



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101001829 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 22

(21) 申请号 200580003401. 1

(22) 申请日 2005. 01. 28

(30) 优先权数据

60/540, 934 2004. 01. 30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 07. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/002629 2005. 01. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02005/074531 EN 2005. 08. 18

(73) 专利权人 塞门库普公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 B·施皮尔福格尔 K·库克

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C07C 69/76 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4, 709, 083 A, 1987. 11. 24, 全文.

US 4, 209, 510 A, 1987. 06. 24, 全文.

US 5, 280, 119 A, 1984. 01. 18, 全文.

审查员 赵霞

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

富含同位素的氢化硼化合物的合成方法以及
富含同位素的硼烷的合成方法

(57) 摘要

本发明提供从富含同位素的 ^{10}B - 硼酸或 ^{11}B - 硼酸合成富含同位素的氢硼化金属、十四氢十一硼酸金属盐以及癸硼烷的新方法。本发明对合成富含同位素的氢硼化钠或氢硼化锂, $\text{MB}_{11}\text{H}_{14}$ (M 为 Li、Na、K 或烷基铵), 以及癸硼烷特别实用。

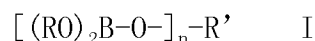
1. 一种合成富含同位素的氢硼化金属的方法,该方法包括如下步骤:

(a) 提供富含同位素的硼酸,其中所述富含同位素的硼酸包括至少 80% ^{10}B 或至少 90% ^{11}B ;

(b) 在可形成富含同位素的硼酸酯的条件下,使硼酸与醇接触;以及

(c) 在可形成富含同位素的氢硼化金属的条件下,以氢化金属铝还原富含同位素的硼酸酯。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述富含同位素的硼酸酯为式 I 化合物:



其中,

各 R 独立地选自直链或分支链烷基、环烷基、环烷基-烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤烷基及烷基醚,或

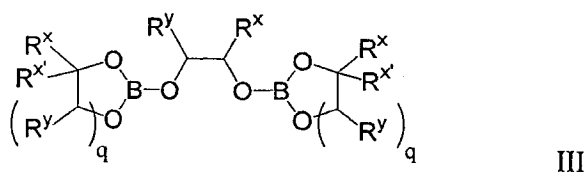
二个 R 基键结在一起,形成 α , ω -亚烷基或 1,2-环亚烷基,各基团可选择地经一个或多个选自烷基、烯基、环烷基、环烷基-烷基、芳基、芳烷基或烷氧基的基团取代;

n 为 1 或 2;以及

当 $n = 1$, R' 选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤烷基或烷基醚;或当 $n = 2$, R' 为 α , ω -亚烷基或 1,2-环亚烷基,各基团可选择地经一个或多个选自烷基、烯基、环烷基、环烷基-烷基、芳基、芳烷基或烷氧基的基团取代。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述富含同位素的硼酸酯为式 B $(\text{OR})_3$ 的化合物,其中,各 R 为相同且 R 选自直链或分支链 C_{1-10} 烷基、苯基、苄基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷基- C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 卤烷基或 C_{2-10} 烷基醚。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,该富含同位素的硼酸酯为式 III 的化合物:



其中,

q 为 1 或 2;以及

各 R^x 、各 R^x 及各 R^y 独立地选自氢、直链或支链 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基或 C_{3-8} 环烷基,或 R^x 与 R^y 键结在一起,形成 α , ω -亚烷基。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其中, R^x 与 R^y 选自氢或直链或支链 C_{1-4} 烷基。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述酯化步骤包括使所述富含同位素的硼酸与至少 3 当量的直链或支链 C_{1-10} 烷醇或至少 1.5 当量 C_{2-10} 烷二醇接触。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中,所述酯化步骤包括使所述富含同位素的硼酸与约 3 当量的直链 C_{2-10} 烷醇或约 1.5 当量直链或支链 1,2- C_{2-10} 烷二醇接触。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,将酯化步骤期间所产生的水从反应混合物中移除。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述酯化步骤在约 95°C 至约 175°C 之间温度下进行。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述还原步骤包括使硼酸酯与氢化金属铝和至少

一种溶剂的混合物接触。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其中, 所述的至少一种溶剂选自乙醚、四氢呋喃、1, 3- 二氧戊环、1, 4- 二噁烷、1, 3- 二噁烷、甲基- 叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲基醚或其混合物。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述混合物包括至少一种选自苯、环己烷、甲基环己烷、甲苯、二甲苯、直链或支链 C_{5-10} 烷、石油醚或其混合物的额外烃溶剂。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述硼烷和氢化金属铝在约 -50°C 至约 50°C 间的温度接触, 然后加热该混合物到约 50°C 至约 150°C 间的温度。

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述富含同位素的硼酸包括至少约 95% ^{10}B 。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述富含同位素的硼酸包括至少约 95% ^{11}B 。

富含同位素的氢化硼化合物的合成方法以及 富含同位素的硼烷的合成方法

[0001] 【发明所属的技术领域】

[0002] 本发明提供合成富含同位素的氢化硼 (borohydride) 化合物的新方法, 以及使用藉由本发明方法所制备的富含同位素的氢化硼化合物作为中间物制备富含同位素的中性或阴离子性硼烷的方法。更明确地, 本发明提供从富含同位素的硼酸合成富含同位素的氢化硼金属 (metalborohydride) 的改进方法, 以及合成富含同位素具 5 至 96 个硼原子的中性或阴离子性的硼烷的方法, 该方法包括制备作为在中性或阴离子性硼烷制备时的中间物的富含同位素的氢化硼金属。

[0003] 【先前技术】

[0004] 大的氢化硼化合物已成为半导体制造中硼掺杂 P- 型杂质区域的重要供应源。尤其是, 大分子量氢化硼化合物例如包括至少 5 个硼原子群集 (cluster) 的氢化硼化合物, 为较佳用于硼原子植入的硼原子供应源。

[0005] 现代半导体技术的重要方向为持续发展较小与较快装置。这制程称为缩小化 (scaling)。藉由微影制程方法中的持续进步来驱动缩小化, 使含有集成电路的半导体基材中的越来越小面貌的清晰。同时一般可接受的缩小化理论, 已发展成于半导体装置设计所有方面的适当调整尺寸中指引芯片制造者, 亦即在每一技术或缩小节点上。在离子植入制程上的最大缩小化冲击, 是接合深度的缩小化, 当装置尺寸减小时, 需要增加浅接合 (shallow junction)。当集成电路技术缩小时, 该增加浅接合的需求, 转换成下列的需求: 必须降低每一缩小步骤的离子植入能量。现在 0.13 微米以下装置要求的极浅接合, 称为“超浅接合 (Ultra-Shallow Junctions)”或“USJ”。

