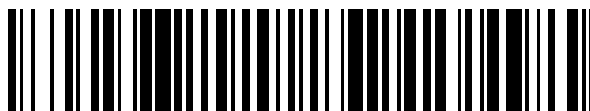


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 063**

51 Int. Cl.:

**C07F 5/02** (2006.01)

**C07D 265/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2007 E 07754652 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2007743**

54 Título: **Métodos para sintetizar borano de amoniaco**

30 Prioridad:

**03.04.2006 US 744162 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**21.10.2013**

73 Titular/es:

**THE OHIO STATE UNIVERSITY (100.0%)  
1524 North High Street  
Columbus, OH 43201, US**

72 Inventor/es:

**SHORE, SHELDON GERALD y  
CHEN, XUENIAN**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 426 063 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

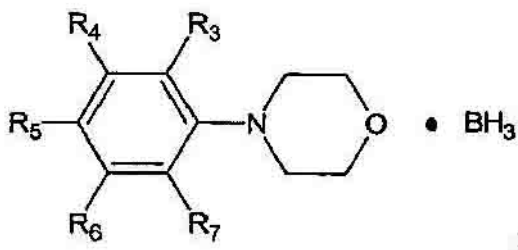
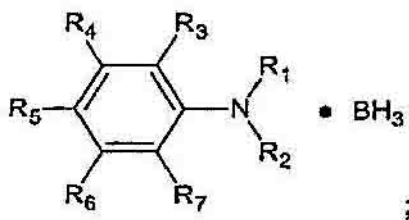
Métodos para sintetizar borano de amoniaco.

5 **Antecedentes****Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas**

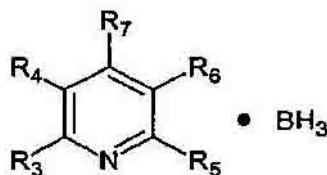
[0001] El borano de amoniaco puede proporcionar una buena fuente para el almacenamiento de hidrógeno debido a que contiene 19,6% de hidrógeno. Dicha fuente para el almacenamiento de hidrógeno puede ser útil en diferentes aplicaciones. Por ejemplo, el almacenamiento de hidrógeno se puede utilizar en celdas de combustible para vehículos con el reformador adecuado. Actualmente, los métodos para producir borano de amoniaco pueden ser muy caros y difíciles de llevar a escala industrial. Véase, por ejemplo, Hollemann Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, edición 101, Wackerde Grügder 1995, páginas 1004-1005, nota 34. Aún existe una necesidad en la técnica de métodos mejorados para la producción de borano de amoniaco.

**Resumen**

[0002] De acuerdo con formas de realización de la presente invención, se proporcionan métodos de síntesis de borano de amoniaco. Los métodos comprenden la reacción de al menos uno de un borano de amina del tipo indicado a continuación con amoniaco, de manera que se produce borano de amoniaco. El borano de amina se selecciona entre al menos uno de un borano de amina que tiene una estructura seleccionada entre al menos uno de



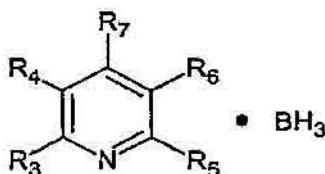
25  
y



30 en las que:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> comprenden H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; y

5 R<sub>3</sub>-R<sub>7</sub> comprenden H, Cl, F, NO<sub>2</sub>, OR<sub>8</sub>, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir, con la excepción de cuando el borano de amina es



10 R<sub>3</sub>-R<sub>7</sub> no pueden ser cada uno H;

R<sub>8</sub> comprende H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir.

15 **[0003]** En algunos ejemplos, el borano de amina se selecciona entre borano de dimetilanilina, borano de dietilanilina, borano de fenilmorfolina, y borano de lutidina. En otros ejemplos, el borano de amina comprende borano de dimetilanilina. En ejemplos adicionales, los métodos además pueden comprender el suministro de al menos uno del borano de amina en un disolvente antes de la etapa de reacción del al menos uno del borano de amina. En algunos casos, el disolvente se selecciona entre al menos uno de tolueno, heptano, y xilenos.

20 **[0004]** En algunas formas de realización, la etapa de reacción del al menos uno del borano de amina comprende el suministro del amoniaco en forma de gas y el burbujeo del amoniaco gaseoso a través de la solución de manera que se produce borano de amoniaco. En otras formas de realización, los métodos además comprenden la separación del borano de amoniaco de los otros productos reactivos y del disolvente después de la etapa de reacción del al menos uno del borano de amina. En algunos casos, los métodos además comprenden la reacción de  
25 otros productos reactivos en el disolvente para producir un borano de amina y la reacción de dicho borano de amina producido a partir de dichos otros productos reactivos con amoniaco para formar borano de amoniaco.

30 **[0005]** En ejemplos adicionales, el borano de amoniaco separado de los otros productos reactivos tiene una pureza superior al 90% aproximadamente, o al 95% aproximadamente, o al 99% aproximadamente. En otros ejemplos, la etapa de reacción del al menos un borano de amina proporciona un rendimiento de borano de amoniaco que es superior al 85% aproximadamente o superior al 95% aproximadamente.

35 **[0006]** En algunas formas de realización, se proporcionan métodos de síntesis de borano de amoniaco. Los métodos comprenden la reacción de dimetilanilina con amoniaco gaseoso de manera que se produce borano de amoniaco. Los métodos además pueden comprender el suministro de dimetilanilina en un disolvente antes de la etapa de reacción de dimetilanilina. En algunos ejemplos, la relación del disolvente a la dimetilanilina es de 1:1 aproximadamente. En ejemplos adicionales, el disolvente se selecciona entre al menos uno de tolueno, heptano y xilenos.

#### 40 **Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos**

**[0007]** La siguiente descripción detallada de las formas de realización de la presente invención se puede entender mejor cuando se lee junto con los siguientes dibujos, en los que estructuras similares están indicadas con números de referencia análogos y en los que:

45

**[0008]** la Figura 1 es un espectro de RMN <sup>11</sup>B del borano de amoniaco;

**[0009]** la Figura 2 es un espectro de RMN <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} del borano de amoniaco;

50 **[0010]** la Figura 3 es un espectro de RMN <sup>1</sup>H del borano de amoniaco;

