

硼 烷 的 制 备

中国科学技术情报研究所

科学出版社

81
140

硼 烷 的 制 备

中国科学技术情报研究所

2045.6

科 学 出 版 社

內 容 簡 介

由于硼烷的衍生物是最重要的**高能燃料**，所以硼烷的科学研究和生产最近在各国都受到极大的重视。本书总结了制备硼烷的六种方法，推测了硼烷高能燃料的化学组成和分析了需要解决的五个主要问题。这一综合报告提供了硼烷化学和工艺方面的重要情报，有助于这项尖端技术在我国的发展和建立。

硼 烷 的 制 备

中国科学技术情报研究所

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1958年10月第一版

书号: 1486 字数: 19,100

1959年2月第二次印刷

开本: 850×1168 1/32

(京) 206—4,405

印张: 7/8

統一書号: 13031·892

定 价: 0.19 元

前 言

硼烷的衍生物是最近研究成功的高能燃料，它們的制备已发展成为一項新的化学工業，硼烷的生产密切地关系着国防工業和其它重工業。从科学技术上来看，是属于尖端技术的。硼烷的科学研究和生产对我国來說还是空白点。現在各有关部門已开始着手进行研究，紛紛来信、来电要我所提供关于这方面的情报資料。我們認為能給这项重要工作起尖兵作用是光荣的，乃集体突击，完成了这篇專題报告，总结了四十多年来硼烷在制备方面的发展，特別着重討論了二次世界大战后的新成就。

搜集到的关于硼烷的科学文献有三百余篇，其中很大一部分是从理論方面来討論分子結構的，还有一部分是关于硼烷复杂衍生物的化学性質的，編写时只挑选了其中与制备关系密切的 95 篇，进行了分析和討論。本报告除討論了各种制备方法外，并在大体上推测了硼烷高能燃料的化学組成和分析了需要解决的五个主要問題。

編者对于編写这类專題綜合报告缺乏經驗，并且由于時間匆促，遺漏和錯誤在所难免，务請讀者多予批評和指教。

編 者

1958 年 9 月 25 日

目 录

一、引言	1
1. 硼氢化合物的命名原则	1
2. 硼烷发展简史	2
二、几种主要硼烷的性质	3
1. 六种主要硼烷	3
2. 硼烷性质简表	4
3. 硼烷的化学性质概述	4
三、二次世界大战前的制备方法	7
1. 硼化镁法	7
2. 放电法	7
四、战后发展的制法	8
1. 金属还原干法	8
2. 氢化金属还原法	9
3. 卤化硼酸溶液法	9
1) 利用氢化锂铝为还原剂	9
2) 利用氢化锂为还原剂	10
3) 利用三甲氧硼氢化钠为还原剂	11
4) 用二甲氧乙醚为溶剂	12
5) 利用 $H_3BN(C_2H_5)_3$ 为原料	12
6) 连续法	13
7) 金属硼氢化物的新制法	13
4. 铝还原湿法	13
五、关于硼烷高能燃料化学组成的推测	14
六、硼烷燃料的制造上需要解决的主要问题	16
1. 原料问题	16
2. 真空操作技术	17
3. 戊硼烷的制备	17
4. 硼烷的烷基化	17
5. 安全及储运	18
七、结语	19
参考文献	20

一、引言

由于硼和氢这两种元素都具有很高的燃烧热,所以硼氢化合物氧化时必然产生大量的能。从热化学数据方面可以计算出来,氢化硼燃烧时所发出的热量约为同等重量的汽油燃烧时发热量的两倍。这使硼氢化合物成为相当理想的高能燃料,应用在火箭和导弹上。硼氢化合物还能迅速地和水起放热反应,因此,更适宜于作水底火箭的燃料。从1946年起,科学家就开始重视这一问题^[1]。近两年来,这种高能燃料已进入大量生产和利用的阶段^[2,3]。硼氢化合物的制备是化工方面的尖端技术之一。