[0006] 制造硼掺杂 P- 型接合的方法, 已因使用硼离子植入制程的困难度而受阻。硼原子质量轻 (分子量 = 10.8), 在回火或其它提高温度过程中, 能更深穿进硅基材并快速扩散至整个基材晶格。

[0007] 已研究将硼群集 (cluster) 或笼形物 (cage) 例如硼烷, 已研究作为传递硼到具降低穿透性半导体基材用的供给源。例如, 藉离子化具式 B_nH_m ($100 > n > 5$ 且 $m \leq n+8$) 的氢化硼分子, 以及用在该植入方法中的离子源而使硼原子得植入到基材。用在硼离子植入方法中的某些较佳化合物, 包括癸硼烷 ($B_{10}H_{14}$) 与十八硼烷 ($B_{18}H_{22}$)。

[0008] 大氢化硼化合物其为具 5 至约 100 个硼原子 (较典型为 10 至约 100 或者 5 至约 25 个硼原子) 的硼化合物, 较佳用在传递硼原子到半导体基材用的分子离子植入方法。通常大氢化硼化合物存在二或更多个结构异构物, 例如二或更多个具相同化学式但在笼构造中有不同硼原子构造排列的化合物。此外, 还有二或更多个具相同数目硼原子但不同数目氢原子的构造相关的氢化硼化合物, 已单离作为各种大小的硼群集。该等化合物经常称为笼型 (closo) (B_nH_n)、电中性笼型 (nido) (B_nH_{n+2})、巢型 (arachno) (B_nH_{n+4})、蛛网型 (hypho) (B_nH_{n+6})、展网型 (conjuncto) (B_nH_{n+8}) 等。因此, 许多不同氢化硼种类其包含结构异构物与含有不同数量的氢的化合物在具有 n 个硼原子的硼化氢方面为经常习知者。例如, 见 Jemmis 等人, J. Am. Chem. Soc., v. 123, 4313-4323 页 (2001 年), 该文提供各种巨多面体硼烷以及习

知具 n 个硼原子与各种氢数量的化合物的评论。

[0009] 国际专利申请号 W003/044837 (加州圣塔克拉拉市应用材料公司) 陈述离子化包含富含 ^{11}B 化合物的富含同位素的硼的化合物, 然后植进基材的离子植入方法。该' 837 公开号叙述以说明在美国专利号 6, 086, 837 (Cowan 等人) 的方法制备富含同位素的硼烷, 报告这些方法是当前用以制备富含 ^{10}B 或 ^{11}B 硼烷的工业制程。

[0010] Cowan (美国专利号 6, 086, 837) 叙述以富含 ^{10}B 硼酸为起始物制备富含 ^{10}B 癸硼烷的方法。不是富含 ^{10}B 就是富含 ^{11}B 氢化硼的 Cowan 制备是以硼酸为起始, 并且包含许多合成与纯化步骤。更明确地, 将硼酸转化成氢硼化碱金属的 Cowan 制程, 包含多个耗时步骤, 而且导致相当低产率有用的富含 ^{10}B 氢化硼, 该氢化硼然后必须受到进一步反应以便得到最终产物。

[0011] 因此, Cowan 的方法是用共沸蒸馏方法从硼酸和甲醇制备 ^{10}B 甲基硼酸酯为开始。然后以三个一步的步骤方式藉冷冻再结晶, 而将甲基硼酸酯从剩余甲醇中分离出来, 产生 80% 产率的三甲基硼酸酯。三甲基硼酸酯然后在 220°C 至 250°C 下加到氢化钠矿油悬浮液, 并加热 12 小时。为了安全的缘故, 需要用金属制回流冷凝管。形成的氢化硼的单离须特别注意。首先, 藉将矿油混合物倒进冰与水混合物中将摧毁过量氢化钠, 此为释出氢气的稍微放热过程。然后用倾析 (decantation) 或使用分液漏斗从矿油中分离水状氢化硼。水状氢化硼不是藉加热至 60°C 并用氮气流冲洗, 就是藉减压移除方式, 必须将甲醇冲洗出。最终的水状溶液包括氢氧化钠及富含 ^{10}B 的氢化硼。使冒泡的二氧化碳通进溶液中将氢氧化钠转化成碳酸钠。生成的泥状物然后用正丙胺萃取并蒸发正丙胺以得到最终产物。硼氢化钠在正丙胺中的溶解度是有限的, 因此需要相当量的挥发性溶剂。典型得到的产率为 45 至 65%。藉由以 Cowan 所叙述的步骤制备富含同位素的硼氢化钠需要共十个耗时的步骤。

[0012] Lippincott 所发表的美国专利号 2, 642, 453 是关于制备三级醇的硼酸酯的方法, 诸如以硼酸与三级醇的缩合, 及以共沸物分馏除水方式制备硼酸三 (三级丁基) 酯等的方法。各种硼酸酯的制备以及水解速率描述于 H. Steinberg & D. L. Hunter 的 *Industry and Engineering Chemistry* v. 49, No. 2, 1957 年, 174-181 页中。

[0013] Kollonitsch 等人所发表的美国专利号 3, 063, 791 中是关于藉使中间物三烷基硼酸酯与氢化碱金属铝接触, 从硼酸制备中性富含氢硼化碱金属及碱土金属的方法。Kollonitsch 未提供合成富含同位素的氢化硼的方法。

[0014] Dunks 与其同僚叙述从氢硼化金属或 MB_3H_8 起始物制备 $\text{MB}_{11}\text{H}_{14}$ 盐及癸硼烷 ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) 的方法。每一篇 Dunks 等人所发表的美国专利号 4, 115, 520、美国专利号 4, 115, 521 及美国专利号 4, 153, 672 是关于合成癸硼烷的方法以及合成 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^-$ 的方法。

