

研究論文

001 ホウ酸エステルの熱中性子照射について

中村勝一, 杉林卓也, 後藤昇
松本唯明

Thermal Neutron Irradiation on Boric Esters

by Katsuichi NAKAMURA, Takuya SUGIBAYASHI,
Noboru GOTO, Tadaaki MATSUMOTO

(Received September 21, 1979)

When an organoboron compound is irradiated under the thermal neutrons, the energy produced by $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ reaction can produce the radiation chemical reactions on the compound.

This time, tri-alkylborates (I. trimethyl-borate, II. triethyl-borate, III. triisopropyl-borate) were synthesized, and irradiated under the thermal neutron flux of UTR-Kinki. The results were examined by means of GC, GC-MS and IR spectra. Hydrogen, methane, carbon monoxide, alcohols and carboxiric esters were recognized.

From the reaction mechanisms estimated, $\text{RO}\cdot$ radical was seemed to play a very important roles.

KEYWORDS

thermal neutron irradiation, boric ester, organoboron compound, $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ reaction, tri-alkylborate, GC-MS spectra, gas chromatograph, IR spectra, $\text{RO}\cdot$ radical.

緒言

$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応を内部線源として用いる有機化合物の放射線化学的研究の一環として、線源物質自身がホウ素を含む有機ホウ素化合物である場合、その物質が如何なる変化により、如何なる物質を生ずるかを検討する。

今回は三種のホウ酸エステルを合成し、それらを近畿大学原子炉 UTR-Kinki の熱中性子束下に照射し、その結果について検討したので報告する。

I. ホウ酸エステルの合成

ホウ酸エステルの合成法にはいくつか報告¹⁻⁴⁾があるが、ここでは文献(1)にしたがい、ホウ酸1モルに対

し、アルコール4.5モルを用いてホウ酸エステルを合成した。

合成したホウ酸エステルはホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリイソプロピルであり、それらは蒸留、乾燥をくり返して、純度96パーセント以上のもので得た。これらはいずれもガスクロマトグラフ、赤外線吸収スペクトル、NMR、GC-MSにより確認した。

II. 熱中性子照射

試料をポリエチレン製照射用容器(容量10ml)に封入し、熱中性子照射した。照射線量(ϕt)はTABLE Iのとおりであった。

Table 1 Irradiation dose

Sample	Dose ϕt (n/cm ²)
(CH ₃ O) ₃ B	2.45×10^{12}
(CH ₃ CH ₂ O) ₃ B	5.89×10^{12}
((CH ₃) ₂ CHO) ₃ B	2.28×10^{12}
	3.31×10^{12}

Ⅲ. 結 果

Ⅲ-1 ホウ酸トリメチル

ホウ酸トリメチルの照射試料雰囲気中のガスクロマト

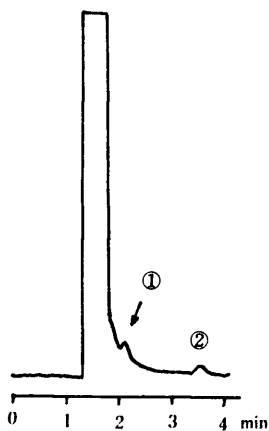


Fig. 1 Gas chromatogram of gaseous part of irradiated tri-methylborate.

グラムを **Fig. 1** に示す。ここで生成物であるピーク 1 および 2 は保持時間から、それぞれメタンおよび一酸化炭素であることが認められた。

液体部分のガスクロマトグラムを **Fig. 2** に示す。このピーク 1 のマススペクトルを **Fig. 3** に、ピーク 2 のマススペクトルを **Fig. 4** に示す。また液体部分を蒸留により低沸点分(1)と高沸点分(2)に分割し、赤外線吸収スペクトルをとったところ、(1)では 3250cm^{-1} に、(2)では 1190cm^{-1} に新しい吸収が現われた。

Ⅲ-2 ホウ酸トリエチル

照射後のホウ酸トリエチルの雰囲気中のガスクロマト

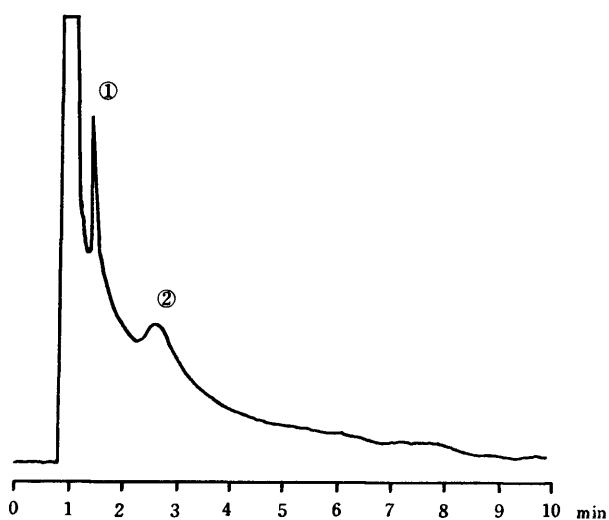


Fig. 2 Gas chromatogram of liquid part of irradiated tri-methylborate.

