

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12年度）

(1) 研究テーマ

K. 固体高分解能 Ge-73 NMR 法の開発と改良

(2) 代表者名

竹内 敬人（神奈川大学理学部化学科・教授）

(3) 研究プロジェクトメンバー

田中 克己（神奈川大学総合理学研究所・客員研究員）

西川 実希（神奈川大学大学院理学研究科化学専攻・博士前期課程2年）

高山 俊夫（神奈川大学工学部応用化学科・助手）

今成 司（日本電子（株）応用技術研究所）

(4) 研究の目的

これまで世界的に見ても報告例のない、固体高分解能 Ge-73 NMR スペクトルの測定技術を開発し、その範囲と限界を定め、将来、工業的に利用される可能性のある有機ゲルマニウム高分子化合物の物性評価への応用の可能性を探る。

(5) 研究の成果

1: 序論

比較的最近まで、 $^{73}\text{Ge}$  NMR の研究は、他の 14 族元素、炭素 ( $^{13}\text{C}$ )、ケイ素 ( $^{29}\text{Si}$ ) さらにはスズ ( $^{119}\text{Sn}$ ) や鉛 ( $^{207}\text{Pb}$ ) と比較してかなり限られていた。しかし、近年のゲルマニウム化学の発展に伴い、分析手段として  $^{73}\text{Ge}$  NMR の果たす役割も大きくなった。 $^{73}\text{Ge}$  は共鳴周波数が低く、さらに核スピン 9/2 の四極子核で比較的大きな核四極子モーメントを持ちその NMR は一般に幅広い共鳴線を与えるため、溶液でさえ観測は比較的困難であったが、近年の高分解能 NMR 装置の開発により、測定上の困難は軽減された。しかし、固体試料ではさらに広幅化した共鳴線が予想されるため、これまで固体  $^{73}\text{Ge}$ -NMR は報告されていない。

固体高分解能 NMR は、不溶性の化学種や試料の表面、分子運動など、溶液の NMR では得られない多くの情報を与える。固体  $^{73}\text{Ge}$  NMR も、ゲルマニウム化合物に関する新たな知見をもたらすと期待される。そこで、有機ゲルマニウム化合物の構造研究の一環として、分光学的手法としての固体高分解能  $^{73}\text{Ge}$  NMR 法の開発を目指して研究を行った。

## 2 : シグナルの観測

我々は、固体高分解能  $^{73}\text{Ge}$  NMR スペクトルの観測の最初の試みとして、固体の有機ゲルマニウム化合物のなかでもゲルマニウム原子のまわりの対称性が最も良い、テトラフェニルゲルマンを用いた。

MAS (マジック角回転) を行いながら、シングルパルスで励起して測定を行った結果、図 1 のスペクトルを得た。

テトラメチルゲルマン

( $\text{Me}_4\text{Ge}$ ) を基準とすると、観測されたシグナルの化学シフトは  $-31.0$  ppm、半値幅は  $49$  Hz であった。ベンゼン- $d_6$  溶液において、テトラフェニルゲルマンの化学シフトは  $-32.6$  ppm、半値幅は  $6.0$  Hz と報告されている。<sup>1)</sup>

$^{73}\text{Ge}$  核の共鳴周波数は、ECP 300 の静磁場強度  $7.05$  T において  $10.48$  MHz 程度となる。この程度の、低い共鳴周波数の測定では、測定系の振動などによる共鳴線が現れることがある。

このため、本実験では、得られた信号が真に対象試料中の  $^{73}\text{Ge}$  核による共鳴線であるかどうかを決定するのに慎重を期した。すなわち、共鳴線が得られた場合、

- 1) 試料を除き同一条件で測定を行って、共鳴線を観測しないことを確認した。また
  - 2) 中心観測周波数をずらして観測を行い、シグナルの位置がずらした周波数に対応して移動することを確認した。さらに、
  - 3) MAS を停止して同一条件で測定を行い静止粉末パターンを観測することを確認した。
- 上記の実験はいずれも観測されたシグナルがテトラフェニルゲルマンの  $^{73}\text{Ge}$  核の共鳴線であることを確証した。

