以下。

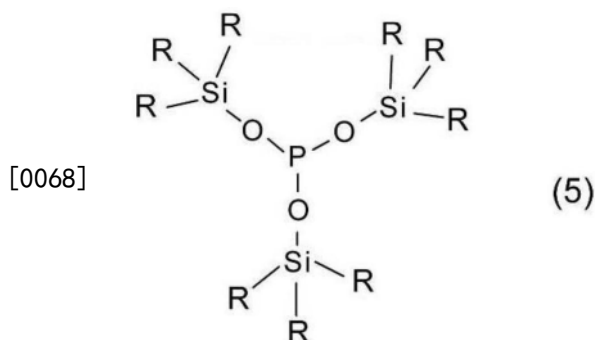
[0063] 为了在后述的第二工序和第三工序中容易地从目的物中除去溶剂,相对介电常数在4以下的溶剂的沸点优选在200℃以下,进一步更优选为40℃以上120℃以下。

[0064] 溶剂、碱性化合物和硅烷化剂的混合溶液的制备方法没有限定,可以在反应容器中同时加入3种材料,也可以先加入任意的1种或2种、之后再加入剩余的成分。优选而言,在预先加入的溶剂中混合硅烷化剂和碱性化合物时,容易提高硅烷化剂与碱性化合物的混和性,因而优选。

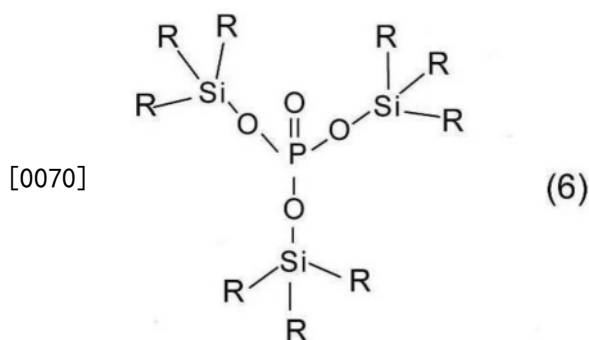
[0065] 为了防止因与水反应而引起硅烷基磷化合物的分解以及因此而生成杂质,优选溶剂在使用前进行脱水。该溶剂中的水分量以质量基准计优选在20ppm以下,更优选在10ppm以下。水分量可以利用后述实施例中记载的方法测定。并且,也优选溶剂在使用前进行脱气以将氧除去。脱气可以利用将反应器内置换为非活性气氛等任意的方法实施。

[0066] 相对介电常数在4以下的溶剂的量没有限定,从反应有效率地进行的观点考虑,相对于硅烷化剂100质量份,优选设定为例如100质量份以上300质量份以下、特别是120质量份以上200质量份以下。

[0067] 在所得到的混合溶液中导入磷。磷是由分子式 PH_3 表示的气体。为了防止氧的混入、防止因氧与硅烷基磷化合物的反应而生成作为以下氧化物的以下通式(5)所示的化合物和通式(6)所示的化合物,优选将使磷与硅烷化剂和碱性化合物反应的反应体系内设为非活性气氛。作为非活性气体,例如可列举氮气、或氦气、氩气等稀有气体等。



[0069] (R的含义与通式(1)相同。)



[0071] (R的含义与通式(1)相同。)

[0072] 从提高反应率、收率的观点考虑,导入磷时的混合溶液的液温优选在20℃以上,从防止目的物分解的观点考虑,优选在85℃以下。从这些观点考虑,混合溶液的液温更优选为25℃以上70℃以下。

[0073] 所得到的溶液优选在提供到第二工序中的溶剂除去之前进行熟化。从提高反应率和收率的观点考虑,该熟化优选以20℃以上60℃以下的温度进行,更优选以20℃以上50℃以下的温度进行。熟化的时间优选为1小时以上48小时以下,更优选为2小时以上24小时以下。该熟化优选在非活性气氛下进行。

[0074] 通过以上的第一工序,得到含有硅烷基磷化合物的溶液。

[0075] 进一步进行第二工序,从含有硅烷基磷化合物的溶液中除去(分离)溶剂的至少一部分,得到硅烷基磷化合物的浓缩液。这样在蒸馏前在第二工序中通过浓缩除去溶剂,从而减少后述第三工序中的溶剂馏出量,能够防止蒸馏时硅烷基磷化合物的收率伴随溶剂的馏出而降低,并且能够防止目的物硅烷基磷化合物的热变性或分解。

[0076] 优选在第一工序后、优选上述的熟化处理后且在第二工序之前,进行除去副产物盐 HB_A^+X^- 的处理。

[0077] 具体而言,将第一工序(优选包括上述熟化处理的工序)中得到的含有硅烷基磷化合物的溶液静置,从而使含有硅烷基磷化合物的层、与含有 HB_A^+X^- 的层分离,通过分液将后者除去,由此能够将 HB_A^+X^- 除去。其中,静置时间优选为0.5小时以上48小时以下,更优选为1小时以上24小时以下。分液优选在非活性气氛下进行。

