

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104610334 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

---

(21) 申请号 201510056765. 1

(22) 申请日 2015. 02. 03

(71) 申请人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市雁塔区丈八东路  
168 号

(72) 发明人 陆居有 吕剑 杜咏梅 薛云娜  
李娇毅 万洪 张建伟 孙道安  
王志轩 李春迎 李凤仙

(74) 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利  
中心 11011

代理人 梁勇

(51) Int. Cl.

C07F 5/05(2006. 01)

---

权利要求书1页 说明书6页

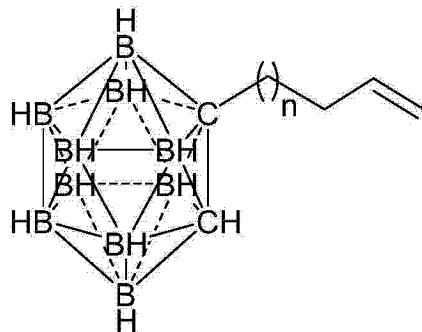
(54) 发明名称

一种烯基碳硼烷衍生物的合成方法

(57) 摘要

本发明提供了一种烯基碳硼烷衍生物合成方法,适用于烯基碳硼烷的制备。其合成步骤包括:以1-卤烷基-1,2-碳硼烷和烯丙基卤化镁为原料,在惰性气氛、催化剂和配体共同存在下,无水醚类溶剂中发生交叉偶联反应得到烯基碳硼烷。本发明提供的合成方法条件温和、步骤短、收率高,克服了现有技术中反应条件苛刻,合成步骤长导致产物收率低的缺陷。同时,该方法还具有工艺简单,易于实施,适合放大生产的优点。

1. 一种烯基碳硼烷衍生物的合成方法, 烯基碳硼烷衍生物的结构式如下所示:



其中  $n = 1, 2$  或  $3$ ;

以 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷和烯丙基卤化镁为原料, 包括以下步骤:

以 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷和烯丙基卤化镁为原料, 在惰性气氛、催化剂和配体共同存在下, 无水醚类溶剂中发生交叉偶联反应得到碳硼烷基烯烃衍生物, 其中催化剂为一价铜盐或二价铜盐, 配体为碳配体、氮配体、膦配体、含两种配位原子的双齿配体或多齿配体, 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与催化剂摩尔比为  $1 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与配体摩尔比为  $1 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与烯丙基卤化镁摩尔比为  $1:1 \sim 10$ , 反应温度为  $10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ , 反应时间为  $1\text{h} \sim 48\text{h}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的烯基碳硼烷衍生物的合成方法, 其特征在于所述 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷为 1- 溴甲基 -1, 2- 碳硼烷、1- 溴乙基 -1, 2- 碳硼烷或 1- 氯丙基 -1, 2- 碳硼烷, 烯丙基卤化镁为烯丙基溴化镁或烯丙基氯化镁。

3. 根据权利要求 1 所述的烯基碳硼烷衍生物的合成方法, 其特征在于所述催化剂为卤化铜、卤化亚铜、醋酸铜、硫酸铜、乙酰丙酮铜或三氟乙酸铜; 所述配体为三苯基膦、三环己基膦、三叔丁基膦、N- 甲基吡咯烷酮、1, 10- 菲罗啉、二环庚二烯、三 (2- 吡啶基甲基) 胺、R-(+)-1, 1'- 联萘 -2, 2'- 双二苯膦、4, 5- 双 (二苯基膦) -9, 9- 二甲基氧杂蒽或 1, 2- 双 (二苯基膦) 乙烷。

4. 根据权利要求 1 所述的烯基碳硼烷衍生物的合成方法, 其特征在于所述惰性气体为氦气、氮气或氩气; 所述无水醚类溶剂为无水乙醚、无水四氢呋喃、无水二氧六环或无水乙二醇二甲醚。

5. 根据权利要求 1 所述的烯基碳硼烷衍生物的合成方法, 其特征在于 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与催化剂摩尔比为  $5 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与配体摩尔比为  $5 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与烷基卤化镁摩尔比为  $1:1 \sim 3$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的烯基碳硼烷衍生物的合成方法, 其特征在于反应温度为  $25^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ , 反应时间为  $6\text{h} \sim 12\text{h}$ 。

