



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101848855 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 200880114573.X

(72)发明人 K·S·库克 M·奥克斯福德

(22)申请日 2008.11.03

(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 101848855 A

代理人 程伟

(43)申请公布日 2010.09.29

(51)Int.Cl.  
C07F 5/02(2006.01)

(30)优先权数据  
61/001,633 2007.11.02 US

(56)对比文件  
CN 1894763 A, 2007.01.10,  
CN 1980940 A, 2007.06.13,  
张晓辉等. 硼烷及杂硼烷簇合物的结构规则.《大连大学学报》.1995,第5卷(第1期),第139-146页.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2010.05.04

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2008/012473 2008.11.03

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02009/058408 EN 2009.05.07

审查员 韩宇

(73)专利权人 塞门库普公司  
地址 美国马萨诸塞州

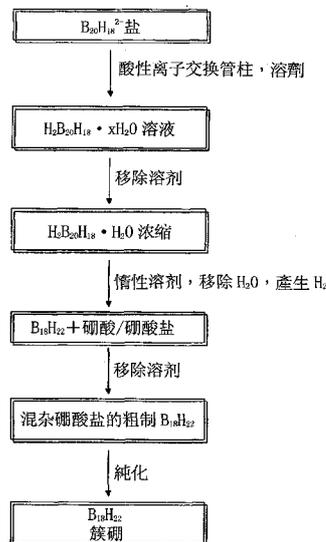
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

簇硼的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种合成簇硼(B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>)的新方法。本发明较佳方法包括形成B<sub>20</sub>H<sub>18</sub><sup>2-</sup>的共轭酸以及将该酸于水溶液中分解以产生高产量及高纯度的B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>。本发明更提供同位素浓缩硼烷,特别是同位素浓缩<sup>10</sup>B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>以及<sup>11</sup>B<sub>18</sub>H<sub>22</sub>。



1. 一种合成十八硼烷( $B_{18}H_{22}$ )的方法,该方法包括
  - (a)使乙腈:水的混合物中的硼烷阴离子 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 的盐与酸接触,从而产生 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 溶液;
  - (b)浓缩包含 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 的混合物;
  - (c)在甲苯的存在下,通过使用迪安-斯塔克装置将水由反应容器中移除;
  - (d)通过(i)过滤和/或(ii)浓缩所述甲苯,将 $B_{18}H_{22}$ 溶解于溶解溶剂中并过滤副产物,从而由反应混合物中分离不可溶副产物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括通过移除溶剂而分离 $B_{18}H_{22}$ 。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 盐为具有阳离子式为 $[NR^1R^2R^3R^4]^+$ 的烷基铵盐,其中 $R^1$ 、 $R^2$ 以及 $R^3$ 独立地选自氢、 $C_{1-20}$ 烷基、 $C_{6-10}$ 芳基、 $C_{7-10}$ 芳烷基,或者 $R^1$ 、 $R^2$ 或 $R^3$ 的任意两个结合形成杂环;且 $R^4$ 选自氢、 $C_{1-20}$ 烷基或 $C_{6-10}$ 芳基。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述酸为 $pK_a$ 小于2的有机酸。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述酸为 $pK_a$ 小于2的无机酸。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述酸为酸性离子交换树脂。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述酸性离子交换树脂为包含多个磺酸残余物的芳族或部分芳族聚合物。
8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述酸性离子交换树脂为交联磺化聚苯乙烯。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述乙腈:水的混合物包含1体积%至99体积%的乙腈。
10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述乙腈:水的混合物包含80体积%至95体积%的乙腈。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述乙腈:水的混合物包含1体积%至99体积%的水。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述乙腈:水的混合物为以体积计6:1的乙腈:水的混合物。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(c)中的反应温度为 $0^\circ C$ 至 $200^\circ C$ 。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(c)中的反应温度为 $50^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述溶解溶剂包含己烷。
16. 一种合成十八硼烷( $B_{18}H_{22}$ )的方法,该方法包括下列步骤:
  - (a)使乙腈:水的混合物中的硼烷阴离子 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 的盐与酸性离子交换树脂接触,从而产生 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 溶液;
  - (b)浓缩包含 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 的混合物;
  - (c)在甲苯的存在下,通过使用迪安-斯塔克装置将水由反应容器中移除;
  - (d)通过(i)过滤和/或(ii)浓缩所述甲苯,将 $B_{18}H_{22}$ 溶解于脂族溶剂中并过滤副产物,从而由反应混合物中分离不可溶副产物;
  - (e)通过移除所述脂族溶剂分离 $B_{18}H_{22}$ 。
17. 一种合成十八硼烷( $B_{18}H_{22}$ )的方法,该方法包括下列步骤:
  - (a)使在以体积计6:1的乙腈:水的溶剂混合物中的硼烷阴离子 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 与安百来酸性离子交换树脂接触,从而产生 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 溶液;