1. 硼氢化合物的命名原则 为了便于叙述,首先对硼氢化合物的命名原则,作一简要的说明。由于硼氢化合物的分子式和饱和碳氢化合物有相似之处,饱和碳氢化合物称为“烷”,所以硼氢化合物称为“硼烷”。俄文是 бораны, 英文是 boranes。BH₃ 作为单体,事实上是不存在的,可是它有很多衍生物,仿照有机烷属化合物的命名系统,我们称 BH₃ 为甲硼烷(俄文为 борин, 英文为 borine)。现在研究得很清楚的基本硼烷有六个,它们的分子式和中、俄、英文名称如下:

分子式	中文名	俄文名	英文名
B ₂ H ₆	乙硼烷	диборан	diborane
B ₄ H ₁₀	丁硼烷	тетраборан	tetraborane
B ₅ H ₉	戊硼烷-9	пентаборан-9	pentaborane-9
B ₅ H ₁₁	戊硼烷-11	пентаборан-11	pentaborane-11
B ₆ H ₁₀	己硼烷	гексаборан	hexaborane
B ₁₀ H ₁₄	癸硼烷	декаборан	decaborane

在两个戊硼烷之中, B₅H₉ 远较 B₅H₁₁ 为稳定,所以普通所谓戊硼烷就是指 B₅H₉ 而言。

硼烷的衍生物很多,它们的命名原则基本上采用有机化合物的命名系统,例如, B₂H₅Cl 名氯乙硼烷, B₂H₄(CH₃)₂ 名二甲基乙硼烷,等等。B₃N₃H₆ 是一种很有趣的硼烷产品,它的结构式很象苯,可

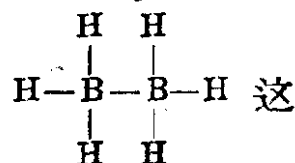
以名为三硼三氮苯(俄文为 боразол, 英文为 borazole)^[4]。

具有 -BH_4 这样的原子团而连接在金属原子上的化合物, 如 LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 等, 有些是制硼烷的原料, 有些要从硼烷制成, 它们都与硼烷有密切的关系。这些化合物统称之为“硼氢化某金属”。例如 LiBH_4 名为硼氢化锂(俄文 борогидрид лития, 英文 lithium borohydride)^[5]。

2. 硼烷发展简史 虽然远在19世纪末和20世纪初就有化学家开始研究硼氢化合物, 但是却沒有可靠的成果, 只制出少量很不純的混合物^[6]。一直到1912年, 德国的化学家 Stock 发明了在高真空中制备挥发物的技术, 才制成了丁硼烷, 接着得到一系列的硼烷。Stock 从事硼烷的研究二十多年, 发表了許多卓越的論文, 为硼烷化学建立了基础^[7-32]。他把1933年以前的研究成果都总结在一部書里, 書名是“硼和硅的氢化物”(Hydrides of Boron and Silicon)^[33]。

硼烷在早期之所以引起兴趣是由于它们具有特殊的化学性質, 并且它们的化学結構給原子价学說带来了新的問題。因此, Stock 这一学派的研究工作, 在完成了一种制备法之后, 主要着重于硼烷的各种化学反应, 也涉及到它们的化学結構式。

习惯使用于有机化合物的結構式, 无法圓滿地解释硼烷的分子結構。乙硼烷 B_2H_6 只有12个价电子, 而構成象有机乙烷那样的分子却需要14个价电子; 換句話說, 乙硼烷不可能有



这样的結構式。其它硼烷的分子也不能用习惯的結構式来表示。这給研究化学鍵的科学家們提出了需要解决的具有根本性質的問題。

从三十年代到四十年代末的这二十年之間, 許多科学家, 特别是物理化学家, 利用各种不同的方法来研究硼烷的分子結構。他們使用的实验方法有X射綫衍射、拉曼光譜、紅外光譜、电子衍射等等。从事这方面工作的科学家有苏联的 Некрасов^[34]、德国的 Wiberg^[35]、英国的 Bell^[36] 及 Longuet-Higgins^[37]、美国的 Bauer^[38] 及 Mulliken^[39] 等人。硼烷分子的結構已經利用氢鍵理論得到解决。苏联

的“化学成就”杂志在 1956 年，译载了 Lipscomb 等人对于这一问题的总结论文^[40]。

在研究硼烷结构的同时，有许多无机化学家进行了硼烷化学反应的实验，得出不少新的衍生物。苏联的 Агронюков^[41]，Мухеева^[42]，德国的 Wiberg^[43]、英国的 Hewitt^[44]、美国的 Schlesinger^[45]，Burg^[46]，Hurd^[47] 等都是在这方面有贡献的科学工作者。

