

数理物質科学研究科 博士論文の要約

専攻名	化学
学籍番号	201135001
学生氏名	伊藤 佑樹
学位名	博士 (理学)
指導教員	関口 章

博士論文題目 Study on the Chemistry of Small-Ring Unsaturated Germanium Compounds: Tetraradicaloid, Transition Metal and Main Group Complexes
(ゲルマニウム不飽和小員環化合物に関する研究：テトララジカロイド、遷移金属及び典型元素錯体)

博士論文目次

General Introduction

- Chapter 1. Silatrigermacyclobutenylium Ion: Reduction to an Silatrigermacyclobutenyl Radical
- Chapter 2. Spiro-bis(pentagerma[1.1.1]propellane): A Stable Tetraradicaloid
- Chapter 3. From Tetragermacyclobutadiene Dianion to Tetragermacyclobutadiene Transition Metal Complex
- Chapter 4. Pyramidanones

序論

「ケイ素」や「ゲルマニウム」に代表される高周期 14 族元素は有機化学の核である「炭素」と同族であるのにもかかわらず、異なる化学的及び物理的特性を示す。その典型的な例として、 π 結合エネルギーの強さが挙げられる。すなわち、高周期 14 族元素を含む多重結合化学種は結合距離の伸長に伴って p 軌道の重なりが小さく、炭素のみからなる系と比較して π 結合エネルギーが低い。そのため、高周期 14 族多重結合化学種は安定に存在しえないという “double bond rule” が長い間信じられていた。しかし、嵩高い置換基を用いて反応活性な多重結合を速度論的に安定化する手法が見いだされて以来、高周期元素を含む多重結合化学種や高周期 π 共役系分子に関する研究は飛躍的な発展を見せている。その中でも、含高周期 14 族元素芳香族化合物は、 π 結合が弱いとされる高周期 14 族元素を組み込んだ系において芳香族性をどの程度維持しうるか興味を持たれるところであり、古くから精力的に研究が展開されている。しかし、骨格元素が全て高周期 14 族元素からなる系はほとんど例がなく、骨格が全てゲルマニウムからなる系に至っては当研究室で合成に成功している 2π 電子系シクロトリゲルメニウムイオンの一例に限られていた。

そこで、本研究では、当研究室において開発されたゲルマニウム三員環化合物シクロトリゲルメンを出発原料として、 2π 電子ホモ芳香族性を示すシラトリゲルマシクロブテニリウムイオン及び 6π 電子テトラゲルマシクロブタジエンジアニオンを合成し、その芳香族性・反応性の解明を目的とした。さらに、これらの反応性を検討していく過程で得られたスピロ-ビス[ペンタゲルマ[1.1.1]プロペラン]やテトラゲルマシクロブタジエン遷移金属錯体及び典型元素錯体の構造や性質についても明らかにした。

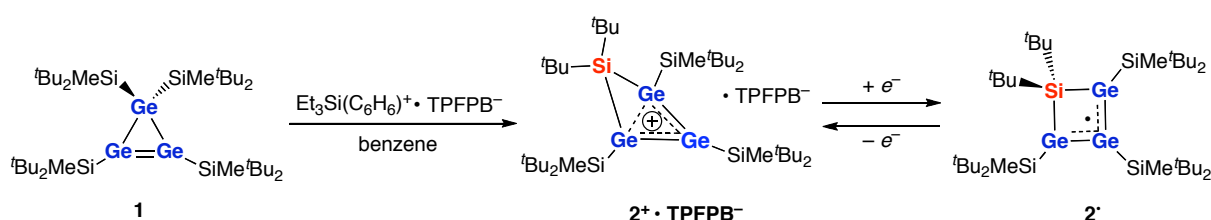
第一章 シラトリゲルマシクロブテニリウムイオンの合成、構造及びアリルラジカルへの還元反応

ホモ芳香族化合物とは、ホモ共役することによって芳香族性を発現する非古典的な芳香族化合物の一種である。本研究では、ホモ芳香族化合物の中でも最も代表的なシクロブテニリウムイオンのゲルマニウム類縁体の合成を検討した。

