

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4646860号
(P4646860)

(45) 発行日 平成23年3月9日 (2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日 (2010.12.17)

(51) Int. Cl.

C O 1 B 35/18 (2006.01)

F I

C O 1 B 35/18

請求項の数 17 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-167552 (P2006-167552)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成18年6月16日 (2006.6.16)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2006-347875 (P2006-347875A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成18年8月15日 (2006.8.15)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	60/691, 221	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成17年6月16日 (2005.6.16)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
(31) 優先権主張番号	11/448, 006		弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成18年6月7日 (2006.6.7)	(74) 代理人	100102990
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ドデカヒドロドデカボレート塩類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ドデカヒドロドデカボレート（－2）の塩を製造する方法であって、少なくとも1種のルイス塩基の存在下で少なくとも1種の金属水素化物を少なくとも1種のアルキルボレートと反応させてルイス塩基－ボラン錯体を生成させること、そして前記ルイス塩基－ボラン錯体を少なくとも1種の金属塩と反応させてドデカヒドロドデカボレート（－2）の塩を生成させること、及び反応副生物からアルキルボレートを再循環させることを含む、ドデカヒドロドデカボレート（－2）塩の製造方法。

【請求項 2】

金属水素化物を、アルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属水素化物、水素化アルミニウム及びこれらの組み合わせからなる群から選択する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記ルイス塩基がアミンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ルイス塩基がトリエチルアミンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

水素化ナトリウム及びトリメチルボレートを、少なくとも1種の不活性液体分散剤の存在下で反応させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記不活性液体分散剤が、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 2－ジメトキ

20

シエタン及びジグリムからなる群から選択される少なくとも１種を含む、請求項５に記載の方法。

【請求項７】

ルイス塩基－ボラン錯体を蒸留によりナトリウムテトラメトキシボレートから分離する、請求項１に記載の方法。

【請求項８】

前記反応副生物がナトリウムテトラメトキシボレートを含み、ろ過により分離される、請求項１に記載の方法。

【請求項９】

ナトリウムテトラメトキシボレート及びルイス塩基－ボラン錯体の少なくとも一方を含む反応生成物の混合物を二酸化炭素により処理して、トリメチルボレートを再循環させる、請求項６に記載の方法。

10

【請求項１０】

ナトリウムテトラメトキシボレートを少なくとも１種の不活性液体分散剤と混合し、少なくとも１種の酸で処理してトリメチルボレートを生じさせ、それを前記酸のナトリウム塩から分離して再循環させる、請求項１に記載の方法。

【請求項１１】

液体分散剤がトリメチルボレート $B(OMe)_3$ を含む、請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

液体分散剤がメタノールとトリメチルボレート $B(OMe)_3$ の組み合わせを含む、請求項１０に記載の方法。

20

【請求項１３】

酸が濃硫酸を含む、請求項１０に記載の方法。

【請求項１４】

ナトリウムテトラメトキシボレートを $150 \sim 300^\circ C$ に加熱してナトリウムメトキシド及びトリメチルボレートを生じさせ、それを再循環させる、請求項１に記載の方法。

【請求項１５】

ナトリウムテトラメトキシボレートを少なくとも１種の不活性分散剤の存在下で加熱する、請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

30

不活性分散剤が少なくとも１種の脂肪族炭化水素を含む、請求項１５に記載の方法。

【請求項１７】

ナトリウムテトラメトキシボレートを不活性分散剤中で NaH により $100 \sim 300^\circ C$ で処理してナトリウムテトラヒドロボレート $NaBH_4$ を生成させる、請求項１に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ボラン組成物、ボラン類製造方法、及び $Li_2B_{12}F_{12}$ （及び関連化合物）製造のためにボラン類を利用する方法に関する。

40

【背景技術】

【０００２】

特定のボラン化合物を製造する方法は当業界に公知である。ドデカヒドロドデカボレートを合成する以前の方法は、ジボランと金属テトラヒドロボレートとの反応を必要とし、又はボラン錯体の熱分解を必要とする。

【０００３】

米国特許第 3 2 6 5 7 3 7 号、第 3 1 6 9 0 4 5 号及び第 3 3 2 8 1 3 4 号各明細書には、圧力容器内でジボランをテトラヒドロボレートと縮合させることによる $B_{12}H_{12}^{2-}$ の調製が開示されており、すなわち、「アルカリ金属及びアルカリ土類金属ドデカヒドロドデカボレートを調製する方法であって、

50

a) ジボラン、
 b) アルカリ金属テトラヒドロボレート及びアルカリ土類テトラヒドロボレートからなるクラスから選択されるテトラヒドロボレート、及び
 c) $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{R}'$ 、 $\text{R}'\text{SR}'$ 、 $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ 及び $\text{RR}'\text{R}''\text{P}$ からなる式のものから選択される化合物を、
 ……実質的に酸素と水の不存在下及び約1気圧の圧力で少なくとも120℃の温度で反応させることを含む方法」が開示されている。

