

令和 2 年 4 月 30 日

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 30

受付番号 201860585

氏 名 落合達海

落合達海

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地（派遣先国名）用務地： バークレー （国名： 米国 ）

2. 研究課題名（和文）※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

ケイ素-アクチノイド二重結合化学種の創生

3. 派遣期間： 平成 30 年 4 月 6 日 ～ 令和 2 年 4 月 5 日

4. 受入機関名及び部局名

ローレンス・バークレー国立研究所：Chemical Science division

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意 (A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)**

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1～4 に記入の上、併せて提出すること。

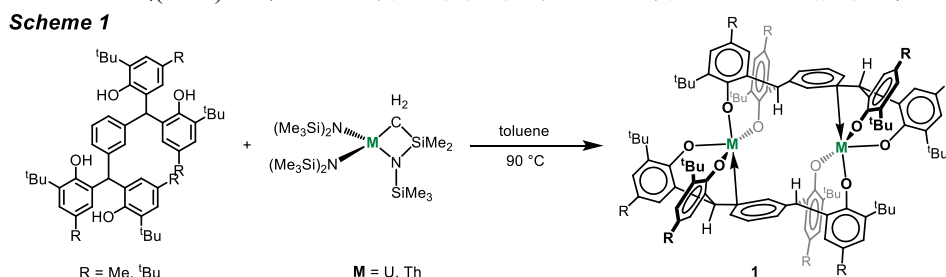
要旨

プロジェクトの期間において、研究の主目的は新規なアクチノイド錯体の合成及び構造解析、その後の小分子活性化などの応用への適用である。そこで、私は剛直な分子構造を有するテトラフェノールとウランアミド ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{U}[\kappa^2\text{-(C,N)-CH}_2\text{Si(Me)}_2\text{N(SiMe}_3)]$) またはトリウムアミド ($[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Th}[\kappa^2\text{-(C,N)-CH}_2\text{Si(Me)}_2\text{N(SiMe}_3)]$) を反応させることによって、新規なビスアクチノイド錯体である **1M** ($\text{M} = \text{U, Th}$) の合成に成功し結晶構造解析により分子構造を決定した。さらに **1M** を窒素雰囲気下、カリウムにより還元することにより窒素がビスウラン、ビストリウムメタラサイクルの中で還元されたヒドラジン錯体 **2M** ($\text{M} = \text{U, Th}$) の合成に成功し、**2U** に関しては X-線結晶構造解析を行い分子構造を明らかにした。

研究内容

テトラフェノールアレーン基 $\text{H}_4(\text{mTP})$ は、強い金属-酸素結合を介して金属カチオンと結合し、剛直な金属錯体を形成す

Scheme 1
ることが知られている。一般的な 4 価アクチノイド源であるウラン(IV)またはトリウム(IV)のメタラサイクルとの 1:1 反



応により、レターボックス型のメタラサイクル $\text{M}_2(\text{mTP}_2)$ (**1U**, **1Th**) の合成に成功した (Scheme 1)。Figure

1 にドナーフリーウラン(IV)錯体 **1U** の構造を示す。各ウラン(IV)中心はほぼ Trigonal bipyramidal 構造を示している。4つの配位サイトは置換基のオキソ部位が占めており、残りのサイトは置換基のアリール環と π 相互作用をしている。この相互作用は η^3 でありウラン金属と C3-C2-C7 の中心との距離は 2.826 Å であった。この相互作用によって、各ベンジル部位のプロトンがキャビティの外と中心部にそれぞれ向いている。一方、溶媒が付加した **1U-sol.** ではすべての C-H 結合がキャビティの外を向いている。2つのウラン金属間の距離は THF 付加体 (**1U^t-THF**: 9.3076(7) Å) やジオキサン付加体(**1U-diox**: 9.497(7) Å)と比較して短くなっている (6.573 Å)。U-O 平均結合距離は溶媒付加体(**1U^t-THF**, **1U-diox**)より短い値 (2.13(2) Å) ではあるが、一般的な U(IV)-O 結合長の範囲内であった。錯体 **1U** 中において U1 の equatorial 面に対して、O3-U1-O4 の角度は 141.00(8)°であり、O2-U1-O3 (131.05(8)°)と O1-U1-O2 (87.16(8)°)の角度と比較して著しく大きい。その結果、この面が錯体中において基質がウラン中心に最も接近することが可能な構造をとっていることがわかる。