シクロトリゲルメン **1** と $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{benzene})]^+ \cdot \text{TPFPB}^-$ ($\text{TPFPB}^- = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$) をベンゼン中で反応させることでシラトリゲルマシクロブテニリウムイオン $2^+ \cdot \text{TPFPB}^-$ をオレンジ色粉末として収率 82% で単離することに成功した (Scheme 1)。X 線結晶構造解析の結果、 $2^+ \cdot \text{TPFPB}^-$ の二つの骨格 Ge-Ge 結合長は 2.333 及び 2.340 Å と一般的な Ge-Ge 単結合長及び二重結合長の中間的な値となっていた。また、 $2^+ \cdot \text{TPFPB}^-$ は 1,3 位のゲルマニウムが結合的な相互作用が可能なジオメトリーを有しており、1,3 位の Ge-Ge 間距離は 2.93 Å と前駆体である **1** の骨格 Ge-Ge 単結合長と比べて 15% 程しか伸長していない上に、四員環骨格も平面構造ではなく、大きく折れ曲がっていた。以上の構造的特徴から $2^+ \cdot \text{TPFPB}^-$ は、 2π 電子ホモ芳香族化合物であることが結論づけられる。

さらに、 $2^+ \cdot \text{TPFPB}^-$ は可逆的な還元が可能であり、 $2^+ \cdot \text{TPFPB}^-$ をエーテル中 KC_8 で還元したところ、シラトリゲルマシクロブテニルラジカル 2^\bullet が得られた。X 線結晶構造解析から、還元によってホモ芳香族性が消失した結果、 2^\bullet の 1,3 位の Ge-Ge 間距離は 3.33 Å と著しく伸長しており、四員環骨格もほぼ平面構造を有していた。また、環内の二つの Ge-Ge 結合長は、前駆体であるカチオン種と同様に一般的な Ge-Ge 単結合長及び二重結合長の中間的な値となっていたことから不対電子が三つのゲルマニウム上を非局在下したアリルラジカルであることが EPR スペクトルの結果と合わせて明らかとなった。

Scheme 1

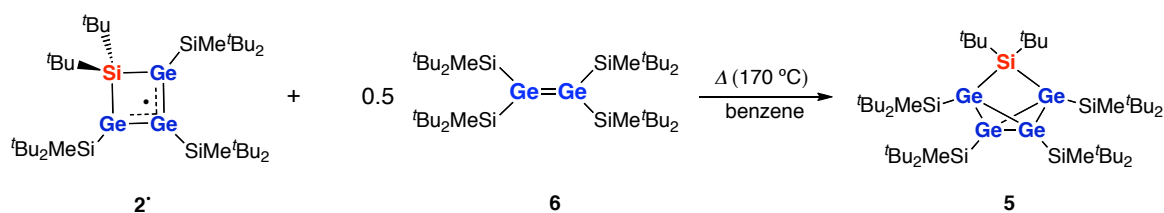


第二章 スピロビス(ペンタゲルマ[1.1.1]プロペラン): 安定なテトララジカロイド

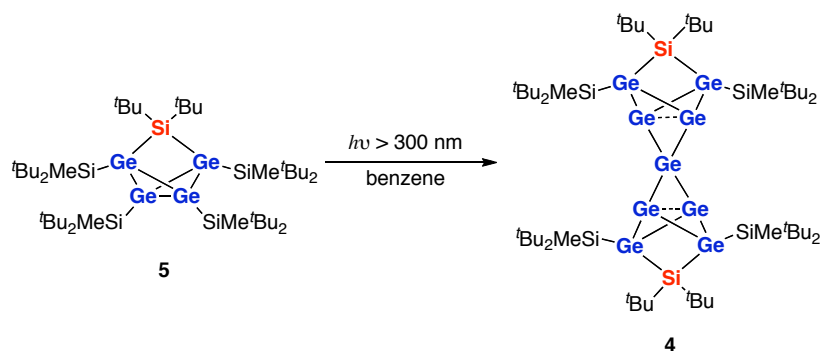
ビラジカロイド化学種は基礎化学的に重要であるばかりでなく、機能性材料への応用が期待されることから、古くよりその構造や電子状態に関する研究が行われている。最近では、骨格が高周期 14 族元素からなる系についても、cyclobutane-1,3-diyl や propellane 骨格を有する一重項ビラジカロイド化学種を中心にいくつか合成・単離がなされており、その特異な結合特性や電子状態についても明らかにされつつある。一方、単一分子中にビラジカロイドを二つ以上有する高周期 14 族元素ポリラジカロイド化学種については一例もなく、その性質に興味を持たれる。

