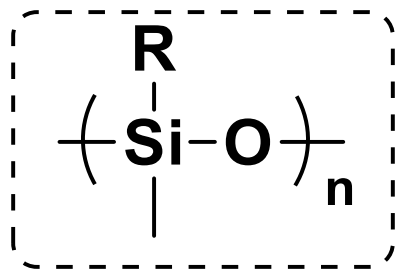


# 「高機能ヒドロシリル化触媒の開発／ ケイ素-炭素結合形成技術」

国立研究開発法人産業技術総合研究所 中島裕美子

# シリコーン



R = フェニル基 (耐熱性)

= トリフルオロプロピル (耐溶剤性)

直鎖状



オイル

直鎖状



ゴム

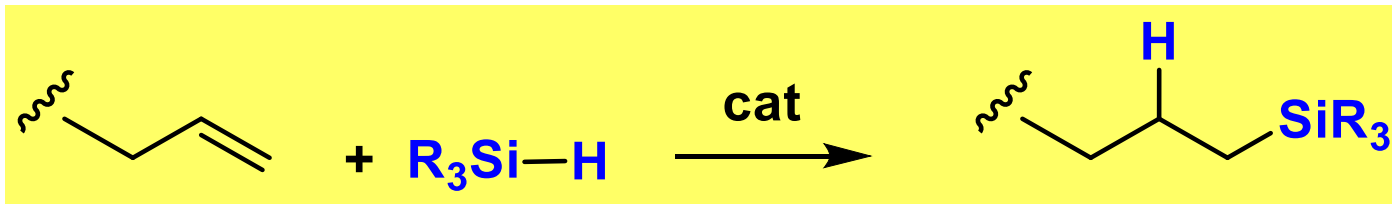
分岐状



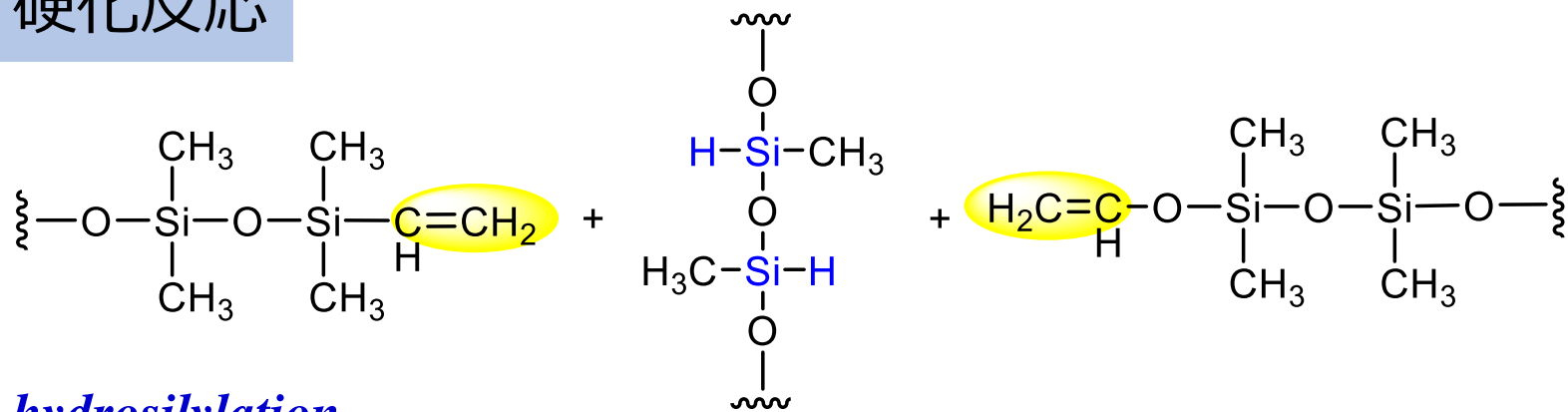
レジン

用途：エレクトロニクス・輸送機・化学・繊維・食品・化粧品・建築 等

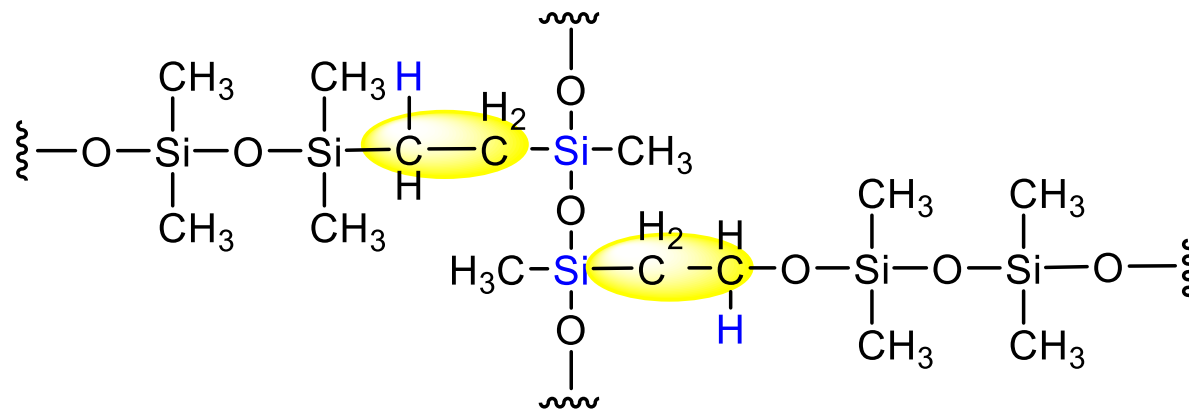
# ヒドロシリル化反応を利用したシリコンの硬化



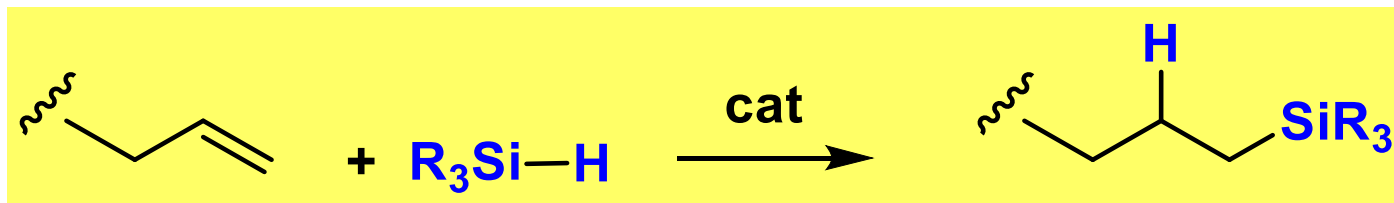
## 硬化反応



Pt cat

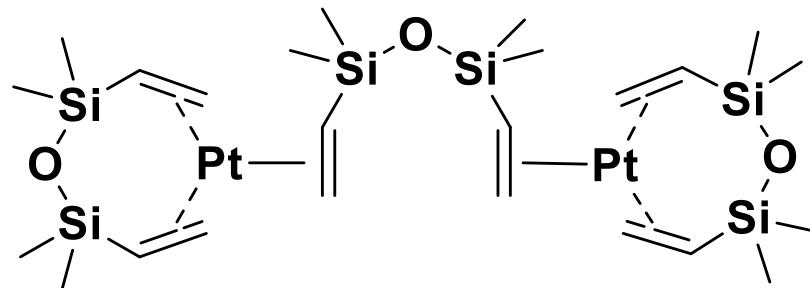


# 白金触媒によるヒドロシリル化反応



cat:  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

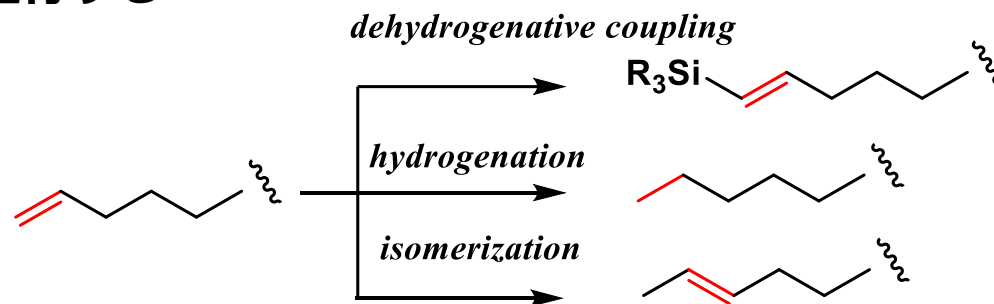
Speir's cat



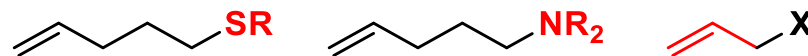
Karstedt's cat

★ 白金は高価・地球上に遍在

★ 副反応が進行する



★ 配位性および反応性官能基によって失活する



1. 安価なニッケル触媒の開発  
(白金触媒の代替)

2. 高機能ヒドロシリル化触媒の開発  
(白金では不可能な反応に挑戦)

# 白金から安価な金属へ

Pt : 4500 yen / g

Ru : 300 yen / g

Rh : 3300 yen / g

Ir : 3000 yen / g

ケイ素化学産業 5.6トン 消費/2007年