## 一种烯基碳硼烷衍生物的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种碳硼烷的制备方法，尤其涉及一种烯基碳硼烷衍生物的合成方法。

### 背景技术

[0002] 碳硼烷衍生物由于燃烧热值高，一直受到航空与火箭工作者的关注。烯基碳硼烷是双基和改性双基推进剂的优良的燃速调节剂，例如在硝化棉 / 三甘醇二硝酸酯 / 铝粉 / 过氯酸铵推进剂中加 12% 的 1- 异丙烯基 -2- 丙 -(2- 氧 ) 基碳硼烷 (IPCA)，燃速提高一倍左右，达到 101.6 毫米 / 秒 (140 公斤 / 厘米<sup>2</sup>)。此外，IPCA 是高沸点液体，还可以起增塑作用，对推进剂工艺性能及力学性能有益。

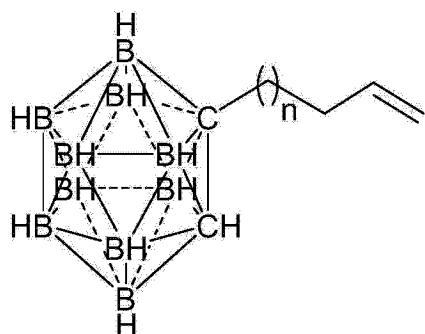
[0003] 文献 Kabalka G W, Hondrogiannis G. Directive effects in the hydroboration of 1-alkenyl derivatives of o-carborane with representative hydroborating agents. Journal of Organometallic Chemistry, 1997, 327-337 公开了一种 1-(3- 丁烯基 )-1,2- 碳硼烷的合成方法，该方法以 1,2- 碳硼烷为原料，先在正丁基锂作用下制得 1- 叔丁基二甲基硅基 -1,2- 碳硼烷，后者锂化后与烯丙基溴发生亲核取代反应得到 1- 叔丁基二甲基硅基 -2- 烯丙基 -1,2- 碳硼烷，最后在四丁基氟化铵溶液中脱除保护基合成 1-(3- 丁烯基 )-1,2- 碳硼烷。由于强碱性锂试剂活性很高，反应需在低温下进行，致使反应条件比较苛刻；该路线包括 3 步反应，步骤长，目标产物总收率为 38.5% 。

### 发明内容

[0004] 为了解决现有技术的不足和缺陷，本发明提供一种条件温和、步骤短、产率高的烯基碳硼烷衍生物的合成方法。

[0005] 本发明提供的烯基碳硼烷衍生物的合成方法，烯基碳硼烷衍生物的结构式如下所示：

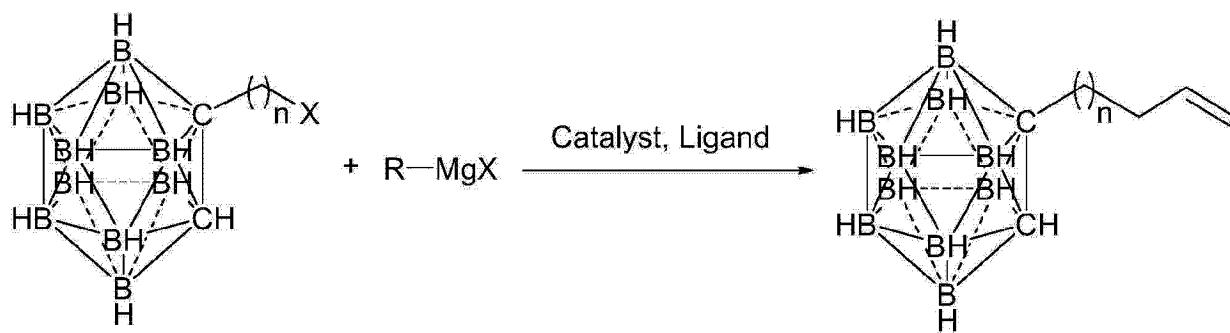
[0006]



[0007] 其中 n = 1,2 或 3。

[0008] 本发明为两步反应，其合成路线如下：

[0009]



[0010] 其中  $n = 1, 2$  或  $3$ ;  $X = Cl$  或  $Br$ 。

[0011] 该方法以 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷和烯丙基卤化镁为原料, 包括以下步骤:

[0012] 惰性气氛中将 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷、催化剂、配体和无水醚类溶剂加入干燥反应容器, 搅拌下滴加烯丙基卤化镁与无水醚类溶剂的混合溶液, 反应温度为  $10^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ , 反应时间为  $1h \sim 48h$ , 依次经过淬灭、萃取、干燥、真空浓缩得粗品, 再经减压蒸馏得到烯基碳硼烷衍生物。其中惰性气体为氮气、氩气或氦气, 催化剂为一价铜盐或二价铜盐, 配体为碳配体、氮配体、膦配体、含两种配位原子的双齿配体或多齿配体, 无水醚类溶剂为无水乙醚、无水四氢呋喃、无水二氧六环或无水乙二醇二甲醚, 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与催化剂摩尔比为  $1 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与配体摩尔比为  $1 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与烯丙基卤化镁摩尔比为  $1:1 \sim 10$ 。

[0013] 本发明所采用的惰性气体优选氮气, 催化剂优选卤化铜、卤化亚铜、醋酸铜、硫酸铜、乙酰丙酮铜或三氟乙酸铜, 配体优选三苯基膦、三环己基膦、三叔丁基膦、N- 甲基吡咯烷酮、1, 10- 菲罗啉、二环庚二烯、三 (2- 吡啶基甲基) 胺、R-(+)-1, 1'- 联萘 -2, 2'- 双二苯膦、4, 5- 双 (二苯基膦) -9, 9- 二甲基氧杂蒽或 1, 2- 双 (二苯基膦) 乙烷。

[0014] 本发明 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与催化剂摩尔比优选  $5 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与配体摩尔比优选  $5 \sim 20:1$ , 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷与烯丙基卤化镁摩尔比优选  $1:1 \sim 3$ , 反应温度优选  $25^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$ , 反应时间优选  $6h \sim 12h$ 。

[0015] 本发明所述的 1- 卤烷基 -1, 2- 碳硼烷优选 1- 溴甲基 -1, 2- 碳硼烷、1- 溴乙基 -1, 2- 碳硼烷或 1- 氯丙基 -1, 2- 碳硼烷, 烯丙基卤化镁为烯丙基溴化镁或烯丙基氯化镁, 无水醚类溶剂优选无水四氢呋喃。

[0016] 本发明的优点:(a) 本发明反应条件温和, 无需低温环境, 对比文献中合成方法需要低温条件, 尤其是第三步反应温度为  $-76^{\circ}C$ ; (b) 本发明步骤短, 为 1 步反应, 对比文献提供的合成路线为 3 步反应; (c) 本发明产物收率提高, 可达 96.5%, 对比文献合成方法的产物收率为 38.5%。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0018] 实施例 1 :1-(4- 戊烯基) -1, 2- 碳硼烷的合成

[0019] 氮气气氛下将 2.51g (10mmol) 1- 溴乙基 -1, 2- 碳硼烷、0.05g (0.5mmol) 氯化亚铜、0.05g (0.5mmol) N- 甲基吡咯烷酮和 20mL 无水四氢呋喃加入 100mL 四口烧瓶中, 搅拌下加入 10mmol 烯丙基溴化镁和无水四氢呋喃混合溶液, 反应温度为  $25^{\circ}C$ , 8h 后停止反应, 向体系中加入饱和氯化铵溶液, 乙醚萃取  $30mL \times 3$  次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 蒸除溶剂,

得 2.20g 粗品, 减压蒸馏得到无色液体 1-(4-戊烯基)-1,2-碳硼烷 1.72g, 纯度 98.5%, 收率 80.9%。

- [0020] 结构鉴定 :1-(4-戊烯基)-1,2-碳硼烷
- [0021] 元素分析 :分子式 C<sub>7</sub>H<sub>20</sub>B<sub>10</sub>, 理论值 :C 39.62, H 9.43; 实测值 :C 39.70, H 9.36。
- [0022] 红外 (KBr, cm<sup>-1</sup>) :3065, 2979, 2957, 2935, 2866, 2594, 1459, 1440, 993, 917, 723。
- [0023] <sup>1</sup>H NMR (氘代氯仿, δ / ppm) :δ 5.74–5.66 (m, 1H), 5.03–5.02 (m, 1H), 5.00–4.99 (m, 1H), 3.54 (s, 1H), 2.21–2.17 (m, 2H), 2.05–2.01 (m, 2H), 1.60–1.54 (m, 2H)。
- [0024] 上述结构分析数据证实按该合成方法得到的物质确实是 1-(4-戊烯基)-1,2-碳硼烷。
- [0025] 实施例 2 ~ 8
- [0026] 实施例 2 ~ 8 按照实施例 1 中相同的方法合成 1-(4-戊烯基)-1,2-碳硼烷, 所不同的是实施例 1 采用的催化剂为氯化亚铜, 实施例 2 ~ 8 中的催化剂分别为氯化铜、溴化亚铜、碘化亚铜、醋酸铜、硫酸铜、乙酰丙酮铜、三氟乙酸铜。实施例 2 ~ 8 的实验结果如表 1 所示。
- [0027] 表 1 催化剂和溶剂对交叉偶联反应的影响
- [0028]