**[0011]** la Figura 4 es un espectro de RMN <sup>1</sup>H {<sup>11</sup>B} del borano de amoniaco;

- [0012] la Figura 5 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de dimetilnilina;
- [0013] la Figura 6 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco;
- 5 [0014] la Figura 7 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$   $\{^1\text{H}\}$  del borano de amoniaco;
- [0015] la Figura 8 es un espectro de RMN  $^1\text{H}$  del borano de amoniaco;
- 10 [0016] la Figura 9 es un espectro de RMN  $^1\text{H}$   $\{^{11}\text{B}\}$  del borano de amoniaco;
- [0017] la Figura 10 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco procedente de la dimetilnilina y el disolvente tolueno utilizados en el reciclaje por segunda vez;
- 15 [0018] la Figura 11 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de dimetilnilina;
- [0019] la Figura 12 ilustra un aparato para su utilización en la preparación de borano de dimetilnilina;
- [0020] la Figura 13 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de dimetilnilina;
- 20 [0021] la Figura 14 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  de una fracción del producto del matraz nº 2 en el aparato ilustrado en la Figura 6;
- [0022] la Figura 15 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco preparado al utilizar heptano como disolvente;
- 25 [0023] la Figura 16 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco preparado al utilizar xilenos como disolvente;
- 30 [0024] la Figura 17 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco preparado al utilizar éteres de petróleo como disolvente;
- [0025] la Figura 18 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco preparado al utilizar borano de dietilnilina (DEB) con una relación de 2 ml/18 ml (DEB/tolueno (TOL));
- 35 [0026] la Figura 19 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco preparado al utilizar borano de dietilnilina (DEB) con una relación de 3 ml/17 ml (DEB/TOL);
- [0027] la Figura 20 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco preparado al utilizar borano de dietilnilina (DEB) con una relación de 5 ml/15 ml (DEB/TOL); y
- 40 [0028] la Figura 21 es un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  del borano de amoniaco preparado al utilizar borano de dietilnilina puro.

45 **Descripción detallada de las formas de realización de la invención**

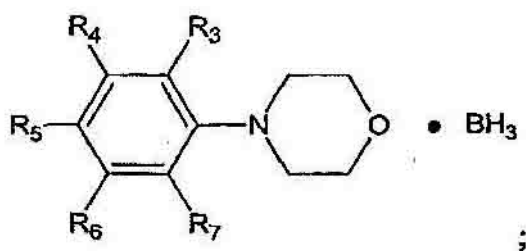
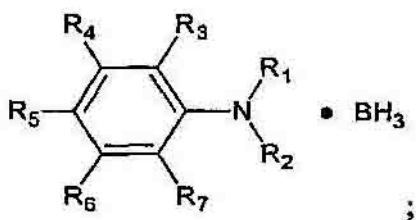
[0029] A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que el experto en la materia a la que pertenece esta invención entiende de forma ordinaria. La terminología utilizada en la descripción de la invención del presente documento sirve únicamente para describir formas de realización particulares y no se pretende que sea una limitación de la invención. Como se utiliza en la descripción de la invención y en las reivindicaciones anexas, está previsto que las formas en singular "un", "una", "el" y "la" incluyan también las formas en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en el presente documento se incorporan en su totalidad por referencia.

55 [0030] A menos que se indique lo contrario, se debe entender que todos los números que expresan cantidades de principios, propiedades tales como pesos moleculares, condiciones de reacción, etc. tal y como se utilizan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, las propiedades numéricas expuestas en la siguiente

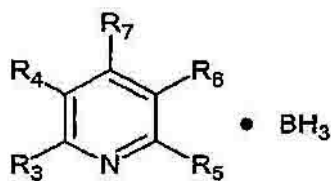
memoria descriptiva y reivindicaciones son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretendan obtener en las formas de realización de la presente invención. A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que establecen un alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con tanta precisión como sea posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente del error derivado de sus respectivas mediciones.

**[0031]** Se proporcionan métodos de síntesis de borano de amoniaco. El borano de amoniaco tiene una fórmula química de  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ . El borano de amoniaco puede ser útil en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el borano de amoniaco puede ser útil como fuente de hidrógeno para celdas de combustible.

**[0032]** De acuerdo con las formas de realización de la presente invención, se proporcionan métodos de síntesis de borano de amoniaco. Los métodos comprenden la reacción de al menos un borano de amina con amoniaco de manera que se produce borano de amoniaco. En algunos ejemplos, el borano de amina puede tener una estructura seleccionada entre al menos uno de:



20 y



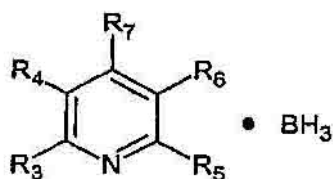
en las que:

25  $R_1$  y  $R_2$  comprenden H o un alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir;

y

$R_3$ - $R_7$  comprenden H, Cl, F,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OR}_8$ , o un alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir, con la excepción de cuando el borano de amina es

30



R<sub>3</sub>-R<sub>7</sub> no pueden ser cada uno H; y

5 R<sub>8</sub> comprende H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir.

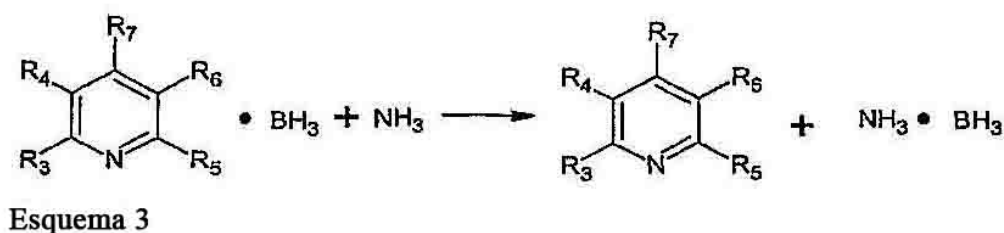
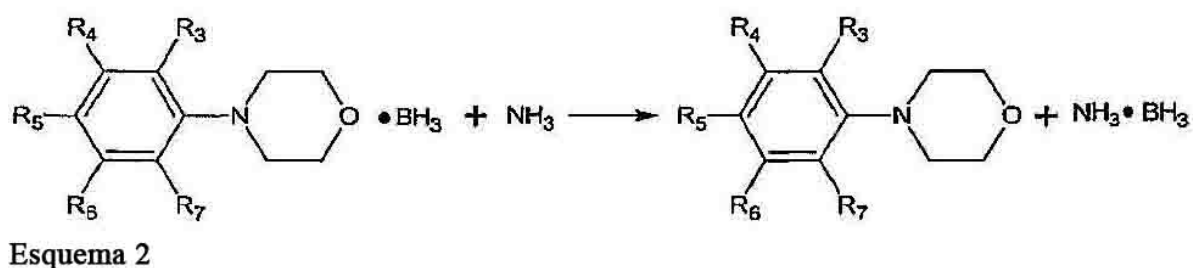
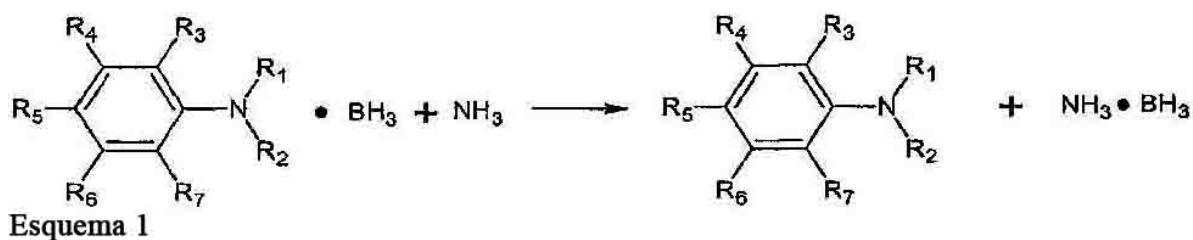
En algunos ejemplos, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden comprender un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir. En otros ejemplos, R<sub>3</sub>-R<sub>7</sub> pueden comprender un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir. En ejemplos adicionales, R<sub>8</sub> puede comprender un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir.