↑  
(年間消費量の ca. 3%)

A. J. Holwell, *Platinum Metal Rev.*, 2008, **52**, 243.



Fe : 0.2 yen / g

Ni : 3.2 yen / g

卑金属触媒開発に注目が集まっている

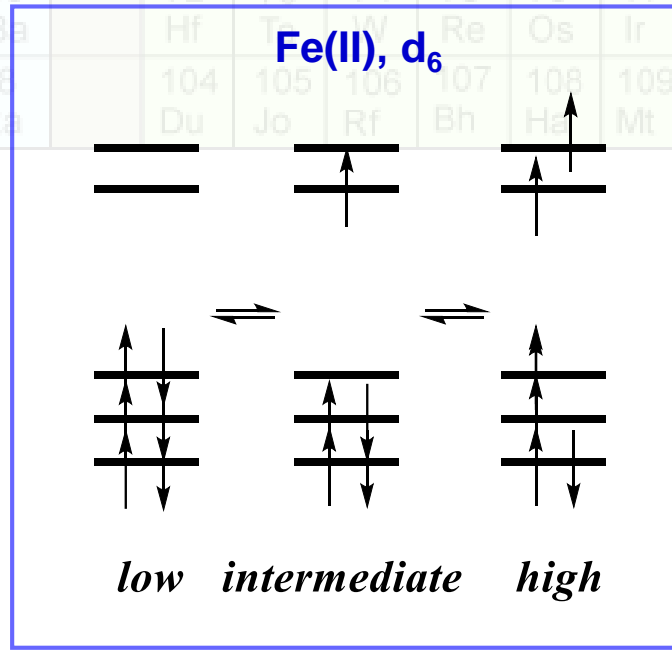
田中貴金属調べ (2013.7)

# 3d 金属触媒

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1						1 H												2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K												32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr											50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba											82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra																

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

Fe(IV) ↔ Fe(III) ↔ Fe(II) ↔ Fe(I) ↔ Fe(0) ↔ Fe(-I)



→ 安い

→ 低毒性

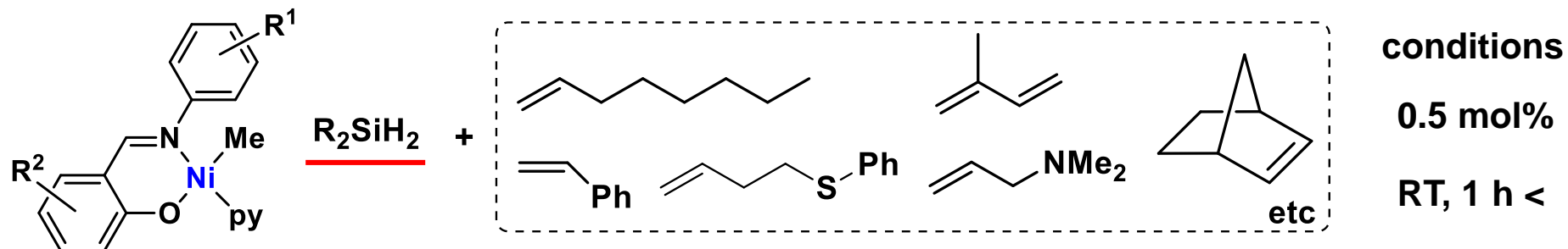
常磁性種

→ 不安定で分析や取り扱いが困難

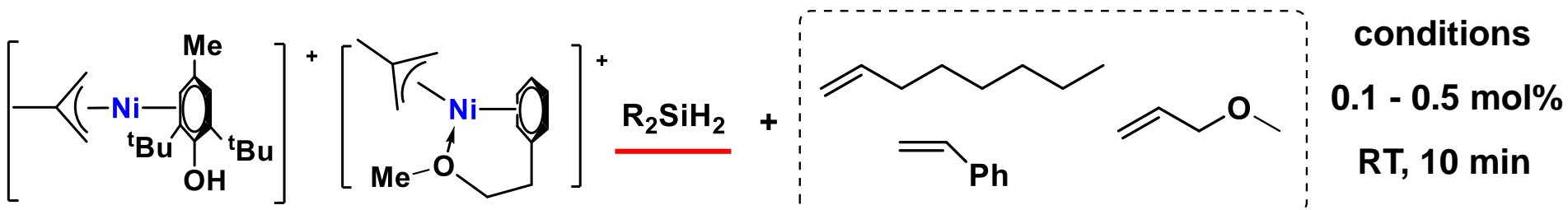
反応性制御が困難

# ニッケルヒドロシリル化触媒の開発

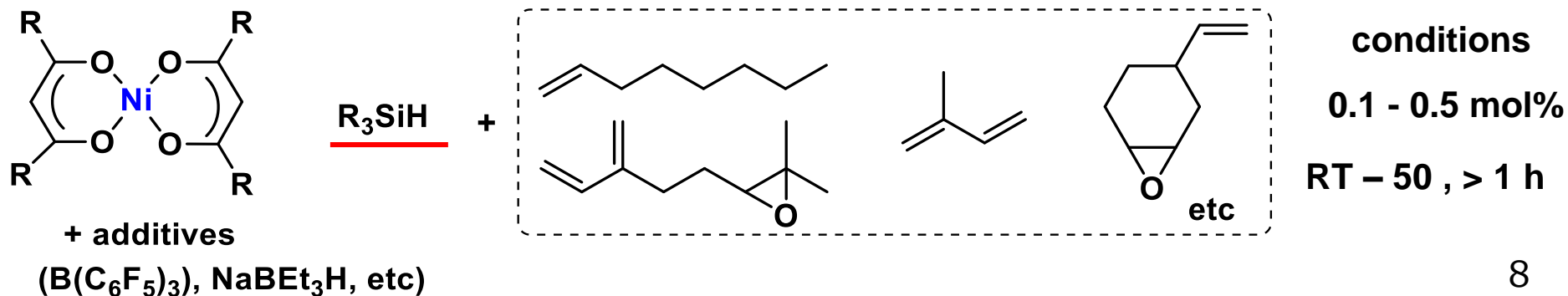
## 1. Salicylamidinato Ni methyl Complexes



