ゲルマニウム陰イオンの化学—最近の進歩—

持 田 邦 夫*

Recent Progress in the Chemistry of Germyl Anions

Kunio MOCHIDA*

Syntheses, structures, and some reactions of organometallic compounds having germanium-metal bond have been reviewed focusing on advances in 1980's.

Key words : Germyl anions ; Alkali metals ; Synthesis ; Structure ; Reactivity .

1. はじめに

14 族元素の中でゲルマニウム化合物が注目をあつめている。その範囲は有機金属化学、反応機構の解明、有機合成試剤など基礎的な分野から、新薬や新素材の開発など応用面にまでおよぶ。ゲルマニウム化合物は高価で入手困難であるという先入観から充分な研究なくしてともすればその化学は炭素、ケイ素、スズ化合物の化学と多かれ少なかれ類似していると説明されてきた。しかしながら、ゲルマニウム化合物に関する著者らの研究結果およびその他の最近の報告から、ケイ素とゲルマニウム、ゲルマニウムとスズの元素間には従来考えられていた以上に反応性や構造などの差がしばしば見出され、ゲルマニウム化合物の研究なくしては 14 族元素化合物を解釈する上で困難に直面する。14 族元素不安定化合物の一つである陰イオン化合物の場合も同様である。

炭素陰イオン(カルバニオン)やケイ素陰イオンは有機化学や有機金属化学において重要な化学種であり、これらに関する総説は多い¹⁻³⁾。しかし、ゲルマニウム陰イオンに関する総説はなく、ケイ素陰イオンやスズ陰イオンの関連種として議論されているにすぎない⁴⁾。ここではゲルマニウム陰イオンに関する最近の研究を他の 14 族元素イオンと比較しながら、合成法、構造、および反応性などを中心に概観する。なお、1980 年以前のゲルマニウム陰イオンに関しては Davis⁴⁾、Satgé^{5,6)}らの成書

の一部に整理されているので参考にして欲しい。

2. 合成法

フェニル基を一つ以上有するゲルマニウム金属は次のように Gilman の方法によってエーテル系溶媒やアミン系溶媒中で合成することができ、その化学は比較的よく研究されている⁴⁾。

(R=フェニルまたはアルキル基; M=Na, Li, K)

トリアルキル置換ゲルマニウム金属、 R_3GeM (R=アルキル, M=Li, Na, K)の合成には上の方法は適当ではない。

(M'=Hg, Cd; n=2, M'=Tl; n=3)

(R=Me, Et, Pr, Bu)

反応(式 2)はテトラヒドロフラン(THF)やヘキサン中で行われる金属-金属交換反応があるが、ゲルマニウム水銀やカドミウムを必要とすること、および反応収率が低い難点がある⁷⁾。反応(式 3)はヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)中で極めて円滑に定量的に進行する⁸⁾。

* 学習院大学理学部化学科()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University ()

この反応はエチルアミンなどアミン系溶媒でも進行するが、反応時間は長くなる。

ジゲルマンに適当な求核剤を作用させてもゲルマニウム金属を合成できる⁹⁾。しかし、反応(式3)に比較し、ジゲルマンの半分しかゲルマニウム金属の生成に利用できない不利な点がある。

反応(式4,5)は HMPA 中でのみ進行する。

最近注目を浴びているクラウンエーテルもまた、陽イオンを取り込んで陰イオンを活性化することが知られているが、これを用いても同様に反応(式5)をひき起こすことができる。この場合には THF やベンゼンなどの溶媒を用いることができる¹⁰⁾。

溶媒に HMPA を用いるとクロロゲルマンからもトリアルキル置換ゲルマニウム金属が合成できる⁹⁾。

反応(式7)は極めて円滑かつ定量的に進行する。クロロゲルマン合成の容易さを考えるとトリアルキル置換ゲルマニウム金属のもっとも簡単な合成法といえる。金属塩も同時に生じるが、ゲルマニウム金属を用いる反応では反応に影響をおよぼさないことが知られている¹¹⁾。

