

論文内容の要旨

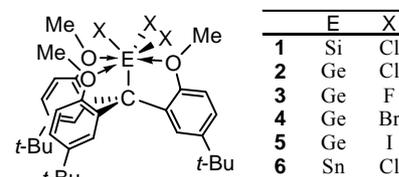
論文題目：Systematic Studies on Hypercoordinate Heavier Group 14 Element Compounds Bearing Triarylmethyl-type Tetradentate Ligands

(トリアリールメチル型 4 座配位子を用いた高配位高周期 14 族元素化合物の系統的研究)

氏名 岩永 宏平

高配位典型元素化合物は、その特異な構造および反応性から、また S_N2 反応のモデル化合物としての興味から広く研究されている。14 族元素化合物では、高配位ケイ素化合物について数多くの報告がなされている一方で、ゲルマニウムやスズについては比較的報告例が少ない。また、5 配位や 6 配位化合物に比べ、7 配位化合物の報告例は数例あるのみである。

7 配位の典型元素化合物としては、四つの共有結合と三つの配位結合を有する中性の化合物が知られているが、個別に結晶構造などの報告があるのみであり、系統的に比較研究を行った例はない。当研究室では、オルト位に三つの酸素原子を有するトリアリールメチル基を 4 座配位子として利用した化合物を種々合成しており、トリクロロシラン **1** が 7 配位ケイ素を有すること

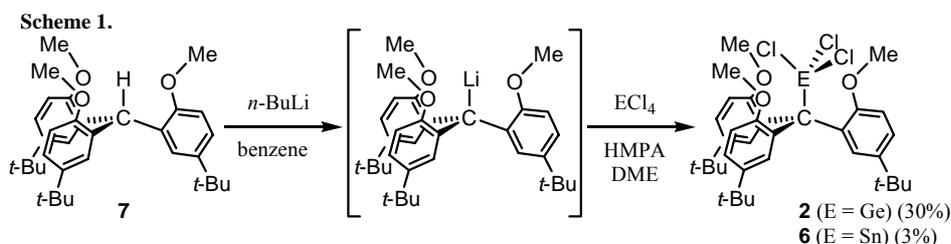


ことを報告している。本研究では、**1** の高周期類縁体であるトリハロゲルマンおよびトリクロロスタンナン **2-6** を合成し、その構造および反応性について詳細な比較検討を行った。また、トリアリールメチル基の高周期類縁体であるトリアリールシランおよびゲルマンについて、環化によるプロ-アトラン種の合成を目指した検討を行った。

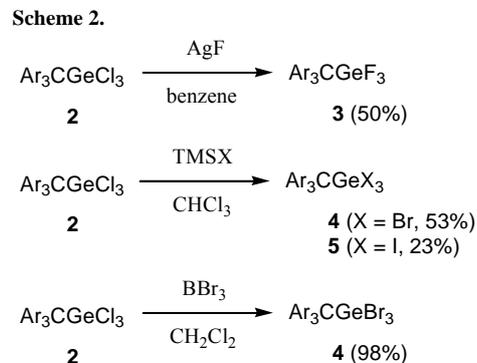
1. 7 配位トリハロゲルマンおよびトリクロロスタンナンの合成

トリクロロゲルマン **2** およびトリクロロスタンナン **6** は、**1** と同様にトリアリールメチル基 **7** をリチオ体とした後に四塩化ゲルマニウムおよび四塩化スズを反応させることにより合成した (Scheme 1)。**2** はトリクロロシラン **1** と同様に空気中で安定に取り扱うことができたが、シリカゲルカラム中では **1** よりも安定性が低く、若干の分解反応が進行した。**6** はさらに不安定であり、シリカゲルカラムにより大部分が分解したため、単離収率は低いものであった。

2 に対して各種の試剤を反応させることにより、ハロゲン交換反応によるトリハロゲルマン類縁体の合成を試みた。最終的に、フッ化銀(I)、プロモトリメチルシラン、およびヨードトリメチルシランを反応させること



