

光触媒的水素製造を目指した新規ウラニル錯体の合成とキャラクタリゼーション

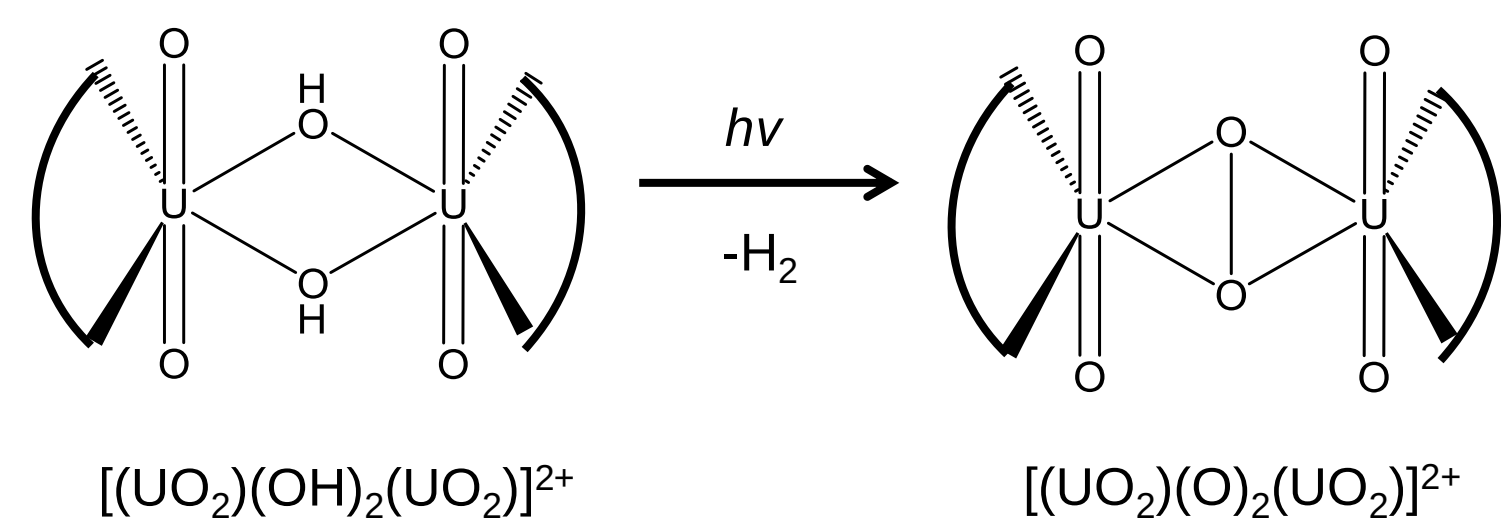
○明石 信, 鷹尾康一郎, 池田泰久 (東工大 原子炉研)

背景・目的

ウランの化学的な挙動が同位体比にほとんど依存しないことを利用し、原子力以外の用途でウラン資源を活用する

クリーンエネルギー供給源としてウラン資源の化学的特性を活用することができれば、より整合性ある核燃料サイクルの構築に貢献し、エネルギー消費社会の根幹を支える原子カシステムの位置付けをより強固なものとする

ウラニル加水分解物の光励起によってOHが O_2^{2-} に酸化されるとともに水素が発生する



ウラニル加水分解物の光反応による水素発生

Brendan T. McGrail, Laura S. Pianowski, Peter C. Burns
J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 4797-4800.