[0078] (第二工序)

[0079] 作为第二工序中的溶剂的除去方法,可以列举:将含有硅烷基磷化合物的溶液在作为目的的硅烷基磷化合物基本上残留的条件下在减压下进行加热,使溶剂蒸发的方法。该处理例如可以利用旋转蒸发器等用于除去溶剂的任意的蒸馏器进行。从有效率地除去溶剂的观点、以及防止硅烷基磷化合物分解或改性的观点考虑,在第二工序中将含有硅烷基磷化合物的溶液在减压下加热时的液温优选最高液温为20℃以上140℃以下,更优选为25℃以上90℃以下。从同样的观点考虑,减压时的压力(最低压力)以绝对压基准计优选为2kPa以上20kPa以下,更优选为5kPa以上10kPa以下。浓缩优选在非活性气氛下进行。

[0080] 第二工序后含有硅烷基磷化合物的溶液中的硅烷基磷化合物的量相对于第二工序开始的时刻上述溶液中的硅烷基磷化合物的量的减少比例优选在5质量%以下、更优选在1质量%以下。该量可以利用 ^{31}P -NMR测定。关于第二工序中得到的浓缩液的质量,从提高收率的观点考虑,优选为第一工序中得到的含有硅烷基磷化合物的溶液的质量的10%以上;从减少后续第三工序中残存的溶剂量以提高纯度的观点考虑,优选在50%以下。

[0081] (第三工序)

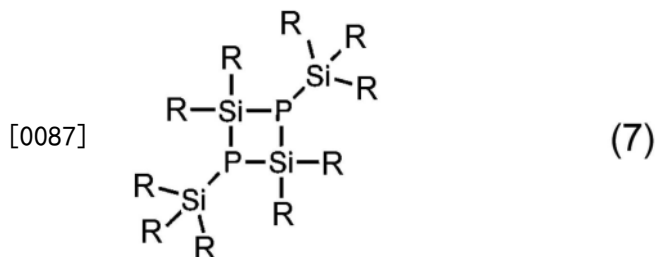
[0082] 接着,进行对第二工序中得到的浓缩液进行蒸馏的第三工序。蒸馏的条件是硅烷基磷化合物发生气化的条件,从目的化合物的分离性优异的观点考虑,优选蒸馏温度(塔顶温度)在50℃以上。从抑制目的化合物分解和维持品质的观点考虑,优选蒸馏温度在150℃以下。从这些观点考虑,优选蒸馏温度为50℃以上150℃以下,更优选为70℃以上120℃以下。

[0083] 从能够以良好的效率回收高纯度的目的化合物的观点考虑,蒸馏时的压力以绝对压基准计优选在0.01kPa以上。另外,从能够抑制硅烷基磷化合物的分解和改性、容易以高纯度和高收率得到硅烷基磷化合物的观点考虑,蒸馏时的压力以绝对压基准计优选在5kPa以下。从这些观点考虑,蒸馏时的压力优选为0.01kPa以上5kPa以下,更优选为0.1kPa以上4kPa以下。蒸馏优选在非活性气氛下进行。

[0084] 初馏分中含有溶剂、碱性化合物、硅烷化剂或各成分的微量的分解物等,因此,通过将其除去,能够提高纯度。

[0085] 第三工序后,将硅烷基磷化合物气化后的蒸馏残液中的硅烷基磷化合物的量相对于第三工序开始的时刻含有硅烷基磷化合物的溶液中的硅烷基磷化合物的量的减少比例优选在90质量%以上,更优选在95质量%以上。该量可以利用³¹P-NMR测定。

[0086] 在本工序中,能够除去下述通式(7)所示的化合物。该通式(7)所示的化合物是硅烷化剂与磷的反应的副产物,通过第三工序中的蒸馏作为高沸点成分被除去。



[0088] (R的含义与通式(1)相同。)

[0089] 通过以上的第三工序,得到目的硅烷基磷化合物。所得到的硅烷基磷化合物为粉末状等的固态,在尽可能地避免与氧、水分等接触的环境下以液体或固态保管,或者以分散在适当的溶剂中的分散液状态保管。分散液也包括溶液。