【0004】

他の群の方法は、種々のボランと $\text{L} \cdot \text{BH}_3$ 錯体との反応を含む。例えば、米国特許第3961017号明細書には、ジボラン付加物、ジメチルスルフィドボランを利用した $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の合成方法、すなわち、「……アルカリ金属水素化物とジメチルスルフィドボランとの反応を含むアルカリ金属ドデカヒドロドデカボレートの調製方法」が記載されている。チェコスロバキア国特許第238254号明細書には、金属テトラヒドロボレートの存在下でのボラントリエチルアミン錯体の熱分解に基づく方法、すなわち、「……220～250℃でのアルカリ金属水素化物とトリエチルアミンボランとの反応を含むアルカリ金属ドデカヒドロドデカボレートの調製方法」が提示されている。

【0005】

他の方法が、Miller, H. C.; Muetterties, E. L. の米国特許第3555261号明細書、Ashby, E. C. の米国特許第3257455号明細書、Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Sjoberg, S., Collect. Czech. Chem. Commun., 2002, 679、Miller, H. C.; Miller, N. E.; Muetterties, E. L., Inorganic Chemistry, 1964, 1456、Kyllonen, D. M. の米国特許第2969274号明細書(1961)に開示されている。

【0006】

上に挙げた参照文献全ての開示は参照によりここに組み入れられる。そのように組み入れることは、これらの参照文献が特許請求の範囲の請求項に対する従来技術であるということを確認するものではない。

【0007】

【特許文献1】米国特許第3265737号明細書

【特許文献2】米国特許第3169045号明細書

【特許文献3】米国特許第3328134号明細書

【特許文献4】米国特許第3961017号明細書

【特許文献5】チェコスロバキア国特許第238254号明細書

【特許文献6】米国特許第3555261号明細書

【特許文献7】米国特許第3257455号明細書

【特許文献8】米国特許第2969274号明細書

【非特許文献1】Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Sjoberg, S., Collect. Czech. Chem. Commun., 2002, 679

【非特許文献2】Miller, H. C.; Miller, N. E.; Muetterties, E. L., Inorganic Chemistry, 1964, 1456

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (2-) の塩を製造する費用効果の高い方法を提供することにより、従来法に関連する問題を解決する。本発明はまた、実質的にジボランのない方法を利用することにより、従来法に関連する問題を解決する。ジボランが「実質的にない」とは、

10

20

30

40

50

反応物、単離された中間体及び生成物が、約5モル%未満のジボラン（気相中で測定した場合）を、通常は約1モル%未満のジボランを含むことを意味する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、金属水素化物（例えば、水素化ナトリウム）及びアルキルボレート（例えばトリメチルボレート）などの市販の物質からドデカヒドロドデカボレート塩類を製造する方法を提供する。

【0010】

本発明の方法は、限定なしに $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Y}_{12-x}$ を含めて、 $(\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Y}_{12-x})^{-2}$ （式中のYは、水素、塩素、他のハロゲン、及びOR基を含むがこれらに限定されない原子又は官能基の任意の組み合わせであることができる）、その任意の塩又は前駆体、及びLBFF含有組成物を含む組み合わせ（まとめて「LBFF」と呼ばれる）を製造するのに使用できるボラン含有組成物を製造することができる。例えば、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 塩は、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12-x}\text{H}_x$ を製造するのに使用できる。LBFFはリチウム電池のリチウム源として利用できる。本発明のボラン組成物を利用してLBFFを製造する方法の例は、米国特許出願公開第20050053841号明細書及び米国特許出願公開第20050064288号明細書に開示されており、参照によりここに組み入れられる。

【0011】

本発明は、ドデカヒドロドデカボレート $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ の塩を製造する方法に関する。本発明は、金属水素化物（例えば水素化ナトリウム）及びアルキルボレート（例えばトリメチルボレート）などの市販の物質からドデカヒドロドデカボレート塩（ $^{2-}$ ）を製造する方法を提供する。

【0012】

本発明の一つの態様では、少なくとも1種の金属水素化物を、少なくとも1種のルイス塩基の存在下で少なくとも1種のアルキルボレート $\text{B}(\text{OR})_3$ と反応させて、ルイス塩基-ボラン錯体 $\text{L} \cdot \text{BH}_3$ 及び反応副生物、すなわち少なくとも1種のアルキルボレートを含む金属塩、を生成する。ルイス塩基-ボラン錯体を反応副生物から分離し、金属塩MXとともに加熱（例えば、約120～約250℃の温度で）して、ドデカヒドロドデカボレートを生成させる。通常、アルキルボレートは副生物から回収され、再利用される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明は、少なくとも1種の金属水素化物を、少なくとも1種のルイス塩基の存在下で少なくとも1種のアルキルボレート $\text{B}(\text{OR})_3$ と反応させて少なくとも1種のルイス塩基-ボラン錯体 $\text{L} \cdot \text{BH}_3$ を生成する、ドデカヒドロドデカボレートを製造する方法に関する。テトラアルキルボレートの金属塩 $\text{M}^+\text{B}(\text{OR})_4^-$ 又はそれと金属アルコキシド $\text{M}(\text{OR})_x$ （xは1、2、3）との混合物を含む反応副生物も生成されることがある。ルイス塩基-ボラン錯体は、ろ過、蒸留、デカンテーション、遠心分離、又は液体と固体の分離のため当該技術分野で公知の他のいずれかの方法により、反応副生物から分離でき、そして約120～約250℃の温度で、そのままあるいは炭化水素溶媒又はエーテルタイプの溶媒などの不活性溶媒中で、少なくとも1種の金属塩MX（この式のMは金属カチオンであり、Xはアニオンである）とともに加熱されて、金属ドデカヒドロドデカボレート塩を生成する。アルキルボレートは副生物から回収して再利用できる。

