



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102762497 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180007314. 9

C01B 33/08(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 25

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/299, 287 2010. 01. 28 US

61/311, 118 2010. 03. 05 US

CN 101023088 A, 2007. 08. 22, 参见说明书第 6 页第 2-3 段.

US 2006025506 A1, 2006. 02. 02, 参见说明书全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 27

US 5942637 A, 1999. 08. 24, 参见说明书第 1 栏第 5 段至第 5 栏第 3 段, 权利要求 1-23.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/022360 2011. 01. 25

审查员 曹发

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/094191 EN 2011. 08. 04

(73) 专利权人 北达科他州立大学研究基金会

地址 美国北达科他

(72) 发明人 A·埃兰戈班 K·安德森

P·R·鲍德尤克 D·L·施乌尔斯

(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 李华英

(51) Int. Cl.

C01B 33/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

产生环己硅烷化合物的方法

(57) 摘要

本发明提供自三氯硅烷制备环己硅烷化合物的方法。该方法包括将三氯硅烷与试剂组合物接触以产生化合物,其含有十四卤代环己硅烷双阴离子,比如十四氯环己硅烷双阴离子。该试剂组合物一般地包括 (a) 叔多元胺配体;和 (b) 脱质子化剂,比如 pKa 至少约 10.5 的叔胺。本发明还提供将含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物转化为环己硅烷或十二有机环己硅烷的方法。

1. 一种制备环己硅烷化合物的方法,包括:

将三氯硅烷与试剂组合物接触以产生含有十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物,其中所述试剂组合物包含 (a) 叔多元胺配体;和 (b) 脱质子化剂,后者包括 pKa 至少 10.5 的叔胺。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述叔多元胺配体包括叔多亚烷基多元胺;和 (b) 所述叔胺包括三烷基胺。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述叔多元胺配体包含 N, N, N', N''- 五烷基二亚乙基三胺、N, N, N', N' - 四烷基乙二胺或其混合物。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述叔胺包含 N, N, N', N' - 四烷基 -1, 8- 萘二胺。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述试剂组合物还包含季盐。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述季盐是四芳基磷盐。

7. 权利要求 5 或 6 的方法,其中所述含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物具有式 $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$ 。

8. 权利要求 5 或 6 的方法,其中所述试剂组合物包含氯化四芳基磷、N, N, N', N' - 四烷基乙二胺、三烷基胺和三氯硅烷,其中氯化四芳基磷:N, N, N', N' - 四烷基乙二胺:三烷基胺:三氯硅烷的摩尔比是 1:1:3:5 至 100:1:400:600。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述叔胺包含 pKa 至少 10.5 的三烷基胺而叔多元胺配体包括叔多亚烷基多元胺。

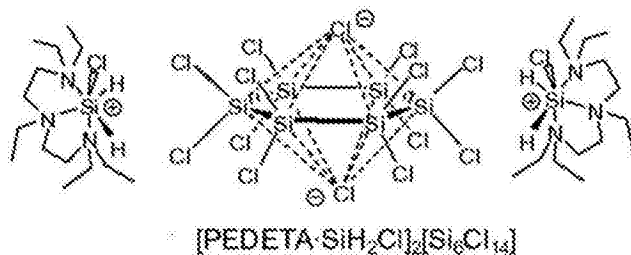
10. 权利要求 9 的方法,其中所述试剂组合物包含叔多亚烷基多元胺、三烷基胺和三氯硅烷,其中叔多亚烷基多元胺:三烷基胺:三氯硅烷的摩尔比是 1:3:3 至 1:400:700。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述试剂组合物包含 N, N, N', N'', N''- 五乙基二亚乙基三胺和 N, N- 二异丙基乙胺。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述试剂组合物包含 N, N, N', N'', N''- 五乙基二亚乙基三胺和三乙胺。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述试剂组合物包含 (a) N, N, N', N' - 四乙基乙二胺;(b) N, N- 二异丙基乙胺,三乙胺或其混合物;和 (c) 氯化四苯基磷。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物具有式 $[\text{PEDETA} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl}]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}]$



15. 权利要求 1 的方法,其中三氯硅烷与所述试剂组合物的接触在有机溶剂存在下进行。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述有机溶剂是氯化有机溶剂。

17. 权利要求 1 的方法,其中三氯硅烷与所述试剂组合物的接触在 20℃ 至 75℃ 的温度进行。

18. 权利要求 1 的方法,还包括回收含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物。

19. 权利要求 18 的方法,其中回收所述含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物通过过滤在反应期间形成的沉淀得以实现。

20. 权利要求 18 的方法,还包括将所述含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物与具有式 RMgX 的试剂接触,其中 R 是烷基或芳基而 X 是氯、溴或碘,以产生十二有机环己硅烷。

21. 权利要求 18 的方法,还包括将所述含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物与金属氢化物还原剂接触以产生环己硅烷。

22. 权利要求 1 的方法,其中所述叔胺包括 N, N- 二异丙基烷基胺、N, N- 二异丁基烷基胺、三乙胺、三正丙基胺,三正丁基胺或其混合物。

23. 权利要求 22 的方法,其中所述叔多元胺配体包括 N, N, N', N'', N''- 五乙基二亚乙基三胺或 N, N, N', N' - 四烷基乙二胺。

