



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004111227/04, 12.04.2004

(24) Дата начала действия патента: 12.04.2004

(45) Опубликовано: 27.08.2005 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6060623 A, 09.05.2000. US 3317525 A, 02.05.1967. RU 2182163 C1, 05.10.2002.

Адрес для переписки:

606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск,
ОАО "Авиабор", Техническому директору Б.А.
Селякову

(72) Автор(ы):

Желудов Е.А. (RU),
Мураев В.А. (RU),
Селяков Б.А. (RU),
Сучкова О.В. (RU),
Ульянцев М.А. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Дзержинский опытный завод авиационных
материалов Открытое акционерное общество
"Авиабор" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИМЕТИЛАМИНБОРАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения борорганических соединений, в частности аминборанов, а именно триметиламинборана, который может быть использован в качестве восстанавливающего и гидроборирующего агентов, а также в цветной фотографии, в производстве магнитных пленок, как присадка к топливам для уменьшения количества продуктов отложения в камере сгорания, в тонком органическом синтезе. Способ получения триметиламинборана включает взаимодействие триметиламина с газообразным дибораном в среде органического растворителя при пониженной температуре с последующим выделением конечного продукта. В качестве органического растворителя используют углеводородный растворитель с температурой плавления не выше минус 20°C, и процесс ведут при температуре от минус 30°C до 0°C, предпочтительно от минус 15°C до минус 5°C и объемном соотношении триметиламин:

углеводородный растворитель, равный 1:(1,5-3,5). В качестве углеводородного растворителя могут быть использованы алифатические, циклоалифатические или ароматические углеводороды с температурой плавления не выше минус 20°C. Технический результат, который может быть достигнут при реализации предлагаемого способа, состоит в упрощении получения триметиламинборана за счет исключения трудоемкой стадии вакуумной дистилляции при отделении органического растворителя от целевого продукта и стадии введения водного раствора гидроксида щелочного металла для стабилизации аминборана и повышении выхода целевого продукта до 95-98,6% (по прототипу выход триметиламинборана не приводится, а выход морфолинборана 86%) при сохранении высокой степени чистоты. Способ получения триметиламинборана технологически прост в осуществлении и экономически выгоден при реализации в промышленных условиях. 2 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2004111227/04, 12.04.2004**

(24) Effective date for property rights: **12.04.2004**

(45) Date of publication: **27.08.2005 Bull. 24**

Mail address:

**606000, Nizhegorodskaja obl., g. Dzerzhinsk,
OAO "Aviabor", Tekhnicheskomu direktoru B.A.
Seljakovu**

(72) Inventor(s):

**Zheludov E.A. (RU),
Muraev V.A. (RU),
Seljakov B.A. (RU),
Suchkova O.V. (RU),
Ul'jantsev M.A. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Dzerzhinskij opytnyj zavod aviatsionnykh
materialov Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Aviabor" (RU)**

(54) TRIMETHYLAMINOBORANE PREPARATION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: organic synthesis.

SUBSTANCE: invention relates to organoboron compounds technology, in particular to aminoboranes and, more specifically, to trimethylaminoborane, which can be used as reducing and hydroboronizing agents as well as in color photography, in magnetic film manufacture, and as fuel additive to decrease amount of deposits in combustion chamber. Method comprises reaction of trimethylamine with gaseous diborane in organic solvent at reduced temperature. Solvent is selected from aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic hydrocarbons with melting temperature not higher than -20°C. Reaction

is conducted at temperature from -30°C to 0°C, preferably from -15 to -5°C, at trimethylamine-to-solvent volume ratio 1:(1/5-3.5). Proposed method simplifies preparation procedure owing to eliminated laborious solvent removing vacuum distillation stage and stage wherein of aqueous alkali metal hydroxide is introduced to stabilize aminoborane. Yield of desired product, characterized by high purity, achieves 95-98.6%, which is essentially higher than, for example yield (86%) of morpholinoborane regarded as prototype compound in a known process.

