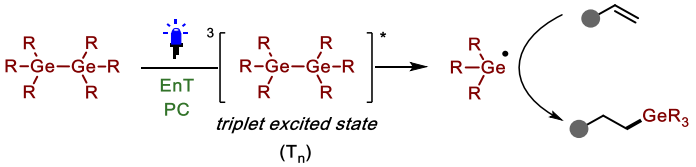
光増感剤とジゲルマニウムを用いたラジカル的ゲルミル化反応の開発

（東工大物質理工[1]）○飯室遥香[1]・石垣信穂[1]・井上智仁[1]・永島佑貴[1]・田中健[1]
Development of Radical Germylations Using Photocatalyst and Digermane ([1]*Graduate School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Haruka Iimuro,[1] Shiho Ishigaki,[1] Tomonori Inoue,[1] Yuki Nagashima,[1] Ken Tanaka[1])

Germanium, a homologous element to carbon (Group 14), is a high-period element that can form stable bonds with carbon. Organogermanium compounds have attracted attention as bioactive compounds and building blocks. Therefore, synthetic methods for diverse organic germanium compounds are required. Recently, diverse germylation reactions via in situ generations of germyl radicals were developed for synthesis of organogermanium compounds under mild conditions. On the other hand, we have developed photoinduced silylation reactions through photolysis of Si–B and B–B bonds by appropriate reaction designs[1,2]. Based on our previous research, we herein reported a new method for in situ generation of germyl radicals using digermane (Ge–Ge). This protocol enabled the visible-light-induced hydrogermylation reaction of alkenes under mild conditions through photolysis of digermane with a photocatalytic energy transfer process.
Keywords : germyl radical; hydrogermylation; photolysis; organogermane compound; photoinduced reaction

炭素と同じ第 14 族元素であるゲルマニウムは、高周期元素でありながら炭素と安定な結合を形成できる。また極めて毒性が低く、炭素元素と置き換えることで脂溶性・分子体積・3 次元構造を変化させることができるので、生理活性物質の部分構造として注目されてきた。さらに、炭素–ゲルマニウム結合はビルディングブロックとして有用であり、より多様な有機ゲルマニウム化合物の開発法が求められている。

有機ゲルマニウム化合物の温和な合成法として、ゲルミルラジカルを用いる方法は有用であり、これまでに様々な前駆体を用いたラジカル発生法が報告されてきた。一方、我々はこれまでに Si–B / B–B といった元素間結合を光励起により開裂させ、有機反応に利用してきた[1,2]。本研究ではこの知見を応用し、ジゲルマン (Ge–Ge) を前駆体としたゲルミルラジカルの新規発生法に取り組んだ。種々検討の結果、光増感剤によるエネルギー移動を利用することで、可視光照射下 Ge–Ge 結合の光開裂が進行し、ゲルミルラジカルが生成することを見出した。また本反応をアルケンに適用することで、幅広い基質に対し高収率でヒドロゲルミル化体が得られることを見出した。



1) S. Ishigaki, Y. Nagashima, M. Uchiyama, K. Tanaka, *et al. Nat. Commun.* **2023**, *14*, 652.
2) R. Arai, Y. Nagashima, T. Koshikawa, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 10371.

© The Chemical Society of Japan