

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

ケイ素－酸素結合形成技術

構造制御されたシロキサンの精密合成 と

ケイ素－炭素結合形成技術

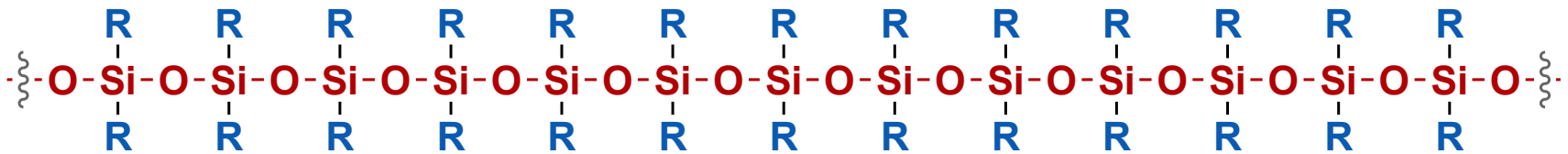
脱炭酸によるアルキニルシラン合成

松本 和弘

産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター

側鎖：有機基（R）

- ・有機基の種類により様々な性質を付与



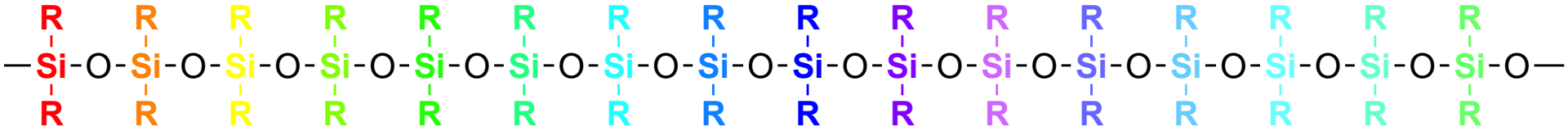
主骨格：シロキサン結合（-Si-O-Si-） – 無機質

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ・ Si-O
結合エネルギー：108 kcal/mol
イオン結合性：約50%
結合距離：1.61 Å | <ul style="list-style-type: none"> ・ Si-O-Si
結合角：130~180° ・ Si-O-Si-O
回転障壁エネルギー：<0.2 kcal/mol |
|--|--|

優れた物性

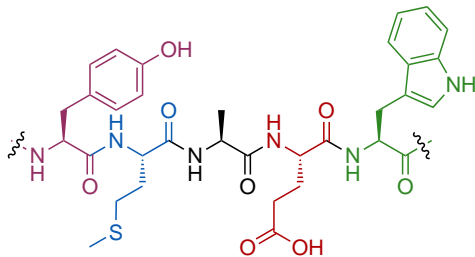
- | | | |
|--|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ・ 耐熱性 ・ 耐寒性 ・ 耐候性 ・ 難燃性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 耐薬品性 ・ 熱伝導性 ・ 電気絶縁性 ・ ガス透過性 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 撥水性 ・ 離型性 ・ 消泡性 など |
|--|--|---|

化粧品などの日用品から
建築、自動車、航空宇宙まで
幅広い用途

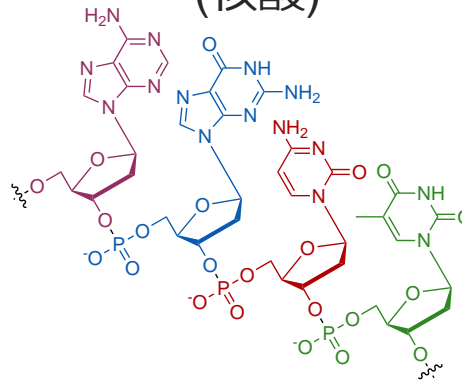


シリコーンの配列制御合成により
シリコン材料を革新できないか？

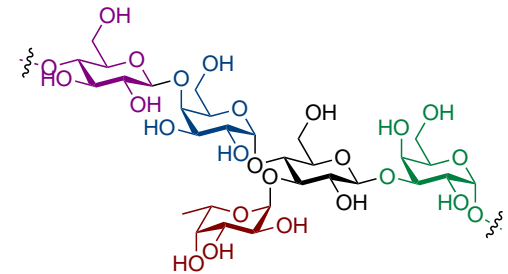
ペプチド
(タンパク質)



オリゴヌクレオチド
(核酸)



オリゴ糖
(糖鎖)