当該論文の目的はウラニル過酸化錯体の生成機構解明であり、ウラニルイオン周囲の錯体構造および配位子の分子設計など錯体化学に基づいた詳細な検討はされていない

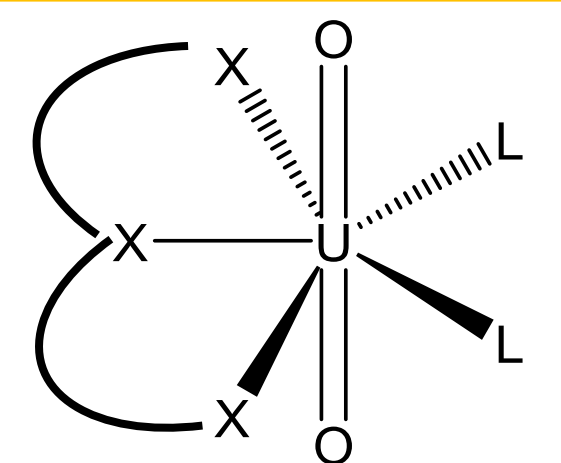
本研究

ウラン錯体化学にもとづいて精緻に構造制御された水素製造用ウラニル錯体光触媒の創製およびその光反応による水素生成反応の実証

光反応の出発物質であるウラニル加水分解物をいかに支配的に生成させるかが本研究の成否を分ける

水素生成反応における光触媒としての機能性を開拓する。
ウラニル錯体による光触媒的水素製造技術の確立は、太陽光エネルギーの水素への変換に繋がる。

加水分解物の円弧の部分へ適切に設計された補助配位子を導入することで架橋OHもしくは O_2^{2-} を積極的に保持可能な配位空間を構築することが可能となる



[3+1+1]型ウラニル錯体
X-X-X: 3座補助配位子
L: 置換活性な配位子

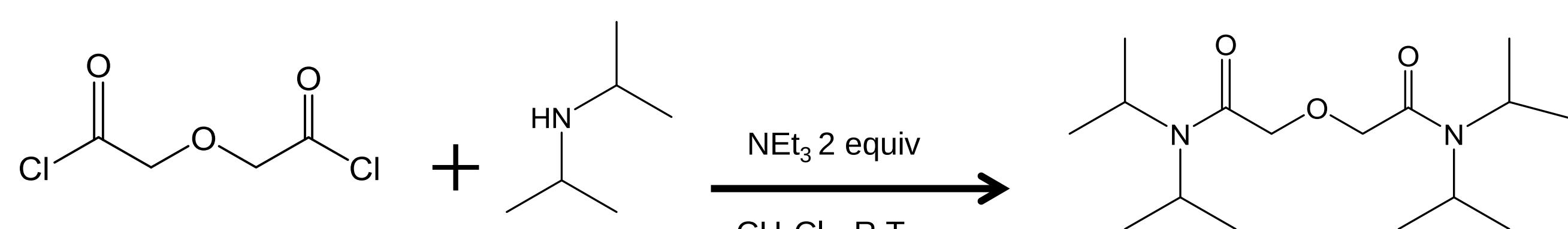
3座の補助配位子および置換活性な単座配位子を有する[3+1+1]型ウラニル錯体の創製

目的

光触媒的水素発生反応に適すると思われる[3+1+1]型ウラニル錯体を設計し、その新規ウラニル錯体の合成とキャラクタリゼーションを行う

配位子の合成とキャラクタリゼーション

配位子: *N,N,N',N'*-Tetraisopropyldiglycolydiamide (TiPDGA)の合成



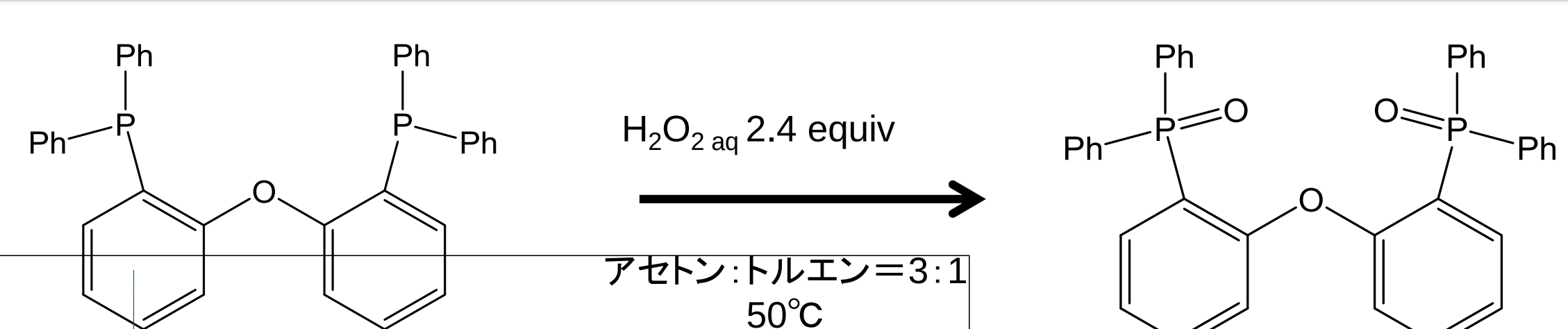
収率(%) : 88%

IR測定
C=O伸縮 : 1645 cm^{-1}

元素分析

TiPDGA		
	理論値	実測値
C%	63.96	61.28
H%	10.74	10.01
N%	9.33	8.56

配位子: Bis-[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether dioxide (DPEPhosO₂)の合成



