科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号: 32686

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2012~2014

課題番号: 24550063

研究課題名(和文)弱い化学結合をもつ未踏16族元素化合物の創製

研究課題名(英文)Creation of Novel Group 16 Element Compounds having Weak Chemical Bonds

研究代表者

箕浦 真生(Minoura, Mao)

立教大学・理学部・教授

研究者番号:30274046

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文):高周期典型元素化合物の化学は、弱い多重結合(パイ結合)に嵩高い置換基を導入して速度論的安定化による手法により発展してきた。しかし、高周期元素を含む弱いシグマ結合の性質解明はその不安定性のため充分に行われていない。本研究では、とりわけ弱いシグマ結合をもつことで知られる高周期16族元素未踏分子群の創製を行い、それらの性質解明を目的とした。高純度試薬を調製し不安定中間体を単離することで、1)高周期16-14族元素間単結合をもつテルリド類の系統的合成と単離、2)高度に分極したイミダゾリウムカルコゲノラートの合成法の開発、3)過酸化物の酸素を高周期元素に置き換えた不飽和スルフェン酸の合成を達成した。

研究成果の概要(英文): The chemistry of heavier main group elements has been developed with respect to weak multiple-bond (pi-bonding) utilizing the kinetic stabilization method. However, organoelement compounds containing weak sigma-bonds were less explored due to their instability. In this project, we investigated on weak sigma bonds containing group 16 elements. 1) Bis-silyl/germyltellurides were prepared using pure and isolated reagents, 2) Imidazolium-selone/-tellone having weak polar bonding system were successfully synthesized, 3) an Enesulfenic acid which is regarded as a sulfur analogue of reactive peroxide was isolated.

研究分野: 有機元素化学

キーワード: 典型元素 有機元素化学 相変化メモリ 結晶構造解析 テルル スルフェン酸 カルコゲン

1.研究開始当初の背景

高周期典型元素化合物の化学は、嵩高い置換基を導入して速度論的安定化による多重結合(パイ結合)や低配位化合物の研究を中心に発展してきた。また、近年、第三周期以降の16族元素(Ch = S, Se, Te)は、化合物群の多様性の観点から興味が持たれるばかりでなく、元素材料としての有用性から、高にのカルコゲン化合物の開発が望まれている。しかしながら、弱いシグマ結合を有いるのかしながら、弱いシグマ結合を有いる化合物群は本質的な取り扱いの困難さから系統的合成法の開発と性質の解明が立ち遅れており、その解決が望まれている。

2.研究の目的

本研究では、高周期 16 族元素に注目し、これまでに合成されていない弱いシグマ結合をもつ化合物の合成開発を行い、そのシグマ結合の性質の理解、シグマ結合の切断による 16 族元素の原子積層制御、弱い化学結合をもつ未踏分子群の創製を目的として研究を行った。

3. 研究の方法

極めて高純度の有機金属試薬を調製し、それを用いて不安定前駆体であるテルロラートやジリチウムテルリドを高真空または無酸素下で単離精製する技法を用いた。これと種々の典型元素を組み合わせ、高反応性のため合成検討が避けられていた化合物の創製が可能となった。また、過酸化物の硫黄同族体と見なせる不飽和スルフェン酸については、弱いシグマ結合を速度論的に保護する手法を用いた。

4.研究成果

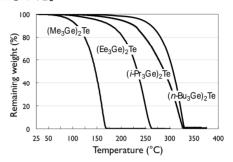
本研究の主な成果は、(1)典型元素材料原料として期待され、低温で分解することが求められる高周期14族-16族シグマ結合を有するシリル・ゲルミルテルリド、(2)分極した炭素テルル結合を有するイミダゾールテロンとアンチモン元素の導入、(3)単寿命種として知られ、過酸化物の硫黄同族体である不飽和スルフェン酸、これら(1)から、(3)の弱いシグマ結合を含む三種類の未踏分子群の合成単離の成功に見出すことが出来る。

(1) 高周期 14 族-16 族シグマ結合を有する ゲルミルテルリドの合成と性質

相変化メモリ(PCM)は次世代メモリとして注目を集めている。記憶素子を構成する相変化物質は、高周期典型元素であるゲルマニウム・アンチモン・テルルからなるカルコゲニド GST 材料が知られている。従来の CVD および ALD 法に用いられるテルル原料のジアルキルテルリド類は、揮発性は有するものの、成膜時に高温が必要である。低温領域で含テルル膜を得ることを目的として、弱いシグマ結合を含むゲルマニウム置換基を有するテル

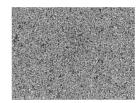
リド類 $[(R_3Ge)_2Te, R = Me, Et, etc]$ の合成・ 単離法の確立のための検討を行った。

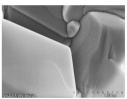
ゲルミルテルリド $(R_3Ge)_2$ Te は、微細化した金属 Li と単体 Te を用い、Li₂Te 自体を無酸素下条件で白色固体として合成単離し、これと R_3GeCI を用いて合成を行なうことで、CVD や ALD 法に供するに十分な量のゲルミル置換テルリドを純粋に得ることが出来るようになった。



テルル化合物の熱重量分析プロット

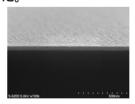
 $(Me_3Ge)_2$ Te を用い様々な条件検討を行った結果、i- Pr_2 Te を用いた場合と比較し、粒径も小さく均質な薄膜が得られ(下 SEM 画像左)、より穏やかな条件で成膜制御可能となった。

