

神奈川大学総合理学研究所
共同研究プロジェクト報告書
(平成10年度)

(1) 研究テーマ

K. 14族ヘテロ原子化合物の構造と活性との相関に関する基礎的研究
テーマ区分 3) その他

(2) 代表者名

竹内 敬人 (理学部化学科教授)

(3) 研究プロジェクトメンバー

田中 克己 (神奈川大学総合研究所客員研究員)

(4) 研究の概要

新しいタイプの5配位有機ゲルマニウム化合物の合成と構造

Synthesis and structure of novel pentavalent organogermanium compounds

(神奈川大理、杏林大保健、食品総合研、Hungarian Academy of Sciences) ○竹内敬人、
田中克己、田中恵子、亀山真由美、Alajos Kálmán、László Párkányi

近年、高配位ケイ素化合物の研究がCorriuを始めとする多くの研究者によって報告されているが、それと比較すると、高配位ゲルマニウム化合物の報告例は少ない。また、報告された14族高配位化合物の多くは、シラトラン (ゲルマトラン) やトリアリールシラン (ゲルマン) 誘導体のように、高配位が立体的に強制されている系である。

我々はゲルマニウム原子を鍵とする新しいタイプのホストの構築を計画しているが、そこでは、ゲスト捕捉の際にゲルマニウムの高配位能が重要な役割を果たすと期待される。そこで、我々はゲルマニウム原子の高配位能についての基礎的なデータを系統的に集める目的で、一連の、立体的強制のないゲルマニウム化合物を合成し、どの様な構造的条件が高配位が可能になるかを検討することにした。

この目的に最適と考えられたのは $t\text{-BuGe}(\text{SCH}_2\text{COOH})_3$ (1) である。1は $t\text{-BuGeCl}_3$ と HSCH_2COOH との反応で容易に合成可能であると予想された。しかし、得られた結晶は予期に反して分子式が $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2\text{Ge}[(\text{FBMS})(\text{M}+\text{H})^+] = 310.9630$; calcd for $\text{C}_8\text{H}_{14}^{72}\text{GeO}_4\text{S}_2 = 310.9633$ であり、1から1分子の SCH_2COOH が脱離したものと推定し、その構造をX線結晶解析で確認した。ORTEP図には以下の特徴が認められる。

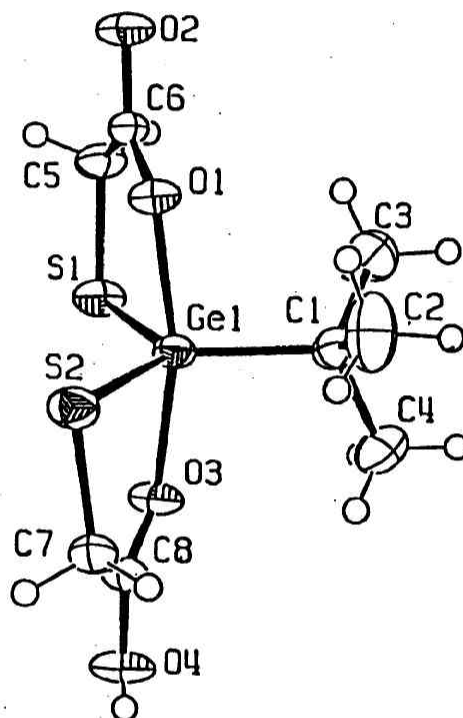
(1) ゲルマニウム原子は5配位であり、三角両錐構造をもっている。

(2) Ge1-S1, G1-S2とGe1-Cl1結合はequatorialであるのに対し、Ge1-O1とGe1-O3結合はapicalでほぼ等しい長さ (ca. 2.04 Å ; 標準的なGe-O共有結合 (ca. 1.7-1.8 Å) より少し長い程度) を持つ。

- (3) Ge1、S1、S2、C1の4原子は同一平面にあり、Ge1を中心とする正三角形をつくる。
 (4) O1-Ge1-O3 高配位結合はS1-S2-C1面に対してほとんど垂直である。ただし、それが
 つくる角度(166.7°)は理想的な三角両錐構造からの僅かなずれを示す。

これらの事実から、我々が立体的な強制のない5配位化合物を得たことは確実である。実際、側鎖のS-CH₂結合は自由に回転でき、そうなれば-COOH基はゲルマニウムから遠く離れることが可能であり、1での高配位は、いわば自発的であるといえる。

ただ、O1-C6結合長とO2-C6結合長がほとんど等しいため、Ge原子と配位したのがSCH₂COOH基のカルボニル酸素か、ヒドロキシル酸素かを確定する仕事が残った。解析のrefinementの結果、カルボキシル基水素原子は、隣接分子のと水素結合してつらなっており、カルボニル酸素原子がGe原子に配位していることが確定した。



5配位ケイ素化合物では、この種の三角両錐構造は、求核試薬とのS_N2型反応のモデルと認められている。5配位ゲルマニウム化合物についても同じことがいえるかどうかは興味深い問題である。1のメチレンプロトンのH-1 NMR、メチレン炭素、カルボニル炭素のC-13 NMRのいずれにおいても、観測されるシグナルはただ1本であり、溶液(CDCl₃)中では下に示すような早い平衡が起こっていることを示す。

これはゲルマニウム原子上の分子内求核反応であり、固体構造はこの反応の中間の状態を観察していると考えられる。置換基の電子的、立体的性質が著しく異なる2の構造や性質がとどの程度異なるかが興味深い。2はPhGeCl₃とHSCH₂COOHとの反応で同様に合成された。そのX線結晶解析結果は、1と同様で、近似的な三角両錐構造であり、構造の面では両者に大きな差がなかった。また、溶液(DMSO-d₆)中でメチレンプロトン、メチレン炭素、カルボニル炭素がただ1種しか観測されない点も同じである。

酸素をドナーとする他のゲルマニウム高配位化合物の合成も進行中である。