24. 权利要求 1 的方法,其中所述叔多元胺配体包括 N, N, N', N' - 四烷基 -N''- 苄基二亚乙基三胺。

产生环己硅烷化合物的方法

[0001] 与有关申请的交叉引用 S

[0002] 本申请根据 35U. S. C. 119(e) 要求 2010 年 1 月 28 日提交的题为 "Method of Producing Cyclohexasilane Compounds" 的美国临时申请 Ser. No. 61/299, 287 和 2010 年 3 月 5 日提交的题为 "Method of Producing Cyclohexasilane Compounds" 的美国临时申请 Ser. No. 61/311, 118 的权益, 通过援引将其全部公开内容并入本文。

[0003] 政府权利声明

[0004] 本发明在 U. S. Department of Energy Grant No. DE-FG36-08G088160 的政府支持下完成。政府在本发明中具有某些权利。

背景技术

[0005] 十四卤代环己硅烷化合物, 比如式 $Y_mSi_6X_{14-n}X'_n$ ($Y =$ 具 +1 电荷的阳离子而 $m=2$, 或 +2 电荷的阳离子而 $m=1$; 并且 X 和 $X' = F, Cl, Br, I$ 和 $n=0-13$) 代表的那些是环己硅烷 Si_6H_{12} 和其它硅烷化合物的制备中的重要中间体。环己硅烷能够用作电子级硅材料和装置的液态前体。在硅基电子工业中采用的各种过程和技术, 环己硅烷是气态 SiH_4 和 / 或腐蚀性三氯硅烷 ($HSiCl_3$) 的相对良性的液相替代物。产生 $Y_2Si_6Cl_{14}$ 中间体盐的现有方法一般使用亲核有机胺作为配体。所述合成易受大量副反应影响, 其耗尽有用原料并提供低收率的中间体 $Y_2Si_6Cl_{14}$ 盐 (一般为大约 10%)。

发明概要

[0006] 本申请涉及自三氯硅烷制备环己硅烷化合物的方法。所述方法包括将三氯硅烷与试剂组合物接触以产生含有十四卤代环己硅烷双阴离子, 例如十四氯环己硅烷双阴离子, 的化合物。所述试剂组合物一般地包含 (a) 叔多元胺配体, 例如, 烷基取代的多亚烷基多元胺; 和 (b) 脱质子化剂, 其包括不是多元胺配体的化合物。所述脱质子化剂可以包括 pK_a 至少约 10.5 且常为 11 或更高的叔胺。取决于反应组分和条件, 一般可以使用 1 至 72 小时的反应时间, 希望的是相对短的反应时间 (例如, 2-10 小时)。本发明方法能够提供十四氯环己硅烷双阴离子产品的大幅增加的收率。

[0007] 在某些实施方式中, 试剂组合物可以包含 (a) 叔多亚烷基多元胺; 和 (b) 脱质子化剂, 比如 pK_a 至少约 10.5 的三烷基胺。叔多元胺配体可以是多元胺, 其含有仅具烷基、芳基和 / 或芳烷基取代基 (合意地烷基和 / 或芳烷基) 的氮原子。适宜的叔多亚烷基多元胺的实例包括五烷基二亚乙基三胺和四烷基乙二胺, 比如 N, N, N', N' -四乙基乙二胺 (TEEDA) 和 N, N, N', N'' -五乙基二亚乙基三胺 (PEDETA), 以及 N, N, N', N' -四烷基- N'' -苄基二亚乙基三胺, 比如 N, N, N', N' -四乙基- N'' -苄基二亚乙基三胺。

[0008] 试剂组合物可以合意地包括 pK_a 至少约 10.5 的叔胺。适宜的实例包括 pK_a 至少约 10.5 的叔胺, 其中所述叔胺用三个烷基、芳基和 / 或芳烷基取代基取代。例如, 试剂组合物可以包括 N, N -二异丙基烷基胺和 / 或 N, N -二异丁基烷基胺, 其中所述烷基是甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基和 / 或其它支化的 / 线性烷基 (合意地具有不超过 6 个碳

原子)。叔胺还可以用一个或多个芳烷基比如苄基和 / 或苯乙基取代。在某些实施方式中, 试剂组合物可以包括三正烷基胺, 其中所述正烷基一般具有不超过 6 个碳原子 (例如, 三乙胺, 三-(正丙基) 胺和 / 或三-(正丁基) 胺)。适宜的叔胺的其它实例包括 N, N, N', N'-四烷基-1, 8-萘二胺, 其中所述烷基合意地是 C₁-C₆烷基和优选甲基 (例如, N, N, N', N'-四甲基-1, 8-萘二胺和 / 或 N, N, N', N'-四乙基-1, 8-萘二胺)。