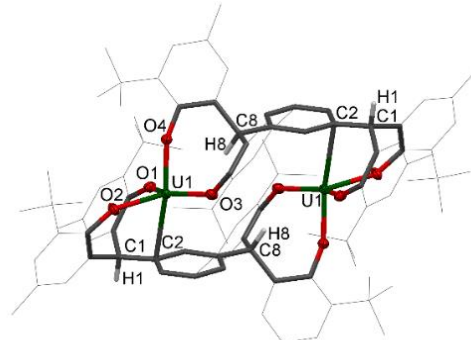


Figure 1. Solid state structure of **1U**

Figure 3 に **1U^t-THF** の X線構造を示す。二つのウラン(IV)中心は疑八面体構造をとっている。4つの配位サイトは配位子のオキソ基によって占められており、残りの2つは溶媒の THF によって配位されている。**1U^t-THF** の U-O 平均結合長は 2.170(7) Å であり、**1U-diox** の値とほぼ同じであった。また、O-U-O の平均角度に関しては、著しく **1U-diox** (95.24(15)°)と比較して小さい (**1U^t-THF**; 91.35(3)°)。この差異はおそらく *t*Bu 基の嵩高さによる立体反発に起因すると思われる。また、立体効果の影響によりウラン間距離も著しく短くなっている。

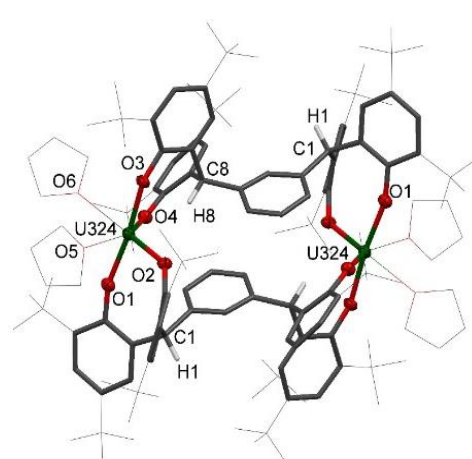


Figure 2. Solid state structure of **1U^t-THF**

次に金属カリウム (4 当量以上) を窒素雰囲気下で **1U**, **1Th** の溶液に添加し還元反応を行った。その結果、**1M** 中の2つの金属に溶解した N_2 が結合し、その後還元、プロトン化され、ヒドラジン付加物 **2M** が得られた。結合した二窒素は、配位子上の弱いベンジル C-H の形式的脱プロトン化により形成される各 NH 結合と共に中心ヒドラジド [N_2H_2] 配位子を形成している。

Figure 4 に $K_4[U_2(\mu\text{-N}_2\text{H}_2)(m\text{TP})_2]$ **2U** の X 線構造を示す。**2U** は還元前のウラン二核錯体 **1U** の構造を維持したまま配位子骨格内に 4 つのカリウムカチオンを内包している。二量体の中心部にはジアゼニド $[\text{N}_2\text{H}_2]^{2-}$ 配位子がサイドオン型でウラン金属に配位している。N-N 結合距離は 1.4909 Å であり、窒素 N_2 がジアゼニド $[\text{N}_2\text{H}_2]^{2-}$ へ還元されたことと一致しており、ヒドラジンの結合長 (1.46 Å) と同程度であり、さらに対応するジルコニウム錯体 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5))_2(\mu^2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2\text{H}_2)]$ (1.454(2) Å) の長さとも一致している。錯体分子の中心部は非対称であり、2 つの短い U-N 結合 (2.432(4), 2.370(4) Å) と長い U-N 結合 (2.472(4), 2.550(4) Å) を有する。これは、2 つの短い X-type 結合と $[\text{N}_2\text{H}_2]^{2-}$ からの lone pair の寄与による 2 つの長い L-type 型相互作用に起因している。各配位子中の一つのベンジルプロトンが還元により活性化され、2 つの新たな U-C 結合を形成している (mean bond length: 2.645 Å) である。この錯体