- (b) 浓缩包含 $\text{H}_2\text{B}_{20}\text{H}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的混合物；
  - (c) 在温度 $90^\circ\text{C}$ 至 $120^\circ\text{C}$ 的热甲苯的存在下,通过使用迪安-斯塔克脱水器将水由反应容器中移除；
  - (d) 通过过滤由反应混合物中分离不可溶副产物；
  - (e) 移除或浓缩甲苯,从而留下与硼酸和硼酸盐混杂的粗制 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ ；
  - (f) 将粗制的 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 溶解于己烷中并过滤不溶物；
  - (g) 移除己烷以分离 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 。
18. 根据权利要求1至17任一所述的方法,其中 $^{10}\text{B}$ 原子同位素浓度大于天然丰度。
19. 根据权利要求18所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少50%为 $^{10}\text{B}$ 。
20. 根据权利要求18所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少80%为 $^{10}\text{B}$ 。
21. 根据权利要求18所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少90%为 $^{10}\text{B}$ 。
22. 根据权利要求18所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少95%为 $^{10}\text{B}$ 。
23. 根据权利要求18所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少99%为 $^{10}\text{B}$ 。
24. 根据权利要求1至17任一所述的方法,其中 $^{11}\text{B}$ 原子同位素浓度大于天然丰度。
25. 根据权利要求24所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少90%为 $^{11}\text{B}$ 。
26. 根据权利要求24所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少95%为 $^{11}\text{B}$ 。
27. 根据权利要求24所述的方法,其中产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少99%为 $^{11}\text{B}$ 。

## 簇硼的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明是关于一种合成 $B_{18}H_{22}$ 成为顺式、反式异构物的混和物,通称为簇硼,藉由上述所提的方法形成同位素浓缩 $B_{18}H_{22}$ ,特别是有关于天然丰度(natural abundance)  $B_{18}H_{22}$ 、 $^{10}B$ 浓缩 $B_{18}H_{22}$ 以及 $^{11}B$ 浓缩 $B_{18}H_{22}$ 的制造方法。

### 背景技术

[0002] 在半导体生产上,大的硼氢化合物已经成为掺杂硼的P型杂质区的重要原料。特别是偏好以高分子量的硼氢化合物,例如是包含至少一个五硼原子簇的硼氢化合物,作为硼原子的植入。

[0003] 持续开发更小更快的元件是现代半导体技术的一个重要观点。这样的过程称为微缩(scaling)。微缩是由不断进步的蚀刻制程方法,使其能够在包含积体电路的半导体基板上定义更小更小的特征所驱动的。同时一般认可的微缩理论已经发展成为带领晶片在适当的重置大小(resize)制造,在所有半导体元件设计的观点,换句话说,在各种技术以及微缩节点。微缩对于离子植入技术最大的冲击为接面深度的微缩,当元件的维度(dimension)减少时需要增加浅接面(shallow junction)。在积体电路技术程度上增加浅接面这样的需求。现代需要极度浅接面,被称为的“超浅接面”或USJs的微元件上。

[0004] 以硼离子作为植入制程难以控制阻碍了制造硼掺杂的P型接面。单独的硼原子是很轻的(分子量=10.8),会穿入硅基板过深并且在回火(annealing)或其他升温制程会立即扩散至基板晶格。