[0009] 在某些实施方式中, 脱质子化剂比如高 pKa 叔胺 (例如 pKa 至少约 10.5 的三烷基胺) 提供十四卤代环己硅烷双阴离子盐例如十四氯环己硅烷双阴离子盐的改善的收率, 在与作为多元胺配体的 PEDETA 组合使用的情况下。在将高 pKa 叔胺和与季盐比如四芳基磷盐组合的作为多元胺配体的 TEEDA 一起使用的情况下, 也注意到该有益效果。在某些情况下, 使用立体-位阻叔胺 (例如, **EDIPA**[®]) 可以是有利的。试剂组合物缺少脱质子化剂 (例如, 立体位阻叔胺) 常常导致低产品收率 (一般 <10%), 大致是由于存在不希望的副反应。

[0010] 本发明还提供将含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物转化为环己硅烷或十二有机环己硅烷的方法。例如, 通过本发明方法产生的含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物可以通过与金属氢化物还原剂反应转化为环己硅烷。含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物还可以与具有式 RMgX (其中 R 是烷基或芳基而 X 是卤素) 的试剂反应, 产生十二有机环己硅烷化合物。

[0011] 发明详述

[0012] 本申请涉及使用脱质子化剂比如相对高 pKa 叔胺 (例如, N, N-二异丙胺 (**EDIPA**[®])-立体位阻非亲核胺), 并且还可以应用季平衡离子物质, 比如磷平衡离子物质以减少副反应并促进所希望的十四氯环己硅烷双阴离子产品的有效沉淀。该方法有利于正反应并能导致收率显著增加。在实验过程期间, 由于 **EDIPA**[®] 在二氯甲烷溶剂中对 PEDETA • H₂SiCl₂ 配合物的作用, 已观察到 3× 和更高 (相对用预先报告方法的约 10% 的最大收率) 的收率改善。在将 **EDIPA**[®] 直接加至优化比率的叔多元胺 PEDETA 与 HSiCl₃ 的反应的情况下, 相对常规过程实现的 ~10% 收率, (PEDETA • SiH₂Cl)₂(Si₆Cl₁₄) 盐的收率得到几乎 1 个数量级 (65-85%) 的改善。在某些情况下, 可以将季盐 (例如 R_nR'_{4-n}EX, 其中 n=1-4, R, R' =H, 烷基, 芳基; E=N, P, As, Sb, Bi) 加至反应。例如, 在用 Ph₄PCl 来引入平衡离子物质的情况下, 将 TEEDA 用作多元胺配体而将 **EDIPA**[®] 用作脱质子化剂, 得到十四氯环-六硅烷双阴离子盐 (Y₂Si₆Cl₁₄) 7× 或更高的收率增加。适宜季盐的又一实例是季铵盐。

[0013] 已展示的是, 在与作为多元胺配体的 PEDETA 一起使用的情况下, 高 pKa 叔胺 (例如, **EDIPA**[®] 或三乙胺 (TEA)) 能够提供大幅增加 Y₂Si₆Cl₁₄ 收率 (例如, 65-85%)。在将高 pKa 叔胺和与四芳基磷阳离子比如四苯基磷阳离子组合的作为多元胺配体的 TEEDA 一起使用的情况下, 也注意到改善的收率。试剂组合物中缺少脱质子化剂 (也即, 上述高 pKa 叔胺) 常常引起低 Y₂Si₆Cl₁₄ 收率 (也即, 一般 <10%), 其大致是由于存在不希望的副反应。

[0014] 适宜的叔多元胺配体的其它实例包括叔多烷基多元烯烃胺, 叔多亚烷基多烯烃胺, 叔多芳基多烯烃胺, 叔多芳烷基多烯烃胺和叔胺, 其具有氮上的一个或多个甲硅烷基。适宜的叔多元胺配体还可以包括叔多亚烷基多元胺, 其在氮原子上用烷基和 / 或芳烷基取代基的混合基团取代。实例包括, 但不限于, N, N, N', N'-四烷基-N"-苄基二亚乙基-三

胺,比如 N,N,N',N'-四乙基-N"-苄基二亚乙基三胺和有关衍生物,其中烷基和/或苄基用烃或有机硅基团替换。

[0015] 在与本发明方法的多元胺组合使用的情况下,立体位阻叔胺比如**EDIPA**[®]适于用作脱质子化剂。**EDIPA**[®]的立体位阻性质和相对高 pKa(也即,11.3)能够增强质子吸引效率但限制其发挥亲核物的作用。据信,两种特征均限制不希望副产品比如四氯化硅的形成。十四氯环己硅烷双阴离子产品的收率还可以通过用其它叔胺充当高 pKa 质子吸引物(即脱质子化剂)来得以增加,由此允许叔多元胺(例如 PEDETA)充当多齿配体。

[0016] 适宜高 pKa 叔胺的其它实例包括 N,N-二异丙基-芳烷基胺, N,N-异丙基二芳烷基胺, N,N-二异丙基芳基胺, N,N-二芳基烷基-胺, N,N,N-三芳基胺和/或 N,N,N-三芳烷基胺,其中上述叔胺优选具有至少约 10.5 的 pKa。

