



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108622857 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201810333242.0

CN 102167349 A, 2011.08.31

(22) 申请日 2018.04.13

CN 103382017 A, 2013.11.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107416856 A, 2017.12.01

申请公布号 CN 108622857 A

Scott R. Daly et al.. "Synthesis, Characterization, and Structures of Divalent Europium and Ytterbium N,N-Dimethylaminodiboranates". 《Inorganic Chemistry》. 2010, 第49卷 (第10期),

(43) 申请公布日 2018.10.09

Huizhen Li et al.. "Formation Mechanisms, Structure, Solution Behavior, and Reactivity of Aminodiborane". 《Journal of the America Chemistry Society》. 2015, 第137卷

(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

(72) 发明人 李慧珍 琚明月 陈学年 张凯旋

(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

王瑞瑞. "N-取代硼氮丁烷类似物的合成、结构和性质研究". 《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》. 2018, (第2期),

审查员 赵梦佳

(51) Int. Cl.

C01B 6/13 (2006.01)

C01B 35/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107660209 A, 2018.02.02

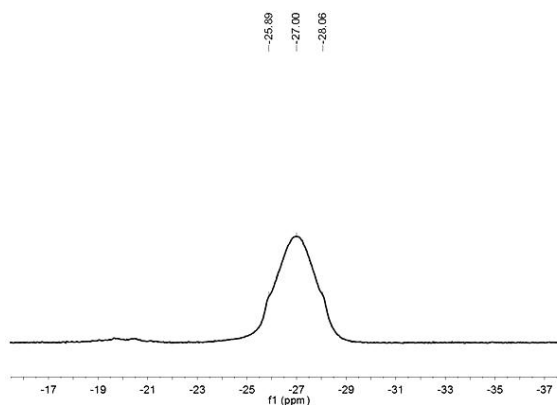
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法,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:环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法,具体过程为:在无水无氧的条件下,将金属硼氮化合物M(BH₃NH₂BH₃)和金属氯化物M'X₂在四氢呋喃溶液中于-30~50℃搅拌反应制得纯净的目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷NB₂H₇,其中M=碱金属,M'=过渡金属,X=Cl或Br。本发明比之前的方法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。



1. 环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法,其特征在于具体过程为:在无水无氧的条件下,将金属硼氮化合物 $M(BH_3NH_2BH_3)$ 和金属氯化物 $M'X_2$ 在四氢呋喃溶液中于 $-30\sim 50^\circ C$ 搅拌反应制得纯净的目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 ,其中 $M =$ 碱金属, $M' =$ 过渡金属, $X = Cl$ 或 Br ;具体步骤为:在氮气手套箱中,将 $Na(BH_3NH_2BH_3)$ 和 $FeCl_2$ 分别装入schlenk反应瓶中,用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱,然后分别加入摩尔浓度为 $0.5\sim 5\text{ mol/L}$ 的四氢呋喃溶液,将 $Na(BH_3NH_2BH_3)$ 的四氢呋喃溶液转移至 $FeCl_2$ 的四氢呋喃溶液中,其中 $Na(BH_3NH_2BH_3)$ 与 $FeCl_2$ 的投料摩尔比为 $100:1\sim 1:20$,于 $-30\sim 50^\circ C$ 搅拌反应直至 $Na(BH_3NH_2BH_3)$ 反应完全,过滤除去不溶物,将滤液分级蒸馏处理得到纯的目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 。

环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于硼氮氢化合物的合成技术领域,具体涉及一种环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法。

背景技术

[0002] 氨基乙硼烷(Aminodiborane, ADB, NB_2H_7)具有广泛的用途,是最早研究的硼氮氢化合物之一,氨基乙硼烷是用 NH_2 取代乙硼烷(B_2H_6)中的一个桥氢后形成的化合物,是目前最简单的四元环状硼烷衍生物的代表,分子中含有不稳定的四元环和带负电的端氢和桥氢,因此该化合物具有较强的反应活性。

[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,导致近年来对该化合物的研究较少,因此找到一种方便的制备方法就非常有必要。现在合成硼氮氢化合物 NB_2H_7 硼氮氢化合物的方法主要有:

[0004] 1、在低温条件下,用氨气与过量的乙硼烷反应制备氨基乙硼烷。该方法中用到了毒性很大且很不安全的乙硼烷,乙硼烷对空气极其敏感,易燃易爆,且具有剧毒,操作非常危险,且此反应需要利用一个非常复杂的装置,采用一种流动法来完成,操作非常复杂,产率较低。

[0005] 2、用氨硼烷和四氢呋喃硼烷做反应原料,在室温条件下搅拌合成氨基乙硼烷。该反应所需的原料均需要先合成,且四氢呋喃硼烷对空气比较敏感,原料成本相对较高,反应时间较长。

[0006] 鉴于以上合成硼氮氢化合物 NB_2H_7 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等毒性高的危险药品,并且操作简单、安全可靠的硼氮氢化合物 NB_2H_7 的合成方法。