本研究では、先に合成した 2^\bullet とジゲルメン **6** を 170 °C で加熱することによって得られるシラテトラゲルマトリシクロ[2.1.0.0^{2,5}]ペンタン **5** の光反応 (>300 nm) によって Si_2Ge_9 クラスター化合物 **4** が赤色結晶として収率 51% で得られる事を見いだした (Scheme 2, 3)。

Scheme 2



Scheme 3

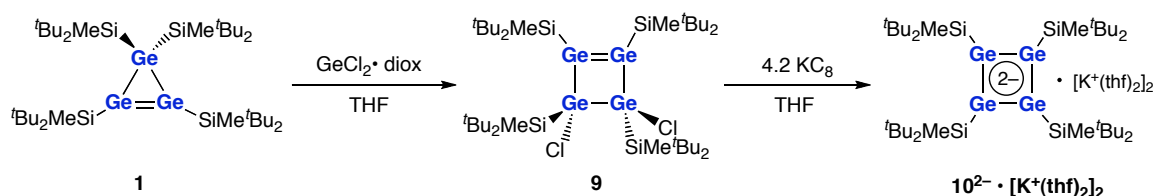


X線結晶構造解析の結果、**4**の橋頭位間 Ge-Ge 結合長は 2.8292 Å と一般的な Ge-Ge 単結合長よりも 15%も伸長しており、結合的な相互作用の欠如が示唆された。この結果は、理論計算によっても支持されており、最適化構造を用いた MO 及び AIM 計算においても橋頭位間に結合的な相互作用が認められなかった。また、**4**は開殻化学種としての反応性を示さなかったが、ラジカル性化学種としての反応性を示し、 CCl_4 との反応から CCl_4 付加体が得られたことから、ラジカル性化学種としての反応性を示すことが分かった。以上、理論実験の両面から**4**がテトララジカロイド化合物であると結論づけられる。

第三章 テトラゲルマシクロブタジエンからのテトラゲルマシクロブタジエン遷移金属錯体の合成及び構造

続いて、シクロトリゲルメン**1**を用いてシクロブタジエンジアニオンのゲルマニウム類縁体の合成を検討した。**1**と $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ を THF 中、室温で反応させたところ、環拡大反応が進行し、ジクロロテトラゲルメテン**9**が橙色結晶として得られた。さらに、**9**を 4.2 当量の KC_8 で還元することでテトラゲルマシクロブタジエンジアニオンのカリウム塩 $10^{2-} \cdot [\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$ を合成し、THF / hexane の混合溶媒で再結晶することで緑色結晶として初めて単離することに成功した(Scheme 4)。 $10^{2-} \cdot [\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$ の生成は各種 NMR 測定により確認し、その構造は X 線結晶構造解析によって決定した。X 線結晶構造解析の結果より四員環の折れ曲がり角は 42.3° と著しく折れ曲がっていること、さらに骨格ゲルマニウム-ゲルマニウム結合長も一般的な Ge-Ge 単結合長に近い値であることから芳香族性を示す炭素の系とは異なり一方で、ケイ素の系とは同様に芳香族性を発現していないことが示唆された。

Scheme 4

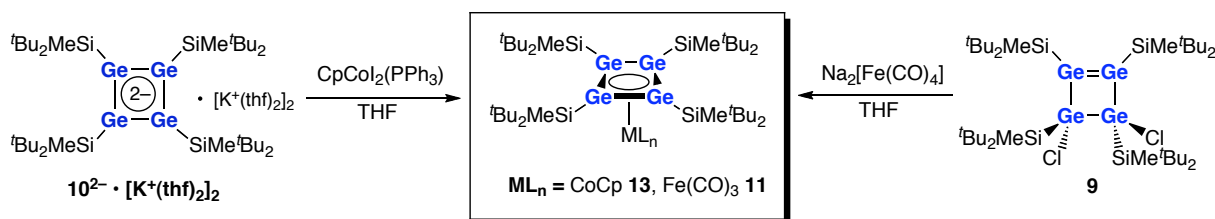


ベンゼンやシクロペンタジエニルアニオンのような芳香族化合物はその芳香族性に関する研究のみならず遷移金属錯体の主要な配位子として広く用いられている。今回合成したジアニオン $10^{2-} \cdot [\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$ も遷移金属錯体の配位子としての応用が期待でき、これまでに合成例のない骨格が全てゲルマニウムからなるシクロブタジエン遷移金属錯体のよい前駆体となることが期待される。そこで、ジアニオン $10^{2-} \cdot [\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$ を配位子とした新規な遷移金属錯体の合成を検討した。