[0017] 适宜的高 pKa 叔胺的其它实例包括烷基化的环状胺比如 N-烷基哌嗪, N-芳烷基-取代的哌嗪, N-烷基吡咯烷和 N-芳烷基-取代的吡咯烷。N-烷基哌嗪和 N-烷基吡咯烷可以合意地包括大烷基作为氮原子上的取代基(例如 N-异丙基、N-异丁基或 N-环己基)。紧邻环状胺中氮原子的碳原子可以用一个或多个烷基取代。适宜的 N-烷基吡咯烷的实例包括 N-异丙基吡咯烷, N-乙基-2-甲基吡咯烷和 N-苄基-吡咯烷。适宜的 N-烷基哌嗪的实例包括 N-异丙基哌嗪, N-乙基-2-甲基哌嗪和 N-苯乙基哌嗪。上述烷基化的环状叔胺合意地具有至少约 10.5 的 pKa。

[0018] 本发明方法中可以使用的适宜的脱质子化剂的其它实例包括金属氢化物试剂。例如,金属氢化物比如 LiH, NaH, KH, MgH₂, CaH₂, SrH₂ 和 BaH₂ 已知是良脱质子化剂,并且可以用来代替叔胺脱质子化剂或与其组合。此外,碱金属胺化物(也即, MNR₂ 其中 M=Li, Na, K 而 R= 烷基, 芳基, 芳烷基或有机甲硅烷基)和碱土金属胺化物(也即, M(NR₂)₂ 其中 M=Mg, Ca, Sr, Ba 而 R= 烷基, 芳基, 芳烷基或有机甲硅烷基)可以用作脱质子化剂。上述金属胺化物的典型实例是二异丙基氨基锂(LiN(异-Pr)₂)和六甲基二硅基氨基钠(NaN(SiMe₃)₂)。

[0019] 在本发明方法中,在适于将氯硅烷与又一反应物接触的任意标准反应器中,可将三氯硅烷与试剂组合物接触。上述反应器能够是例如连续搅拌间歇式反应器,半间歇式反应器或连续式反应器。在某些实施方式中,可以有利地在能密封的容器中进行本发明的反应,由此使得挥发性组分在反应过程期间的可能损失最小化。使用密封的反应器还能够允许反应在高于溶剂或反应混合物的其它组分(例如 HSiCl₃, 沸点 32°C)沸点的温度下进行。

[0020] 本发明方法优选在基本上无水的条件下进行。这能够这样实现:将反应器用无水惰性气体比如氮或氩吹扫,并此后在反应器中保持惰性气体层。在使用前,常将全部玻璃仪器清洁并在 140-150°C 干燥至少数小时。全部程序可以在氮和/或氩气氛下用标准 Schlenk 技术进行。

[0021] 尽管 Y₂Si₆Cl₁₄能够经由本发明方法在不存在稀释剂时制备,将三氯硅烷与试剂组合物接触的步骤一般地在有机溶剂存在下进行。不干扰三氯硅烷形成十四氯环己硅烷双阴离子的偶联反应的任意有机溶剂或有机溶剂的混合物都可使用。有机溶剂可以包括卤代有机溶剂比如氯仿、二氯甲烷和/或 1,2-二氯乙烷。通常,有机溶剂是二氯甲烷和/或 1,2-二氯乙烷。当存在时,有机溶剂的量一般是全部组合试剂的体积的 0.01-100 倍(优选 0.5-10 倍)。

[0022] 可以在 0 至 120°C 的温度将三氯硅烷与试剂组合物接触,一般反应温度是 20 至

75°C (优选 ~40 至 65°C)。较高温度可以这样实现:在升高的压力下或在较高沸点的溶剂中于回流条件下。可以在 15 至 75°C 和常常约 25 至 65°C 的温度将三氯硅烷与试剂组合物接触。在某些实施方式中,可以在相对低温例如 -40 至 25°C 将三氯硅烷引入反应混合物。在加入三氯硅烷完成之后,反应一般地允许在上述的较高温度下进行。

[0023] 含有十四氯环己硅烷双阴离子的化合物可以通过结晶/沉淀自反应混合物分离。例如,含有十四氯环己硅烷双阴离子的化合物的回收能够这样实现:加入促进结晶的足量有机溶剂。结晶可以在室温或室温以下发生。另选地,含有十四氯环己硅烷双阴离子的化合物能够这样回收自反应混合物:加入帮助化合物沉淀的足量有机溶剂(例如,向十四氯环己硅烷双阴离子盐在氯化有机溶剂中的溶液加入烃非溶剂)。在某些情况下,可以有利地使用共混的溶剂系统。上述混合物将运用氯化有机溶剂(例如, CH_2Cl_2 和/或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$)和/或脂族烃(例如,戊烷、己烷和/或环己烷),和/或醚(例如,二乙醚和/或四氢呋喃)和/或芳烃(例如,苯和/或甲苯)溶剂。

[0024] 本发明方法中可以使用任意有机溶剂或所述溶剂的混合物,其引起含有十四氯环己硅烷双阴离子自反应混合物化合物结晶或沉淀并且不与要回收的化合物反应。适宜的有机溶剂的实例包括烃比如戊烷、己烷、庚烷、辛烷和壬烷以及醚比如二乙醚和四氢呋喃。优选,用于引起本发明方法产生的化合物结晶或沉淀的有机溶剂是戊烷,己烷,庚烷,辛烷或壬烷。特别适宜的溶剂的一个实例是戊烷。