中の 3 つの U-C 結合は U(1) と U(2) の U-O 結合からなる面間のねじれ角が 42.1° のスタagger 配置であり、これは嵩高い配位子間の立体反発を最小化するためだと考えられる。以前に報告されている多金属窒素錯体と同じように、

塩化ピリジニウム $[\text{HPy}]\text{Cl}$ のような酸の添加、またはより弱い酸である $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ で処理することによって最大で 57% の収率で NH_3 の生成を確認した (Scheme 3)。

この錯体の特異な性質として配位子自身が N-H 結合を提供するため、異なる置換基を窒素上に有するアミンの生成が可能であると考えられる。実際 N_2 分子を第二級アミンであるヘキサメチルジシラザン $(\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2)$ へのワンポット変換を達成した。特筆すべき点として、過剰量の金属カリウム還元剤、クロロトリメチルシラン、および難溶性の弱酸 $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ によるワンポット変換反応は、過剰な電子と求電子剤をレターボックスに提供している。

Figure 4 に **2U** の X 線結晶構造を示す。錯体 **2U** 中の各ウラン中心は固体状態でほぼ trigonal bipyramidal 配置であり、2 つの mTP 配位子により 4 つのアリールオキシド結合を形成し、U(IV) 中心はメタラサイクルの内部に位置し、二つのウラン間の距離は 6.573 Å である。ウラン中心から最も近い炭素までの距離は 2.826 Å であり、中央アレーン環の π 電子系との U-C 相互作用が確認できる。この U(IV) 中心とのアレーン相互作用は非常に珍しく

基礎科学の観点からも興味深い。溶媒付加体 **1M-sol** に関しても同様の“レターボックス”型のキャビティを有するが八面体型に配位されているため、ウラン原子はスロットの外側に位置する。**2U** において、ジアゼニド $[\text{N}_2\text{H}_2]^{2-}$ 部位はサイドオン型でウランに配位している。4 つカリウムカチオンは配位子アレーンと静電相互作用を形成し、窒素原子によるベンジル炭素の脱プロトン化を促進し、新しく結合長の長いウラン-炭素結合を形成する (mean bond length: 2.645 Å)。

$K_4[U_2(\mu\text{-}^{15}\text{N}_2\text{H}_2)(m\text{TP})_2]$ の ^{15}N NMR の値は -4059.6 ppm であり、常磁性のウランの影響により著しくシフトしており、 $[\text{N}_2]^{2-}$ が結合した $[(\text{Mes}_3\text{SiO})_3\text{U}]_2(\mu^2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2)$ の値 (+4213 ppm) とは著しく異なる。**2U** の FTIR スペクトルの 3382 cm^{-1} の吸収は、N-H 伸縮振動の吸収であると同定でき、対応する $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}(\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5))_2(\mu^2, \eta^2, \eta^2\text{-N}_2\text{H}_2)]$ の値と一致する。**2U** のラマンスペクトルは N-N 伸縮に帰属できる弱い 1138 cm^{-1} の吸収を有しており、ウラン $[\text{N}_2]^{4+}$ 錯体の値 (1100 cm^{-1}) やヒドラジンの値 (1111 cm^{-1}) と同等の値で

