

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：32686

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05468

研究課題名(和文) 高周期典型元素を中心とするヘテロアレン型分子の創製と系統的物性解明

研究課題名(英文) Synthesis of heavier main-group element-centered heteroallene type molecules and their systematic property elucidation

研究代表者

菅又 功 (Sugamata, Koh)

立教大学・理学研究科・特任准教授

研究者番号：80646886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：高周期16族元素である硫黄やセレンを中心とするヘテロアレン類、ビス(メチレン)-4-カルコゲナンはこれまでに安定な化合物として合成・単離された例はなかった。最近、研究代表者はそれらを安定な化合物として合成・単離することに成功し、その構造や性質を明らかとした。本研究課題ではさらに高周期元素であるテルルを中心としたアレン類の合成とその性質解明を目的として研究を行った。第二周期元素である炭素と第五周期元素であるテルルの多重結合化合物はその例が非常に限られており、その性質は未解明であった。かさ高いケイ素置換基を用いることでその合成および性質を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高周期典型元素を含む多重結合は、第二周期元素のみから構成される多重結合と比較して特異な性質を示すことが知られている。そのためこれまで高周期典型元素を含む多重結合化合物が合成され、その性質が明らかとされてきた。本研究における目的化合物は、高周期16族元素を中心原子とするアレン類であり、これまで報告例のない未踏分子の一つである。それらの合成および性質解明は、新たな性質の発現や今後の分子設計の指針となるため、学術的に極めて意義深い。特に、周期の異なる原子同士の結合は強く分極することや結合自体が弱いため、合成自体が困難であった。それらの合成および性質解明を行った本課題は非常に意義のある研究である。

研究成果の概要(英文)：Recently, we have successfully synthesized and isolated of the first sulfur- and selenium-centered allene-type bis(methylene)sulfane and bis(methylene)selane as stable compounds. In the present study, synthesis and properties of bis(methylene)tellane have been achieved by the reaction of bis(silyl)carbenoid with elemental tellurium.

研究分野：有機元素化学

キーワード：ヘテロアレン 高周期16族元素 単結晶X線構造解析

3. 研究の方法

これまでに合成法が確立している硫黄、セレンを中心とするヘテロアレン型分子、ビス(メチレン)スルファンおよびセランの合成法を鑑み、ビス(メチレン)テランを合成・単離し、X線結晶構造解析や各種分光分析、計算などによってこの新規結合 $>C=Te=C<$ の結合状態を明らかにする。合成したビス(メチレン)テランと種々の試薬との反応を行うことでその反応性を明らかにする。

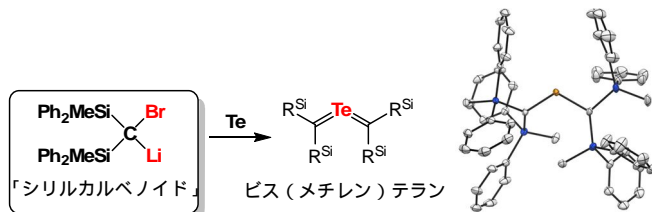


図. ビス(メチレン)テランの合成と構造

4. 研究成果

本研究課題を遂行するにあたり、目的のビス(メチレン)テランの合成検討のみではなく、硫黄およびセレン類縁体の反応性の調査も同時に行ってきた。目的のビス(メチレン)テランの合成検討では、硫黄・セレン類縁体の合成法と同様、発生させたビス(シリル)カルベノイドと単体テルルを反応させることで、目的のビス(メチレン)テランと考えられる濃青色の化合物を得ることができた。一方で、シリルカルベノイドの高反応性を活用した環状ポリセレニド類の合成にも着手した。かさ高いシリルカルベノイドを用い、反応温度や加えるセレンの当量をコントロールすることで、異なるセレン数からなる環状ポリセレニド類の選択的な合成に成功した。

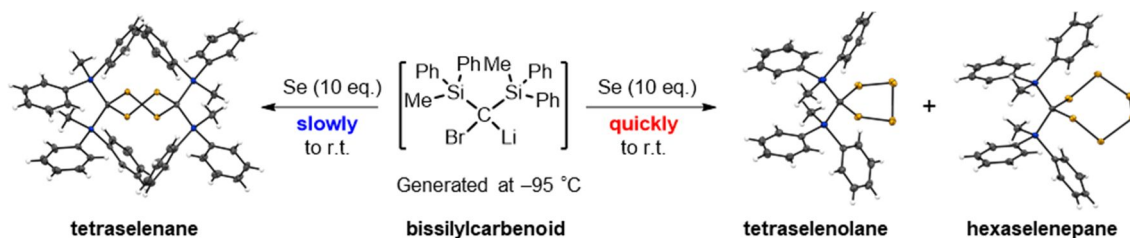


図 シリルカルベノイドを活用した環状ポリセレニドの選択的合成

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugamata Koh, Urao Yukiko, Minoura Mao	4. 巻 49
2. 論文標題 (Thio)(silyl)carbene and (seleno)(silyl)carbene gold(i) complexes from the reaction of bis(methylene)- 4-sulfane and bis(methylene)- 4-selane with chloro(dimethylsulfide)gold(i)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7688 ~ 7691
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0DT00967A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugamata Koh, Asakawa Teppei, Minoura Mao	4. 巻 26
2. 論文標題 Synthesis and Structural Analysis of Organic Cyclic Polyselenides Obtained from the Reaction of a Bissilylcarbenoid with Selenium	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 e202200780
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202200780	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sugamata Koh, Asakawa Teppei, Urao Yukiko, Minoura Mao	4. 巻 61
2. 論文標題 Tellurium-Centered Bent Allenes: Synthesis, Characterization, and Reactivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 17641 ~ 17645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c02697	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 浅川哲平、菅又功、箕浦真生
2. 発表標題 ゲルマニウムを中心とする直線アレン分子の合成とその構造
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浅川哲平、菅又功、箕浦真生
2. 発表標題 高いケイ素置換基を用いた新規環状ポリセレニドの合成・構造・反応
3. 学会等名 第1回立教大学・学習院大学大学連携化学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浅川哲平、菅又功、箕浦真生
2. 発表標題 ビスシリルカルベノイドを用いた環状ポリセレニドの合成・構造・反応
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 菅又功
2. 発表標題 高周期16族元素を中心とするヘテロアレン型分子の合成と性質
3. 学会等名 筑波大学第三回元素セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又功、箕浦真生
2. 発表標題 含テルルヘテロアレン型分子 $R_2C=Te=CR_2$ の反応性
3. 学会等名 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又功、箕浦真生
2. 発表標題 新規シリルカルベン金錯体の発生と構造
3. 学会等名 第24回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又功、箕浦真生
2. 発表標題 累積多重結合の中心にセレン()を有する化合物の合成と性質
3. 学会等名 第6回日本セレン研究
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浦尾有紀子、菅又功、箕浦真生
2. 発表標題 テルルを中心とするヘテロアレン型分子bis(methylene)-4-tellaneの合成と構造
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------