$10^{2-} \cdot [\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$ と $\text{CpCoI}_2(\text{PPh}_3)$ を THF 中、室温で作用させることにより、テトラゲルマシクロブタジエンコバルト錯体**13**を橙色結晶として収率 30%で得た。また、テトラゲルマシクロブタジエン配位子の

π ドナー・アクセプター性を実験的に検証するため、**9** と $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ を THF 中、室温下で反応させ、反応混合物をトルエンから再結晶する事でテトラゲルマシクロブタジエン鉄トリカルボニル錯体 **11** を黄色結晶として収率 26% で合成した (Scheme 5)。

Scheme 5



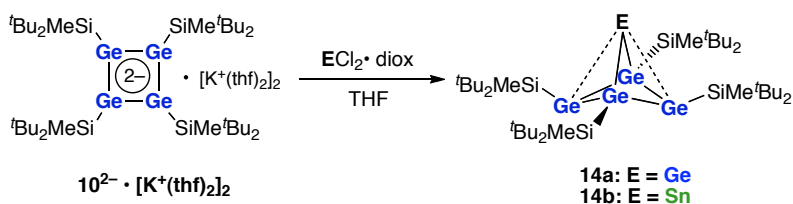
X 線結晶構造解析の結果、**11** 及び **13** のテトラゲルマシクロブタジエン配位子は中心金属に対して η^4 型で配位しており、四員環部の折れ曲がり角はそれぞれ、 3.2° 及び 6.2° とほぼ平面構造を有していた。また、四員環の各辺の結合長は、一般的な $\text{Ge}=\text{Ge}$ 二重結合長、 $\text{Ge}-\text{Ge}$ 単結合長の中間の値であり、四員環内における π 電子の非局在化が示唆された。

さらに、シクロブタジエン鉄トリカルボニル錯体とそのケイ素及び今回に成功したゲルマニウム高周期類縁体 **11** におけるシクロブタジエン配位子と鉄との相互作用を理解するため IR 及び ^{13}C NMR スペクトルを比較した。その結果、IR スペクトルにおいて、カルボニルの伸縮振動の吸収はゲルマニウム>ケイ素>炭素類縁体の順に高波数シフトしていた。この傾向は ^{13}C NMR にも対応しており、高周期元素になるに従ってカルボニル炭素由来のシグナルが低磁場シフトしていた。これらの結果は、骨格元素がより高周期な元素になるに従い、シクロブタジエン配位子の π 供与性が増大することを示している。

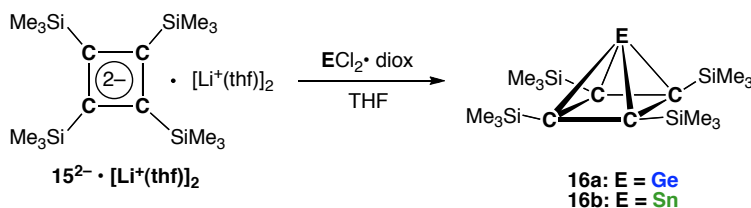
第四章 ピラミダンの合成、構造及び性質

シクロペンタジエニルアニオンはフェロセンやルテノセンを初めとする遷移金属錯体の配位子としてのみならず、ホウ素やケイ素などの典型元素の配位子としての応用も行われている。そこで、 10^{2-} を高周期 14 族元素原子に配位させた典型元素錯体の合成に興味を持った。この化合物はピラミッド状の構造を有していることから、「ピラミダン」とも呼ばれており、そのピラミッドの頂点の四配位元素は反転している。本研究では、ピラミッドの頂点にゲルマニウムやスズを組み込んだ初めての高周期 14 族元素ピラミダンの合成を検討した。

Scheme 6



Scheme 7



まず、 $10^{2-} \cdot [\text{K}^+(\text{thf})_2]_2$ と $\text{GeCl}_2 \cdot \text{diox}$ 及び $\text{SnCl}_2 \cdot \text{diox}$ を THF 中、室温で作用させることにより、ピラミッドの頂点にゲルマニウム **14a** 及びスズ **14b** を組み込んだ高周期ピラミダンを橙色結晶として得た (Scheme 6)。しかしながら、X 線結晶構造解析の結果、**14a** 及び **14b** の四員環

