論文特集「ゲルマニウムの化学
—その独自性と類似性—
—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1994, (3), p. 271~273)

© 1994 The Chemical Society of Japan

ペルアルキルトリシラゲルマシクロブタン類の光増感 電子移動反応-開環塩素化

(1993年9月20日受理)

鈴木英男・高橋修治・小高良邦・岡部一利・渡辺濱夫*

1 緒 言

小員環ポリシラン類及び小員環ポリゲルマン類の持つ特徴の一つとして高い電子供与性を示すことが、サイクリックボルタメトリーによる酸化電位が低い値を示すこと¹⁾、及び電子受容体であるテトラシアノエチレンと容易に電荷移動錯体 (CT-complex) を形成すること²⁾などにより良く知られている。また、小員環ポリシラン類の高い電子供与性を利用した反応の一つとして、9,10-ジシアノアントラセン (以下 DCA と略記する) などの増感剤存在下での電子移動による化学反応が研究されている (式 (1), (2))。

しかし、環状ポリゲルマン類 $[R_2Ge]_n$ 及び環状シラゲルマン類 $[R_2Si]_n[R_2Ge]_m$ に対する電子移動反応の報告例はまだない。最近、著者らは環内にゲルマニウム原子を含む四員環ポリシラン類 $[R_2Si]_3GeR'_2$ (以下トリシラゲルマシクロブタン(1)と略記する) を合成し、その X 線結晶構造解析による分子構造⁵⁾、及び光分解反応について報告した⁶⁾。そこで本研究では、トリシラゲルマシクロブタン類 (1) の DCA を増感剤とする光増感電子移動反応について調べ、ホモシクロテトラシランに対する結果と比較検討した。

2 実 験

2.1 光 照 射

トリシラゲルマシクロブタン類 (1a 及び 1b) (約 1.5×10^{-2} mmol), アセトニトリル (以下 MeCN と略記する), シクロロメタン (CH_2Cl_2), 四塩化炭素 (CCl_4), 及び DCA (約 3.0×10^{-4} mmol; 20 mol%) を UV セル付きバイレックスガラス反応管に入れ凍結脱気後封入した。反応を紫外可視吸収スペクトルで追跡しながら、3~22時間ハロゲンランプ (600 W) ($\lambda > 390$ nm) を

用いて照射した。反応生成物をガスクロマトグラフ (以下 GC と略記する), ガスクロマトグラフィー-質量スペクトル (以下 GC-MS と略記する) を使用し、標準物質と比較しながら同定した。

2.2 開環生成物の同定

本実験による四塩化炭素存在下での開環生成物として, Si-Ge 結合切断及び塩素化反応による化合物 $Cl(SiR_2)_3GeR'_2Cl$ (2) と Si-Si 結合切断及び塩素化反応による $Cl(SiR_2)_2GeR'_2SiR_2Cl$ (3) の 2 種類が予想される。これらの生成物を同定するにあたりトリシラゲルマシクロブタン類 (1a 及び 1b) の五塩化リン (PCl_5) による開環塩素化反応を別途に行った。

得られた生成物については、それぞれ質量スペクトル分析を行い、光増感反応の生成物との比較検討を行った。その結果、 PCl_5

Fig. 1 Mass spectra of $Cl(R_2Si)_3GeR'_2Cl$ (2b) and $Cl(R_2Si)_2GeR'_2SiR_2Cl$ (3b) ($R = t\text{-BuCH}_2$, $R' = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$)

- 5) H. Suzuki, Y. Fukuda, N. Sato, H. Ohmori, M. Goto, H. Watanabe, *Chem. Lett.*, 1991, 853.
- 6) H. Suzuki, K. Okabe, R. Kato, N. Sato, Y. Fukuda, H. Watanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 1298.
- 7) D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.*, 8, 259(1970).
- 8) $D(H_3Si-GeH_3)$; 67.0 kcal/mol < $D(H_3Si-SiH_3)$; 69.4 kcal/mol. R. S. Grev, H. F. Schaefer III, K. M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 9458(1990).
- 9) 渡辺 演夫, 桑原 治由, 平井 信夫, 田部 井栄一, 永井 洋一郎, 日本化学会第52春季年会予稿集, 1K07, p. 583(1986).

Chemistry of Germanium

—Characteristics and Similarity as a Group 14 Element

Note

Photosensitized (Electron Transfer) Reaction of Peralkyltrisilagermacyclobutanes; Ring-Opening Chlorination

Hideo SUZUKI, Syuji TAKAHASHI, Yoshikuni ODAKA,
Kazutoshi OKABE and Hamao WATANABE*

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Gunma University;
1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi 376 Japan*

Irradiation ($\lambda > 390$ nm) of peralkyltrisilagermacyclobutanes in a mixed solvent (MeCN-CH₂Cl₂-CCl₄), with a catalytic amount of 9,10-dicyanoanthracene (DCA) as a photosensitizer gave the corresponding 1,4-dichloro-1,2,3-trisila-4-germabutanes derived from the scission of Si-Ge bonds.

~~~~~