[0005] 簇硼或是笼硼,例如是硼烷被研究作为传递硼分子种类至半导体基板的原料,以减少穿透。请参阅PCT/US03/20197。

[0006] 大的硼氢化合物是指具有介于约5至100个硼原子的硼化合物,偏好使用在分子的离子植入方法中传递硼原子到半导体基板中。典型地,可能会有硼氢化合物的异构物存在。意思是指硼氢化合物具有相同数量的硼原子和氢原子但具有不同的化学特性,例如结构异构物或是立体异构体。此外,两个或更多的结构相关的硼氢化合物具有相同数量的硼原子但不同数量的氢原子已经被分离成不同大小的簇硼。举例来说,五硼烷(9)和五硼烷(11)各别的分子式为 $B_5H_9$ 以及 $B_5H_{11}$ 。这样的化合物频繁地分类为闭合式(closo,  $B_nH_n$ )、巢式(nido,  $B_nH_{n+2}$ )、蛛网(arachno,  $B_nH_{n+4}$ )、敞网(hypho,  $B_nH_{n+6}$ )、联式(conjuncto,  $B_nH_{n+8}$ )以及类似物。因此,不同的硼烷种类包括异构物以及含有各种氢原子数量的化合物,经常被视为具有n个硼原子的硼烷。詹姆士(Jimmis)等人提供了各种稠合型硼烷(macropolyhedral boranes)和已知具有n个硼原子以及各种氢原子数量的化合物的总览1,2。

[0007] 异构物的混合物以及具有n个硼原子的硼烷之混合物适合使用在所讨论植入方法上。硼烷混合物藉由离子化制程所产生的分子离子具有一致且狭小的分子量分布。

[0008] 目前的合成技术使用在制备大的硼烷分子,例如像具有12个硼原子的硼烷分子,经常被复杂的合成制程所困,低的分离产量以及(或者)前后不一致的再现性。

[0009] 虽然在文献中提到许多合成的固定方式用于制备 $B_{18}H_{22}$ 作为异构物的混合物,但

方法非常冗长,并且经常造成明显地的低产量,所以这些合成方式是不可靠且具有安全疑虑的。

[0010] 因此,得到制备 $B_{18}H_{22}$ 的新方法是令人向往的。

### 发明内容

[0011] 现在我们发现了一个制备十八硼烷(octadecaborane,  $B_{18}H_{22}$ )的新方法。本发明特别适用于 $B_{18}H_{22}$ 的简易合成以及大量纯化。本发明也有关于同位素浓缩 $B_{18}H_{22}$ 。然而,从定义来看,浓缩的意思是改变了硼同位素的天然丰度。按照 $^{10}B$ 同位素的原料天然丰度范围从19.10%至20.31%以及 $^{11}B$ 同位素的原料天然丰度范围从80.90%至79.69%。

[0012] 典型的 $B_{18}H_{22}$ 分子离子束包含了大范围的离子质量是由于氢原子从分子离子遗失所引起的数量变动以及由两个天然发生的同位素所引起的质量变动所造成的。可通过在半导体制造所使用的植入装置进行质量分离,使用于同位素浓缩硼的 $B_{18}H_{22}$ 可以大幅地减少质量的分散,从而提供所想要的离子植入种类的增加束流。因此, $^{10}B$ 以及 $^{11}B$ 同位素浓缩 $B_{18}H_{22}$ 也有很大的兴趣。

[0013] 在某一方面,本发明提供一种合成制备十八硼烷( $B_{18}H_{22}$ )的新方法,该方法包括(a)使含有硼烷阴离子 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 的盐与酸接触,产生 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ ,然后较佳地(b)在 $B_{18}H_{22}$ 增溶溶剂存在下,将水由反应容器中移除, $B_{18}H_{22}$ 增溶溶剂维持系统中基本上化学惰性。

[0014] 在某些方面,本发明提供一种合成制备十八硼烷( $B_{18}H_{22}$ )的方法,该方法包括下列步骤:

[0015] (a)使在溶剂中硼烷阴离子 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 与酸性离子交换树脂接触,产生 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 溶液;