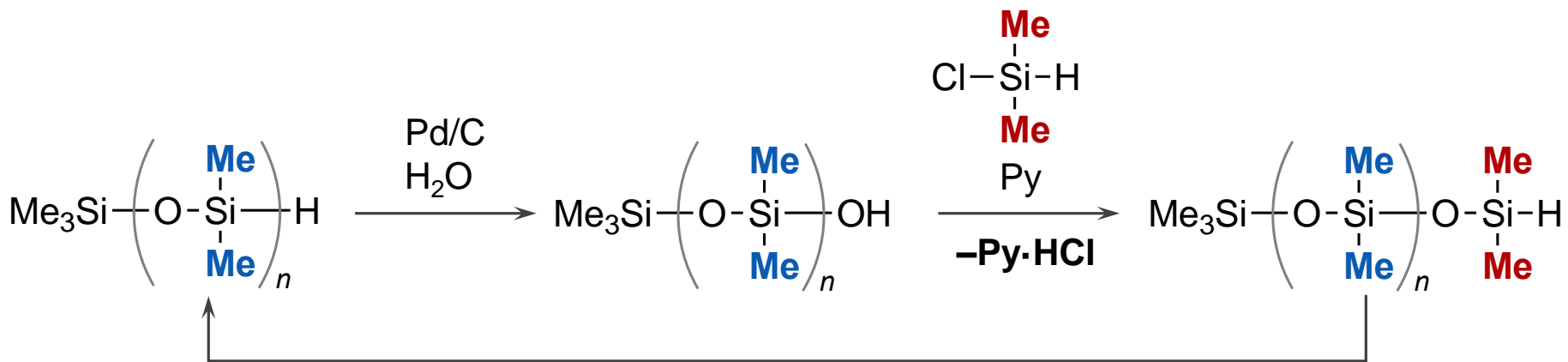
配列制御合成法の確立

→ 自動合成化

→

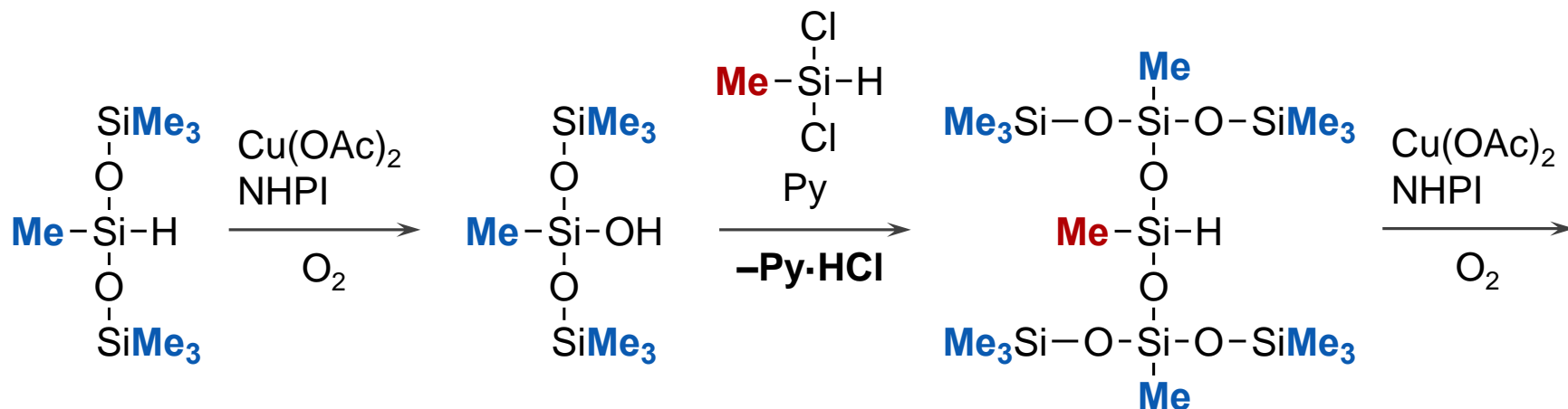
生命科学
創薬科学

研究の革新

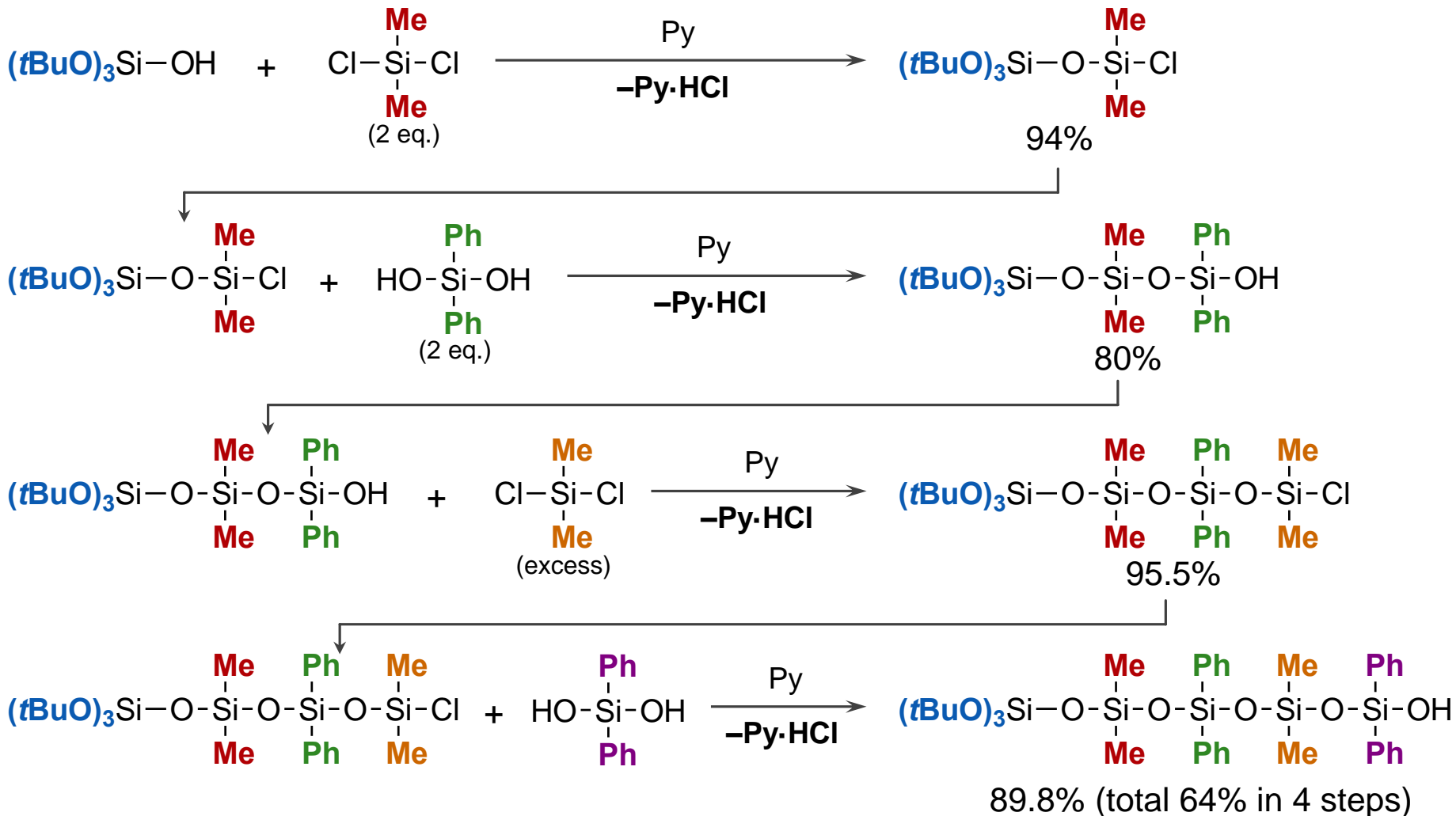


H. Uchida, Y. Kabe, K. Yoshino, A. Kawamata, T. Tsumuraya, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7077.

silicone dendrimer with $\text{MeSi}(\text{OEt})_2\text{ONa}/\text{SOCl}_2$: A. M. Muzafarov, E. A. Rebrov, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, 46, 4935.

