

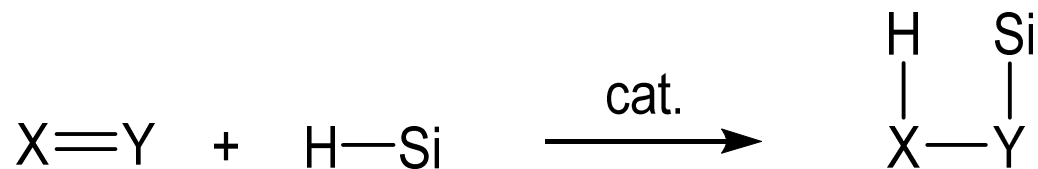
2020年12月16日

有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発  
(有機ケイ素プロジェクト)  
中間成果報告会

ヒドロシリル化反応に触媒活性を示す  
卑金属錯体触媒：  
均一系触媒 VS 固定化触媒

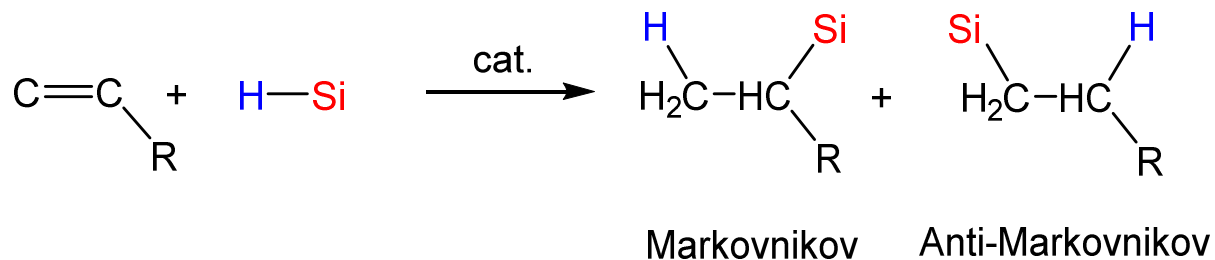
大阪市立大学 大学院理学研究科  
中沢 浩

# 不飽和結合へのヒドロシリル化反応

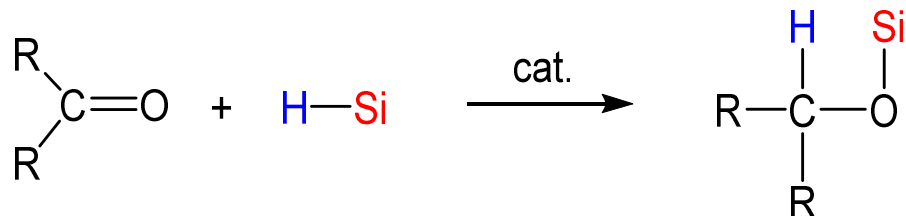


## アトムエコノミカルなシリル基導入反応

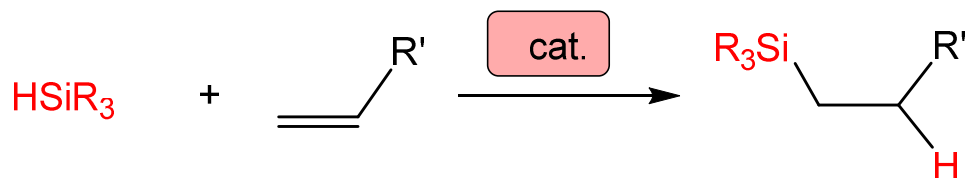
### オレフィンのヒドロシリル化反応



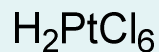
### ケトンのヒドロシリル化反応



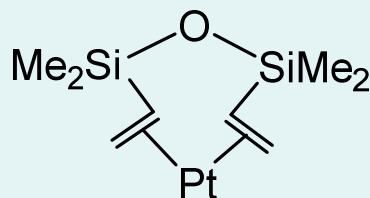
# オレフィンのヒドロシリル化反応



## ヒドロシリル化触媒



Speire's Catalyst



Karstedt's Catalyst

**Pt 貴金属**

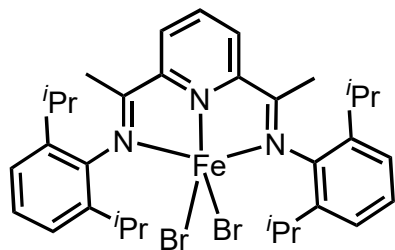
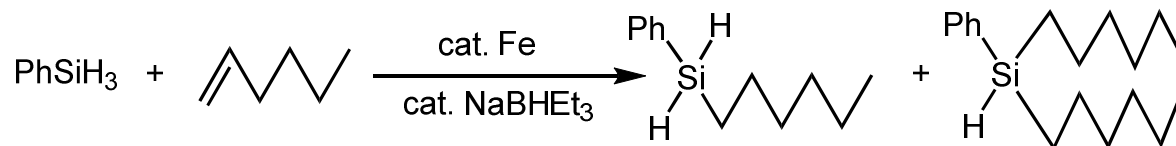
限定的埋蔵量  
高価  
採可地の限定



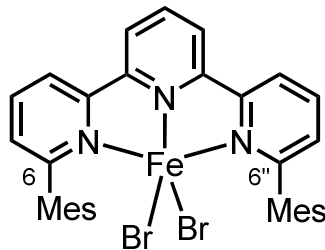
**Fe, Mo etc. 卑金属**

豊富な埋蔵量  
安価  
採可地が限定されない

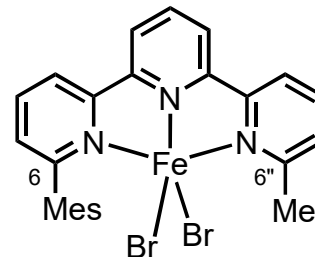
# オレフィンのヒドロシリル化鉄触媒 (経緯)



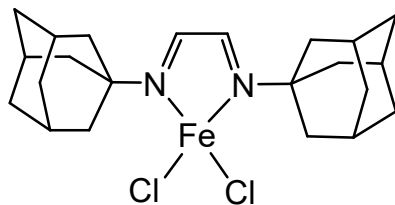
TON = 121  
(Chirik catalyst)



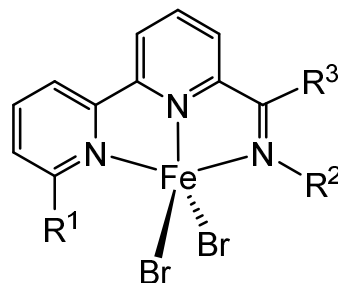
TON = 70



TON = 435



TON = 4200

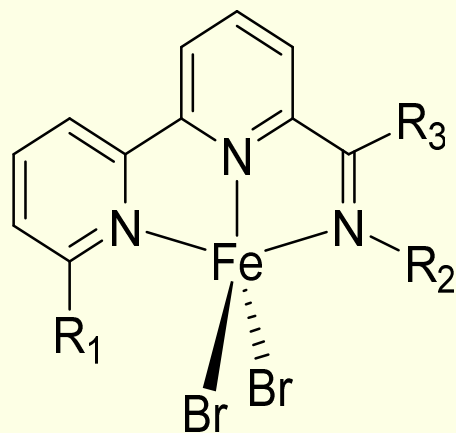
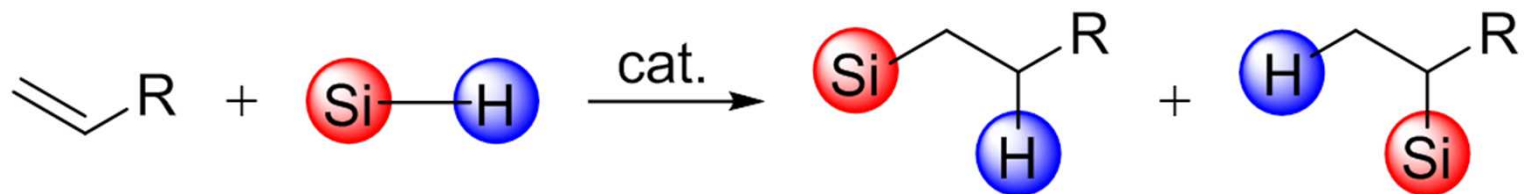


