

研究論文

002 トリアルキルボランの生成とその熱中性子照射(I)

—トリ-n-ヘキシルボランについて—

中村 勝一, 今庄 肇

Production and Thermal Neutron Irradiation of tri-Alkylborane(I)

—on tri-n-Hexylborane—

by Katsuichi NAKAMURA, Hajime IMAJYO

(Received September 21, 1979)

Tri-n-hexylborane was synthesized by the hydroboration of n-hexene. The compound was irradiated under the thermal neutron fluxes of UTR-Kinki with comparatively lower dose ( $4.5 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>) and investigated the changes of the compound depend on the energy released from decomposition of <sup>10</sup>B (<sup>10</sup>B(n, α)<sup>7</sup>Li reaction).

The products were examined by GC and GC-MS. The productions of n-dodecane, tri-n-hexylborane, dodecyl-dihexylborane and its isomer were recognized and productions of cyclic or unsaturated compounds were suggested.

From the geometrical limitations of the reactor we can't set on enough samples for analysis of the products by IR or NMR methods.

KEYWORDS

thermal neutron irradiation, tri-n-hexylborane, hydroboration, lower dose, <sup>10</sup>B(n, α)<sup>7</sup>Li reaction, gas chromatograph, GC-MS spectra.

検討したので報告する。

緒言

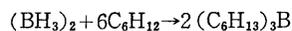
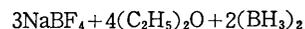
有機ホウ素化合物を熱中性子照射すれば、ホウ素中の<sup>10</sup>B(存在比20%)が<sup>10</sup>B(n, α)<sup>7</sup>Li反応(反応断面積 $755 \times 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>)をおこして崩壊する。この結果、ホウ素に結合する基が自由基として放出される。一方、この崩壊の際生ずるエネルギーは、一崩壊あたり2.35MeVである。したがって多くのラジカルラジカル反応、ラジカル-分子反応により、新しい生成物を得ることが考えられる。

著者らは、トリ-n-ヘキシルボランを合成し、これを近畿大学原子炉(UTR-Kinki)の熱中性子束下に照射して、如何なる反応で如何なる生成物を得るかを

I トリ-n-ヘキシルボランの合成

I-1 理論

反応式はつぎのとおりである。



合成方法は、M. M. Midland と S. Krishnamurthyの方法<sup>1)</sup>を修正して用いた。すなわち、ジボランの発生には溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)を用い、ジボランのオレフィンへの

付加反応には溶媒としてジエチルエーテルを用いた。

### I-2 反応装置

Fig. 1 に反応装置の概要を示す。フラスコ(a)ではジボランの発生を行ない、(b), (c)でジボランのオレフィンへの付加を行なわせる。

装置内は、生成物や試薬として使用する  $\text{BF}_3$  錯体の酸化を防止するため  $\text{N}_2$  ガス雰囲気とする。

### I-3 試薬

エーテルは金属ナトリウムで脱水し、蒸留して用いた。

$\text{BF}_3$  エチルエーテル錯体は市販品を使用したがるべく着色の少ないものを選ぶ必要がある。

1-ヘキセンは市販品を蒸留して用いた。

水素化ホウ素ナトリウムおよびジグリムは市販品をそのまま用いた。

### I-4 方法

Fig. 1 のフラスコ(a)内の空気を窒素ガスで置換し、

$\text{NaBH}_4$  5.1g をジグリム 125ml に溶解して入れ、滴下ロートより  $\text{BF}_3$  エチルエーテル錯体 28.5g とジグリム 50ml の混液をかきまぜながらゆっくり、約6時間をかけて滴下する。フラスコは  $0^\circ\text{C}\sim 2^\circ\text{C}$  に保ち、フラスコ内には時々窒素ガスを送る。

(b), (c)にはクライゼンフラスコを用い、それぞれ1-ヘキセンのエチルエーテル溶液 (25.2g/100ml) を入れ、空気は窒素で置換した後(a)に接続する。(d)のアセトンは未反応の  $(\text{BH}_3)_2$  を分解する。

反応終了後、(b), (c)は窒素雰囲気中、常圧でエーテルを留去した後、30mmHg,  $188^\circ\text{C}$  で減圧蒸留する。

蒸留を3回くり返して純度94パーセントのトリ-n-ヘキシルボランを得た。収率は約7パーセントであった。文献<sup>1-7)</sup>によると収率90パーセント程度となっている。今回の収率の低いのは主として  $\text{BF}_3$  エチルエーテル錯体に問題があったと思われる。

精製したトリ-n-ヘキシルボランのガスクロマトグラムおよびマススペクトルを Fig. 2 と Fig. 3 に示す。

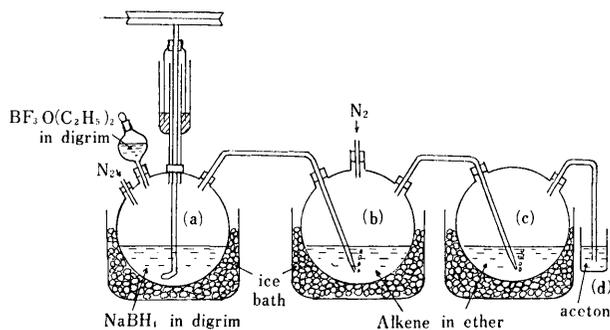


Fig. 1 Schematic view of apparatus for syntheses of tri-alkylboranes.