## 2. Arene-supported Ni allyl Complexes

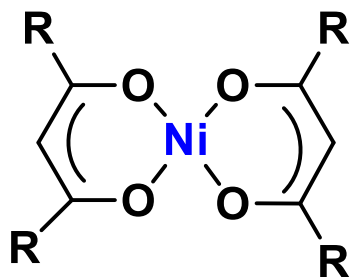


## 3. Ni(acac) system





# 空気下におけるヒドロシリル化



+ additives

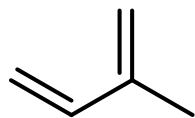
stable under air

7a: R = Me ¥ 440 yen/g

7b: R = <sup>t</sup>Bu ¥ 4200 yen/g

7c: R = CF<sub>3</sub> ¥ 9120 yen/g

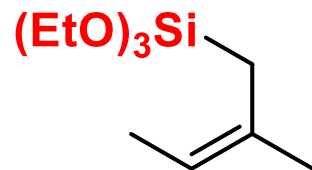
*Under air!*



Ni(acac)<sub>2</sub> (1 mol%)

Hydride reagent (10 mol%)

THF, RT, 14 h



+

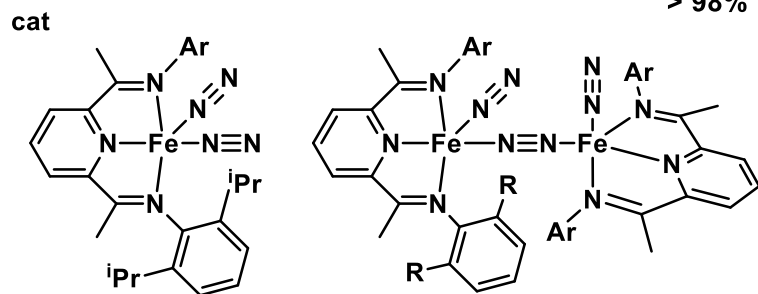
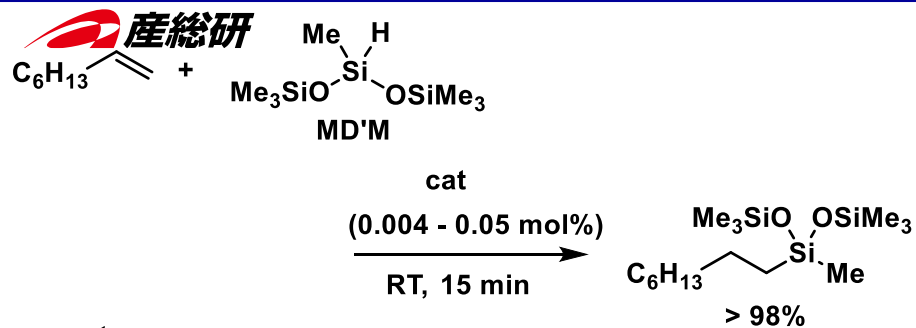


+

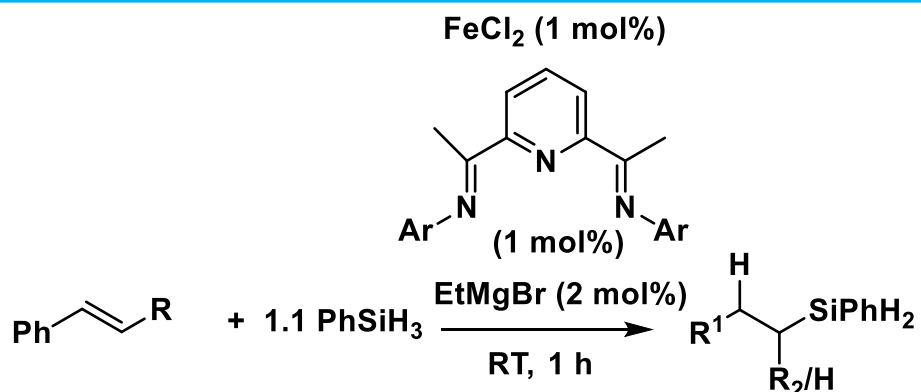
(EtO)<sub>4</sub>Si etc

NaH: 45% (79 : 21)

LiAlH<sub>4</sub>: 61% (78 : 22)

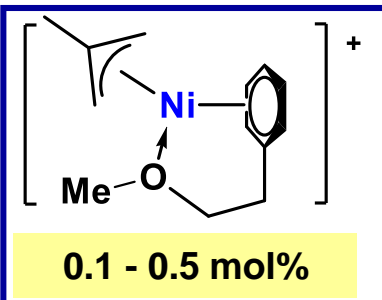


Chirik et al., *Science*, 2012, **335**, 567.

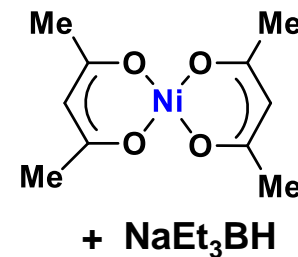


R = halides, amino-, ester-, keto-, imino-, imino ester-groups

Thomas et al., *Adv. Synth. Catal.*, 2014, **356**, 584.

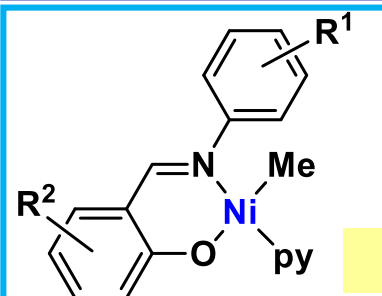


0.1 - 0.5 mol%

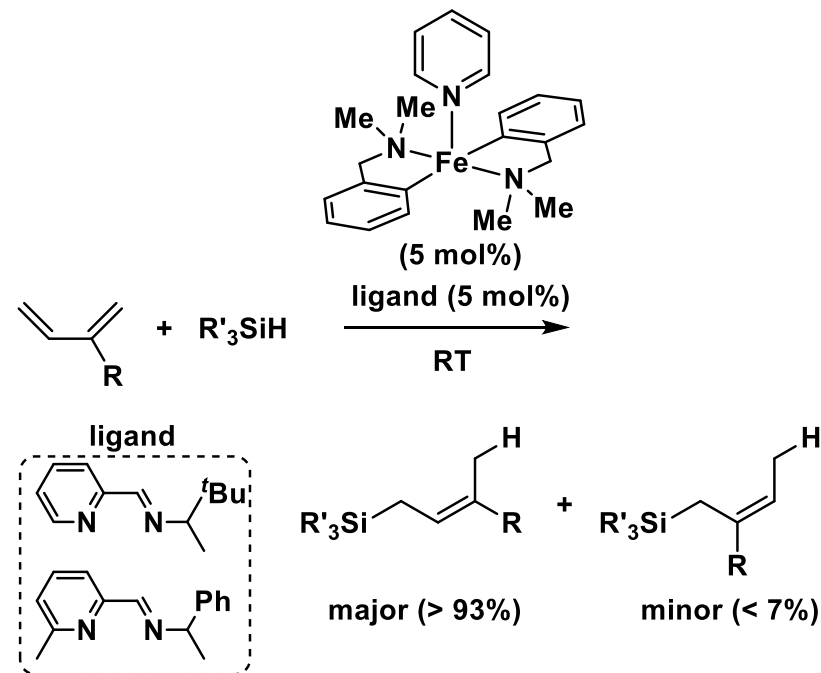


+ NaEt<sub>3</sub>BH

0.1 - 0.5 mol%, 1 h



0.5 mol%, 1 h



major (> 93%)