は大きく折れ曲がり、ゲルマニウム及びスズ原子が η^4 型ではなく η^2 型で配位していることが分かった。これは、おそらくゲルマニウムの π 結合エネルギーが低く、 π 骨格を維持できなかったためであると考えられる。そこで、次に四員環骨格が炭素からなるピラミダンの合成を検討した。

$15^{2-} \cdot [Li^+(thf)]_2$ と $GeCl_2 \cdot diox$ 及び $SnCl_2 \cdot diox$ を THF 中、室温で作用させることにより、高周期ピラミダン **16a** 及び **16b** を黄色結晶として得た (Scheme 7)。X 線結晶構造解析の結果、**16a** 及び **16b** は理想的なピラミッド構造を有していた (Figure)。また、ピラミッドの頂点の電氣的性質を明らかにするため、**16b** の ^{119}Sn Mössbauer スペクトルを測定したところ、2.97 mm/sec にシグナルが観測された。この値は、一般的な二価のスズ化合物と同程度の値であり、**16b** の頂点のスズ原子の酸化数が二価であることが明らかとなった。また、四極子分裂が観測されなかったことから、**16b** の s 軌道の形が球対称を保持しており、純粋な s 軌道からなる不對電子対を持つことが示唆された。この結果は、 ^{119}Sn NMR においても支持されており、不對電子対の s 性の高い電子密度によって強く遮蔽された結果、-2441.6 ppm と極めて高磁場領域に頂点のスズ由来のシグナルが観測された。また、四員環が折れ曲がり、頂点のスズ原子が η^2 型で配位していた **14b** においても同様に -1899.5 ppm と強く遮蔽化されていたことから、**16b** と類似した電子状態を有していると考えられる。リアル系を基にして行った MO 計算においても s 性の高い不對電子対が確認されており、理論計算からも実験結果を支持する結果が得られた。

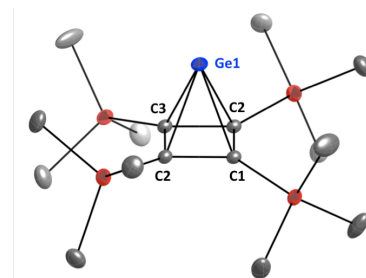


Figure. ORTEP drawing of **16a**.

さらに、 ^{13}C NMR を測定したところ、炭素骨格のシグナルが 102.8 及び 106.5 ppm と前駆体であるジアニオン種 $15^{2-} \cdot [Li^+(thf)]_2$ と同程度の値を示したことから C-Ge 及び C-Sn 結合のイオン性が高く、ピラミダン **16a** 及び **16b** がシクロブタジエンジアニオン種と類似した電子構造を持つことが示唆された。実際に、**16b** は $15^{2-} \cdot [Li^+(thf)]_2$ と類似した反応性を示し、 H_2O や $[RuCl_2(CO)_3]_2$ との反応において同じ生成物を与えた。

List of Publications

- 1) From Tetragermacyclobutene to Tetragermacyclobutadiene Dianion to Tetragermacyclobutadiene Transition Metal Complexes
Lee, V. Ya.; Ito, Y.; Yasuda, H.; Takanashi, K.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5103.
- 2) 1,2-Dibromo- Δ^3 -1,2,3,4-disiladigermetene
Lee, V. Ya.; Ito, Y.; Sekiguchi, A. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2011**, *186*, 135.
- 3) Spirobis(pentagerma[1.1.1]propellane): A Stable Tetra-radicaloid
Ito, Y.; Lee, V. Ya.; Gornitzka, H.; Goedecke, C.; Frenking, G.; Sekiguchi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6770.
- 4) Pyramidanes
Lee, V. Ya.; Ito, Y.; Sekiguchi, A.; Gornitzka, H.; Gapurenko, O. A.; Minkin, V. I.; Minyaev, R. *M. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8794.
- 5) Tetragermacyclobutadiene Tricarbonylruthenium $\{[\eta^4-(^tBu_2MeSi)_4Ge_4]Ru(CO)_3\}$
Lee, V. Ya.; Ito, Y.; Sekiguchi, A. *Russian Chem. Bull.* **2013**, 2551.

Others

- 6) A Blue Digermene $(^tBu_2MeSi)_2Ge=Ge(SiMe^tBu_2)_2$
Lee, V. Ya.; McNeice, K.; Ito, Y.; Sekiguchi, A. *Chem. Comm.* **2011**, 47, 3272.