



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108483397 B

(45) 授权公告日 2021.02.12

(21) 申请号 201810332224.0

US 2017214067 A1,2017.07.27

(22) 申请日 2018.04.13

GB 826557 A,1960.01.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108483397 A

Huizhen Li et al..Formation Mechanisms, Structure, Solution Behavior, and Reactivity of Aminodiborane.《JACS》.2015,第137卷(第38期),第12406-12414页.

(43) 申请公布日 2018.09.04

Petit J F et al..11B MAS NMR study of the thermolytic dehydrocoupling of two ammonia boranes upon the release of one equivalent of H2 at isothermal conditions.《ChemistrySelect》.2017,第2卷(第9期),第9396-9401页页.

(73) 专利权人 河南师范大学
地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东路46号

Jorge Ramos et al..Oxazaborolidines from boracycles through the intramolecular azide insertion.《Arkivoc》.2001,(第4期),第43-58页.

(72) 发明人 李慧珍 张凯旋 陈学年 琚明月

审查员 牛永山

(74) 专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51) Int.Cl.
C01B 6/13 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104725409 A,2015.06.24

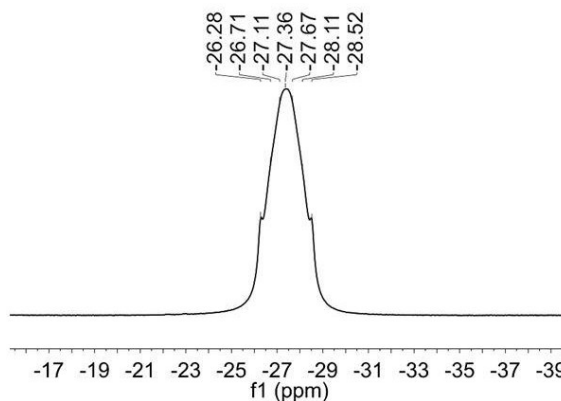
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法

(57) 摘要

本发明公开了一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法,属于硼氮氢化合物的合成技术领域。本发明的技术方案要点为:一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法,具体过程为:在无水无氧条件下,将金属硼氢化物MBH₄、卤化铵NH₄X和三卤化硼BX₃在四氢呋喃溶剂中于-30~50℃搅拌反应制得目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷NH₂B₂H₅,其中M=Na或Li,X=F、Cl或Br。本发明比之前的方法原料更加易得,成本更低,更有效地促进了反应的进行,并且操作简单,低毒无害,安全可靠,适合规模化生产。



1. 一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法,其特征在于具体过程为:在无氧条件下,将金属硼氢化物 MBH_4 、卤化铵 NH_4X 和三卤化硼 BX_3 在四氢呋喃溶剂中于 $-30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应制得目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $NH_2B_2H_5$,其中 $M = Na$ 或 Li , $X = F, Cl$ 或 Br 。

2. 根据权利要求1所述的一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法,其特征在于具体步骤为:在氮气手套箱中,将硼氢化钠和氯化铵装入schlenk反应瓶中,其中硼氢化钠与氯化铵的投料摩尔比为 $100:1\sim 1:20$,用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱,加入四氢呋喃溶剂搅拌,然后加入摩尔浓度为 $0.5\sim 5\text{ mol/L}$ 的三氟化硼-乙醚溶液,其中硼氢化钠与三氟化硼的投料摩尔比为 $1:1$,于室温下搅拌反应直至目标产物生成,待中间产物 $THF\cdot BH_3$ 反应完全后进行分级蒸馏提纯处理得到环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $NH_2B_2H_5$ 。

一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法

技术领域

[0001] 本发明属于硼氮氢化合物的合成技术领域,具体涉及一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法。

背景技术

[0002] 氨基乙硼烷(Aminodiborane, ADB, $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$)是硼烷家族最古老的成员之一,最早发现于1938年,是乙硼烷中的一个桥氢被氨基取代的乙硼烷衍生物,因为氨基乙硼烷中含有端位氢和桥氢,并且分子中存在着不稳定的四元环,因此该化合物具有很强的化学活性。氨基乙硼烷由B、N、H三种元素组成,分子中只包含B-H、N-H、B-N三种化学键,是目前已知化合物中最简单的四元环状硼烷衍生物的代表。