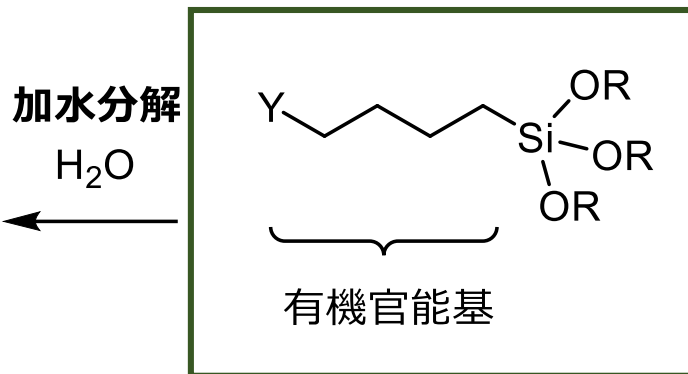
minor (< 7%)

Ritter et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13214.

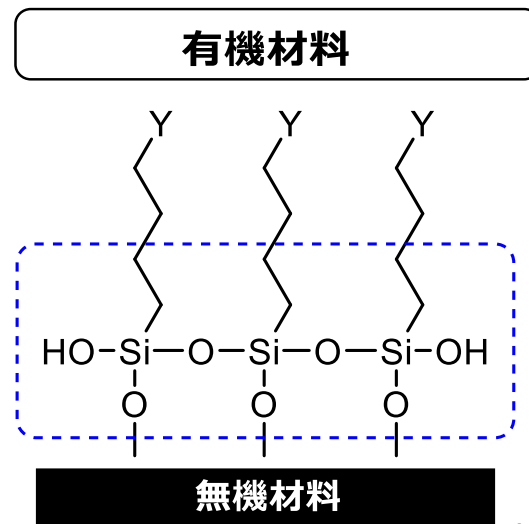
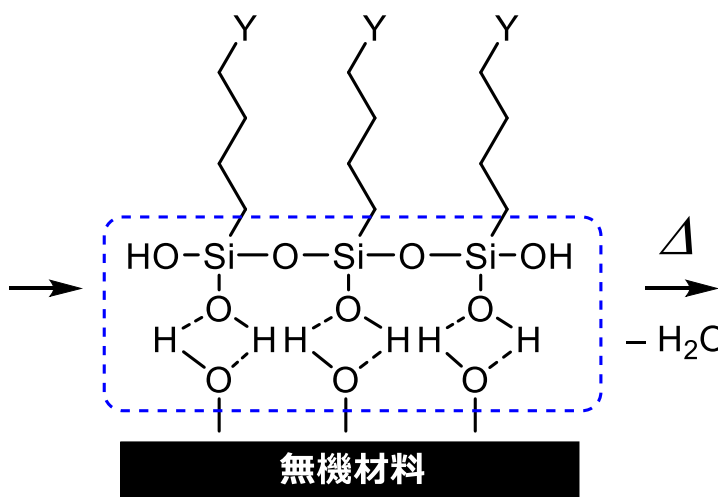
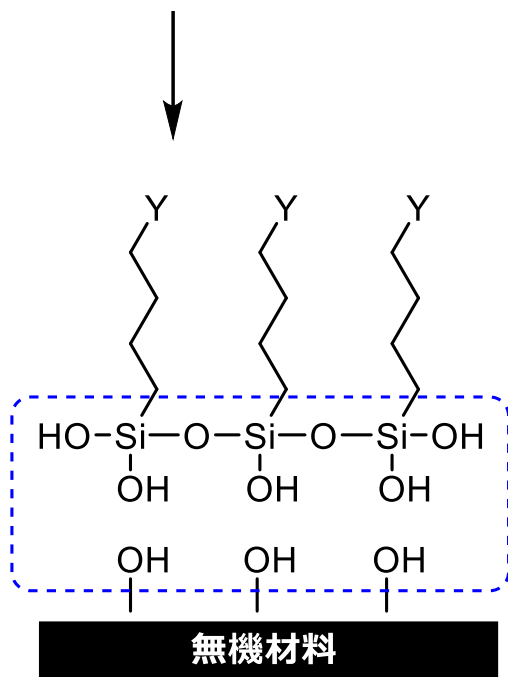
1. 安価なニッケル触媒の開発  
(白金触媒の代替)

2. 高機能ヒドロシリル化触媒の開発  
(白金では不可能な反応に挑戦)

# シランカップリング剤



2つの異質材料の間  
に結合を形成する



# ガラス強化繊維 (FRP)

不飽和ポリエステル

エポキシ樹脂

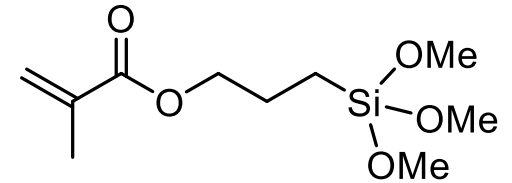
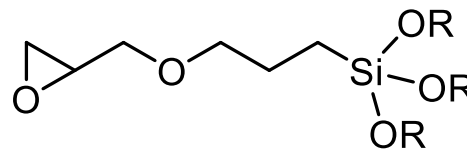
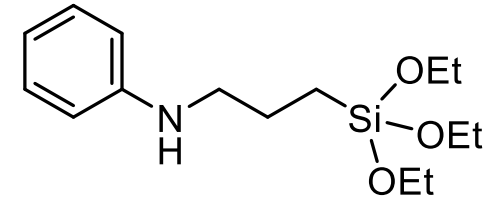
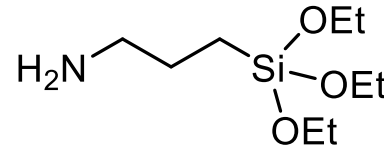
フェノール樹脂

ポリウレタン

×

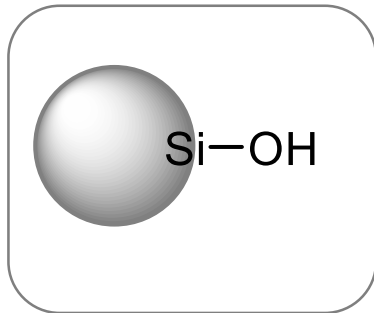
ガラス繊維

## シランカップリング剤の例



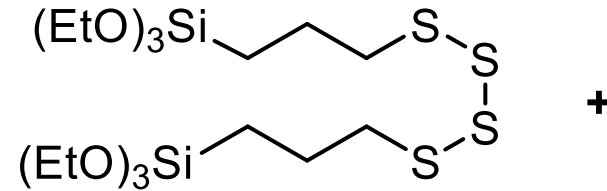
# シリカ配合ゴム (エコタイヤ)