EFFECT: enhanced economical efficiency of process.

3 cl, 4 ex

Изобретение относится к технологии получения борорганических соединений, в частности аминборанов, а именно триметиламинборана (ТМАБ), который может быть использован в качестве восстанавливающего и гидроборирующего агентов, а также в цветной фотографии, в производстве магнитных пленок, как присадка к топливам для уменьшения количества продуктов отложения в камере сгорания, в тонком органическом синтезе.

Известен способ получения триметиламинборана, основанный на взаимодействии боргидридов щелочных металлов с гидрохлоридом триметиламина в органическом растворителе (патент США №6060623, 2000 г.). Так триметиламинборан был получен взаимодействием суспензии 60 г (0,628 моль) гидрохлорида триметиламина в 94 г 1,2-диметоксиэтана с суспензией 25 г (0,661 моль) боргидрида натрия в 26 г 1,2-диметоксиэтана при температуре 20°C или ниже. После окончания реакции (24 часа) 1,2-диметоксиэтан отгоняют. К остатку добавляют 140 г 5%-ного водного раствора гидроксида натрия для отделения органической и водной фазы. Органическую фазу фильтруют для удаления примесей, фильтрат охлаждают и выделяют 27 г триметиламинборана. После отгона 1,2-диметоксиэтана выделяют еще 14 г продукта. Общий выход 90%. Содержание основного вещества, измеренного йодатометрически - 98%. Температура плавления 94°C.

К недостаткам данного способа относится следующее.

1. Большая длительность процесса.
2. Необходимость утилизации водного раствора гидроксида натрия и хлорида натрия, что приводит к усложнению технологического процесса.
3. Сравнительно низкий выход готового продукта.

Наиболее близким аналогом к заявляемому изобретению по своей технической сущности и достигаемому результату является способ получения стабильных аминборанов, в частности триметиламинборана (патент США №3317525, 1967 г.), заключающийся во взаимодействии тетрагидрофуранборана (ТГФ-борана), получаемого по реакции бор-гидрида натрия с эфиром трехфтористого бора, с амином в среде тетрагидрофурана. Так к суспензии 600 г порошкообразного боргидрида натрия в 8-10 литрах сухого тетрагидрофурана, охлажденного до 0°C с помощью водно-ледяной бани, медленно добавляют 2840 г эфира трехфтористого бора в течение 1-2 часов, температуру раствора при этом поддерживают в пределах от 0 до 5°C. После добавления всего эфира трехфтористого бора реакционную смесь выдерживают в течение 1 часа, после чего к ней медленно при перемешивании добавляют требуемое количество амина. Затем при быстром перемешивании медленно добавляют 10%-ный водный раствор гидроксида натрия. Смесь отстаивают до образования двух слоев: верхний слой содержит тетрагидрофуран и около 10-20% воды вместе с аминбораном, нижний - водный слой, содержащий каустик и фторборат натрия, отделяли. Верхний слой концентрируют нагреванием и вакуумированием до тех пор, пока весь тетрагидрофуран не отгоняется, и при этом остается раствор триметиламинборана в воде. Этот раствор охлаждают до 0°C, аминборан отфильтровывают, промывают водой, охлажденной льдом, и сушат под вакуумом при 60-70°C для удаления следов влаги.

По известному способу получают водорастворимые аминбораны, в том числе и триметиламинборан, но конкретный выход продукта и его чистота в патенте не приводятся (выход морфолинборана 86%). По аналогии можно предположить, что выход триметиламинборана не превышает выхода морфолинборана, так как применение легколетучего триметиламина (температура кипения около 3°C) должно приводить к большим потерям в процессе синтеза, чем при использовании морфолина (температура кипения 128-130°C). Кроме того, триметиламинборан обладает высокой летучестью (давление паров 105 Па при 23°C), что приводит к дополнительным потерям продукта на стадии отгонки тетрагидрофурана.