【0014】

金属水素化物がアルカリ金属水素化物MHを含む場合、1.33当量のアルキルボレートが1当量の金属水素化物と反応する。しかし、反応収率を上げるために、他のプロセスパラメータの中でも温度、溶媒、攪拌などの反応条件に応じて、アルキルボレート対金属水素化物の比を1から100まで変えてもよい。金属水素化物とルイス塩基の比は0.1と3の間であり、通常は1と3の間である。金属水素化物がアルカリ金属水素化物MHを含む場合、加えた金属水素化物の1当量当たり1当量の反応副生物 $\text{MB}(\text{OR})_4$ が生成される。金属水素化物が、例えば水素化アルミニウムナトリウムなどの混合金属水素化物

10

20

30

40

50

を含む場合、およそ1当量のトリアルコキシアルミナート $Al(OR)_3$ 及び1当量の $NaB(OMe)_4$ が生成される。 $L \cdot BH_3$ と塩 MX との比は、出発混合物における及び所望の生成物であるドデカヒドロボレーの金属塩 $M^+(B_{12}H_{12})^-_n$ (この式の n は金属原子価であって、 n は1、2、3である) における金属とホウ素の比に相当するように維持される。

【0015】

本発明で説明される方法により製造されるアミン-ボランは、ドデカヒドロドデカボレーの塩の合成に利用でき、あるいは還元性アミノ化反応、アルケン及びアルキンのヒドロホウ素化、金属の無電解メッキ及び他の用途などのような、他の用途向けに利用できる。ドデカヒドロドデカボレーの塩は、先に参照により組み入れた米国特許出願公開第20050053841号及び米国特許出願公開第20050064288号各明細書に記載されたような LBf の製造に利用できる。

10

【0016】

どのような好適なアルキルボレーも回収できるとは言え、アルキルボレー $B(OR)_3$ の典型例は、トリメチルボレー、トリエチルボレー、トリイソプロピルボレー、トリフェニルボレー及びこれらの組み合わせからなる群からの少なくとも一つを含む。望ましいアルキルボレーは、トリメチルボレー $B(OMe)_3$ (この式の Me はメチル CH_3 である) を含む。

【0017】

どのような好適な金属水素化物も本発明の方法に使用できるが、本発明に使用される金属水素化物の典型例は、水素化ナトリウム NaH 、水素化カリウム KH 、水素化マグネシウム MgH_2 、水素化カルシウム CaH_2 、水素化アルミニウムナトリウム $NaAlH_4$ 及び水素化アルミニウムリチウム $LiAlH_4$ 、並びにこれらの混合物からなる群からの少なくとも1種を含む。水素化ナトリウムが、低価格であり商業的に入手可能であるため、本発明に使用するのに望ましい金属水素化物である。

20

【0018】

本発明に使用されるルイス塩基の典型例は、一般式 $R'R''R'''N$ を有するアミン、一般式 $R'SR''$ のアルキルスルフィド、及び一般式 $RR'R''P$ のホスフィンを含む。ルイス塩基は、ボランと比較的安定な錯体を形成し、反応条件下で反応副生物と有意に反応せず、反応副生物から分離でき、且つ熱処理を受けてドデカヒドロドデカボレーの塩に変えることができるものから選択される。好適なルイス塩基はどのようなものでも使用できるが、そのような塩基は脂肪族アミン及び芳香族アミンなどのアミンを含む。

30

【0019】

どのような好適な金属塩も使用できるが、ルイス塩基-ボラン錯体の熱縮合に使用される金属塩 MX の典型例は、 X が水素 H^- を含む金属水素化物、 X がテトラヒドロボレーアニオン BH_4^- を含む金属テトラヒドロボレー、 X がアルコキシド OR^- を含む金属アルコキシド、及び X がテトラアルキルボレーアニオン $B(OR)_4^-$ を含む金属テトラアルキルボレーを含み、あるいはこれらのテトラヒドロボレーとテトラアルキルボレーの混合物が望ましい MX 組成物である。記載された組成物で使用する金属カチオン M の典型例は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムを含む。アルカリ金属が望ましく、ナトリウムカチオンが有用である。

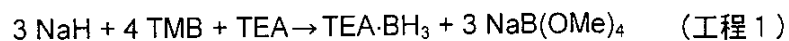
40

【0020】

本発明の特定の態様を、水素化ナトリウム NaH 、トリメチルボレー $B(OMe)_3$ (TMB) 及びトリエチルアミン $N(C_2H_5)_3$ (TEA) の反応によりドデカヒドロボレーアニオンの塩を製造する方法のブロックダイアグラムである図1により説明する。図1を参照すると、以下の反応を利用する方法が示される。