Scheme 2

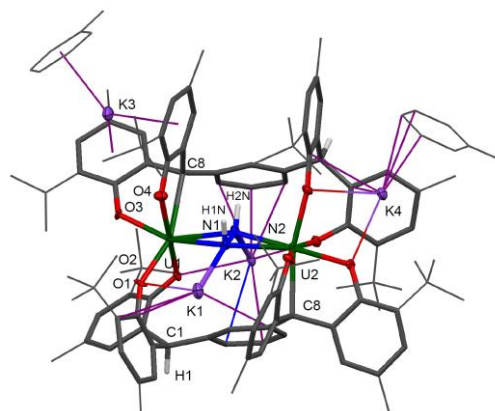
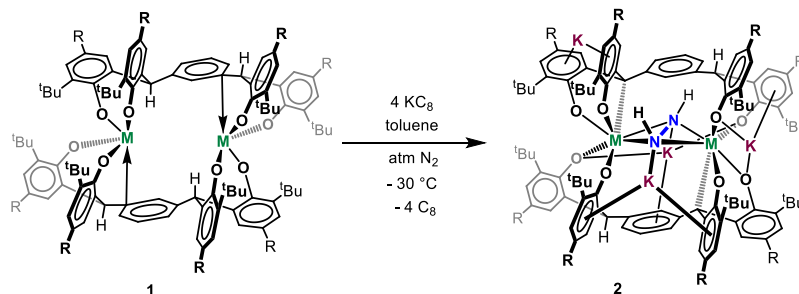
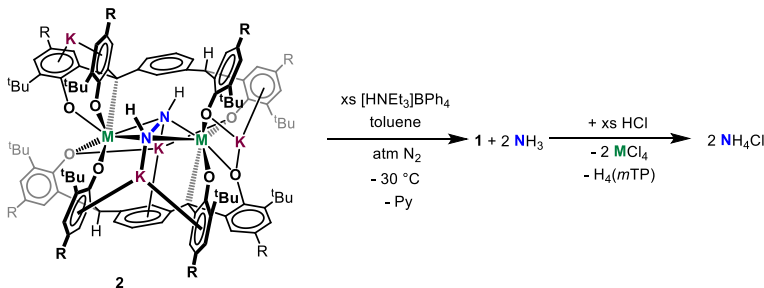


Figure 3. Solid state structure of **2U**

Scheme 3



ある。また、**2** 及び ^{15}N -**2** を $[\text{HPy}]\text{Cl}$ でクエンチしたあとの ^1H NMR スペクトルはアンモニアのプロトンピークである 7.42 ppm が観測でき、 ^{14}N ($I = 1$) もしくは ^{15}N ($I = 1/2$) に依存し、 $^1J_{\text{NH}} = 51 \text{ Hz}$ もしくは、 $^1J_{\text{NH}} = 73 \text{ Hz}$ のカップリング定数を示した。

$[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ のような弱い酸を添加すると、アンモニアが生成し、**1** のベンジル CH 基が再プロトン化されることを明らかにした。 $[\text{HNEt}_3][\text{BPh}_4]$ は、反応混合物に非常に溶けにくく、カリウムによる還元反応中において、強い M-O 結合を開裂しない。H atom トランスファーは工業や酵素触媒による酸素の還元触媒を促進するプロトン共役電子移動(PCET)機構と本質的には同じであり、より効率的な遷移金属触媒を合成において提案されている。金属と協奏し H 原子源と可逆的に反応する不飽和骨格を有するピンサー配位子は触媒化学の分野で広く用いられている。しかし、**1** のようなフェノレート型は報告されておらず、可逆的にベンジル水素を脱プロトン化し、小分子を官能基化に利用することを見出した初めての系である。

結論

2 つのイオン半径の大きなアクチニド M^{IV} ($\text{M} = \text{U}, \text{Th}$) カチオンと 2 つのアレーン架橋アリールオキシド配位子から形成された“レターボックス型”のメタラサイクルは、窒素分子を捕捉しアルカリ金属による還元を両方を可能にすることを明らかにした。架橋配位子自身が 2 つの再生可能な H 原子を窒素部位に供給することも明らかにした。この系では、レターボックス型のキャビティ内で窒素を結合、活性化する 2 つの配位不飽和なアクチノイド(IV)中心が重要な役割を果たしている。アクチノイドであるウランまたはトリウム元素の違いは、系の反応性にほとんど影響を与えない。カリウムなどの大きく柔らかいアルカリ金属還元剤の存在下では、室温常圧下で窒素分子をアンモニアまたは二級シリルアミンに変換する。還元剤、プロトン、および求電子剤を用いるため、原則として、この反応系は、窒素をアンモニアや 2 級アミンに変換する温和な均一触媒として機能する可能性を秘めている。