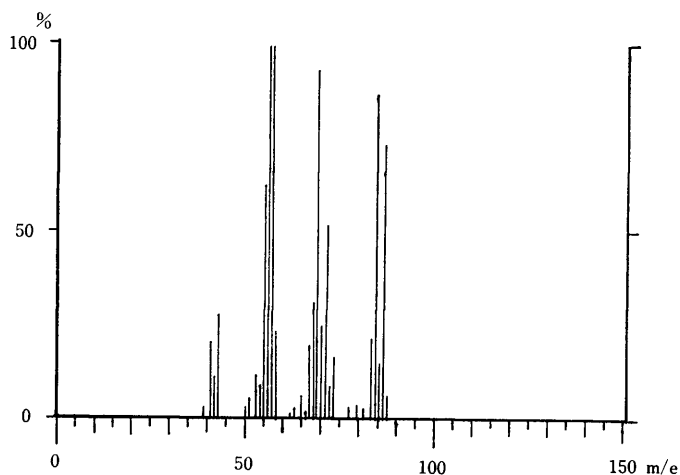


Fig. 3 Mass spectrum of liquid product ① formed by irradiation of tri-methylborate.

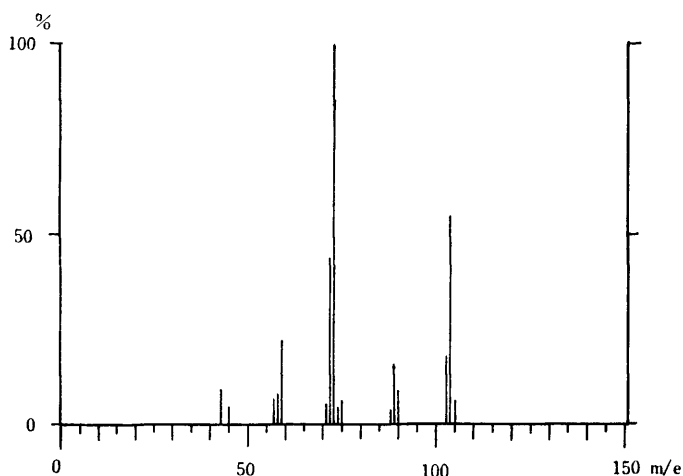


Fig. 4 Mass spectrum of liquid product ② formed by irradiation of tri-methylborate.

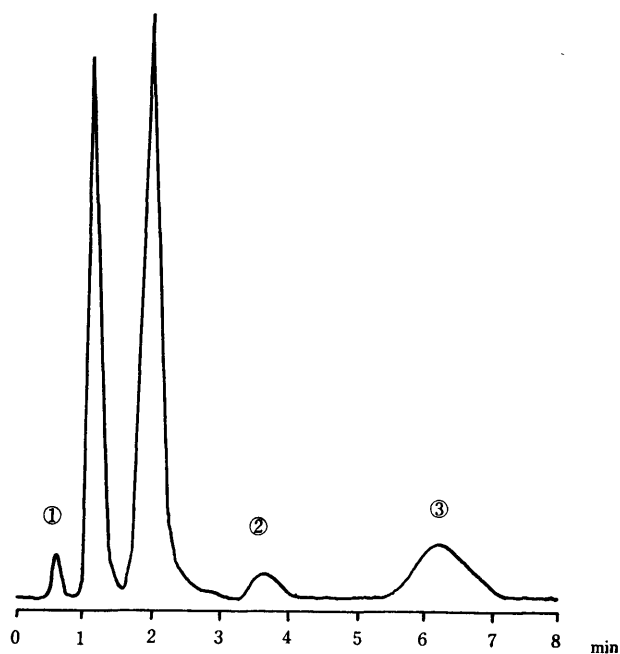


Fig. 5 Gas chromatogram of gaseous part of irradiated tri-ethylborate.