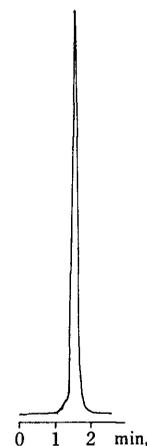


Fig. 2 Gas chromatogram of tri-n-hexylborane.

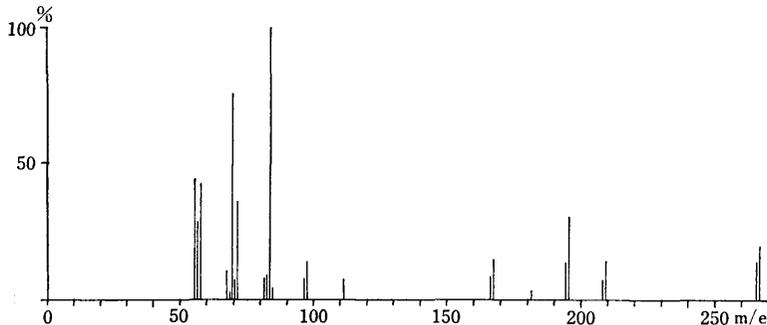


Fig. 3 Mass spectrum of tri-n-hexylborane.

## II トリーn-ヘキシシボランの熱中性子照射

### II-1. 照射

試料を窒素雰囲気中でポリエチレン製照射容器（容

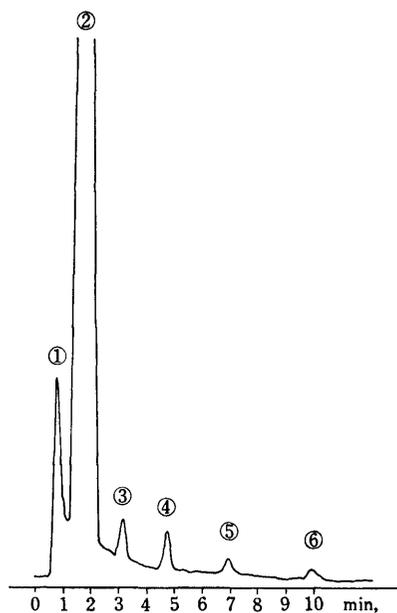


Fig. 4 Gas chromatogram of the sample irradiated for 65.4 hr. ( $4.5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2$ )

ピーク3のマススペクトルを Fig. 6 に示す。m/e 350に親イオンピークがあることから、トデシルジヘキシシボランが生成したと思われる。

ピーク4のマススペクトルを Fig. 7 に示す。親イ

量 5ml) に約 3ml 封入し, UTR-Kinki の熱中性子束 ( $1.91 \times 10^6 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) 下に65.4時間照射した。

### II-2. ガスクロマトグラフィー

照射試料のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。このうちピーク2は保持時間から、試料のトリーn-ヘキシシボランと思われる。

### II-3. 生成物の検討

ピーク1のマススペクトルを Fig. 5 に示す。親イオンピーク P と P+1 の同位体存在比およびフラグメントイオンのパターンから、これは n-ドデカンであることが確認できる。

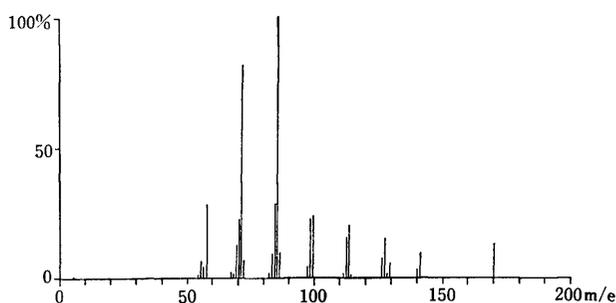


Fig. 5 Mass spectrum of the product ① formed by irradiation of tri-n-hexylborane.