【0021】

【化 1】



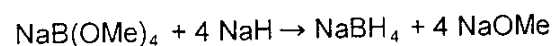
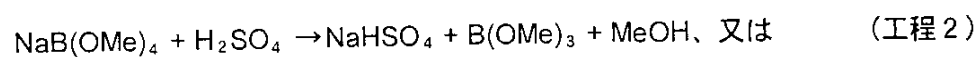
【0 0 2 2】

工程 1 の反応副生物は、以下のプロセスの 1 つにより再循環される。

【0 0 2 3】

10

【化 2】



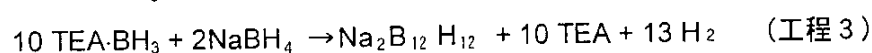
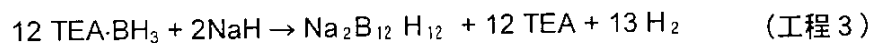
20

【0 0 2 4】

ボラントリエチルアミンボランは、以下の反応の 1 つにより $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ に変えることができる。

【0 0 2 5】

【化 3】



30

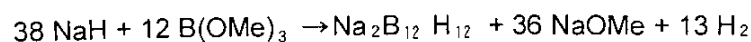
【0 0 2 6】

説明した方法の全体的な反応は以下のとおりであり、

【0 0 2 7】

【化 4】

40

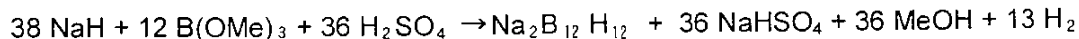


【0 0 2 8】

あるいは硫酸を利用してトリメチルボレートを再循環する場合は、次のとおりである。

【0 0 2 9】

【化 5】



【0030】

図1に示す方法の第1工程は、水素化ナトリウムとトリメチルボレートからボラン-アミン錯体を生じさせることを含む。トリメチルボレートと金属水素化物の比は、1と10の間、通常は1と10の間、標準的には1と5の間である。反応混合物中の水素化ナトリウムの濃度は、0.1と10wt%の間、通常は1と5wt%の間である。水素化ナトリウムは、商業的に入手できる油中60wt%分散液として使用し、あるいはそれは上記の溶媒の1つに分散した1～60%分散液として使用できる。この反応の温度範囲は約-20～約100℃である。反応は、TEA又はTMBなどの液体化学物質の1つを過剰にして、又は炭化水素溶媒などの少なくとも1種の不活性溶媒中で、又はエーテルタイプの溶媒中で、実施することができる。炭化水素溶媒中あるいは過剰なTEA又はTMB中で反応を実施する場合、 NaBH(OMe)_3 などの反応中間体の一部と、反応副生物 NaB(OMe)_4 は不溶性であり、水素化ナトリウムの表面に析出することがある。ジエチルエーテル、グリム及びテトラヒドロフランなどのエーテル溶媒を使用する場合、反応副生物及び/又は反応中間体は可溶性であり、反応は比較的速く進行し、約25℃で有効な収率が得られる。一般的には、この反応の温度範囲は約-20～約50℃である。テトラヒドロフランが有用な溶媒であり、と言うのは全ての反応生成物がこの溶媒に少なくとも部分的に可溶性であるからである。

【0031】

NaH 、TMB及びTEA間の反応を炭化水素溶媒中で実施する場合、 NaH の濃度は0.1と10wt%の間でよく、TMBの濃度は1と90wt%の間であり、TEAの濃度は1と90wt%の間である。この場合、反応副生物は一般に不溶性であり、ろ過、遠心分離又はデカンテーションにより分離される。TEA、TMB及びアミン-ボランは蒸留により分離される。一般的には、TEA及びTMBは100℃未満で蒸留される（TEAの沸点は88.8℃であり、TMBの沸点は68℃である）。アミン-ボランは、反応副生物 NaB(OMe)_4 との反応を防ぐため100℃未満で0.01～500torrの減圧下で蒸留して除くことができる。TEAとTMBは再循環され、その一方アミン-ボランはドデカヒドロドデカボレートの製造に利用できる。

【0032】

NaH 、TMB及びTEA間の反応をテトラヒドロフラン中で実施する場合、均一な溶液が形成される。この反応溶液中の反応副生物 NaB(OMe)_4 の濃度は、通常50wt%未満に維持する。一般的には、 NaH とTMBのモル比は1と5の間であり、水素化ナトリウムとトリエチルアミンのモル比は0.3と2の間である。テトラヒドロフラン、TMB、TEA及びアミン-ボランは、アミン-ボランと反応副生物 NaB(OMe)_4 との反応を防ぐため、約100℃未満で減圧下で蒸留される。固体の副生物は乾燥し、溶媒で洗浄し、そしてTMBを以下に記載する手順により回収する。

【0033】

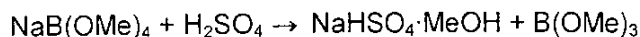
図1に示す方法の第2工程において、TMBを反応副生物 NaB(OMe)_4 から再生利用する。複合水素化物を使用してルイス塩基ボラン錯体を生成させる場合、副生物は金属アルコキシドの混合物を含むこともある。例えば、金属水素化物が水素化アルミニウムナトリウムを含む場合、反応の副生物は、ナトリウムテトラアルキルボレート NaB(OR)_4 、アルミニウムアルコキシド Al(OR)_3 及びナトリウムアルミニウムアルコキシド NaAl(OR)_4 の混合物を含むことがある。