ヒドロゲルマンにアルカリ金属や適当な求核剤を作用させる方法も容易で収率の良い合成法である⁵⁾。

フェニル基を一つ以上有するヒドロゲルマンはエーテル系溶媒中でも進むのに対し、アルキル置換ヒドロゲルマンは HMPA 中でのみ進む。

ジヒドロゲルマンにアルカリ金属を反応させるとゲルミレン金属を¹²⁾、適量のアルキルリチウムを反応させると水素化ゲルマニウム金属など興味ある陰イオン種が合

成できる¹³⁾。

特異な合成法として、ゲルマノキサン(Ge-O-Ge 結合を有する一連の化合物)にアルカリ金属を反応させたり⁸⁾、クロロゲルマンにマグネシウム金属蒸気やカルシウム金属蒸気を反応させる方法がある¹⁴⁾。後者の反応は溶媒を必要としない。

3. 構造

ゲルマニウム金属が関与する反応を理解する重要な要素の一つに構造的知見がある。しかし、ゲルマニウム金属は湿気や空気に対し非常に鋭敏で、ただちに対応し水素化物や酸素化物に分解する。従って、その研究は現在のところ主として UV や NMR などの測定手段に限られている。

THF や HMPA 中で合成されたゲルマニウム金属は黄色を呈する。代表的なゲルマニウム金属溶液の UV データを表 1 に整理する^{15,16)}。

表1よりゲルマニウム金属の吸収極大の値におよぼす対カチオンの性質は $\text{Li} \simeq \text{Na} < \text{K}$ となること、フェニル置換ゲルマニウム金属の吸収極大の値がアルキル置換のそれに比較して大きいことがわかる。観測されたUV吸収は、ゲルマニウム金属の対電子を収容している反結合性軌道(HOMO)からベンゼン環の π^* およびゲルマニウム-炭素結合の σ^* (それぞれLUMO)への遷移として

Table 1 Absorption data of UV spectra of germylalkali metals.

Compound	Solvent	$\lambda_{\max}/\text{nm}$		
		M=Li	Na	K
Ph ₃ GeM	THF	310	300	330
Ph ₂ MeGeM	THF	310	315	325
PhMe ₂ GeM	THF	290	290	305
Me ₃ GeM	HMPA-THF	280	280	300
Et ₃ GeM	HMPA-THF	< 280	≈ 280	290

理解できる。対カチオンの吸収極大におよぼす傾向は、ゲルマニウム-金属結合におけるイオン結合性の寄与がこの順に重要になることを意味する。報告されている 14 族元素陰イオンの UV データを比較すると、吸収極大は $C > Si > Ge \approx Sn$ の順であり、対カチオンの影響はゲルマニウム金属の場合とほぼ同じである¹⁵⁻¹⁸⁾。

ゲルマニウム金属における電子の局在化、非局在化については NMR の化学シフトで議論できる。フェニル置換ゲルマニウム金属の 1H 、 ^{13}C -NMR を対応する中性物質に比較すると、両 NMR とともにベンゼン環のメタ位、パラ位の高磁場シフトが認められる。一方オルト位は低磁場へシフトをする。電子密度と化学シフトの関係、立体的要因の影響の少ないパラ位の化学シフトを解析することにより、ゲルマニウム金属におけるベンゼン環上への電子の非局在化が認められる。14 族元素陰イオンでは、この非局在化の程度は $C > Ge > Si > Sn$ となり np-2 p 共役の有効性とほぼ一致する。ケイ素とゲルマニウム間の逆転は炭素-ケイ素間(1.95 Å)と炭素-ゲルマニウム間(2.00 Å)の結合距離により説明できる。より短い炭素-ケイ素結合のためにベンゼン環が歪み、ケイ素上からベンゼン環への電子の流れがゲルマニウムに比較して不利になるためであろう。

フェニル置換ゲルマニウム金属の NMR データに比較して、対応する炭素陰イオンではベンゼン環のオルト位、パラ位の高磁場シフトとメタ位の低磁場シフトが認められる。これらのことを考えるとフェニル置換ゲルマニウム金属は π -分極化構造をとり、メタ位およびパラ位に電子が局在化しているのに対し、炭素陰イオンでは電子は共鳴構造的に流れオルト位およびパラ位に局在化する¹⁹⁻²³⁾。