[0015] 文献上虽然有合成富含同位素的硼的报告, 但该些合成途径长且经常产生显著低产率的化合物。因此期待有从富含同位素的硼酸中合成富含同位素的氢化硼及富含同位素的硼烷的新方法。特别是期待有合成富含同位素的 MBH_4 、 $\text{MB}_{11}\text{H}_{14}$ 、 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的新方法, 以及制备富含同位素具式 B_nH_m 的大硼烷 (n 为 12 至 96 间且 $m \leq n+8$) 的方法。

【发明内容】

[0016] 我们现已发现制备富含同位素的氢硼化金属、富含同位素的癸硼烷及富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐 (metaltetradecahydroundecabore) ($\text{MB}_{11}\text{H}_{14}$) 的新方法。此外, 合

成十四氢十一硼酸金属盐与癸硼烷的方法合并成制备富含同位素的氢硼化金属的快速方法。本发明对合成富含同位素的 MBH_4 、 $\text{MB}_{11}\text{H}_{14}$ 及 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 特别实用,其中 M 为单价或二价阳离子。

[0017] 在一态样中,本发明提供合成富含同位素的氢硼化金属的改进方法,该方法包括步骤:

[0018] (a) 提供富含同位素的硼酸;

[0019] (b) 在可形成富含同位素的硼酸酯的条件下,使富含同位素的硼酸与醇接触;以及

[0020] (c) 在可形成富含同位素的氢硼化金属的条件下,以氢化金属铝还原富含同位素的硼酸酯。

[0021] 在另一态样中,本发明提供制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐(isotopically enriched metal tetradecahydroundecaborate salt)的改进方法,该方法包括步骤:

[0022] (a) 提供藉由本说明书中任一个方法所制备的富含同位素的氢硼化金属;以及

[0023] (b) 在可形成十四氢十一硼酸金属盐的条件下,使富含同位素的氢硼化金属溶液与式 R-X 的化合物或与富含同位素的 BY_3 (配位体) 接触;其中,

[0024] R 为烷基、烯基或芳烷基;

[0025] X 为氟、氯、溴、碘、烷基磺酸酯或芳基磺酸酯;

[0026] Y 为氟、氯或溴;及

[0027] 配位体为无、醚、胺或吡啶。

[0028] 在又另一态样中,本发明提供制备富含同位素的癸硼烷的方法,该方法包括步骤:

[0029] (a) 依照本说明书中的方法提供富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐;以及

[0030] (b) 在可氧化十四氢十一硼酸金属盐的条件下,使富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐与具至少约 0.6 伏特电极电位 (electrode potential) 的氧化剂,在 -10°C 与 50°C 间的温度接触。

[0031] 与文献上叙述的方法比较,本发明方法以较少的合成及纯化步骤,提供高产率的富含同位素的氢硼化金属、富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐及富含同位素的癸硼烷。此外,该合成方法适合用于制备富含同位素的癸硼烷及富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐,这些硼酸金属盐适合用于作为多种较大富含同位素的硼烷或富含同位素的硼烷混合物的起始物,其中每一硼烷含有 n 个硼原子 ($12 < n < 100$),其中,这些方法包括藉由本发明方法制备至少一种富含同位素的 MBH_4 、富含同位素的 $\text{MB}_{11}\text{H}_{14}$ 及 / 或富含同位素的 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 。较佳合成方法产生具实质上均匀化学组成的产物混合物,例如,较佳合成方法提供式 B_nH_m 化合物,该化合物得以一个或多个构造异构物呈现。在某些其它态样中,藉由本发明亦预期提供硼烷混合物,而每一硼烷包括 n 个硼原子与不同数目的氢原子的合成方法,部份是因为,当在植入制程期间作为包含式 B_nH_m 的单一硼烷的硼烷组成物受到离子化时,此具不同 n 个硼原子硼烷的混合物实质上将产生相同分子离子的混合物。因此,藉由本发明亦预期提供二或多种硼烷化合物诸如 B_nH_m 、 B_nH_p 等的方法,而 $m \neq p$ 且 m 与 p 的绝对差约小于 8。

[0032] 本发明其它态样以下讨论。

[0033] 【实施方式】

[0034] 显然地,我们已经发现制备氢化硼及其盐类包含氢硼化金属、癸硼烷、十四氢十一硼酸金属盐,以及由相同化合物所制备的氢化硼化合物的新方法。本发明方法提供用以制备富含同位素的硼烷及含有硼的化合物的有效合成步骤。

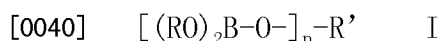
[0035] 在一较佳态样中,本发明提供合成富含同位素的氢硼化金属的方法,该方法包括步骤:

[0036] (a) 提供富含同位素的硼酸;

[0037] (b) 在可形成富含同位素的硼酸酯的条件下,使富含同位素的硼酸与醇接触;以及

[0038] (c) 在可形成富含同位素的氢硼化金属的条件下,以氢化金属铝还原富含同位素的硼酸酯。

[0039] 在藉由本发明所提供的某些较佳氢硼化金属合成方法中,藉由硼酸酯化所制备的富含同位素的硼酸酯为式 I 化合物:



[0041] 其中,

[0042] 每一次出现 R 为独立地选自直链或支链烷基、环烷基、环烷基-烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤烷基及烷基醚,或

[0043] 二个 R 基键结在一起,形成 α , ω -亚烷基或 1,2-环基,各基团可选择地经一个或多个选自烷基、烯基、环烷基、环烷基-烷基、芳基、芳烷基及烷氧基所成群组中的基团取代;

[0044] n 为 1 或 2;以及

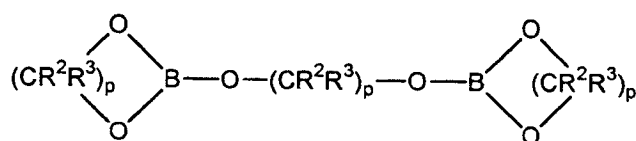
[0045] 当 $n = 1$, R' 选自烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤烷基及烷基醚,或当 $n = 2$, R' 为 α , ω -亚烷基或 1,2-环亚烷基,各基团可选择地经一个或多个选自烷基、烯基、环烷基、环烷基-烷基、芳基、芳烷基及烷氧基所成群组中的基团取代。