【0034】

第2工程の1つの態様では、以下の反応により濃硫酸で処理することによりNaB(OMe)₄からTMBを回収する。

【0035】

【化6】



10

【0036】

この態様では、固体のNaB(OMe)₄を不活性分散剤と混合し又は溶媒に溶解し、混合物を約-20～約80℃の範囲の温度で濃硫酸で処理する。この場合、硫酸水素ナトリウムを含む固体生成物が形成されることがあり、その一方で生じたTMBは液体画分中にとどまり、硫酸水素ナトリウムから蒸留又はデカンテーションで除かれる。炭化水素溶媒、TMB又はTMB／メタノール混合物も、NaB(OMe)₄の分散に使用できる。溶媒中のNaB(OMe)₄の濃度は、一般に5と50wt%の間である。TMB又はTMB／メタノール混合物は溶媒として有用である。

【0037】

第2工程のもう一つの態様においては、以下の反応により、約150～約350℃の温度でNaB(OMe)₄を熱処理してTMBをNaB(OMe)₄から回収する。

20

【0038】

【化7】



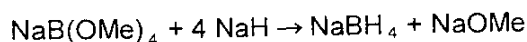
【0039】

第2工程の更なる態様においては、TMBを使用して以下の反応によりNaB(OMe)₄をNaBH₄に転化する。

30

【0040】

【化8】



40

【0041】

この方法により製造されるホウ水素化ナトリウムは、ドデカヒドロボレーの塩（及び所望の場合LBF）の合成のために、又は他の用途のために使用できる。

【0042】

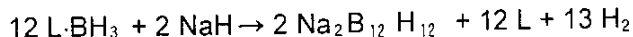
図1に示す第3工程では、ドデカヒドロボレーの塩を、ルイス塩基ボラン錯体の熱縮合により製造する。第3工程の1つの態様においては、ルイス塩基ボラン錯体を、金属水素化物、金属アルコキシド、金属テトラヒドロボレート及び金属テトラアルキルボレートなどの、少なくとも1種の金属塩の存在下で加熱する。ルイス塩基ボラン錯体と金属塩との比は、所望されるドデカヒドロドデカボレートアニオンの量に応じて様々であることができる。収率を高めるためには、L・BH₃と塩との比を、出発混合物における及び所望

50

される生成物のドデカヒドロボレートの金属塩 $M^+_n (B_{12}H_{12}^-)$ (この式において n は 2 / 金属の原子価である) における金属とホウ素との比に対応するように維持する。例えば、金属塩が水素化ナトリウムを含む場合、ルイス塩基ボラン錯体と水素化ナトリウムとの有効な比は、以下の反応に照らして 1 2 対 2 である。

【0043】

【化9】



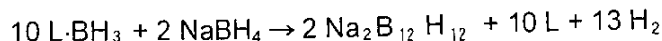
10

【0044】

もう一つの例において、金属塩がナトリウムテトラヒドロボレートを含む場合、ルイス塩基とナトリウムテトラヒドロボレートの望ましい比は、以下の反応に照らして 1 0 対 2 である。

【0045】

【化10】



20

【0046】

アミンは、本発明におけるルイス塩基として有用である。好適なアミンはどのようなものでも使用できるが、そのようなアミンの例は、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N-エチルモルホリン、ジエチルアニリン及びこれらの組み合わせのうちの少なくとも 1 つを含む。ルイス塩基ボラン錯体と金属塩との縮合反応は、炭化水素溶媒又はグリムなどの不活性溶媒中で実施することができ、あるいは希釈していないルイス塩基ボラン錯体中で実施することができる。希釈していない液体のルイス塩基ボラン錯体を使用する場合、希釈していないルイス塩基ボラン錯体中の金属塩の初期濃度は、一般的に 1 wt % と 2 5 wt % の間である。不活性溶媒を使用する場合、溶媒中のルイス塩基ボランの濃度は、通常 1 wt % と 9 9 wt % の間である。反応は、標準的には、1 気圧以上の圧力下において、約 1 5 0 ~ 約 2 5 0 °C の温度範囲 (例えば約 1 8 0 ~ 約 2 2 0 °C) で実施する。

30

【0047】

所望される場合、ルイス塩基ボラン錯体を熱縮合してドデカヒドロボレートアニオンの塩を形成する間に発生する少なくとも 1 種のルイス塩基を、ルイス塩基ボラン錯体を生じさせるプロセスに再循環させることができる。

【実施例】

40

【0048】

以下の例は本発明の特定の態様を説明するために提示するものであり、いずれの請求項の範囲も限定するものではない。

【0049】

〔例1〕

この例は、ヘキサドデカン中での水素化ナトリウム、トリメチルボレート及びトリエチルアミンからのアミンボラン錯体の合成と、反応副生物のナトリウムテトラメトキシボレートのろ過による分離の方法を説明する。

