

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214587

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 01 B 35/00

(22) Přihlášeno 20 03 81

(21) (PV 2043-81)

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

PLEŠEK JAROMÍR dr. ing. CSc., PRAHA, ŠTÍBR BOHUMIL ing. CSc., ROZTO-
KY U PRAHY

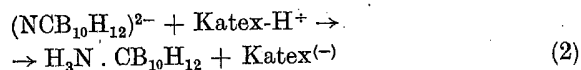
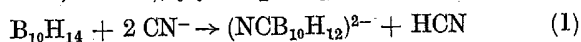
(54) Způsob výroby 7-amonio-7-karba-nido-undekaboranu (12)

Vynález spadá do oboru anorganické chemie a řeší zjednodušenou syntézu 7-amonio-7-karba-nido-undekaboranu (12) vzorce $H_3N \cdot C B_{10}H_{12}$, vycházející z dekaboranu a alkalických kyanidů. Podstata vynálezu spočívá v pracovním postupu, při němž se dekaboran nechá reagovat s jedním ekvivalentem alkalického kyanidu a jedním ekvivalentem alkalického hydroxidu ve vodném roztoku při teplotě v rozmezí 20 až 25°C za přídavku pomocného, s vodou nemísitelného polárního organického rozpouštědla. Reakční směs se poté okyslí minerální kyselinou, s výhodou kyselinou chlorovodíkovou, při teplotě pod 25°C a konečný produkt se vyizoluje z roztoku extrakcí v polárním, s vodou nemísitelným organickým rozpouštědlem.

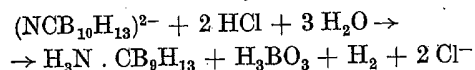
Vynález se týká způsobu výroby 7-amonio-7-karba-nido-unde-kaboranu(12) z dekaboranu a alkalických kyanidů.

Sloučenina 7-amonio-7-karba-nido-undekaboran(12), $H_3N \cdot CB_{10}H_{12}$, je výchozí látkou pro celou řadu monokarba-nido- i monokarba-closo-boranů a pro oblast sandwichových metalokarboranových aniontů typu $(R_3N \cdot CB_{10}H_{10}) M^-$, kde $M = Fe^{3+}$, Co^{3+} , Ni^{3+} apod., stejně jako pro nenabitě metalokarboranové komplexy typu $(R_3N \cdot CB_{10}H_{10})_2 M^{IV}$, kde $M = Ni$, Pd apod. Dále je tato sloučenina využitelná v biologických aplikacích a jako součást katalytických systémů. Jejím většímu praktickému využití však dosud bránila poměrně obtížná dostupnost.

Dosud se 7-amonio-7-karba-nido-undekaboran(12) připravuje podle původních předpisů (Knoth W. H., Inorg. Chem. 10, 598 (1971); Knoth W. H. a kol., Inorg. Synth., vol. XI, McGraw-Hill 1968, str. 33), jejichž postup je popsán rovnicemi:



Jestliže se v rovnici (2) nahradí katex minerální kyselinou, nastává do velké míry reakce podle rovnice:



Na první pohled je tedy syntéza velmi jednoduchá, ale v praxi má postup celou řadu velkých nevýhod. V první řadě se ve stupni podle rovnice (1) vyvíjí plynný kyanovodík, který vážně ohrožuje obsluhu, a jehož likvidace není jednoduchá. Protože reakce ve skutečnosti vyžaduje asi 33% přebytek alkalického kyanidu, vyvíjí se další kyanovodík i ve stupni, ideálně popsaném rovnicí (2). V tomto stupni vzniká též velký objem katexu v Na^+ , resp. K^+ cyklu, který je třeba regenerovat se zřetelem na kontaminaci kyanovodíkem. Kyanovodík je obsažen i ve velmi zředěném roztoku produktu, který se získává odpařením vody. Dosavadním postupem je možné zpracovat najednou jen kolem 25 g dekaboranu a celkový objem kapalin dosahuje minimálně 5 litrů, uvážíme-li i vody, potřebné k regeneraci katexu. Přibližně 20 g produktu je obsaženo v 2,5 litru vody, kterou je třeba odpařit.