[0016] (b)浓缩包含 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 的混合物;

[0017] (c)在 $B_{18}H_{22}$ 增溶溶剂存在下,将水由反应容器中移除, $B_{18}H_{22}$ 增溶溶剂维持系统中基本上化学惰性;

[0018] (d)通过(1)过滤以及/或是(2)浓缩反应溶剂,将 $B_{18}H_{22}$ 溶解于脂肪族溶剂中并过滤副产物,而分离反应混合物中的不可溶副产物;

[0019] (e)移除溶剂以分离 $B_{18}H_{22}$ 。

[0020] 较佳的制程以流程图的方式表现于第2图中。本发明较佳的实施例适合用于制备同位素单一的 $B_{18}H_{22}$ 以及 $B_{18}H_{22}$ 结构异构物的混合物。亦即本发明的方法提供针对离子植入能够产生适当的分子离子束的 $B_{18}H_{22}$ 以及使用于其他应用上高纯度的 $B_{18}H_{22}$ 。

[0021] 在本发明的某些实施例中, $B_{20}H_{18}^{2-}$ 的溶液、 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 阴离子的盐和酸性离子交换树脂接触,所产生的 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 溶液,接着移除主要溶剂以浓缩。溶剂或溶剂混合物以 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 盐和 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 皆可溶但不会被破坏为佳。这类的溶剂或溶剂混合物包括水、醇类、腈类、酯类、环醚类、砜类(sulfones)以及类似物。

[0022] 在本发明的某些实施例中,任何能够以质子(protons)交换硼烷阴离子的酸性离子交换树脂皆适合使用于本发明所提供的合成 $B_{18}H_{22}$ 的方法。较佳的酸性离子交换树脂包括交联的(cross-linked)、溶剂可溶的(solvent-insoluble)树脂具有复数个酸性官能基能够以质子交换硼烷盐类的阴离子。某些较佳的酸性离子交换树脂包括具有复数个磺酸基的芳族或是部分芳族的聚合物,且更佳的包括例如具有交联的芳族或部分芳族的聚合物。

[0023] 藉由将浓缩物与化学惰性溶剂接触的同时将水从系统中移除产生 $B_{18}H_{22}$ 。虽然不期待能够完全符合理论,但情况由含水的水合氢离子盐, $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ ( $x$ 为正实数)中,移除结晶化的水或其他溶剂所引导,且适合引起部分的水合氢离子的分解。典型较佳的的分解(降解)条件包括使用迪安-斯塔克装置、除湿机、水分吸附剂(moisture scavengers)或是使含水的水合氢离子盐接触一个或多个的干燥剂。干燥剂可包括但不限于例如分子筛(molecular sieve)、五氧化二磷(phosphorus pentoxide)、矾土(alumina)、硅石(silica)、硅酸盐(silicate)以及类似物或是其组合。反应溶剂在反应过程中不能会引起 $B_{18}H_{22}$ 或任何起始原料或中间产物的分解,可包括但不限于,例如芳族及芳[族]烃的溶剂、烷属烃(alkanes)溶剂、乙醚、矾类(sulfones)、酯类或是其类似物。能够促使水从系统中移除的反应温度范围约介于 $0^{\circ}C$ 至 $250^{\circ}C$ 。

[0024] 在较佳的情况,本发明提供合成 $B_{18}H_{22}$ 的方法,包括下列步骤:

[0025] (a)使在乙腈:水的混合溶剂中的硼烷阴离子 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 与安百来(Amberlite)酸性离子交换树脂接触,产生 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 溶液;

[0026] (b)浓缩包含 $H_2B_{20}H_{18} \cdot xH_2O$ 的混合物;

[0027] (c)当热甲苯( $90^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ )存在时,以迪安-斯塔克装置(请参见图2)将水由反应容器中移除;

[0028] (d)以过滤方式分离反应混合物中的不可溶副产物;

[0029] (e)移除或浓缩甲苯,留下与硼酸以及硼酸盐混杂的粗制 $B_{18}H_{22}$ ;

