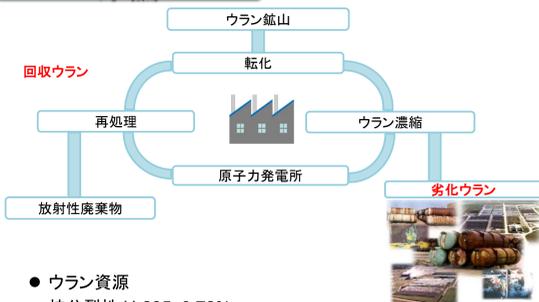


求核的アシル置換反応における[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ のルイス酸触媒能評価および速度論

○明石 信, 鷹尾 康一郎
東京工業大学, 先端原子力研究所

序論

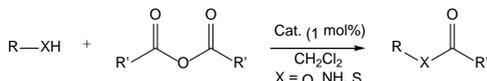


- ウラン資源
- 核分裂性 U-235: 0.72%
- U-238: 99.28%
- 日本における劣化ウランの貯蔵量 (2013, 12, 31): 15,685 トン

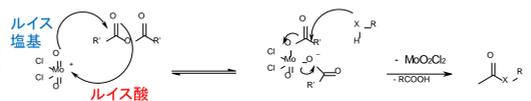
化学的挙動は、同位体効果をほとんど示さないため、化学的な用途におけるウラン資源の有効利用が期待される。

yl-イオンのルイス酸触媒機能

V(IV) (VO^{2+}), Mo(VI) (MoO_4^{4-} , MoO_2^{2+}), W(VI) (WO_4^{4-}), Cr(VI) (CrO_2^{2+})
触媒的求核的アシル置換反応におけるAmphotericな触媒機能
Org. Lett. 2001, 3, 3729-3732. J. Org. Chem. 2005, 70, 1188-1197.



触媒メカニズム



Amphotericな機能

Why not uranyl?

ウランイオン(UO_2^{2+})もyl-イオンであるため、[3+1+1]型ウラン錯体の[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ は、ルイス酸触媒として機能することが期待される。

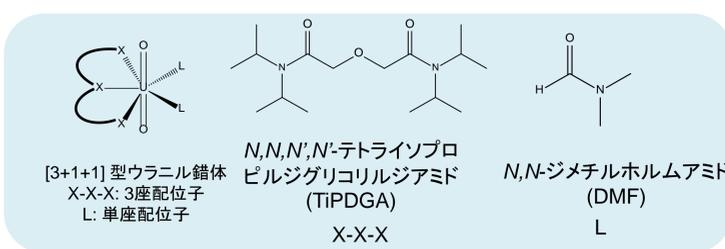


図2 [3+1+1]型ウラン錯体, TIPDGAおよびDMFの構造式

目的

- 求核的アシル置換反応における[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ のルイス酸触媒能を評価する。
- 触媒反応の速度論研究を行い、メカニズムを解明する。

