論文特集「ヘテロ原子の有機化学」

(日本化学会誌, 1987, (7), p.1168~1170)

© 1987 The Chemical Society of Japan

ゲルマニウム原子とポリハロアルカン類との交互凝縮反応

(1986年11月7日受理)

持田 邦夫*・田代 久美子

熱的に蒸発させたゲルマニウム原子とポリハロアルカン類との交互凝縮反応を研究した。ゲルマニウム原子は、ポリハロアルカン類の炭素-塩素、炭素-臭素結合に挿入するのに対し、炭素-水素、炭素-フッ素、炭素-炭素結合には挿入しない。ゲルマニウム原子と炭素原子の反応性の相違を、反応生成物から議論する。

1 緒 言

ゲルマニウム蒸気(原子)の組成や物理的性質は詳細に研究されている反面、その化学的性質に関する研究はほとんどなされていない^{1)~5)}。同じ4B族元素の炭素およびケイ素原子の化学的性質は、Timms, Skell, および Green らのグループを中心に研究され、興味ある事実が数多く報告されている。その化学は、有機金属化学のみならず、合成化学上非常に重要である⁶⁾。この炭素およびケイ素原子の化学的性質に比較して、ゲルマニウム原子のそれを研究することは、ゲルマニウム化学のみならず4B族元素化学を理解する上で大切と思われる。

著者らはこれまで、種々な有機ゲルマニウム化合物の物理的・化学的性質について溶液中で研究し、報告してきた^{7)~9)}。ゲルマニウム原子を用いて有機化合物との反応を行なうと、溶液中で合成できない、また合成できても収率の低い興味ある有機ゲルマニウム化合物を、容易にかつ高収率で合成できることも期待され、

このことは、ゲルマニウム原子の化学的性質を明らかにすると同時に、溶液中のゲルマニウム化合物の化学的研究にも役立つ。

本論文は、熱的に蒸発させたゲルマニウム原子と、ポリハロアルカン類との交互凝縮反応に関する研究である。

2 結果と考察

ゲルマニウム原子とポリハロアルカン類との反応は、熱的に蒸発させたゲルマニウム蒸気と大過剰のポリハロゲン化物を真空下(1~5×10⁻² Torr, 1 Torr=133.322 Pa), 77 K で行なった。フィラメントはアルミナコートをしたタングステンを用い、約1200°C程度に加熱することにより、ゲルマニウム金属を1分間に20 mg程度蒸発させて行なった。詳細な実験装置および実験操作は、実験項に記した。

表1に、ゲルマニウム原子とポリハロアルカン類との交互凝縮反応の結果を示した。反応生成物の記載は、ゲルマニウムを含む化合物に限定した。

ゲルマニウム原子と四塩化炭素の交互凝縮反応では、四塩化ゲルマニウム(GeCl₄), (1.0%), (トリクロロメチル)トリクロロゲルマン(Cl₃CGeCl₃), (16%)と少量のヘキサクロロエタン(C₂Cl₆)およびゲルマニウムを含まない高沸点化合物が得られた。同様の

学習院大学理学部化学科, 171 東京都豊島区目白

- 1) P. P. Gasper, C. A. Levy, J. J. Frost, S. A. Bock, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1573(1969).
- 2) P. P. Gasper, J. J. Frost, *ibid.*, **95**, 6567(1973).
- 3) A. Bos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 26.
- 4) M. J. McGlinchey, T.-S. Tan, *Inorg. Chem.*, **14**, 1209(1975).
- 5) R. T. Conlin, S. H. Lockhart, P. P. Gasper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 825.
- 6) For example; P. L. Timms, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 121(1972); P. S. Skell, J. J. Havell, M. J. McGlinchey, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 97(1973); J. R. Blackborow, D. Young, "Metal Vapor Synthesis in Organometallic Chemistry", Springer-Verlag, New York (1979); K. J. Klabunde, "Reactive Intermediates", ed. by R. A. Abramovitch, Plenum Press, New York (1980); K. J. Klabunde, "Chemistry of Free Atoms and Particles", Academic Press, New York (1980).
- 7) 持田邦夫, 有合化, **39**, 322(1981) および引用文献。
- 8) 持田邦夫, 釘田強志, 日化, **1985**, 334 および引用文献。
- 9) 持田邦夫, 若狭雅信, 坂口喜生, 林 久治, 日化, **1987**, 1171, および引用文献。