[0025] 十四卤代环己硅烷双阴离子比如十四氯环己硅烷双阴离子,能够化学地还原为环己硅烷。还原反应能够这样进行:在有机溶剂中于 -110 至 150°C 的温度,将含有十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物与金属氢化物还原剂接触。适宜的还原剂包括氢化铝锂和氢化二异丁基铝。

[0026] 十四卤代环己硅烷双阴离子,比如十四氯环己硅烷双阴离子,还能够与格氏试剂接触以形成十二有机环己硅烷。格氏试剂由式 RMgX 代表,其中 R 是烷基或芳基而 X 是 Cl、Br 或 I。适宜的 R 基团包括但不限于甲基、乙基、丙基、叔丁基和苯基。含有十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物与格氏试剂的反应能够通过本领域已知用于将氯硅烷与格氏试剂反应的标准方法进行。

实施例

[0027] 提供下述实施例以说明本发明并且帮助本领域技术人员实施并应用本发明。各实施例并不期望以任意方式限制本发明的范围。除非另有指明,全部收率是重量百分比。除非另有指定,全部程序在氮气氛下用标准 Schlenk 技术进行或者在仔细干燥且充满氮的手套箱中进行。在使用前,全部玻璃仪器都适宜地清洁并在 140-150°C 干燥至少 2 小时。

[0028] 比较实施例 1- 合成 $(\text{PEDETA} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 不用脱质子化剂

[0029] 将 3L 三颈圆底烧瓶(在炉中在 140°C 预先干燥),配有磁力搅拌器和 Friedrichs 冷凝器,用氮冲洗。向烧瓶加入二氯甲烷(400mL)随后 N,N',N'',N'''-五乙基二亚乙基三胺(PEDETA, 115.4g, 474mmol)。向该混合物,在一小时期间内滴加三氯硅烷(250mL, 1.37mol)。在加入期间观察到放热,蒸气冷凝返回烧瓶(Friedrichs 冷凝器的冷却剂温度保持在 -10°C)。在放热平息之后,在氮气氛下在回流下(~45°C)搅拌反应混合物 72 小时。在该时间段终点,中断加热,让沉淀沉降。用吸滤过滤反应混合物,所得产品用二氯甲

烷 (200mL) 洗涤, 提供 30g (23.4mmol) 无色固体 (9.8% 收率, 基于 PEDETA)。

[0030] 比较实施例 2- 合成 $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 不用脱质子化剂

[0031] 将 N, N, N', N' - 四乙基乙二胺 (TEEDA) (1.09mL, 5.11mmol) 加入氯化四苯基磷 (Ph_4PCl , 1.87g, 4.99mmol) 的 10mL 二氯甲烷溶液。用冷却注射器, 将三氯硅烷 (2.02mL) 缓慢加至搅拌中的溶液。将反应溶液回流 72 小时, 期间产品沉淀出来, 是无色固体。过滤固体, 用二氯甲烷洗涤, 在高真空下干燥 3 小时, 获得 $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$ 盐 (0.687g, 20.4%)。

[0032] 实施例 1- 合成 $(\text{PEDETA} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 用脱质子化剂

[0033] 将 3L 三颈圆底烧瓶, 配有磁力搅拌器和 Friedrichs 冷凝器, 用氮冲洗。然后, 向烧瓶加入二氯甲烷 (400mL) 随后 PEDETA (81.5g, 320mmol) 和 **EDIPA**[®] (143g, 1.10mol)。在 1 小时期间内, 将三氯硅烷 (187mL, 1.85mol) 滴加至该混合物, 放热形成的蒸气冷凝返回烧瓶 (Friedrichs 冷凝器的冷却剂温度保持在 -10°C)。在加入之后, 在回流下 ($\sim 45^\circ\text{C}$) 在氮气氛下搅拌反应混合物 42-72 小时。在该时间段终点, 中断加热, 用吸滤过滤无色沉淀。在氮下将作为结果的产品用 100mL 二氯甲烷洗涤, 提供 165g (128mmol) 的 $(\text{PEDETA} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 81% 收率 (基于 PEDETA)。

[0034] 实施例 2- 合成 $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 用 **EDIPA**[®] 作脱质子化剂

[0035] 将 TEEDA (1.09mL, 5.11mmol) 和 **EDIPA**[®] (2.61mL, 15.0mmol) 加入 Ph_4PCl (1.88g, 5.02mmol) 的 20mL 二氯甲烷溶液。用冷却的注射器, 将三氯硅烷 (3.10mL, 30.7mmol) 缓慢地加入搅拌中的溶液。随氯硅烷的加入, 溶液温热并变得稍带黄色。将反应溶液回流 72 小时, 在此期间产品沉淀出来, 是无色固体。过滤固体, 用二氯甲烷洗涤, 在真空下干燥 3 小时, 提供 2.37g $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 70.3% 收率 (基于 Ph_4PCl)。

[0036] 实施例 3- 合成 $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 用三乙胺作脱质子化剂