[0030] (f)将粗制的 $B_{18}H_{22}$ 溶解于甲苯中并过滤不溶物;

[0031] (g)移除己烷以分离 $B_{18}H_{22}$ 。

[0032] 本发明的较佳方法适合提供针对离子植入能够产生适当的分子离子束的 $B_{18}H_{22}$ 以及使用于其他应用上高纯度的 $B_{18}H_{22}$ 。

[0033] 合成的方法以较少的合成步骤提供高分离产率( $>50\%$ )的 $B_{18}H_{22}$ ,适用于制备同位素浓缩 $B_{18}H_{22}$ ,例如 $^{10}B$ 及 $^{11}B$ 的同位素浓度大于天然丰度。制备同位素浓缩的 $^{10}B$ 及 $^{11}B$ ,本发明的合成方法实际使用 $B_{18}H_{22}$ 是由于较少的合成步骤,质量效率(mass efficiency)以及高的总合成产率( $>65\%$ 来自 $B_{20}H_{18}^{2-}$ )。

[0034] 关于本发明的其他实施方式揭露如下。

## 附图说明

[0035] 图1为本发明较佳实施步骤的流程图。

[0036] 图2为本发明较佳实施步骤所使用的反应装置。

## 具体实施方式

[0037] 图1为本发明较佳实施例的步骤。

[0038] 诚如上述所讨论的,在上述的方法中,可以藉由许多的方式将水从反应混合物中移除包括,例如通过使用除湿机、水分吸附剂或是更多的干燥剂例如分子筛、五氧化二磷、矾土、硅石、硅酸盐以及类似物或是其组合。

[0039] 图2所示的迪安-斯塔克装置则更佳。

[0040] 本发明的方法其中 $^{10}B$ 原子的同位素浓度以大于天然丰度为佳,例如在产物 $B_{18}H_{22}$

中存在的硼原子的至少约50%为 $^{10}\text{B}$ ,或在产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少约80%为 $^{10}\text{B}$ ,或在产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少约90%为 $^{10}\text{B}$ ,或在产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少约95%为 $^{10}\text{B}$ ,或在产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少约99%为 $^{10}\text{B}$ 。

[0041] 本发明的方法其中 $^{11}\text{B}$ 原子的同位素浓度以大于天然丰度为佳,例如在产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少约90%为 $^{11}\text{B}$ ,或在产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少约95%为 $^{11}\text{B}$ ,或在产物 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ 中存在的硼原子的至少约99%为 $^{11}\text{B}$ 。

[0042] 本发明到目前为止仅概略描述,为了能够更清楚了解本发明,举出以下的例子,包括以说明本发明为目的而举出的时施态样以及实施例,但并非用以限定本发明。

[0043] 实施例1

[0044] 将 $(\text{HNEt}_3)_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (333.0g, 1.03mol)溶于3L的乙腈以及500mL的水中,制备再结晶但未干燥的 $(\text{HNEt}_3)_2\text{B}_{20}\text{H}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。接着将溶液与10kg的安百来IR-120酸性离子交换树脂管柱接触。以另外3L的乙腈洗涤 $\text{H}_2\text{B}_{20}\text{H}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 接着展开并清洗结合物。浓缩混合物以形成黏稠状黄色的油并转移至如图3所示的烧瓶中。加入1.5L的甲苯使整个迪安-斯塔克装置充满额外的甲苯。以氩气驱气(purging)45分钟,以快速的搅动将溶液带至回流(reflux)。随着将水从反应中移除,氢气产生(hydrogen evolution)显著的增加且析出物逐渐形成。当氢气产生终止,反应冷却并将不溶物滤除。将甲苯溶液浓缩至干燥以4L的己烷萃取出淡黄色的粉末。将所有的不溶物以滤除。移除己烷溶液留下白色至灰白色的 $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ (77.4g, 69.1%)。