グラムを Fig. 5 に示す。ピーク 1, 2, 3 はその保持時間より、それぞれ水素、メタン、一酸化炭素であることが認められた。

計算によると、0.2モルのホウ酸トリエチルから、 9.3×10^{-6} モルの水素、 1.7×10^{-5} モルの一酸化炭素が生じたことになる。

照射前後の液体部分の赤外線吸収スペクトルを比較してみると、照射後 3250cm^{-1} に新しい吸収が見ら

れ、アルコールの生成が示唆された。

III-3 ホウ酸トリスプロピル

ホウ酸トリスプロピルに $3.31 \times 10^{12}\text{n/cm}^2$ 熱中性子照射した後の照射容器内雰囲気ガスのガスクロマトグラムを Fig. 6 に示す。生成物のピーク 1, 2, 3 は保持時間からそれぞれ水素、メタン、一酸化炭素と認められた。液体部分のガスクロマトグラムは Fig. 7

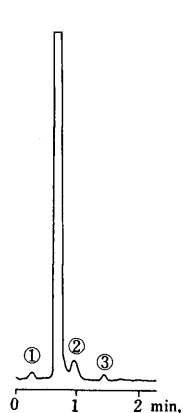


Fig. 6 Gas chromatogram of gaseous part of irradiated tri-isopropylborate.

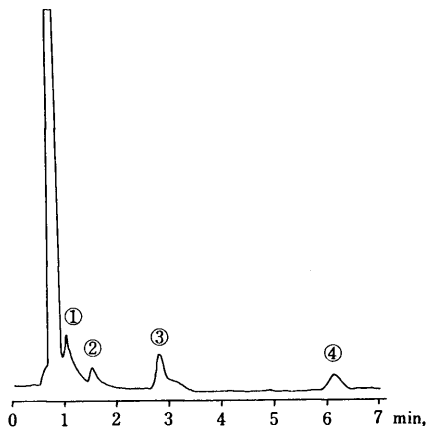


Fig. 7 Gas chromatogram of liquid part of irradiated tri-isopropylborate.

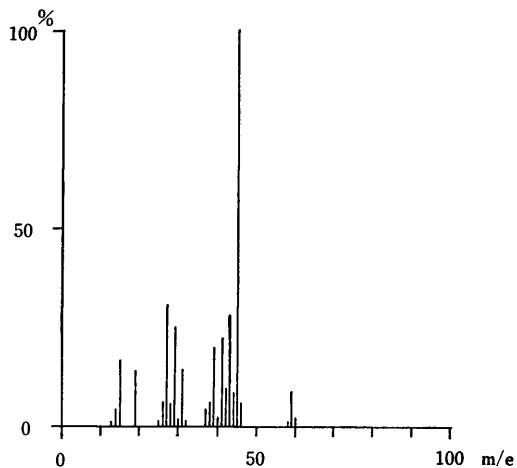


Fig. 8 Mass spectrum of liquid product ① formed by irradiation of tri-isopropylborate.

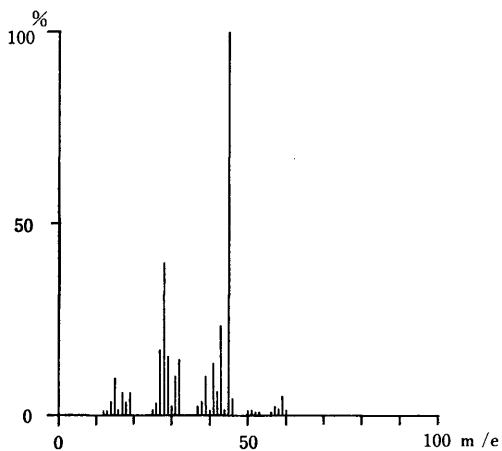


Fig. 9 Mass spectrum of liquid product ② formed by irradiation of tri-isopropylborate.

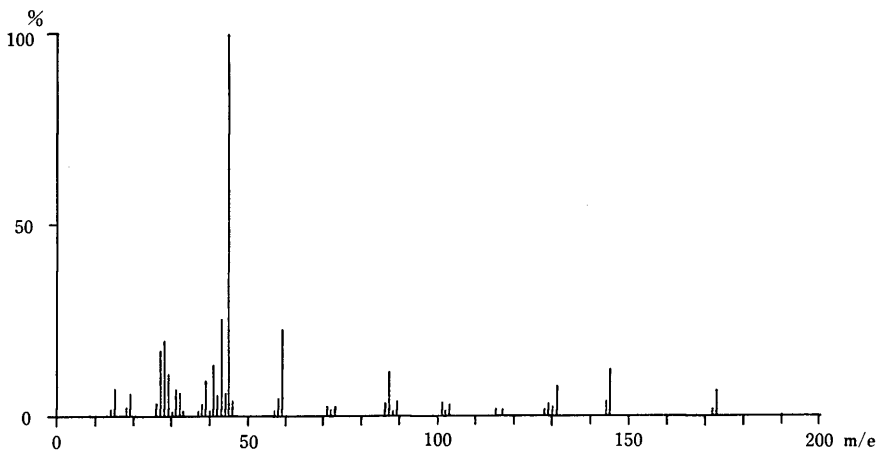


Fig. 10 Mass spectrum of liquid product ③ formed by irradiation of tri-isopropylborate.

