



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

229 336

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 12 82
(21) PV 8895-82

(51) Int. Cl. C 01 B 6/21

(40) Zveřejněno 15 09 83
(45) Vydáno 01 03 86

(75)

Autor vynálezu MACHÁČEK JIŘÍ ing. CSc., KRALUPY NAD VLTAVOU,
ČÁSENSKÝ BOHUSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby tetrahydroboratu sodného s izotopem boru ^{10}B

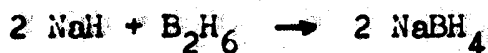
Vynález patří do oboru syntézy anorganických sloučenin a řeší způsob výroby tetrahydroboratu sodného, obsahujícího izotop ^{10}B , který umožňuje získat tento hydrid v čistém stavu a ve vysokém vý-
těžku na výchozí borovou sloučeninu.
Podstata vynálezu spočívá v tom, že se v prostředí benzenu nebo toluenu ponechá reagovat tetrahydridohlinitan sodný s tris (2-methoxyethoxy) boranem (3) v molárním poměru 1,33 až 1,75 : 1.
Produkt se používá zejména pro syntézu substituovaných vyšších boranů s izotopem ^{10}B , využívaných při neutronové léčbě zhoubných nádorů.

Vynález se týká způsobu výroby tetrahydroboratu sodného s izotopem ^{10}B .

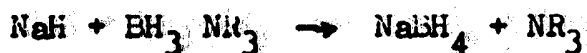
Tetrahydroborat sodný patří mezi nejvíce vyráběné a rozšířené hydridy. Nachází uplatnění jako redukční činidlo v organické chemii, v papírenském průmyslu a v odstraňování a regeneraci rtuti, mědi, olova, stříbra a zlata z průmyslových odpadních vod. Současně je jednou ze základních surovin pro výrobu vyšších boranů. První úspěšné pokusy se zachytnou neutronovou léčbou zhoubných nádorů pomocí substituovaných vyšších boranů s izotopem ^{10}B vyvolaly potřebu přípravy těchto sloučenin z jednoduchých sloučenin s ^{10}B izotopem. K této přípravě je však využitelná pouze taková metoda, která poskytuje vysoké výtěžky na ^{10}B izotop.

Navržené způsoby přípravy tetrahydroboratu sodného lze rozdělit do čtyř skupin, a to na reakce (a) hydridu sodného s diboranem nebo trialkylamin-boranem (3), (b) hydridu sodného s estery kyseliny borité, (c) hydridu sodného s halogenidy boru a (d) hydridů s kysličníky boru nebo boritany.

Reakce hydridu sodného s diboranem nebo trialkylamin-boranem (3) je náročná na výchozí suroviny, což se nepříznivě projevuje ve ztrátě výtěžku na ^{10}B izotop, ale jako jediná metoda poskytuje tetrahydroborat bez vedlejších produktů.



Reakce se provádí v diethylenglykoldimethyletheru (US pat. č. 2 461 661 a 3 029 128). Reakce hydridu sodného s trialkylamin-boranem (3) probíhá podle rovnice

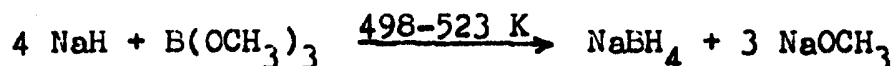


a výroba tetrahydroboratu sodného tímto způsobem je předmětem

německých patentů 1 034 596 a 1 035 109.

229 338

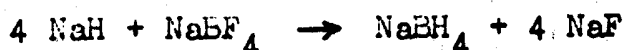
Průmyslově nejrozšířenější je příprava z hydridu sodného a trimethoxyboranu(3) (US pat.č. 2 461 661 a 2 534 533).



Produkt se izoluje extrakcí izopropylaminem nebo amoniakem. Vedlejším produktem reakce je monohydrotrimethoxyborat sodný, jehož tvorba snižuje výtěžky ^{10}B izotopu na předložený trimethoxyboran(3).

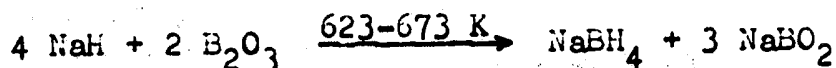
Nižší výtěžky na bor poskytují reakce hydridu sodného s chloridem boritým nebo diethyletherátem fluoridu boritého (něm. pat.č. 944 546). Při reakci diethyletherátu fluoridu boritého vzniká jako vedlejší produkt reakce fluoroboritan sodný.

Jako výchozí borová sloučenina se fluoroboritan sodný využívá při průmyslové výrobě tetrahydroboratu sodného (něm.pat. č. 958 646, US pat.č. 2 929 676 a čs. pat.č. 120 100).



Reakce se provádí v parafinovém oleji a neprobíhá kvantitativně na předložený fluoroboritan sodný. Izolace produktu je složitá.

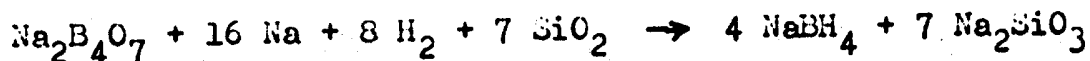
Průmyslově dobře využitelné jsou také reakce hydridů s kysličníky boru nebo boritany, například



podle US pat.č. 2 715 058, nebo



podle něm. pat.č. 1 036 222. Nejrozšířenější z této skupiny je tzv. silikátová metoda podle brit. pat.č. 962 005 a něm.pat.č. 1 108 670 a 1 061 301.



