



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

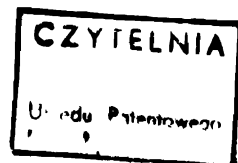
Int. Cl.³ C01B 6/10

Zgłoszono: 27.01.81 (P. 229394)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.12.81

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1984



Twórcy wynalazku: Krzysztof Jaworski, Stanisław Pasynkiewicz, Piotr Stefaniak,
Jacek Sobucki

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania dwuborosześciowodoru

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dwuborosześciowodoru o wzorze chemicznym B_2H_6 . Związek ten jest wykorzystywany jako podstawowy składnik do produkcji borowodorów o ogólnych wzorach B_nH_{n+4} i B_nH_{n+6} , w których n oznacza liczby całkowite większe lub równe 2. Wyższe borowodory otrzymane z dwuborosześciowodoru, a w szczególności związek o wzorze B_5H_9 , znalazł zastosowanie jako komponent wysokoenergetycznych paliw rakietowych, natomiast związek o wzorze $B_{10}H_{14}$ stosuje się jako surowiec do produkcji dwukarbododekaboranu tzw. „karboranu”. Na bazie karboranów otrzymano najlepsze ze wszystkich dotychczas znanych tworzyw sztucznych tzw. polikarborany. Dwuborosześciowodor znalazł zastosowanie jako reagent w nowoczesnej syntezie organicznej do produkcji alkoholi, aldehydów, ketonów, cisoolefin trójalkiloborów i cyklicznych połączeń boroorganicznych.

Znanych jest wiele sposobów wytwarzania dwuborosześciowodoru. Z J. Am. Chem. Soc. 1959, **81**, str. 61–67 znany jest sposób, który polega na reakcji borowodorku sodowego z kwasem siarkowym. W wyniku takiej reakcji oprócz dwuborosześciowodoru powstaje dwutlenek siarki w ilości do 20%, który zanieczyszcza produkt główny. Według Ch. Ind. 1961, str. 1911 sposób wytwarzania dwuborosześciowodoru polega na reakcji borowodorku sodowego z kwasem metanosulfonowym.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu wytwarzania dwuborosześciowodoru, który zapewniłby dużą czystość i wysoką wydajność dwuborosześciowodoru.

Sposób wytwarzania dwuborosześciowodoru o wzorze B_2H_6 , według wynalazku polega na tym, że suchy borowodorek litowy o wzorze $LiBH_4$ lub jego zawiesinę w rozpuszczalniku organicznym takim jak eter dwu- n -butylowy lub diglim, podaje się reakcji z kwasem octowym, chlorooctowym, dwuchlorooctowym, trójchlorooctowym, trójfluorooctowym, stearynowym, benzoesowym, salicylowym, fenolem, α -naftolem, β -naftolem, o-krezołem, p-krezołem, rezorcyną lub pirogalolem, ewentualnie w roztworze eteru dwu- n -butylowego jako rozpuszczalnika, w czasie od 10 min do kilku godzin w temperaturze wzrastającej od $-10^\circ C$ do $+140^\circ C$ w atmosferze suchego gazu obojętnego jak azot lub argon, a wydzielające się gazy, to jest dwuborosześciowodor i wodór, chłodzi się ciekłym azotem w celu wydzielenia czystego dwuborosześciowodoru. Reagenty stosuje się w ilościach równomolowych. Wszystkie wymienione wyżej substraty, które poddaje się reakcji z

borowodorkiem, mają charakter kwasowy. Szczególnie korzystnie przebiega reakcja z udziałem kwasu octowego lub β -naftolu w środowisku eteru.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają jego zakresu stosowania.

Przykład I. Do suchego i odtlenionego reaktora wprowadzono 0,582 g (0,0267 mola) borowodorku litowego, a następnie dodano 5 g eteru dwu-n-butyłowego. Mieszaninę ochłodzono do temperatury -10°C , po czym w ciągu 3 godzin wprowadzano w atmosferze azotu 1,602 g (0,0267 mola) kwasu octowego rozpuszczonego w 6,4 g eteru dwu-n-butyłowego. Reakcja przebiegała egzotermicznie i temperatura reakcji w miarę jej postępu wzrastała od -10°C do 140°C . Wydzielające się gazy, tj. dwuborosześciowódor i wodór, chłodzono ciekłym azotem w celu wydzielenia dwuborosześciowodoru. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $254,5\text{ cm}^3$, co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Postępowano tak, jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 2,521 g (0,0267 mola) kwasu chlorooctowego rozpuszczonego w 10,08 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $267,5\text{ cm}^3$, co stanowi 92,5% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Postępowano tak, jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 3,4403 g (0,0267 mola) kwasu dwuchlorooctowego rozpuszczonego w 13,76 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła 239 cm^3 , co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 4,359 g (0,0267 mola) kwasu tróchlorooctowego rozpuszczonego w 17,43 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła 254 cm^3 , co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 2,563 g (0,0267 mola) kwasu trójfluorooctowego rozpuszczonego w 10,24 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $255,5\text{ cm}^3$ co stanowi 85,5% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 7,583 g (0,0267 mola) kwasu stearynowego rozpuszczonego w 30,33 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $227,5\text{ cm}^3$, co stanowi 76% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 3,260 g (0,0267 mola) kwasu benzoowego rozpuszczonego w 13,04 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $178,5\text{ cm}^3$, co stanowi 59,5% wydajności teoretycznej.