Table 1 Alternate-condensation reactions of germanium atoms with polyhaloalkanes^{a)}

Compound	Products (Yield, % ^{b)})
CCl ₄	GeCl ₄ (1.0), Cl ₃ CGeCl ₃ (16.0)
CHCl ₃	GeCl ₄ (0.5)
CFCl ₃	GeCl ₄ ^{c)}
CH ₃ CCl ₃	GeCl ₄ ^{c)}
CBrCl ₃	Cl ₃ CGeCl ₂ Br or Cl ₃ CGeClBr ₂ (5.0), Cl ₃ CGeBr ₃ ^{c)} , (Cl ₃ C) ₂ GeBr ₂ (11.0), other products
CHBr ₃	GeBr ₄ (4.0), Br ₂ HCGeBr ₃ (3.0), other products

a) Reactions were performed at 50°C for 3 h.

b) Yields of products were based on the germanium metal consumed.

c) Yield of the product could not be determined by GLC.

反応は, McGlinchey らのグループによってすでに報告されている⁴⁾。彼らは $\text{Cl}_3\text{CGeCl}_3$ の生成は報告しているが, GeCl_4 の生成は確認していない。

クロホルム, フルオロトリクロロメタン, および 1,1,1-トリクロロエタンとの交互凝縮反応では, いずれの反応においてもゲルマニウム原子は少量の GeCl_4 だけを生成した。ゲルマニウム原子と四塩化炭素との交互凝縮反応から予想される, ゲルマニウム原子による炭素-塩素結合への挿入生成物は認められなかった。また, 結合エネルギーが炭素-塩素結合より大きい炭素-水素, 炭素-フッ素, および炭素-炭素結合への挿入生成物は認められなかった。ゲルマニウムを含まないポリハロゲン化物は, 痕跡量生成した。

つぎに, 結合エネルギーが炭素-塩素結合より小さい炭素-臭素結合を有するプロモトリクロロメタンおよびプロモホルムと, ゲルマニウム原子との交互凝縮反応を行なった。プロモトリクロロメタンとの交互凝縮反応では, ゲルマニウムを含んだ, 数多くの化合物が生成した。ゲルマニウム原子による炭素-臭素結合への挿入生成物, ハロゲン化トリクロロメチルゲルミル類- $\text{Cl}_3\text{CGe}\cdot\text{Cl}_2\text{Br}$, または $\text{Cl}_3\text{CGeCl}_2\text{Br}$ (約 5%), $\text{Cl}_3\text{CGeBr}_3$ (少量), が確認できた。しかし, ゲルマニウム原子による, 炭素-塩素結合への挿入生成物は確認できなかった。興味ある化合物として, ビス(トリクロロメチル)ジプロモゲルマン ($(\text{Cl}_3\text{C})_2\text{GeBr}_2$), (11%) の生成が確認できた。この生成物は, ゲルマニウム原子が炭素-臭素結合に挿入したことによって生成したゲルミレンが, ふたたび炭素-臭素結合へ挿入してできたものと解釈できる。四塩化炭素, クロホルムとの反応で生成した $\text{Cl}_n\text{Br}_{4-n}\text{Ge}$ ($n=0\sim4$) は, 本実験では確認できなかった。

ゲルマニウム原子とプロモホルムの交互凝縮反応でも, ゲルマニウムを含んだ数多くの化合物が生成した。その中で構造が確認できたものとして, テトラプロモゲルマン (GeBr_4), (4%) およびゲルマニウム原子による炭素-臭素結合への挿入生成物, (ジプロモメチル)トリプロモゲルマン ($\text{Br}_2\text{CHGeBr}_3$), (約 3%) があつた。