尽管从 1912 年以后的三十多年之中，硼烷在理论方面和化学反应方面有了很丰富的研究成果，至于制备方法却长期停留在产率低和难控制的实验室阶段。一直到二次世界大战后，由于钷²³⁵ 的分离和高能燃料的需要，才使硼烷的制备法得到迅速的发展。从化学方面来说，硼烷的制备现已有六种不同的方法；如果从原料和技术上的差别来着，制备方法更有多种的不同之处。

为了给我国建立硼烷燃料工业提供情报资料，我们编写了这篇专题报告，着重于各种制备法的比较以及燃料成品组成的推测。在叙述制备方法之前，还是有必要对于几种主要硼烷的性质，加以讨论的。

二、几种主要硼烷的性质

1. 六种主要硼烷 因为硼烷的制备一般需要在真空系统中，利用分馏的原理加以提纯，所以至今为止，纯粹的硼烷都是具有挥发性的物质。不具挥发性的高级硼烷显然是存在的，但是尚无法分离并进行研究。现在公认的并经过仔细研究的硼烷共有六种，它们的分子式是： B_2H_6 ， B_4H_{10} ， B_5H_9 ， B_5H_{11} ， B_6H_{10} ， $B_{10}H_{14}$ 。除了这六种硼烷之外， B_6H_{12} 一度被视为是存在的，后来未经证实^[48]。另外由质谱仪中显示出有 B_9H_{13} 存在的迹象，可是却未能将它提取出来^[49]。Stock 等曾得到过棕黄色的分子量不明的 $(BH)_x$ 固体，无法加以提纯^[31]。因此，我们仅对上述六种硼烷进行讨论。

这六种主要硼烷的分子式可以归为两类：



2. 硼烷性質簡表 現在先就六種硼烷的性質列入簡表, 以備比較:

	B ₂ H ₆	B ₄ H ₁₀	B ₅ H ₉	B ₅ H ₁₁	B ₆ H ₁₀	B ₁₀ H ₁₄
室溫下狀態	氣 體	氣 體	液 體	液 體	液 體	固 體
沸 點 (°C)	-92.5	18	65	60	110	213
熔 點 (°C)	-165.5	-120	-46.6	-129	-65.1	99.6
毒性(空氣中最高含量限度)	百萬分之0.1	不 明	百萬分之0.01	不 明	不 明	百萬分之0.05
溶 解 度	易溶于乙醚	易溶于苯	易溶于苯	不 明	易溶于苯	易溶于苯
水 解 情 況	室溫下很快	室溫下緩慢	不易水解, 90° 時三天尚未全	不 明	不易水解, 90° 時16小時尚未全	室溫下緩慢, 加熱後較快
穩 定 性	100° 以下穩定	不穩定	很穩定	室溫下自行分解	室溫下緩慢分解	極 穩 定

从上表可以看出: 在六種硼烷之中, 乙硼烷、戊硼烷和癸硼烷三種是穩定的, 其餘三種是不穩定的。根據加熱分解的情況, 我們可以將六種硼烷的穩定性排列次序如下:

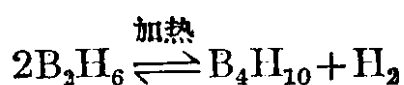


硼烷都是具有劇烈毒性的物質, 上表列有乙硼烷等的空氣中最高含量限度, 超過這些限度就會使人中毒。它們的毒性遠超過普通公認的毒物。例如氰化氫的限度為百萬分之十, 光氣的限度為百萬分之一, 而乙硼烷的限度只有百萬分之0.1^[50]。因此, 製備硼烷時, 必須特別注意工作人員的安全。