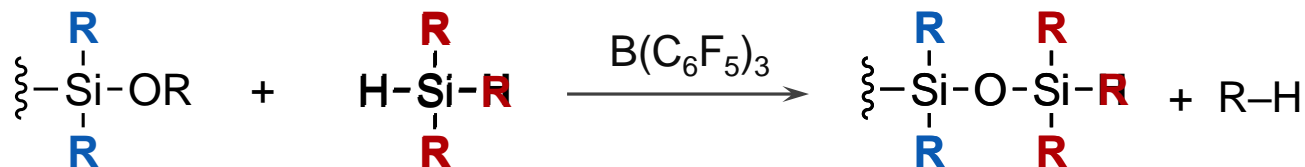


A. V. Arzumanyan, I. K. Goncharova, R. A. Novikov, S. A. Milenin, K. L. Boldyrev, P. N. Solyev, Y. V. Tkachev, A. D. Volodin, A. F. Smol'yakov, A. A. Korlyukov, A. M. Muzafarov, *Green Chem.* **2018**, 20, 1467.

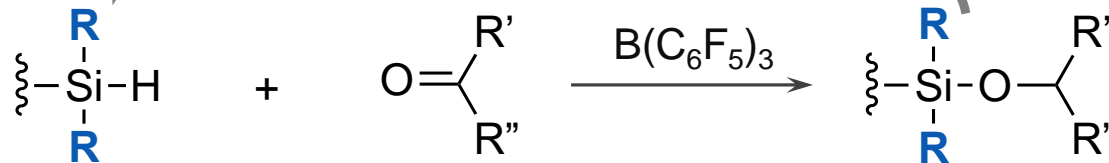


副生するピリジン塩酸塩(Py·HCl)を除くための後処理が必要

脱炭化水素縮合 (Piers-Rubinsztajn反応)