シリカ



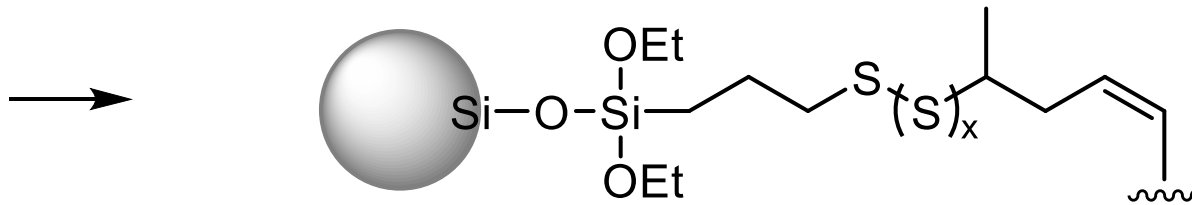
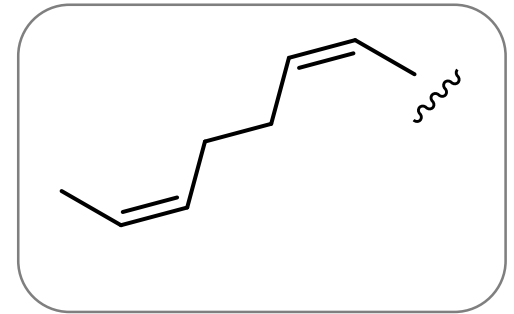
+

シランカップリング剤

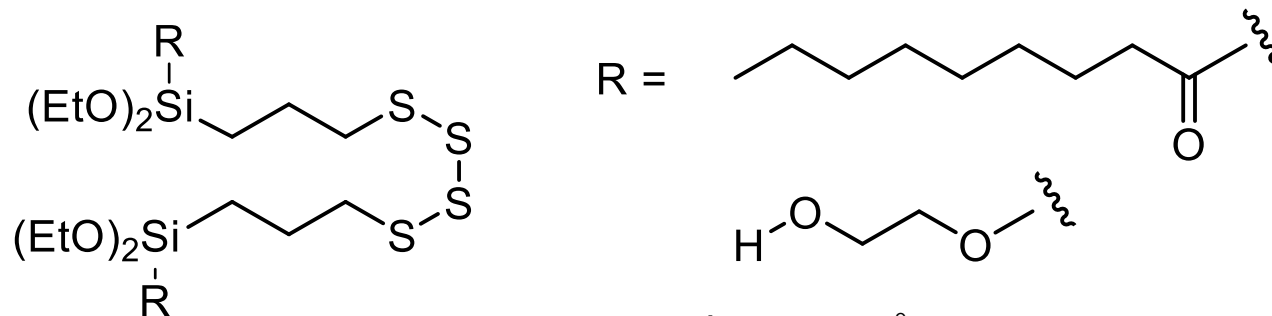


+

ゴム

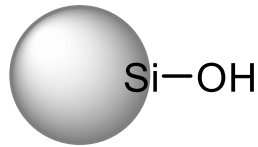


新しいシランカップリング剤



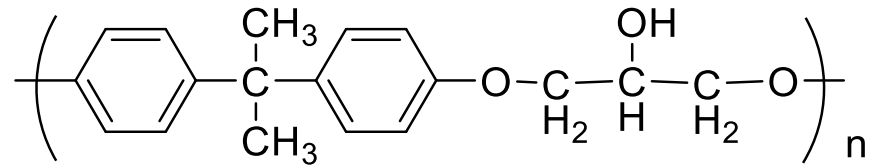
# 半導体封止樹脂

シリカ

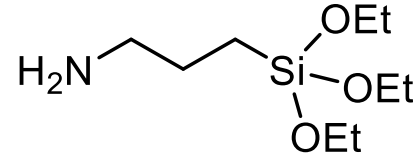
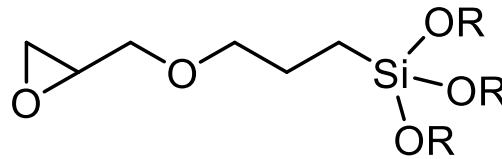
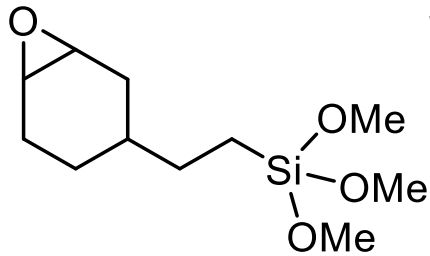