オンピークはやはり m/e 350 にあり、ドデシルジヘキシシボランでピーク3の異性体と思われる。P-15および m/e 265 のピークが Fig. 6 より大きいことからドデシル基の6の位置がホウ素に結合しているもの

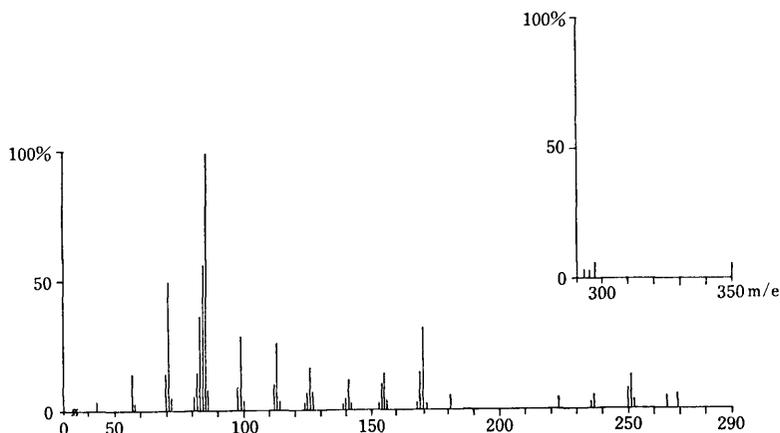


Fig. 6 Mass spectrum of the product ③ formed by irradiation of tri-n-hexylborane.

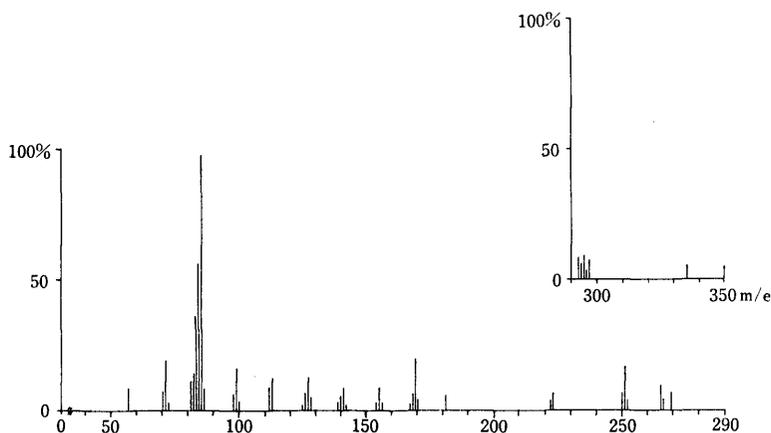
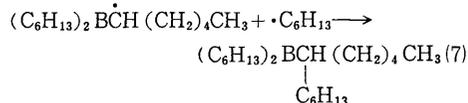
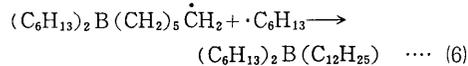
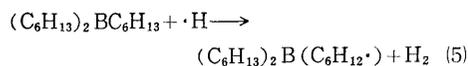
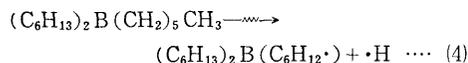
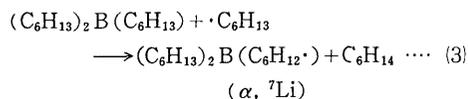
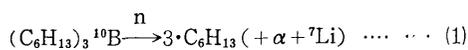


Fig. 7 Mass spectrum of the product ④ formed by irradiation of tri-n-haxylborane.

と思われる。ピーク 5, ピーク 6 は生成量が少なく, GC-MS) でも解析が困難であった。しかし, m/e 207 にフラグメントイオンピークが認められ, 環化または不飽和化がおこっていることを示唆した。

#### II-4. 反応機構の検討

II-3 の結果からつぎのような反応機構が考えられる。



$(C_6H_{13})_2 B (CH_2)_5 \dot{C}H_2$  の二量化や不均化も考えられるが, 確認されなかった。

### 結 語

有機ホウ素化合物として, トリ-n-ヘキシルボラン

を合成し, それが熱中性子によってどのように変化し, どのような生成物を生ずるかを検討した。 $^{10}B$  の (n,  $\alpha$ ) 反応による崩壊で生じたラジカル, 放射線的作用により生じたホウ素化合物のラジカルが, ラジカル-ラジカル反応により, アルカンやより高分子量のホウ素化合物を生ずることがわかった。

しかし, 原子炉の機構上の制約から充分な量の試料を持ち込むことが出来ず, したがって生成物が微量であるため, 解析はもっぱら GC-MS のみによっており, IR や NMR など他の手段をあわせて適用することが出来なかった。

#### REFERENCES

- 1) H. C. BROWN, "Organic Syntheses via Boranes", p. 26-28, Wiley-Interscience.
- 2) H. C. BROWN, B. C. SUBBA RAO, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1694 (1956).
- 3) H. C. BROWN, B. C. SUBBA RAO, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6428 (1959).
- 4) H. C. BROWN, G. ZWEIFEL, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4708 (1960).
- 5) D. T. HURD, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2053 (1948).
- 6) S. WOLFE, M. NUSSIM, Y. MAZUR, F. SON-DHEIMER, *J. Org. Chem.*, **24**, 1034 (1959).
- 7) 日本化学会, "新実験化学講座", 12, p. 287, 丸善。