[0037] 将 TEEDA (1.10mL, 5.16mmol) 和三乙胺 (2.09mL, 15.0mmol) 加入 Ph_4PCl (1.88g, 5.02mmol) 的 20mL 二氯甲烷溶液。用冷却的注射器, 将三氯硅烷 (3.10mL, 30.7mmol) 缓慢加至搅拌中的溶液。在加入期间, 形成的凝胶状固体随搅拌缓慢地溶解。将反应回流 72 小时。过滤无色沉淀, 用二氯甲烷洗涤, 然后在真空下干燥 3 小时, 提供 2.20g $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 65.6% 收率 (基于 Ph_4PCl)。

[0038] 实施例 4- 合成十四氯环己硅烷双阴离子盐 - 改变溶剂

[0039] 除了二氯甲烷之外, 还用 1, 2- 二氯乙烷和乙腈进行反应, 以研究溶剂极性对收率的效果该研究的结果提供于表 1 中, 其中反应根据下述方案进行。将 PEDETA (2.00g, 8.22mmol) 和 **EDIPA**[®] (3.19g, 24.7mmol) 用无水溶剂 (11mL) 稀释, 并转移至 20mL 反应小瓶, 瓶中有 PTFE- 包覆的磁力搅拌子。将含有胺溶液的反应小瓶用橡胶隔膜密封, 并冷却至 -30°C 。在搅拌时, 经过隔膜用冷却的注射器将三氯硅烷 (4.15mL, 41.1mmol) 加入所述胺溶液。将所得溶液冷却至 -30°C , 将反应小瓶上的隔膜用中等压力 (20 巴) 旋转盖快速替换。然后, 将反应混合物加热至 $55-60^\circ\text{C}$, 持续 7 小时。在反应时间段之后, 将产品混合物冷却至 -30°C , 持续 23 小时。在真空过滤分离并用 CH_2Cl_2 冲洗之后, 对于在 1, 2- 二氯乙烷、乙腈和 CH_2Cl_2 进行的反应观察到产品收率 $>40\%$ 。

[0040] 表 1.

[0041] 溶剂对反应收率的效果

[0042]

溶剂	收率
1,2-二氯乙烷	57%
乙腈	43%
CH ₂ Cl ₂	46%
CH ₂ Cl ₂	48%

[0043] 实施例 5- 合成十四氯环己硅烷双阴离子盐 - 混合溶剂

[0044] 在某些情况下,可以有利地使用混合溶剂系统。所述混合物将用氯化有机溶剂(例如, CH₂Cl₂和 / 或 C₂H₄Cl₂)和 / 或脂族烃(例如,戊烷,己烷和 / 或环己烷),和 / 或醚(例如,二乙醚和 / 或四氢呋喃)和 / 或芳烃(例如,苯和 / 或甲苯)。用与苯、四氢呋喃和环己烷混合的二氯甲烷进行反应。该研究的结果示于表 2,其中根据下述方案进行反应。用搅拌子将 PEDETA (0.5g, 2.06mmol) 和 EDIPA® (0.8g, 6.19mmol) 在 5mL 反应小瓶中混合,用无水二氯甲烷 (2.5mL) 和无水第二溶剂 (0.5mL) 稀释。将反应容器用橡胶隔膜封盖,冷却至 -30℃。经过隔膜用冷却的注射器,将三氯硅烷 (1.05mL) 加入反应容器。将反应容器冷却至 -30℃,随后将橡胶隔膜用中等压力 (20 巴) 旋转盖快速替换。然后,将反应容器置于加热的油浴中,搅拌下在 55-60℃ 持续 7 小时。真空过滤分离,用 CH₂Cl₂冲洗,对于全部混合溶剂反应观察到产品收率 >40%(表 2)。

[0045] 表 2.

[0046] 混合溶剂对反应收率的效果

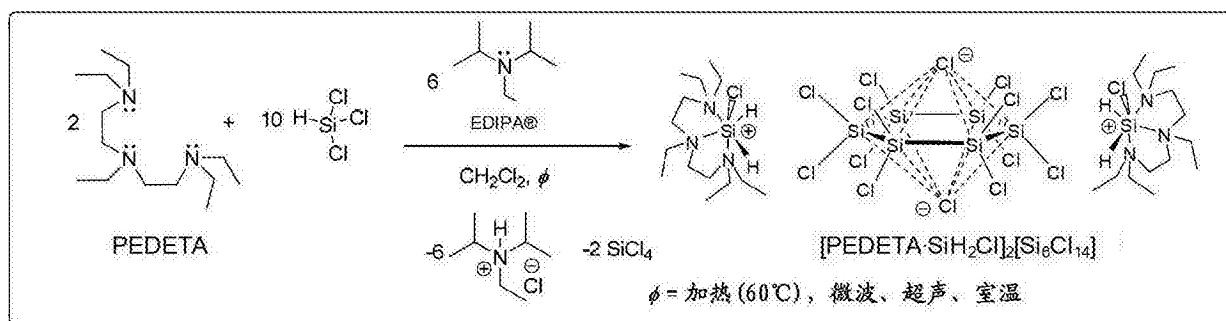
[0047]