反応生成物の同定は, おもに GC-MASS を活用し, 既知物質の場合は標準物質との比較, 未知物質の場合はゲルマニウムの自然同位体比を考慮した親ピークおよび開裂様式から行なった。収率は, フィラメントに残った, および, 電極棒に付着したゲルマニウム金属以外は, すべて反応に関与しているものとして求めた。したがって, 表 1 に記してある収率は過少評価していると思われる。また, 表 1 に記された生成物は, ポリハロアルカン類だけのブランク実験から, ポリハロアルカン類の熱分解生成物と, ゲルマニウム原子との交互凝縮反応生成物ではないことを確認した。

ゲルマニウム原子による炭素-臭素結合への挿入反応, 炭素-臭素結合への挿入反応によって生成したゲルミレンの炭素-臭素結合への再挿入反応, およびゲルマニウム原子によるポリハロアルカン類からのハロゲン引き抜き反応は, 初めての例である。

アーク放電や電子銃で発生させた炭素, ケイ素原子は, ^1D または ^1S 励起状態であるのに対し, 熱的に発生させたゲルマニウム原子は, ^3P 基底状態であることが知られている⁶⁾。このことは, ゲルマニウム原子とポリハロアルカン類との交互凝縮反応生成物を理解する上で役立つ。

ゲルマニウム原子による炭素-塩素, および炭素-臭素結合への

挿入生成物は, つぎのように説明できる。

^3P 基底状態のゲルマニウム原子は, 本研究で用いたポリハロアルカン類の炭素-ハロゲン結合に挿入する (式(1))。挿入の結果生成した三重項ゲルミレンは, よりエネルギー的に安定な基底一重項ゲルミレンにただちに緩和する (式(2))。一重項ゲルミレンは, ポリハロアルカン類から順次ハロゲンを引き抜く (式(3)) 一方, 再挿入反応も行なう (式(4))。

ゲルマニウム原子の炭素-ハロゲン結合への挿入の選択性は, 結合エネルギーの弱さに依存する¹⁰⁾。また, ゲルミレンによるハロゲンの引き抜きも同様である。

McGlinchey らは, ゲルマニウム原子と四塩化炭素との共凝縮反応生成物を, 中間に生成した三重項ゲルミレンからの直接反応物として説明した。しかし, ゲルマニウム原子とポリハロアルカン類との交互凝縮反応生成物 (表 1) は, 一重項ゲルミレン由来のものとしても十分説明できる (式(1)~(4))。理由として, (1) ゲルマニウム原子とプロモトリクロロメタンとの交互凝縮反応で, 2回挿入生成物 ($\text{Cl}_3\text{C})_2\text{GeBr}_2$ が生成する。この2回挿入生成物の生成は, 中間に生成する(トリクロロメチル)プロモゲルミレン (Cl_3CGeBr) が, 一重項ゲルミレンとして反応したことを示唆する。(2) ハロゲン引き抜きは, 一重項ゲルミレンの反応として報告されている¹¹⁾⁽¹²⁾。(3) ゲルミレンは, 一般に一重項基底状態がもっとも安定である¹³⁾⁽¹⁴⁾。

ゲルマニウム原子と四塩化炭素, およびプロモホルムとの交互凝縮反応生成物の一つである, GeCl_4 および GeBr_4 は, ゲルマニウム原子による四塩化炭素からの順次塩素引き抜き反応, およびプロモホルムからの順次臭素引き抜き反応によって生成すると説明できる。しかし, このような例は, 炭素およびケイ素原子でも報告されていない。

3 実 験

3.1 試 薬

四塩化炭素, クロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, フルオロトリクロロメタン, プロモトリクロロメタン, およびプロモホルムは市販品を塩化カルシウムで乾燥後, 使用直前に蒸留して用いた。(トリクロロメチル)トリクロロゲルマン ($\text{Cl}_3\text{CGeCl}_3$), mp. 106°C は, 文献にしたがって合成した¹⁵⁾。

- 10) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 II”, 丸善 (1983) p. II-324.
- 11) J. Köcher, W. P. Neuman, *Organometallics*, **4**, 400 (1985).
- 12) J. Köcher, M. Lehnig, *ibid.*, **3**, 937(1984).
- 13) J.-C. Barthelat, B. S. Roch, G. Tringuier, J. Sätge, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4080(1980).
- 14) G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 110(1980).
- 15) M. J. McGlinchey, J. D. Odom, T. Reynoldson, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, 1970, 31.