15 **[0033]** En algunos ejemplos, el borano de amina se puede seleccionar entre al menos uno de borano de anilina, borano de N-metil-anilina, borano de N,N-dimetil-anilina, borano de N-etil-anilina, borano de N,N-dietil-anilina, borano de N-bencil-anilina, borano de N,N-dibencil-anilina, borano de *p*-toluidina, borano de *m*-toluidina, borano de *o*-toluidina, borano de *p*-cloroanilina, borano de *m*-cloroanilina, borano de *o*-cloroanilina, borano de *p*-anisidina, borano de *m*-anisidina, borano de *o*-anisidina, borano de *p*-nitroanilina, borano de *m*-nitroanilina, borano de *o*-nitroanilina, borano de lutidina, borano de *p*-fluoroanilina, borano de *m*-fluoroanilina, borano de *o*-fluoroanilina, borano de 2-cloro-4-aminotolueno, borano de difenilamina, y borano de N-fenilmorfolina. Se entiende que en los métodos de la presente invención se puede utilizar un único borano de amina o más de un borano de amina. También se entiende

20 que los boranos de amina pueden proceder de cualquier fuente adecuada. Los boranos de amina se pueden adquirir o se pueden sintetizar. Los expertos en la materia entenderán dichos métodos de síntesis. Por ejemplo, los boranos de amina se pueden sintetizar de acuerdo con los procedimientos proporcionados en el Ejemplo 3 o Ejemplo 4.

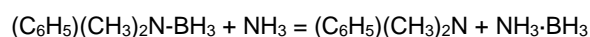
25 **[0034]** Los ejemplos de esquemas de reacción adecuados incluyen los esquemas ilustrados a continuación.

(Sigue en página siguiente)



**[0035]** Por ejemplo, el borano de dimetilnilina se puede hacer reaccionar con amoniaco para producir borano de amoniaco como se muestra a continuación.

5



En otros ejemplos, el borano de dietilanilina, borano de fenilmorfolina o borano de lutidina se pueden hacer reaccionar con amoniaco para formar borano de dietilanilina y amoniaco, borano de fenilmorfolina y amoniaco, o borano de lutidina y amoniaco.

10

**[0036]** En algunos ejemplos, el amoniaco se proporciona en forma de amoniaco gaseoso que se burbujea a través del borano de amina. Los métodos además pueden comprender la separación del borano de amoniaco de los otros productos reactivos, tal como el producto amina, después de la etapa de reacción del complejo borano de amina. Se entiende que esta separación se puede llevar a cabo de cualquier manera adecuada. Por ejemplo, la separación se puede llevar a cabo mediante la filtración del borano de amoniaco sólido de los otros productos reactivos y el lavado y posterior secado del borano de amoniaco. En otras formas de realización, los métodos además comprenden la utilización de los otros productos reactivos, tal como el producto amina, para producir un borano de amina. El borano de amina se hace reaccionar adicionalmente con amoniaco para formar borano de amoniaco y un producto amina. Este reciclaje del producto amina se puede llevar a cabo para más de un ciclo de reacción. Se cree que este reciclaje del producto amina en el ciclo de reacción puede incrementar el rendimiento del borano de amoniaco.

**[0037]** En algunos ejemplos, los métodos además comprenden el suministro de un borano de amina en un disolvente antes de la etapa de reacción del borano de amina con el amoniaco. Se entiende que se puede utilizar cualquier disolvente adecuado. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no están limitados a, tolueno, heptano, y xilenos. El disolvente se puede suministrar en cualquier cantidad adecuada. Por ejemplo, la relación de disolvente a complejo borano de amina puede estar entre 10:1 y 0:1 aproximadamente. En algunos ejemplos, el disolvente puede comprender tolueno, heptano, o xilenos, y el borano de amina puede comprender borano de dimetilnilina, borano de dietilanilina, borano de fenilmorfolina, o borano de lutidina. En estos ejemplos, la relación de

25

disolvente a complejo puede ser de 1:1 aproximadamente.

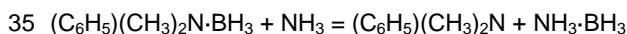
**[0038]** En otros ejemplos, los métodos además pueden comprender la separación del borano de amoniaco del producto amina y del disolvente después de la etapa de reacción del borano de amonio con amoniaco. Por ejemplo, el borano de amoniaco se puede separar de la amina y el disolvente mediante filtración. En las formas de realización de la presente invención, los métodos además pueden comprender el reciclaje de los otros productos, tal como el producto amina, y el disolvente después de que el borano de amoniaco se haya extraído con la utilización de los otros productos y el disolvente para producir el reactivo borano de amina. Este borano de amina y la solución disolvente a continuación se hacen reaccionar con amoniaco para producir borano de amoniaco, como se ha descrito anteriormente. Se cree que el reciclaje del producto amina y del disolvente puede mejorar el rendimiento del borano de amoniaco. Se entiende que el producto amina y el disolvente se pueden reutilizar muchas veces en el ciclo de reacción.

**[0039]** En algunos ejemplos, los métodos pueden producir borano de amoniaco que tenga una pureza superior al 90% aproximadamente. En ejemplos adicionales, los métodos pueden producir borano de amoniaco que tenga una pureza superior al 95% aproximadamente o superior al 99% aproximadamente. Por ejemplo, la reacción de dimetilnilina en tolueno con amoniaco gaseoso puede producir borano de amoniaco que tenga una pureza superior al 99% aproximadamente. En algunos ejemplos, el borano de amina adicionalmente puede reaccionar con agua al aire para producir ácido bórico, no obstante, esta reacción secundaria se puede controlar mediante la selección adecuada de los boranos de amina, los disolventes, y/o las relaciones de disolvente a borano de amina. Por ejemplo, la dimetilnilina en un disolvente de heptano, tolueno o xilenos con una relación de disolvente a complejo de 1:1 aproximadamente minimiza dicha reacción. En algunos ejemplos, los métodos pueden producir rendimientos de borano de amoniaco superiores al 85% aproximadamente. En otros ejemplos, los métodos pueden producir rendimientos de borano de amoniaco superiores al 95% aproximadamente.