Tyto vážné nedostatky dosavadního postupu odstraňuje vynález způsobu výroby 7-aminio-7-karba-nido-undekaboranu(12), založený na reakci dekaboranu a alkalických kyanidů. Podstata vynálezu spočívá v pracovním postupu, při němž se dekaboran nechá reagovat s jedním ekvivalentem alkalického kyanidu a jedním ekvivalentem alka-

lického hydroxidu ve vodném roztoku při teplotě v rozmezí 20 až 25°C za přídavku pomocného, s vodou nemísitelného polárního organického rozpouštědla, reakční směs se okyslí minerální kyselinou, s výhodou kyselinou chlorovodíkovou, při teplotě pod 25°C a konečný produkt se vyizoluje z roztoku polárním, s vodou nemísitelným organickým rozpouštědlem.

Výhodou je, že při provedení syntézy výše uvedeným postupem klesne spotřeba alkalického kyanidu na jednu třetinu, prakticky zcela se odstraní vývin kyanovodíku v kterémkoliv stupni. Katex se nahradí minerální kyselinou bez nebezpečí vedlejších reakcí, produkt se z vodného roztoku extrahuje malým množstvím etheru jako prakticky čistá látka. Celkový objem kapalin klesne proti původnímu předpisu na jednu desetinu, celá operace se provede v jedné aparatuře a za přibližně jednu třetinu původně potřebného času. Kromě toho je ve standardním laboratorním zařízení možno bez nebezpečí zpracovat v jedné dávce i pětinasobek původního množství dekaboranu.

Způsob podle vynálezu a jeho výhody jsou blíže ilustrovány následujícím příkladem provedení.

Příklad

Do litrové baňky, opatřené magnetickým míchadlem, zpětným chladičem a teploměrem a ponořená do vodní lázně udržované na 20°C, byl předložen roztok 10 g (0,2 mol) $NaCN$ a 8,0 g (0,2 mol) $NaOH$ ve 400 ml vody a 160 ml diethyletheru. Během 1 hodiny bylo postupně přisypáno 24,5 g (0,2 mol) dekaboranu a směs byla míchána ještě 30 minut po rozpuštění posledních pevných částic. Potom byla reakční směs za stálého míchání okyslena během asi 30 minut roztokem 40 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové v 60 ml vody tak, aby teplota nepřesáhla 25°C. Etherová vrstva byla oddělena, vodná vytřepána dvakrát po 160 ml etheru. Spojené etherové podíly byly zbaveny etheru destilací a poté vysušeny při 13 Pa a 50°C. Pevný zbytek byl rozmíchán dvakrát s 50 ml benzenem, odsán a opět vysušen ve vakuu. Bylo získáno 27,6 g (92,4 %) 7-amonio-7-karba-nido-undekaboranu(12), $H_3N \cdot CB_{10}H_{12}$, v podobě bílého prášku netajícího do 400°C. Látka je výborně rozpustná ve vodě a polárních organických rozpouštědlech, jako jsou alkoholy, ethery, estery, ketony, nitrolátky a nitrily, a je prakticky nerozpustná v uhlovodících, včetně aromatických. Pro kontrolu čistoty se dobře osvědčila chromatografie na tenké vrstvě. Na silufolovém proužku s eluentem isopropylalkohol-ethylacetát (1:4) má $R_F = 0,57$ a okamžitě redukuje Ag^+ za vzniku hnědočerné skvrny. Popřípadě přítomný vedlejší produkt $H_3N \cdot CB_9H_{13}$ se prozradí jako skvrna s $R_F = 0,50$, která se vyvolává parami jódu jako bílá na lila podkladě a Ag^+ redukuje jen velmi pomalu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 7-amonio-7-karba-nido undekaboranu(12), $H_3N^+ \cdot CB_{10}H_{12}$, z dekaboranu a alkalických kyanidů, vyznačený tím, že se dekaboran nechá reagovat s jedním ekvivalentem alkalického kyanidu a jedním ekvivalentem alkalického hydroxidu ve vodném roztoku při teplotě v rozmezí 20 až 25°C za přídavku pomocného, s vodou nemí-

sitelného polárního organického rozpouštědla, reakční směs se okyslí minerální kyselinou, s výhodou kyselinou chlorovodíkovou, při teplotě pod 25°C a konečný produkt se vyizoluje z roztoku extrakcí v polárním, s vodou nemísitelným organickým rozpouštědlem.