



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

238 254

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 05 83
(21) PV 3770-83

(51) Int. Cl.³

C 01 B 35/18

(40) Zveřejněno 14 02 85

(45) Vydáno 01 06 87

(75)
Autor vynálezu

PLEŠEK JAROMÍR dr.ing.CSc., PRAHA,
ŠTÍBR BOHUMÍL ing.CSc., ROZTOKY U PRAHY,
DRDÁKOVÁ EVA ing., LIBČICE NAD VLTAVOU

(54)

Způsob výroby dodekahydro-kloso-dodekaboratů(2-) kovů

Vynález se týká oboru chemie boru a řeší způsob výroby dodekahydro-kloso-dodekaboratů(2-) kovů z tetrahydroboratů kovů a triethylamin-boranu(3). Podstata vynálezu spočívá v tom, že tetrahydroborat kovu, s výhodou tetrahydroborat sodný, nebo jeho prekurzor se nechá reagovat s pěti ekvivalenty triethylamin-boranu(3) bez rozpouštědla nebo v prostředí výševroucích parafinických uhlovodíků v rozmezí teplot 220 až 250 °C za normálního tlaku, přičemž vznikající triethylamin se rovnoměrně oddestilovává z reakční směsi. Deriváty dodekahydro-kloso-dodekaboratů(2) se uplatní zejména v oboru neutronové záchytové léčby tumorů.

Vynález se týká způsobu výroby dodekahydro-kloso-dodekaboratů(2-) kovů z tetrahydroboratů kovů nebo jejich prekurzorů reakcí s triethylamin-boranem(3).

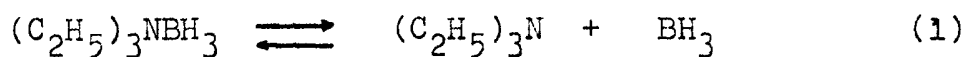
Dvacetistěnný anion dodekahydro-kloso-dodekaboratový(2-), $B_{12}H_{12}^{2-}$ (dále označován jako anion I) je prototypem prostorových superaromatických kloso-boranových sloučenin. Ve formě soli je to nejstálější látka s boranovým skeletem a vůbec nejsymetričtější reálná sloučenina. Soli i volná kyselina jsou sto procentně disociovány ve všech rozpouštědlech. Při četných reakcích dochází jen k náhradě terminálních atomů vodíku jinými skupinami, zatímco základní dvacetistěnný skelet zůstává zachován. Proto je anion I matečnou látkou vskutku nesčíslných substitučních derivátů.

V posledních letech nabývá na významu zejména merkapto derivát aniontu I, který je zatím nejúčinnější látkou při neutronové zachytové léčbě tumorů. Řadu dalších aplikací aniontu I lze očekávat v dohledné budoucnosti proto, že jeho vlastnosti jsou stejně unikátní jako jeho struktura. Rozvinutí aplikací však zatím brání poměrně obtížná dostupnost látky z jednoduchých sloučenin. Tento problém je obzvláště svízelný, jestliže izotopové složení aniontu I má být jiné, než odpovídá přírodnímu poměru $^{10}B : ^{11}B$.

Byla sice popsána celá řada metod syntézy aniontu I (Hawthorne M.F. v knize : The Chemistry of Boron and Its Compounds (E.L.Muetterties, Ed.), str. 286, Wiley-Interscience, New York 1967), většina z nich má však nevýhodu špatné dostupnosti výchozích látek (Greenwood N.N., Morris J.H.: Proc.Chem.Soc. 1963, 338) nebo je obtížný syntézní postup (Miller H.C. a kol.: J.Am.Chem.Soc. 85, 3885 (1963)) či je třeba pracovat s nebez-

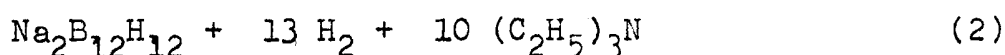
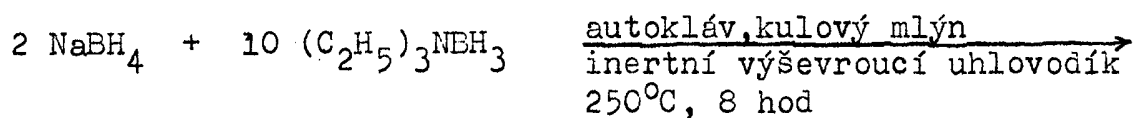
pečnými meziprodukty, jako je například diboran (Ellis I.A. a kol.: J.Am.Chem.Soc. 85, 3885 (1963)).