**[0040]** La presente invención se entenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos que se ofrecen a modo de ilustración, no de limitación.

**[0041] Ejemplo 1: Síntesis de borano de amoniaco a partir de borano de dimetilnilina y amoniaco**

**[0042]** Se burbujeó amoniaco gaseoso a través de una solución de 30 ml de borano de dimetilnilina (que contenía 70 mmol de borano) en 30 ml de tolueno hasta que toda la dimetilnilina se hubo consumido. La reacción evoluciona de acuerdo con el siguiente esquema:



La reacción se siguió mediante el espectro de RMN  $^{11}B$ . A continuación se llevó a cabo la retirada de dimetilnilina y tolueno mediante filtración del borano de amoniaco sólido blanco, que se lavó tres veces con tolueno. El producto se secó sobre vacío con un rendimiento del 92%. Análisis elemental: Calculado para  $NH_3 \cdot BH_3$ : N: 45,38, H: 19,59; C: 0,0. Encontrado, N: 44,87; H: 19,46; C: inferior a 0,5. El espectro de RMN del producto borano de amonio se muestra en las Figuras 1 a 4.

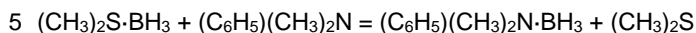
**[0043] Ejemplo 2: Síntesis de borano de amoniaco a partir de borano de dimetilnilina y amoniaco y la confirmación adicional de que se pueden utilizar repetidamente la dimetilnilina y el tolueno**

**[0044]** Una muestra de 30 ml de dimetilnilina (236 mmol, exceso del 12%) se añadió gota a gota a 20 ml de borano de dimetilsulfuro (210 mmol) con agitación a temperatura ambiente. La solución se calentó a 40 °C para evaporar el dimetilsulfuro (p.e. = 38 °C) para generar una solución de borano de dimetilnilina. El RMN  $^{11}B$  de esta solución se muestra en la Figura 5. A continuación se mezclaron 30 ml de tolueno con la solución anterior y se burbujeó amoniaco a través de la mezcla hasta que todo el borano se hubo convertido en borano de amoniaco. La reacción se siguió mediante el espectro de RMN  $^{11}B$ . A continuación se llevó a cabo la retirada de la dimetilnilina y el tolueno mediante la filtración del borano de amoniaco sólido blanco, que se lavó tres veces con tolueno. El producto se secó sobre vacío con un rendimiento del 90%. El espectro de RMN del producto borano de amoniaco se muestra en las Figuras 6 a 9. La solución filtrada anterior se añadió gota a gota a 20 ml de borano de dimetilsulfuro (210 mmol) con agitación a temperatura ambiente. A continuación se repitió la operación para producir borano de amoniaco con un rendimiento del 99%. El espectro de RMN  $^{11}B$  del producto borano de amoniaco se muestra en la Figura 10.

**[0045] Ejemplo 3: Preparación de borano de dimetilnilina a partir de borano de dimetilsulfuro**



**[0046]** Se preparó borano de dimetilanilina a partir de borano de dimetilsulfuro de acuerdo con el esquema siguiente:

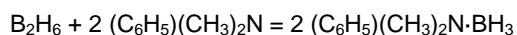
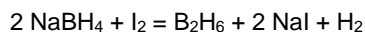


Una solución de 15 ml de dimetilanilina (118 mmol, exceso del 12%) se añadió gota a gota a 10 ml de borano de dimetilsulfuro (105 mmol) con agitación a temperatura ambiente. A continuación la solución se calentó a 40 °C para evaporar el dimetilsulfuro (p.e. = 38 °C) para generar una solución de borano de dimetilanilina. El espectro de RMN <sup>11</sup>B mostraba que una pequeña cantidad de borano de dimetilsulfuro había quedado en el sistema (véase Figura 11).

**[0047] Ejemplo 4: Preparación de borano de dimetilanilina a partir de diborano**

**[0048]** Se preparó borano de dimetilanilina a partir de diborano de acuerdo con el esquema siguiente:

15



20 Una solución de 12,7 g de yodo (50 mmol) en 50 ml de DME (dimetoxietano) se añadió gota a gota durante 1 hora a un matraz de reacción que contenía 3,8 g de NaBH<sub>4</sub> (100 mmol) en 50 ml de DME a temperatura ambiente con nitrógeno a presión atmosférica pasando a través del sistema. La Figura 12 ilustra el aparato utilizado para llevar a cabo la preparación. El diborano y el hidrógeno producido en la reacción fueron arrastrados en la corriente de nitrógeno hacia el matraz n° 1 que contenía una solución de 15 ml de N,N-dimetilanilina (118 mmol, exceso del 18%) en 15 ml de tolueno en un baño de agua con agitación, para producir borano de dimetilanilina. El nitrógeno pasó del matraz n° 1 al matraz n° 2, y a continuación a través del matraz n° 3, arrastrando con él todo el diborano sin reaccionar. El contenido de los matraces n° 2 y n° 3 era idéntico al contenido del matraz n° 1. A continuación el nitrógeno se pasó al matraz n° 4 que contenía acetona para destruir todo el diborano sin reaccionar que pudiera haber pasado a través de los matraces n° 1, 2 y 3. La salida del matraz n° 4 se purgó a través de un burbujeador de mercurio. El rendimiento de la reacción produjo diborano en un 70% aproximadamente. La reacción prosiguió hasta casi el 100%. El espectro de RMN <sup>11</sup>B de la solución de borano de dimetilanilina en tolueno en el matraz n° 1 se muestra en la Figura 13. El espectro de RMN <sup>11</sup>B mostrado en la Figura 14 revela que no se arrastró nada de borano hacia el matraz n° 2.

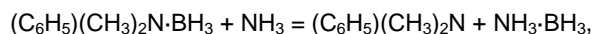
35 **[0049] Ejemplo 5: Efecto de los disolventes sobre la reacción de borano de dimetilanilina con amoniaco**

**[0050]** Se sometieron a ensayo cuatro disolventes, tolueno, heptano, xilenos, y éteres de petróleo, para la reacción de borano de dimetilanilina con amoniaco gaseoso. Las reacciones se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento apuntado en el Ejemplo 1. Cuando la relación de amina y disolventes se mantiene en 1:1, se obtienen los resultados listados a continuación: tolueno, un producto puro de borano de amoniaco (véanse Figuras 1 a 4); heptano, un producto puro (véase Figura 15); xilenos, un producto puro de borano de amoniaco (véase Figura 16); y éteres de petróleo, se produjo la impureza diamoniato de diborano y se observó en el espectro de RMN <sup>11</sup>B (véase Figura 17).