[0003] 由于氨基乙硼烷的合成方法一直没有得到很好的改进发展,因此找到一种方便的制备方法就非常有必要。目前合成硼氮氢化合物 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 的方法主要有:

[0004] 1、利用乙硼烷和氨气反应生成 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 和氢气。由于合成该化合物的方法耗时,反应条件十分苛刻,合成过程冗长,需在 $-130\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下利用有毒气体乙硼烷做反应原料,产率非常低(小于10%),并且该化合物不稳定,不易提纯。乙硼烷对空气极其敏感,易燃易爆炸,并且有剧毒,操作非常危险。

[0005] 2、氨硼烷与酸的作用时发现生成了少量的氨基乙硼烷,但是因为产率太低,并且生成的其它产物与氨基乙硼烷物理性质相近,未能成功的将其分离出来。

[0006] 3、利用氨硼烷与THF· BH_3 反应,制备出氨基乙硼烷与THF的络合物。但是合成原料需要先合成,对空气比较敏感。

[0007] 鉴于以上合成硼氮氢化合物 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 的不利因素,有必要设计一种合成过程能够避免使用乙硼烷、THF· BH_3 等毒性高的危险药品,并且操作简单、安全可靠的合成方法。

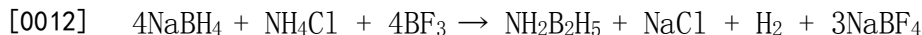
发明内容

[0008] 本发明解决的技术问题是提供了一种原料来源丰富、操作简单且安全可靠的一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法。

[0009] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一锅煮法合成环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的方法,其特征在于具体过程为:在无水无氧条件下,将金属硼氢化物 MBH_4 、卤化铵 NH_4X 和三卤化硼 BX_3 在四氢呋喃溶剂中于 $-30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应制得目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$,其中M = Na或Li, X = F、Cl或Br。

[0010] 进一步优选,所述环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的合成方法,其特征在于具体步骤为:在氮气手套箱中,将硼氢化钠和氯化铵装入schlenk反应瓶中,其中硼氢化钠与氯化铵的投料摩尔比为 $100:1\sim 1:20$,用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱,加入四氢呋喃溶剂搅拌,然后加入摩尔浓度为 $0.5\sim 5\text{ mol/L}$ 的三氟化硼-乙醚溶液,其中硼氢化钠与三氟化硼的投料摩尔比为 $1:1$,于室温下搅拌反应直至目标产物生成,待中间产物 $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 反应完全后进行分级蒸馏提纯处理得到环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 。

[0011] 本发明所述的硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 的合成方法中的反应方程式为:



[0013] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果:本发明比之前的方法原料更加易得,成本更低,更有效地促进了反应的进行,并且操作简单,低毒无害,安全可靠,适合规模化生产。

附图说明

[0014] 图1是本发明实施例1合成的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 在四氢呋喃中的 ^{11}B 液体核磁图;

[0015] 图2是本发明实施例1合成的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 在四氢呋喃中的 ^{11}B {H} 液体核磁图。

具体实施方式

[0016] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0017] 实施例1

[0018] 所有操作均在氮气气氛下进行。在氮气手套箱中,向装有磁子的100 mL的schlenk反应瓶中加入1.52 g硼氢化钠和1.06 g氯化铵,用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱,然后加入干燥处理后的四氢呋喃溶剂20 mL,其中硼氢化钠和氯化铵的投料摩尔比为4:1,然后加入摩尔浓度为1 mol/L的三氟化硼-乙醚溶液4 mL,其中硼氢化钠和三氟化硼的投料摩尔比为1:1,于室温下搅拌反应直至目标产物生成,待中间产物 $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 反应完全后进行分级蒸馏提纯处理得到环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$,所得到的 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 称重为0.065 g,计算产率为62%,核磁检测其纯度接近100%,进而表明制得的目标产物为纯净的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 。