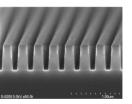




 $(\mathrm{Me_3Ge})_2\mathrm{Te} + \, \mathrm{SbCl_3} \text{ at } 100 \,\, \mathrm{C}, \, \mathrm{CVD} \quad \textit{Cf. i'} \mathrm{Pr_2Te} + \, \mathrm{SbCl_3} \text{ at } 330 \,\, \mathrm{C}, \, \mathrm{CVD}$

得られた条件をもとに、CVD/ALD 法で GST 膜を成膜させたところ、室温で GST 膜 $(Ge_2Sb_2Te_5)$ を得ることに世界で初めて成功した。





GST amorphous film (CVD of GST at RT)

GST film on trench wafer (CVD of GST at RT)

(2)*N*-シリル置換イミダゾールテロンの合成

イミダゾールチオン・セロン類は分極した 炭素-カルコゲン結合を活用する有用な金属 配位子として知られている。窒素上にシリル 基を導入したカルコゲノイミダゾール類を 系統的に合成しカルコゲン(Ch = S, Se, Te) 結合部位の性質の変化と反応性を検討した。

1-メシチルイミダゾールを出発原料とし、THF中 BuLiで脱プロトン化後、単体硫黄またはセレン、テルルを加え、それぞれカルコゲノラートを発生させ、トリアルキルシリルクロリドを反応させることで目的とするカル

コゲノウレア類が得られた。

N
$$\frac{1) \text{ } n\text{-BuLi}}{2) \text{ Ch}}$$

ChLi

N $\frac{\text{ChLi}}{N}$

RCI

Ch = S, Se, Te

R = Me₃Si, t-BuMe₂Si

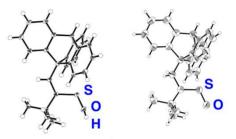
得られたイミダゾールカルコゲノン類はいずれも高反応性であり、結晶構造解析および各種データより炭素カルコゲン結合は高度に分極していることが判明した。またテロンは SbCI₃と反応し、対応するアンチモンテルリドを与えることが判った。

	C-Ch(Å)	δ 13 C-Ch	δ Ch
S	1.675	169.3	
Se	1.843	164.0	⁷⁷ Se 109.05
Te	2.073	134.6	¹²⁵ Te -12.9

(3)過酸化物硫黄同族体、不飽和スルフェン酸の合成

過 酸 化 物 (R-0-0-H) の 硫 黄 同 族 体 (R-S-0-H) は高反応性中間体と知られ、特に不飽和スルフェン酸 $(R_2C=CR-S-0-H)$ は、単寿命種として自然界、生体内において重要な役割を担っていると考えられている。しかし、その弱いシグマ結合に起因する不安定性ゆえに単離例はなかった。本研究課題において、速度論的安定化を行った 水素を有するチオケトンを合成し、これを出発原料として未知の化学種であるエンスルフェン酸の合成検討を行った。

チオカルボニル炭素上に導入する嵩高い 置換基として t-ブチル基と 位に水素をもつ メチルトリプチシル基(-CH2-Trp)を選び検討 を行った。チオケトンは、対応するヒドラゾ ンに対しトリエチルアミンと二塩化二硫黄 を加えることで安定なピンク色の固体とし て単離した。チオケトンに塩基を反応させた ところ、 水素引き抜き反応が進行し、溶液中でエンチオラートが生成した。続くプロトン化により、対応する安定なチオールが得られた。エンチオールの X 線結晶構造解析から、チオール部位はトリプチシル基の 2 つの本がでは、カールの間に挟みこまれ、トリプチシルがと考えいる。各種条件検討を行い、エンチオールの酸化反応による不飽和スルフェン酸の弱いシグマ結合は、加熱することで容易に対応するスルフィンへと異性化することが判明した。



不飽和スルフェン酸

スルフィン

本研究課題で得られた弱いシグマ結合に 関する知見は、典型元素、相変化材料への応 用研究の基礎となり、また不飽和スルフェン 酸については学術的基礎理解のための新し い化合物群の創製に繋げる予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

[学会発表](計 30件)

- 1. 特別講演:<u>箕浦真生</u>, "種々の酸化状態を有する有機 16 族元素化合物の合成と性質"第 41 回有機典型元素化学討論会, 2014年 11月 28日,宇部市文化会館文化ホール山口県・宇部市)
- 2. 招待講演: <u>Minoura Mao</u>, Yukimoto Mariko, "Synthesis and Characterization of , -Unsaturated Sulfenic Acid" 26th

-Unsaturated Sulfenic Acid 26th International Symposium on Organic Chemistry of Sulfur, 2014年8月26日, Istanbul (Turkey)

- 3. 特別企画講演: <u>箕浦真生</u>, "構造解析上で注意すべき点-空間群決定と双晶の取扱いの実例を中心に-"第93回日本化学会春季年会,2014年3月25日,立命館大学(滋賀県・草津市)
- 4. 招待講演: Minoura Mao, "Synthesis and Characterization of Reactive Tellurium Compounds for Phase Change Memory Materials" 10th International Conference on Heteroatom Chemistry, 2012 年 5 月 25 日, 京都大学(京都府・宇治市)

6.研究組織 (1)研究代表者 箕浦 真生(Minoura, Mao) 立教大学・理学部・教授

研究者番号:30274046