溶剂	收率
5:1 CH ₂ Cl ₂ /苯	48%
5:1 CH ₂ Cl ₂ /四氢呋喃	43%
5:1 CH ₂ Cl ₂ /环己烷	47%

[0048] 实施例 6- 合成十四氯环己硅烷双阴离子盐 - 一般改进

[0049] 使用许多备择反应条件,产生 Si₆Cl₁₄²⁻ 盐的时间能够从通常的描述于上述实施例的 42-72 小时缩短至约 7 小时。一般方法是,在能够承受中等压力(多至约 20 巴)的密封反应容器中进行反应。用下述各种方法,将能量 / 热量引入反应混合物,在室温下进行反应 5 天。一般反应方案,除非另有指定,提供如下:

[0050]



[0051] 该反应的化学计量可概括如下:

[0052] $2\text{PEDETA} + 6\text{EDIPA} + 10\text{HSiCl}_3 \rightarrow [\text{PEDETA} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl}]_2[\text{Si}_6\text{Cl}_{14}] + 2\text{SiCl}_4 + 6\text{EDIPA} \cdot \text{HCl}$

现提供改进反应的典型程序。这是用于描述于表 3 中的全部样品的一般程序。将

PEDETA (2.00g, 8.22mmol) 和 **EDIPA**[®] (3.19g, 24.7mmol) 用无水二氯甲烷 (11mL) 稀释, 并转移至有 PTFE- 包覆磁力搅拌子的 20mL 反应小瓶。将含胺溶液的反应小瓶用橡胶隔膜密封, 并冷却至 -30℃。在搅拌下, 经过隔膜用冷却的注射器, 将三氯硅烷 (4.15mL, 41.1mmol) 加入胺溶液。将所得溶液冷却至 -30℃, 将反应小瓶上的隔膜用中等压力 (20 巴) 旋转盖快速替换。对于常规热反应, 用油浴保持在 60℃, 将溶液加热不同时间段。在分开的实验中, 将相似溶液置于 Biotage Initiator 微波或常规超声清洁浴中。实验之一使用 TEEDA 和 PPh₄Cl 分别作为配体和平衡离子来源, 而不是 PEDETA。对于列于表 3 的各实验, 在反应时间段之后, 将产品混合物冷却至 -30℃, 持续 23 小时。声化学反应和室温控制实验以 1/4 规模进行: 用 ~0.5g PEDETA, **~0.8 g EDIPA**[®] 和 ~1.0g 三氯硅烷。

[0053] 一般改进实验的结果概括于下表 3。在大多数情况下, 在延长的时间段之后自滤液的更多产品沉淀产生第二批晶体。在 40-60℃ 反应 7 小时之后, 一般观察到 40-60% 的分离收率。对于室温反应, 需要延长的反应时间以获得可比拟的收率。通过在 0℃ 用标准超声浴进行 1/4 规模的反应来探测超声效果。在超声期间未观察到产品, 但在 23℃ 放置过夜之后观察到沉淀。相同的声化学反应在 50℃ 进行, 在 7 小时之后提供 32% 收率。

[0054] 表 3。

[0055] 微波和热实验的条件总结。

	编号	时间(h)	最高温(°C)	收率(%)	Rxn 类型
	1	2	60	27	微波
	2	2	60	29	热
	3	6.8	60	44	微波
	4	7	60	46	微波
	5	7	60	48	热
	6	10	60	46	微波
[0056]	7	16	60	47	微波
	8	16	60	54	热
	9 ^[a]	7	60	47	微波
	10	48	60	45	热
	11	72	60	42	热
	12	6	80	23	微波
	13	2	>110	0	微波
	14	117	23	46	热

[0057] ^[a]该反应应用 TEEDA 作多元胺和 Ph₄PCl 作阳离子源进行。

[0058] 示例性实施方式

[0059] 下文提及本文所描述主题的许多示例性实施方式。下述实施方式说明仅一些经选择的实施方式, 其可以包括本发明描述的主题的各种特点、特征和 / 或优势。相应地, 下述实施方式不应被认为穷尽了全部可能实施方式。

[0060] 根据一种实施方式, 环己硅烷化合物可以通过这样的方法制备, 其包括将三氯硅烷与试剂组合物接触, 所述试剂组合物包含 (a) 叔多元胺例如叔多亚烷基多元胺; 和 (b)

pKa 至少约 10.5 的叔胺,以产生含有十四卤代环己硅烷双阴离子,比如十四氯环己硅烷双阴离子的化合物。反应混合物一般地包含叔多元胺配体、脱质子化剂和三氯硅烷,其摩尔比是叔多元胺配体:脱质子化剂:三氯硅烷为 1:3:3 至 1:400:700。在某些实施方式中,可以希望应用这样的反应混合物,其包含叔多亚烷基多元胺、三烷基胺和三氯硅烷,摩尔比为叔多亚烷基多元胺:三烷基胺:三氯硅烷是 1:3:3 至 1:400:700。在某些实施方式中,可以希望应用这样的反应混合物,其包含叔多亚烷基多元胺、三烷基胺和三氯硅烷,其摩尔比是叔多亚烷基多元胺:三烷基胺:三氯硅烷为 1:3:5 至 1:30:50。