实施例	催化剂	溶剂	产率 (%)
2	氯化铜	无水乙醚	70.2
3	溴化亚铜	无水四氢呋喃	66.5
4	碘化亚铜	无水二氧六环	75.5
5	醋酸铜	无水乙二醇二甲醚	80.3
6	硫酸铜	无水四氢呋喃	83.5
7	乙酰丙酮铜	无水四氢呋喃	78.6
8	三氟乙酸铜	无水四氢呋喃	85.4

- [0029]
- [0030] 实施例 9 ~ 17
- [0031] 实施例 9 ~ 17 按照实施例 1 中相同的方法合成 1-(4-戊烯基)-1,2-碳硼烷, 所不同的是实施例 1 采用的配体为 N-甲基吡咯烷酮, 实施例 9 ~ 17 中的配体分别为三苯基膦、三环己基膦、三叔丁基膦、1,10-菲罗啉、二环庚二烯、三(2-吡啶基甲基)胺、R-(+)-1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦、4,5-双(二苯基膦)-9,9-二甲基氧杂蒽、1,2-双(二苯基膦)乙烷。实施例 9 ~ 17 的实验结果如表 2 所示。
- [0032] 表 2 配体和反应温度对偶联反应的影响
- [0033]

实施例	配体	反应温度 (°C)	产率 (%)
9	三苯基膦	10	75.5
10	三环己基膦	20	76.5
11	三叔丁基膦	30	65.3
12	1, 10- 菲罗啉	40	70.3
13	二环庚二烯	60	85.6
14	三 (2- 吡啶基甲基) 胺	80	88.5
15	R-(+)-1, 1'-联萘-2, 2'-双二苯膦	100	75.4
16	4, 5- 双 (二苯基膦)-9, 9- 二甲基氧杂蒽	40	79.8
17	1, 2- 双 (二苯基膦) 乙烷	40	83.3

[0034] 实施例 18 ~ 23

[0035] 实施例 18 ~ 23 按照实施例 1 中相同的方法合成 1-(4- 戊烯基)-1, 2- 碳硼烷, 所不同的是实施例 1 中催化剂与 1- 溴乙基-1, 2- 碳硼烷的摩尔比为 0.05:1, 而实施例 18 ~ 23 中的催化剂与 1- 溴乙基-1, 2- 碳硼烷摩尔比分别为 0.1:1、0.2:1、0.4:1、0.6:1、0.8:1、1:1。实施例 18 ~ 23 的实验结果如表 3 所示。

[0036] 表 3 催化剂比例对偶联反应的影响

[0037]

实施例	催化剂比例	产率 (%)
18	0.1:1	85.5
19	0.2:1	86.5
20	0.4:1	85.3
21	0.6:1	80.3
22	0.8:1	83.6
23	1:1	88.9

[0038]

[0039] 实施例 24 ~ 29

[0040] 实施例 24 ~ 29 按照实施例 1 中相同的方法合成 1-(4- 戊烯基)-1, 2- 碳硼烷, 所不同的是实施例 1 中配体与 1- 溴乙基-1, 2- 碳硼烷的摩尔比为 0.05:1, 而实施例 24 ~ 29

中的配体与 1- 溴乙基 -1,2- 碳硼烷摩尔比分别为 0.1:1、0.2:1、0.4:1、0.6:1、0.8:1、1:1。实施例 24 ~ 29 的实验结果如表 4 所示。

[0041] 表 4 配体比例对偶联反应的影响

[0042]

实施例	配体比例	产率 (%)
24	0.1:1	75.5
25	0.2:1	76.5
26	0.4:1	75.3
27	0.6:1	70.3
28	0.8:1	73.6
29	1:1	78.9

[0043] 实施例 30 ~ 34

[0044] 实施例 30 ~ 34 按照实施例 1 中相同的方法合成 1-(4- 戊烯基 )-1,2- 碳硼烷, 所不同的是实施例 1 中烯丙基溴化镁与 1- 溴乙基 -1,2- 碳硼烷的摩尔比为 1:1, 而实施例 30 ~ 34 中的烯丙基溴化镁与 1- 溴乙基 -1,2- 碳硼烷摩尔比分别为 2:1、4:1、6:1、8:1、10:1。实施例 30 ~ 34 的实验结果如表 5 所示。