TON = 12680

TON = 16040

TON = 4520

鉄錯体触媒 0.001 mol%使用



イミノビピリジン錯体

- 1級及び2級シラン (0.008-0.01 mol%)
- 3級シラン, 内部オレフィン (0.1-1.0 mol%)
- 温和な条件 (r.t.)
- 空気下で安定 (Precursor)
- 還元剤( $\text{NaBHET}_3$ )による活性化が必要
- 空気に不安定 (Real catalyst)

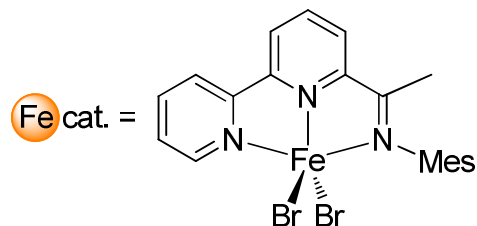
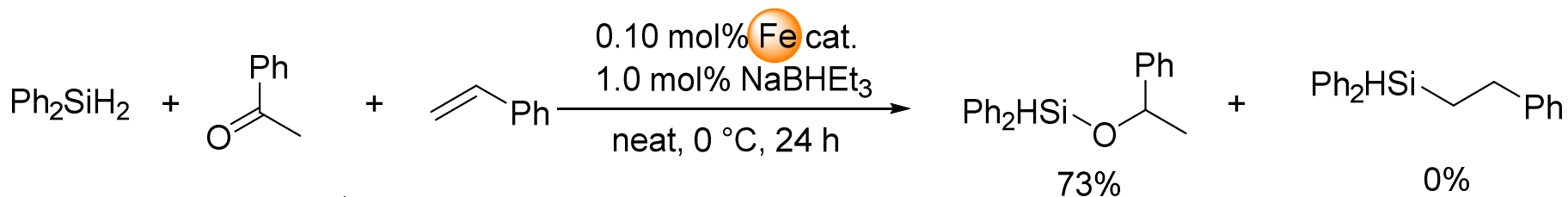
オレフィンのヒドロシリル化: TON = 42000

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 394.

*Organometallics*, **2017**, 36, 1727.

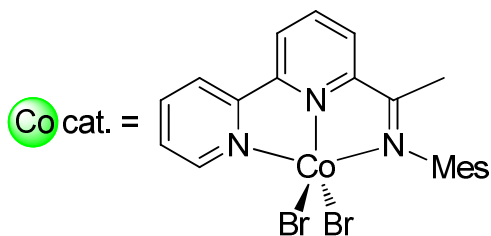
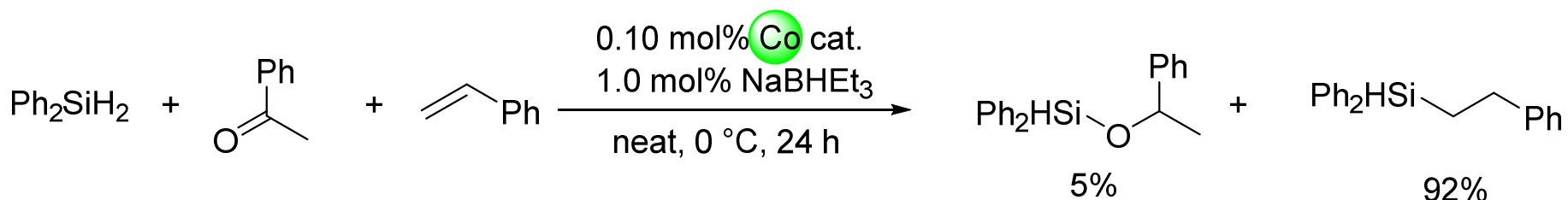
国際特許 PCT/JP2016/068329

# イミノピリジン錯体におけるオレフィン/ケトンの選択的ヒドロシリル化反応



中心金属: Fe

ケトン選択的

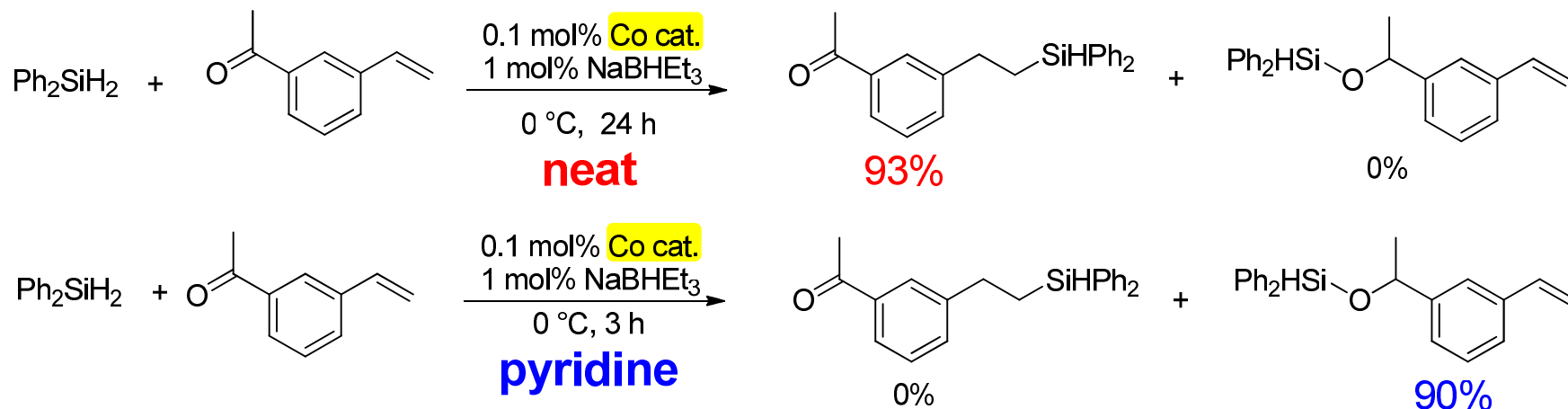
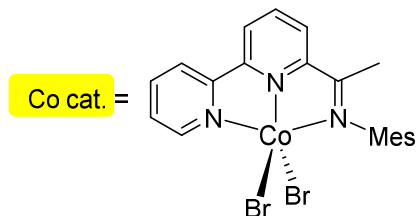