45 **[0051] Ejemplo 6: Efecto de la concentración sobre la solución de borano de amina**

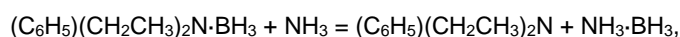
**[0052]** No se produjo ningún subproducto o una cantidad mínima de subproducto diamoniato de diborano a cualquier relación de disolvente a compuesto borano de amina, incluso sin tolueno como disolvente en el sistema de reacción, simplemente haciendo reaccionar borano de dimetilanilina con NH<sub>3</sub>.

50



No obstante, es conveniente utilizar algo de tolueno en el sistema para el progreso de la reacción y el aislamiento del producto después de la reacción. Normalmente, la relación de borano de dimetilanilina y tolueno es de 1:1 aproximadamente.

**[0053]** No obstante, para la reacción de borano de dietilanilina con amoniaco:



la relación de borano de dietilanilina y tolueno puede influir en la pureza del producto. Véase la tabla siguiente que resume las relaciones de dietilanilina a tolueno en la reacción, en la que DEB significa borano de dietilanilina y Tol significa tolueno.

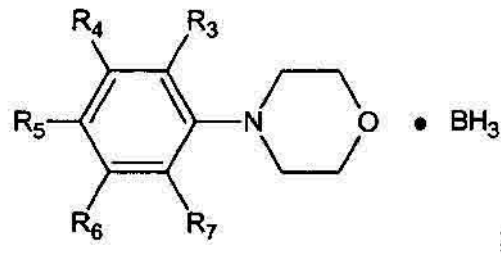
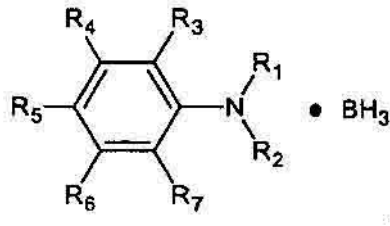
5

Tabla 1: Resultados de la reacción de borano de dietilanilina con amoniaco en tolueno.

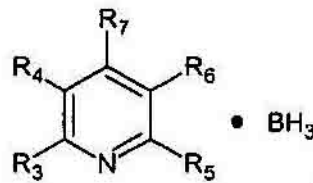
DEB:Tol	Producto
2 ml/18 ml	Borano de amoniaco puro (Figura 18)
3 ml/17 ml	Borano de amoniaco puro (Figura 19)
5 ml/15 ml	Borano de amoniaco y diamoniato de diborano (Figura 20)
5 ml/0 ml	Borano de amoniaco y diamoniato de diborano (Figura 21)

REIVINDICACIONES

1. Un método de síntesis de borano de amoniac, que comprende la reacción de al menos un borano de amina con amoniac de manera que se produce borano de amoniac, en el que el borano de amina se selecciona entre al menos uno de un borano de amina que tiene una estructura seleccionada entre al menos uno de



10 y

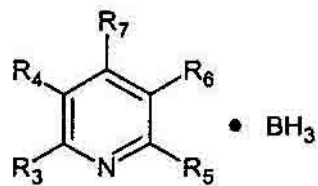


en las que:

15  $R_1$  y  $R_2$  comprenden H o un alquilo  $C_1-C_{10}$  aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir; y

$R_3-R_7$  comprenden H, Cl, F,  $NO_2$ ,  $OR_8$ , o un alquilo  $C_1-C_{10}$  aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir, con la excepción de cuando el borano de amina es

20



R<sub>3</sub>-R<sub>7</sub> no pueden ser cada uno H;

R<sub>8</sub> comprende H o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> aromático o no aromático, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción de al menos un borano de amina proporciona un rendimiento de borano de amoniaco superior al 85%.  
5
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de reacción de al menos un borano de amina proporciona un rendimiento de borano de amoniaco superior al 95%.
- 10 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende el suministro de al menos uno del borano de amina en un disolvente antes de la etapa de reacción del al menos uno del borano de amina.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la relación de disolvente a borano de amina no  
15 es superior a 10:1.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la relación de disolvente a borano de amina es de 1:1 aproximadamente.
- 20 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la etapa de reacción del al menos uno del borano de amina comprende el suministro del amoniaco en forma de gas y el burbujeo del amoniaco gaseoso a través de la solución de manera que se produce borano de amoniaco.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, que además comprende la  
25 separación del borano de amoniaco de los otros productos reactivos y del disolvente después de la etapa de reacción del al menos uno del borano de amonio.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el borano de amoniaco separado de los otros productos reactivos tiene una pureza superior al 90%.  
30
10. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el borano de amoniaco separado de los otros productos reactivos tiene una pureza superior al 95%.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el borano de amoniaco separado de los otros  
35 productos reactivos tiene una pureza superior al 99%.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, que además comprende la reacción de los otros productos reactivos en el disolvente para producir un borano de amina y la reacción de dicho borano de amina producido a partir de dichos otros productos reactivos con amoniaco para formar borano de amoniaco.  
40
13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que el borano de amina se selecciona entre borano de dimetilnilina, borano de dietilnilina, borano de fenilmorfolina, y borano de lutidina.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el borano de amina comprende borano de  
45 dimetilnilina.
15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 14, en el que el disolvente se selecciona entre al menos uno de tolueno, heptano, y xilenos.