[0019] 实施例2

[0020] 所有操作均在氮气气氛下进行。在氮气手套箱中,向装有磁子的100 mL的schlenk反应瓶中加入1.52 g硼氢化钠和1.06 g氯化铵,用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱,于 -30°C 加入干燥处理后的四氢呋喃溶剂20 mL,其中硼氢化钠和氯化铵的投料摩尔比为4:1,然后加入摩尔浓度为1 mol/L的三氟化硼-乙醚溶液4 mL,其中硼氢化钠与三氟化硼的投料摩尔比为1:1,搅拌反应直至目标产物生成,待中间产物 $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 反应完全后进行分级蒸馏提纯处理得到环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$,所得到的 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 称重为0.058 g,计算产率为60%,核磁检测其纯度接近100%。

[0021] 实施例3

[0022] 所有操作均在氮气气氛下进行。在氮气手套箱中,向装有磁子的100 mL的schlenk反应瓶中加入1.52 g硼氢化钠和1.06 g氯化铵,用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱,然后加入干燥处理后的四氢呋喃20 mL,其中硼氢化钠和氯化铵的投料摩尔比为4:1,然后加入摩尔浓度为1 mol/L的三氟化硼-乙醚溶液4 mL,其中硼氢化钠与三氟化硼的投料摩尔比为1:1,于 50°C 搅拌反应直至目标产物生成,待中间产物 $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 消失后进行分级蒸馏

提纯处理得到环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ ，所得到的 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 称重为0.065 g，计算产率为62%，核磁检测其纯度接近100%。

[0023] 实施例4

[0024] 所有操作均在氮气气氛下进行。在氮气手套箱中，向装有磁子的100 mL的schlenk反应瓶中加入1.52 g硼氢化钠和1.06 g氯化铵，用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱，然后加入干燥处理后的四氢呋喃20 mL，其中硼氢化钠和氯化铵的投料摩尔比为4:1，然后加入摩尔浓度为1 mol/L的三氟化硼-正己烷溶液4 mL，其中硼氢化钠和三氟化硼的投料摩尔比为1:1，于室温下搅拌反应直至目标产物生成，待中间产物 $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$ 消失后进行分级蒸馏提纯处理得到环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 ，所得到的 $\text{NH}_2\text{B}_2\text{H}_5$ 称重为0.065 g，计算产率为62%，核磁检测其纯度接近100%。

[0025] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点，本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明原理的范围下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