J. Chojnowski et al, *Organometallics* **2005**, 6077.

ヒドロシリル化

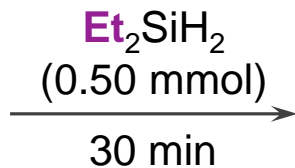
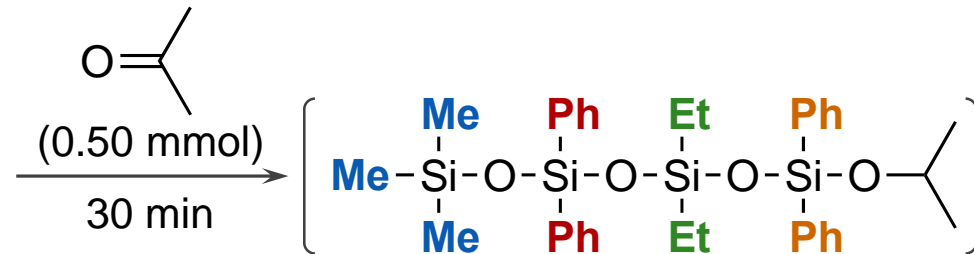
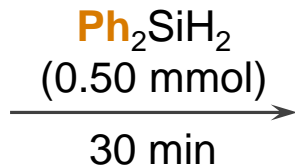
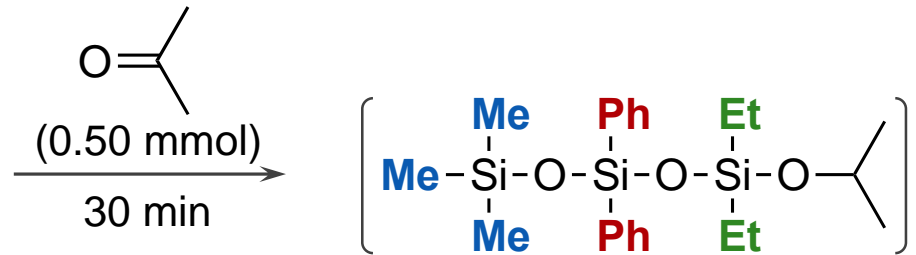
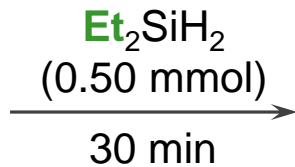
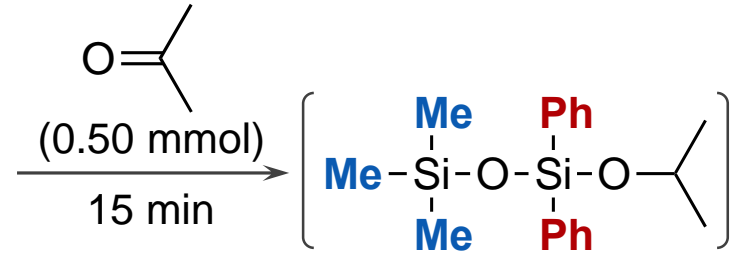
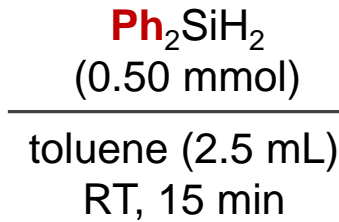
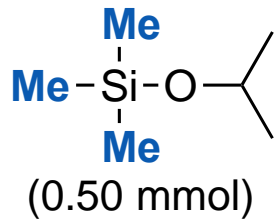
W. E. Piers et al, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 9441.

