



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108456220 A

(43)申请公布日 2018.08.28

(21)申请号 201810140507.5

(22)申请日 2018.02.11

(71)申请人 乐山师范学院

地址 614004 四川省乐山市市中区滨河路
778号

(72)发明人 聂万丽 曹家熙

鲍尔佐夫·马克西姆 田冲
郑建新 李洁

(74)专利代理机构 西安永生专利代理有限责任
公司 61201

代理人 高雪霞

(51)Int.Cl.

C07F 5/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种制备氯代二(五氟苯基)硼烷的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备氯代二(五氟苯基)硼烷的方法,该方法将二(五氟苯基)硼烷与氯化氢反应,可方便、高产率的制备氯代二(五氟苯基)硼烷,不需要有毒的含锡试剂及苛刻复杂的反应条件。所制得的氯代二(五氟苯基)硼烷是合成含硼化合物的非常重要的硼烷中间体,在受限路易斯酸碱对化学中具有重要的作用。

1. 一种制备氯代二(五氟苯基)硼烷的方法,其特征在于:在无水无氧条件下,将二(五氟苯基)硼烷溶于溶剂中,通入氯化氢气体,在密闭条件下搅拌并加热至溶剂常压下的沸点 $\pm 5^{\circ}\text{C}$,恒温反应12~24小时,抽干溶剂,得到氯代二(五氟苯基)硼烷。

2. 根据权利要求1所述的制备氯代二(五氟苯基)硼烷的方法,其特征在于:所述二(五氟苯基)硼烷与氯化氢的摩尔比为1:1.5~3。

3. 根据权利要求1所述的制备氯代二(五氟苯基)硼烷的方法,其特征在于:所述溶剂为二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、正己烷、正戊烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、乙基苯中任意一种。

一种制备氯代二(五氟苯基)硼烷的方法

技术领域:

[0001] 本发明属于催化化学技术领域,具体涉及一种二(五氟苯基)硼烷与氯化氢反应制备氯代硼烷中间体的方法。

背景技术

[0002] 目前已报道的可用于催化加氢的催化剂大部分为过渡金属催化剂,有些过渡金属元素较为昂贵,有些金属元素毒性较高。近年来受限路易斯酸碱对 (FLPs) 被作为一种新型的非金属有机催化剂,用于有机合成中的催化加氢反应。受限路易斯酸碱对的结构通常是由路易斯酸与路易斯碱组成的双组份体系,或是同时具有路易斯酸中心和路易斯碱中心的单分子结构化合物。而受限路易斯酸碱对中最常用的路易斯酸为取代的三苯基硼烷或三(五氟苯基)硼烷。而合成同时具有路易斯酸中心和路易斯碱中心的单分子结构特征的化合物通常需要制备硼烷中间体氯代二(五氟苯基)硼烷或二(五氟苯基)硼烷,利用这两种硼烷中间体上的活泼B-Cl键或B-H键与芳环进行取代或与不饱和键进行加成反应。

[0003] 目前文献中唯一报道的二(五氟苯基)硼烷的制备是以三(五氟苯基)硼烷为原料或以氯代二(五氟苯基)硼烷为原料。但是氯代二(五氟苯基)硼烷的制备必须以有机氯化锡为原料在-78℃下与五氟苯基锂反应,然后再在120℃下与三氯化硼反应72小时。该反应路线不仅操作复杂、反应时间长,而且试剂剧毒。目前三(五氟苯基)硼烷的制备已经可以实现工业化,原料易得,价格实惠;三(五氟苯基)硼与硅烷在温和条件下可转化成二(五氟苯基)硼烷。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于提供了一种不需要有毒锡试剂的,以二(五氟苯基)硼烷为原料的,在温和条件下制备氯代二(五氟苯基)硼烷的简便方法。

[0005] 解决上述技术问题所采用的技术方案是:在无水无氧条件下,将二(五氟苯基)硼烷溶于溶剂中,通入氯化氢气体,在密闭条件下搅拌并加热至溶剂常压下的沸点 $\pm 5^{\circ}\text{C}$,恒温反应12~24小时,抽干溶剂,得到氯代二(五氟苯基)硼烷。

[0006] 上述的二(五氟苯基)硼烷与氯化氢的摩尔比为1:1.5~3。

[0007] 上述的溶剂为二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、正己烷、正戊烷、二氯乙烷、苯、氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、乙基苯中任意一种。

[0008] 本发明将二(五氟苯基)硼烷与氯化氢反应,在温和条件下可高产率的制备氯代二(五氟苯基)硼烷,不需要有毒的含锡试剂,具有反应操作简单、试剂无毒等优点。所制得的氯代二(五氟苯基)硼烷是合成含硼化合物的非常重要的硼烷中间体,在受限路易斯酸碱对化学中具有重要的作用。

具体实施方式

[0009] 下面结合实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实

施例。

[0010] 下面实施例中所用的二(五氟苯基)硼烷根据下述方法制备得到:在手套箱中将三(五氟苯基)硼烷(2.0g,3.9mmol)、甲苯(30mL)和三乙基硅烷(510mg,4.29mmol)加入到100mL Schlenk瓶中,摇匀,反应液呈无色;用玻璃塞和硅脂密封,置于70℃油浴中反应72h。反应完成后冷至室温,在手套箱内用隔膜泵缓慢抽去甲苯,待甲苯剩余5~10mL时停止。将反应装置放在100℃油浴中将析出的固体再次溶解,完全溶解后将反应瓶放在手套箱内自然冷却;待晶体完全析出后,用注射器取出上清液,剩余物用正戊烷洗涤(3×4mL),抽干,得到白色固体二(五氟苯基)硼烷0.834g,产率62%。

[0011] 实施例1

[0012] 在手套箱中将二(五氟苯基)硼烷(0.62g,1.8mmol)、氯仿(15mL)加入到50mL Schlenk瓶中,摇匀,通入HCl气体(10mL,4.0mmol),用玻璃塞和硅脂密封,置于60℃油浴中反应12h,反应完成后冷至室温,在手套箱内用隔膜泵缓慢抽去氯仿。待固体完全析出后抽干,得到白色固体氯代二(五氟苯基)硼烷,产率70%。

[0013] 实施例2

[0014] 在手套箱中将二(五氟苯基)硼烷(0.62g,1.8mmol)、甲苯(15mL)加入到50mL Schlenk瓶中,摇匀,通入HCl气体(10mL,4.0mmol),用玻璃塞和硅脂密封,置于110℃油浴中反应12h,反应完成后冷至室温,在手套箱内用隔膜泵缓慢抽去氯仿。待固体完全析出后抽干,得到白色固体氯代二(五氟苯基)硼烷,产率52%。

[0015] 实施例3

[0016] 在手套箱中将二(五氟苯基)硼烷(0.62g,1.8mmol)、正己烷(30mL)加入到50mL Schlenk瓶中,摇匀,通入HCl气体(10mL,4.0mmol),用玻璃塞和硅脂密封,置于70℃油浴中反应24h,反应完成后冷至室温,在手套箱内用隔膜泵缓慢抽去氯仿。待固体完全析出后抽干,得到白色固体氯代二(五氟苯基)硼烷,产率60%。