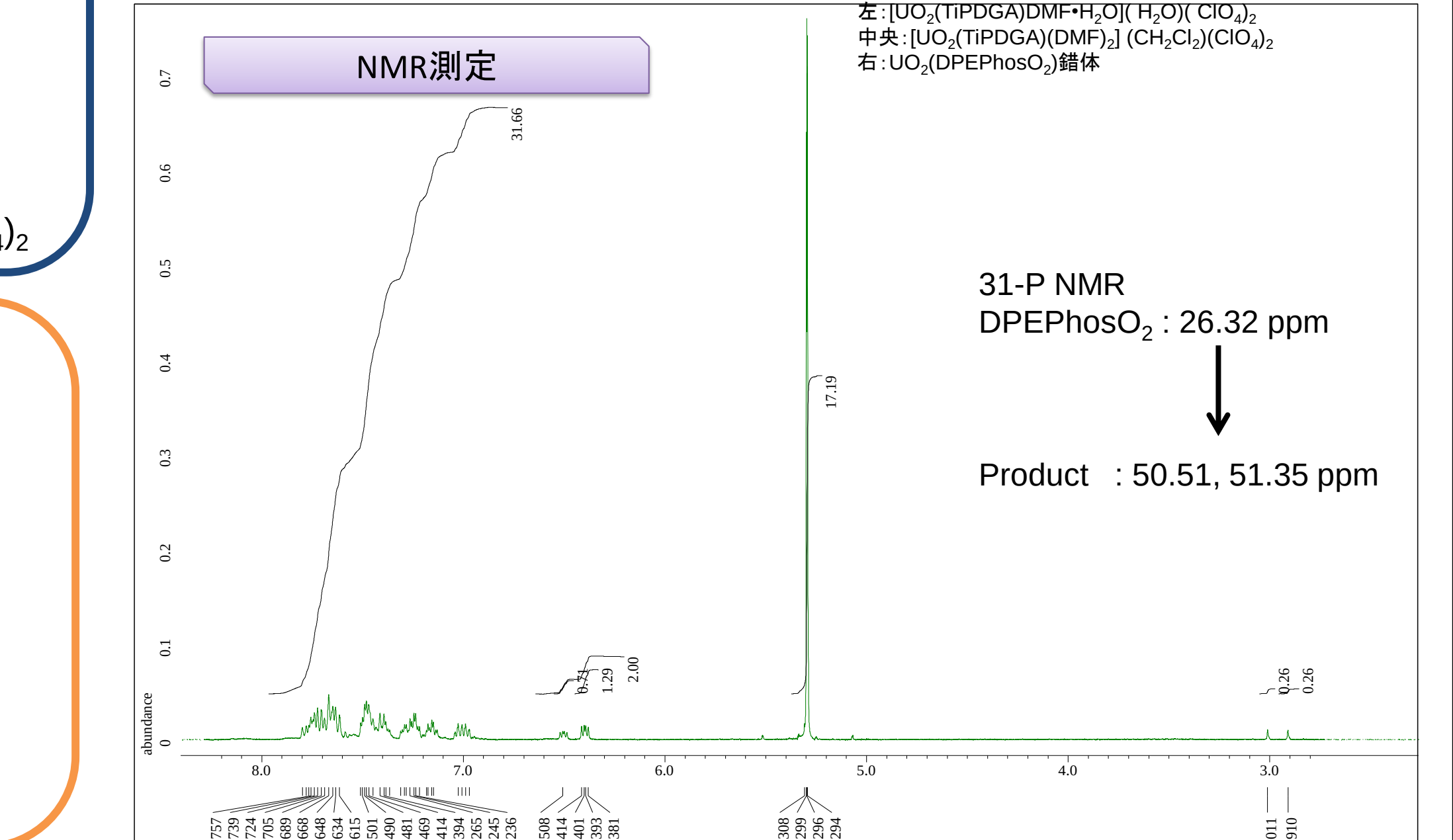
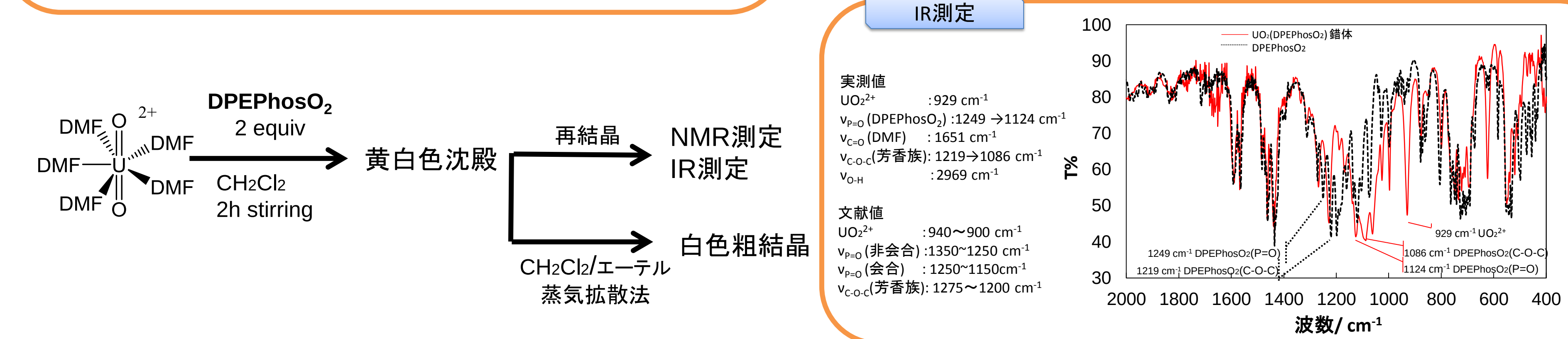
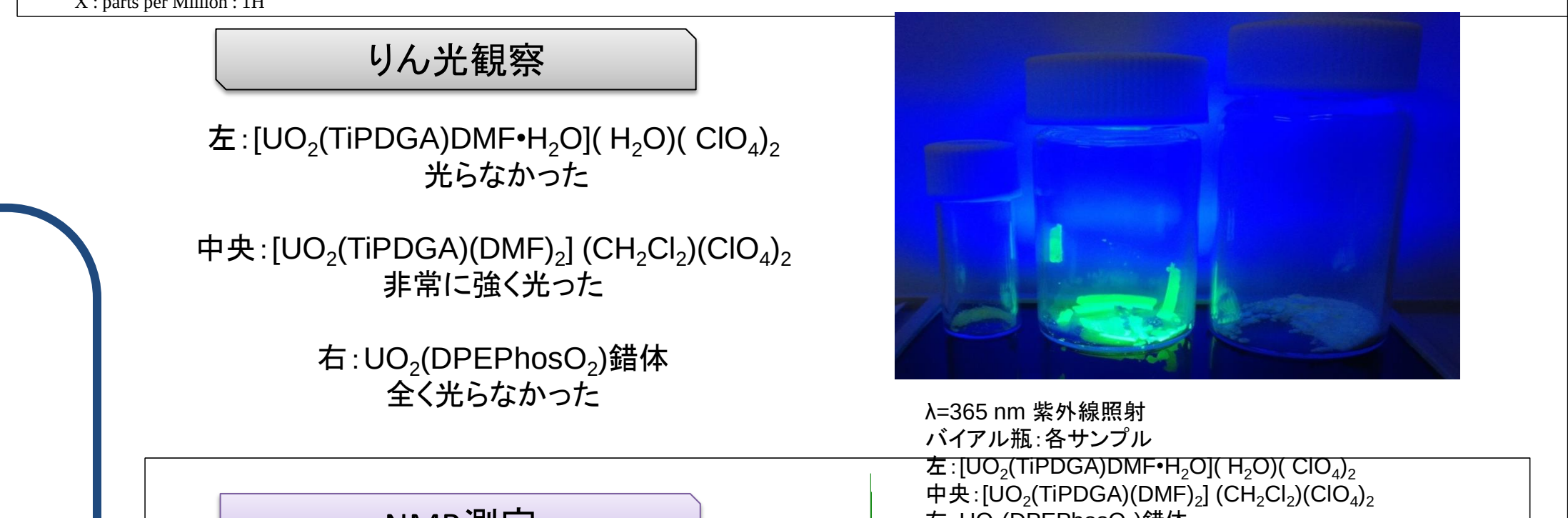