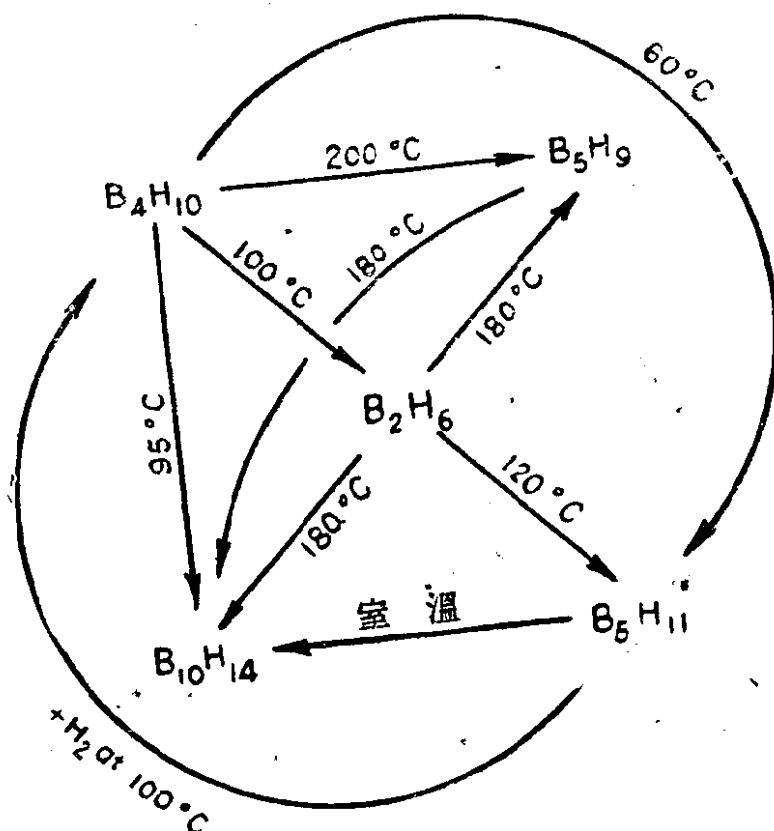
3. 硼烷的化學性質概述 硼烷是化學性很強的物質, 能和多種元素和化合物起化學反應。

1) 硼烷的互變 硼烷有一種特別的化學性質, 就是在不同的溫度和壓力之下, 沒有催化劑的存在而能互相轉變。因此, 除 B₆H₁₀ 以外, 其它四種硼烷都可利用熱平衡法以乙硼烷為原料而製成。例如把乙硼烷加熱到 100°C 以上, 大部分變為丁硼烷和氫, 含有少量

B_5H_9 和 B_5H_{11} , 可以简化为下列方程式:

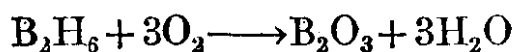


硼烷互变的情况可以大体用下面这一图解来表示:

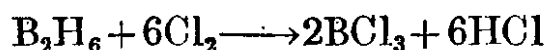


实际上的变化是相当复杂的一系列的平衡反应, 并不象上图所表示的那样简单^[51]。如果适当地控制温度、加热时间和组分比例, 我们可以由乙硼烷制成其它硼烷, 得出足够的产品, 加以分馏的。

2) 氧化作用 关于硼烷在空气中能否自燃的问题, 很难作出简单的结论。文献上的记载很不一致^[47, 48]。大体说来, 极纯的硼烷在干燥空气或氧气中并不自燃, 但是如有微量杂质存在, 就可立即发生自燃现象。因此, 制备硼烷时, 还是应当和空气隔绝。硼烷燃烧后的产物是氧化硼和水:

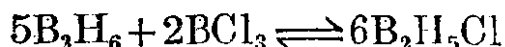


3) 卤化作用 乙硼烷能和卤素发生反应。它和氯的反应很剧烈, 得出氯化硼和三氯化硼:

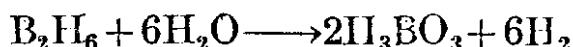


乙硼烷和溴与碘的反应能分别产生 B_2H_5Br 和 B_2H_5I 。

B_2H_5Cl 是极不稳定的, 只能依下列平衡得到混合物:



4) 水解作用 各种硼烷水解作用的速度大不相同。乙硼烷极易水解, 戊硼烷和癸硼烷却只有加热后才逐渐水解。水解产物为硼酸及氢:



5) 配位化合物 硼烷很容易从具有孤对电子的化合物中, 接受两个电子而产生配位化合物。硼烷的配位化合物为数很多, 现在举几个最常见的例子如下:

加氨: $B_2H_6 \cdot (NH_3)_2$, $B_4H_{10} \cdot (NH_3)_4$, $B_5H_9 \cdot (NH_3)_4$, $B_{10}H_{14} \cdot (NH_3)_6$;

加一氧化碳: $B_2H_6 + 2CO \rightleftharpoons 2BH_3CO$ (羰基甲硼烷);

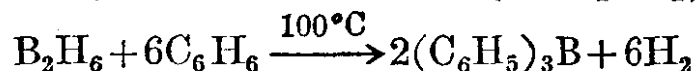
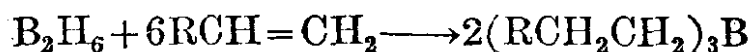
加碱金属: $2Na^+ \cdot [B_2H_6]^-$, $2Na^+ \cdot [B_4H_{10}]^-$;

加有机胺: $B_2H_6 \cdot [NH(CH_3)_2]_2$, $B_2H_6 \cdot (C_5H_5N)_2$ 等等;

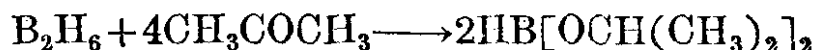
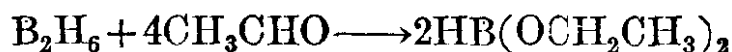
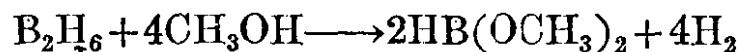
加有机醚: $B_2H_6 \cdot [(CH_3)_2O]_2$ (仅在低温下存在)。

6) 和有机物的反应 硼烷和无数的有机化合物可以发生反应, 现在仅举几例:

硼烷和不饱和烃发生剧烈的放热反应而产生许多高分子化合物, 如果在液态空气的温度下冷却, 反应可以有控制地进行如下^[52]:



硼烷和醇类、醛类、酮类及酯类在低温可以发生反应^[53]:



由于能和硼烷起反应的物质如此众多, 所以硼烷化学是化学中的一个广阔的领域。

三、二次世界大战前的制备方法

这篇总结报告的主题是硼烷的各种制备方法，我们在了解了硼烷的基本化学性质之后，可以较深入地比较其制法的各个发展阶段和特点了。

1. 硼化镁法 Stock 在 1912 年首先利用这个方法在真空系统中制得纯 B_4H_{10} ，再由 B_4H_{10} 制得 B_2H_6 ，所以这是最早的一种制备方法^[53]。这个方法所用的原料是 B_2O_3 和极细的镁粉。将 B_2O_3 和镁粉加热后得出硼化镁 (Mg_3B_2)。 Mg_3B_2 加盐酸就发生微量的硼烷混合物，可以用液态空气冷凝为液体。这种产品主要包括 B_4H_{10} 和 B_6H_{12} 。

从 1912 年到 1931 年这二十年之间，硼化镁法是制硼烷的唯一方法。这个方法的缺点很严重。制备具有一定活性的 Mg_3B_2 需要相当复杂的手续。产品的收率是很低的，最早的结果还不够理论值的 1%。从 163 克的 Mg_3B_2 仅得到气体 B_4H_{10} 120 毫升和微量的己硼烷。后来利用磷酸使产率略有提高，可是总收率还低于 11%^[54]。这个方法还有一个缺点，所得产品杂质很多，提纯的手续十分繁杂。为了避免硅化合物这些难于分离的杂质，曾经利用过硼化铍 Be_3B_2 来代替硼化镁^[22]。结果是缺点依然严重。

现在除了己硼烷 B_6H_{12} 有时还利用这一方法来制得外，其它硼烷都已不再使用硼化镁法了。

2. 放电法 这是在 1931 年 Schlesinger 和 Burg 发明的方法^[55]。这个方法比硼化镁法产率高而容易控制，可说在硼烷制备方面大大提高了一步。放电法利用氩气和氯化硼为原料，进行情形如下：

把氯化硼 BCl_3 冷却到 $-40^{\circ}C$ ，通入纯氩气。将含有 BCl_3 蒸气的氩在 10 毫米压力下，经 12—15 千伏电压的放电作用。气体中每 10 克分子氩含 1 克分子 BCl_3 。每通过一次放电作用，约有 30% 的 BCl_3 变成 B_2H_5Cl ，而 B_2H_5Cl 是极易达到下列平衡反应的：