ウラン錯体のルイス酸触媒能評価

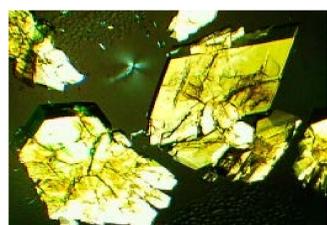


図3 [$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ のブロック状黄色結晶

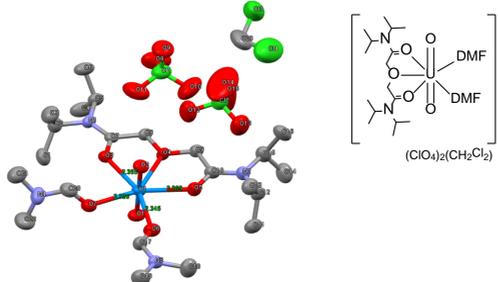


図4 [$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ (Cat.)のORTEP図

求核的アシル置換反応

スキーム1 [$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ を触媒とする求核的アシル置換反応

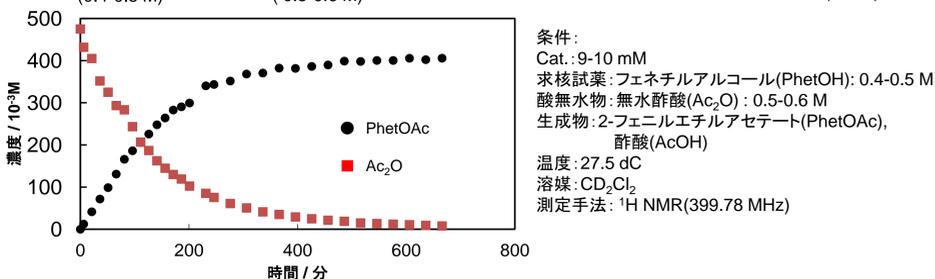
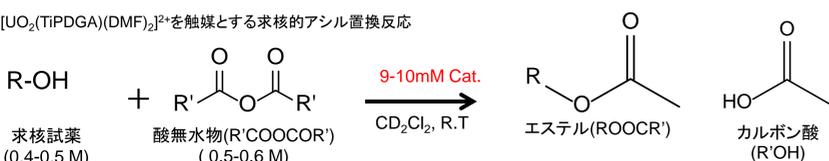


図5 反応時間に対する生成物と基質の濃度変化

[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ は求核的アシル置換反応においてルイス酸触媒能を示す。

表1 様々な求核試薬と無水酢酸の CD_2Cl_2 溶液における触媒的求核的アシル置換反応 (反応時間: 10時間)

表2 様々な酸無水物とPhetOHの CD_2Cl_2 溶液における触媒的求核的アシル置換反応 (反応時間: 10時間)

求核試薬	収率, 温度	酸無水物	収率, 温度
	90% yield 27.5dC		90% yield 27.5dC
	100% yield 27.5dC		85% yield 27.5dC
	88% yield 26.5dC		48% yield 27.5dC
	88% yield 27.5dC		9.5% yield 27.5dC
	78% yield (脱離反応が競合) 27.5dC		5.5% yield 27.5dC
	95% yield 27.5dC		

求核試薬の種類は、生成物の収率に影響を及ぼさない。

酸無水物の置換基の立体障害により、収率が影響を受ける。

結論

- [$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ は、求核的アシル置換反応においてルイス酸触媒能を示す。
- [$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})(\text{PhetOH})]^{2+}$ は、 CH_2Cl_2 溶液中において安定に生成する。
- [$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ 存在下での求核的アシル置換反応の触媒メカニズムを明らかにした。