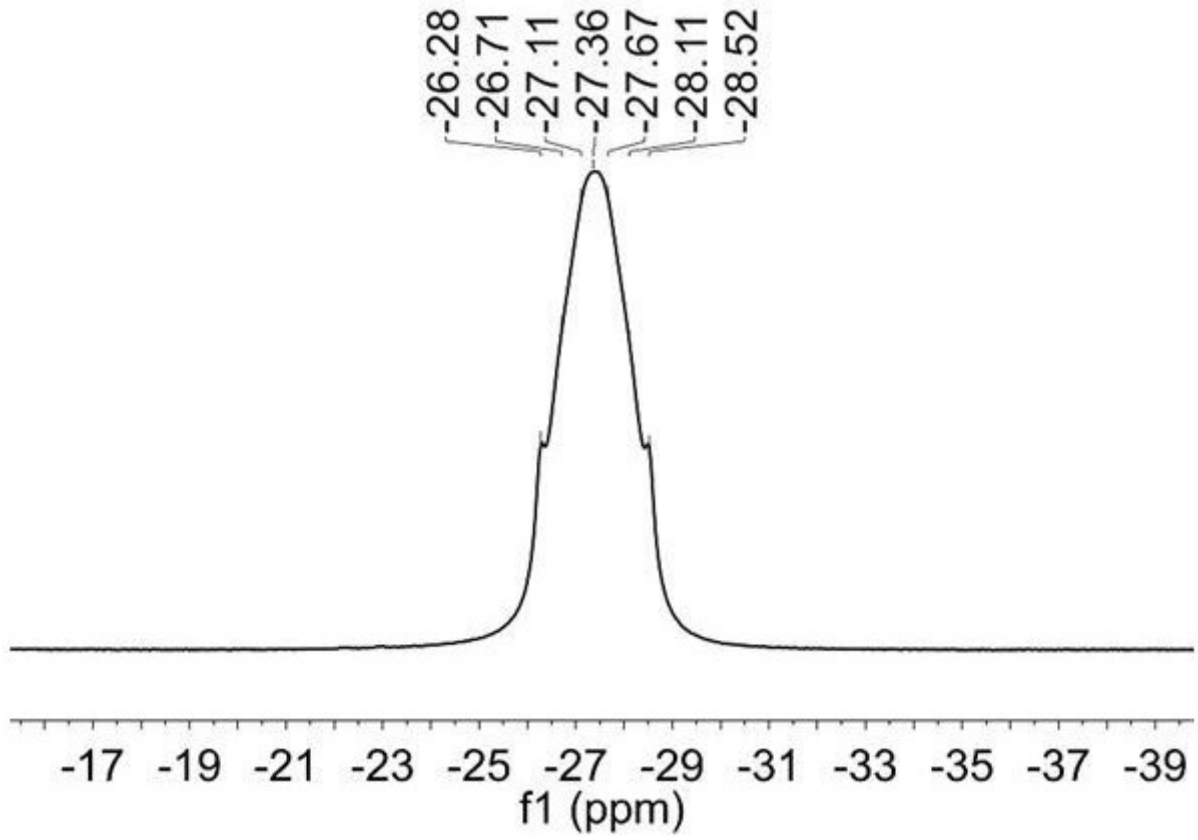


图1

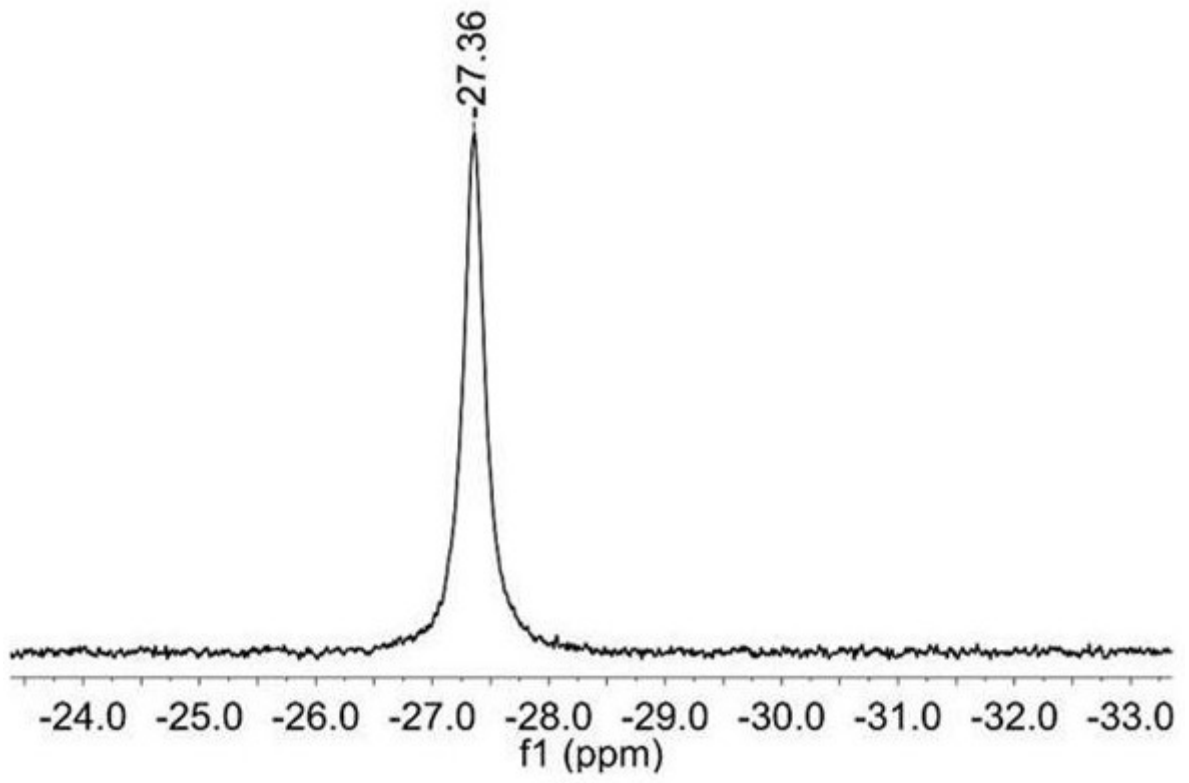


图2