中心金属: Co

オレフィン選択的

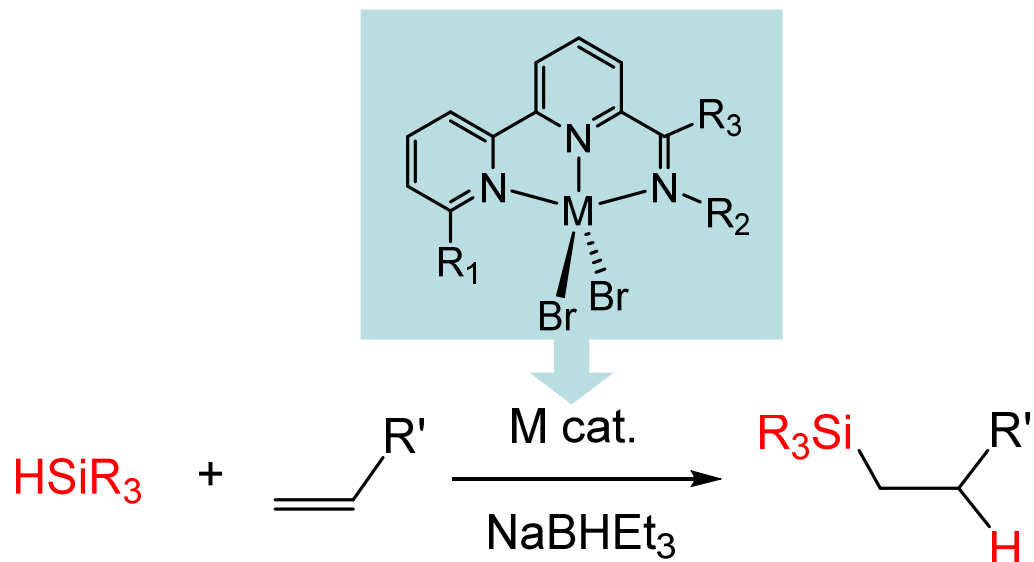
中心金属の選択により、官能基選択性を制御することが可能

# Co錯体におけるオレフィン/ケトンの選択的ヒドロシリル化反応



単一のコバルト触媒を用いて、反応溶媒を変化させるだけでオレフィン・ケトンの選択性の切り替えを初めて可能にした

*ChemCatChem*, 2020, 12, 736  
特願2019-113966



## 解決すべき課題

★生成物から触媒を完全に取り除く

★触媒を再利用する

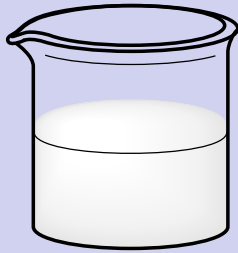
★助触媒 ( $\text{NaBHET}_3$ ) を用いない触媒系の構築

不均一系触媒



# 均一系触媒と不均一系触媒

均一系触媒



単一

高い

難しい

難しい

狭い

触媒活性点

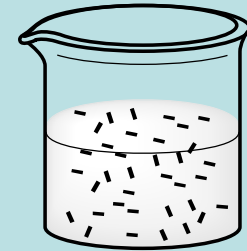
選択性

触媒の分離

触媒の再利用

適応性

不均一系触媒



複数

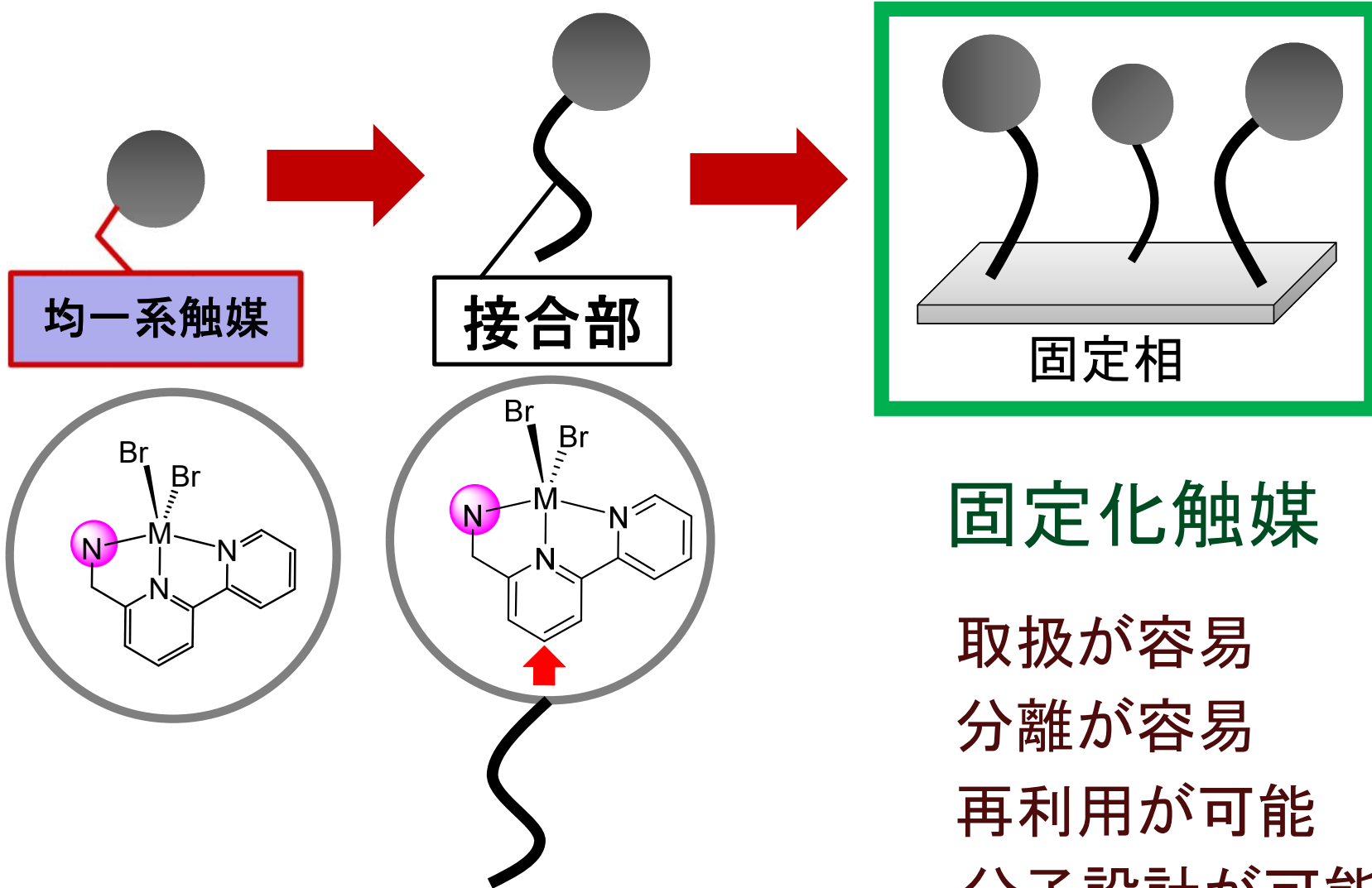
低い

容易

可能性有

広い

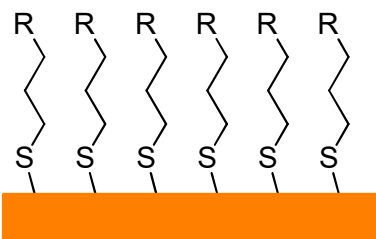
均一系触媒と不均一系触媒の長所を組み合わせる



# 固定相と接合部の組み合わせ

## 固体の材質と分子のアンカー基の組み合わせ

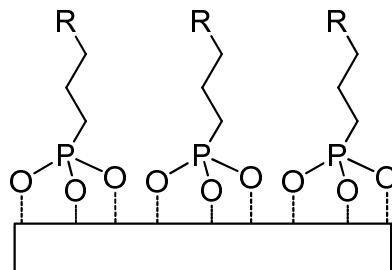
### Au-チオール系



- ・良く確立されている
- ・合成が比較的簡単
- ・材質がAuに限られる
- ・良く剥がれる

Chem. Rev. **2005**, 105, 1103 など多数