Podstatou všech syntéz je výstavba dvacetistěnného útvaru z nižších struktur postupným dehydrogenačním přikondenzováváním fragmentů BH_3 , generovaných z výchozího materiálu. Je tedy zřejmé, proč se stále hledají generátory skupin BH_3 , které by splňovaly požadavek snadné dostupnosti, byly bezpečné při manipulaci, pokud možno málo jedovaté, a které by uvolňovaly skupinu BH_3 za poměrně nízkých teplot. Ze všech těchto hledisek se ideální látkou jeví triethylamin-boran(3), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$. Je snadno dostupný, značně stálý, poměrně nejedovatý a za teplot nad 200°C zřetelně disociuje podle rovnice



Rovnováha je vždy posunuta daleko doleva. Má-li docházet k prakticky přijatelné rychlosti odštěpování skupiny BH_3 , je nezbytné z reakční směsi odstraňovat vznikající triethylamin současně se spotřebováváním skupin BH_3 .

K syntéze aniontu I byla navržena cesta (Volkov V.V., Posnaja I.S.: Ž. neorg. chim. 24, 2824 (1979)) popsaná schematem



Je deklarován prakticky kvatitativní výtěžek (93-95 %). Opakované pokusy reprodukovat reakci za popsanych podmínek však nebyly úspěšné: vznikaly sice pestré směsi aniontů, avšak prakticky žádný anion I. Reakční podmínky nejsou vhodné zřejmě z toho důvodu, že triethylamin zůstává v reakční směsi a nutně musí bránit disociaci triethylamin-boranu(3) podle rovnice (1).

Uvedené překážky odstraňuje způsob výroby dodekahydro-kloso-dodekaboratů kovů, jehož podstata spočívá v tom, že tetrahydroborat kovu, s výhodou tetrahydroborat sodný, nebo jeho prekurzor se nechá reagovat s pěti ekvivalenty triethylamin-boranu(3) bez rozpouštědla nebo v prostředí výševroucích parafi-

nických uhlovodíků v rozmezí teplot 220 až 250 °C za normálního tlaku, přičemž vznikající triethylamin se rovnoměrně oddestilovává z reakční směsi.

Uvedeným způsobem, pracujícím na rozdíl od známého postupu bez tlaku, lze reakci (2) hladce uskutečnit : reakce probíhá i bez míchání již v rozmezí teplot 220 - 230 °C a je prakticky skončena již za 2 hod. Příznivě působí i vývin vodíku, který s sebou odnáší páry triethylaminu. Přítomnost pomocného rozpouštědla není nutná, ale může působit příznivě, je-li to uhlovodíková směs s bodem varu mezi 220-230 °C. V takovém případě jednak automaticky udržuje teplotu v optimálním intervalu a jednak jeho páry napomáhají odstranění triethylaminu z reakční směsi. Regenerace triethylaminu v beztlakovém provedení reakce (2) je prakticky kvantitativní a lze jej přímo použít k syntéze nového triethylamin-boranu(3).

Reakce probíhá i s tetrahydroboratem lithným a draselným, avšak ty nepřinášejí další výhodu. Tetrahydroborat lze nahradit dokonce hydridem nebo alkoholátem kovu, jak jsme prokázali s hydridem sodným, lithným a vápenatým a s methylátem sodným. Výsledky s těmito prekurzory tetrahydroboratů jsou však v průměru poněkud nižší. Tato modifikace však může mít význam pro syntézu aniontu I s izotopově značenými atomy boru, neboť v tom případě stačí připravit jedinou výchozí látku, tj. triethylamin-boran(3), s jiným než přírodním zastoupením izotopů boru a není nutné připravovat ještě též příslušný tetrahydroborat.