速度論とメカニズム

反応速度論

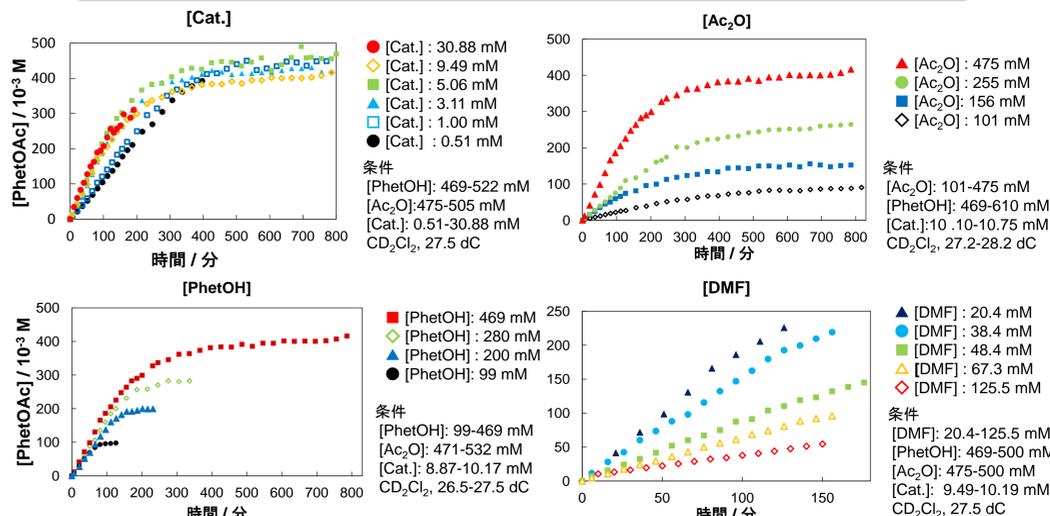


図6 各基質濃度を変化させた場合の反応時間に対する生成物PhetOAcの濃度変化

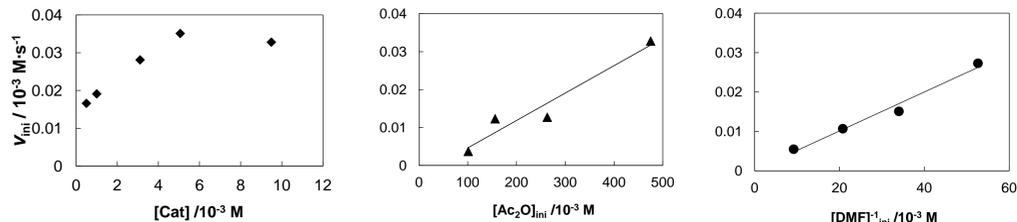


図7 [Cat], [Ac₂O]_{ini}もしくは[DMF]_{ini}に対する触媒反応の初速度 (v_{ini} , $10^{-3} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$), CD_2Cl_2 , 27.5 dC.

$$\text{反応速度式: } v_{ini} = k[\text{Ac}_2\text{O}][\text{Cat.}][\text{DMF}]^{-1}$$

DMF交換反応

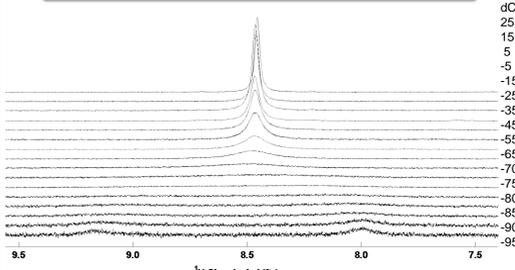


図8 -95~25 dCにおける[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ (10.16 mM) および DMF_{free} (20mM) を含んだ CD_2Cl_2 溶液の ^1H NMRスペクトル

DMF交換反応

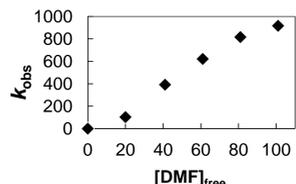
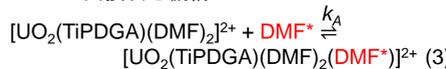


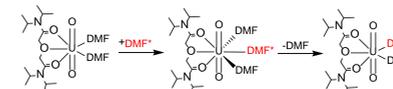
図9 [DMF]_{free}に対するDMF交換反応の見かけ上の速度定数 (k_{obs}), -95 dC

$$k_{obs} = k_A [\text{DMF}]_{free} \quad (2)$$

DMF交換反応機構



スキーム2 [$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ と DMF^* の会合機構



DMF交換反応は会合機構である。

表4 配位子のドナー数

配位子	ドナー数(DN)
Ac ₂ O	10.5
PhetOH	23
DMF	26.6

$$\text{反応速度式: } v_{ini} = \frac{k}{\beta} [\text{Cat}'] [\text{Ac}_2\text{O}] [\text{PhetOH}]^{-1}$$

[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})_2]^{2+}$ とPhetOHの錯形成相互作用

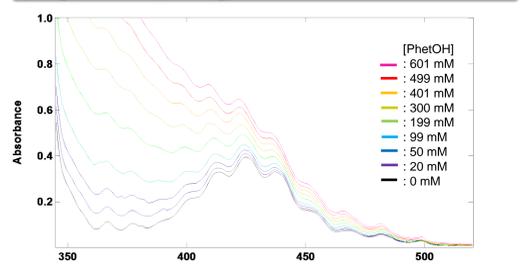
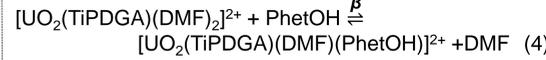


図10 紫外可視吸収スペクトルの[PhetOH]に対する依存性, 25 dC, [Cat.]: 9.95 mM, 溶媒: CH_2Cl_2

錯形成反応



[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})(\text{PhetOH})]^{2+}$ の安定度定数 $\log \beta = -0.28$

表3 各[PhetOH]における[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})(\text{PhetOH})]^{2+}$ 濃度および分率

[PhetOH] (mM)	[Cat.] (mM)	[$\text{UO}_2(\text{TIPDGA})(\text{DMF})(\text{PhetOH})]^{2+}$ (mM)	分率(%)
99	10.17	8.6	85
200	10.01	9.2	92
280	8.87	8.3	94
469	9.49	9.2	97

触媒メカニズム

スキーム3 求核的アシル置換反応の触媒メカニズム