[0046] 在藉由本发明所提供的某些较佳富含同位素的氢硼化金属合成方法中,包含该些富含同位素的硼酸酯为式 $B(OR)_3$ 化合物的方法,其中,各 R 独立地选自直链或支链 C_{1-10} 烷基、苯基、苄基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷基- C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 卤烷基及 C_{2-10} 烷基醚。

[0047] 在藉由本发明所提供的其它较佳富含同位素的氢硼化金属合成方法中,包含该些富含同位素的硼酸酯为式 $B(OR)_3$ 化合物的方法,其中,各 R 为相同且 R 选自直链或支链 C_{1-10} 烷基、苯基、苄基、 C_{3-8} 环烷基、 C_{3-8} 环烷基- C_{1-10} 烷基、 C_{2-10} 烯基、 C_{1-10} 烷氧基、 C_{1-10} 卤烷基及 C_{2-10} 烷基醚组成的群组。

[0048] 在藉由本发明所提供的某些其它较佳富含同位素的氢硼化金属合成方法中,该富含同位素的硼酸酯为式 II 化合物:

[0049]



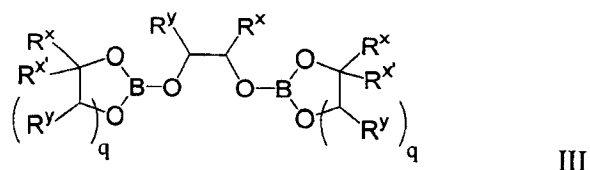
II

[0050] 其中,各 R^2 与各 R^3 独立地选自氢、直链或支链烷基、环烷基、环烷基-烷基、烯基、

芳基、芳烷基、卤烷基及烷基醚；以及 p 为选自 1 至 5 的整数。

[0051] 适于富含同位素的氢硼化金属的合成方法使用的某些较佳式 II 的富含同位素的硼酸酯，包含式 III 富含同位素的硼酸酯：

[0052]



[0053] 其中，

[0054] 每一次出现的 R^x 、 R^x 与 R^y 独立地选自氢、直链或支链 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基及 C_{3-8} 环烷基，或 R^x 与 R^y 键结在一起，形成 α ， ω -亚烷基；以及 q 为 1 或 2。某些特别较佳式 III 化合物包含该些 R^x 、 R^x 与 R^y 为选自氢或者直链或支链 C_{1-4} 烷基。特别较佳的式 III 化合物包含该些 R^x 、 R^x 与 R^y 为甲基及 q 为 1 或 2。由硼酸与 2-甲基-2,4-戊二醇缩合所制备的化合物，例如二硼酸三(2-甲基-2,4-戊二氧)酯 (tris(2-methyl-2,4-pentandiolate) diborate)，为特别较佳式 III 的化合物。

[0055] 虽然酯化步骤的醇与富含同位素的硼酸的化学计量未特别限制，但通常具有足够量的醇以造成硼酸完全转化成硼酸酯为佳者。更佳地，该富含同位素的硼酸与至少 3 当量的醇接触。

[0056] 在某些特别较佳的酯化步骤中，该富含同位素的硼酸与至少 3 当量的直链或支链 C_{1-10} 烷醇，或者与至少 1.5 当量 C_{2-10} 烷二醇接触。更佳地，该富含同位素的硼酸与 3 至 6 间当量的直链或支链 C_{1-10} 烷醇，或与 1.5 至 3 间当量 C_{2-10} 烷二醇接触。在某些特别较佳的酯化步骤中，富含同位素的硼酸与约 3 当量直链 C_{2-10} 烷醇，或与约 1.5 当量直链或支链 1, 2- C_{2-10} 烷二醇接触。

[0057] 较佳酯化步骤包括在去水的条件下使富含同位素的硼酸与醇接触，例如，在进行消耗或除去从反应混合物中的水的条件下。虽然可接受任何移除水的方式，该等方式得包括（但不作为限定的举例）分子筛、硅酸盐、无水盐类诸如氯化钙、硫酸镁、硫酸钠等，或者水或其共沸物的分馏。通常水或水：溶剂共沸物的分馏一般较佳由酯化反应混合物中移除水的方式。由酯化反应混合物中移除水的较佳方法，包含水与至少一种选自甲苯、二甲苯、均三甲苯 (mesitylene)、苯、1,2-二氯乙烷及其混合物溶剂的共沸物分馏。

[0058] 酯化步骤典型地在上升温度 (elevated temperature) 下进行，例如温度至少约 25°C 。更明确地，酯化在温度约高于 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 或约高于 80°C 进行。在某些特别较佳实施例中，酯化步骤在温度 90°C 与 200°C 间、约 95°C 与约 175°C 间或在足够使反应混合物回流的温度下进行。

[0059] 在本发明某些态样中，富含同位素的氢化硼合成方法包括硼酸酯还原步骤，该步骤包括使富含同位素的硼酸酯（如 $B(OR)_3$ ）与氢化金属铝和溶剂的混合物接触。典型较佳氢化金属铝包括至少一个及更佳为二、三或四个结合至铝原子的氢化物配位体。较佳氢化金属铝包含该些金属为族 I 或族 II 金属诸如锂、钠、钾、钙、镁或等的化合物。特别较佳氢化金属铝包含氢化锂铝 (lithium aluminum hydride, LAH)、氢化钠铝及其混合物等。

[0060] 藉由本实时发明提供的方法适合用于制备氢硼化金属与氘硼化金属。因此，具有至少一个或更佳为二、三或四个结合至铝原子的氘化物配位体的氘化金属铝的取代物得用

于本发明方法中取代氢化金属铝以制备富含同位素的氘硼化金属铝。

[0061] 在本发明的较佳方法中,富含同位素的硼酸酯加到至少一种氢化金属铝与至少一种有机流体(如有机溶剂)的混合物中。适合用于还原步骤的较佳溶剂包含(但不限制为)环氧乙烷(oxirane)、醚、聚醚及其混合物。更较佳溶剂典型地选自具1或2个环氧原子的5至7员杂环、 $(C_{1-10} \text{ 烷基})_2$ 醚、 $Me(OCH_2CH_2)_nOMe$ (n 为1至约5)及其混合物。更较佳地溶剂选自乙醚、四氢呋喃、1,3- 二氧戊环、1,4- 二噁烷、1,3- 二噁烷、甲基- 三级丁基醚、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲基醚(diglyme :diethylene glycoldimethyl ether)、四甘醇二甲基醚(tetraglyme :tetraethylene glycoldimethyl ether)及其混合物。在某些实施例中,还原步骤的溶剂得复包括一或更多种额外选自苯、环己烷、甲基环己烷、甲苯、二甲苯、直链与支链 C_{5-10} 烷、石油醚及其混合物的溶剂。