[0045] 实施例2

[0046] 将 $(\text{HNEt}_3)_2^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (5.00g, 15.4mmol)溶于200mL的乙腈以及25mL的水中,制备再结晶但未干燥的 $(\text{HNEt}_3)_2^{11}\text{B}_{20}\text{H}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。接着将溶液500g的安百来IR-120酸性离子交换树脂管柱接触。以另外300mL的乙腈洗涤 $\text{H}_2^{11}\text{B}_{20}\text{H}_{18} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 接着展开并清洗结合物。浓缩混合物以形成黏稠状黄色的油并转移至如图3所示的烧瓶中。加入150mL的甲苯使整个迪安-斯塔克装置充满额外的甲苯。以氩气驱气45分钟,以快速的搅动将溶液带至回流。随着将水从反应中移除,氢气产生显著的增加且析出物逐渐形成。当氢气产生终止,反应冷却并将不溶物滤除。将甲苯溶液浓缩至干燥以200mL的己烷萃取出淡黄色的粉末。将所有的不溶物滤除。移除己烷溶液留下白色至灰白色的 $^{11}\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ (1.17g, 69.0%)。 $^{11}\text{B}$ 浓缩物是根据起始原料所决定(>98.6% $^{11}\text{B}$ 同位素浓缩物)。

[0047] 本发明已藉由其较佳实施例详细说明。然而,熟悉本发明相关技艺者,可根据已揭露的部分,在本发明的精神以及领域中加以改良。

[0048] 参考文献:

[0049] 1. Jemmis, E. D.; Balakrishnarajan, M. M.; Pancharatna, P. D., Electronic Requirements for Macropolyhedral Boranes. Chem. Rev. 2002, 102, 93-144.

[0050] 2. Jemmis, E. D.; Balakrishnarajan, M. M.; Pancharatna, P. D., A unifying Electron-Counting Rule for Macropolyhedral Boranes, metallaboranes, and Metallocenes. J. Amer. Chem. Soc. 2001, 123, 4313-4323.

[0051] 3. Pitochelli, A. R.; Hawthorne, M. F., The Preparation of a New Boron Hydride  $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ . J. Amer. Chem. Soc. 1962, 84, 3218.

[0052] 4. Hawthorne, M. F.; Pilling, R. L.; Stokely, P. F., The preparation and

rearrangement of the three isomeric  $B_{20}H_{18}^{4-}$  ions. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1893-1899.

[0053] 5. Olsen, F. P.; Vasavada, R. C.; Hawthorne, M. F., The chemistry of n- $B_{18}H_{22}$  and i- $B_{18}H_{22}$ . J. Am. Chem. Soc. 1968, 90, (15), 3946-3951.

[0054] 6. Chamberland, E. L.; Muetterties, E. L., Chemistry of Boranes. XVIII. Oxidation of  $B_{10}H_{10}^{-2}$  and its derivatives. Inorg. Chem. 1964, 3, 1450-1456.

[0055] 在此所引用的所有专利以及出版物作为参考文献之用。

[0056] 本领域相关技艺者能够辨认或是只以一般的经验就能够了解, 在本发明的特定实施例中所述的均等物(equivalents)。这些均等物包含于下列的权利要求书中。