$^{73}\text{Ge}$  核の核スピンは  $-9/2$  であるから、静磁場中において分裂したエネルギー準位間の許容遷移  $\Delta m \pm 1$  の数は  $9$  あり、このうち観測された共鳴線は、 $1/2 \leftarrow -1/2$  の遷移、すなわち中央遷移に相当すると考えられる。中央遷移は一次の核四極子相互作用の影響を受けないため、MAS のみでシグナルの先鋭化が達成された<sup>2,3)</sup>。残りの遷移に相当する共鳴は広幅化して観測されない。線形を決定しているのは (2 次の) 核四極子相互作用であろう。これは、核四極子相互作用が著しく強く、化学シフトの異方性や双

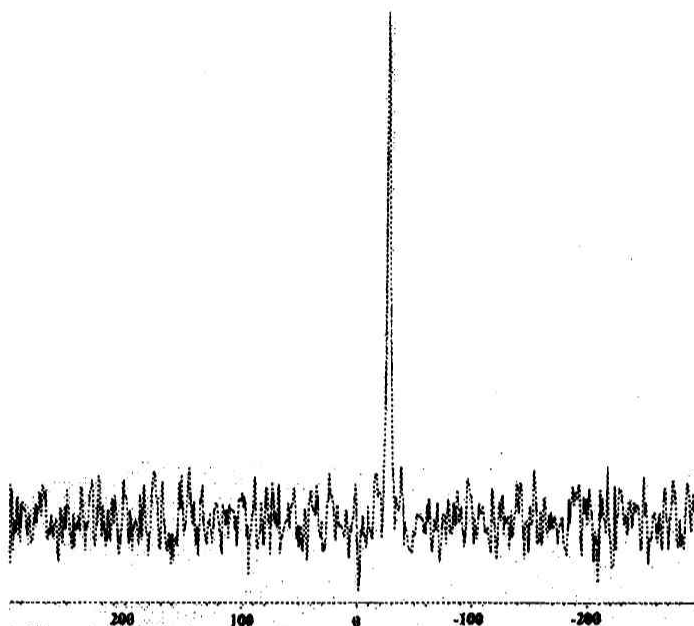


図 1. テトラフェニルゲルマンの  $^{73}\text{Ge}$  MAS NMR スペクトル

極子相互作用の影響がほとんど目立たなくなることによる。本研究の結果はすでに公表した。<sup>4)</sup>

### 3 : 有機ゲルマン誘導体におけるスペクトルの半値幅と対称性の相関

表 1 に測定したゲルマン誘導体の化学シフトと半値幅の一部を示した。ゲルマニウム原子の周りの対称性とシグナルの半値幅によって 2 つのグループに大別できることに気づく。すなわち、完全な対称性を有する化合物、ゆがんだ  $S_4$  対称性を有する化合物の各グループである。溶液においては、この程度の対称性の相違に基づく核四極子相互作用は、分子内および分子間の運動によって平均化される。しかし、固体においては、この対称性の相違が、半値幅を広げる要因となると推定される。ゲルマニウム原子の周りが、アリール基とアルキル基、またはアリール基と水素原子のように非対称に置換されたゲルマン誘導体において、シングルパルスによる測定ではいずれもシグナルは観測されなかった。

表 1 化合物の対称性と  $^{73}\text{Ge}$  MAS NMR スペクトルの半値幅の相関

化合物	対称性	半値幅 / Hz
$\text{Ph}_4\text{Ge}$	$S_4^a$	49
$(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ge}$	$S_4^a$	225
$(o\text{-Me-C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$	歪んだ $S_4^a$	342
$(m\text{-Me-C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$	歪んだ $S_4^a$	391
$(p\text{-Me-C}_6\text{H}_5)_4\text{Ge}$	歪んだ $S_4^a$	400
$(\text{PhCH}_2)_4\text{Ge}$	歪んだ $S_4$	350
$\text{Ph}_3\text{GeMe}$	非対称	n.o.
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$	非対称	n.o.

n.o. not observable

<sup>a</sup> M. Charisé, S. Roller, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, **427** (1992) 23-31

### 文 献

- 1) Y. Takeuchi, K. Tanaka, N. Kakimoto, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3835.
- 2) A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, ch 2.
- 3) M.E. Smith, E.R.H van Eck, *Progress in Nuclear Magn. Reson.* **34** (1999) 159-201
- 4) Y. Takeuchi, M. Nishikawa, K. Tanaka, T. Takayama, M. Imanari, K. Deguchi, T. Fujito and Y. Sugisaka, *Chem. Commun.* 2000, 687