[0090] 使硅烷基磷化合物分散的溶剂是有机溶剂,从防止水的混入、防止硅烷基磷化合物分解的观点考虑,特别优选非极性溶剂。例如,作为非极性溶剂,可以列举饱和脂肪族烃、不饱和脂肪族烃、芳香族烃化合物、三烷基磷等。作为饱和脂肪族烃,可以列举正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十二烷、正十六烷、正十八烷。作为不饱和脂肪族烃,可以列举1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯等。作为芳香族烃,可以列举苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯等。作为三烷基磷,可以列举三乙基磷、三丁基磷、三癸基磷、三己基磷、三辛基磷、三-十二烷基磷、三-十二烷基磷等。使硅烷基磷化合物分散的有机溶剂的沸点高时,能够稳定地进行具有自燃性的硅烷基磷化合物的保管和搬运等的操作,因而优选。有机溶剂的优选的沸点在50℃以上,更优选在60℃以上。作为有机溶剂的沸点的上限,从对以其为原料制造的有机合成品和量子点的物性的影响的观点考虑,优选在270℃以下(绝对压0.1kpa)。

[0091] 为了防止因与水反应而引起硅烷基磷化合物的分解以及因此而生成杂质,优选溶剂在使硅烷基磷化合物分散之前充分地进行脱水。该溶剂中的水分量以质量基准计优选在20ppm以下,更优选在10ppm以下。水分量可以按照后述实施例中记载的方法测定。

[0092] 为了形成这样的条件,例如,溶剂一边在减压下或真空条件下进行加热,一边进行脱气和脱水,之后,在氮气氛围下,与硅烷基磷化合物混合并填充到气密的容器中。

[0093] 通过这些处理,能够容易地得到充分地减少了杂质的硅烷基磷化合物的分散液。

[0094] 硅烷基磷化合物的分散液中,硅烷基磷化合物的比例优选为3质量%以上50质量%以下,更优选为8质量%以上30质量%以下。

[0095] 下面,对本发明的硅烷基磷化合物进行说明。

[0096] 本发明的硅烷基磷化合物是作为现有技术中难以除去的杂质的通式(2)所示化合物的量极少的化合物。具体而言,本发明的硅烷基磷化合物中,通式(2)所示的化合物的含量在0.5摩尔%以下,更优选在0.3摩尔%以下。本发明的硅烷基磷化合物减少了通过现有的制造方法难以除去的杂质质量,因而能够有效地防止损害以其为原料制得的有机合成品或量子点的物性、或者损害制得的产品物性等弊端。为了使通式(2)所示的化合物在上述的上限以下,按照上述的本发明的制造方法制造通式(1)所示的化合物、调节硅烷化剂与磷的量比即可。通式(2)所示的化合物的含量是相对于通式(1)所示的化合物的比例。通式(1)所示的化合物和通式(2)所示的化合物的含量可以通过利用 ^{31}P -NMR的分析例如按照后述的实施例中记载的方法测定。

[0097] 并且,作为量子点或化学合成的原料,本发明的硅烷基磷化合物中,优选现有技术中难以除去的其他杂质的量也极少。

[0098] 具体而言,上述通式(3)所示的化合物的含量优选在0.1摩尔%以下,更优选在0.08摩尔%以下,特别优选在0.05摩尔%以下。此时,本发明的硅烷基磷化合物由于减少了现有技术中难以除去的其他的杂质质量,由此能够更有效地防止上述弊端。为了使通式(3)所示的化合物在上述的上限以下,按照上述的本发明的制造方法制造通式(1)所示的化合物、调节硅烷化剂与磷的量比即可。通式(3)所示的化合物的含量是相对于通式(1)所示的化合物的比例。通式(3)所示的化合物的含量可以通过利用 ^{31}P -NMR的分析例如按照后述的实施例中记载的方法测定。

[0099] 本发明的硅烷基磷化合物中上述通式(4)所示的硅烷基醚化合物的含量优选在0.50摩尔%以下,更优选在0.30摩尔%以下,进一步优选在0.15摩尔%以下。通过如此减少现有技术中难以除去的杂质质量,能够更有效地防止上述弊端。通式(4)所示的化合物的含量是相对于通式(1)所示的化合物的比例。为了使通式(4)所示的化合物在上述的上限以下,按照上述的本发明的制造方法制造通式(1)所示的化合物即可。通式(4)所示的化合物的含量可以通过利用气相色谱的分析例如按照后述的实施例中记载的方法测定。

[0100] 本发明的硅烷基磷化合物中上述通式(5)所示的化合物的含量优选在0.30摩尔%以下,更优选在0.15摩尔%以下,特别优选在0.05摩尔%以下。通式(5)所示的化合物的含量是相对于通式(1)所示的化合物的比例。为了使通式(5)所示的化合物在上述的上限以下,按照上述本发明的制造方法在非活性气氛下进行通式(1)所示化合物的制造中的第一工序至第三工序即可。通式(5)所示的化合物的含量可以通过利用 ^{31}P -NMR的分析例如按照后述的实施例中记载的方法测定。