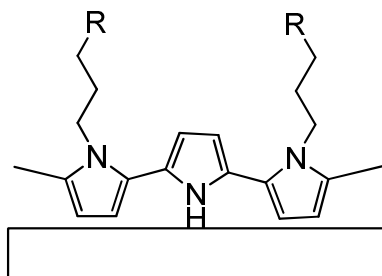
### 酸化物—ホスホン酸系



- ・合成が簡単
- ・酸化物なら何でもよい
- ・固体との結合が弱くとても剥がれやすい

ACS Appl. Mater. Interfaces, **2017**, 9, 26786 など多数

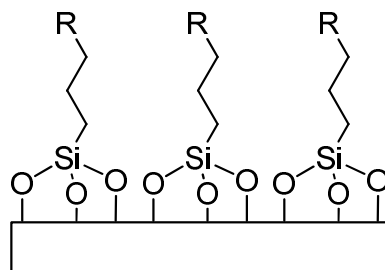
### ポリピロール系



- ・合成が比較的簡単
- ・材質を選ばない(疎水表面が有利)
- ・剥離の抑制に工夫が必要

Inorg. Chem. **2015**, 54, 5105 など

### 酸化物—SiO系

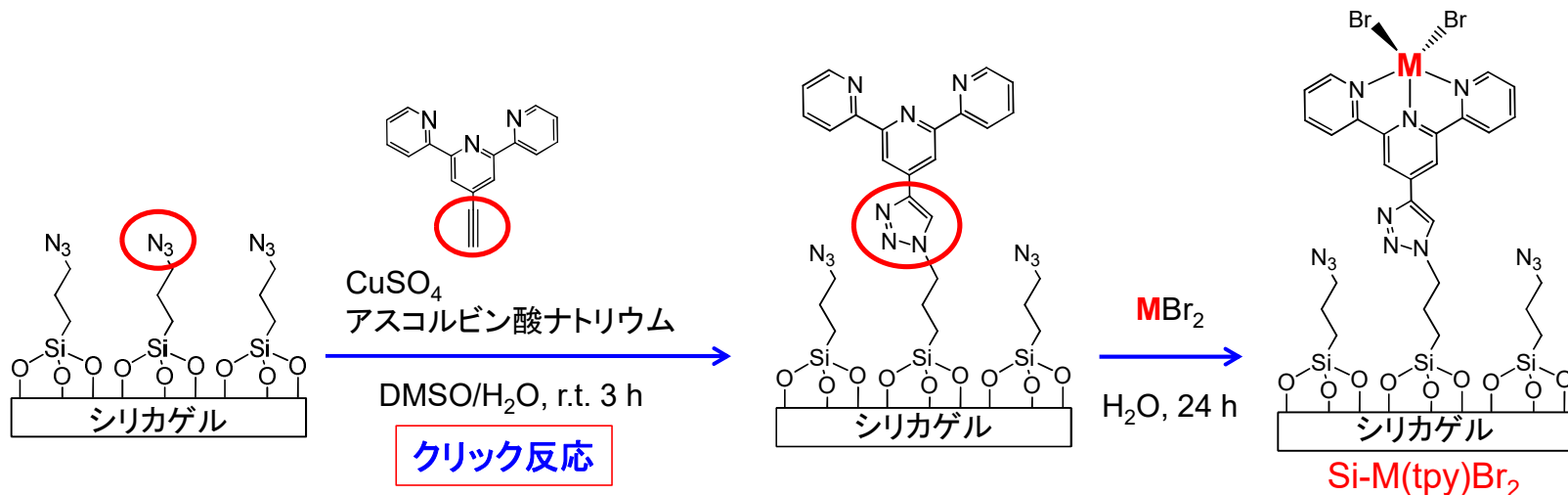


- ・合成が困難
- ・酸化物なら何でもよい
- ・固体との結合が極めて強く剥がれ難い

J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 2750 など

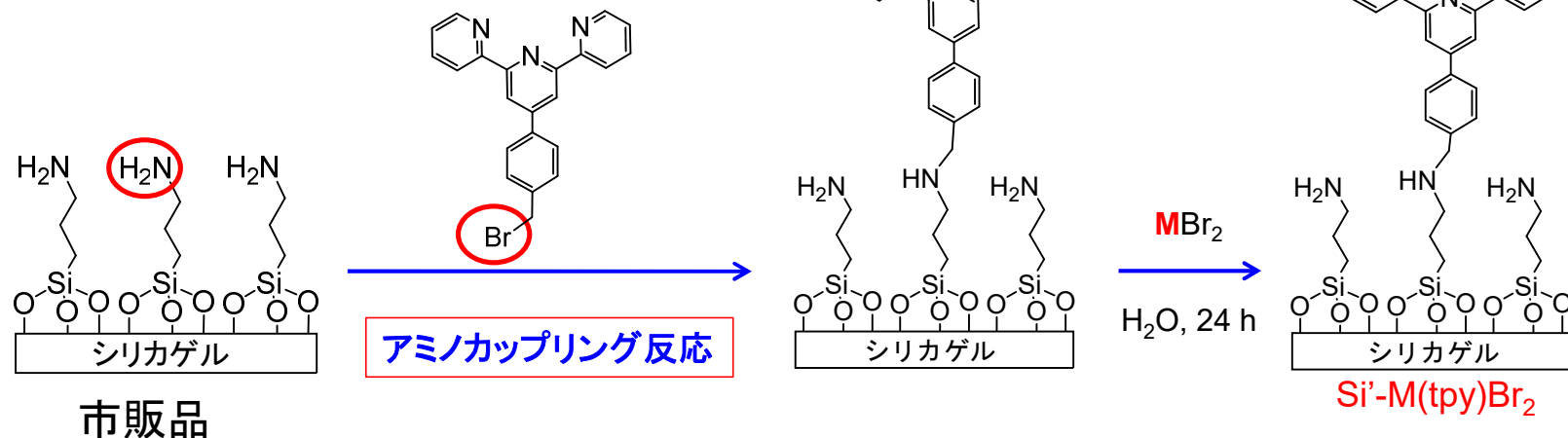
方針: 酸化物の担体表面へSiO結合を介して触媒を固定化する

# tpy錯体のシリカゲルへの固定化 特願 2019-156873

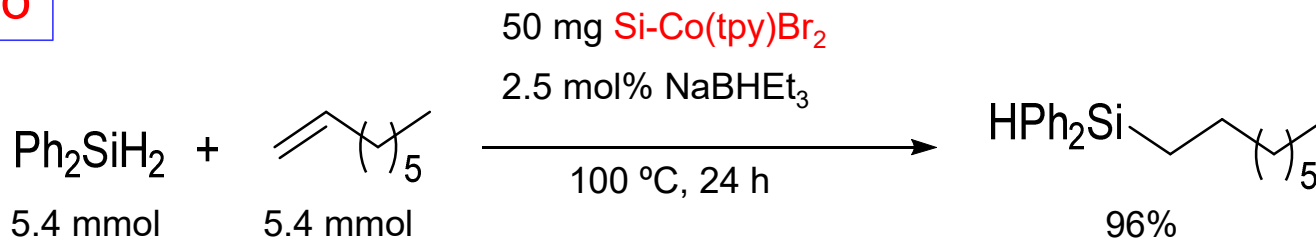


1% N<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub>

シリカゲル

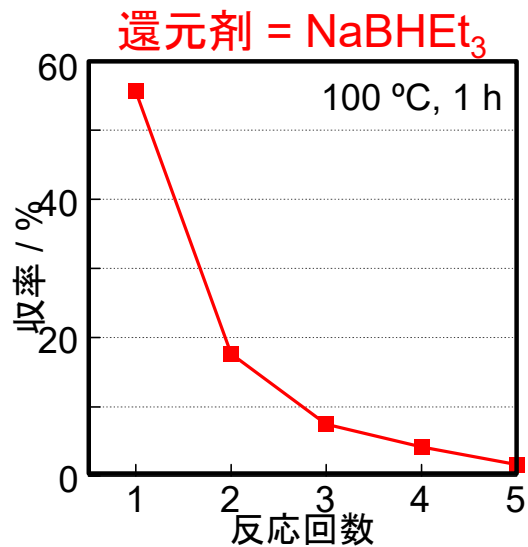


M = Co

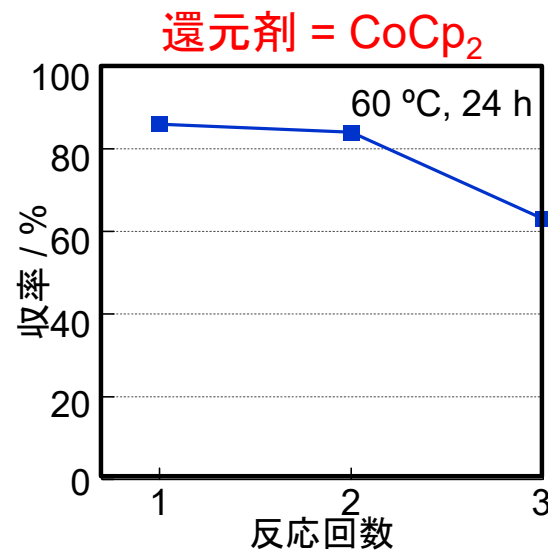


Co(tpy)Br<sub>2</sub>錯体を固定化した触媒 (Si-Co(tpy)Br<sub>2</sub>) で良い活性を示した