[0062] 富含同位素的硼酸酯典型地在适合于避免失控的放热反应的温度及速率下,加到氢化金属铝/ 溶剂混合物中。因此,较佳还原步骤包括在温度 $-78^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$ 间使富含同位素的硼烷与氢化金属铝接触。更较佳地在温度 $-50^{\circ}C$ 至 $50^{\circ}C$ 间使富含同位素的硼烷与氢化金属铝接触,然后加热混合物到温度 $50^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 间。在藉由本实时发明所提供的其它较佳还原步骤中,在温度 $0^{\circ}C$ 至 $30^{\circ}C$ 间使富含同位素的硼烷与氢化金属铝接触,且然后加热该混合物到回流。在本发明方法又其它较佳还原步骤中,以适合保持混合物温度低于该混合物沸点的速率,将富含同位素的硼烷加到氢化金属铝混合物中。通常,在所有富含同位素的硼酸酯加到氢化金属铝的混合物后,该加热回流反应混合物1至48小时,或更较佳地1至24小时,或者加热该反应混合物约2至约12小时。

[0063] 本发明提供从富含同位素的硼酸合成富含同位素的氢硼化金属的方法。因此,本发明提供具有现有硼原子的50%为 ^{10}B ,呈现于硼酸中至少约80%硼原子为 ^{10}B ;呈现于硼酸中至少约90%硼原子为 ^{10}B ;呈现于硼酸中至少约95%硼原子为 ^{10}B ;或更较佳地呈现于硼酸中至少约99%硼原子为 ^{10}B ,的富含同位素的硼酸为起始,制备富含同位素的氢硼化金属的方法。本发明复提供具有现有硼原子的90% ^{11}B ,呈现于硼酸中至少约95%硼原子为 ^{11}B ;或更较佳地呈现于硼酸中至少约99%硼原子为 ^{11}B ,的富含同位素的硼酸为起始,制备富含同位素的氢硼化金属的方法。

[0064] 在某些其它态样中,本发明提供制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐的方法,该方法包括步骤:

[0065] (a) 提供依照本说明书中所叙述的任一个方法所制备富含同位素的氢硼化金属;以及

[0066] (b) 在可形成十四氢十一硼酸金属盐的条件下,使富含同位素的氢硼化金属溶液与式 $R-X$ 的化合物或与富含同位素的 BY_3 (配位体)接触;其中,

[0067] R 为烷基、烯基或芳烷基;

[0068] X 为氟、氯、溴、碘、烷基磺酸酯或芳基磺酸酯;

[0069] Y 为氟、氯或溴;及

[0070] 配位体不存在,或为醚、胺或吡啶。

[0071] 在某些其它态样中,本发明提供制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐的方法,该方法包括步骤:

[0072] (a) 提供富含同位素的硼酸;

[0073] (b) 在可形成富含同位素的硼酸酯的条件下,使富含同位素的硼酸与醇接触;

[0074] (c) 在可形成富含同位素的氢硼化金属的条件下,以氢化金属铝还原富含同位素的硼酸酯;以及

[0075] (d) 在进行形成十四氢十一硼酸金属盐的条件下,使富含同位素的氢硼化金属溶液与式 R-X 的化合物或与富含同位素的 BY_3 (配位体) 接触;其中,

[0076] R 为烷基、烯基或芳烷基;

[0077] X 为氟、氯、溴、碘、烷基磺酸酯或芳基磺酸酯;

[0078] Y 为氟、氯或溴;及

[0079] 配位体不存在,或为醚、胺或吡啶。

[0080] 在某些较佳制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐的方法中,该富含同位素的氢硼化金属与直链或支链 C_{1-10} 氯烷、直链或支链 C_{1-10} 溴烷、直链或支链 C_{1-10} 碘烷、氯 C_{3-8} 环烷、氯 C_{5-8} 环烯、溴 C_{3-8} 环烷、溴 C_{5-8} 环烯、碘 C_{3-8} 环烷、碘 C_{5-8} 环烯、 C_{6-10} 芳烷基甲基氯 (C_{6-10} aralkylmethylchloride)、 C_{6-10} 芳烷基甲基溴、 C_{6-10} 芳烷基甲基碘或其混合物接触。更较佳地,式 R-X 的化合物选自直链或支链 C_{1-10} 氯烷、直链或支链 C_{1-10} 溴烷及直链或支链 C_{1-10} 碘烷的化合物。在其它较佳实施例中,式 R-X 的化合物选自直链或支链 C_{3-10} 氯烷、直链或支链 C_{3-10} 溴烷、直链或支链 C_{3-10} 碘烷。在某些特别较佳制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐方法中,式 R-X 的化合物为溴烷或碘烷诸如选自自由溴丁烷、碘丁烷、溴戊烷、碘戊烷、溴己烷、碘己烷、溴庚烷、碘庚烷、溴辛烷、碘辛烷、苄基溴 (benzylbromide)、苄基碘及其混合物所组成群组的化合物。

[0081] 在某些其它较佳制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐方法中,富含同位素的 BY_3 (配位体) 为为一种其中 Y 为氟及配位体为醚的化合物。更较佳地,配位体选自四氢呋喃或乙醚,例如, BY_3 (配位体) 为富含同位素的 BF_3 -四氢呋喃或富含同位素的 BF_3 -(OEt₂)。

[0082] 在较佳合成富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐方法中,富含同位素的氢硼化金属与至少约 1 当量式 R-X 的化合物接触。更较佳地,氢硼化金属与 1 至 10 当量式 R-X 的化合物、与 1.5 至 7.5 当量式 R-X 的化合物或者与 2 至 6 当量式 R-X 的化合物接触。其它较佳合成富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐方法中,富含同位素的氢硼化金属与约 2、约 2.5、约 3、约 3.5 或约 4 当量式 R-X 的化合物接触。在某些特别较佳合成富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐方法中,富含同位素的氢硼化金属与约 2.5 当量式 R-X 的化合物接触。