经过放电后的气体立即加以冷凝，使产品中的 HCl ， B_2H_5Cl 以及未

变的 BCl_3 和多余的氢分开。然后将冷凝物在 2 大气压下分馏。这时的温度最有利于氯乙硼烷转变为乙硼烷。利用很好的分馏柱可以高效率地将乙硼烷分离。经过数次分馏之后,再将乙硼烷在 -150°C 直接真空蒸馏,就可得到纯制品。经过数次的放电作用,总收率可以达到理论值的 75% 左右。后来 Stock 等改用 BBr_3 代替 BCl_3 , 总收率可以高达 80%^[27]。Schlesinger 等在 1953 年又对放电法做了改进,使产品乙硼烷更纯^[56]。

放电法虽较硼化镁法为进步,原料既易得到,产率又较高,可是高压放电也还是不易控制。因此,放电法只有在实验室制备乙硼烷的价值,是难于工业化的。

在二次世界大战之前,硼烷也只有在实验室里进行研究工作,还没有发现其工业上的用途,所以制备法仅有上述的两种。战后,由于发现硼氢化铀 $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ 是具有强挥发性的铀化合物,可以用来分离铀²³⁵,而硼氢化铀需要由硼烷来制备,这就推动了硼烷制备法在最近十年内的发展。

四、战后发展的制法

战后研究出来的硼烷制备法,如果细加区别,可说有好多种;大体上可以区分为四种。其中三种利用卤化硼为原料,一种用氧化硼为原料。根据发表的年代先后来看,1949 年有 Hurd 发明的金属还原干法和氢化金属还原法,1951 年有 Schlesinger 等发明的卤化硼醚溶液法,1957 年有 Ziegler 等发明的铝还原湿法,这中间以醚溶液法的研究最详细,得到了多方面的发展,事实上已成为工业上大规模制硼烷的方法。现将这四种方法分别加以讨论。

1 金属还原干法 Hurd 在 1949 年公开了他的发现,就是卤化硼可以用化学方法还原而产生硼烷。他先用氯化硼和氢以 1:3 的比例在 350°C 的温度,通过颗粒状铝,得到了少量的硼烷^[57]。收率是很低的,从 18 克的氯化硼只得到 0.47 克的乙硼烷。如果用氟化硼或溴化硼代替氯化硼,用金属镁、锌或钠代替铝,也可以产生乙硼烷。

这个方法后来又经过了一些改进,分别在美国、英国和法国申请

了專利^[58-60]。据这些專利說明書的敘述,任何碱金屬、碱土金屬、鎂、鋅或鋁,或者这些金屬的合金,都可以使鹵化硼和氫的混合气体在 200—400°C 的溫度下产生硼烷。如果在金屬中加入适量的鹽,有助于低熔体的生成,使这个制法較易处理。

这个方法在化学反应机理方面迄未詳細闡明。它比起硼化鎂法和放电法虽手續簡單些,易于掌握,可是由于硼烷在 200°C 以上的高温时是易于分解的,所以收率很低,沒有发展成为工業制法的可能。

2. 氫化金屬还原法 这也是 Hurd 在 1949 年研究出来的方法,和金屬还原法大同小異。由于用氫化金屬为原料,有其特点,所以我們把它另列討論。Hurd 先用 BF_3 和 H_2 以 1:2 之比,通过加热中的粉狀 NaH 。温度达到 180°C 时, BF_3 就完全消失,在放出的气体中含有乙硼烷^[57]。氯化硼在 200—220°C 时有同样的結果。如果不用氫而用氮,同样可得到硼烷。

这个方法經进一步研究后,不限于氫化鈉而扩大到了很多种氫化金屬的范围。据 1952 年美国專利說明書的报导,碱金屬(鋰、鈉、鉀、銫)和碱土金屬(鈣、鋇、鋇)的氫化物都可使用^[61]。温度在 150—400°C 之間。所得硼烷是 B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_6H_{10} 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 的混合物,可以在低温真空系統中分餾。