### Si-Co(tpy)Br<sub>2</sub> 触媒の問題点

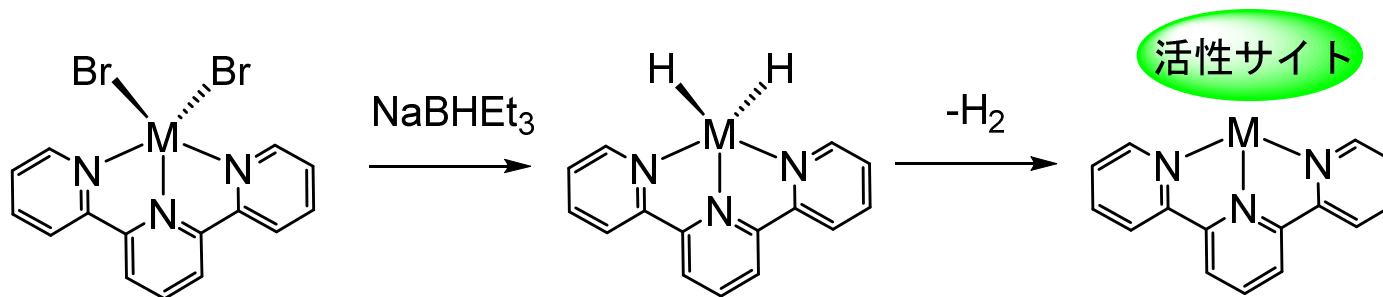


NaBHET<sub>3</sub>を還元剤とすると、シリカ表面から錯体が解離するため、反応を繰り返すと触媒活性が低下する



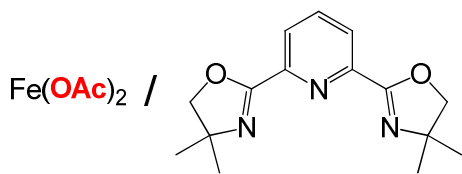
CoCp<sub>2</sub>を還元剤とすると、触媒の活性低下が低減されるが、CoCp<sub>2</sub>が高価である

## 還元剤 (NaBH<sub>4</sub>) の役割

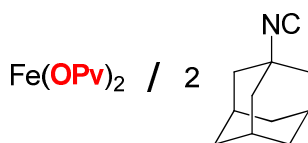


## 還元剤を用いない触媒系

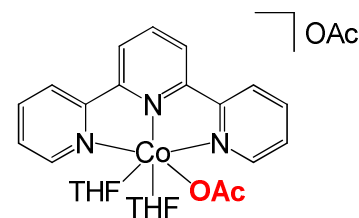
2価の第一遷移金属を用いた、還元剤不要な触媒的ヒドロシリル化反応系



*Chem. Comm.*, 2007



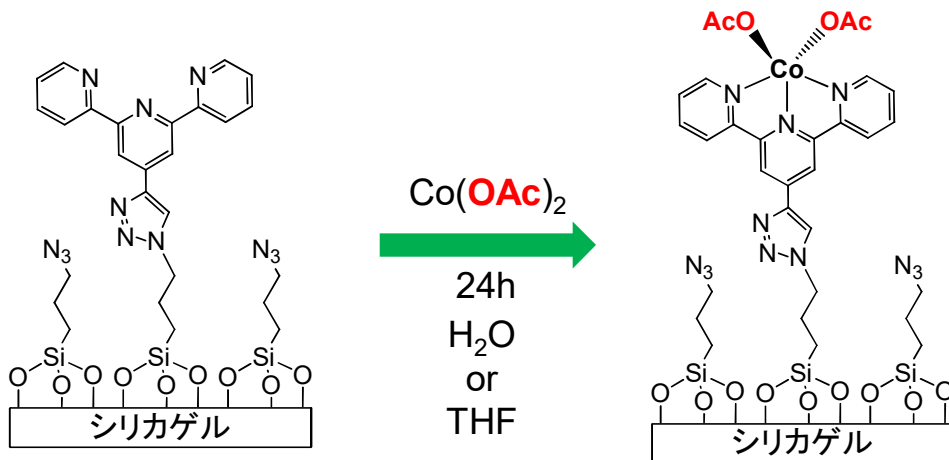
*J. Am. Chem. Soc.*, 2016



*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018

いずれも酢酸イオン(OAc)やピバル酸イオン(OPv)などのカルボン酸イオンを単座配位子として有する

## 酢酸イオン配位子を導入したSi-Co(tpy)触媒の性能評価



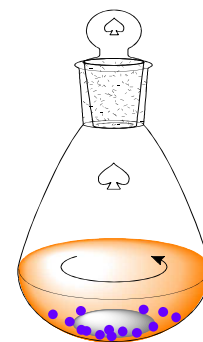
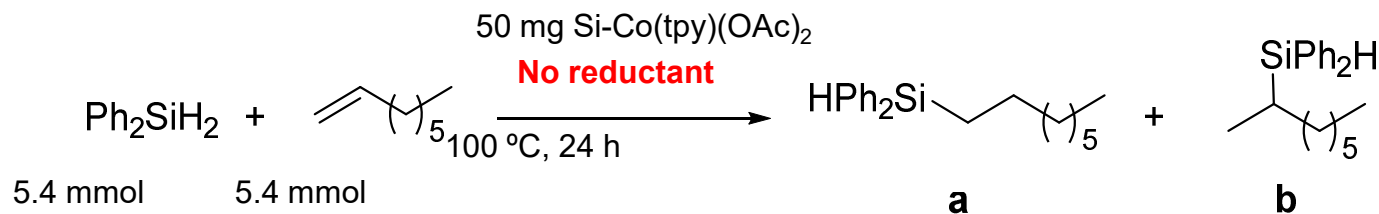
Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub> (in aq)

