

超声合成三烷基硼的研究*

李德湛 李银奎 龙永福 张红萍

(国防科技大学材料工程与应用化学系, 长沙 410073)

摘要 在超声波作用下通过修正的有机金属路线一步合成三烷基硼,使得反应产率提高、反应时间也大大缩短。

关键词 三乙基硼, 三丙基硼, 三丁基硼, 超声波

分类号 TQ63

The Preparation of Trialkylborane in the Presence of Ultrasound

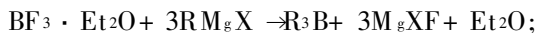
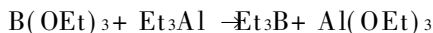
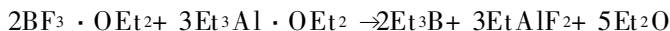
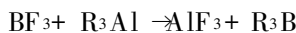
Li Dezhan Li Yinkui Long Yongfu Zhang Hongping

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

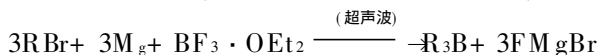
Abstract Trialkylborane is synthesized by modified organometallic route in the presence of ultrasound, as a result, the yield is higher and the reaction time is reduced.

Key words triethylborane, tripropylborane, tributylborane, ultrasound

在有机合成之中,三烷基硼是一种十分有价值的中间产物。目前国内外合成三烷基硼的传统方法主要有^[1]:



本文采用超声波,通过修正的有机金属路线,一步合成出三烷基硼,反应如下:



1 实验部分

1.1 主要试剂

三氟化硼乙醚(使用以前在 CaH_2 存在下新蒸)、无水乙醚加钠/二苯酮蒸出,溴代烷为化学纯,碘为分析纯。

1.2 实验过程

在置于超声清洗反应器的三口烧瓶中加入 M_g 粉、 I_2 (少许),再加入干燥后的新蒸的三氟化硼乙醚及无水乙醚。把溴代烷和乙醚配成乙醚溶液,放入恒压滴液漏斗中。启动超声清洗机反应器开始反应,同时滴加溴代烷的乙醚溶液,1~3min内引发反应, I_2 的红棕色消失,继续滴加溴代烷溶液,使乙醚较剧烈沸腾,3~6min滴加完毕,超声波继续振荡15~60min,停止反应。把乙醚层转移到单口瓶中,在氮气保护下常压蒸馏掉乙醚后,再减压蒸馏得到产物,称重并计算产率,密封保存。

2 结果与讨论

* 国家部委基金项目资助

1999年1月5日收稿

第一作者:李德湛,男,1976年生,助教

2.1 超声合成三乙基硼的影响因素。

下表详细讨论了反应物浓度($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 在乙醚中的摩尔浓度)、反应时间对产率的影响:

表 1 反应浓度对产率的影响

Tab. 1 Effect of concentration on the rate

反应浓度(M/L)	反应温度(K)	反应时间(h)	产物性状	产率(%)
0.25	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	75
0.5	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	75
1.0	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	70
2.0	305 ~ 340	0.5	无色透明, 能自燃	42

表 2 反应时间对产率的影响

Tab. 2 Effect of reaction time on the rate

反应时间(h)	反应温度(K)	反应浓度(M/L)	产物性状	产率(%)
0.25	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	50
0.5	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	75
1	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	77
2	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	78

从表 1 可以看出浓度为 0.25、0.5M 时, 反应不是很剧烈, 产率相差不大, 但浓度为 1M 时, 由于不易散热, 产率偏低, 同时反应剧烈, 难于控制, 当浓度达到 2M 时, 反应十分剧烈, 反应瓶内温度很高, 乙醚大量挥发, 产率下降明显。

而从表 2 可以看出, 利用超声波合成, 反应进行 30min 以后, 反应较完全了, 产率可达 75%。

由以上结果可以确定, 利用超声波合成三乙基硼的最佳反应条件是: 氮气保护, 溴乙烷与三氟化硼乙醚的摩尔比为 3 : 1, 以无水乙醚为溶剂, 三氟化硼在乙醚中的浓度为 0.5M, 滴加完毕后回流时间为 30min。

2.2 三丙基硼、三丁基硼的超声合成

利用前面合成三乙基硼的最佳反应条件, 本实验又成功地合成出了三丙基硼、三丁基硼, 如表 3。

表 3 三丙基硼、三丁基硼的合成情况

Tab. 3 Preparation of the tripropylborane and tributylborane

合成产物	反应温度(K)	反应浓度(M/L)	产物性状	产率(%)
三丙基硼	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	73
三丁基硼	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	78

由上可见, 利用超声波合成三烷基硼有很好的效果。

2.3 三烷基硼合成途径的对比

表 4 反应途径的对比

Tab. 4 Contrast of the reaction methods

合成产物	合成途径	反应温度(K)	反应时间(h)	产物性状	产率(%)
三乙基硼	未加超声	305 ~ 308	2	无色透明, 能自燃	62%
三乙基硼	超声	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	75%
三丙基硼	未加超声	305 ~ 308	3	无色透明, 能自燃	60%
三丙基硼	超声	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	73%
三丁基硼	未加超声	305 ~ 308	3.5	无色透明, 能自燃	63%
三丁基硼	超声	305 ~ 320	0.5	无色透明, 能自燃	78%