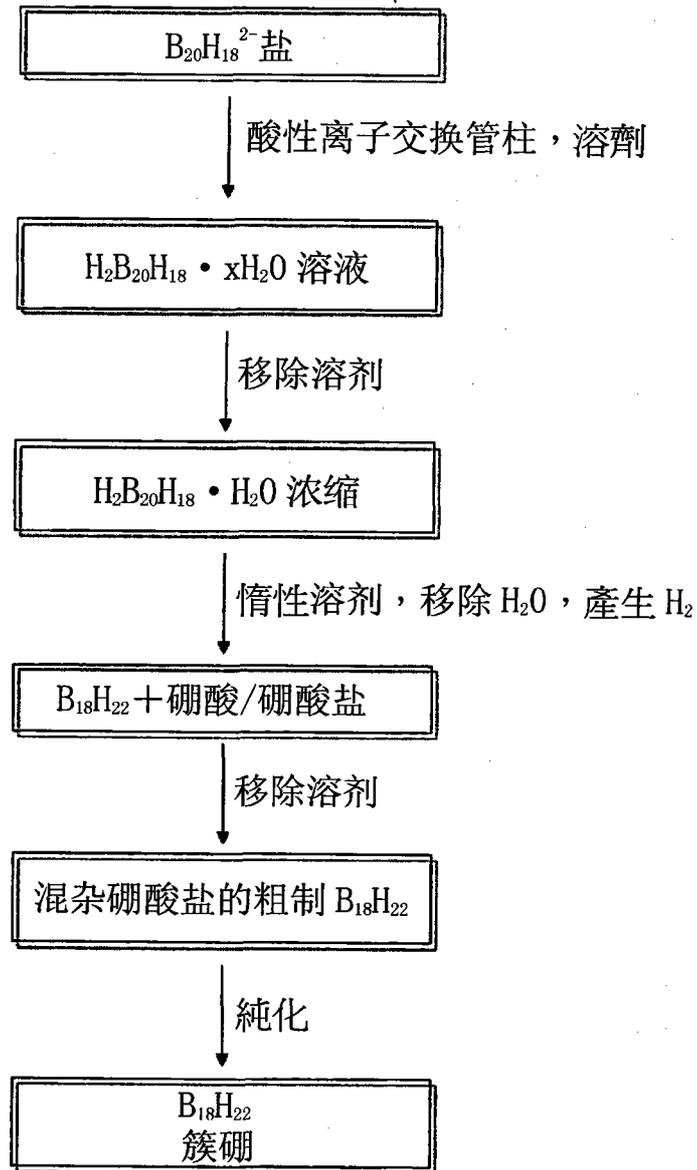


图1

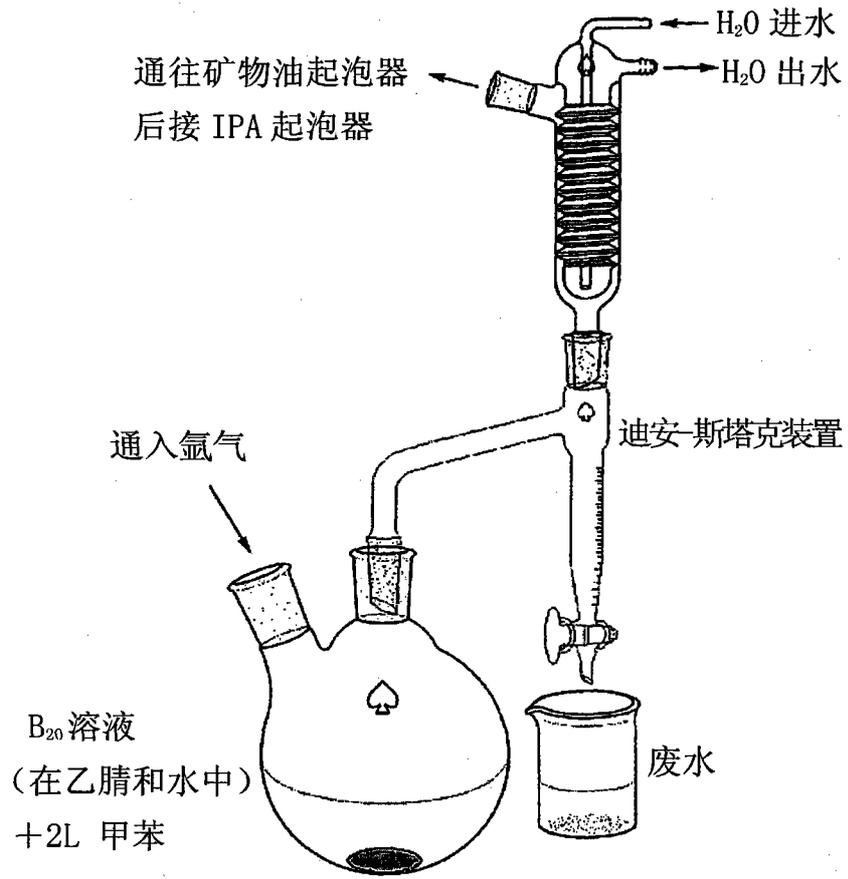


图2