+

エポキシ樹脂



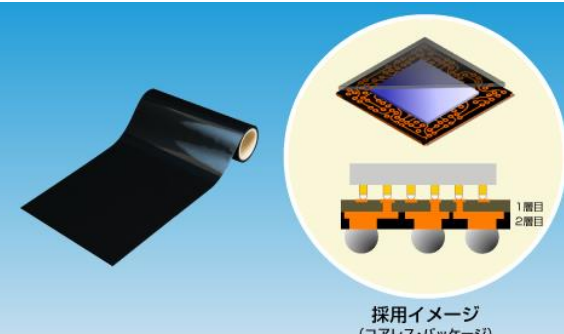
シランカップリング剤



パワーデバイス向け 高耐熱半導体封止材

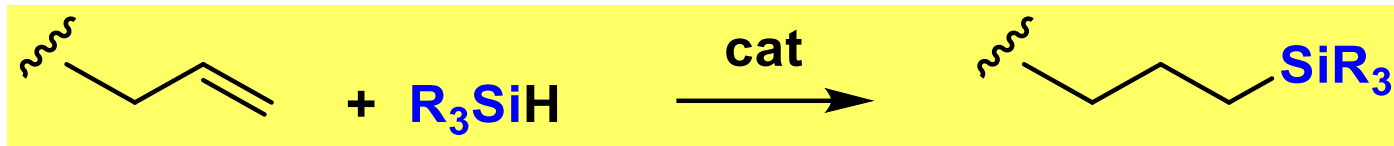


高誘電率封止材



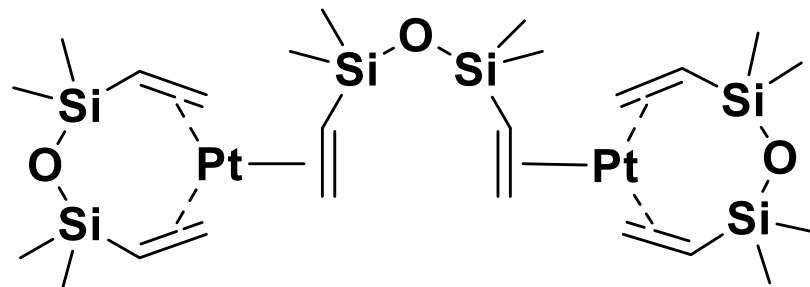
コアレス・パッケージ基板向けシート状封止材

# 白金触媒によるヒドロシリル化反応



cat:  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

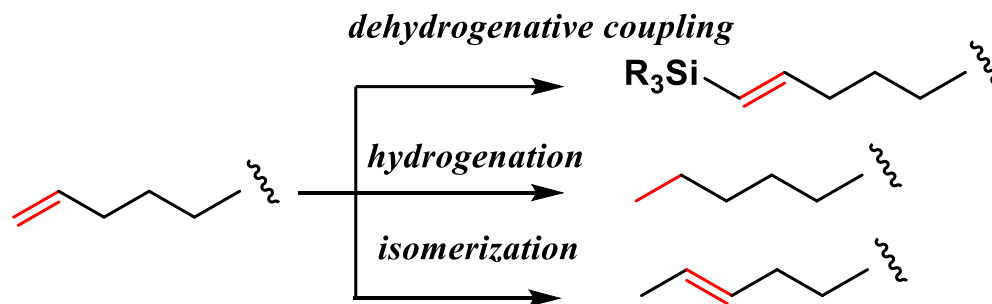
Speir's cat



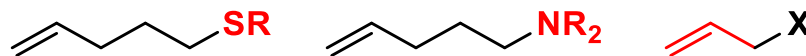
Karstedt's cat

★ 白金は高価・地球上に遍在

★ 副反応が進行する

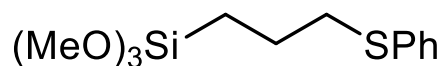
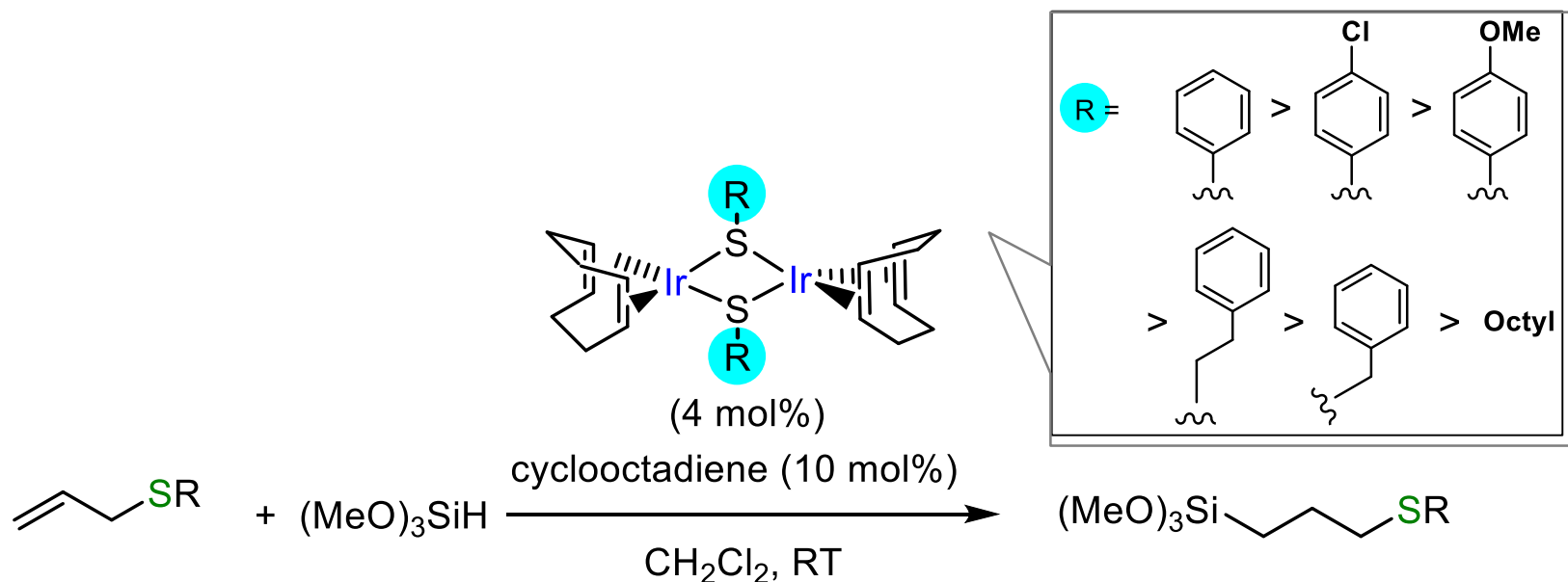


★ 配位性および反応性官能基によって失活する

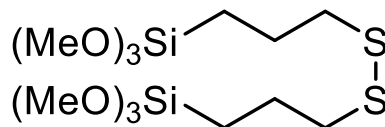




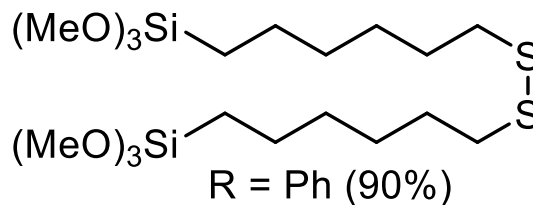
白金触媒が苦手とする基質への対応



- R =** Ph (90%)  
 4-Cl(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (65%)  
 4-MeO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (45%)  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (20%)  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub> (12%)  
 octyl (5%)

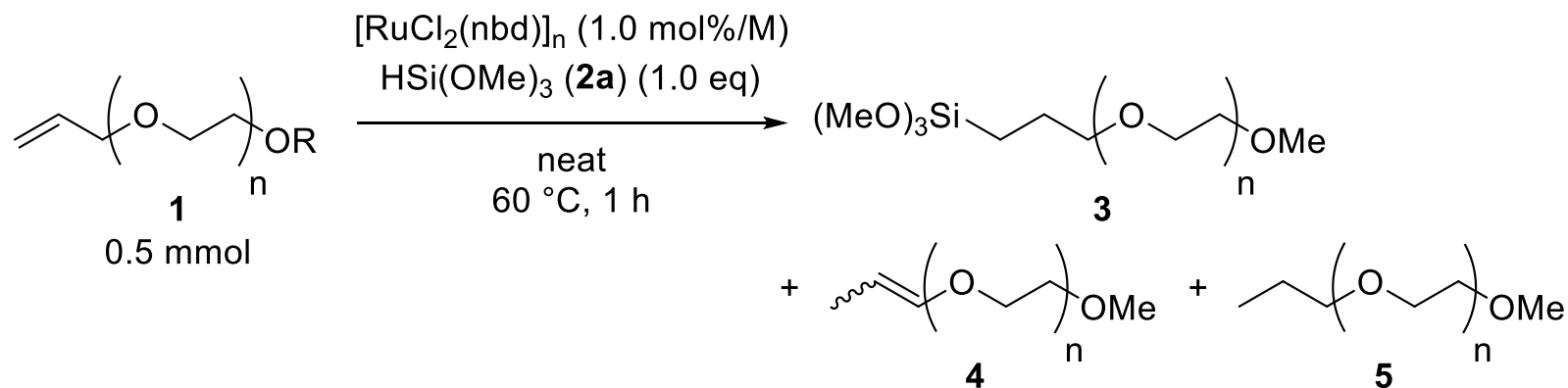


R = Ph (87%)



R = Ph (90%)

# ポリエーテル末端のヒドロシリル化



Entry	<b>1</b>	% conv. ( <b>1</b> )	% conv. ( <b>2</b> )	NMR %yield ( <b>3/4/5</b> ) [ $\text{RuCl}_2(\text{nbd})$ ] <sub>n</sub>	isolated %yield ( <b>3/4/5</b> )	NMR %yield ( <b>3/4/5</b> ) Karstedt's cat
7a	n = 14, R = Me ( <b>1e</b> )	>99	>99	92/7/<1	90 <sup>b</sup> ( <b>3g</b> )	66/29/5
8 <sup>a,c</sup>	n = 26, R = Me ( <b>1f</b> )	>99	>99	85/15/<1	-	72/16/11
9 <sup>a,c,d</sup>	<b>1f</b>	>99	77	92/8/<1	89 <sup>b</sup> ( <b>3h</b> )	-
10 <sup>a,c,d,e</sup>	<b>1f</b>	>99	80	92/8/<1	-	-
11	n = 2, R = H ( <b>1g</b> )	n.d.	88	complex mixture	-	-
12 <sup>f</sup>	<b>1a</b>	3	71	<1/<1/<1	-	-