[0061] 根据又一实施方式,环己硅烷化合物可以通过这样的方法制备,其包括将三氯硅烷与试剂组合物接触,所述试剂组合物包含 (a) 亲核的叔多元胺;(b) 立体位阻、非亲核的胺,以产生含有十四氯环己硅烷双阴离子的化合物(例如, $(\text{PEDETA} \cdot \text{SiH}_2\text{Cl})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$ 或 $(\text{R}_n\text{R}'_{4-n}\text{EX})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$, 其中 $n=1-4$, $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$, 烷基, 芳基; $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)。

[0062] 根据又一实施方式,本发明方法包括将三氯硅烷与试剂组合物接触,所述试剂组合物包含 (a) 叔多元胺配体;和 (b) 高 pKa 叔胺(例如, pKa 至少 10.5 的叔胺)。叔多元胺配体可以包括叔多亚烷基多元胺。叔胺可以包括立体位阻的非亲核胺比如 N,N-二异丙基烷基胺和/或 N,N-二异丁基烷基胺。叔多元胺配体可以是完全烷基化的多元胺,比如五烷基二亚烷基三胺,四烷基亚烷基二胺或六烷基三亚烷基四胺,其中所述烷基优选是 C_1-C_6 烷基。例如,叔多元胺配体可以包括 N,N,N',N'-五(正烷基)二亚乙基三胺和/或 N,N,N',N'-四(正烷基)乙二胺。本发明方法中所用的五烷基二亚乙基三胺和四烷基乙二胺的特别适宜的实施例包括 N,N,N',N'-四乙基乙二胺(TEEDA)和 N,N,N',N'-五乙基-二亚乙基三胺(PEDETA)。

[0063] 试剂组合物可以还包含季盐,比如四芳基磷盐(例如,卤化四芳基磷)。本发明方法中所用的四芳基磷盐的适宜的实施例包含卤化四苯基磷(例如, Ph_4PCl 、 Ph_4PBr 和/或 Ph_4PI)。在试剂组合物包含四芳基磷盐的情况下,含十四氯环六硅烷双阴离子的反应产品可以作为四芳基磷盐分离,比如具有式 $(\text{Ph}_4\text{P})_2(\text{Si}_6\text{Cl}_{14})$ 的化合物。反应混合物一般地包含季盐,叔多元胺配体,脱质子化剂和三氯硅烷,其摩尔比是季盐:叔多元胺配体:脱质子化剂:三氯硅烷为 1:1:3:5 至 100:1:400:600。在某些实施方式中,可以希望应用反应混合物,其包含季盐,叔多亚烷基多元胺,叔胺(例如三烷基胺)和三氯硅烷,其摩尔比是季盐:叔多亚烷基多元胺:叔胺:三氯硅烷为 1:1:3:5 至 100:1:400:600。在某些实施方式中,可以希望应用反应混合物,其包含氯化四芳基磷, N,N,N',N'-四烷基乙二胺,三烷基胺和三氯硅烷,其摩尔比为氯化四芳基磷:N,N,N',N'-四烷基乙二胺:三烷基胺:三氯硅烷是 1:1:3:5 至 1:30:40:60。

[0064] 根据又一实施方式,本发明方法包括将三氯硅烷与试剂组合物接触以形成含有十四卤代环己硅烷双阴离子比如十四氯环己硅烷双阴离子的化合物,其中所述试剂组合物包含 (a) 叔多元胺配体;和 (b) 高 pKa 叔胺。含十四氯环己硅烷双阴离子的化合物可以与式 RMgX (其中 R 是烷基或芳基而 X 是氯、溴或碘)的试剂接触,产生十二有机环己硅烷(Si_6R_{12})。

[0065] 根据又一实施方式,本发明方法包括将三氯硅烷与试剂组合物接触以形成含有十四卤代环己硅烷双阴离子比如十四氯环己硅烷双阴离子的化合物,其中所述试剂组合物包含 (a) 叔多元胺配体和 (b) 高 pKa 叔胺。含十四卤代环己硅烷双阴离子的化合物可以与

金属氢化物还原剂（例如，氢化铝锂或氢化二异丁基铝）接触，产生环己硅烷（ Si_6H_{12} ）。

[0066] 对本领域技术人员非常明显的是，可以对文本公开的方法和组合物进行各种替代和改进，而不背离本发明的范围和主旨。已使用的术语和措辞用作描述的术语而不是进行限制，并不意味着使用所述术语和措辞来排除所显示和所描述的特征或其部分的任意等价物，但已认识到在本发明范围内可能进行各种修饰。从而，应理解尽管本发明已通过特定的实施方式和任选的特征说明，但本领域技术人员可以对本文公开的概念进行修饰和 / 或变化，而所述修饰和变化均属于本发明范围。

[0067] 此外，在本发明的特征或方面用马库什组或其它备择对象分组术语来描述的情况下，本领域技术人员将认识到本发明也由此以马库什组或其它组的任意单独成员或成员的子类来描述。