К недостаткам этого известного способа относятся:

1. Многостадийность.
2. Использование большого количества реагентов (боргидрид натрия, эфират

трехфтористого бора, тетрагидрофуран, вода, гидроксид натрия, триметиламин), что значительно усложняет процесс.

3. Сравнительно низкий выход готового продукта.

4. Невозможность повторного использования растворителя без его предварительной регенерации из-за присутствия влаги.

5. Необходимость утилизации водных растворов гидроксидов и фторборатов натрия.

Указанные недостатки известного способа триметиламинборана делают его экономически невыгодным при реализации в промышленных условиях.

Задачей данного изобретения является разработка простого способа получения триметиламинборана с высоким выходом готового продукта.

Поставленная задача решается способом получения триметиламинборана, включающим взаимодействие триметиламина с дибораном в среде углеводородного растворителя при пониженной температуре с последующим выделением готового продукта. Согласно изобретения в качестве углеводородного растворителя используются алифатические, циклоалифатические или ароматические углеводороды с температурой плавления не выше минус 20°C и процесс ведут при температуре от минус 30°C до 0°C, предпочтительно от минус 15 до минус 5°C. В качестве углеводородного растворителя с температурой не выше минус 20°C могут быть использованы толуол, о-ксилол, м-ксилол, кумол, пентан, гексан, гептан, метилциклогексан и другие углеводородные растворители, в которых хорошо растворяется триметиламин.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что осуществление процесса при температуре ниже минус 30°C приводит к образованию побочных продуктов за счет присоединения одной или нескольких групп BH_3 к получаемому триметиламинборану, что ухудшает его качество и увеличивает расход диборана. Повышение температуры процесса выше 0°C приводит к снижению выхода конечного продукта и ухудшению его качества, так как повышение температуры способствует образованию продуктов распада диборана и их взаимодействию с триметиламином, а также к уносу триметиламина из реакционной массы.

При выбранном температурном режиме процесса от минус 30°C до 0°C процесс проводят при объемном соотношении триметиламин: углеводородный растворитель, равном 1:(1,5-3,5). При недостаточном количестве растворителя (меньше 1:1,5) происходит образование густой, плохо перемешиваемой суспензии, что приводит к проскоку диборана и, следовательно, снижению выхода триметиламинборана. Кроме того, в связи с недостаточным количеством растворителя затрудняется теплообмен, что приводит к местным перегревам, способствующим образованию продуктов распада диборана и их взаимодействию с триметиламином. Результатом является снижение качества готового продукта. Увеличение соотношения триметиламин:углеводородный растворитель более 1:3,5 нецелесообразно, так как показатели по качеству целевого продукта и его выход не изменяются, но это приводит к увеличению энергозатрат на охлаждение реакционной массы и в конечном итоге к повышению себестоимости конечного продукта.

Именно выбор оптимального температурного интервала проведения процесса с использованием в качестве растворителя углеводородного растворителя с температурой плавления не выше минус 20°C и проведение процесса при оптимальном объемном соотношении триметиламин:углеводородный растворитель позволило значительно упростить технологию получения триметиламинборана, сделав ее безотходной, не требующей утилизации побочных продуктов, и увеличить выход целевого продукта при его высоком качестве.

Способ осуществляют следующим образом.

Процесс ведут в реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, сифоном для дозировки диборана и термометром. Перед загрузкой исходных компонентов реактор продувают инертным газом, например азотом. Затем в реактор загружают углеводородный растворитель, охлаждают до минусовой температуры и добавляют под слой растворителя триметиламин, охлажденный до минус 5 - минус 3°C. Объемное соотношение

триметиламин:углеводородный растворитель составляет 1:(1,5-3,5) соответственно. В реакционную смесь подают стехиометрическое количество газообразного диборана, поддерживая температуру в пределах от минус 30°C до 0°C. По окончании дозирования диборана реакционную массу перемешивают 30 минут для завершения процесса и проводят стабилизацию путем отдувки газообразным азотом растворенного в углеводородном растворителе диборана. Выпавший осадок триметиламинборана отфильтровывают при температуре реакционной массы 2-5°C и сушат при пониженном давлении при комнатной температуре в течение 60-90 минут. Отфильтрованный углеводородный растворитель не требует утилизации, а рециклизуется для использования в следующих синтезах получения триметиламинборана.

