

研究論文

003 トリアルキルボランの生成とその熱中性子照射(II)

—トリ-iso-ブチルボランについて—

中村 勝一, 中村 充

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

—on tri-iso-Butylborane—

by Katsuichi NAKAMURA, Mitsuru NAKAMURA

(Received September 21, 1979)

Tri-iso-butylborane was synthesized from organometallic compound (alkylaluminum) and boron trifluoride. The compound was irradiated under the thermal neutron flux of UTR-Kinki with comparatively lower dose ($1.57-5.99 \times 10^{12}$ n/cm²) and investigated the changes of the compound. The products were examined by means of GC and GC-MS method. Hydrogen, iso-butane, 2,5-dimethylhexane and diisobutyl-2,2,4-trimethylpentylborane were recognized. Diisobutylether that was considered the oxidized compound formed from the action of impurity of oxygen was also recognized. Formation of these compounds, except diisobutylether, could be explain by radical-radical reaction, dimerization and hydrogen atom abstraction of radicals.

KEYWORDS

thermal neutron irradiation, tri-iso-butylborane, organometallic compound, boron trifluoride, lower dose, gas chromatograph, GC-MS method, radical-radical reaction, dimerization, hydrogen atom abstraction.

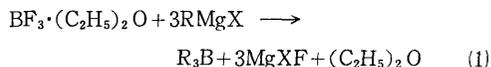
緒 言

$^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反応を内部線源とする有機化合物の放射線化学的研究の一環として、有機ホウ素化合物を合成し、それを熱中性子照射する。著者らは、さきにトリ-n-ヘキシルボランを合成し、それを熱中性子照射したが、今回トリ-iso-ブチルボランを合成し、それを熱中性子照射したので報告する。

I トリ-iso-ブチルボランの合成

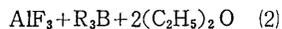
I-1 理論

ホウ素-炭素結合をつくるには、(a)オレフィンと水素化ホウ素との反応(ハイドロボレーション)¹⁻⁴、(b)有機金属化合物とハロゲン化ホウ素またはホウ酸エステルとの反応⁵⁻⁷がある。前回は(a)の方法でトリ-n-ヘキシルボランを生成したが、今回は(b)の方法を用いた。これは、 BF_3 エチルエーテル錯体とグリニャール試薬を反応させる方法である。



グリニャール試薬にかえてトリアルキルアルミニウムを使う方法もある。





今回は(2)の方法を用いた。

I-2 反応装置

用いた反応装置の概要を Fig. 1 に示す。この装置でトリ-iso-ブチルアルミニウム の生成 およびトリ-iso-ブチルボランの 生成を行なった。装置内はすべて N₂ 雰囲気とする。

I-3 試薬

I-3-1 トリ-iso-ブチルアルミニウム

市販品（日本アルキルアルミ株式会社製）を用いた。

I-3-2 三フッ化ホウ素エチルエーテル錯体

市販品を N₂ 雰囲気中減圧蒸留して、殆んど無色になるまで酸化物を取り除いて使用した。

I-3-3 エチルエーテル

市販品を活性アルミナカラムを通して過酸化物を除き、さらに金属ナトリウムで乾燥し使用直前に蒸留して用いた。

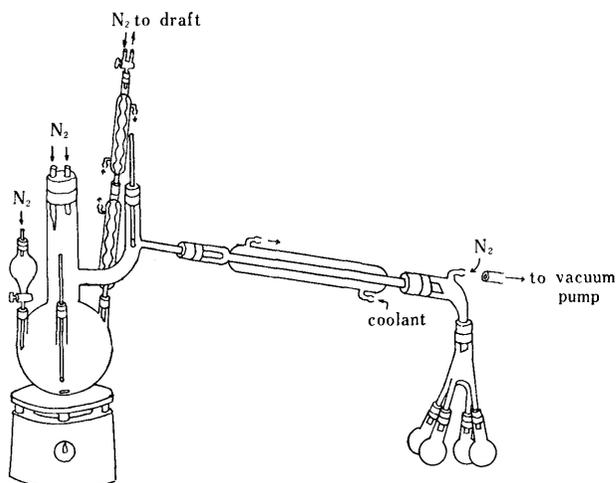


Fig. 1 Apparatus for syntheses of tri-alkylboranes.