[0083] 在较佳合成富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐方法中,氢硼化金属与式 R-X 的化合物在温度 50°C 至 200°C 间接触。更较佳地,氢硼化金属与式 R-X 的化合物的混合物在 60°C 至 180°C 间、在 70°C 至 160°C 间或者在 80°C 至约 140°C 间加热。在某些较佳实施例中,冷凝管或其它使挥发的物质返回到反应混合物中的机制附加到反应器,其中加热氢硼化金属与式 R-X 的化合物的混合物以避免溶剂或式 R-X 的化合物的挥发性损失。

[0084] 氢硼化金属与式 R-X 的化合物的混合物典型地在至少一种非反应性流体存在下进行加热。较佳非反应性流体包含具至少加热该混合物温度沸点的有机溶剂。更明确地,溶剂得选自环氧乙烷、聚醚、芳香族的碳氢化合物等。某些 (但不限定为) 适合用于加到氢化硼与式 R-X 的化合物的混合物的较佳溶剂包含二噁烷、二甲氧乙烷、二甘醇二甲基醚、三甘醇二甲基醚 (triglyme: triethylene glycol dinethyl ether)、四甘醇二甲基醚、甲苯、二甲苯及其混合物。

[0085] 在另一较佳态样中,本发明提供合成富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐的方法。因此,本发明提供制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐的方法,其中该十四氢十一硼酸金属盐至少约 50% 硼原子为 ^{10}B ;该十四氢十一硼酸金属盐中至少约 80% 硼原子为 ^{10}B ;该十四氢十一硼酸金属盐中至少约 90% 硼原子为 ^{10}B ;该十四氢十一硼酸金属盐中至少约 95% 硼原子为 ^{10}B ,或更较佳地该十四氢十一硼酸金属盐中至少约 99% 硼原子为 ^{10}B 。本发明复提供制备富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐的方法,其中该十四氢十一硼酸金属盐中至少约 90% 硼原子为 ^{11}B ;该十四氢十一硼酸金属盐中至少约 95% 硼原子为 ^{11}B ,或更较佳地该十四氢十一硼酸金属盐中至少约 99% 硼原子为 ^{11}B 。

[0086] 在又其它态样中,本发明提供制备富含同位素的癸硼烷方法,该方法包括步骤:

[0087] (a) 依照本说明书叙述的方法提供富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐;以及

[0088] (b) 在可氧化十四氢十一硼酸金属盐的条件下,使富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐与具至少约 0.6 伏特电极电位的氧化剂,在 -10°C 至 50°C 间的温度接触。

[0089] 更明确地,本发明提供制备富含同位素的癸硼烷方法,该方法包括步骤:

[0090] (a) 提供富含同位素的硼酸;

[0091] (b) 在可形成富含同位素的硼酸酯的条件下,使富含同位素的硼酸与醇接触;

[0092] (c) 在可形成富含同位素的氢硼化金属的条件下,以氢化金属铝还原富含同位素的硼酸酯;

[0093] (d) 在可形成十四氢十一硼酸金属盐的条件下,使富含同位素的氢硼化金属与式 R-X 的化合物或与富含同位素的 BY_3 (配位体) 接触;其中,

[0094] R 为烷基、烯基或芳烷基;

[0095] X 为氟、氯、溴、碘、烷基磺酸酯或芳基磺酸酯;

[0096] Y 为氟、氯或溴;及

[0097] 配位体不存在,或为醚、胺或吡啶;以及

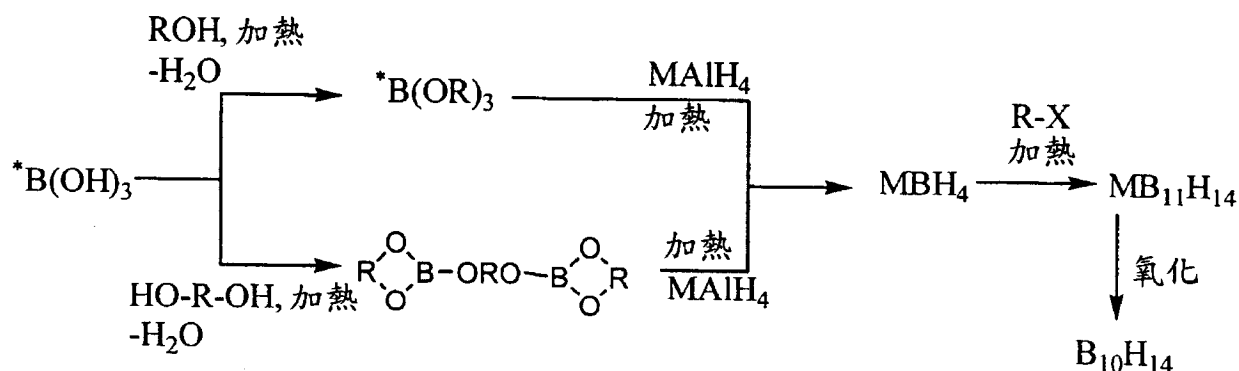
[0098] (e) 在可氧化十四氢十一硼酸金属盐的条件下,使富含同位素的十四氢十一硼酸金属盐与具至少约 0.6 伏特电极电位的氧化剂,在 -10°C 至 50°C 间的温度接触。

[0099] 适合用于本发明方法的较佳氧化条件包含该些 Dunk 等人发表于美国专利号 4,115,520 及于无机化学 (Inorganic Chemistry), v. 20 (1981 年), 1692 页中所陈述的条件。更较佳地,适合用于本说明书所提供合成方法的氧化剂,包含选自 $\text{Ag}^{+2}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{Au}^{+3}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{Ce}^{+4}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{CeOH}^{+3}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{HClO}^{-}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{ClO}_3^{-}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{ClO}_4^{-}/\text{H}^{+}$ 、 CO^{+3} 、 $\text{Cr}^{+4}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{Fe}(\text{菲咯啉})_3^{+3}/\text{H}^{+}$ ($\text{Fe}(\text{phenanthroline})_3^{+3}/\text{H}^{+}$)、 $\text{IO}_3^{-}/\text{H}^{+}$ 、 $\text{MnO}_2/\text{H}^{+}$ 、 $\text{NiO}_2/\text{H}^{+}$ 、 Np^{+4} 、 O_2/H^{+} 、 $\text{PbO}_2/\text{H}^{+}$ 、 $\text{PbO}_2^{-}/\text{SO}_4^{-2}/\text{H}^{+}$ 、 Pu^{+4} 、 Pu^{+5} 、 RuO_4 、 Ti^{+3} 、 U^{+5} 及 $\text{V}(\text{OH})^{+}$ 的氧化剂。

