

■報告書■ 2004年度神奈川大学総合理学研究所助成共同研究

Ge-73 NMR分光法による有機ゲルマニウム化合物の構造の研究

竹内 敬人¹ 高山 俊夫²

Study of the structure of organogermanium compounds with the aid of Ge-73 NMR Spectroscopy

Yoshito Takeuchi¹ and Toshio Takayama²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1293, Japan

² Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama-City, Kanagawa 221-8686, Japan

³ To whom correspondence should be addressed. E-mail: yoshito@qf6.so-net.ne.jp

Abstract: High-resolution solid-state MAS ⁷³Ge NMR spectra of hexavalent germanium compounds, i.e., diiodogermylene (**1a**) and bis(1-pyrrolyl)(*meso*-tetraphenylporphyrinato)germanium (**3a**) were determined. To the best of our knowledge, this is the first example of high-resolution solid-state ⁷³Ge NMR spectra of hexacoordinated germanium nuclei.

Keywords: hypervalency (hypercoordination), hexacoordination, Ge-73 NMR, diiodogermylene

Ge-73核は四極子核であり、さらに磁気回転比が低い
ため、最も測定が困難な核として知られている。
我々は以前に世界で初めて有機ゲルマニウム化合物
の固体高分解能マジック角回転(MAS)Ge-73 NMR
の測定に成功した。

この成功に力を得て、我々は高配位ゲルマニウム
化合物、すなわち4個以上の原子価を持つゲルマニ
ウム化合物の固体高分解能NMRの測定を企てた。

Ge-73核の測定には、核の回りの電場勾配の対象
性が高いことが必須である。一方、これまでに知ら
れている高配位ゲルマニウム化合物のほとんどは、
ゲルマニウムを中心とするひずんだ三方両錐、ある
いは非対称な四面体構造を持ち、信号が観測できる
可能性は無かった。

一方、diiodogermylene (GeI₂)は気相および溶液
中では折れ曲がった3原子分子であり、対称性から
見て信号が観測される可能性は無い。しかし、この
分子は固相(結晶)ではゲルマニウムを中心とする
正八面体構造をとるから、ゲルマニウムは6個のヨ
ウ素原子に対称的に取り囲まれている。すなわちゲ

ルマニウムは六配位である。

そこでGeI₂のGe-73 NMRを測定したところ、予
期とおり、溶液試料は信号を与えなかったが、固体
試料は δ -213.4に半値幅 273 Hz.の信号を与えた。
これは高配位ゲルマニウム化合物の世界最初の固体
高分解能 MAS スペクトルである。

対称性が良ければ、高配位化合物でも信号を与
えることが確認されたので、我々は bis(1-pyrrolyl)
(*meso*-tetraphenylporphyrinato)germanium を合
成した。この化合物ではゲルマニウムは正八面体
の中心にあって6個のピロール環に囲まれた六配位構
造である。

測定の結果、予期通り、 δ -259 に半値幅 156 Hz
の信号が観測された。¹⁾これは高配位有機ゲルマニ
ウム化合物での最初の観測例となる。

文献

- 1) Takeuchi Y, Nishikawa M and Yamamoto H (2004)
Magn. Reson. Chem. **42**: 907-909.