由表 4 可知, 超声合成与未加超声合成相比, 不但反应时间短, 而且产率也有较大提高。

2.4 三烷基硼的 IR 表征

用 Hitachi270-30 型红外光谱仪, 波数范围 $400 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ 。对液体样品采用 KBr 压片液膜法进行测试, 测得的 IR 图谱见图 1。

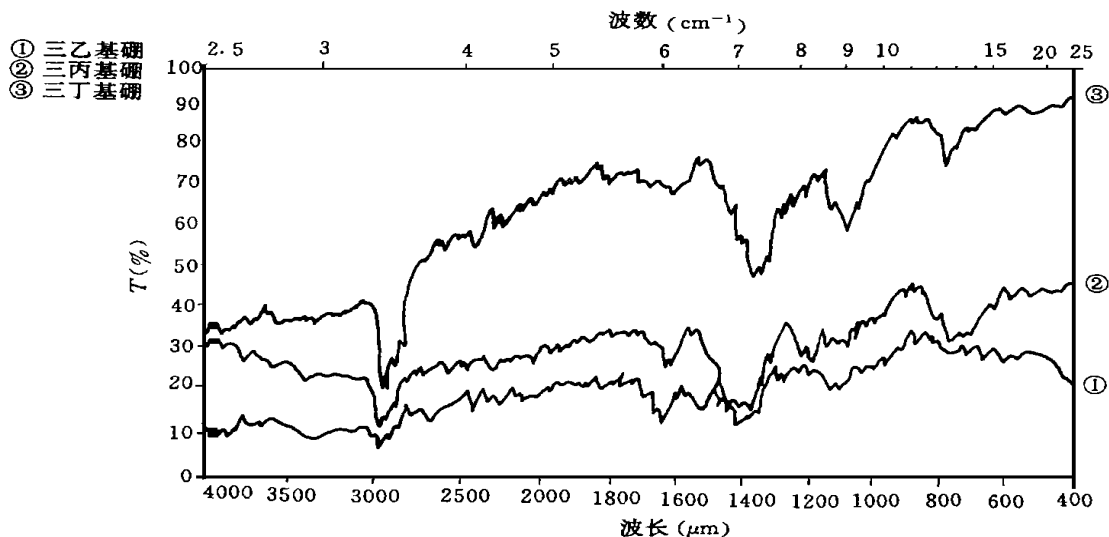


图 1 三烷基硼的 IR 图谱

Fig. 1 The IR spectrum of the trialkylborane

表 5 三烷基硼的 IR 特征吸收峰

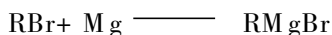
Tab. 5 The IR characteristic absorption bands of trialkylborane

The IR characteristic absorption bands	
$2970 \text{cm}^{-1} \sim 2975 \text{cm}^{-1}$	甲基的非对称伸缩振动($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$); $2860 \text{cm}^{-1} \sim 2880 \text{cm}^{-1}$: 甲基的对称伸缩振动($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$);
$2910 \text{cm}^{-1} \sim 2950 \text{cm}^{-1}$	亚甲基的非对称振动($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$); $2840 \text{cm}^{-1} \sim 2860 \text{cm}^{-1}$: 亚甲基的对称振动($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$);
$1470 \text{cm}^{-1} \sim 1475 \text{cm}^{-1}$	甲基亚甲基的面内摇摆振动($\delta^{\text{in}}\text{CH}_3, \delta^{\text{in}}\text{CH}_2$); 1310cm^{-1} : B—CH ₂ 中亚甲基的面外摇摆振动;
720cm^{-1}	—(CH ₂) ₂ —的非平面摇摆振动; 725cm^{-1} : —(CH) ₃ —的非平面摇摆振动;
$1410 \text{cm}^{-1} \sim 1400 \text{cm}^{-1}$, $1375 \text{cm}^{-1} \sim 1330 \text{cm}^{-1}$, $1150 \text{cm}^{-1} \sim 1100 \text{cm}^{-1}$, 780cm^{-1}	是与 B—C 键吸收有关的峰, 其中 1400cm^{-1} 为 B—C 的变形振动, 1375cm^{-1} 为 B—C 的伸缩振动。

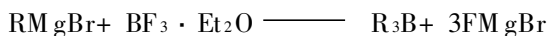
3 三烷基硼超声合成的机制^[2]

本文采用超声波合成三烷基硼的机制大致如下:

首先由于超声波的超声空蚀作用^[3], 对镁金属表面造成“损伤”, 使镁粉活化, $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{\text{(活化)}}$, 随着 RBr 的滴加, 被超声空化与活化镁粉迅速形成格氏(Grignard)试剂:



由于溶液中存在大量的三氟化硼乙醚早已被激活, 它能立刻与格氏试剂反应生成三烷基硼和镁盐:



这与传统有机金属合成过程好像一样, 但是由于超声波的声空化作用, “克服了物理上的反催化作用”, 使两个步骤的反应都进行得很快, 几乎可以看成是一步合成。

参考文献

- 1 王积涛, 宋礼成. 金属有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1985
- 2 Yamamoto Akio. JP kokai 77, 154, 900(22. Dec. 1977)
- 3 冯若, 李化茂. 声化学及其应用. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992