

ビナフタレン置換ゲルミレンの発生

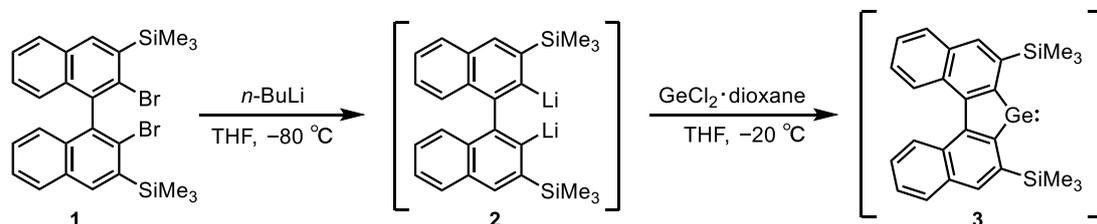
(筑波大院数理¹・筑波大数理物質²) ○金岡優¹・森迫祥吾²・笹森貴裕²

Generation of a Binaphthalene-Ssubstituted Germylene (¹Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, ²Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), ○Masaru Kanaoka,¹ Shogo Morisako,² Takahiro Sasamori²

A divalent two-coordinate germanium species, a germylene, exhibits both nucleophilic and electrophilic characters derived from the lone-pair and the vacant orbital on the Ge atom. Germylenes show various reactivity depending on the substituents on the Ge atom. For example, carbon-substituted germylenes have been revealed to be highly reactive and capable of cleaving σ -bonds of dihydrogen, in contrast to the stable diamino germylenes. In this study, we aimed to develop a new carbon-substituted germylene with tunable electronic structure. Herein, we report the generation of a binaphthalene-substituted germylene, bearing trimethylsilyl groups on the binaphthalene-scaffold.

Keywords : Germylene; Germanium; Binaphthalene; Metallylene

二価二配位ゲルマニウム化学種であるゲルミレンは、ゲルマニウム上の孤立電子対と空軌道に由来する求核性と求電子性を合わせ持ち、ゲルマニウム上の置換基により多様な反応性を示す¹⁾。例えば、安定な窒素置換ゲルミレンであるジアミノゲルミレンとは対照的に、炭素置換ゲルミレンは高い反応性をもち、水素分子の σ 結合を切断してジヒドロゲルマンを生じることが知られている²⁾。一方、炭素置換ゲルミレンはその高い反応性から自己多量化や分解反応を起こすため、これまでに単離・構造解析された例は限られており¹⁾、電子状態を制御することは困難である。そこで我々は、電子状態の制御が可能な新規炭素置換ゲルミレンの開発を目的とした。本研究では、堅固な炭素骨格であるビナフタレン骨格にかさ高い置換基であるトリメチルシリル基が置換した、ビナフタレン置換ゲルミレンの発生検討を行った。ジブロモビナフチル誘導体 **1** のジリチオ化に次いで、 $\text{GeCl}_2 \cdot \text{dioxane}$ との反応を行うことで、対応するゲルミレン **3** の合成検討を行った。その結果、反応混合物の紫外可視分光測定によりゲルミレンに由来すると考えられる特徴的な可視光領域に吸収が観測され、ゲルミレン **3** の発生が示唆された。



1) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511. 2) Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272–16282.