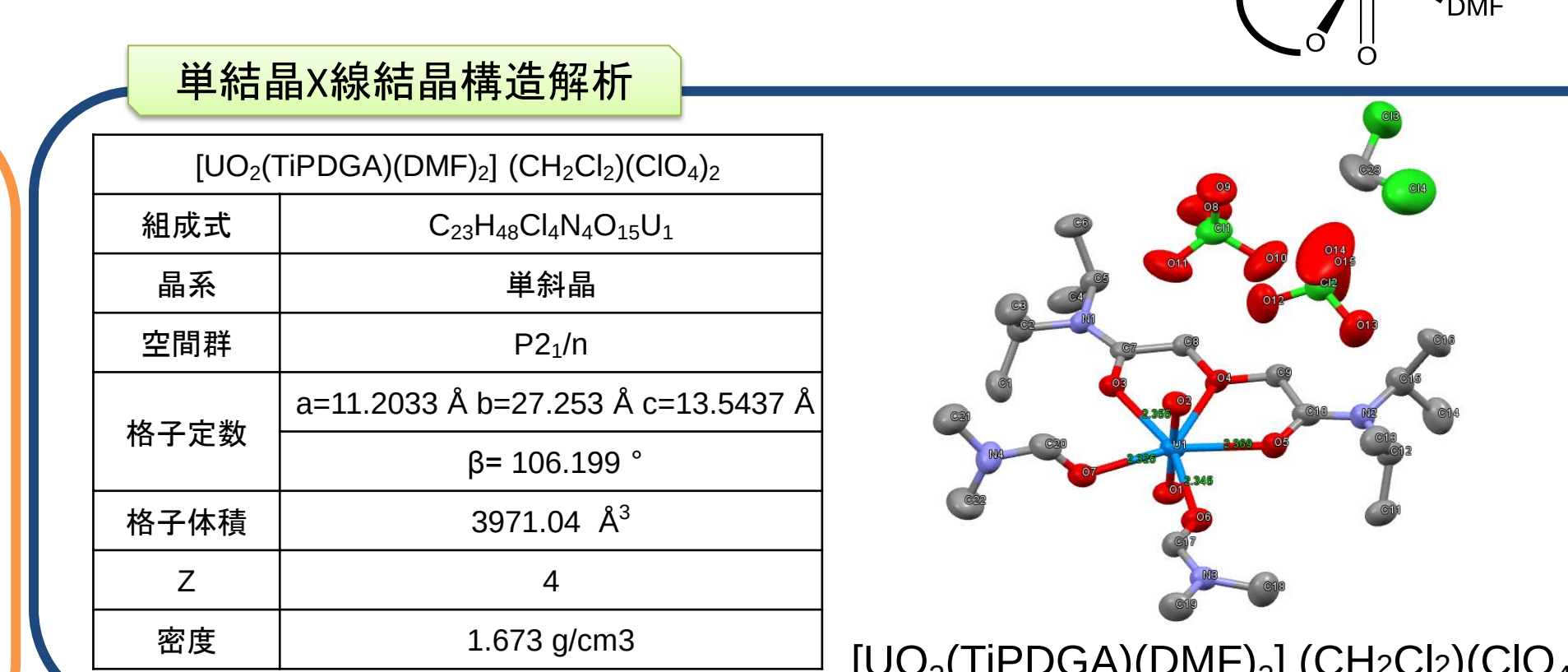
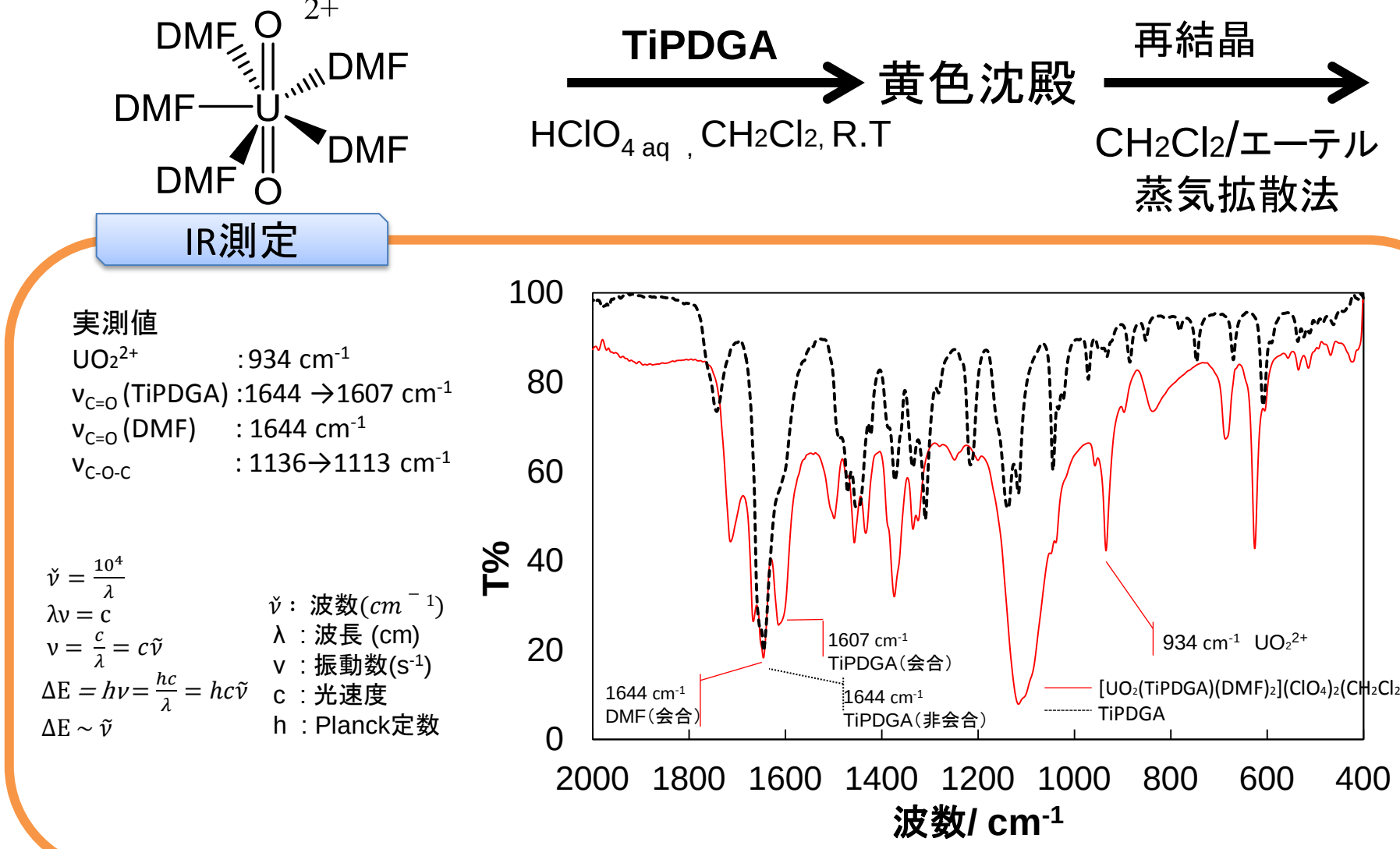
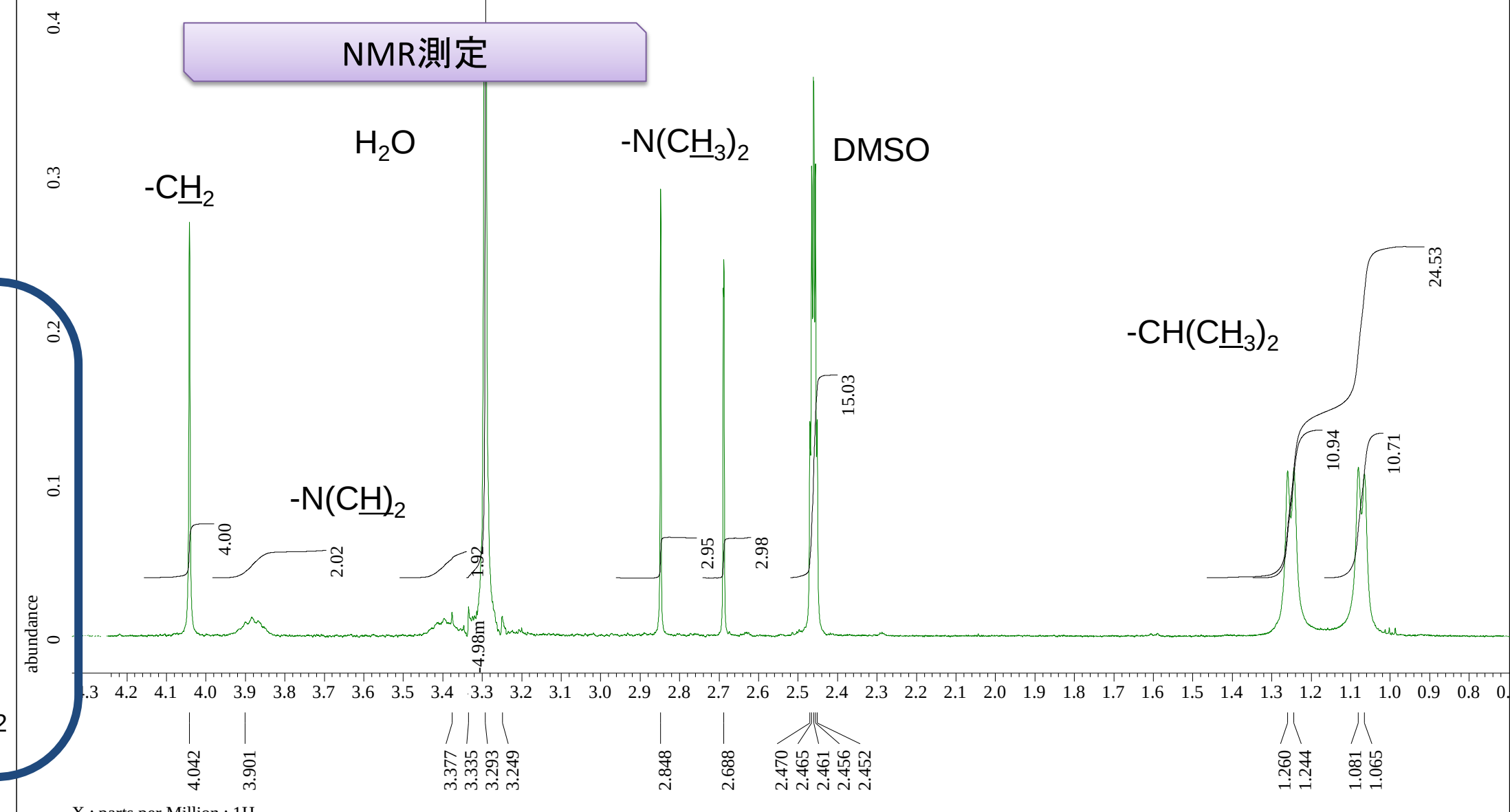