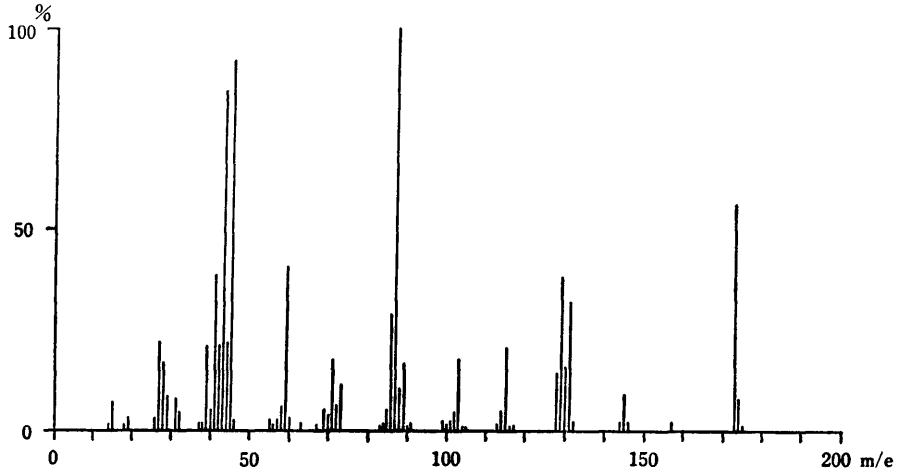


Fig. 11 Mass spectrum of liquid product ④ formed by irradiation of tri-isopropylborate.

に示す通りであり、4種の生成物が認められた。それぞれの質量スペクトルを Figs. 8-11 に示す。

また、照射試料を蒸留により低沸点分(3)と高沸点分(4)に分割し、それぞれ赤外線吸収スペクトルをとったところ(3)には -OH の存在を示す 3310cm⁻¹ に新しい吸収が見られ、(4)では 1700cm⁻¹ と 1215cm⁻¹ に新しい吸収が現われた。

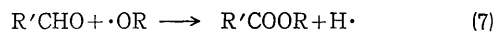
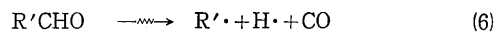
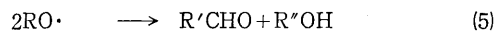
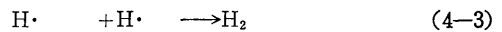
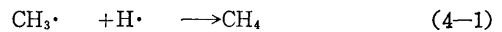
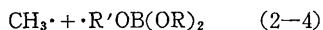
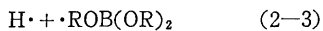
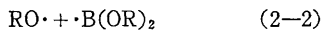
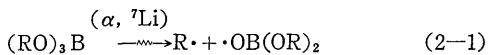
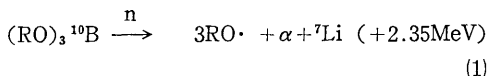
これらの結果からピーク 1 はプロピルアルコール、ピーク 2 はイソプロピルアルコールであると認められる。また、ピーク 3, 4 の MS はいずれも m/e 172 に親イオンピークを持つ C₁₀H₂₀O₂ に相当し、赤外線吸収スペクトルはカルボン酸エステルであることを示しており、ピーク 3, 4 は R-C-OR' の形を持つ



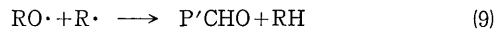
異性体であると思われる。

IV. 反応機構

以上の結果から、ホウ酸エステルの熱中性子照射による放射線化学的反應機構はつぎのように考えられる。



アルデヒドの生成は(5)のほか



なども考えられる。

結 語

三種のホウ酸エステルを熱中性子照射したところ、水素、メタン、一酸化炭素の気体生成物、アルコール、エステルの液体生成物を得た。この結果より反応機構を推定したが、ここでは RO[•] ラジカルの作用が特に重要であることがわかった。

¹⁰B(n, α)⁷Li 反応により生ずるエネルギーは 2.35 MeV/崩壊とされているが、炉内ではこの他に γ線の吸収、速中性子により生ずる反跳陽子エネルギー、速中性子の減速などのエネルギーも作用する。これらのエネルギーを見積ることは極めて困難であるため、G値の評価が出来なかった。

REFERENCES

- 1) J. R. JOHNSON, S. W. TOMPKINS, "Organic Syntheses", coll. vol. II, p. 106, John Wiley (1943).
- 2) H. I. SCHLESINGER, et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 213 (1953).
- 3) H. C. BROWN, E. J. MEAD, C. J. SHOAF, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3613 (1956).
- 4) L. H. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 820 (1946).