

新規ウラニル(VI)ーホスフィンオキシド錯体の可視光応答型光触媒活性の開拓

Exploring Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity of Novel Uranyl Phosphine Oxide Complex

*真下 峻徳¹, 津島 悟^{1,2}, 鷹尾 康一郎¹

¹東工大先導原子力研, ²IRE, HZDR

UO₂²⁺錯体の光触媒活性の開拓を目的として、シクロヘキシルジフェニルホスフィンオキシド(OPCyPh₂)を配位子としたエカトリアル 4 配位ウラニル錯体([UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺)の合成・物性評価および光触媒能評価を行った。

キーワード：ウラニル錯体、光触媒、オレフィン酸素化、可視光励起

1. 緒言

溶液中の UO₂²⁺の化学的挙動や反応性についての知見を深めることは、ウラン資源有効活用の可能性を開拓する上で重要である。近年我々は、速度論的解析により [UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺ (図 1)が配位子間相互作用によって高度に安定化されていることを見出した[1]。本研究では UO₂²⁺錯体の光触媒活性の開拓を目的として、[UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺の可視光応答型オレフィン酸素化光触媒反応について検討を行った。

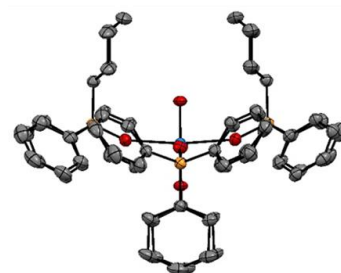


図 1 [UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺の ORTEP 図

2. 実験

アセトニトリル(2 mL)に[UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺(3 mM)および基質としてシクロヘキセン(0.1 M)を溶解した。酸素雰囲気下でこの溶液に対し超高压水銀光源(REX-250, 朝日分光)の 436 nm 輝線を 3 時間照射した。基質転化率および生成物の同定・定量にはガスクロマトグラフ質量分析計(GC-2010, SHIMADZU)を用いた。

3. 結果・考察

室温・436 nm の可視光照射下でのアセトニトリル溶液中で、[UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺はシクロヘキセンを光触媒的 (TOF: 6.7 h⁻¹)に酸素化した。この反応により、ナイロン樹脂の原料として重要なアジピン酸の前駆体でもある 1,6-ヘキサンジアルが 58.2%の選択率で生成し、その他にシクロヘキセンオキシド、シクロヘキセン、シクロヘキセノールの生成も確認された。アセトニトリル溶液中での[UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺の発光スペクトル強度がシクロヘキセンの添加に伴いクエンチしたことから、励起*[UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺によるシクロヘキ

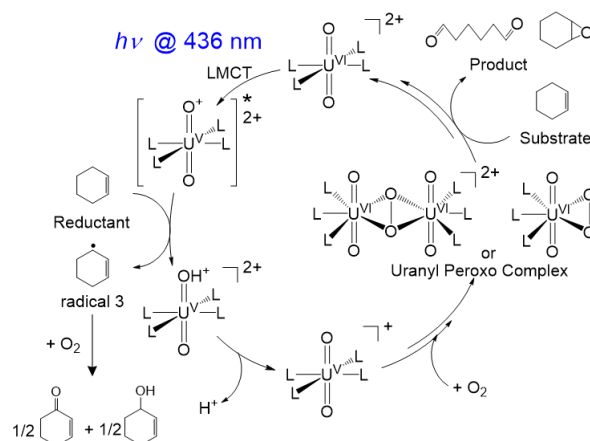


図 2 提案される光触媒サイクル。

センからの水素引抜反応により光触媒サイクルが開始することが示唆される。また、可視光照射後の反応溶液の UV-vis 吸光度測定によりウラニル過酸化錯体に特有の 350 nm 付近の吸収が観測された。この結果は、U(V)中間体によると酸素分子の活性化を経て UO₂²⁺-過酸化錯体が生成したことを示す。以上の結果に基づき、[UO₂(OPCyPh₂)₄]²⁺による可視光応答型オレフィン酸素化光触媒サイクル(図 2)を提案した。

参考文献： [1] Mashita, T.; Tsushima, S.; Takao, K. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 13072-13080.

*Takanori Mashita¹, Satoru Tsushima^{1,2} and Koichiro Takao¹

¹Laboratory for Advanced Nuclear Energy, TokyoTech, ²IRE, HZDR