

氏名(本籍)	つむら 円	や 谷	たけし 健	(茨城県)
学位の種類	理学博士			
学位記番号	博甲第738号			
学位授与年月日	平成2年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	化学研究科			
学位論文題目	Chemistry of Organogermynes and Three-Membered Cyclogermynes. (有機ゲルミン及び三員環ゲルマニウムの化合物の化学)			
主査	筑波大学教授	理学博士	安藤	亘
副査	筑波大学教授	理学博士	柿沢	寛
副査	筑波大学教授	工学博士	古川	尚道
副査	筑波大学教授	理学博士	徳丸	克己
副査	筑波大学助教授	理学博士	鹿島	長次

論 文 の 要 旨

3員環化合物は、環自身の持つ大きなひずみエネルギーに由来する特異な反応性を示すことが期待され、多くの注目を集めている。本研究には3員環ゲルマニウム化合物の基本的な性質を明らかにする目的で、種々の3員環化合物を合成しその構造及び化学的性質について検討している。3員環ゲルマニウム化合物の合成はゲルマニウム活性種、ゲルミン及びジゲルメンを用い、またゲルミンに関しては、低温マトリックス法を用いて電子スペクトルを測定しその電子状態について検討している。

第一章は有機ゲルミンの炭化水素マトリックス中における吸収スペクトルを測定し、ゲルミンは、黄色-青色(420-558nm)にn-p遷移に帰属される吸収極大を示している。

特に嵩だかい置換基がゲルマニウム上にある場合、大きな深色効果がみられる。マトリックスを昇温させると、これらのゲルミンの吸収は速やかに消失し、相当するジゲルメン($R_2Ge=GeR_2$)の吸収が400nm付近に観測される。

第二章はシクロトリゲルマンの合成と熱分解反応について検討している。ジクロロゲルマン R_2GeCl_2 とMg、MgBr₂をTHF中反応させると相当するシクロテトラゲルマン(R_2Ge)₄及びシクロトリゲルマン(R_2Ge)₃が得られる。

得られたシクロトリゲルマンは光(254nm)及び熱で容易に分解し、ゲルミン($R_2Ge:$)とジゲルメン($R_2Ge=GeR_2$)を生成する。生成したジゲルメンはバラホルムアルデヒド、チオベンゾフェノン、フェニルアセチレンと容易に反応し新規な1,2-ジゲルメタン類を与える。

第三章はゲルミレンとチオケトンとの反応を検討し、チアゲルミランを合成している。ジメシチルゲルミレン Mes_2Ge はチオンと容易に反応し、ジメシチルチアゲルミランを安定な結晶として単離し、その構造はX線結晶構造解析により確定している。

チアゲルミランは光照射、あるいは500℃における熱分解によりジメシチルゲルミレンを発生する。このとき、中間体と考えられるゲルマチオカルボニルイリドは低温マトリックス法により690nmに吸収極大を示す事が明らかになった。

第四章はゲルミレンとチオケテンとの反応について検討している。ジメシチルゲルミレンはジエー t-ブチルチオケテンと反応し、安定なテトラメチルー3-ペンチリデン-チアゲルミランを生成する。このときエキソメチレンの3員環骨格への導入による反応性は炭素の系とまったく異なる。これはGe-C結合が比較的弱いこと、および結合距離が大きくなりエキソメチレンの導入によるGe-S結合の歪みが小さいことが考えられている。

第五章及び第六章は環内にイオウ、セレン、テルルを有するジゲルミラン類の合成とその性質について検討している。3員環内にGe-Ge結合をゆうするジゲルミランは、環のひずみの為にGe-Ge結合の反応性が著しく高められているものと予想される。ジゲルメン $\text{R}_2\text{Ge}=\text{GeR}_2$ は、ジアゾメタン、フェニルアジド、イオウ、セレン、テルルと反応し、ジゲルミラン、アザジゲルミリジン、チアジゲルミラン、セレナジゲルミラン、テルルジゲルミランをいずれも高収率で与える空気中安定な結晶である。

X線結晶構造解析よりジゲルミラン類が構造上π-コンプレックスとしての性質を有することが示されている。ジゲルミラン類の光あるいは熱分解反応ではいずれもゲルミレン $\text{R}_2\text{Ge}:$ と不飽和ゲルマニウム化合物 $\text{R}_2\text{Ge}=\text{X}$ の生成が見られた。特にゲルマセロンは、本反応により初めてその存在が明らかにされた。ジゲルミランのGe-Ge結合は非常に活性であり、いずれもピリジンN-オキシド、イオウ、セレンと反応して環拡大生成物であるジゲルメタンを高収率で与えている。

第七章はパラジウム触媒を用いた小員環ゲルマニウム化合物の環拡大反応について検討している。ジゲルミランとアセチレンは容易に反応し、ジゲルマシクロペンテンを与える反応はパラダジゲルメタンを中間体として進行する。チアジゲルミラン、セレナジゲルミランとアセチレンとのPd触媒存在下における同様の反応を行うと、Ge-Geの結合への挿入は全く見られず、Ge-S (Se) 結合へアセチレンが挿入した生成物が得られた。これら反応性の相違は、PdがS, Seとの親和性が高いためと考えられる。

アセチレンとヘキサメンチルシクロトリゲルマンのPd触媒存在下での反応は、炭素上が無置換の1, 1-ジメシチルゲルモールが高収率で得られた。ゲルモールは $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、無水マレイン酸と反応し、それぞれFe-ジェン錯体及びDiels-Alder付加体を与えた。

審 査 の 要 旨

ゲルマニウムは炭素、ケイ素と同族体であるが、その物理的性質は大きく異なり、その有機ゲル

マニウム化学は大変興味を持たれている。しかしながら、その同族体と比較してほとんど研究されていない。

本論文は反応活性な有機ゲルマニウム化学種について、低温マトリックス法によるスペクトル測定より考案すると同時に、その化学種を用いて種々の不安定な小員環化合物を合成し、その性質を検討している。特にゲルマニウム-ゲルマニウム結合を持つ三員環は、ヘテロ原子及びオレフィンに対して高い反応性を有し、それぞれ環拡大生成物である、4, 5員環を生成する。これらの研究は、有機ゲルマニウム化学の基礎となるもので、同族体である炭素、ケイ素化学と比較して、理論的にも大変興味を持たれ、今後のゲルマニウム化学の発展に大きく貢献したものと高く評価できる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。