

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 (π -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を持たれるばかりでなく、元素材料としての有用性から、高反応性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す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

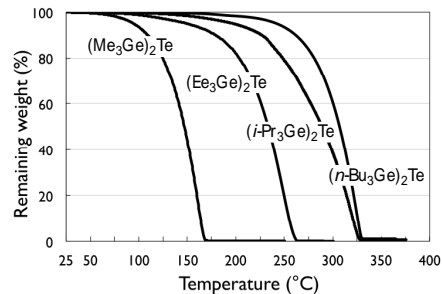
本研究の主な成果は、(1) 典型元素材料原料として期待され、低温で分解することが求められる高周期14族-16族シグマ結合を有するシリル・ゲルミルテルリド、(2) 分極した炭素テルル結合を有するイミダゾールテロンとアンチモン元素の導入、(3) 単寿命種として知られ、過酸化物の硫黄同族体である不飽和スルフェン酸、これら(1)から(3)の弱いシグマ結合を含む三種類の未踏分子群の合成単離の成功に見出すことができる。

(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

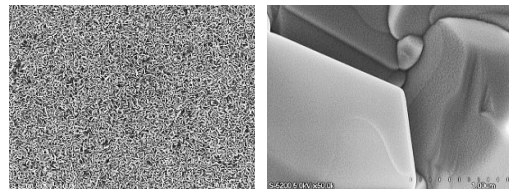
リド類[(R₃Ge)₂Te, R = Me, Et, etc.]の合成・単離法の確立のための検討を行った。

ゲルミルテルリド (R₃Ge)₂Te は、微細化した金属 Li と単体 Te を用い、Li₂Te 自体を無酸素条件下で白色固体として合成単離し、これと R₃GeCl 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。



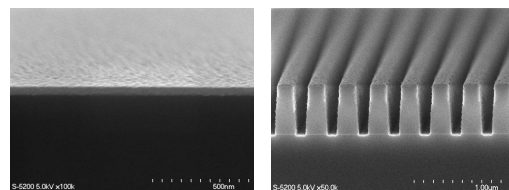
テルル化合物の熱重量分析プロット

(Me₃Ge)₂Te を用い様々な条件検討を行った結果、*i*-Pr₂Te 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。



(Me₃Ge)₂Te + SbCl₃ at 100 °C, CVD vs. *i*-Pr₂Te + SbCl₃ at 330 °C, 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 (Ge₂Sb₂Te₅) を得ることに世界で初めて成功した。



GST amorphous film (CVD of GST at RT) vs. 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

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