[0101] 本发明的硅烷基膦化合物中上述通式(6)所示的化合物的含量优选在0.30摩尔%以下,更优选在0.15摩尔%以下,特别优选在0.05摩尔%以下。为了使通式(6)所示的化合物在上述的上限以下,按照上述本发明的制造方法在非活性气氛下进行通式(1)所示化合物的制造中的第一工序至第三工序即可。通式(6)所示的化合物的含量是相对于通式(1)所示的化合物的比例。通式(6)所示的化合物的含量可以通过利用 ^{31}P -NMR的分析例如按照后述的实施例中记载的方法测定。

[0102] 本发明的硅烷基膦化合物中上述通式(7)所示的化合物的含量优选在1.0摩尔%以下,更优选在0.5摩尔%以下,特别优选在0.2摩尔%以下。为了使通式(7)所示的化合物在上述的上限以下,按照上述的本发明的制造方法将高沸点成分分离即可。通式(7)所示的化合物的含量是相对于通式(1)所示的化合物的比例。通式(7)所示的化合物的含量可以通过利用 ^{31}P -NMR的分析例如按照后述的实施例中记载的方法测定。

[0103] 本发明的硅烷基膦化合物中通式(1)所示的化合物的含量优选在99.0摩尔%以上,更优选在99.3摩尔%以上,特别优选在99.5摩尔%以上。通式(1)所示的化合物的量可以通过利用 ^{31}P -NMR的分析例如按照后述的实施例中记载的方法测定。

[0104] 上述式(2)~(7)所示的化合物相对于式(1)所示的化合物的优选的比例,在硅烷基膦化合物以粉末等固态存在时在溶剂中分散存在时均适用。即,前者的情况下,上述列举的式(2)~(7)所示的化合物的优选摩尔比,意指由硅烷基膦化合物构成的粉末等固体中的、式(2)~(7)所示的化合物相对于式(1)化合物的摩尔比。在后者的情况下,上述的优选摩尔比意指在硅烷基膦化合物所分散的分散液中的、式(2)~(7)所示的化合物相对于式(1)化合物的摩尔比。

[0105] 如上所述,通过本发明的制造方法得到的硅烷基膦化合物和本发明的硅烷基膦化合物中,尽可能地抑制了杂质的混入,防止了着色或分解。由此,在将该硅烷基膦化合物作为有机合成(例如磷杂苯(phosphinine)等的制造)或磷化铟的制造原料使用时,能够有效地防止妨碍制造反应或收率降低、所得到的有机化合物或磷化铟的物性下降等不良影响。

[0106] 实施例

[0107] 以下列举实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0108] <实施例1>

[0109] 在反应容器中加入经过脱气和脱水的甲苯(以质量基准计水分量在20ppm以下)189.8kg后,加入三乙胺82kg和三氟甲磺酸三甲基硅酯149.5kg,对反应容器内进行氮置换后,将液温调节至30℃。

[0110] 耗时3小时在反应容器内加入7.4kg膦气体,将液温调节至35℃后,进行4小时的熟化。

[0111] 所得到的反应溶液424.9kg分离成二层,为了利用上层,在静置12小时后将下层分液。对于上层,为了除去低沸成分,利用浓缩罐在减压下进行浓缩,直至最终的压力以绝对压基准计达到6.3KPa、液温达到70℃,得到60.1kg浓缩液。第二工序后的含有硅烷基膦化合物的溶液中的硅烷基膦化合物的量相对于第二工序开始的时刻上述溶液中的硅烷基膦化合物的量的减少比例为3.2质量%。

[0112] 在0.5KPa的减压下、以塔顶温度85℃对所得到的浓缩液进行蒸馏,在除去初馏分后,回收正式馏分49.3kg,得到回收物。第三工序后,将硅烷基膦化合物气化后的蒸馏残液

中的硅烷基磷化合物的量相对于第三工序开始时刻的含有硅烷基磷化合物的溶液中的硅烷基磷化合物的量的减少比例为93质量%。

[0113] 通过下述条件的利用 ^{31}P -NMR的分析,确认回收物(液体)是三(三甲基硅烷基)磷(TMSP),测定其纯度和收率。将结果示于下述表1。另外,将通过利用 ^{31}P -NMR的分析得到的谱图示于图1。在图1中,在 $\delta-251.225\text{ppm}$ 处观察到目的物TMSP的峰。并且,在图1中未观察到式(2)~(7)所示的化合物的峰,但在上述条件的利用 ^{31}P -NMR的分析中,通常上述式(2)所示的化合物(R为甲基)的峰位置为 $\delta-237.4(\text{d}, J=186\text{Hz})\text{ppm}$ 、上述式(3)所示的化合物(R为甲基)的峰位置为 $\delta-239\pm 2.0(\text{q}, J=180\text{Hz})$ 、上述式(5)所示的化合物(R为甲基)的峰位置为 115.1ppm 、上述式(6)所示的化合物(R为甲基)的峰位置为 24.2ppm 、上述式(7)所示的化合物(R为甲基)的峰位置为 -244.1ppm 。