【0050】

トリエチルアミン (4. 5 m l) 及びトリメチルボレート (7. 5 m l) のヘキサドデ

50

カン (8 ml) 溶液を、50 ml フラスコ中の窒素雰囲気下で、1.05 g の水素化ナトリウム (鉱油中の60%分散液) により65℃で2時間処理した。生じた固形物を、フリットディスク分液ロートでのろ過により液体から分離した。液体画分の ^{11}B NMRで-12.5 ppmに新たな四重線が示され、これは ^1H デカップリングにより一重線に変えられて、ボラントリエチルアミン Et_3NBH_3 であると同定された。液体画分を50 ml フラスコ中で100℃に加熱し、過剰のトリエチルアミンとトリメチルボレートを蒸留して除いた。ボラントリエチルアミンを70℃で0.01 torr 真空下において蒸留し、IR分光法により同じく同定した ($\nu(\text{B}-\text{H})$ は2279、2327及び2383 cm^{-1} である)。

【0051】

10

〔例2〕

この例は、トリグリム中での水素化ナトリウム、トリメチルボレート及びトリエチルアミンからのアミンボラン錯体の合成と、反応副生物のナトリウムテトラメトキシボレートの遠心分離による分離の方法を説明する。

【0052】

固形物添加ロートを利用して、窒素雰囲気下25℃の50 ml フラスコ中のトリエチルアミン (5.0 ml) 及びトリメチルボレート (7.5 ml) のトリグリム (7.5 ml) 溶液に、水素化ナトリウム (60 wt % 油中懸濁液 0.77 g) を加えた。添加の間に、発熱反応を示す反応温度の上昇を観察し、多量の固形物が生成された。混合物を20 ml のトルエンで希釈し、遠心分離により除いた。液体部分をデカンテーションし、 ^{11}B 及び ^1H NMRにより分析した。分析により、未反応のトリメチルボレート (^{11}B NMR、18.77 ppm、Int. = 1) 及び反応生成物のボラン-トリエチルアミン (^{11}B NMR、-12.5 ppm、Int. = 0.32、NaH基準で転化率64%) 及びナトリウムテトラメトキシボレート $\text{NaB}(\text{OMe})_4$ を含む混合物を検出した。固形物を0.01 torr の真空下で乾燥し、4.3 g の固体 $\text{NaB}(\text{OMe})_4$ を集めた (NaHを基準として収率86%)。

20

【0053】

〔例3〕

この例は、トリエチルアミン中で水素化ナトリウム、トリメチルボレート及びトリエチルアミンからアミンボラン錯体を生成させる方法を説明する。

30

【0054】

固形物添加ロートにより、窒素雰囲気下25℃の50 ml 三口フラスコ中のトリエチルアミン (15.0 ml) とトリメチルボレート (7.5 ml) の溶液に、水素化ナトリウム (60 wt % 鉱油中分散液 1.4 g) を加えた。反応混合物を25℃で24時間攪拌した。反応の間に、比較的多量の固形物が生成された。混合物の試料をトリエチルアミンで希釈し、 ^{11}B NMRで分析した。未反応トリメチルボレート (^{11}B NMR、18.77 ppm、Int. = 1) と反応生成物のボラン-トリエチルアミン (^{11}B NMR、-12.5 ppm、Int. = 0.1) の ^{11}B NMRシグナルの積分を基にして、トリメチルボレートのボラン-トリエチルアミンへの転化率はおよそ30モル%であった。ボラン-トリエチルアミン、トリメチルボレート及びトリエチルアミンは蒸留により分離した。

40

【0055】

〔例4〕

この例は、テトラヒドロフラン中で水素化ナトリウム、トリメチルボレート及びトリエチルアミンからアミンボラン錯体を生成させる方法を説明する。この方法は、全ての反応生成物が可溶であり反応が約25℃で効果的であるという利点を提供する。

【0056】

窒素雰囲気下の50 ml フラスコ中で、トリメチルボレート (6.5 g) 及びトリエチルアミン (2.8 g) のテトラヒドロフラン (8.7 g) 溶液を、テトラヒドロフラン (9.3 g) 中のNaH (60%油中分散液 1.74 g) の懸濁液を用い1.5時間かけて

50

25～40℃で処理した。反応は非常に発熱性であり、NaHを小分けにして加えた。反応温度の上昇が見られ、NaHはほぼ2～3分以内に完全に溶解した。反応溶液の¹¹B NMRによると、トリメチルボレートは、ナトリウムテトラメチルボレートNaB(OMe)₄ (¹¹B NMR、2.57 ppm、Int. = 1) 及びボラントリエチルアミン (¹¹B NMR、-12.5 ppm、Int. = 0.26) の混合物に、87%を超える収率で転化した。反応溶液を窒素雰囲気下で加熱し、THF、トリエチルアミン及び残留トリメチルボレートのほとんどを蒸留により除いた。混合物を真空下に置き、凝固点がおよそ0℃である液体を真空下で蒸留により除き、¹¹B NMRによりボラントリエチルアミンとジメトキシボラントリエチルアミンの混合物であると同定した。固形残留物は、NaB(OMe)₄ (89モル%)、ボラントリエチルアミン (6モル%) 及びホウ水素化ナトリウム (5モル%) の混合物であると分析された。