发明内容

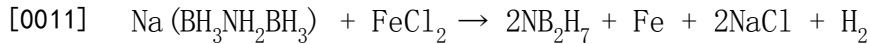
[0007] 本发明解决的技术问题是提供了一种成本低、操作简单、安全可靠且低毒无害的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法。

[0008] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法,其特征在于具体过程为:在无水无氧的条件下,将金属硼氮化合物 $\text{M}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 和金属氯化物 $\text{M}'\text{X}_2$ 在四氢呋喃溶液中于 $-30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应制得纯净的目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 ,其中 M = 碱金属, M' = 过渡金属, X = Cl或Br。

[0009] 进一步优选,所述的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷的制备方法,其特征在于具体步骤为:在氮气手套箱中,将 $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 和 FeCl_2 分别装入schlenk反应瓶中,用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱,然后分别加入摩尔浓度为 $0.5\sim 5\text{ mol/L}$ 的四氢呋喃溶液,将 $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 的四氢呋喃溶液转移至 FeCl_2 的四氢呋喃溶液中,其中 $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 与 FeCl_2 的投料摩尔比为 $100:1\sim 1:20$,于 $-30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应直至 $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 反应完全,过滤除去不溶物,将滤液分级蒸馏处理得到纯的目标产物环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷

NB_2H_7 。

[0010] 本发明所述的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 的合成方法的反应方程式为：



[0012] 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。

附图说明

[0013] 图1是实施例1制得的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 在四氢呋喃中的 ^{11}B 液体核磁图；

[0014] 图2是实施例1制得的环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 在四氢呋喃中的 $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ 液体核磁图。

具体实施方式

[0015] 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。

[0016] 实施例1

[0017] 所有操作均在氮气气氛下进行。在氮气手套箱中，分别向两个装有磁子的50 mL的schlenk反应瓶中加入1.005 g $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 和0.951 g FeCl_2 ，用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱，然后分别加入四氢呋喃溶液($\text{THF} \cdot \text{BH}_3$) 10 mL，将 $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 的四氢呋喃溶液转移至 FeCl_2 的四氢呋喃溶液中，在室温下搅拌反应2小时，过滤除去不溶物，收集滤液，即为环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 。所得到的 NB_2H_7 称重为0.050 g，计算产率为62%，核磁检测其纯度接近100%。

[0018] 实施例2

[0019] 所有操作均在氮气气氛下进行。在氮气手套箱中，分别向两个装有磁子的50 mL的schlenk反应瓶中加入0.670 g $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 和0.634 g FeCl_2 ，用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱，然后分别加入乙二醇二甲醚溶液8 mL，将 $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 的乙二醇二甲醚溶液转移至 FeCl_2 的乙二醇二甲醚溶液中，在室温下搅拌反应2小时，过滤除去不溶物，收集滤液，即为环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 。所得到的 NB_2H_7 称重为0.048 g，计算产率为60%，核磁检测其纯度接近100%。

[0020] 实施例3

[0021] 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50 mL的schlenk反应瓶中加入1.005 g $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ ，用塞子密封后将schlenk反应瓶移出手套箱，再向另一装有磁子的50 mL的schlenk反应瓶中加入0.9744 g CoCl_2 ，然后分别加入四氢呋喃溶液10 mL，将 $\text{Na}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_3)$ 的四氢呋喃溶液转移至 CoCl_2 的四氢呋喃溶液中，在室温下搅拌反应5小时，即为环状硼氮氢化合物氨基乙硼烷 NB_2H_7 。所得到的 NB_2H_7 称重为0.045 g，计算产率为58%，核磁检测其纯度接近100%。

