



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

201 179

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 02 78

(21) PV 825-78

(51) Int. Cl.³ C 07 F 5/02

C 07 F 15/06

C 07 F 1/00

(40) Zverejnené 29 02 80

(45) Vydané 01 03 83

(75)

Autor vynálezu MÁTEL LUBOMÍR RNDr., MALACKÝ a
MACÁŠEK FEDOR doc. RNDr. CSc., BRATISLAVA

(54) 8-Monobrom-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekyhydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborát/ a spôsob jeho prípravy

1

Vynález sa týka 8-monobrom-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu/ sumárneho vzorca $[C_4B_{18}H_{21}Br/Co/Cs]$ a spôsobu jeho prípravy. Jedná sa o selektívne extrakčné činidlo, patriace do skupiny metalokarboránov, na extrakciu jednomocných katiónov 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 dvoj-
mocných katiónov zo zásaditého prostredia ako napr. 8-hydroxycholín, 2-thenoyltrifluóracetón,
tributylfosfát, tetraboritany a iné, sú radiačne nestabilné a nemožno ich použiť na extrakciu
priamo z kyslých odpadových roztokov pri spracovaní jadrového paliva, pretože rozdeľovacie
pomery sú nízke, resp. separačné faktory sú nevyhovujúce. Lepšie vlastnosti majú činidlá kar-
boránového typu, napríklad ktorých východisková zlúčenina je cézna soľ bis/1,2-dikarbollyl/
/kobaltu. Toto činidlo extrahuje jednomocné katióny z kyslého prostredia, kinetika reextrak-
cie je rýchla, ale sú chemicky aj radiačne nestabilné.

Tieto nedostatky v podstatnej miere odstraňuje nové extrakčné činidlo a spôsob jeho prí-
pravy podľa vynálezu.

Podstata spôsobu prípravy 8-monobrom-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-klo-
so-dodekaborátu sumárneho vzorca $[C_4B_{18}H_{21}Br/Co/Cs]$ spočíva v tom, že sa na céznu soľ
3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu/ v metanole pôsobí molekú-

201 179

lárnym brómom v množstve 1 mólu na 1 mól céznej soli, alebo na céznu solí 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu/v zmesi dioxán-bromoform sa pôsobí UV žiarením po dobu 90 až 150 minút, pričom zlúčenina sa očistí gélovou chromatografiou.

Príklad 1

K 20 ml M roztoku céznej soli 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu/ v metanole sa pridá 0,15 ml brómu, čo odpovedá 1 mólu brómu na 1 mól céznej soli. Vznikne cézna soľ 8-monobrom-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu, ktorý sa dočistí kryštalizáciou.

Príklad 2

$5 \cdot 10^{-3}$ M roztok céznej soli 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu v zmesi dioxán-bromoform /v pomere 3 : 1/ sa ožiari UV žiarením /horským slnkom/. Po 120 minútach ožiarovania vznikne cézna soľ 8-monobrom-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu/, ktorá sa čistí gélovou chromatografiou na deliacom činidle, ako napr. esterifikovanom dextranovom gele Sephadex LH-20 a kryštalizáciou.

Látka podľa vynálezu, 8-monobrom-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborát/ sumárneho vzorca $/C_4B_{18}H_{21}Br/Co/Cs$ je nová zlúčenina patriaca do skupiny metalokarboránov. Substituentom je bróm v polohe 8 v karboránovom skelete. Existencia a spôsob prípravy tejto zlúčeniny neboli ešte popísané.

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

Elementárna analýza:

	Vypočítané:	Najdené:
C %	8,96	9,15
H %	3,97	4,08
Br %	14,9	14,22

IČ spektrum bolo merané v nujolle na spektrofotometri [Perkin-Elmer, model 567, USA].

3 040 m, 2 540 - 2 580 s, 1 200 s, 1 140 s, 1 110 m, 1 100 s, 1 080 w, 1 020 m, 975 s, 940 w, 915 w, 900 w, 880 s, 820 m, 800 s, 790 s, 750 s, 730 w, 720 w, 690 m, 660 w, 615 w, 380 w. Symbol s vyjadruje silný pás, w slabý pás a m stredný pás.

V IČ spektre látky podľa vynálezu sú vidieť intenzívne pásy pri 820 a 800, 790 cm^{-1} , ktoré prislúchajú 8-Br väzbe.

1H NMR spektrum bolo merané na prístroji [scoP FX-100], pri teplote 25 °C a pracovnej frekvencii 100 MHz a na spektrofotometri [Varian HR 270] pri pracovnej frekvencii 270 MHz. Vzorky sa rozpúšťali v deuterovanom acetóne, vnútorný štandard hexametyldisiloxán. V 1H NMR spektre vidno dva signály s = 4,45 ppm intenzity 1 prislúchajúci C-H signálu 8-Br substituovanej časti skeletu sendviča, signál s = 4,33 ppm intenzity 1, patrí C-H nesubstituovanej

časti sendviča.

^{11}B NMR spektrá boli merané na spektrofotometri [Varian HR 270] v acetóne pri 86,65 MHz na Univerzity of Wisconsin v USA. Boli namerané nasledovne hodnoty prislúchajúce polohám substiovaného Br:

- 7,9 ppm	s	8'
- 6,1 ppm	d	8
- 2,9 ppm	d	10'
- 0,0 ppm	d	10
- 2,4 ppm	d	4', 7'
- 5,8 ppm	d	4, 7, 9, 12, 9', 12'
- 16,3 ppm	d	5, 11
- 18,5 ppm	d	5', 11'
- 21,2 ppm	d	6
- 24,8 ppm	d	6'

s je singlet, ostatné signály sú doublety -d,

Teplota topenia zlúčeniny podľa vynálezu je vyššia ako 360 °C. V UV spektre látky podľa vynálezu sú dve maximá pri 277 a 313 nm.

Použitím činidla podľa vynálezu sa rozširia možnosti extrakcie jednomocných katiónov z kyslých odpadových roztokov, najmä rádioaktívnych nuklidov. Jeho výborné chemické, extrakčné a radiačné vlastnosti ho predurčujú v jadrovej technológii, kde umožňuje mnohonásobnú regeneráciu činidla. Jeho chemická a fotochemická príprava je veľmi jednoduchá a cenovo prístupná.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. 8-Monobrom-3,3'-komo-3-kobalto-bis/dekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborát/ sumárneho vzorca $[\text{C}_4\text{B}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}/\text{Co}]/\text{Cs}$
2. Spôsob prípravy zlúčeniny podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na céznu soľ 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu/ v metanole sa pôsobí molekulárnym brómom v množstve 1 mólu na 1 mól céznej soli.
3. Spôsob prípravy zlúčeniny podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na céznu soľ 3,3'-komo-3-kobalto-bis/undekahydro-1,2-dikarba-kloso-dodekaborátu/ v zmesi dioxán-bromoform sa pôsobí UV žiarením po dobu 90 až 150 minút, a potom zlúčenina sa očistí gélovou chromatografiou.

1 výkres