水中で錯形成

Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub> (in THF)

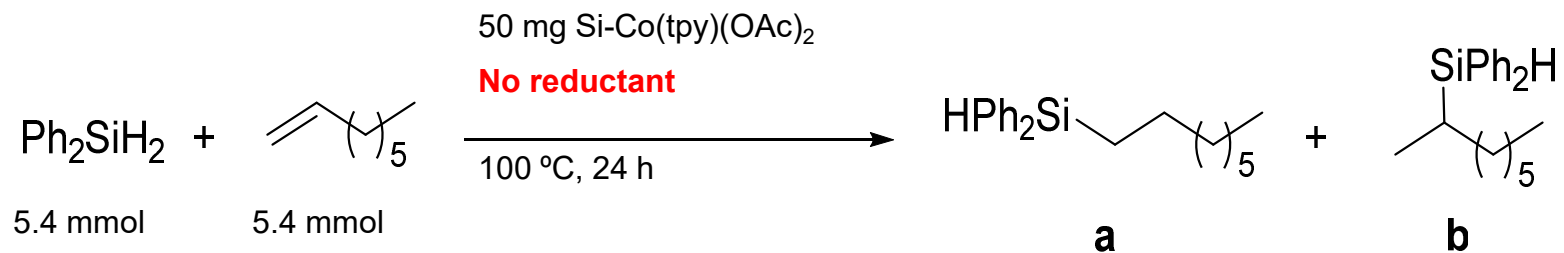
THF中で錯形成

## Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub>を用いたオレフィンのヒドロシリル化反応



固定化触媒	収率 (%)	
	a	b
Si-Co(tpy)(OAc) <sub>2</sub> (in aq)	96	1.9
Si-Co(tpy)(OAc) <sub>2</sub> (in THF)	90	5.0

# Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub> 触媒を用いた繰り返し反応

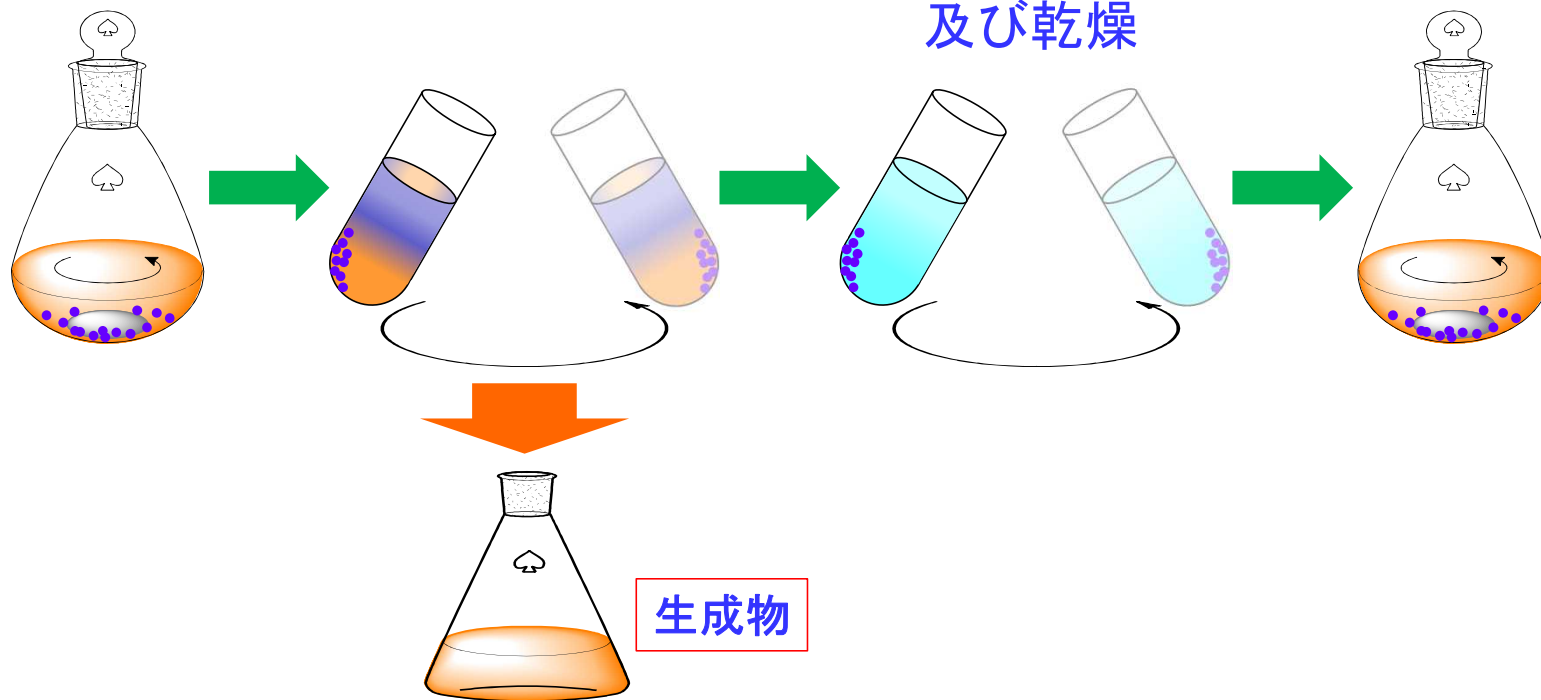


触媒反応

遠心分離

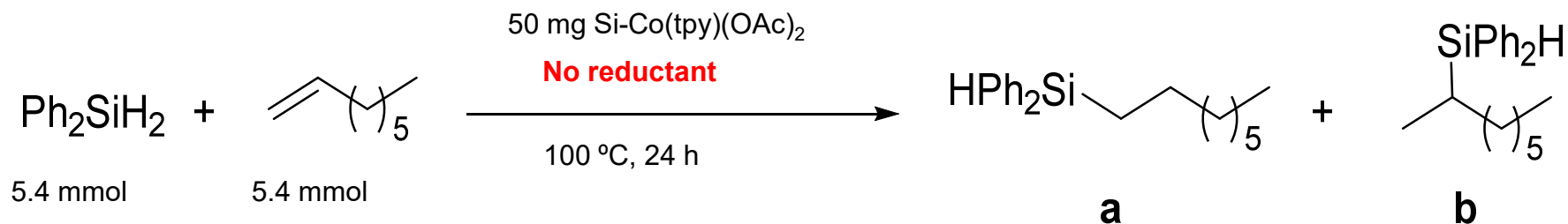
ヘキサン洗浄  
及び乾燥

再反応





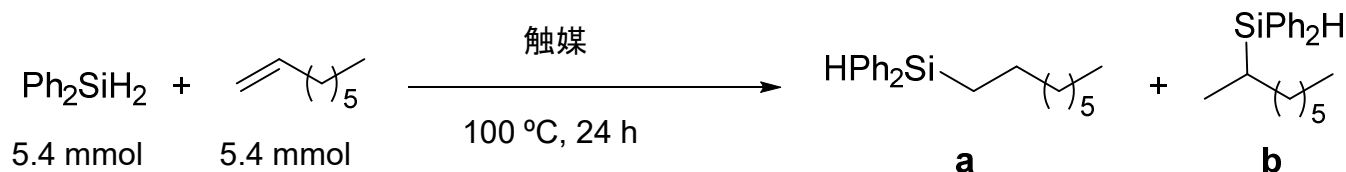
## Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub> 触媒を用いた繰り返し反応