[0100] 在另一较佳态样中,本发明提供合成富含同位素的癸硼烷方法。因此,本发明提供制备富含同位素的癸硼烷的方法,其中该癸硼烷中至少约 50% 硼原子为 ^{10}B ;该癸硼烷中至少约 80% 硼原子为 ^{10}B ;该癸硼烷中至少约 90% 硼原子为 ^{10}B ;该癸硼烷中至少约 95% 硼原子为 ^{10}B ,或更较佳地该癸硼烷中至少约 99% 硼原子为 ^{10}B 。本发明复提供制备富含同位素的癸硼烷的方法,其中该癸硼烷中至少约 90% 硼原子为 ^{11}B ;该癸硼烷中至少约 95% 硼原子为 ^{11}B ,或更较佳地该癸硼烷中至少约 99% 硼原子为 ^{11}B 。

[0101] 某些较佳合成富含同位素的癸硼烷方法为以概要的流程图表示如下:

[0102]



[0103] 本说明书使用的术语“硼烷 (borane)”或“氢化硼 (boron hydride)”是关于包括有硼与氢的化合物。更明确地硼烷或氢化硼意指关于具式 B_nH_m 的氢化硼化合物, 其 $5 \leq n \leq 100$ 且 $m \leq n+8$, 其中 m 与 n 满足巨多面体硼烷的电子计数规则。虽然在某些实施例中额外的元素得出现在氢化硼化合物中, 通常中性氢化硼化合物基本上是由硼与氢组成。硼烷及氢化硼术语意指包含具式 B_nH_m 化合物的纯硼烷异构物、立体异构物的混合物、非镜相异构物 (diastereomer) 及结构异构物, 以及具式 $\text{B}_n\text{H}_{(m)i}$ 硼烷的混合物, 其中 i 为不同硼烷的数目, 而 $(m)i$ 为每一 i 硼烷化合物中氢原子的数目, 其中每一 $(m)i$ 相同或不同。包括有氢化硼阴离子的盐类包括为选自能形成稳定可分离的 (isolable) 盐类的任何阳离子种类。较佳阳离子包含单价及双价阳离子, 例如包括碱金属、碱土金属以及铵阳离子诸如三烷基铵与四烷基铵阳离子。

[0104] 本说明书使用的术语“烷基”是关于较佳地具有 1 至 20 个碳原子, 最较佳地具有 1 至 10 个碳原子 (“较低碳数烷基”) 的单价直链、支链或环烷基基团。该术语举例的基团诸如有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正己基、2-甲基丙基、3-甲基丁基等。

[0105] 本说明书使用的术语“环烷”是关于具 3 至 10 个碳环原子或者更较佳地具 5 至 8 个或 5 至 7 个碳环原子的环状脂肪族 (aliphatic) 碳氢化合物。环烷得用一或多个烷基取代基来取代。该术语是藉由诸如有环戊烷、环己烷、甲基环己烷等化合物来示例。

[0106] 本说明书使用的术语“芳烷基”是关于藉由至少一个芳基基团取代的单价直链、支链或环烷基基团, 其中该术语“芳基”表示在芳香族环诸如苯基、联苯基、1-基 (1-naphthyl) 及 2-基只含有碳原子。特别较佳芳烷基基团包含苄基 (benzyl)、甲基、苯乙基、2-苯乙基等。

[0107] 本说明书使用的术语“卤”或“卤素”是关于氟、氯、溴或碘。

[0108] 对上述含有一个或多个取代基的任何一个基团, 熟悉该项技术者所明了, 以致该等基团不含有任何立体上不能实行的或合成上行不通的取代或取代型态。

[0109] 下列非限制用的实施例是用以印证本发明。所有本发明述及的文件并于本说明说中作为参考。

[0110] 实施例 1

[0111] ^{10}B 三丁基硼酸酯

[0112] 将 ^{10}B -硼酸 (40 克)、正丁醇 (200 克) 与甲苯 (约 100 毫升) 置入在具有 Dean-Stark 接收器以及其上附有回流冷凝管的单颈 500 毫升圆底烧瓶中。加热该混合物至回流, 并借着甲苯-水共沸物的蒸馏从混合物中移除水。移开 Dean-Stark 接收器后, 分馏该产物混合物。在常压下当分馏沸点在 226°C 至 228°C 时得到 ^{10}B 三丁基硼酸酯 (195 克,

87%分离产率)。

[0113] 实施例 2

[0114] 富含 ^{11}B 三丁基硼酸酯

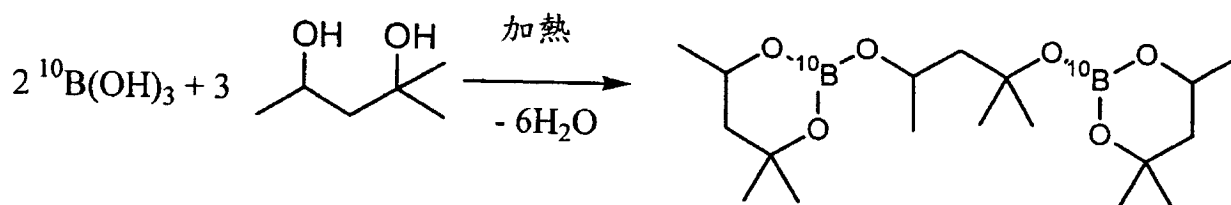
[0115] 以富含 ^{11}B 硼酸为起始物,依照实施例 1 叙述的步骤制备 ^{11}B 三丁基硼酸酯。

[0116] 实施例 3

[0117] 富含 ^{10}B 二硼酸三(2-甲基-2,4-戊二醇)酯

[0118] 将富含 ^{10}B -硼酸、2-甲基-2,4-戊二醇与甲苯以 1 : 1.5 : 1 莫耳比率混合在具 Dean-Stark 接收器以及其上附有回流冷凝管的反应器中。加热该混合物至回流,且藉由缩合反应所生成的水随着甲苯-水共沸物除去。加热该混合物直至在 Dean-Stark 接收器中已收集 3 莫耳当量的水为止。反应混合物包括基本上定量产率的富含 ^{10}B 二硼酸三(2-甲基-2,4-戊二醇)酯产物及甲苯。在氢硼化金属合成的下一步骤中该混合物得直接与氢化金属铝接触。可选择地,富含 ^{10}B 二硼酸三(2-甲基-2,4-戊二醇)酯得在减压下藉除去甲苯而纯化。