ゲルミルリチウムでのゲルマニウム-リチウム結合において共有結合性かなり存在することが 7Li -NMR より明らかにされている。また 14 族元素-リチウム間の会合度は $Pb < Sn < Ge \approx Si$ となる。従って共有結合性の寄与もこの順になる^{19,22)}。

アルキル置換ゲルマニウム金属の 1H 、 ^{13}C -NMR を測定すると対応する中性物質に比較して、 α 炭素上のプロトンの高磁場シフトと、 α 炭素の低磁場シフトが認められる。同様の現象はアルキル陰イオンでも報告されている¹⁵⁾。

ゲルマニウム金属におけるゲルマニウム原子上の大きい陰電荷は、軌道の再混成を促す。その結果、不對電子収容軌道の s 性が増加し、それに伴ないゲルマニウム-炭素間の結合距離の増大となってあらわれる。実際、EXAFS* を用いての研究によるとその程度は約 10% 程度となる²⁴⁾。

溶液中でゲルマニウム金属が何量体として存在するかは反応性を理解する上で重要であるが、充分な研究は行われていない。最近の X 線回析の結果では、炭化水素系溶媒中とエーテル系溶媒中とでは会合度に違いがあることが明らかになっている²⁷⁾。

4. 化学的性質

ゲルマニウム金属が関与する諸反応は通常の求核反応ではあまり見かけないものが多い。この理由として、ゲルマニウム金属の求核剤としての作用よりむしろ、一電子移動剤としての作用が優先するからであろう。特に、HMPA 中でアルキル置換ゲルマニウム金属にこの傾向が強い。

化合物の電子供与性の尺度にはイオン化ポテンシャルや電気化学的な酸化電位がある。溶液中でのゲルマニウム金属の関与する電子移動反応を理解するため、酸化電位が調べられた(表 3)。ゲルマニウム金属との比較のため、シリル金属とスズ金属の酸化還元電位も表 3 に整理した。

Table 2 The distance of germanium-carbon bond of alkyl- and aryl-substituted germinalkali metals and related compounds.

Compound	Ge-C bond/Å
Et ₄ Ge	1.96
Et ₃ GeH	1.96
Ph ₄ Ge	1.97
Ph ₃ GeH	1.96
Me ₃ GeLi	2.07
Me ₃ GeNa	2.17
Me ₃ GeK	2.10
Et ₃ GeLi	2.06
Ph ₃ GeLi	2.04

* EXAFS (Extended X-ray Absorbance Fine Structure) は X 線の吸収端の近傍数百 eV の領域に観測される微細構造のことを指し、それを解析することにより特定の元素の周りの構造を選択的に知ることができる。また固体、液体、気体等どのような相の試料についても適用でき、不安定ゲルマニウム化学種の構造研究にも非常に有用な手段である^{25,26)}。

Table 3 Oxidation potentials of group 14 element-centered anions¹⁾.

Compound	$E_p/V^{2)}$
Me_3SiLi	-1.35
Me_3GeLi	-1.09
Et_3GeLi	-1.17
PhMe_2GeLi	-0.98
Ph_2MeGeLi	-0.62
Ph_3GeLi	-0.51
Me_3SnLi	-0.32

1) Determined by CV at $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ at a platinum wire electrode in HMPA solution containing the anion (ca. $0.1\text{--}0.01 \text{ mol dm}^{-3}$) and LiCl (0.1 mol dm^{-3}) at 25°C .

2) Half-wave potential vs. SCF in CH_3CN .