固定化触媒	反応回数	収率 (%)	
		a	b
Si-Co(tpy)(OAc) <sub>2</sub> (in aq)	1	96	1.9
	2	95	4.1
	3	96	4.0
Si-Co(tpy)(OAc) <sub>2</sub> (in THF)	1	90	5.0
	2	88	3.7
	3	74	3.2

・繰り返し使用しても活性を維持

## Si-Co(tpy)Br<sub>2</sub>触媒を用いたヒドロシリル化反応(還元剤無し)



触媒	錯形成条件 (固定化触媒)	触媒量	還元剤	収率(%)	
				a	b
Si-Co(tpy)Br <sub>2</sub> (in aq)	CoBr <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	50 mg	–	96.1	2.6
Si-Co(tpy)Br <sub>2</sub> (in aq)	CoBr <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	30 mg	NaBHET <sub>3</sub>	92.8	7.0
Si-Co(tpy)Br <sub>2</sub> (in THF)	CoBr <sub>2</sub> /THF	50 mg	–	97.9	0.5
Si-Co(tpy)Br <sub>2</sub> (in THF)	CoBr <sub>2</sub> /THF	30 mg	NaBHET <sub>3</sub>	74.3	4.0
Si-tpy		50 mg		N.D.	N.D.
[Co(tpy)Br <sub>2</sub> ]		0.1 mol%	NaBHET <sub>3</sub>	51.6	2.4
[Co(tpy)Br <sub>2</sub> ]		0.1 mol%	–	< 2	N.D.
[Co(tpy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>		0.1 mol%	NaBHET <sub>3</sub>	49.6	1.1

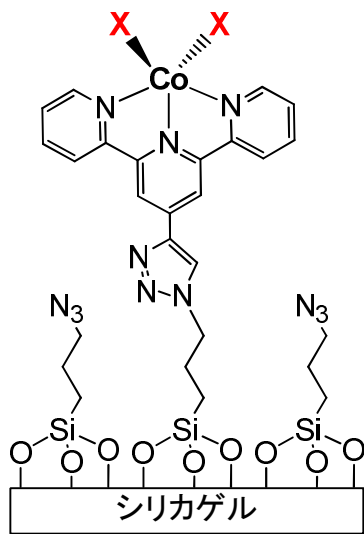
画期的

画期的

- ・ Si-Co(tpy)Br<sub>2</sub> でも還元剤無しで触媒活性を発揮
- ・ CoBr<sub>2</sub>の錯形成は水中でもTHF中でも可
- ・ 固定化していない[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]は還元剤無しでは反応しない