[0114] 基于上述的谱图,通过利用 ^{31}P -NMR的分析,测定三(三甲基硅烷基)磷中的分别由上述式(2)、(3)、(5)、(6)和(7)表示的化合物(R均为甲基)的含量。将结果示于下述表2。

[0115] 另外,通过气相色谱分析测定三(三甲基硅烷基)磷中的式(4)所示的化合物(R为甲基)的含量。将结果示于下述表2。另外,将通过气相色谱分析得到的谱图示于图2。其中在图2中,峰编号为1号的峰来自式(4)所示的化合物。

[0116] ^{31}P -NMR的测定条件:

[0117] 将进行测定的试样以20质量%溶解在氘代苯中。利用日本电子株式会社生产的JNM-ECA500以下述条件对所得到的溶液进行测定。

[0118] 观测频率:202.4MHz、脉冲:45度、捕捉时间:5秒、累积次数:256次、测定温度:22℃、标准物质:85质量%磷酸

[0119] 气相色谱的测定条件:

[0120] 将测定试样在非活性气体氛围下分入带有隔膜盖(septum cap)的容器中,利用注射器将测定试样0.2 μL 注入气相色谱仪(株式会社岛津制作所生产、“GC-2010”),以下述条件进行测定。

[0121] • 柱:Agilent J&W公司生产、“DB1”(内径0.25mm、长度30m) • 注入温度:250℃、检测温度:300℃

[0122] • 检测器:FID、载气:He(100kPa压力)

[0123] • 分流比:1:100

[0124] • 升温条件:维持50℃ $\times$ 3分钟 $\rightarrow$ 以升温速度10℃/分钟升温至200℃ $\rightarrow$ 以升温速度50℃/分钟升温至300℃ $\rightarrow$ 维持300℃ $\times$ 10分钟

[0125] <实施例2>

[0126] 在反应容器中加入经过脱气和脱水的正己烷(质量基准计水分量在10ppm以下)144.1g后,加入三乙胺82g和三氟甲磺酸三甲基硅酯149.5g,对反应容器内进行氮置换后,将液温调节至30℃。

[0127] 耗时3小时在反应容器内加入磷气体7.4g,将液温调节至35℃后,进行4小时的熟化。

[0128] 所得到的反应溶液380g分离成二层,为了使用上层,在静置12小时后,将下层分液。对于上层,为了除去低沸成分,利用浓缩罐在减压下进行浓缩,直至最终的压力达到2.2KPa、液温达到70℃,得到58.4g的浓缩液。

[0129] 在0.5KPa的减压下、以塔顶温度85℃对所得到的浓缩液进行蒸馏,在除去初馏分后,回收正式馏分49.4g。

[0130] 通过上述条件的利用 ^{31}P -NMR的分析,确认回收物(液体)是三(三甲基硅烷基)膦,测定其纯度和收率。将结果示于表1。

[0131] 并且,与实施例1同样地测定式(2)~(7)的化合物的含量。将结果示于表2。

[0132] 下述的比较例1是除了溶剂为与非专利文献1相同的二乙醚以外进行与实施例2同样的操作的比较例。

[0133] <比较例1>

[0134] 在反应容器中加入经过脱气和脱水的二乙醚(以质量基准计水分量在10ppm以下)156.9g后,加入三乙胺82g和三氟甲磺酸三甲基硅酯149.5g,对反应容器内进行氮置换后,将液温调节至30℃。

[0135] 耗时3小时在反应容器内加入膦气体7.4g,将液温调节至35℃后,进行4小时的熟化。

[0136] 所得到的反应溶液424.9g分离成二层,为了使用上层,在静置12小时后,将下层分液。对于上层,为了除去低沸成分,利用浓缩罐在减压下进行浓缩,直至最终的压力达到2.2KPa、液温达到70℃,得到59.1g的浓缩液。

[0137] 在0.5KPa的减压下、以塔顶温度85℃对所得到的浓缩液进行蒸馏,在除去初馏分后,回收正式馏分49.9g。

[0138] 通过上述条件的利用 ^{31}P -NMR的分析,测定回收物中的三(三甲基硅烷基)膦的纯度和收率。将结果示于表1。并且,与实施例1同样地测定式(2)~(7)的化合物的含量。将结果示于表2。

[0139] 下述比较例2是除了溶剂为环戊基甲基醚以外进行与实施例2同样的操作的比较例。

[0140] <比较例2>

[0141] 在反应容器中加入经过脱气和脱水的环戊基甲基醚(以质量基准计水分量在10ppm以下)2150g后,加入三乙胺121.4g和三氟甲磺酸三甲基硅酯280g,对反应容器内进行氮置换后,将液温调节至30℃。