10

【0057】

〔例5〕

この例は、トリメチルボレートの回収を伴う、テトラヒドロフラン中での水素化ナトリウム、トリメチルボレート及びトリエチルアミンからのアミンボラン錯体の生成方法を説明する。

【0058】

窒素雰囲気下の50mlフラスコ中で、トリメチルボレート (6.5 g) 及びトリエチルアミン (2.8 g) のテトラヒドロフラン (8.7 g) 溶液を、テトラヒドロフラン (9.3 g) 中のNaH (60%油中分散液 1.74 g) の懸濁液を用い1.5時間かけて25～40℃で処理した。反応は非常に発熱性であり、NaHを小分けにして加えた。反応温度の上昇が見られ、NaHはほぼ2～3分以内に完全に溶解した。反応溶液の¹¹B NMRによると、トリメチルボレートは、ナトリウムテトラメチルボレートNaB(OMe)₄ 及びボラントリエチルアミンの混合物に87%を超える収率で転化した。透明な溶液を二酸化炭素でパージし、多量の固形物が生成された。固形物をろ過し乾燥して、2.2 gの固形物を集めた。溶液中のテトラメチルボレートの量は、二酸化炭素処理前の量に比べて減少した。

20

【0059】

〔例6〕

この例は、テトラヒドロフラン中で水素化アルミニウムナトリウム、トリメチルボレート及びトリエチルアミンからアミンボラン錯体を生成させる方法を説明する。

30

【0060】

窒素雰囲気下の50mlフラスコ中で、トリメチルボレート (2.4 g) 及びトリエチルアミン (1.4 g) のテトラヒドロフラン (7ml) 溶液を、テトラヒドロフラン (5ml) 中のNaAlH₄ (0.5 g) の懸濁液を用い25℃で0.5時間処理した。¹¹B NMRによると、Et₃NBH₃、NaAl(OMe)₄ 及びNaB(OMe)₄ を含有する懸濁液が形成された。

【0061】

【化11】

40

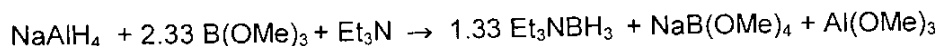


【0062】

B(OMe)₃が大過剰の場合、NaB(OMe)₄の生成の可能性もある。

【0063】

【化 1 2】



【0064】

〔例7〕

この例は、反応副生物のナトリウムテトラメチルボレート NaB(OMe)_4 からトリメチルボレートを回収する方法を説明する。

10

【0065】

ヘキサドデカン中でのトリメチルボレート、水素化ナトリウム及びトリエチルアミンの反応から、ろ過により、3.6 g の粗ナトリウムテトラアルキルボレート NaB(OMe)_4 を分離した。窒素雰囲気下の25 ml フラスコ中で、この固形物を7 ml のトリメチルボレートに懸濁させ、1.0 g のメタノールで処理した。この溶液に濃硫酸(2.0 g)をシリンジにより0℃で加えた。固形物と液体の混合物が形成された。混合物の液体部分をデカンテーションし、 ^{11}B 及び ^1H NMRによりトリメチルボレートと鉱油の混合物であると同定した。 ^1H NMRのスペクトルによると、メタノールは液相に存在していなかった。このトリメチルボレート溶液は、更なる精製なしに、水素化ナトリウムとトリメチルボレートからアミンボラン錯体を生成させるために再循環することができる。固形物を真空下で乾燥し、1.6 g の乾燥粉末を集めて、これは $\text{NaHSO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot 0.3 \text{ MeOH}$ であると同定された。

20

【0066】

〔例8〕

この例は、トリグリム中でジエチルアニリンボラン及びホウ水素化ナトリウムからナトリウムドデカヒドロドデカボレート $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ を合成する方法を説明する。

【0067】

1 ml のジエチルアニリンボランを5 ml のトリグリムに溶解した溶液を、0.06 g のホウ水素化ナトリウムにより25℃で処理した。この溶液を窒素雰囲気下160℃で1時間加熱した。白色固形物の形成を観察した。混合物を25℃に冷却し、ろ過し、そして固形物を水に再溶解させて、ナトリウムドデカヒドロドデカボレート $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (^{11}B NMR、 -15.9 ppm) の溶液を得た。

30

【0068】

〔例9〕

この例は、トリエチルアミンボラン及びホウ水素化ナトリウムからドデカヒドロドデカボレートのトリエチルアンモニウム塩 $[\text{Et}_3\text{NH}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ を合成する方法を説明する。