I-4 合成の方法

フラスコ中に乾燥エーテル約 200ml を入れ、滴下ロートよりトリ-iso-ブチルアルミニウム約 50ml を徐々に滴下する。滴下終了後約 1 時間加熱 還流した後、余分のエーテルを留去する。

生成した トリ-iso-ブチルアルミニウム エチルエーテル錯体に三フッ化ホウ素エチルエーテル錯体を滴下ロートより徐々に滴下する。反応混合物は発熱し、エーテルが還流するようになるが、滴下がすすむと発熱はおさまり、反応混合物は二層になり、その上層は白濁してくる。さらに滴下をすすめると白濁が消える。この時点で滴下を終了する。

滴下後約 5 時間還流すると均一で透明となる。ここでエーテルを留去すると反応混合物はゲル状になる。エーテルを完全に留去してから、減圧で蒸留 (86 °C/20mmHg) して、トリ-iso-ブチルボランを得る。

さらに減圧蒸留を 3 回くり返し、純度 96 パーセントのトリ-iso-ブチルボランを約 6ml 得た。

生成物のガスクロマトグラムを Fig. 2 に、マススペクトルを Fig. 3 に示す。



Fig. 2 Gas chromatogram of tri-iso-butylborane.

II トリ-iso-ブチル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

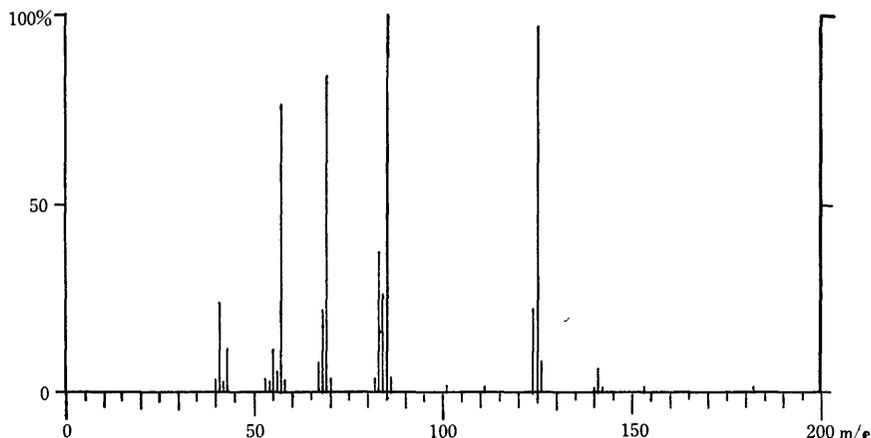


Fig. 3 Mass spectrum of tri-iso-butylborane.

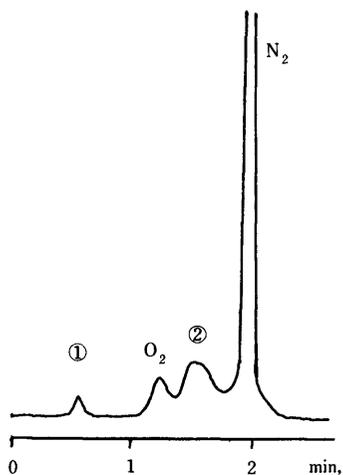


Fig. 4 Gas chromatogram of gaseous part of irradiated tri-iso-butylborane.