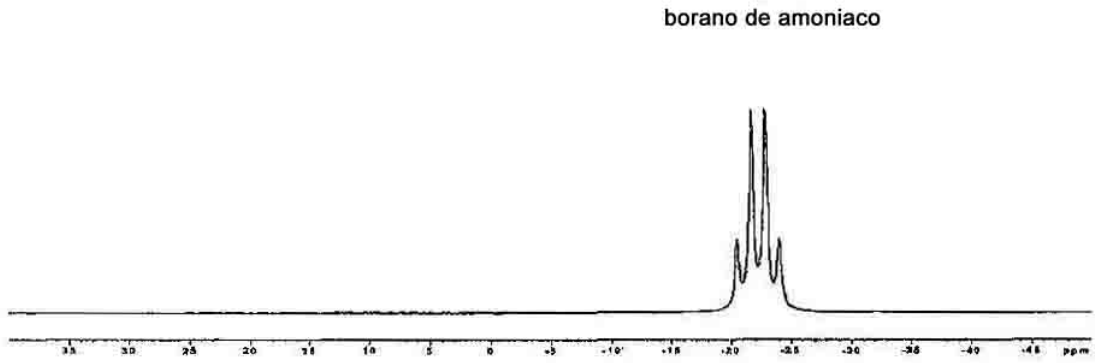


Fig. 1

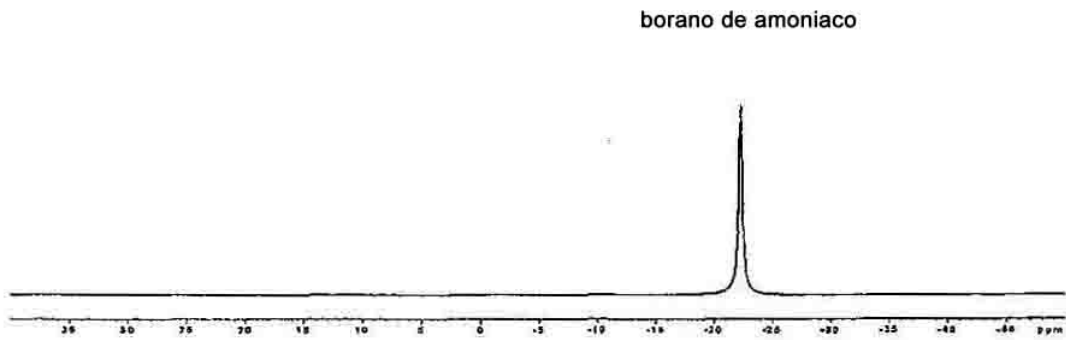


Fig. 2

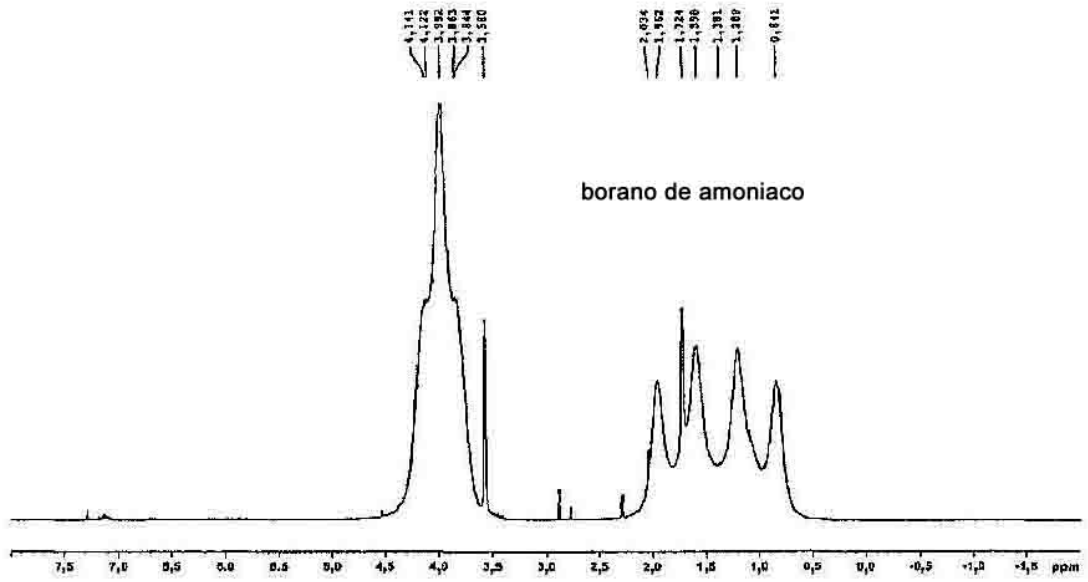


Fig. 3

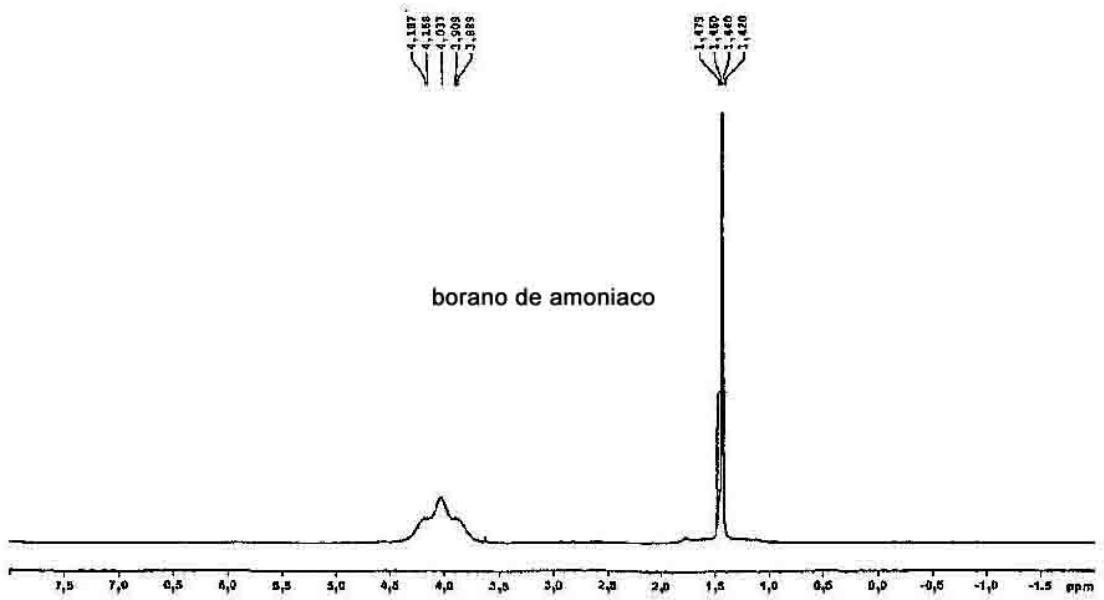


Fig. 4

borano de dimetilanimilina

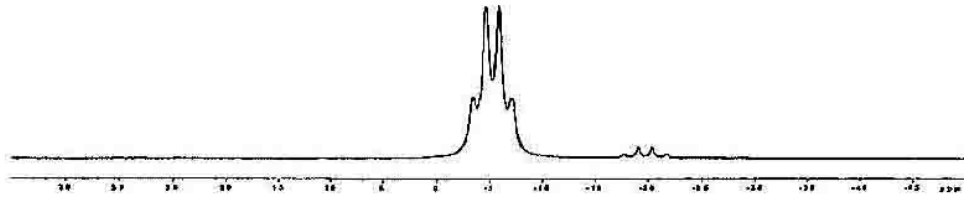


Fig. 5

borano de amoniaco

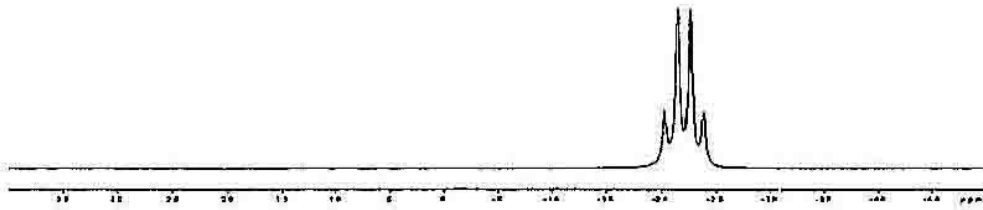


Fig. 6