により、対応するトリフルオロゲルマン **3**、トリブromoゲルマン **4**、およびトリヨードゲルマン **5** を合成した (Scheme 2)。三臭化ホウ素と低温 ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) で反応させることによって、同様に **4** が合成できた。一方で、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ で **2** または **4** と三臭化ホウ素を反応させたところ、複雑な混合物となった。これは、**1** において、同様の条件でメチル基の脱保護と引き続く Si-O 結合の生成が起きたことと異なる結果である。また、低温下で、メチル基の脱保護よりもハロゲン交換が優先したことは興味深い。



2.7 配位トリハロゲルマンおよびトリクロロスタンの構造

得られたトリハロゲルマンおよびスタナン **2-6** のそれぞれについて、X 線結晶構造解析を行った (Figure 1, Table 1)。いずれも **1** と同様に、C₃ 対称を有するプロペラ型の構造をとっていた。ゲルマニウム周りの共有結合同士の結合角はほぼ四面体構造の値として妥当な範囲であった。さらに、三つの酸素原子が、中心原子とハロゲン原子との結合の反対側に位置する、中性 7 配位典型元素化合物に特徴的な“tricapped tetrahedral”構造を有していることがわかった。

酸素原子と中心原子間の距離は、いずれも van der Waals (VDW) 半径の和 (3.40 Å) よりも 16-25% 短く、また、ゲルマニウム上のハロゲン置換基が電気陰性であるほど原子間距離は短くなるとともに、アリール基の傾きを示す二面角は小さくなっている。また、中心原子 - ハロゲン原子間の結合長は、一般に知られる 4 配位トリハロゲルマン

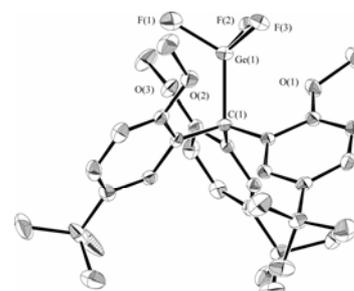
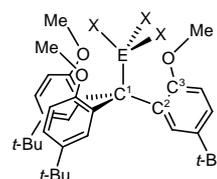


Figure 1. ORTEP drawings of **3** (50% probability).

Table 1. Selected Bond Lengths, Interatomic Distances, and Angles^a

	E	X	O···E/Å	E-X/Å	E-C ¹ -C ² -C ³ /deg
1	Si	Cl	2.80 (83%) ^b	2.02	53.7
3	Ge	F	2.62 (77%)	1.78	47.8
2	Ge	Cl	2.77 (81%)	2.16	51.5
4	Ge	Br	2.82 (83%)	2.32	55.3
5	Ge	I	2.85 (84%)	2.52	54.7
6	Sn	Cl	2.67 (75%)	2.36	45.8

^a Values are average of the symmetric parts of the compounds. ^b Values in parentheses represent (O···E)/(sum of VDW radii) in percent.



のものよりも若干ながら伸長している。以上より、固相中において **2-6** はいずれも酸素原子 - ゲルマニウム原子間または酸素原子 - スズ原子間に相互作用が存在し、“tricapped tetrahedral”形の 7 配位構造をとり、中心原子のルイス酸性が、この原子間相互作用に系統的な影響を与えていることが明らかとなった。

高配位ケイ素化合物においては、中心ケイ素の ²⁹Si NMR 化学シフト値が高磁場シフトすることが知られており、配位状態の評価に用いられている。しかしながら、ゲルマニウム原子核については NMR の測定

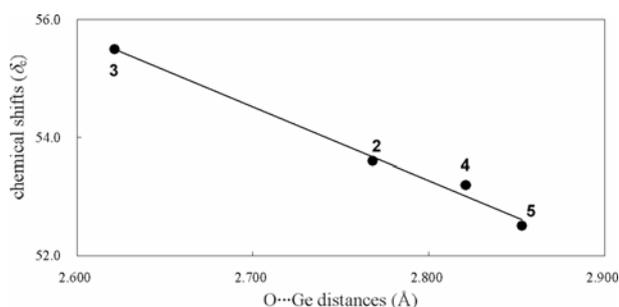
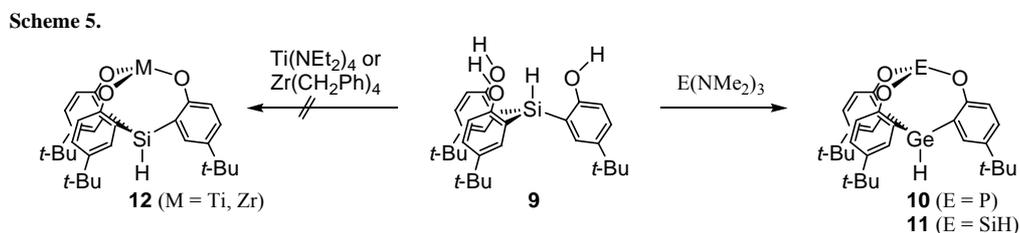