- 同一触媒 $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$
- 無害な副生成物



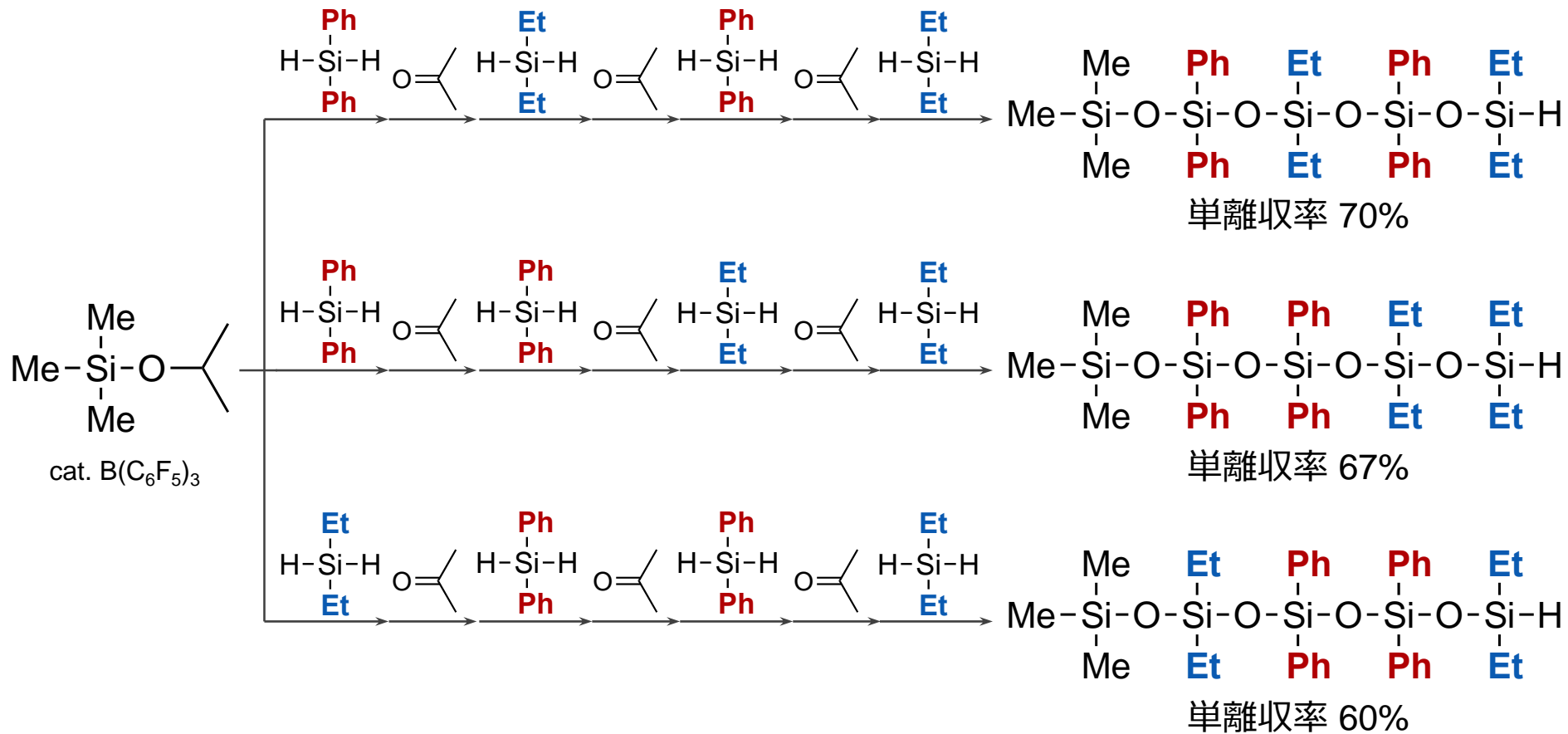
この2つの反応の融合？

$B(C_6F_5)_3$ (5 mol%)



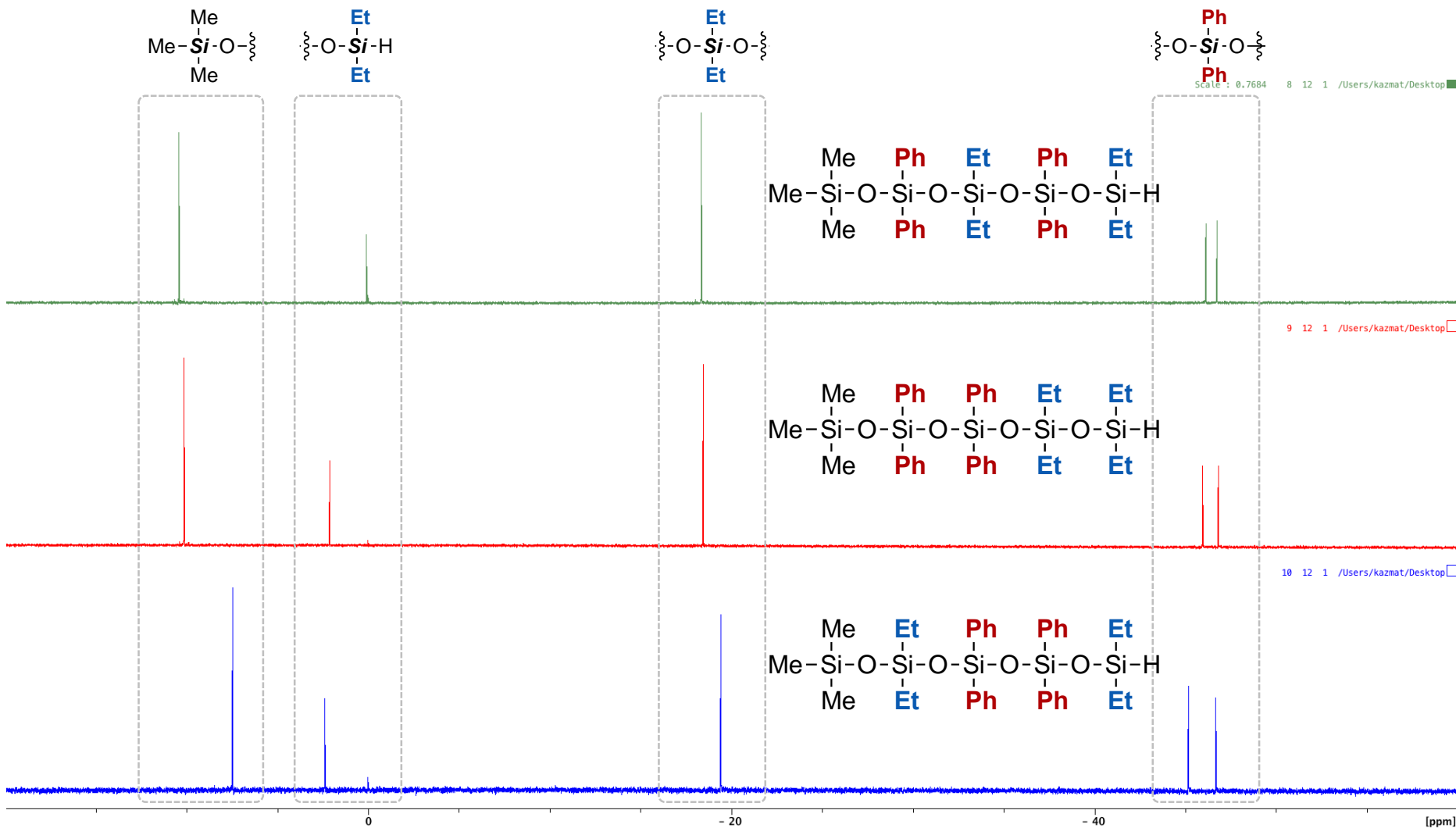
単離収率 70%
 (95%×7に相当)