特願 2019-156873

(注)ヒドロシランが HSi(OR)<sub>3</sub> の場合は還元剤が必要

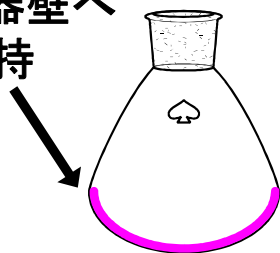


Si-Co(tpy)X<sub>2</sub>

- Si-Co(tpy)X<sub>2</sub> は単座配位子であるXによらず、還元剤フリーな反応条件でもヒドロシリル化活性を示す

- Si-Co(tpy)X<sub>2</sub> は繰り返し使用に耐える

ガラス容器壁へ  
触媒を担持



・ガラス容器触媒への展開



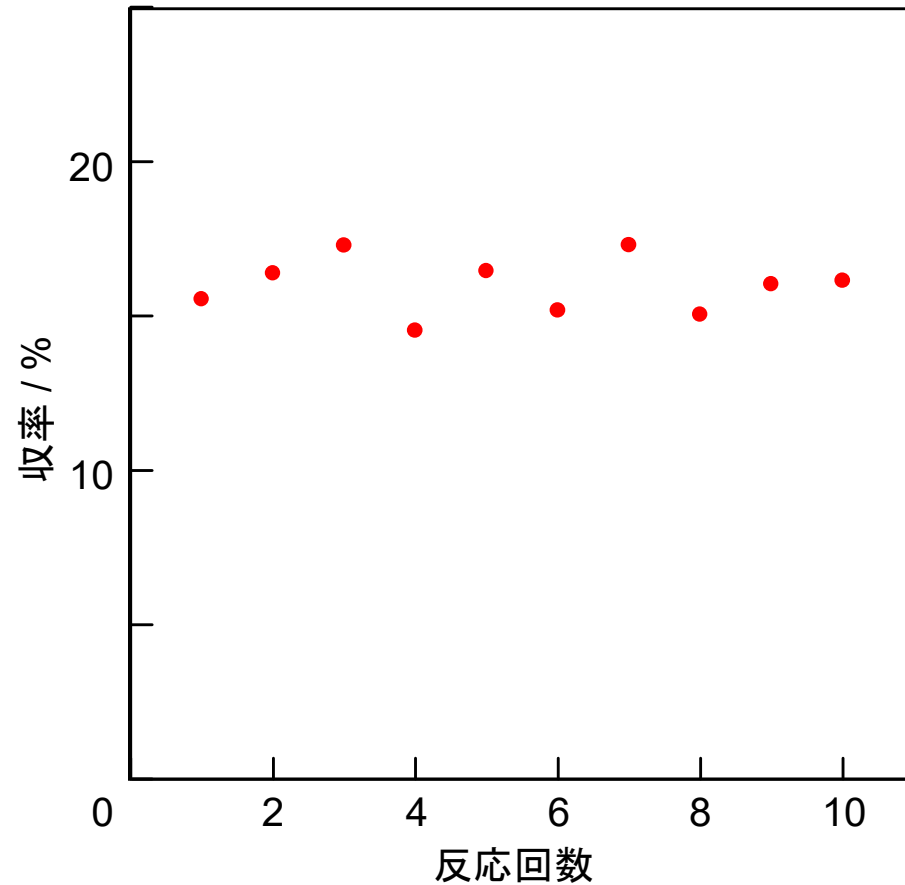
・フローリアクターへの展開

# ガラス容器触媒への展開

触媒を担持した  
ガラス容器



触媒担持ガラス容器の  
繰り返し使用状況

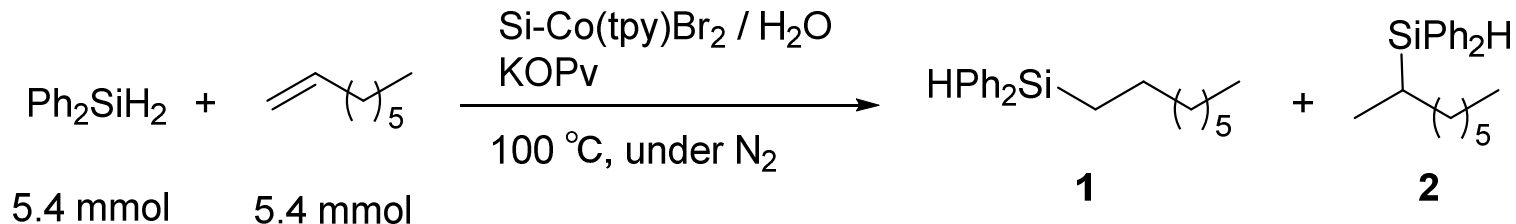


# フローリアクターへの展開

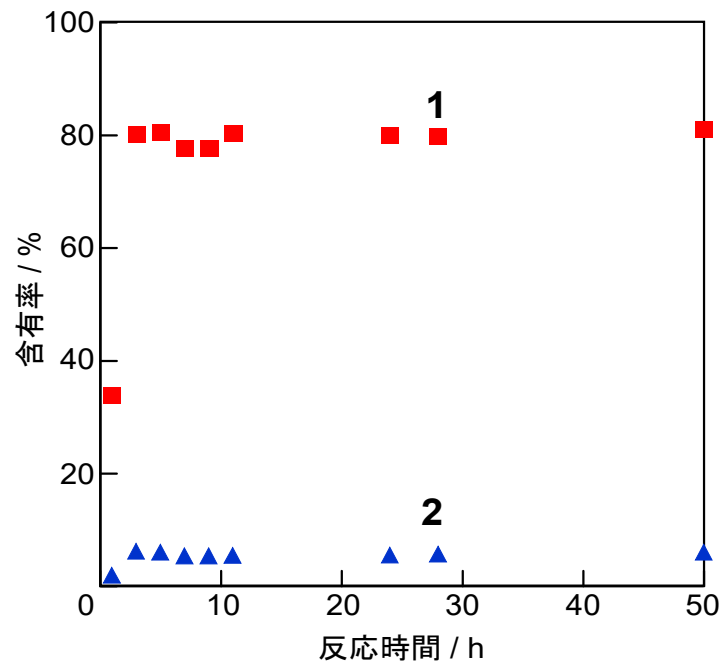
カラム :  $\Phi 5.0$  mm, 100 mm

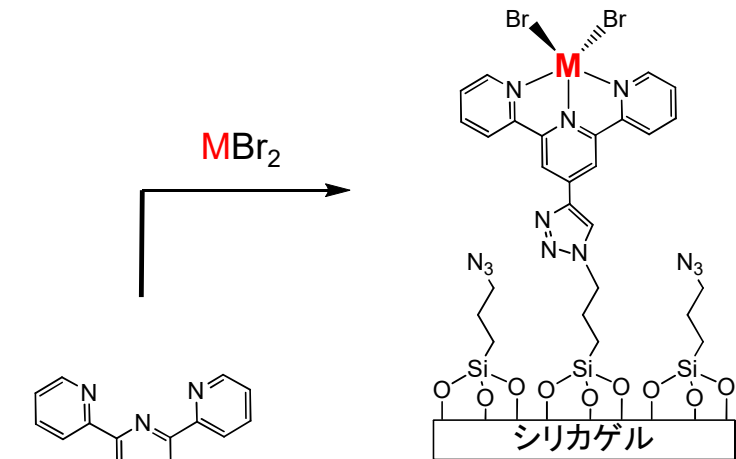
流速 : 0.05 mL / min

基質  $\longrightarrow$    $\longrightarrow$  生成物



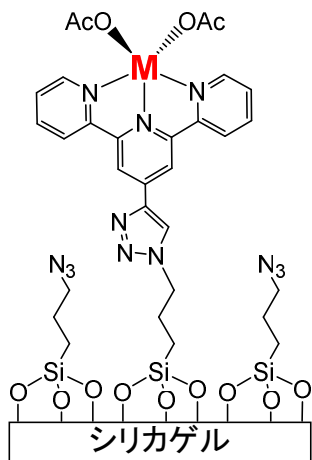
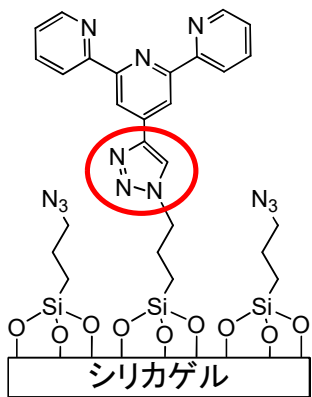
生成物含有率の時間変化





ヒドロシランが  
 $H_2SiPh_2$ の場合

そのまま触媒活性発揮



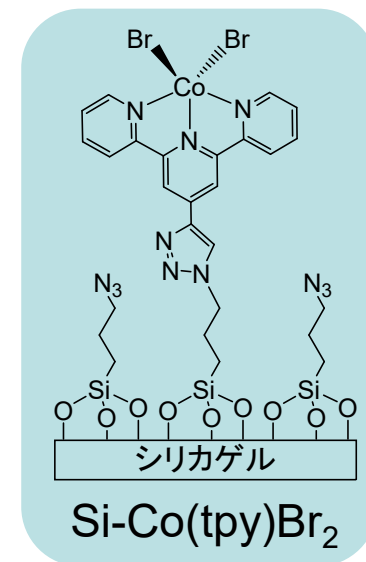
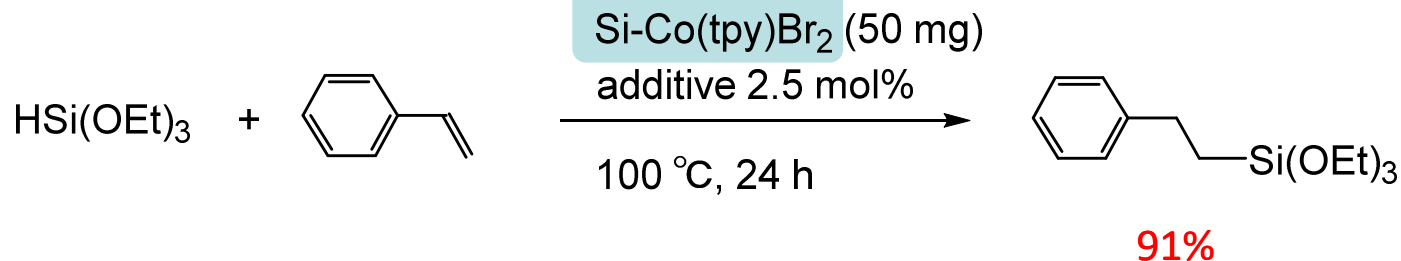
そのまま触媒活性発揮

ヒドロシランが  
 $HSi(OEt)_3$ の場合

$NaBH_4Et_3$ の添加で触媒活性発揮

化合物Xの添加で触媒活性発揮

化合物X：市販品、非常に安価、空气中で安定、取扱いが容易



### 化合物Xの量と生成物の収率

化合物Xの量 (mol%)	収率 (%)
none	N.D. <sup>a</sup>
0.5	87
1.0	88
1.5	88
2.0	91
2.5	91

<sup>a</sup> Not detected

### 反応回数と生成物の収率

反応回数	収率 (%)
1	86
2	85
3	84

特願 2020-170750

# 本技術は

ヒドロシリル化反応に有用な触媒開発  
卑金属錯体触媒の固定化技術の開発

産学連携、実用化を目指している

特殊なヒドロシリル化反応や  
他の触媒反応への適応を検討したい

共同研究の可能性探求