<sup>a</sup> 反応時間3時間, <sup>b</sup> 3と4の混合物のNMRから決定, <sup>c</sup> 1 mLのDMEを溶媒として使用,

<sup>d</sup> 3当量の2aを使用, <sup>e</sup> 2.58 gのHgを使用, <sup>f</sup> 10 mol%のH<sub>2</sub>Oを使用

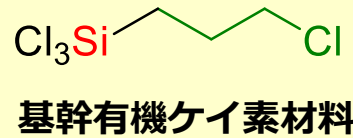
# 塩化アリルのヒドロシリル化

## トリクロロシランと塩化アリルのヒドロシリル化

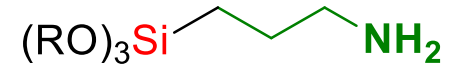


+

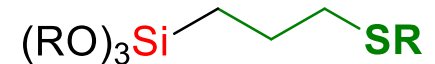
触媒



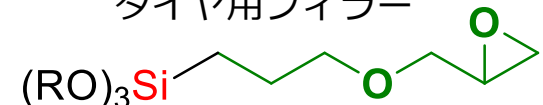
シランカップリング剤



半導体用封止樹脂



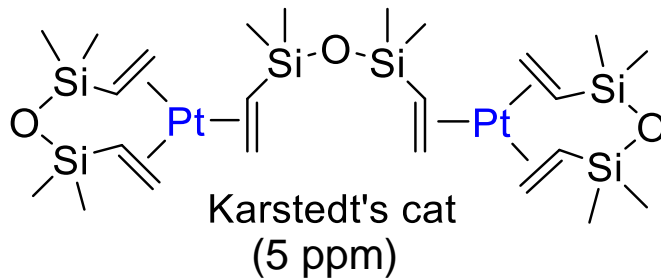
タイヤ用フィラー



シーリング材の接着促進剤

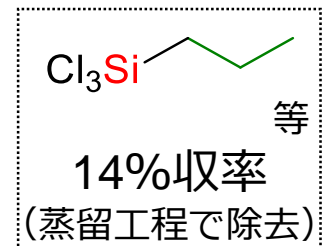
## 既存の白金触媒技術：望まない有機ケイ素化合物が副生

現行法：



86%収率

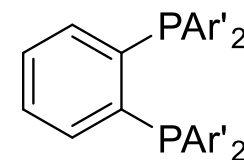
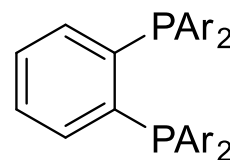
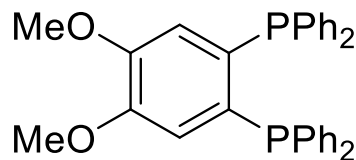
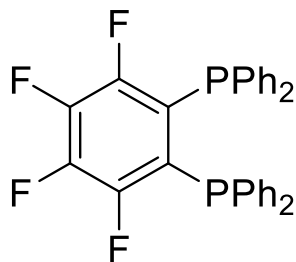
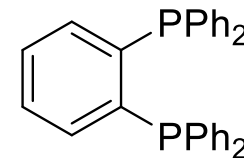
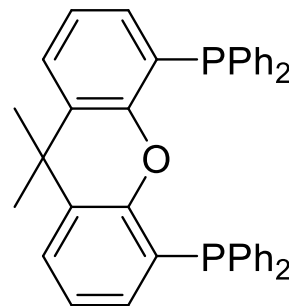
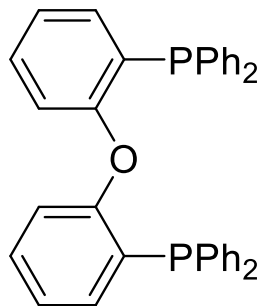
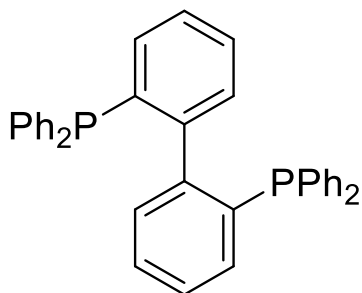
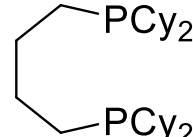
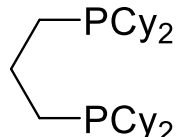
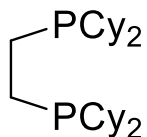
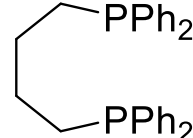
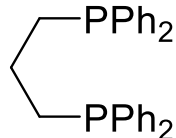
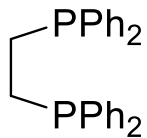
+



# 触媒スクリーニング

ロジウム 前駆体・イリジウム前駆体・白金前駆体

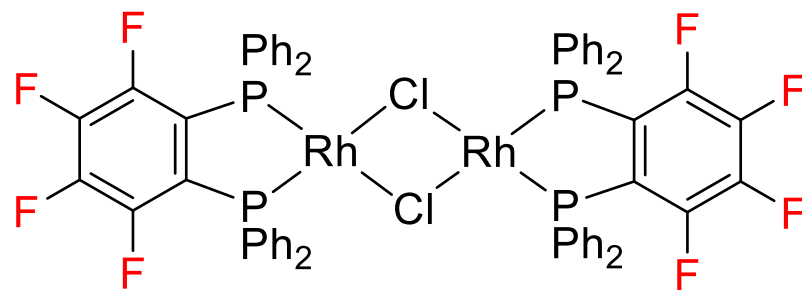
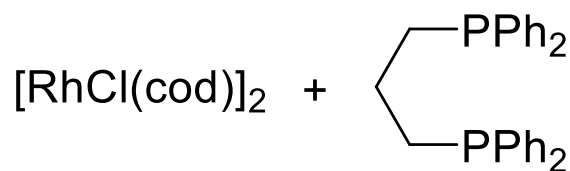
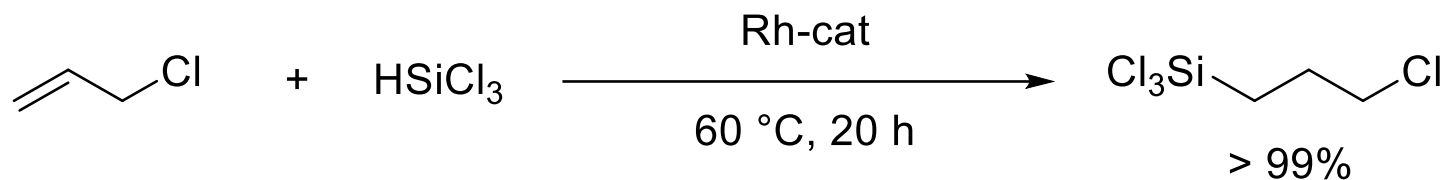
×



Ar = 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Ar = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