- ワンポット (7連続反応)
- 総反応時間 : 3時間
- 触媒追加なし

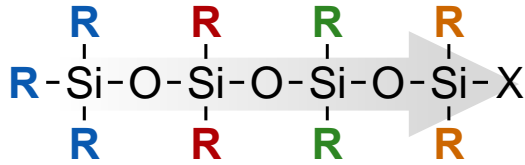


配列異性体の選択的合成が可能

加えるヒドロシランの順番通りのシロキサン配列

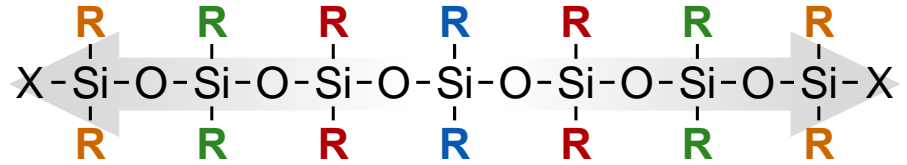


シロキサン配列 = ジヒドロシランを加えた順



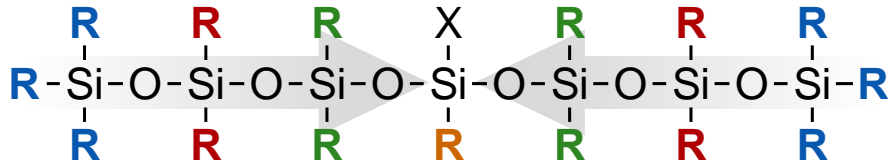
単一方向型伸長

片末端にSi-X基を有する直鎖状オリゴシロキサン



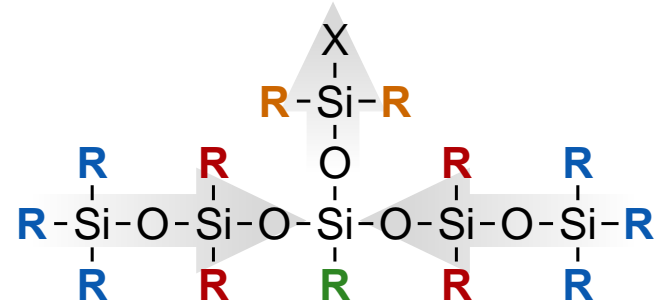