[0142] 耗时15分钟在反应容器内加入膦气体14.4g,将液温调节至35℃后,进行4小时的熟化。

[0143] 所得到的反应溶液2480.66g分离成二层,为了使用上层,在静置12小时后,将下层分液。对于上层,为了除去低沸成分,利用浓缩罐进行浓缩,直至最终的压力达到2.2KPa、液温达到70℃,得到110g的浓缩液。

[0144] 在0.5KPa的减压下、以塔顶温度85℃对所得到的浓缩液进行蒸馏,在除去初馏分后,回收正式馏分97.3g。

[0145] 通过上述条件的利用 ^{31}P -NMR的分析,测定回收物中的三(三甲基硅烷基)膦的纯度和收率。将结果示于表1。并且,与实施例1同样地测定式(2)~(7)的化合物的含量。将结果示于表2。

[0146] [表1]

[0147]

	溶剂		纯度 (摩尔%)	收率 (质量%)
	种类	相对介电常数		
实施例 1	甲苯	2.4	99.6	90
实施例 2	正己烷	1.9	99.3	90
比较例 1	二乙醚	4.3	98.3	90
比较例 2	环戊基甲基醚	4.8	98.1	90

[0148] [表2]

[0149]

	通式 (2) 所示的 化合物	通式 (3) 所示的 化合物	通式 (4) 所示的 化合物	通式 (5) 所示的 化合物	通式 (6) 所示的 化合物	通式 (7) 所示的 化合物
	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)
实施例 1	0.15	N. D.	0.08	N. D.	N. D.	0.10
实施例 2	0.20	N. D.	0.10	0.05	0.05	0.21
比较例 1	0.35	N. D.	0.18	0.10	0.1	0.26
比较例 2	0.55	N. D.	0.28	0.10	0.2	0.40

[0150] N.D.:检测极限以下(检测极限:低于0.05摩尔%)

[0151] 如表1和表2所示,在实施例1和2中,以99%以上的高纯度和90%以上的高收率得到了硅烷基磷化合物。而在比较例1和2中表明,虽然得到了与实施例1和2同等程度的收率,但是纯度劣化。

[0152] 并且,在实施例1和2中表明,作为杂质的通式(2)~(7)所示的化合物的量极其微量,比较例1和2的量大幅下降。

[0153] <实施例3>

[0154] 作为有机溶剂,使用在真空条件下加热进行了脱气和脱水的1—十八碳烯(以质量基准计水分量为5.4ppm)。将该有机溶剂89.2质量份和实施例1中得到的硅烷基磷化合物10.8质量份在氮气氛下在密闭空间中混合,得到硅烷基磷化合物溶液。直接填充在密闭容器中,经过12小时后,按照下述方法测定所得到的溶液中的式(2)~(7)的化合物的量。将结果示于表3。其中,水分量使用卡尔·费歇尔水分计(京都电子生产MKC610)进行测定。

[0155] 水分量测定方法:

[0156] 使用试剂:在测定单元中加入AQUAMICRON AS(发生液)、对电极液AQUAMICRON CXU(对电极液)后,使其充分稳定化。在稳定化后,在进行氮置换后的5ml以上的气密注射器中取5g液体,导入发生液中进行测定。

[0157] (溶液中的式(2)~(7)的化合物的量的测定方法)

[0158] 通过利用³¹P-NMR的分析,测定溶液中的分别由上述式(1)、(2)、(3)、(5)、(6)和

(7) 表示的化合物的含量。关于 ^{31}P -NMR的测定条件,如下所述制备试样。除此以外,设为与上述液体的利用 ^{31}P -NMR的分析条件同样。将式(2)、(3)、(5)、(6)和(7)的化合物(R均为甲基)相对于式(1)所示的化合物的比例示于下述表3。

[0159] (^{31}P -NMR的测定试样的制备方法)

[0160] 在非活性气体氛围下,将溶液0.4ml与氘代苯0.2ml混合,制作样品管。

[0161] 并且,通过气相色谱分析测定溶液中的式(1)和式(4)所示的化合物(R为甲基)的含量。关于气相色谱的测定条件,除了如下所述改变试样的制备方法并改变注入量以外,与上述的TMSP液体的利用气相色谱的分析条件同样。将式(4)的化合物相对于式(1)所示的化合物的比例示于下述表3。

[0162] (气相色谱的测定试样的制备方法)

[0163] 在非活性气体氛围下,在10mL的脱水级己烷中混合1ml的TMSP稀释溶液,制备溶液。利用注射器将测定试样1.0 μL 注入气相色谱中进行测定。

[0164] <实施例4>

[0165] 作为有机溶剂,使用通过蒸馏进行了脱气和脱水处理的三辛基膦(以质量基准计水分量在5ppm以下)。并且,使用实施例2中得到的硅烷基膦化合物代替实施例1中得到的硅烷基膦化合物。除了这些以外,与实施例3同样操作,得到硅烷基膦化合物溶液。与实施例3同样地测定所得到的溶液中式(2)~(7)的化合物相对于式(1)的化合物的比例,示于表3。