Получают триметиламинборан с содержанием основного вещества 98,1-98,6%. Выход 95-98,6%.

Ниже приведены примеры осуществления предлагаемого способа.

Пример 1.

Получение триметиламинборана осуществляют в реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником, термометром и сифоном для подачи газообразного диборана. Перед загрузкой реактор продувают сухим азотом. Триметиламин и толуол берут в объемном соотношении, равном 1:1,5. В реактор загружают 91,5 см³ толуола, охлаждают его до минус 20°C и прибавляют под слой толуола 61 см³ триметиламина, охлажденного до минус 5°C. Раствор охлаждают до минус 15°C и в него подают стехиометрическое количество газообразного диборана, с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы поддерживалась около минус 15°C. По окончании дозирования диборана реакционную массу перемешивают в течение 30 минут при той же температуре и проводят стабилизацию путем отдувки газообразным азотом растворенного в толуоле диборана. Выпавший осадок триметиламинборана отфильтровывают при температуре реакционной массы 2-5°C и сушат. Выход триметиламинборана 97,3%, содержание основного вещества 98,1%, температура плавления 94°C.

Пример 2.

Получение триметиламинборана осуществляют аналогично примеру 1. Объемное соотношение триметиламин:толуол 1:2,5. Температуру реакционной смеси поддерживают около минус 10°C. Получают триметиламинборан с содержанием основного вещества 98,6%; выход конечного продукта 98,6%; температура плавления 94°C.

Пример 3.

Получение триметиламинборана осуществляют аналогично примеру 1. Объемное соотношение триметиламин:толуол 1:3,5. Температуру реакционной смеси в синтезе поддерживают около минус 5°C.

Получают триметиламинборан с содержанием основного вещества 98,5%; выход конечного продукта 95,0%, температура плавления 94°C.

Пример 4.

Получение триметиламинборана осуществляют аналогично примеру 1. В качестве растворителя используют гексан. Объемное соотношение триметиламин:гексан 1:3,5. Температуру реакционной массы в синтезе поддерживают около минус 10°C.

Получают триметиламинборан с содержанием основного вещества 98,2%; выход конечного продукта 98,6%, температура плавления 94°C.

Таким образом, экспериментально доказано, что технико-экономические показатели предлагаемого технического решения выше по сравнению с известным. Замена эфирного растворителя на углеводородный в сочетании с оптимальным температурным режимом проведения процесса и оптимальным соотношением триметиламин:углеводородный растворитель позволяет:

- упростить технологию процесса за счет исключения трудоемкой стадии вакуумной дистилляции при отделении органического растворителя от целевого продукта и стадии введения водного раствора гидроксида щелочного металла для выделения

триметиламинборана. При этом исключается необходимость утилизации образующихся побочных продуктов;

- повысить выход конечного продукта до 95-98,6% (по прототипу выход триметиламинборана не приводится, а выход морфолинборана 86%) при сохранении высокого качества продукта;

- реализовать в промышленных условиях простую, безотходную и экономически выгодную технологию.

Источники информации

1. Патент США №6060623, 2000 г.

2. Патент США №3317525, 1967 г.

Формула изобретения

1. Способ получения триметиламинборана, включающий взаимодействие триметиламина с борановым реагентом в среде органического растворителя при пониженной температуре с последующим выделением конечного продукта, отличающийся тем, что в качестве боранового реагента используют диборан, в качестве органического растворителя используют углеводородный растворитель с температурой плавления не выше минус 20°C и процесс ведут при температуре от минус 30 до 0°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеводородного растворителя используют толуол.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при объемном соотношении триметиламин: углеводородный растворитель, равном 1:(1,5-3,5).