[0022] 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。

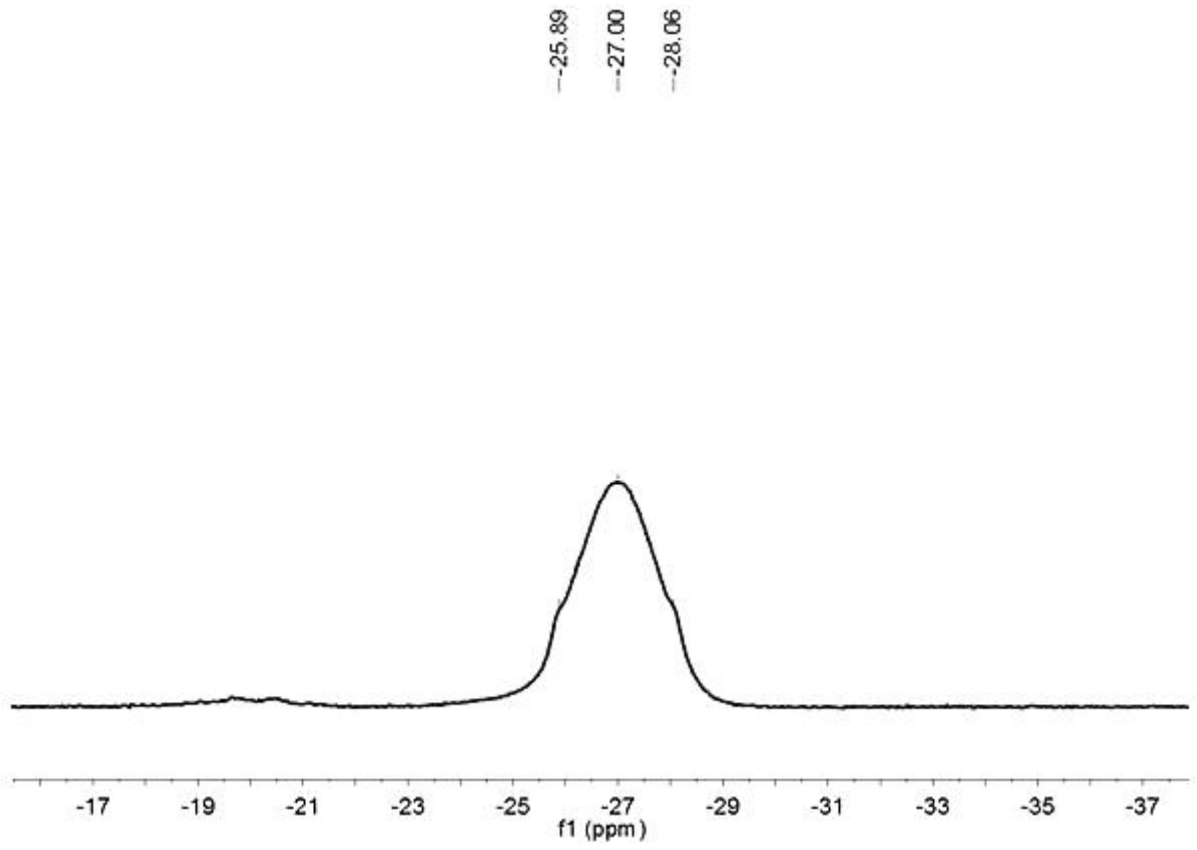


图1

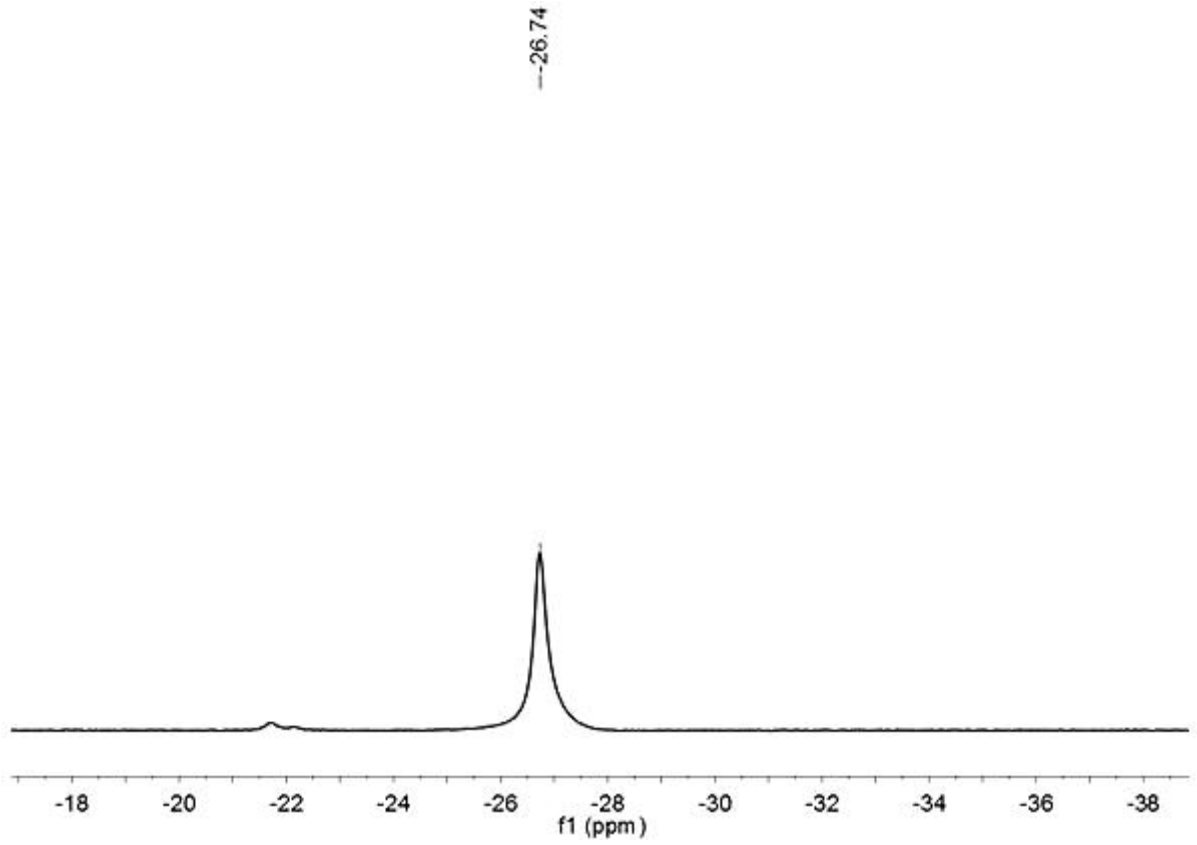


图2