[0166] <参考例1>

[0167] 作为有机溶剂,使用未进行脱气和脱水处理的1-十八碳烯(以质量基准计水分量为40ppm)。除此以外,与实施例3同样操作,得到硅烷基膦化合物溶液。与实施例3同样地测定所得到的溶液中式(2)~(7)的化合物相对于式(1)的化合物的比例,示于表3。

[0168] [表3]

	通式(2) 所示的 化合物	通式(3) 所示的 化合物	通式(4) 所示的 化合物	通式(5) 所示的 化合物	通式(6) 所示的 化合物	通式(7) 所示的 化合物
	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)	(摩尔%)
[0169] 实施例3	0.15	N. D.	0.08	N. D.	N. D.	0.10
实施例4	0.20	N. D.	0.10	0.05	0.05	0.21
参考例1	0.45	N. D.	0.32	0.21	0.25	0.10

[0170] 如表3所示表明,通过在降低了水分量的有机溶剂中混合硅烷基膦化合物,能够将溶液中的通式(2)~(7)所示的化合物的量维持在较低水平。

[0171] 产业上的可利用性

[0172] 本发明的硅烷基膦化合物的制造方法不仅安全性高,还能够提高反应率,有效地抑制杂质的生成。因此,本制造方法能够利用工业上有利的方法制造作为磷化铟量子点和化学合成的原料有用的硅烷基膦化合物。并且,本发明的硅烷基膦化合物作为磷化铟量子点和化学合成的原料有用。