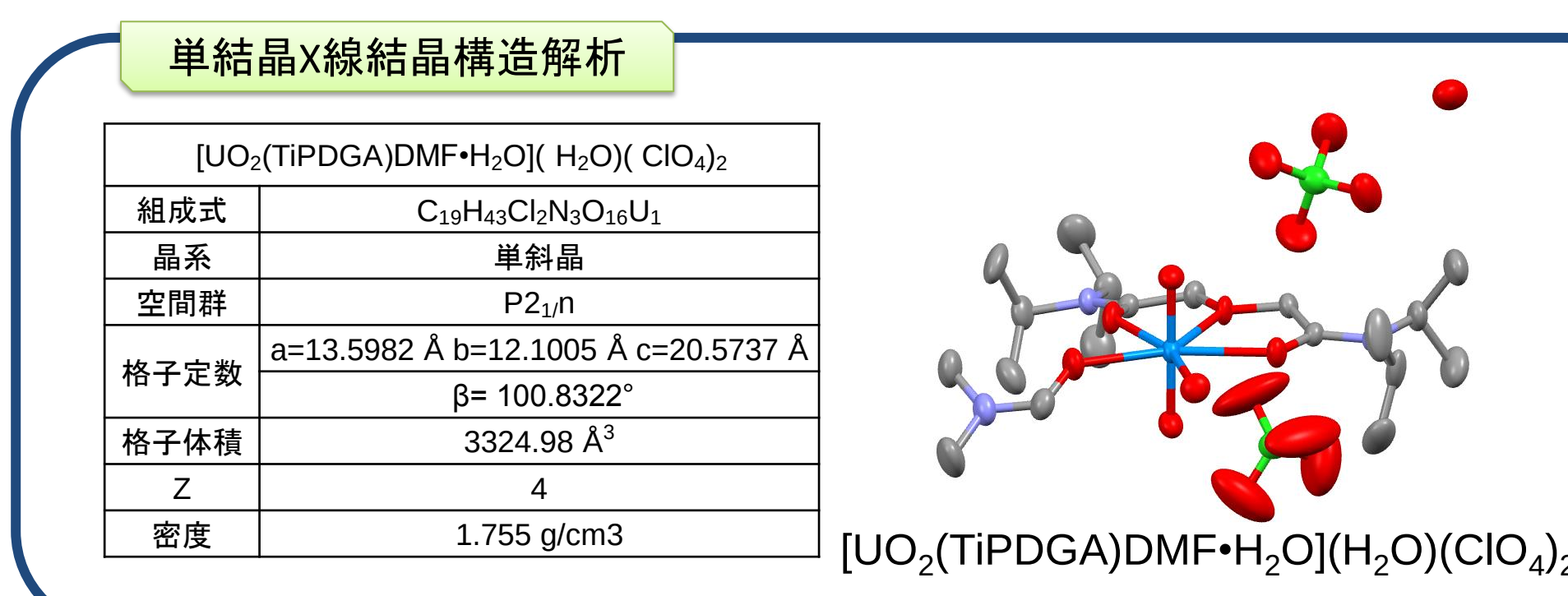
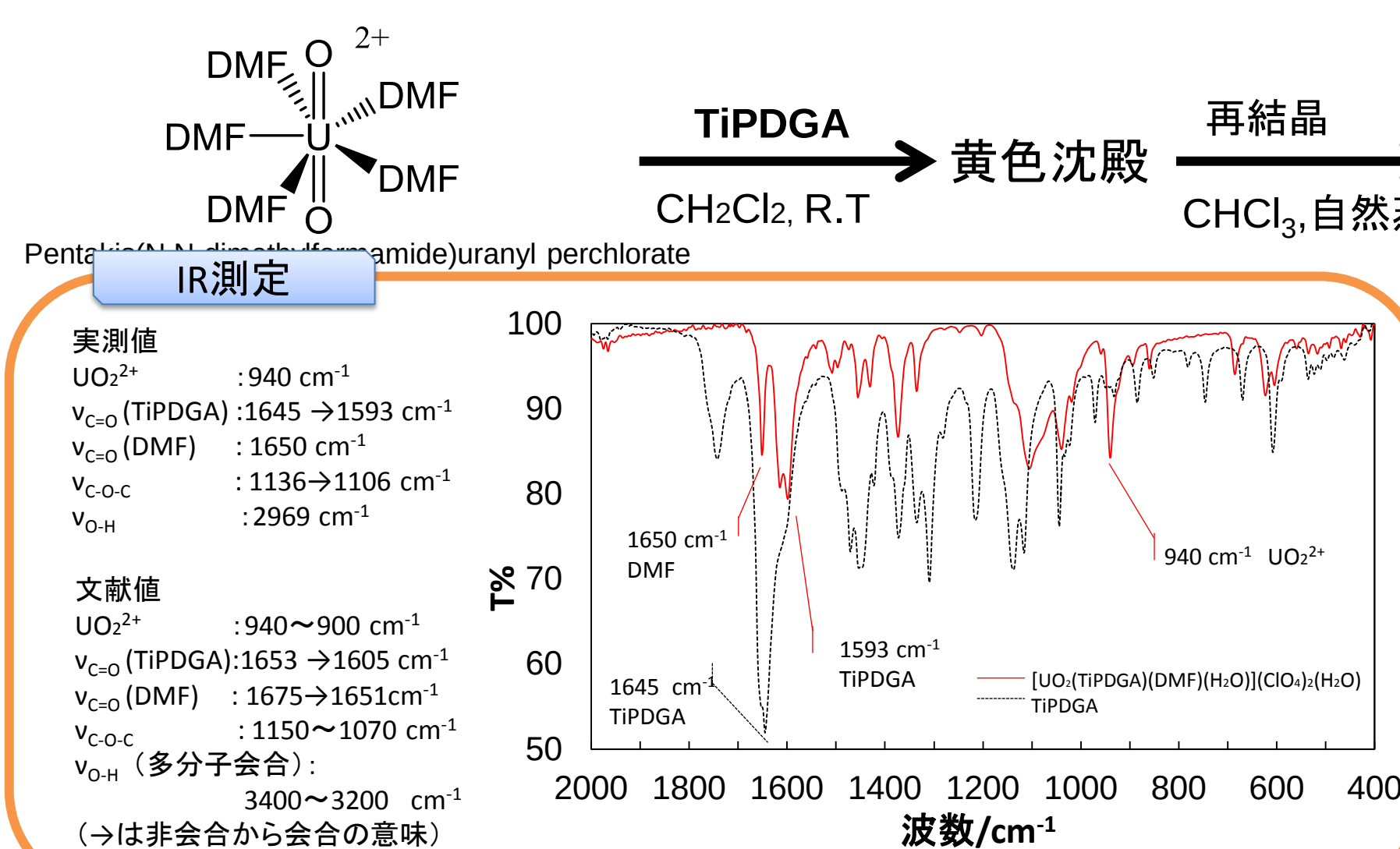
収率(%) : 89%

IR測定
P=O伸縮 : 1220 cm^{-1}

元素分析

DPEPhosO2		
	理論値	実測値
C%	71.79	75.24
H%	4.69	5.45
N%	0.00	0.00

配位子TiPDGAとDPEPhosO₂を用いたウラニル錯体の合成とキャラクタリゼーション



結論・展望

- 三座配位子TiPDGAと置換活性単座配位子によって構成された [3+1+1]型新規ウラニル錯体を合成した。
- 生成物が $[UO_2(TiPDGA)DMF \cdot H_2O](H_2O)(ClO_4)_2$ と $[UO_2(TiPDGA)(DMF)_2](CH_2Cl_2)(ClO_4)_2$ であるとNMR測定, IR測定, 単結晶X線構造解析を利用して化学種を決定した。
- 三座配位子DPEPhosO₂が UO_2^{2+} に配位していることがIRスペクトルにおける低波数シフトにより示された。
- りん光観察から、生成物がそれぞれ異なる物質であることが示された。