複数方向型伸長

両末端にSi-X基を有する直鎖状オリゴシロキサン



収束型伸長

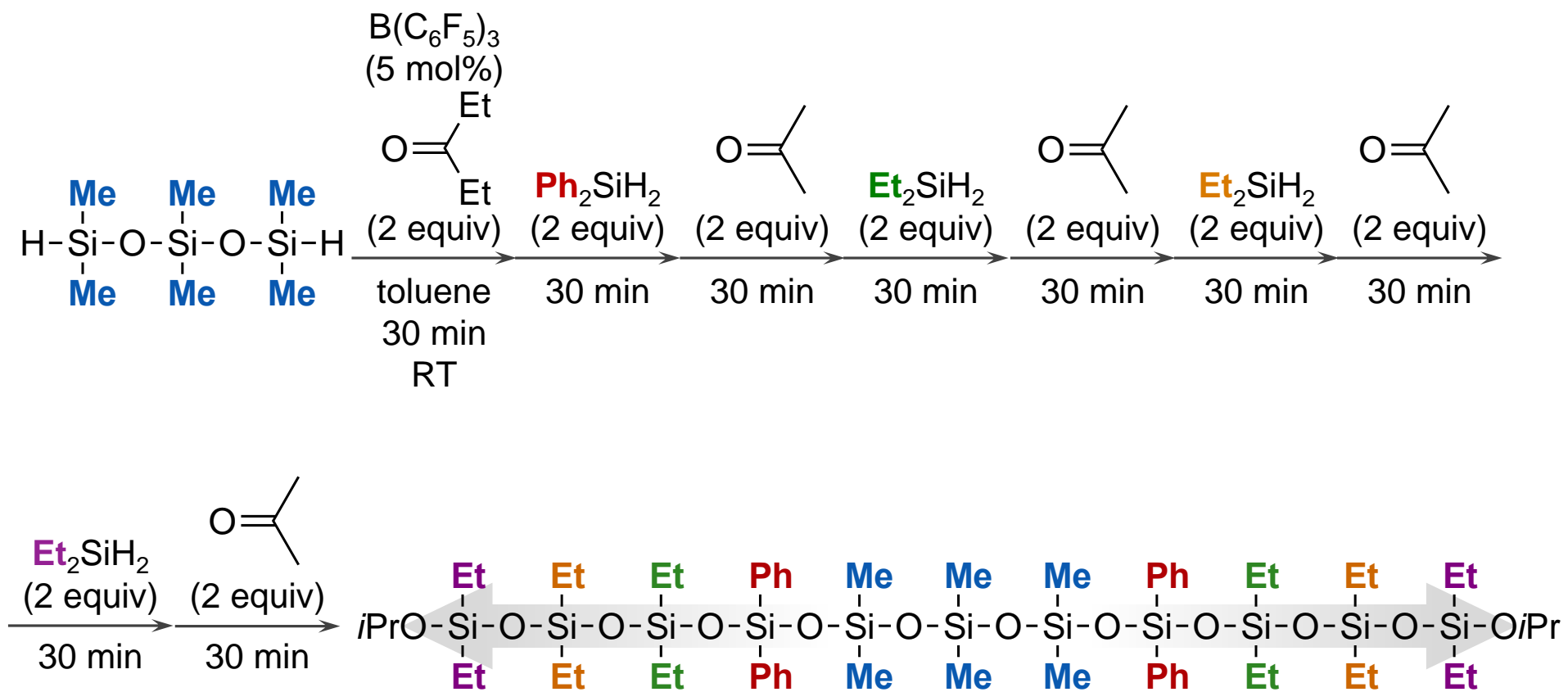
中央にSi-X基を有する直鎖状オリゴシロキサン



収束→単一方向型伸長

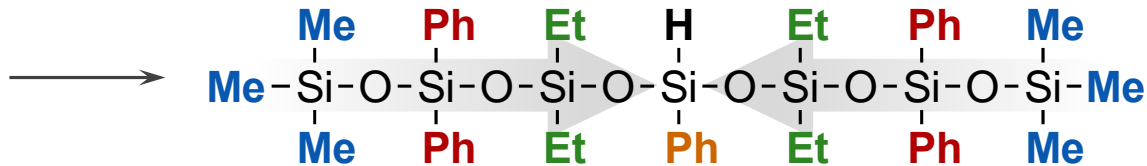
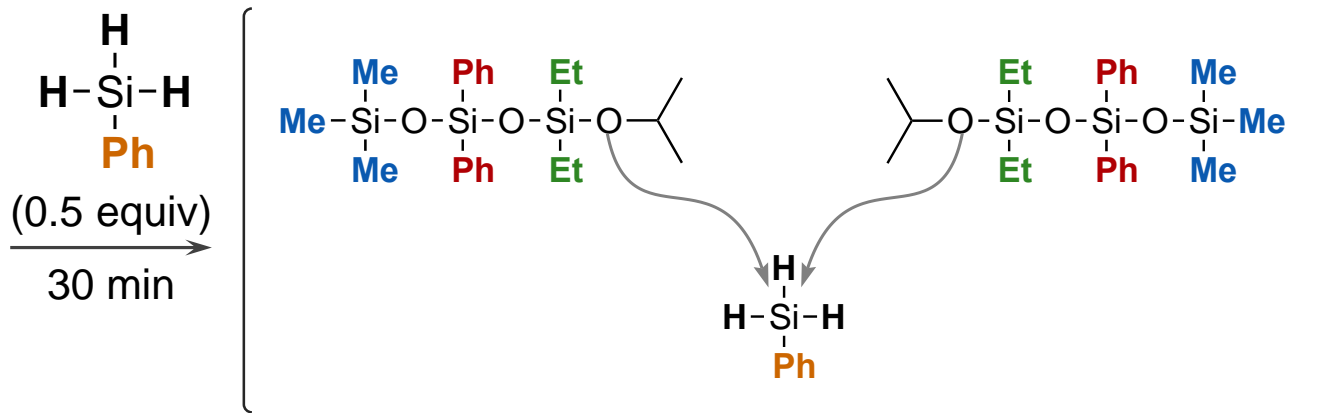
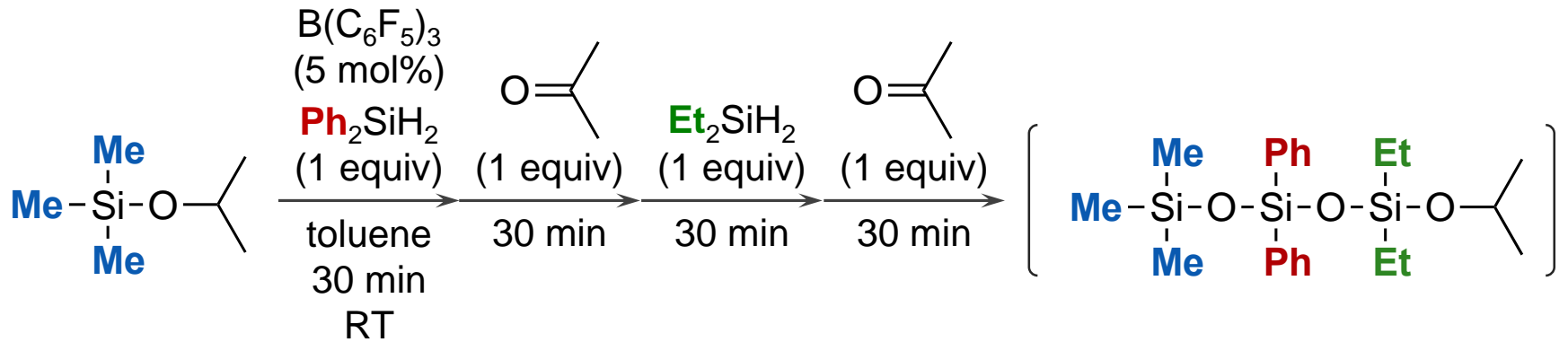
末端にSi-X基を有する分枝状オリゴシロキサン