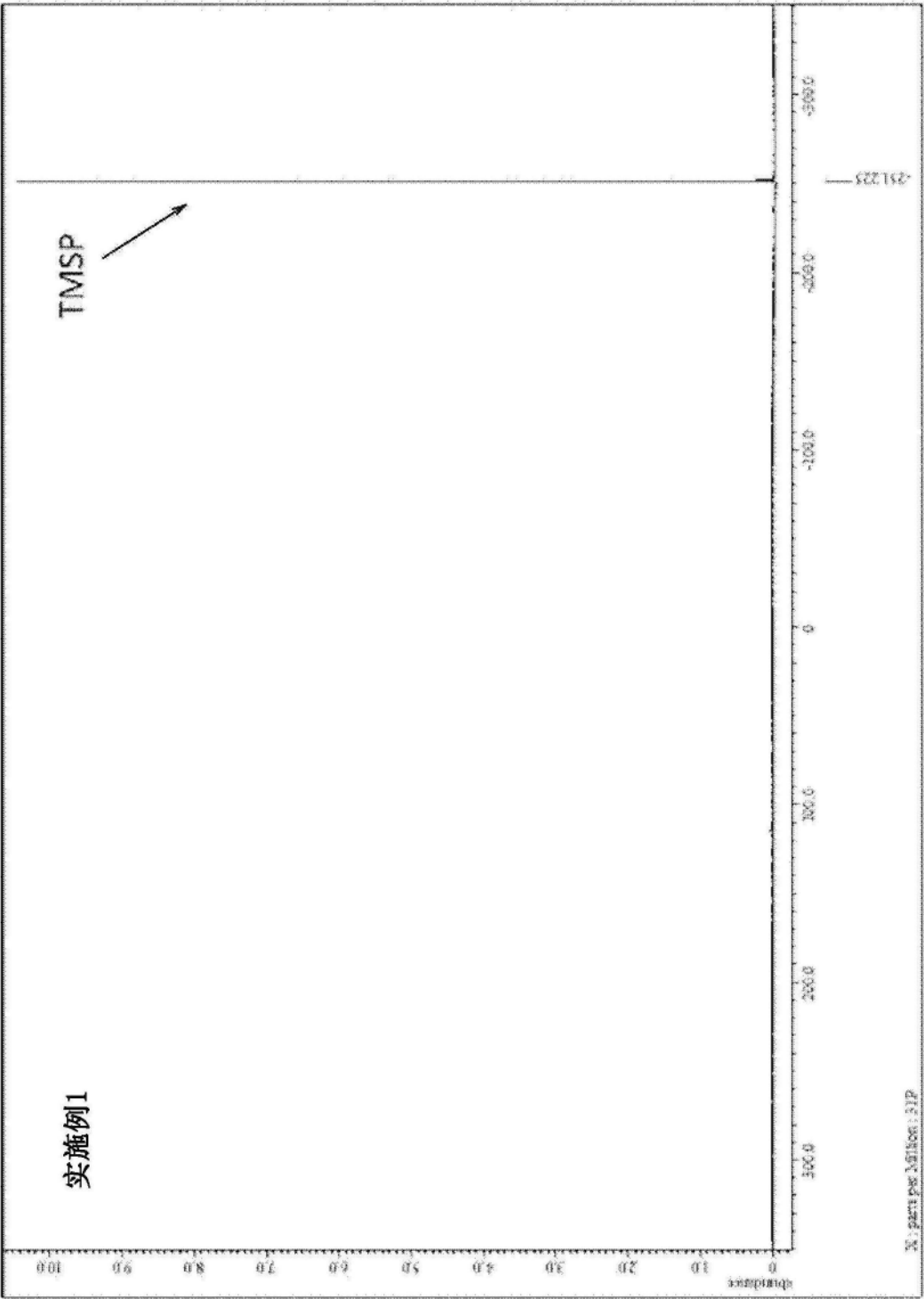


图1

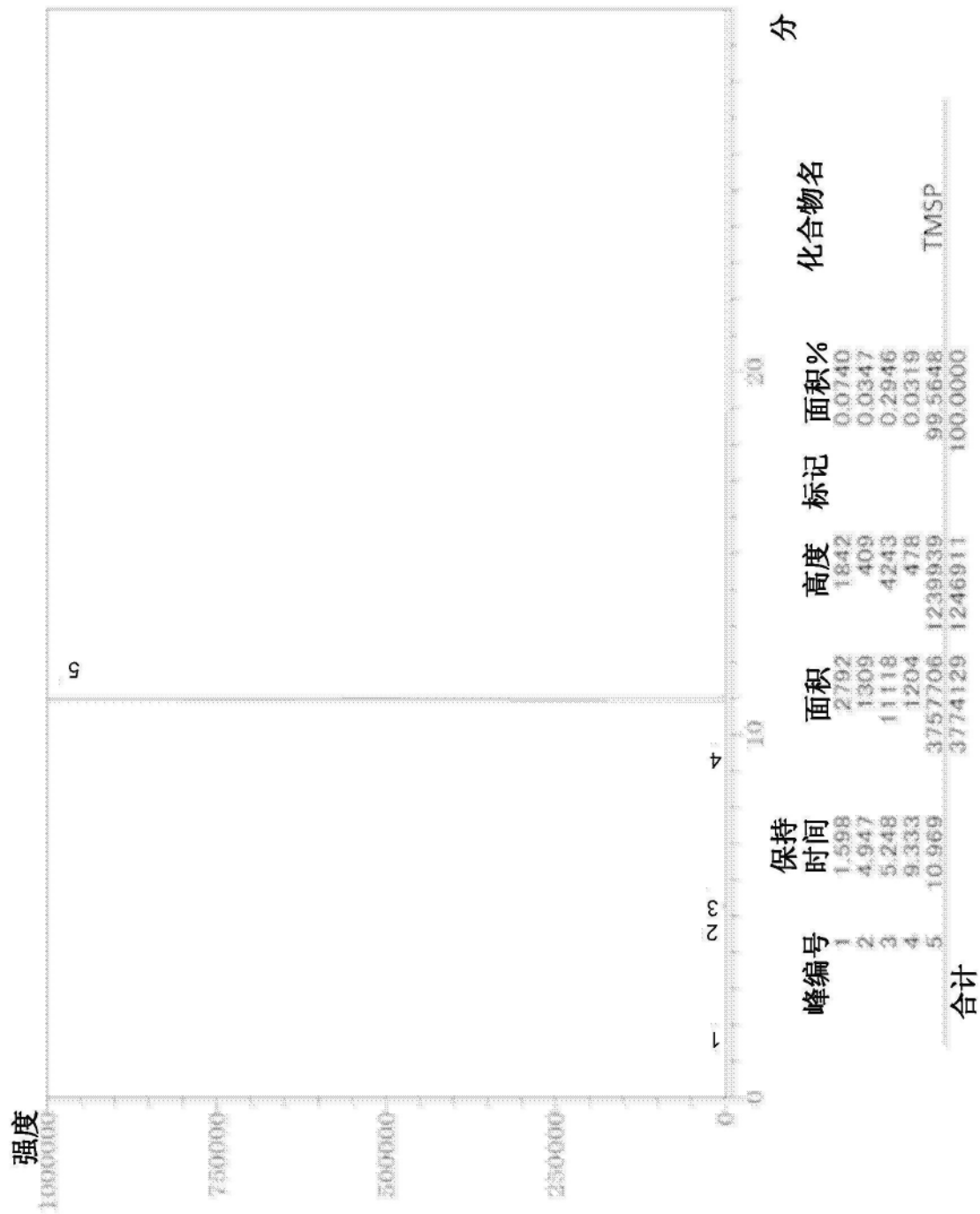


图2