Tyto metody jsou vhodné pro průmyslovou výrobu. Pracuje se bez rozpouštědla a produkt se izoluje amoniakem. Odpad je snadno zpracovatelný. Výtěžky reakce jsou však nízké.

Vyšších výtěžků se dosáhne při současné výrobě dihydrido-bis(2-methoxyethoxy)hlinitanu sodného a tetrahydroboratu sodného podle čs. aut.osv. 186 046. Při výrobě však přechází část

boru do roztoku a to snižuje výtěžky na předložený bor.

Společnou nevýhodou uvedených výrobních postupů je izolace produktu ze suspenzní nebo pevné reakční směsi. Obsah NaBH_4 v této směsi je menší než 20 %. Izolace tetrahydroborátu sodného se provádí filtrací, odpařením rozpouštědla a dalším sušením. U uvedených výrobních postupů byl výtěžek tetrahydroborátu sodného posuzován z hlediska výtěžnosti na hydridový vodík. Dosud nebyla navržena metoda umožňující přípravu čistého tetrahydroborátu sodného bez ztráty výchozí borové sloučeniny.

Uvedené nevýhody odstraňuje předložený vynález, jehož předmětem je způsob výroby tetrahydroborátu sodného s izotopem ^{10}B reakcí tetrahydridohlinitanu sodného s trialkylesterem kyseliny borité s izotopem ^{10}B v inertním organickém rozpouštědle. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se v prostředí benzenu nebo toluenu ponechá reagovat tetrahydridohlinitan sodný s tris(2-methoxyethoxy)boranem(3) v molárním poměru 1,33 až 1,75 : 1.

Výhodným provedením výroby podle tohoto vynálezu je syntéza provedená v benzenu za varu tak, že se k předloženému tetrahydridohlinitanu sodnému přikapává tris(2-methoxyethoxy)boran(3).

Reakce tetrahydridohlinitanu sodného s tris(2-methoxyethoxy)boranem(3) je exotermní a probíhá kvantitativně. Vzniklý tetrahydroborát sodný, který je v reakčním prostředí jediným nerozpustným produktem, je čistý a filtrací snadno oddělitelný. Postup podle vynálezu zaručí v téměř kvantitativním výtěžku na bor převedení esteru kyseliny borité na tetrahydroborát sodný.

Dále je uvedeno několik příkladů provedení způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Do 100 ml zábrusové kyvety k odstředivce bylo předloženo 1,82 g 97,8 %-ního NaAlH_4 (0,0330 mol) a 35 ml benzenu. Kyveta byla opatřena přikapávací nálevkou a zpětným vodním chladičem, chráněným uzávěrem proti vzdušné vlhkosti. Vzniklá směs byla zahřívána a za varu benzenu bylo během 30 minut přidáno 5,81 g $^{10}\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ (0,0247 mol). Poté byla reakční směs ještě 2 hodiny zahřívána za refluxu benzenu. Reakční směs pak byla odstředěna, čirý roztok odtážen a pevná látka třikrát dekantována s 20 ml benzenu. Po posledním odtážení promývacího benze-

nu byla pevná látka sušena 2 hodiny při 50 Pa a 325 K. Bylo získáno 0,9167 g bílého práškovitého tetrahydroboratu sodného o analýze 26,16 % ^{10}B a 10,53 % H^- , což odpovídá 96,85 %-nímu NaBH_4 a výtěžku reakce na předložený bor 97,1 %.

Příklad 2

Do aparatury jako v příkladu 1 bylo předloženo 1,987 g 97,8 %-ního NaAlH_4 (0,0360 mol) a 35 ml benzenu. K vzniklé směsi bylo za varu přidáno během 25 minut 4,98 g $^{10}\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ (0,021167 mol). Poté byla reakční směs 3 hodiny zahřívána. Zpracování reakční směsi bylo provedeno obdobně jako v příkladu 1. Bylo získáno 0,8082 g bílého práškovitého tetrahydroboratu sodného s obsahem 26,18 % ^{10}B a 10,55 % H^- , což odpovídá 96,9 %-nímu NaBH_4 a výtěžku reakce na předložený bor 99,96 %.

Příklad 3

Do 250 ml baňky opatřené prikapávací nálevkou a zpětným vodním chladičem, chráněným uzávěrem proti vzdušné vlhkosti, bylo předloženo 5,87 g 97,8 %-ního NaAlH_4 (0,1063 mol) a 100 ml benzenu. K vzniklé směsi bylo za varu přidáno během 25 minut 16,64 g $^{10}\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ (0,07073 mol) a reakční směs byla ještě 2 hodiny zahřívána za refluxu benzenu. Pak byla reakční směs v inertní dusíkové atmosféře filtrována přes skleněnou fritu (3-3) a bílá nerozpuštěná látka promývána na fritě 3krát 50 ml benzenu. Po posledním promytí byla pevná látka sušena 3 hodiny při 50 Pa a 298 K. Bylo získáno 2,6831 g bílého práškovitého tetrahydroboratu sodného o analýze 26,15 % ^{10}B a 10,54 % H^- , což odpovídá 96,8 %-nímu NaBH_4 a výtěžku reakce na předložený bor 99,2 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

229 338

Způsob výroby tetrahydroboratu sodného s izotopem ¹⁰B reakcí tetrahydridohlinitanu sodného s trialkylesterem kyseliny bori-
té s izotopem ¹⁰B v inertním organickém rozpouštědle, vyznače-
ný tím, že se v prostředí benzenu nebo toluenu nechá reago-
vat tetrahydridohlinitan sodný s tris(2-methoxyethoxy)boranem
(3) v molárním poměru 1,33 až 1,75 : 1.