電気化学的な酸化電位の値は、14 族元素陰イオンでは $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ の順になる。またフェニル基がより多く置換する程、酸化電位の値は大きくなる傾向にある。従って、ケイ素金属、ゲルマニウム金属は反応する有機基質（例えば有機ハロゲン化物やカルボニル化合物など）により容易に電子を放出する。有機基質の電子受容能力の尺度—例えば還元電位—に関する研究例は多い^{29,30)}。

ゲルマニウム金属は種々の有機ハロゲン化物と反応して置換生成物を取率良く与える。

有機ハロゲン化物との反応においてゲルミル置換生成物を与える代表的な機構として次の三つが考えられる。

4 中心機構

4 中心機構-S_N2

電子移動

電子移動反応は、電子移動に伴うイオンラジカルの生成とそれに続くラジカル反応まで意味する。

一体どの反応機構で進むのかを判断する方法としてゲルマニウムや炭素中心の立体化学的研究がある。光学活性なエチル、1-ナフチルフェニルゲルミルリチウム ($1\text{-NpPhEtGe}^*\text{Li}$) と二、三の有機ハロゲン化物との反応が Eaborn らによって研究されている。ゲルマニウム上の立体化学は、塩化アルキルと臭化アルキルとの反応では立体配置保持で進むのに対し、ヨウ化アルキルや臭化ベンジルでは反転で進む。この立体化学の結果は単純な塩化アルキルや臭化アルキルとの反応は 4 中心機構(式 15)で、単純なヨウ化アルキルや臭化ベンジルとの反応は 4 中心機構-S_N2(式 16)で進むことを意味する³¹⁾。

有機ハロゲン化物の炭素上の立体化学的研究も行われている。トリメチルゲルミル陰イオンとハロゲン化シクロヘキサン誘導体との反応では、シクロヘキサン誘導体のシス体、トランス体に関わらずゲルミル置換シクロヘキサン誘導体をシス体/トランス体=2.3~4.0 で生成する^{32~34)}。

反応(式 18)により得られる立体化学の結果は、置換シクロヘキシルラジカルからの反応結果と一致する。生成物の異性体比は生成物の安定性より置換シクロヘキシルラジカルの立体配座により説明できる。

また 6-ブromo-1-ヘキセンとトリメチルゲルミル陰イオンとの反応でも中間体としての炭素ラジカルの存在が指摘されている³²⁾。

反応式(19)はラジカルクロック(ラジカルの異性化寿命)の手法である。得られた置換シクロペンタンの異性体比(シス体/トランス体=2.7)はフリーな状態にあるラジカルの環化反応の結果と一致する³⁵⁾。

光学活性なゲルマニウム金属の立体化学的研究から得られた反応機構の結果と有機ハロゲン化物の立場から得られた反応機構の結果は必ずしも矛盾しない。なぜならHMPA 溶媒中におけるトリメチルゲルミル陰イオンは非常に一電子移動能力が強いことが知られているからである。HMPA 溶媒中でのトリメチルゲルミル陰イオン[†]

ハロゲン化置換ベンゼンを用いることにより、塩化物では電子移動反応とベンザイン機構が競争する。塩化アリールは一電子還元を受けると同時に塩素に関してオルト位の水素が酸性で、金属化が起こるためと理解される。

芳香環上のゲルミル基やスタンニル基、あるいは水素のように通常脱離基として不活性なものまで置換される³⁸⁾。

反応(式 22)は可逆的に進む。その反応機構は *t*-ブチルアミン、*t*-ブタノールを炭素陰イオン(カルバニオン)の、ジシクロヘキシルホスフィン(炭素ラジカルの捕捉剤³⁹⁾)として用いることにより、反応(式 22)の大部分は電子移動で進むことが明らかにされている。

芳香族炭化水素化合物との反応ではアントラセンやピレンなどと反応し、還元生成物のジヒドロ体とゲルミル付加体を生じる¹⁰⁾。

と有機ハロゲン化物の反応では、塩素<臭素<ヨウ素の順に、また一級ハロゲン<二級ハロゲンの順に電子移動反応が顕著になる¹⁰⁾。このことは、この順に置換生成物が減少し、と同時に還元生成物が増大する結果となっておりあらわれる。

トリアルキルゲルマニウム金属と芳香族ハロゲン化物との反応生成物もゲルマニウム金属からハロゲン化物への電子移動とその結果生成するラジカルの反応によるものとして説明できる^{36,37)}。