[0045] 表 5 烯丙基溴化镁比例对偶联反应的影响

[0046]

实施例	烯丙基溴化镁比例	产率 (%)
30	2:1	78.5
31	4:1	77.5
32	6:1	78.3
33	8:1	80.3
34	10:1	83.6

[0047]

[0048] 实施例 35 ~ 39

[0049] 实施例 35 ~ 39 按照实施例 1 中相同的方法合成 1-(4- 戊烯基 )-1,2- 碳硼烷, 所不同的是实施例 1 的反应时间为 8h, 而实施例 35 ~ 39 中的反应时间分别为 1、4、12、24、48。实施例 35 ~ 39 的实验结果如表 6 所示。

[0050] 表 6 反应时间对偶联反应的影响

[0051]

实施例	反应时间 (h)	产率 (%)
35	1	68. 5
36	4	70. 5
37	12	78. 3
38	24	80. 3
39	48	79. 6

[0052] 实施例 40 ~ 42

[0053] 实施例 40 ~ 42 按照实施例 1 中相同的方法合成 1-(4- 戊烯基 )-1,2- 碳硼烷, 所不同的是实施例 1 所用 1- 卤烷基 -1,2- 碳硼烷为 1- 溴乙基 -1,2- 碳硼烷, 烯丙基卤化镁为烯丙基溴化镁, 而实施例 40 ~ 41 中的 1- 卤烷基 -1,2- 碳硼烷分别为 1- 溴甲基 -1,2- 碳硼烷、1- 氯丙基 -1,2- 碳硼烷, 实施例 42 的烯丙基卤化镁为烯丙基氯化镁。实施例 40 ~ 42 的实验结果如表 7 所示。

[0054] 表 71- 卤烷基 -1,2- 碳硼烷对偶联反应的影响

[0055]

实施例	1- 卤烷基 -1,2- 碳硼烷	烯丙基卤化镁	产率 (%)
40	1- 溴甲基 -1,2- 碳硼烷	烯丙基溴化镁	62. 5
41	1- 氯丙基 -1,2- 碳硼烷	烯丙基溴化镁	65. 5
42	1- 溴乙基 -1,2- 碳硼烷	烯丙基氯化镁	78. 5

[0056] 结构鉴定 :1-(3- 丁烯基 )-1,2- 碳硼烷

[0057] 元素分析 : 分子式 C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>B<sub>10</sub>, 理论值 : C 36. 36, H 9. 09 ; 实测值 : C 36. 40, H 9. 10。

[0058] 红外 (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3068, 2974, 2953, 2930, 2864, 2592, 1459, 1447, 991, 918, 723。

[0059] <sup>1</sup>H NMR ( 氚 代 氯 仿 , δ /ppm) : δ 5. 74~5. 69 (m, 1H), 5. 01~4. 98 (m, 1H), 4. 97~4. 95 (m, 1H), 3. 52 (s, 1H), 2. 59~2. 53 (m, 2H), 2. 29~2. 25 (m, 2H)。

[0060] 上述结构分析数据证实按该合成方法得到的物质确实是 1-(3- 丁烯基 )-1,2- 碳硼烷。

[0061] 结构鉴定 :1-(5- 己烯基 )-1,2- 碳硼烷

[0062] 元素分析 : 分子式 C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>B<sub>10</sub>, 理论值 : C 42. 47, H 9. 73 ; 实测值 : C 42. 40, H 9. 78。

[0063] 红外 (KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3066, 2976, 2958, 2933, 2868, 2595, 1460, 1444, 996, 915, 722。

[0064] <sup>1</sup>H NMR ( 氚 代 氯 仿 , δ /ppm) : δ 5. 75~5. 68 (m, 1H), 5. 05~5. 03 (m, 1H), 5. 01~4. 97 (m, 1H), 3. 56 (s, 1H), 2. 22~2. 19 (m, 2H), 2. 02~2. 00 (m, 2H), 1. 62~1. 55 (m, 2H), 1. 33~1. 30 (m, 2H)。

[0065] 上述结构分析数据证实按该合成方法得到的物质确实是 1-(5- 己烯基 )-1,2- 碳硼烷。