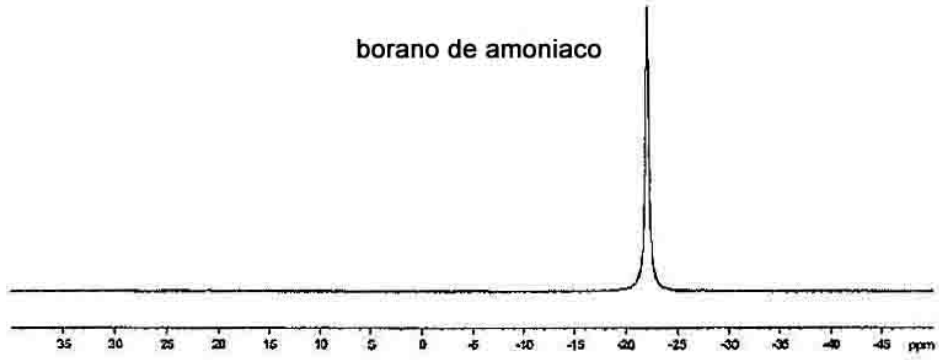


Fig. 7

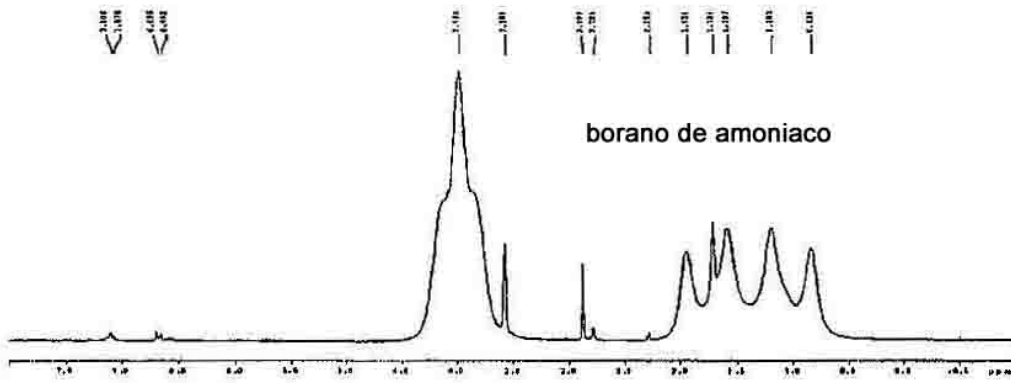


Fig. 8



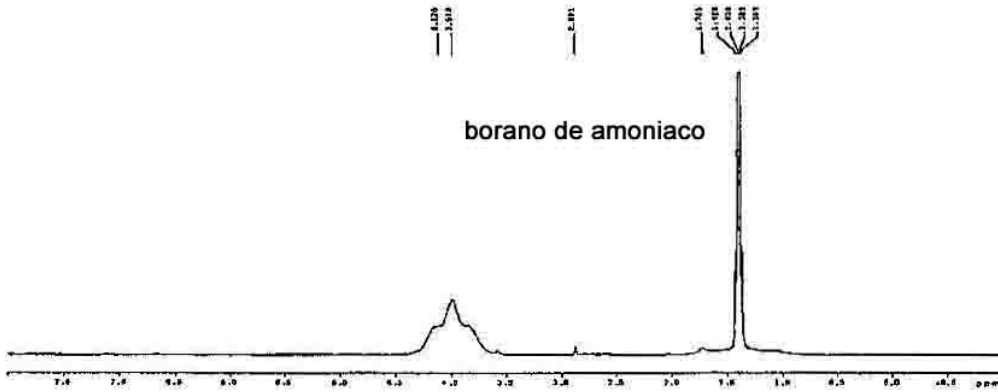


Fig. 9

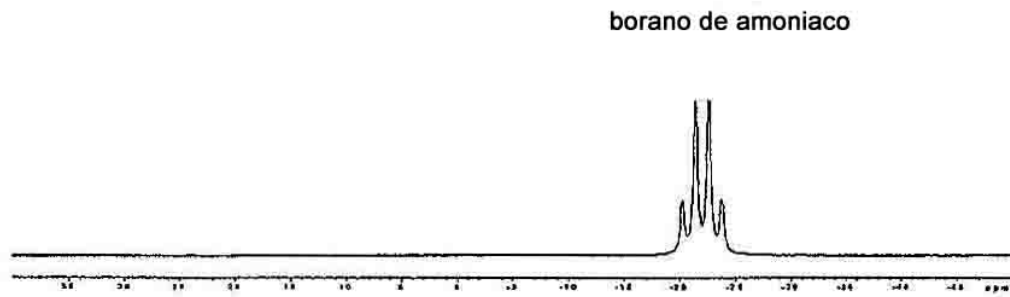


Fig. 10

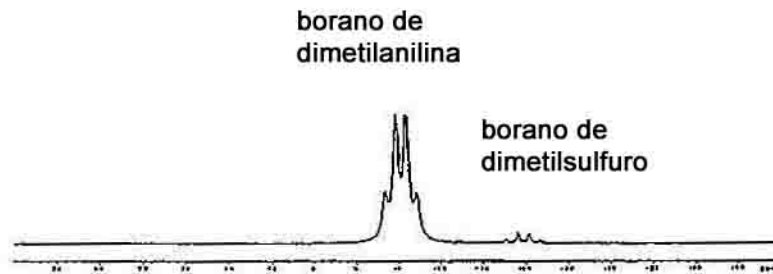


Fig. 11

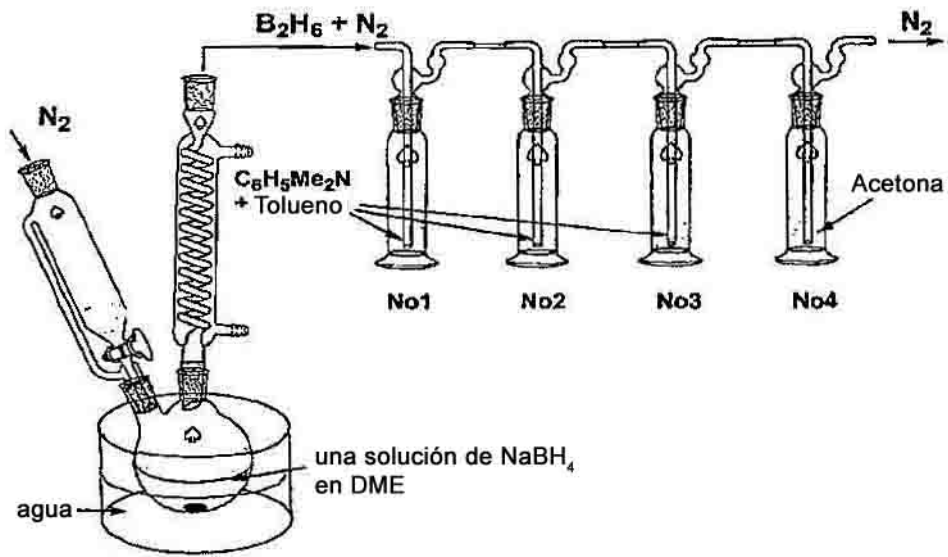


Fig. 12

borano de  
dimetilaniлина

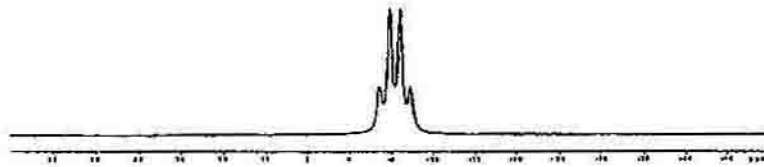


Fig. 13