这个方法所使用的溫度較前面的金屬还原法低些,产品收率也是很低的,一般不超过 10%。因此,这一方法也沒有得到推广。

3. 鹵化硼醚溶液法 自从 1951 年 Schlesinger 等研究成功了这一方法之后,硼烷的制备技术有了很大的发展,使硼烷由稀有化合物成为相当普通的物質。关于这一方法的研究工作事实上是在二次世界大战期間秘密进行的,到 1951 年才公开了一种專利說明書^[62],到 1953 年方才发表了理論方面和实验方面的大部分資料^[45, 63-69]。

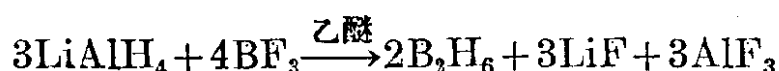
这一方法可以根据所用还原剂和其它条件的不同而加以細分。基本原理是相同的,就是使鹵化硼在醚溶液中使用适当的还原剂来还原,产生乙硼烷。在鹵化硼之中,以使用氟化硼 BF_3 为最普遍。

現在先把 1951 年的專利說明書內容簡要介紹一下:在有机溶剂如乙醚、丙醚或对二氧陆圓之中, BF_3 能与溶剂形成配位化合物。

BF_3 的醚化合物被金屬硼氫化物所还原而生成乙硼烷。这些金屬硼氫化合物可以是 NaBH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, $\text{NaBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{LiBH}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{KBH}(\text{OCH}_3)_3$ 中間的任何一种。反应温度是 $50-75^\circ\text{C}$ 。反应器中的空气或氧气必須先用氮气驅除掉。产品收率很高,一般在 90% 以上,并且除乙硼烷外,杂质很少。

最近八年来,关于这一方法的研究論文和專利很多,逐年有不同程度的改进。現將其中最重要的一些文献依照年代先后,分別作簡要的討論:

1) 利用氫化鋰鋁为还原剂 Shapiro 等五人在 1952 年完成了利用 LiAlH_4 与 BF_3 在乙醚中发生乙硼烷的研究工作^[70]。他們把 BF_3 和 LiAlH_4 分別溶解在乙醚里,然后把前者的溶液滴进后者,就产生出相当純的乙硼烷。两种原料的比例,大体可以根据下列反应式来配制:

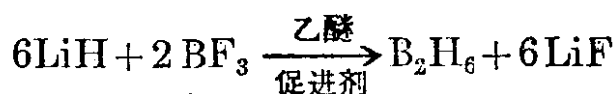
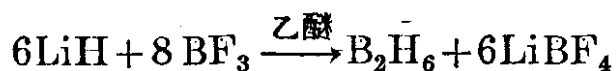


上式进行的机理已經明了,反应是分兩步进行的:



反应过程中往往形成少量氟硼酸鋰 LiBF_4 和氟鋁酸鋰 LiAlF_4 , 并不影响乙硼烷的生产。

2) 利用氫化鋰为还原剂 在 Schlesinger 等人研究結果的基础上, Elliott 等三人在 1952 年完成了利用氫化鋰为还原剂的实验^[71]。他們发现: 氫化鋰和氟化硼的反应可以有兩種不同的情况。这两种情况可以下列二反应式来代表:



第一种情况不使用促进剂,每 8 克分子的氟化硼才产生 1 克分子乙硼烷;第二种情况使用促进剂,每 2 克分子的氟化硼就产生 1 克分子乙硼烷。所使用的促进剂是少量的硼氫化鋰 LiBH_4 及三甲氧

硼氢化锂 $\text{LiBH}(\text{OCH}_3)_3$, 至于促进剂发生作用的机理尚未明了。

如果用四氢呋喃来代替乙醚作溶剂, 就可不需要促进剂。还有, 如用少量硼酸甲酯作引发剂, 反应情况更为顺利。这是因为氢化锂能与硼酸甲酯起反应生成三甲氧硼氢化锂的缘故。

Elliott 根据这些研究结果申请了专利, 专利说明书在 1956 年发表^[72]。

LiH 在乙醚中或四氢呋喃中的溶度很小, 所以只能以悬浮体的方式使用, 这是此法的缺点。

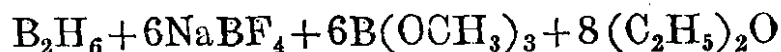
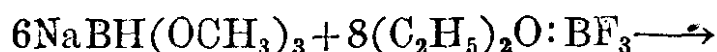
3) 利用三甲氧硼氢化钠为还原剂 三甲氧硼氢化钠 $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ 对于制备乙硼烷来说, 是最理想的还原剂。它是 Schlesinger 等发明的一种化合物^[62,64]。利用它来和 BF_3 在乙醚中制乙硼烷, 产品收率几达 100%, 反应时间也很快。因此, 它是很理想的制硼烷的原料。现在把这一化合物的制法作一简要的叙述:



将氢化钠 480 克 (20 克分子) 放入 12 升的大圆底烧瓶中, 瓶内空气被氮所代替。瓶口用一单孔木塞塞住, 插入大冷凝管作为回流之用。从冷凝管上端分批加入硼酸甲酯 2,300 克 (22 克分子), 每批约 200—300 克。待所有硼酸甲酯加入后, 冷凝管上端插一干燥管。将烧瓶徐徐加热到 68° , 保持 5—6 小时。瓶内固体膨胀到原体积的 5 倍左右, 颜色由灰色转为纯白色, 停止加热。继续将回流冷凝管改为普通冷凝管, 将多余的硼酸甲酯蒸馏出来。

这样制得的 $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ 为 2,560 克, 产品收率达到理论值。

发生乙硼烷的反应本应照下列方程式进行:



可是实际上在收集了 50—60% 的 B_2H_6 之后, 乙硼烷的发生就变得很缓慢。这是因为乙硼烷能和硼酸甲酯发生反应之故, 这个副作用的情形如下:

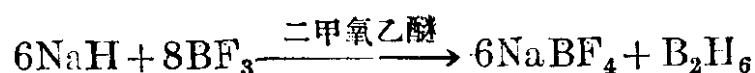


为了克服这一困难, $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}:\text{BF}_3$ 的比例要保

持为1:2.73(克分子比)。在4小时之内,发生的 B_2H_6 可达理論值的94%。在实验室里一次就可以制得20升。

这个方法的缺点是:原料 $NaBH(OCH_3)_3$ 比较昂贵,不象 LiH 或 $LiAlH_4$ 那样价廉。

4)用二甲氧乙醚为溶剂 在还原氟化硼时,以前用过乙醚、丙醚、对二氧陆圆、四氢呋喃等为溶剂,使溶剂和氟化硼形成配位化合物。这些醚类溶剂对氢化金属的溶度都太低,这是一个缺点。最近Brown和Tierney找到一种新溶剂,使 NaH 能顺利地利用。这个新溶剂是二甲氧乙醚 $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$ ^[73,74]。制备乙硼烷时的反应方程式如下:



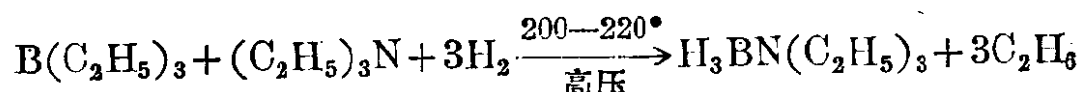
整个反应是在氮气中进行的,产品 B_2H_6 可达90%的收率。所用氟化硼应超过理論量,否则产品不是單純的乙硼烷而是硼氢化钠和它与硼烷的加成物 $NaBH_4 \cdot BH_3$ 。因此,制备时应將氢化钠溶液加入于氟化硼的溶液内。

如果以硼氢化钠代替氢化钠,也能与氟化硼起作用发生乙硼烷。制备时也要把硼氢化钠溶液陆续加入氟化硼的溶液,以保持氟化硼总是超量地存在。反应的方程式如下:



这个方法能否工业化要看二甲氧乙醚的能否大量生产来决定。

5)利用 $H_3BN(C_2H_5)_3$ 为原料 这是1957年在西德发表的一种方法^[75]。原文献只有极简单的报导,对于实验的詳細方法和条件沒有說明。表面看来,所用原料 $H_3B \cdot N(C_2H_5)_3$ 是相当复杂的化合物,而事实上却容易制备。它是利用三乙硼和三乙胺,經加氢作用制成的^[76]。反应式如下:



这是一种熔点为 $-4^\circ C$ 的液体。

制得的 $H_3BN(C_2H_5)_3$ 和 BF_3 在乙醚中很顺利地发生相当純的