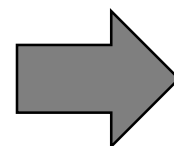
# 触媒スクリーニング



0.05 mol%, > 95%  
TON 2000

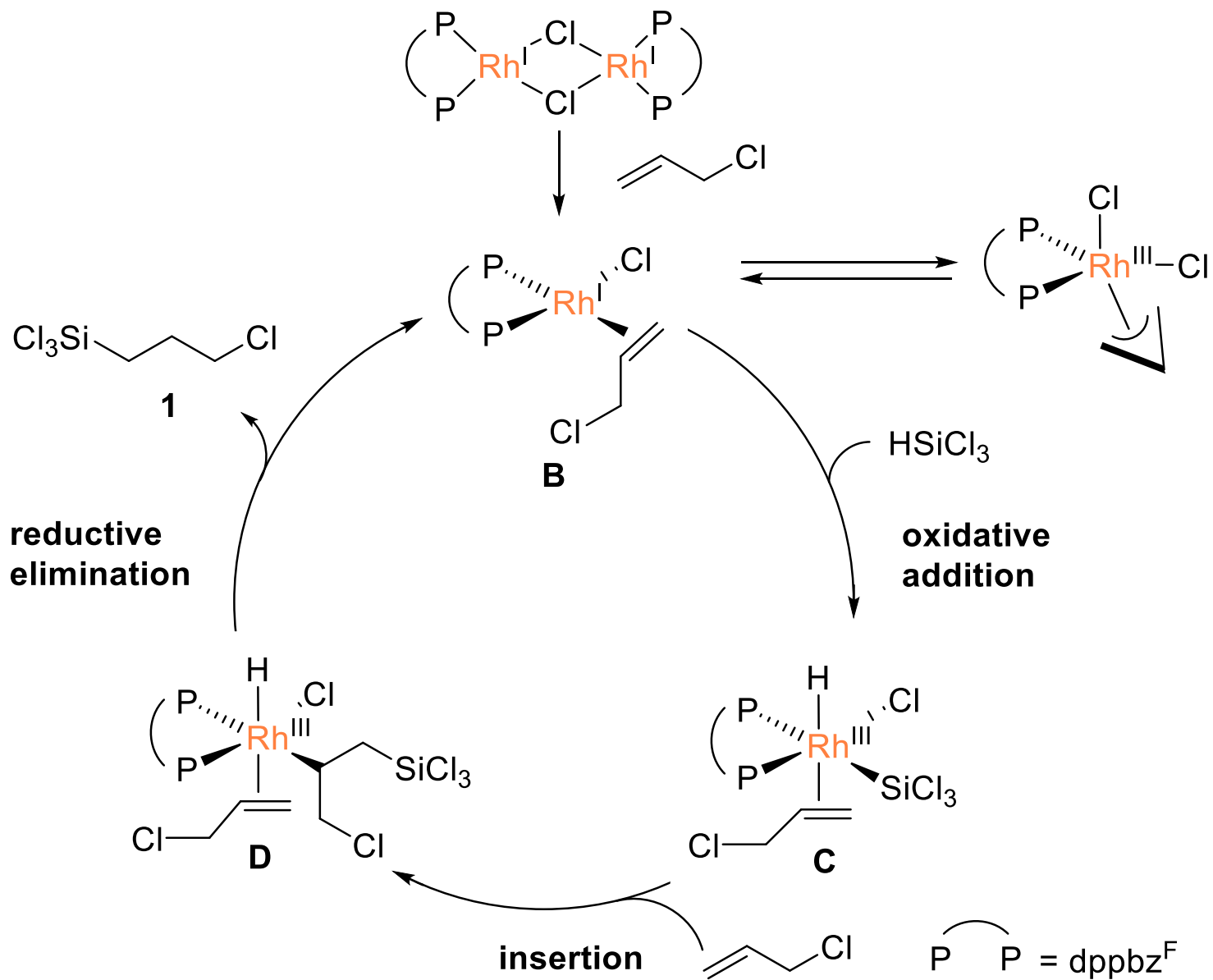


反応機構解析  
触媒デザイン

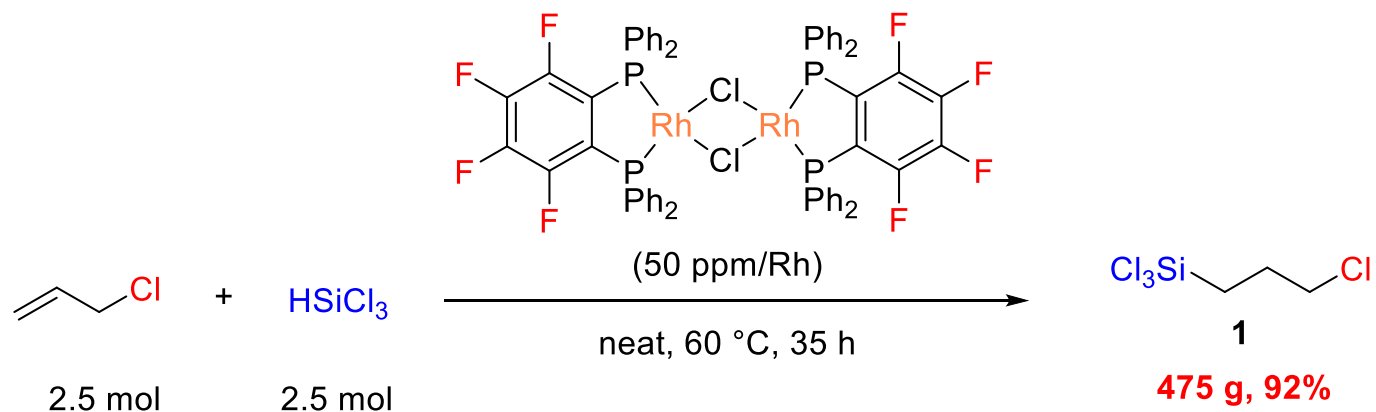


0.0005 mol%, 58%  
TON 118000

# 反応メカニズム説明



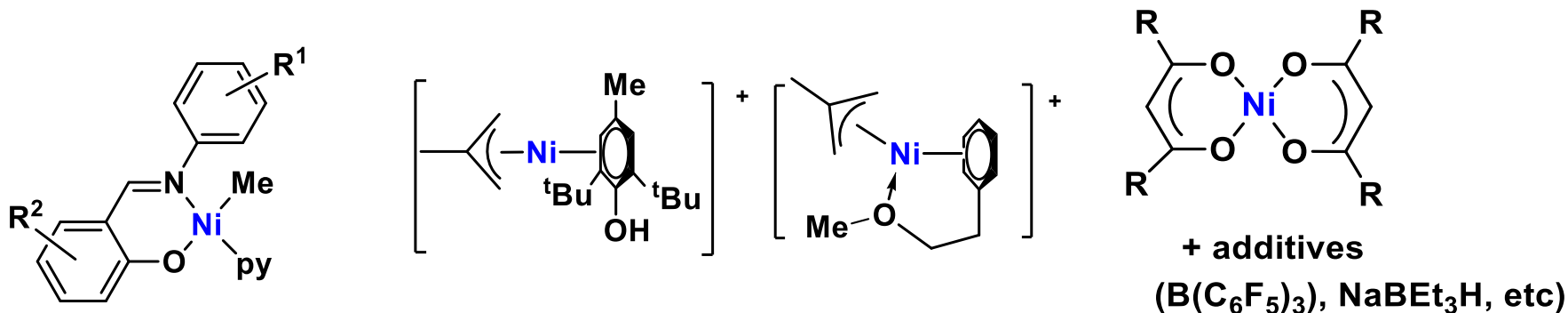
# 塩化アリの選択的ヒドロシリル化 スケールアップ



塩化アリのヒドロシリル化を500 g スケールで行い、92%の単離収率で目的化合物が得られた。

## 1. 安価なニッケル触媒の開発

(白金触媒の代替)



## 2. 高機能ヒドロシリル化触媒の開発

(白金では不可能な反応を達成)

