

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

神奈川大学理学部化学科教授 竹内敬人
神奈川大学工学部応用化学科助手 高山俊夫

研究の概要

竹内研究室では、高配位有機ゲルマニウム化合物の合成と構造に関する研究を行っている。ゲルマニウム原子が高配位状態（すなわち4価以上の原子価を持つ状態）になると、化学シフトおよび線幅が、4価ゲルマニウムとは著しく異なる値を示す。

しかし、Ge-73核はNMRの観測がもっとも困難な核であり、高配位化合物の全てでスペクトルの観測が可能なわけではない。我々はスペクトルの観測が可能な構造を保持しながら高配位状態を取りうるような化合物を設計し、合成し、測定を行なった。その結果の一部は

Synthesis, Solid-state and Solution Structures of Tris[(2-methoxymethyl)phenyl]germanes with a Substituent on Germanium

Y. Sugiyama, T. Matsumoto, H. Yamamoto, M. Nishikawa, M. Kinoshita, T. Takei, W. Mori and Y. Takeuchi*, *Tetrahedron*, **59**, 8689-8696 (2003).

に発表した。その部分を以下に示す。

⁷³Ge NMR spectra

Since ⁷³Ge nuclei are quadrupolar, their NMR signal tends to be excessively broad, and signal recording is usually possible only when the electric field gradient around germanium is highly symmetric. We have shown, however, that the linewidth may be correlated with the hypercoordination of germanium. Thus, the signal is broader when the germanium is penta- or hexavalent. Among compounds 2-6, it is expected that only 5 and 6 will give detectable signals.

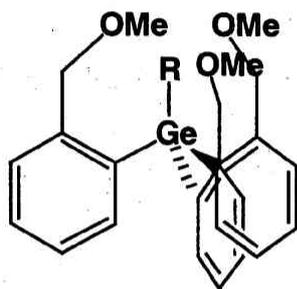
In fact 6 gave a sharp signal (half width, 75 Hz), which is in good agreement with its tetrahedral structure without any further coordination.

The effect of the phenyl group on ⁷³Ge chemical shift (ca. 48 ppm for 1 and 6) is comparable with that for related compounds (ca. 25 ppm for tri- and tetra-phenylgermane). The relevant data are summarized in Table 3.

Table 3. ^{73}Ge -NMR Chemical shifts and linewidths of some arylgermanes in CDCl_3 .^a

	δ (ppm)	Half-width(Hz)	Ref.
1	-85.4	350	9)
6	-27.8	75	Thisstudy
triphenylgermane	-56.0	87	9)
tetraphenylgermane	-32.6	6	9)

a) Chemical shift (δ) relative to external tetramethylgermane.



1; R = H
5; R = Me
6; R = Ph

triarylgermanes