この時、中間のラジカル陰イオンがESRで観測できる。しかし、ベンゼンやナフタレンとは反応しない。一方、シリル金属はベンゼンやナフタレンと反応する⁴⁰⁾。

ゲルマニウム金属によるアセチレンへの付加反応は銅(I)イオンを共存させることにより位置特異的に進行し、立体的に不利なビニルゲルマンが生成する⁴¹⁾。

ゲルマニウム金属はカルボニル化合物と反応して二種類のアルコールを生成する^{6,42,43)}。

用いる溶媒の種類やカルボニル化合物の種類などにより二種類のアルコールの生成量は異なる。アセトンとの反応では α -ヒドロキシゲルマンが主生成物となるのに対し、ベンゾフェノンではカルピノールが主生成物となる。

トリフェニルゲルミルリチウムを塩化ベンゾイルと低温で反応させると着色化合物のゲルミルケトンが生成する。と同時にカルピノールも生成する⁴⁴⁾。

この反応は他のゲルミルケトンの合成には適用できない。しかし、*N, N*-ジアルキルカルボキシアミドとゲルマニウム金属の反応は、種々のゲルミルケトンが合成でき応用範囲が広い⁴⁵⁾。

THF 中で調製したフェニル置換ゲルミル陰イオンを光照射するとジゲルマンが定量的に生成する¹⁶⁾。

反応(式 29)について詳細に研究され、ゲルミル陰イオンが光照射により励起一重項になる。励起一重項ゲルミル陰イオンは系間交差により励起三重項を経た後、一電子を放出してゲルミルラジカルが生成する。ゲルミルラジカルの二量化によりジゲルマンが生成する。

ゲルマニウム金属の関与する光反応の研究例は少ない。

5. おわりに

以上、ゲルマニウム陰イオンの合成法、構造、反応に関する最近の報告および著者らの結果をまとめて記した。本総説でもわかるようにトリアルキル置換ゲルマニウム陰イオンに関する研究ははこれからの分野であり、これからの研究のきっかけになれば望外の喜びである。

(平成 2 年 11 月 8 日受理)

文 献

- 1) 例 え ば D.A. Armitage, "Comprehensive Organometallic Chemistry," ed by G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press (1982), Vol. 2, Chapt. 9, pp. 99-104
- 2) 桜井英樹, 化学の領域, 30, 67 (1976)
- 3) 藤田, 檜山, 有合化, 42, 293 (1984)
- 4) D.D. Davis, C.E. Gray, *Organomet. Chem. Rev.*, A, 6, 283 (1970)
- 5) M. Lesbre, P. Mazerolles, J. Satgé, "The organic compounds of germanium," Interscience Publishers, New York (1971), pp. 646-688
- 6) P. Rivière, M. R-Baudet, J. Satgé, "Comprehensive Organometallic Chemistry," ed by G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Pergamon Press (1982), Vol. 2, Chapt. 10, pp. 468-473
- 7) N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev, E.N. Gladyshev, S.P. Korneva, *J. Organomet. Chem.*, 7, 353 (1967)
- 8) E.J. Bulten, J.G. Noltes, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 4389
- 9) E.J. Bulten, J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 29, 397 (1971)
- 10) 釘田強志; 学習院大学博士学位論文 (1987)
- 11) W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh, *J. Org. Chem.*, 43, 898 (1978)
- 12) K. Mochida, N. Matsushige, M. Hamashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 1443 (1985)
- 13) A. Castel, P. Rivière, J. Satgé, Y-H. Ko, *J. Organomet. Chem.*, 342, C1 (1988); *Idem.*, *ibid.*, *Organometallics*, 9, 205 (1990)
- 14) K. Mochida, M. Manishi, *Chem. Lett.*, 1984, 1077
- 15) K. Mochida, T. Kugita, Y. Nakadaira, *Polyhedron*, 9, 2263 (1990)
- 16) K. Mochida, M. Wakasa, Y. Sakaguchi, H. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7942 (1987)
- 17) R. Waack, M.A. Doran, *ibid.*, 85, 1651 (1963)
- 18) G. Frankel, S. Dayagi, S. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, 72, 953 (1968)
- 19) R.H. Cox, E.G. Janzen, W.B. Harrison, *J. Magn. Resonance*, 4, 274 (1971)
- 20) G.A. Olah, R.J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 6989 (1980)
- 21) E. Buncel, T.K. Venkatachalam, B. Eliasson, U. Edlund, *ibid.*, 107, 303 (1985)
- 22) U. Edlund, T. Lejon, P. Pykkö, T.K. Venkatachalam, E. Buncel, *ibid.*, 109, 5982 (1987)
- 23) 若狭雅信; 学習院大学博士学位論文 (1988)
- 24) T. Kugita, K. Mochida, K. Tohji, Y. Udagawa, *Chem. Lett.*, 1989, 501
- 25) D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.*, 27, 1204 (1971)
- 26) K. Mochida, A. Fujii, N. Tsuchiya, K. Tohji, Y.