3.2 実験装置および実験操作

実験装置は、Timms, Green, および他の研究者が用いているのと類似のものを製作し、使用した⁹⁾。装置の概略を図1に示す。反応容器は、直径 10 cm, 長さ 20 cm からなる五口セパラブルフラスコを用いた。パイレックスガラス製のセパラブルカバーと、石英製のセパラブルフラスコからなる容器である。電極は銅で製作し (1.5 cm × 30 cm), 水を循環させ、冷却するように工夫した。フィラメントはアルミナコートしたタングステン (日本バックスメタル社) を用いた。有機物導入管は、試料を壁面に効果的に付着させるため 2 本使用した。この反応容器を真空ラインに接続し、実験を行なった (約 10^{-2} ~ 10^{-3} Torr)。

実験操作を以下に記す。上記の反応容器を真空 (約 $1 \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr) にしたのち、容器を液体窒素で冷却した。つぎに反応容器に取りつけてある有機物導入管から、あらかじめ十分脱気しておいたポリハロゲン化物 (約 15 cm³) を蒸気として導入し、容器の壁面に付着させた。その後、タングステンフィラメントを加熱 (約 1100 ~ 1200°C) することにより、ゲルマニウム (約 0.5 g, 半井化学) を蒸気にして有機物上に凝着させた。有機物とゲルマニウムに関するこの操作を 3 回くり返した。操作終了後、液体窒素を取り除き容器を室温に戻した。その後、マグネティックスターラーでかきまぜながら反応を行なった。

生成物の同定は、ガスクロマトグラム (島津 GC 8A, SE 30 20% 2 m および SE 30 5% 1 m カラム) および GC-MASS (JEOL JMS-DX 303) を使用した。GC-MASS での同定は、標準物質および類似物質の親ピーク、および分裂パターンと比較しながら、また文献¹⁵⁾を参考にして行なった。生成物の質量スペクトルを以下に示す。

GeCl_4 (⁷⁴Ge として); 179 (GeCl_3^+), 144 (GeCl_2^+), 109 (GeCl^+)
 $(\text{Cl}_3\text{C})\text{GeCl}_3$; 263 (CGeCl_5^+), 179 (GeCl_3^+), 144 (GeCl_2^+), 117 (CCl_3^+), 109 (GeCl^+), 82 (CCl_2^+)

Fig. 1 Apparatus for metal atom reactions

$(\text{Cl}_3\text{C})\text{GeBrCl}_2$ または $\text{Cl}_3\text{CGeBr}_2\text{Cl}$; 225 (CGeCl_4^+), 190 (CGeCl_3^+), 155 (CGeCl_2^+), 82 (CCl_2^+)

$\text{Cl}_3\text{CGeBr}_3$; 393 ($\text{CGeBr}_3\text{Cl}_2^+$), 358 ($\text{CGeBr}_3\text{Cl}^+$), 313 (GeBr_3^+), 269 (CGeBrCl_3)

$(\text{Cl}_3\text{C})_2\text{GeBr}_2$; 396 ($\text{C}_2\text{GeBr}_2\text{Cl}_4^+$), 350 ($\text{CGeBr}_2\text{Cl}_3^+$), 117 (CCl_3^+), 82 (CCl_2^+)

GeBr_4 ; 234 (GeBr_2^+), 153 (GeBr^+)

$\text{Br}_2\text{HCGeBr}_3$; 405 (CGeBr_4H^+), 326 (CGeBr_3H^+), 312 (GeBr_3^+), 232 (GeBr_2^+), 153 (GeBr^+)

本研究の費用の一部は、文部省科学研究費、特別研究「有機金属」によった。

Special Articles on Organic Chemistry of Heteroatoms

Alternate-condensation Reactions of Germanium Atoms with Polyhaloalkanes

Kunio MOCHIDA* and Kumiko TASHIRO

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Gakushuin University;
 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171 Japan

Alternate-condensation reactions of thermally evaporated germanium vapor with polyhaloalkanes were investigated. Germanium atoms were inserted into C-Cl and C-Br bonds, but not into C-H, C-F, and C-C bonds. The reactivity of germanium atoms toward polyhaloalkanes was discussed.