[0119]



[0120] 实施例 4

[0121] 富含 ^{11}B 二硼酸三(2-甲基-2,4-戊二醇)酯以实施例 3 的方法制备,其中使用富含 ^{11}B 硼酸取代 ^{10}B 硼酸。

[0122] 实施例 5

[0123] 富含 ^{11}B 氢硼化钠

[0124] 在氩气大气下将无水四氢呋喃(1 升)与无水乙醚(700 毫升)置入在装配有顶部搅拌器及回流冷凝管的 5 升三颈烧瓶中。将氢化钠铝(105 克,约 86%纯度,1.77 莫耳)加到反应烧瓶中,并将压力均等的加料漏斗装入于实施例 2 所制备的富含 ^{11}B 三丁基硼酸酯(427 毫升,1.57 莫耳)。逐滴将硼酸酯加到搅拌反应混合物中,且逐渐加热该反应混合物到回流并维持回流数小时。冷却后,在氩气大气正压下过滤富含 ^{11}B 氢硼化钠粗固体,用干燥甲苯清洗该固体以除去丁醇铝(aluminumbutoxide)副产物,且在氩气大气正压下藉由过滤除去甲苯。必要时重复甲苯清洗及过滤步骤以除去残留的丁醇铝副产物。产率 55.5 克,1.46 莫耳,93.1%。由 ^{11}B 核磁共振光谱观察到的唯一硼物种为相当于 $^{11}\text{BH}_4$ (中心在 -37ppm 的 1 : 4 : 6 : 4 : 1 五重峰)的共振。若有必要,富含 ^{11}B 的 $\text{Na}^{11}\text{BH}_4$ 能复以从二甘醇二甲基醚再结晶或以液态胺萃取来纯化。得到的产物保有富含 ^{11}B 的 $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$ 及富含 ^{11}B 三丁基硼酸酯起始物的同位素纯度。该制备已经成功地放大到数公斤量而无产品质量损失。

[0125] 实施例 6

[0126] 富含 ^{10}B 氢硼化锂

[0127] 在氩气大气下将溶于无水四氢呋喃(40 毫升)的氢化锂铝(5.5 克)、无水乙醚(70 毫升)以及搅拌磁子置在圆底烧瓶中。由压力均等的滴料漏斗将实施例 3 所制备的含有二硼酸三(2-甲基-2,4-戊二醇)酯的甲苯溶液逐滴加到反应混合物中。然后加热该反应混

合物 15 小时。冷却后,过滤沉淀物以除去烷氧化铝 (aluminum alkoxide) 副产物。该澄清液含有富含 ^{10}B 氢硼化锂作为唯一的硼物种 (其含有在 -37ppm (1 : 4 : 6 : 4 : 1 五重峰) 的单一共振的 ^{10}B 核磁共振光谱所证明)。未观察到其它硼共振。氢硼化锂藉加入 1,4-二噁烷从溶剂中沉淀出来,该 1,4-二噁烷接着能藉在真空中加热单离出的固体而除去,而得到富含 ^{10}B 氢硼化锂。

[0128] 实施例 7

[0129] $\text{Na}^{11}\text{B}_{11}\text{H}_{14}$ 与 $^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的制备

[0130] 藉由 Dunks 等人所发表美国专利号 4,153,672、4,115,520 及 4,115,521 中所描述者以及 Dunks 等人于学术刊物,无机化学, v. 17 (1978 年) 1514 页以及 Dunks 等人于无机化学 v. 20 (1981 年) 1692 页叙述的方法,经由 $\text{Na}^{11}\text{B}_{11}\text{H}_{14}$, 容易将 $\text{Na}^{11}\text{BH}_4$ 转变成富含 ^{11}B 癸硼烷 $^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 。得到的产物保有富含 ^{11}B 的 $\text{Na}^{11}\text{BH}_4$ 起始物的同位素纯度。

[0131] 以下步骤用于从富含 ^{11}B 氢硼化钠中制备富含 ^{11}B 十四氢十一硼酸 (1-) 离子, $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ 。将装配有插入温度计的温度计应接器 (adapter) 并与氩气源连接的 6 升四颈圆底烧瓶,顶部搅拌器插在中央颈内。压力均等的加料漏斗插到第三颈。最后,将冷水冷凝管插到第四颈顺着冷凝管出口方向导到装有丙酮的清洗器中。随着装置完全干燥及用氩气吹赶后,接着将富含 ^{11}B 氢硼化钠 (58 克, 1.54 莫耳) 与二甘醇二甲基醚 (600 毫升) 加入到圆底烧瓶中。之后加热该反应混合物到 150°C , 接着将正溴戊烷 (480 毫升, 3.85 莫耳) 从加料漏斗以整个周期 5 小时逐滴加入同时维持反应混合物温度在 $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 。复加热该混合物直至气体释放实际上停止为止。

[0132] 反应混合物冷却至室温后,过滤产生的泥状物并用乙醚清洗。在真空下除去合并滤液的挥发性化合物。将得到的油状物溶解于水中,加入氯化三乙胺以产生 $(\text{HNEt}_3)[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ 沉淀。典型单离产率为 60 至 67%。

[0133] 为使转化成富含 ^{11}B 癸硼烷,首先将三乙胺盐转化成钾或钠盐使于水中具溶解度。藉由 Dunks 等人所发表的美国专利号 4,115,521 中及无机化学 v. 20 (1981 年) 1692 页所述,藉氧化 $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ 盐能达到转化成癸硼烷。或者,如 Dunks 等人所发表的美国专利号 4,115,521 中及无机化学 v. 20 (1981 年) 1692 页所述,富含 ^{11}B 的 $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ 的钠盐除去二甘醇二甲基醚后能直接变成富含 ^{11}B 癸硼烷。

[0134] 关于本发明较佳实施例,本发明已做详细叙述。因而察知到熟悉本项技术者,于思考本发明揭露而进行的修饰与改进,仍不离本发明的精神与范畴。