



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

201 191

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 08 03 78

(21) PV 1446-78

(40) Zverejnené 29 02 80

(45) Vydané 01 03 83

(51) Int. Cl.³ C 07 F 5/02

C 07 F 15/06

C 07 F 1/00

(75)

Autor vynálezu MÁTEL LUBOMÍR RNDr., MALACKY a

MACÁŠEK FEDOR doc. RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) 8,8'-Dibrómo-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/át
a spôsob jeho prípravy

1

Vynález sa týka 8,8'-dibrómo-3,3'-komo-3-kobalto-bis-/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu sumárneho vzorca $/C_2B_9H_{10}Br/2Co/Cs$ a spôsobu jeho prípravy.

Jedná sa o selektívne extrakčné činidlo, patriace do skupiny metalokarboránov, na extrakciu jednomocných kationov najmä ^{137}Cs , ^{90}Sr , ako cenných rádionuklidov z rádioaktívnych odpadových roztokov po spracovaní jadrového paliva.

Doterajšie extrakčné činidlá, používané na selektívnu extrakciu jednomocných alebo dvojmocných kationov zo zásaditého prostredia ako napr. 8-hydroxychinolín, 2-thenoyltrifluóracetón, tributylfosfát, tetraboritán a iné, sú radiačne nestabilné, nemožno ich použiť na extrakciu priamo z kyslých odpadových roztokov pri spracovaní jadrového paliva, pretože rozdelovacie pomery sú nízke, resp. separačné faktory sú nevyhovujúce. Lepšie vlastnosti majú činidlá karboránového typu, napríklad ktorých východisková zlúčenina je cézna sol bis/1,2-dikarbollyl/kobaltu. Toto činidlo extrahuje jednomocné kationy z kyslého prostredia, kinetika reextrakcie je rýchla, ale sú chemicky radiačne nestabilné.

Tieto nedostatky v podstatnej miere odstraňuje nové extrakčné činidlo a spôsob jeho prípravy podľa vynálezu.

Podstata spôsobu prípravy 8,8'-dibrómo-3,3'-komo-3-kobalto-bis-/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu sumárneho vzorca $/C_2B_9H_{10}Br/2Co/Cs$ spočíva v tom, že sa na céznu sol 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu v metanole pôsobí mole-

201 191

kulárnym brómom v množstve 2 móly brómu na 1 mól céznej soli, alebo na céznu soľ 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu v zmesi dioxán-brómoform sa pôsobí UV žiarením po dobu 210 až 270 minút, pričom zlúčenina sa očistí gélovou chromatografiou.

Príklad 1

K 20 ml 0,1 M roztoku céznej soli 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu v metanole sa pridá 0,35 ml brómu, čo odpovedá 1 mólu céznej soli na 2 móly brómu. Vzniknutý 8,8'-dibrómo-3,3'-komo-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/át sa dočistí kryštalizáciou.

Príklad 2

5.10⁻³M roztok céznej soli 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu v zmesi dioxán-bromoform /v pomere 3 : 1/ sa ožiari UV žiarením /horským slnkom/. Po 240 minútach ožiarovania vznikne cézna soľ 8,8'-dibrómo-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu, ktorá sa dočistí gélovou chromatografiou, napríklad na deliacom činidle Sephadex LH-20, čo je esterifikovaný-dextranový gél a kryštalizáciou.

Látka podľa vynálezu 8,8'-dibrómomo-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/át sumárneho vzorca $[C_{22}B_{10}H_{10}Br_2/Cs]$ je nová zlúčenina patriaca do skupiny metalkalboránov. Existencia a spôsob prípravy tejto zlúčeniny neboli ešte popísané.

Štruktúra zlúčeniny podľa vynálezu je na pripojenom obrázku. Identifikácia zlúčeniny podľa vynálezu bola prevedená nasledovnými metódami:

Elementárna analýza: C % - 7,87

H % - 3,38

Br % - 27,58

IČ spektrum bolo merané v nujolle na spektrofotometri [Perkin-Elmer, model 567, USA]. Vzorky sa merali KBr-technikou /tj. 1 mg vzorky a 300 mg KBr/.

3 040 m, 2 520 - 258 s, 1 184 s, 1 110 s, 1 080 m, 1 010 m, 980 s, 940 w, 915 w, 900 w, 880 m, 810 w, 850 w, 830 m, 812 s, 790 w, 735 w, 710 w, 690 m, 650 m, 610 m, 380 m, 360 w. Symbol s vyjadruje silný pás, w slabý pás a m stredný pás. V IČ spektre látky podľa vynálezu je vidieť intenzívny pás pri 800 a 812 cm⁻¹, ktorý prislúcha B-Br väzbe.

¹H NMR spektrum bolo merané na spektrofotometri [Telsa Universal Counter BM-445] pri teplote 25 °C, pracovnej frekvencie 80 MHz. Vzorky sa rozpíšťali v deuterovanom acetóne, vnútorný štandard hexamethyldisiloxán. V ¹H NMR spektre látky podľa vynálezu sa pozoroval jediný singelt s $\delta = 4,33$ ppm, prislúchajúci C-H karboránu, čo dokazuje, že substitúcia nastala na atónoch bóru.

Teplota topenia zlúčeniny podľa vynálezu je vyššia ako 360 °C. V UV-spektre látky podľa vynálezu sú dve maximá pri $\lambda = 277$ a 323 nm.

Látka podľa vynálezu je nové selektívne extrakčné činidlo na extrakciu jednomocných kationov najmä ¹³⁷Cs a ⁹⁰Sr, ako cenných rádionuklidov z rádioaktívnych odpadov po spracovaní jadrového paliva. Činidlo extrahuje z kyslého prostredia, kinetika extrakcie je rýchla.

Je oveľa vhodnejšie na extrakciu ^{137}Cs a ^{90}Sr z odpadových radioaktívnych roztokov ako doterajšie používané činidlá karboránového typu, nakoľko je radiačne aj chemicky veľmi stabilné, asi stonásobne stabilnejšie ako doteraz používané činidlá.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. 8,8'-Dibrómo-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/át sumárneho vzorca $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{Br}/_2\text{Co}]_2/\text{Cs}$
2. Spôsob prípravy 8,8'-dibrómo-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na céznu soľ 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu v metanole sa pôsobí molekulárnym brómom v množstve 2 móly na 1 mól céznej soli.
3. Spôsob prípravy 8,8'-dibrómo-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na céznu soľ 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekabor/átu v zmesi dioxán-bromoform sa pôsobí UV žiarením po dobu 210 až 270 minút, pričom zlúčenina sa čistí gélovou chromatografiou.

1 výkres

