

氏名(本籍)	おお がき はる のぶ 大垣晴信(岡山県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第1,853号		
学位授与年月日	平成10年3月23日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	化学研究科		
学位論文題目	Studies on Reactions of Stable Germylenes with Olefins, Acetylenes and Halogenated Compounds (安定なゲルミレンとオレフィン, アセチレン, ハロゲン化物との反応に関する研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	安藤 亘
副査	筑波大学教授	工学博士	古川 尚道
副査	筑波大学教授	工学博士	細見 彰
副査	筑波大学教授	理学博士	関口 章

論文の内容の要旨

カルベンのゲルマニウム類似体であるゲルミレンは広く研究されているが、反応生成物の不安定なことから、その反応性、電子状態についてはあまり知られていない。著者は安定なゲルミレンおよび新規なハロゲンを有するゲルミレンを合成しその物性について検討した。第一章はこれまでの種々のゲルミレンの生成、電子状態、反応性について述べている。第二章ではゲルミレンのオレフィンに対する付加反応によるゲルミランの合成を検討している。嵩高い置換基により速度論的に安定化されたゲルミレン、ビス [ビス (トリメチルシリル) メチル] ゲルミレンとテトラメチルプタトリエンとの反応は含ゲルマニウム三員環化合物ビスアルキリデンゲルミランを得ることに成功し、その構造はX線結晶構造解析により決定している。トリアゾリン-3,5-ジオンとは [4+2] 環化付加反応を行い、三員環内に二重結合を有するゲマルシクロプロペンが得られる。安定なゲルミレンと*N*-フェニルマレイミドとの反応においてもゲルミランを得ることに成功している。これらのゲルミランの構成を比較すると、C-C結合距離が短くなるにつれて、C-Ge-C結合角が狭くなっている。ゲルマシクロプロペンのGe-C結合距離 (1.88 Å) は他の2種の距離と比較すると短くなっており、環内二重結合のπ電子はゲルマニウムの空のd軌道とのpπ-dπ共役による電子の非極在化がはたらいっていることを示していることが、明らかにされた。第三章では1,2-ジゲルマシクロブタンの合成と反応について、検討している。安定ゲルミレンはエチレンと容易に反応し、1,2-ジゲルマシクロブタンを生成する。その構造はX線結晶構造解析により決定した。この反応の初期段階はUV-vis スペクトルおよび各種NMRより無置換のゲルミランの生成を示している。このゲルミランはシクロプロパン骨格特有の環形成炭素の高磁場シフト ($^{13}\text{C} \delta 2.5\text{ppm}$) と $^1\text{J}(\text{C}-\text{H})$ カップリング定数の大きな値 (153Hz) を有し、 ^1H NMRの時間変化により、ゲルミランの減少とともにゲルマシクロブタンの増加が観測されている。これらのことより反応はゲルミランの生成を経て、ゲルミレンが、ゲルミランのGe-C結合に挿入する経路であることが示された。

ゲルマシクロブタンのUV-vis 得スペクトルは278nmにGe-Ge結合に基づく吸収極大を持っている。ゲルマシクロブタンの光照射は、Ge-Ge結合の開裂によりゲルミレンの生成がみられる。この光反応をC60と行うと、2種類の溶媒に可溶性生成物が得られている。FAB MASSスペクトル測定より、一つは1140 (C60+:GeR2+CH2=CH2) で [1,2] ゲルマシクロブタン骨格を有する化合物であり、また1112 (C60+:GeR2) に [1,6] ゲルマシクブ

ロパン骨格を有する化合物であるとしている。第四章はオルガノハロゲルミレンの発生と1,2-ジゲルマシクロブタジエンの生成と反応である。嵩高い置換基を有するトリハロゲルマンと金属還元反応よりその存在が明らかにされた。特に興味深い反応として、ジフェニルアセチレン存在で還元反応を行うと、1,4-ジヒドロジゲルマシクロブタンが得られることである。この化合物が生成するためには、マグネシウムの存在が不可欠であり、このことはモノハロゲルミレンとマグネシウムとの相互作用により、ハロゲンミレンアニオンラジカルの生成とその二量体が初期反応中間体として考えられる。この二量体はジフェニルアセチレンと反応しジゲルマシクロブタジエンを生成し、水素の引き抜きによりゲルマシクロブタンが得られたと考えられる。還元反応のUV-vis スペクトルでは、ジゲルマシクロブタジエンに由来すると思われる吸収が466nmに観測され、また、還元反応を封管NMR中で行ったところ、¹³CNMRの測定において、179.4, 196.2ppmという低磁場にシグナルが確認された。第五章では安定ゲルミレンの種々の有機ハロゲン化合物に対する挿入反応について検討を行っている。安定ゲルミレンはアルキルハライド、ベンジルハライド、ビニルハライド、アリルハライドと容易に反応し、効率良くC-X結合に挿入する。これらの反応は、それぞれ炭素-ハロゲン (C-X) 結合エネルギーによる。アリルハライドとの反応ではゲルミレンの定量的な直接挿入が起り、転移挿入生成物も得られていない。一方、ゲルミレンの芳香族ハロゲン化合物に対する反応を検討したところ、フロロあるいはクロロベンゼンとは、ほとんど反応しないが、プロモあるいはヨードの場合にはC-X結合へのゲルミレンの挿入が起る。この反応はTHF溶媒で行うと反応速度は加速され、挿入生成物と同時に、主生成物としてTHFの α 炭素上の水素がハロゲルミル化された生成物が得られる。反応はハロゲルミルラジカル種の生成とその再結合によると思われる。これらの反応はいずれもゲルミレンの求電子性により、ゲルマハロニウムイリド、あるいはゲルミレン-ハロゲンコンプレックスを生成する機構が重要な経路であると思われる。

審 査 の 結 果 の 要 旨

最近、安定カルベンや、そのケイ素類似体である安定シリレンが相次いで合成されてきたが、ゲルマニウム類似体であるゲルミレンの中には、不活性気流下であれば安定に二価活性種として存在するものが数多く知られている。そのような電子的、速度論的に安定化された二価活性種は高い反応性を有しながら安定に扱えるという特徴を持つため、多くの利点が挙げられる。例えば二価活性種の秤量が可能である、ゲルミレン発生時に生成する副生成物が存在しないため、反応系がクリーンである、ゲルミレン発生時に加熱や光照射を必要としないため温和な条件で反応を行うことができるなどである。このような利点は、1) 熱・光・酸素・湿気などに対して不安定な化合物の合成。2) 二価活性種の反応メカニズムの解明。3) 二価活性種に対し光照射あるいは電子移動などを行うことによるより活性な化学種への変換、などに特に有効であると考えられる。著者はこのように安定なゲルマニウム二価活性種の特徴を生かし、1) 高い歪みエネルギーを有し、熱・光・酸素・湿気などに対して不安定な含ゲルマニウム三員環化合物ゲルミラン (ゲルマシクロプロパン) の合成、またゲルミランとエチレンより直接に1,2-ジゲルマシクロブタンの合成、さらにハロゲルミレンの反応より、1,2-ジゲルマシクロブタジエンの生成など、不安定ゲルマニウム化合物を安定に単離し、その反応および構造を確立したことは、ゲルマニウム化学の発展に大きく寄与するものと信じる。

よって、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。