Przykład VIII. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 3,688 g (0,0267 mola) kwasu salicylowego rozpuszczonego w 14,75 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $268,5\text{ cm}^3$, co stanowi 90% wydajności teoretycznej.

Przykład IX. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 2,511 g (0,0267 mola) fenolu rozpuszczonego w 10,04 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $131,5\text{ cm}^3$, co stanowi 44% wydajności teoretycznej.

Przykład X. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 3,849 g (0,0267 mola) α -naftolu rozpuszczonego w 15,40 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła $159,5\text{ cm}^3$, co stanowi 52% wydajności teoretycznej.

Przykład XI. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 3,849 g (0,0267 mola) β -naftolu rozpuszczonego w 15,40 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła 239 cm^3 , co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

Przykład XII. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 2,887 g (0,0267 mola) o-krezolu

rozpuszczonego w 11,55 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła 183 cm³, co stanowi 61,5% wydajności teoretycznej.

Przykład XIII. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 2,887 g (0,0267 mola) o-krezolu rozpuszczonego w 11,55 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła 132,5 cm³, co stanowi 44,5% wydajności teoretycznej.

Przykład XIV. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 1,470 g (0,01335 mola) rezorcyny rozpuszczonej w 5,88 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła 64 cm³, co stanowi 21,5% wydajności teoretycznej.

Przykład XV. Postępowano analogicznie jak w przykładzie I z tym, że do przygotowanej zawiesiny o takim samym składzie jak w przykładzie I dodano 1,121 g (0,0089 mola) pirogalolu rozpuszczonego w 4,48 g eteru dwu-n-butyłowego. Objętość otrzymanego dwuborosześciowodoru wynosiła 190 cm³, co stanowi 64% wydajności teoretycznej.

Przykład XVI. Do suchego i odtlenionego reaktora wprowadzono 0,582 g (0,0267 mola) suchego borowodorku litowego, który schłodzono do temperatury -50°C. Następnie w atmosferze azotu dodawano niewielkimi porcjami czysty kwas octowy w ilości 1,602 g (0,0267 mola) w czasie 1,5 godziny, aż do podniesienia się temperatury do +90°C. Wydzielające się gazy, tj. dwuborosześciowodór i wodór, chłodzono ciekłym azotem w celu wydzielenia dwuborosześciowodoru. Otrzymano 251 cm³, co stanowi 84% wydajności teoretycznej.

Przykład XVII. Do suchego i odtlenionego reaktora zawierającego 15 ml diglimu wprowadzono 0,582 g (0,0267 mola) borowodorku litowego, po czym układ schłodzono do temperatury -10°C. Następnie w ciągu 3 godzin w atmosferze azotu, wprowadzono 10,7 g roztworu 1,602 g (0,0267 mola) kwasu octowego w diglimie. Temperatura reakcji wzrosła od -10°C do +90°C. Dwuborosześciowodór wydzielono jak w przykładzie I. Otrzymano 270 cm³ dwuborosześciowodoru, co stanowi 90% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania dwuborosześciowodoru o wzorze B₂H₆ polegający na reakcji borowodorku ze związkiem o charakterze kwasu, **znamienny tym**, że suchy borowodorek litowy o wzorze LiBH₄ lub jego zawiesinę w rozpuszczalniku organicznym takim jak eter dwu-n-butyłowy lub diglim, poddaje się reakcji z kwasem octowym, chlorooctowym, dwuchlorooctowym, trójchlorooctowym, trójfluorooctowym, stearynowym, benzoesowym, salicylowym, fenolem, α-naftolem, β-naftolem, o-krezolem, p-krezolem, rezorcyną i pirogalolem w roztworze eteru dwu-n-butyłowego jako rozpuszczalnika w czasie od 10 min do 6 godzin, w temperaturze od -10°C do 140°C, w atmosferze suchego gazu obojętnego, takiego jak azot lub argon, po czym schładza się ciekłym azotem otrzymaną mieszaninę dwuborosześciowodoru i wodoru w celu wydzielenia czystego dwuborosześciowodoru.