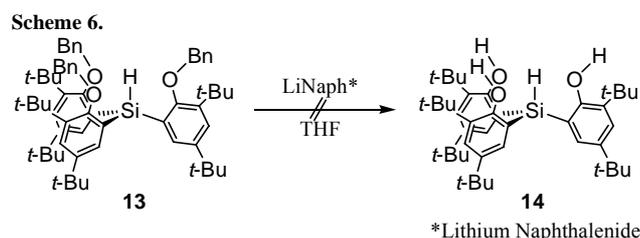
Figure 2. Plots of oxygen-germanium interatomic distances vs. ¹³C NMR chemical shifts.

4. ヒドロキシ基を有するトリアリールシランおよびゲルマンの合成と反応

修士課程において、筆者はヒドロキシ基を三つ有するトリアリールシラン **9** と $P(NMe_2)_3$ および $HSi(NMe_2)_3$ を反応させることで、リンおよびケイ素で架橋したプロ-5-シラトラン型の化合物 **10** および **11** を合成・報告している (Scheme 5)。今回、遷移金属と **9** との反応を試みた。Ti(NEt_2)₄ および Zr(CH_2Ph)₄ を反応させたところ、対応するプロ-メタラトラン **12** は生成せず、いずれもオリゴマー状の生成物を示唆する複雑な混合物となった。



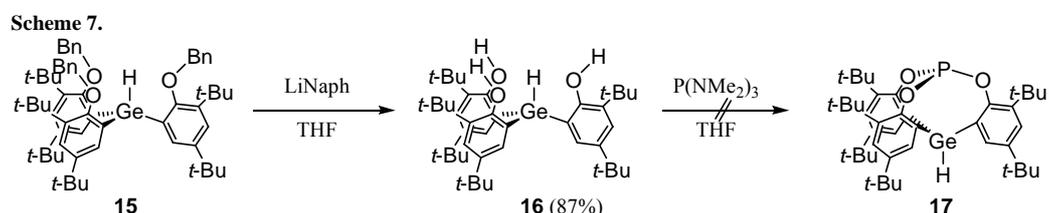
そこで、分子間での多量化反応を抑制するため、アリール基にかさ高い置換基として、*t*-ブチル基を導入したトリアリールシランおよびゲルマンの合成を検討した。ベンジル保護されたトリアリールシラン **13** の還元を試みたが、脱保護は完全に進行せず、また中央のケイ素上が加水分解された副生物が得られてきた (Scheme 6)。一方、



*Lithium Naphthalenide

ゲルマニウム類縁体 **15** の脱保護は円滑に進行し、トリアリールゲルマン **16** を得た (Scheme 7)。

得られたトリアリールゲルマンに $P(NMe_2)_3$ を反応させたところ、反応は複雑となった。¹H NMR スペクトルからは環化が完全に進行していないことが示唆され、ゲルマニウム原子周りの結合距離がケイ素原子周りのそれよりも長いために、環化が起こりにくくなったためと考えられる。



以上、筆者は博士課程において、4 座配位子を有するトリクロロゲルマンおよびスタナンを合成した。また、トリクロロゲルマンを比較的容易にその他のトリハロゲルマンへ誘導できることを示した。さらに、これらの化合物について比較検討を行うことにより、これらが固相中、溶液中のいずれにおいても“triccapped tetrahedral”形の 7 配位構造を有し、その相互作用と、中心原子および中心原子上の置換基との関係を系統的に明らかにした。さらに、この相互作用の性質を理論計算からも明らかにすることができた。また、ヒドロキシ基を三つ有するトリアリールゲルマンを合成し、トリアリールシランとともに、その反応性を検討した。