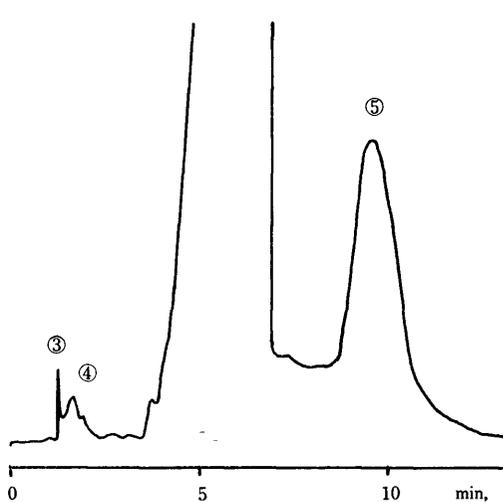


Fig. 5 Gas chromatogram of liquid part of irradiated tri-iso-butylborane.

(容積 9.45ml) に 5.3ml 封入し, UTR-Kinki の熱中性子束 ($8.17 \times 10^6 \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) 下に一定時間照射した。

II-2 ガスクロマトグラフィー

照射時間 53.38hr における容器内気体のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。

照射時間 203.62hr における液体成分のガスクロマトグラムを Fig. 5 に示す。

II-3 照射生成物

Fig. 4 の①, ②および Fig. 5 の③, ④, ⑤は照射により生成した物質で, その保持時間から, ①は水素, ②はイソブタンである。

II-4 マススペクトル

Fig. 5 の生成物③, ④, ⑤のマススペクトルをそれぞれ Fig. 6 の(a), (b), (c)に示す。Fig. 6 (a)から③はイソブチル基の二量化した 2, 5-ジメチルヘキサンであることがわかる。(b)から④は不純物として存在した雰囲気中の酸素による酸化物でジイソブチルエーテルと思われる。⑤は(c)からジイソブチル-2, 2, 4-

トリメチルペンチルボランと思われる。

II-5 反応機構の検討

II-3, II-4の結果から, つぎのような反応機構が考えられる。

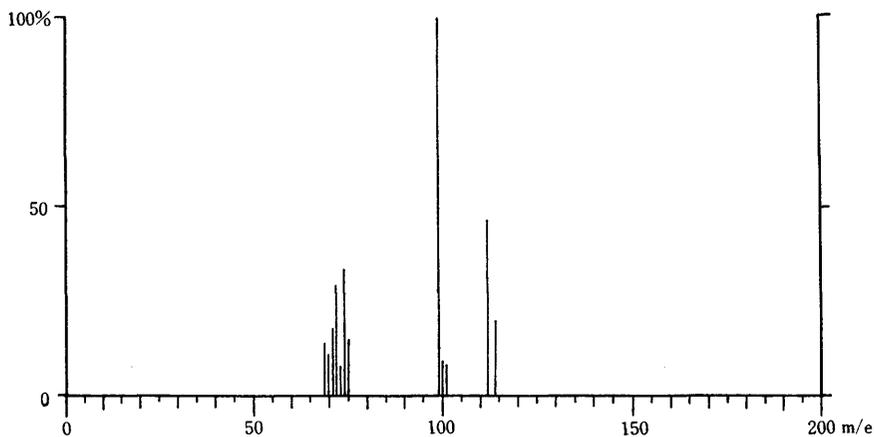
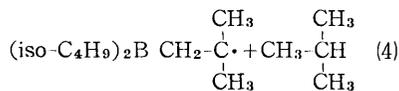
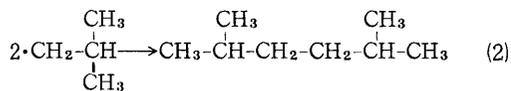
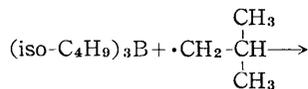
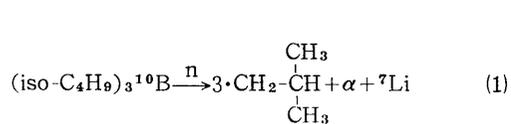
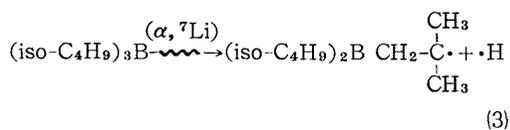


Fig. 6-a Mass spectrum of liquid product ③ formed by irradiation of tri-iso-butylborane.