- Udagawa, *Organometallics*, 6, 1811 (1987)
- 27) V.I. Korsunsky, M.B. Taraban, T.V. Leshina, O.I. Margorskaya, N. S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.*, 215, 179 (1981)
- 28) K. Mochida, T. Kugita, *Main Group Metal Chem.*, 11, 215 (1988)
- 29) P. Kebarle, S. Chowdhury, *Chem. Rev.*, 87, 513 (1987)
- 30) J.K. Kochi, "Organometallic Mechanism and Catalysis," Academic Press (1978)
- 31) C. Eabron, R.E.E. Hill, P. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, 37, 275 (1972)
- 32) W. Kitching, H. Olszowy, K. Harvey, *J. Org. Chem.*, 46, 2433 (1981); *Idem.*, *ibid.*, 47, 1893 (1982)
- 33) W. Kitching, H. Olszowy, J. Waugh, D. Doddrell, *J. Org. Chem.*, 43, 898 (1978)
- 34) K. Mochida, T. Kugita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3727 (1988)
- 35) A.L.J. Beckwith, I. Blair, G. Phillipou, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1613 (1974) and references therein
- 36) K. Mochida, N. Matsushige, *J. Organomet. Chem.*, 229, 11 (1982)
- 37) J-P. Quintard, S. Hauvette-Frey, M. Pereyre, C. Couret, J. Satgé, *C.R. Acad. Sci, Paris*, 287, 247 (1978)
- 38) 持田, 釘田, 日化誌, 1985, 334
- 39) G.F. Smith, H.G. Kuivila, R. Simon, L. Sultan, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 833 (1981)
- 40) H. Sakurai, A. Okada, M. Kira, K. Yonezawa, *Tetrahedron Lett.*, 1971, 1511
- 41) H. Oda, Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, 25, 3217 (1984)
- 42) 持田, 南場, 未発表結果
- 43) I.S. Biltueva, D.A. Bravo-Zhivotovskii, I.D. Kalikhman, V.Y. Vitkovskii, S.G. Shevchenko, N.S. Vyazankin, M.G. Voronkov, *J. Organomet. Chem.*, 368, 163 (1989)
- 44) D.A. Nicholson, A.L. Allred, *Inorg. Chem.*, 4, 1747 (1965)
- 45) D.A. Bravo-Zhivotovskii, S.D. Pigrev, I.D. Kalikhman, O.A. Vyazankin, N.S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.*, 248, 51 (1983)

本誌広告料金

表紙 2	1頁	80,000円	後付 1頁	50,000円
表紙 3	1頁	60,000円	〃 1/2頁	30,000円
表紙 4	1頁 (2色)	100,000円	綴込 (1枚)	100,000円現物持込
英文目次下	1/2頁	35,000円		(62.1.改訂実施)

詳細は下記一手取り扱い社へご照会下さい。

(株) 共栄通信社

本社 〒104 東京都中央区銀座 8-2-1 (新田ビル) ☎03-3572-3381 (代)
 大阪支社 〒530 大阪市北区西天満 3-6-8 (笹屋ビル) ☎06-362-6515 (代)