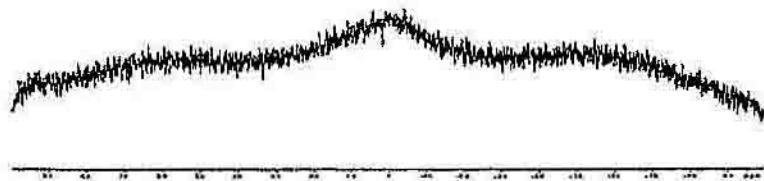


Fig. 14

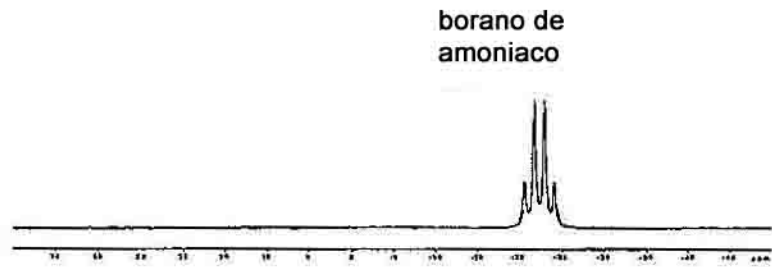


Fig. 15

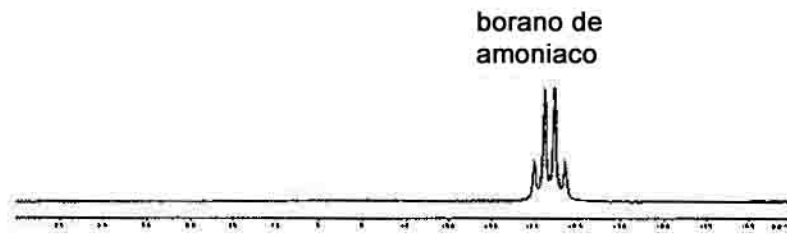


Fig. 16



Fig. 17

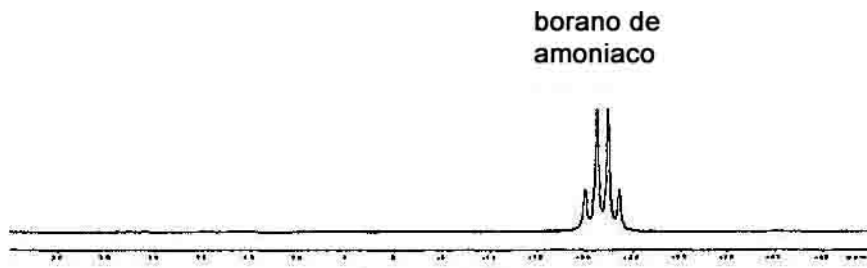


Fig. 18

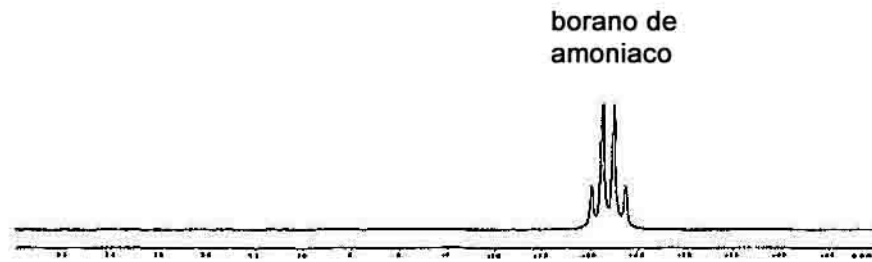


Fig. 19

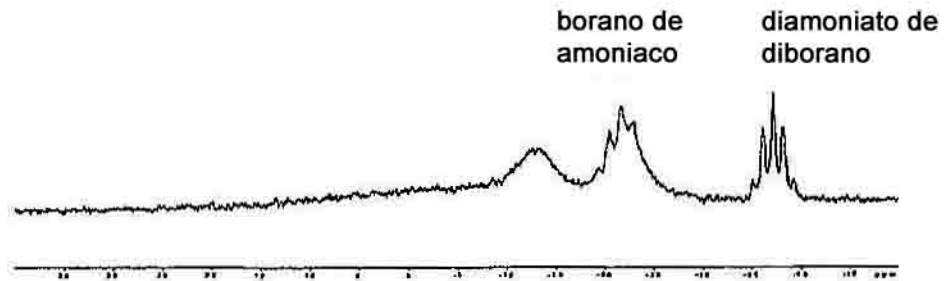


Fig. 20

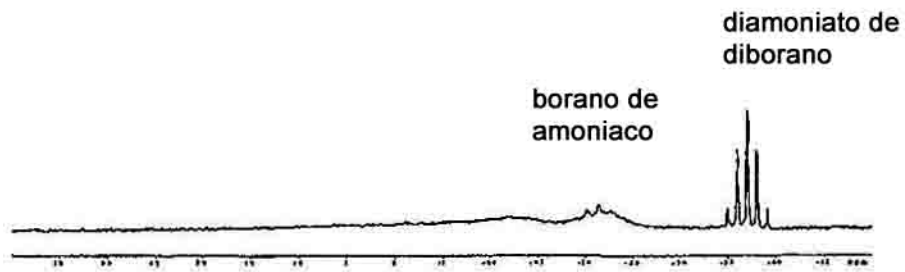


Fig. 21