【0069】

熱電対、冷却器及び窒素パージチューブを備えた250 ml フラスコ中で、ボラントリエチルアミン(75 ml、58.7 g、511.5ミリモル)を NaBH_4 (2.2 g、58.2ミリモル、粉末)に窒素雰囲気下25℃で加えた。反応混合物の温度を、約30～40分以内に190℃まで上げた。この時点で、水素の発生及び冷却器でのトリエチルアミンの凝縮を観察した。1.5時間後、35.3 g の Et_3N を留出液から集めた(349.5ミリモル、 Et_3NBH_3 を基準にして収率68.3%)。反応を50℃まで冷却し、残留ボラントリエチルアミンを真空下で除去した。固形物を0.01 torr の真空下100℃で1時間乾燥し、12.4 g の Et_3NBH_3 を凝縮液から集めた(108.0ミリモル、21モル%)。生成物(乾燥固形物)を50 ml の1% NaOH で処理して、2層の混合物を形成させた。混合物を遠心分離し、分液ロートで分離して、上層から Et_3NBH_3 (3.4 g、29.6ミリモル、5.7モル%)を回収した。水性部分を100

40

50

ml ビーカーに移し、1 M の HCl で pH = 5 まで中和し、Et₃NHCl の 40 % 水溶液 (8.0 g) で処理した。沈殿物 (純度およそ 95 %) を、フリットディスクロートを利用してろ過により集め、真空下で乾燥して、7.8 g の [Et₃NH]₂B₁₂H₁₂ が得られた (NaBH₄ を基準にした収率 77.5 %、反応した Et₃NBH₃ を基準にした収率およそ 65 %)。

【0070】**〔例 10〕**

この例は、トリエチルアミンボラン Et₃NBH₃ 及びナトリウムテトラアルキルボレート NaB(OMe)₄ からドデカヒドロドデカボレートのナトリウム塩 Na₂B₁₂H₁₂ を合成する方法を説明する。

10

【0071】

水素化ナトリウム、トリメチルボレート及びトリエチルアミンの反応 (本発明の方法の工程 1) から分離した、2.4 g の粗ナトリウムテトラアルキルボレートを、50 ml フラスコ中で 10 ml のボラントリエチルアミンと混合し、混合物を 220 °C (油浴温度) で 2.5 時間加熱して、ペースト状の固形物を生成させた。混合物を 25 °C に冷却し、固形物を 10 ml の 5 % 水酸化ナトリウム中へ抽出した。溶液の ¹¹B NMR によると、Na₂B₁₂H₁₂ (¹¹B NMR、-15.9 ppm) がおよそ 80 % の収率で得られた。

【0072】**〔例 11〕**

この例は、N-エチルモルホリン-ボラン及びナトリウムテトラヒドロボレートからドデカヒドロドデカボレートのナトリウム塩 Na₂B₁₂H₁₂ を合成する方法を説明する。

20

【0073】

窒素雰囲気下の 25 ml 試験管中で、0.23 g のナトリウムテトラヒドロボレートを 4.0 g の N-エチルモルホリンボランに懸濁させた。混合物を 230 °C (油浴温度) で 10 分間加熱し、0.9 g の液体を蒸留により除いた。混合物を 25 °C に冷却し、固形物を 10 ml の 5 % NaOH 中に抽出した。Na₂B₁₂H₁₂ (64 モル%) と Na₂B₁₀H₁₀ (36 モル%) の混合物が得られた。

【0074】

本発明の特定の態様を、所定の実施形態に関して説明し記載してはいるが、特許請求の範囲をここに示した内容に限定することを意図するものではない。より正確に言えば、これらの内容には当業者により種々の変更が可能であると予期され、それらの変更はやはり、特許請求の範囲の請求項に記載された事項の精神及び範囲内にあり得るのであって、これらの請求項はそれに応じて解釈されるものとする。

30

【0075】

本願は、2005 年 6 月 16 日に出願された米国仮出願第 60/691221 号の利益を主張するものである。この仮出願の開示は参照によりここに組み込まれる。

【0076】

本願の内容は、参照によりここに組み込まれる「ドデカヒドロドデカボレートの製造方法」という発明の名称の、本願と同じ日に出願された、同時係属中で同じ出願人に譲渡された米国特許出願第 号にも関連する。

40

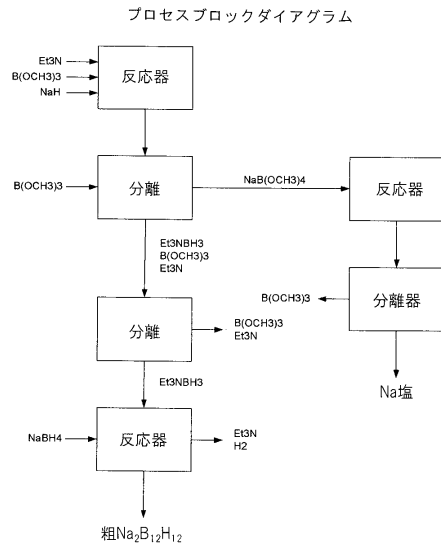
【図面の簡単な説明】**【0077】**

【図 1】本発明の一つの態様による方法のブロックダイアグラムである。

【図 1】

図 1

NaHおよび $\text{B}(\text{OMe})_3$ からの $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の合成の
プロセスブロックダイアグラム



フロントページの続き

(72)発明者 セルゲイ ウラディミロビッチ イワノフ
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18078, シュネックスビル, ホフマン ドライブ 521
5

(72)発明者 バルドメロ カサス
アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18049, エマオ, スタンフォード サークル 2518

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開2006-347874 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/20-39/54