Skutečnost, že dosud nikdo nepopsal syntézu aniontu I v beztlakovém provedení je pravděpodobně způsobena známým faktem, že triethylamin-boran(3) se nad 180 °C rozkládá v jiném a nežádoucím smyslu než je popsáno rovnicí (1). V přítomnosti silně bázeických sloučenin však k nežádoucímu rozkladu nedochází, jak dokazuje postup syntézy aniontu I podle vynálezu, nýbrž je podporována kondenzace uvolněné BH_3 skupiny na vyšší boranový skelet.

Způsob výroby podle vynálezu a jeho výhody jsou blíže ilustrovány následujícími příklady provedení.

Příklad 1

238 254

Do 250 ml baňky, opatřené zařízením na oddestilovávání kondenzátu (chlazeným na cca 15 °C), bylo předloženo 1,9 g (0,05 mol) NaBH_4 a 25,5 g (0,22 mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBH}_3$. Reakční směs byla v atmosféře suchého dusíku zahřívána na 220-230 °C během 2 h, přičemž vznikající triethylamin byl jímán do předlohy. Ukončení reakce bylo provedeno dalším zahříváním reakční směsi po dobu 1 h, a následujícím ochlazením na teplotu okolí. Z kondenzátu jímaného v předloze bylo frakční destilací získáno 17,1 g (90,4 %) triethylaminu a 1,2 g (4,7 %) triethylamin-boranu(3), které byly identifikovány ^1H NMR spektry a TLC chromatografií srovnáním s autentickým preparátem. K pevnému zbytku po ukončení reakce bylo přidáno 60 ml benzenu a 150 ml vody za důkladného třepání po dobu 30 min. Po oddělení benzenové vrstvy, jejím vysušení pomocí MgSO_4 , filtraci a odpaření benzenu bylo regenerováno dalších 2,7 g (10,6 %) triethylamin-boranu(3). Vodná vrstva byla zfiltrována přes papírový filtr, okyselena koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou na pH 4,5 (vývoj vodíku) a sražena 25 ml 2N- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$ ve vodě. Vyloučená sraženina byla zfiltrována na porézní fritě, promyta cca 30 ml vody a 10 ml acetonu a vysušena na vzduchu při teplotě okolí. Další podíl produktu byl získán zkoncentrováním matečných louhů na rotační odparce na objem cca 50 ml. Celkem bylo získáno 4,8 g (62,8 %; 72,5 % na zreagovaný triethylamin-boran(3)) bílých krystalků $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+]_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, které byly identifikovány ^{11}B NMR spektry δ_{B} (220 MHz, aceton-voda) -15,8 ppm relativně k BF_3 etherátu.

Příklad 2

Stejný postup jako v příkladě 1 byl aplikován při reakci triethylamin-boranu(3) s dalšími hydroboraty a jejich prekurzory a při izolaci produktu. Přehled výtěžků (v % na zreagovaný triethylamin-boran(3)) je uveden v následující tabulce.

Substrát	LiBH_4	KBH_4	LiH	NaH	CaH_2	NaOCH_3
Výtěžek	38	38	35	24	35	58

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

238 254

Způsob výroby dodekahydro-kloso-dodekaboratů(2-) kovů z tetrahydroboratů kovů a triethylamin-boranu(3), vyznačený tím, že se tetrahydroborat kovu, s výhodou tetrahydroborat sodný, nebo jeho prekurzor, nechá reagovat s pěti ekvivalenty triethylamin-boranu(3) bez rozpouštědla nebo v prostředí výševroucích parafinických uhlovodíků v rozmezí teplot 220 až 250 °C za normálního tlaku, přičemž vznikající triethylamin se rovnoměrně oddestilovává z reakční směsi.