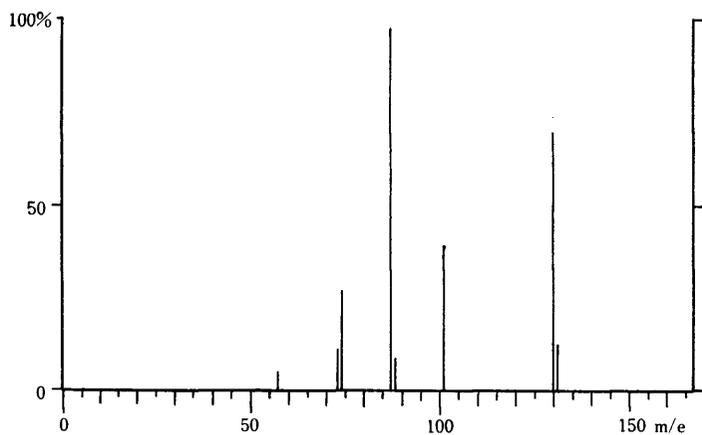


Fig. 6-b Mass spectrum of liquid product ④ formed by irradiation of tri-iso-butylborane.

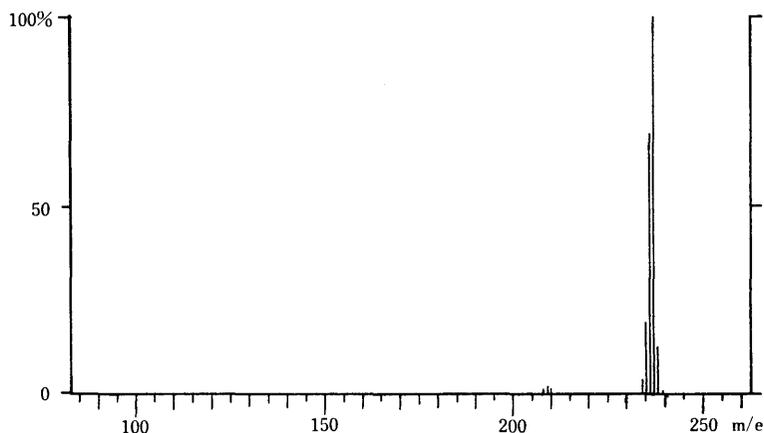
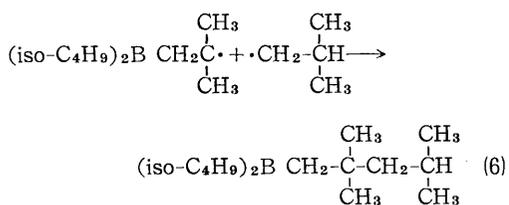


Fig. 6-c Mass spectrum of liquid product ⑤ formed by irradiation of tri-iso-butylborane.



結 語

トリ-iso-ブチルボランをトリ-iso-ブチル アルミニウムを用いて合成したが、トリ-iso-ブチル アルミニウムは特に水とは爆発的に反応するので取扱いは十分な注意を要した。トリ-iso-ブチルボランの収率は約25パーセントであった。

トリ-iso-ブチルボランの熱中性子照射で生ずるラジカルには強い酸化ラジカルがないため、水溶液或いは酸素を含む化合物の照射の場合とはかなり異なった反応をし、むしろ単純なラジカル同士の結合、二量

化、水素引き抜き反応で説明できる。

REFERENCES

- 1) H. C. BROWN, "Hydroboration", W. A. Benjamin, New York (1962).
- 2) H. C. BROWN, B. C. SUBBA RAO, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5694 (1956).
- 3) H. C. BROWN, B. C. SUBBA RAO, *J. Org. Chem.*, **22**, 1136 (1957).
- 4) H. C. BROWN, "Organic Syntheses via Boranes", p. 26, Wiley-Interscience (1975).
- 5) H. C. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 374 (1945).
- 6) J. R. JOHNSON, H. R. SNYDER, M. G. Van CAMPEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 115 (1938).
- 7) 日本化学会, "新実験化学講座", **12**, p. 288, 丸善