4つの伸長方法が可能

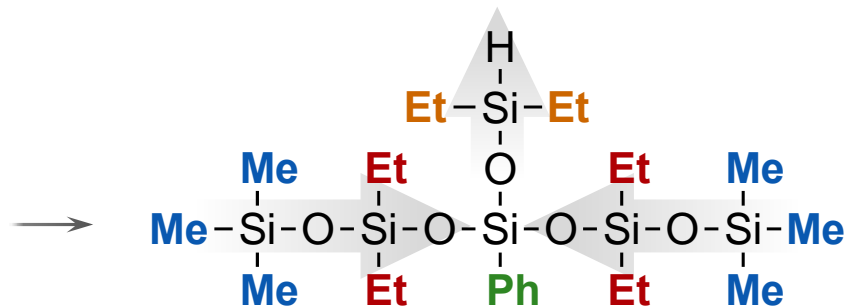
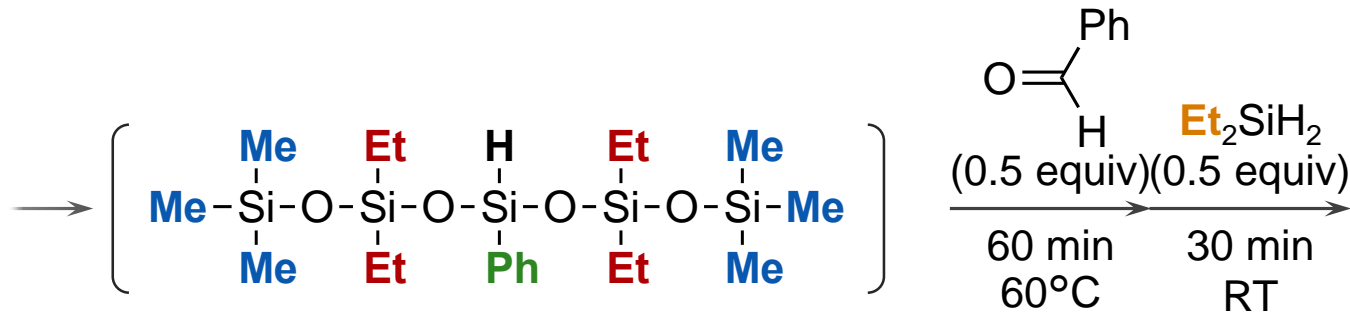
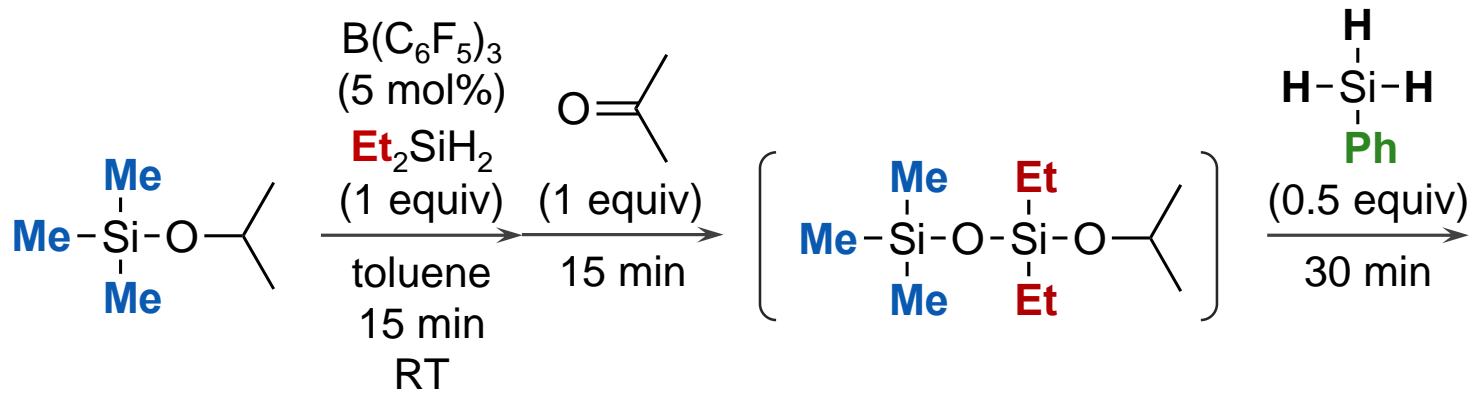


単離収率 44%

18 (9×2) 連続反応



単離収率 61%

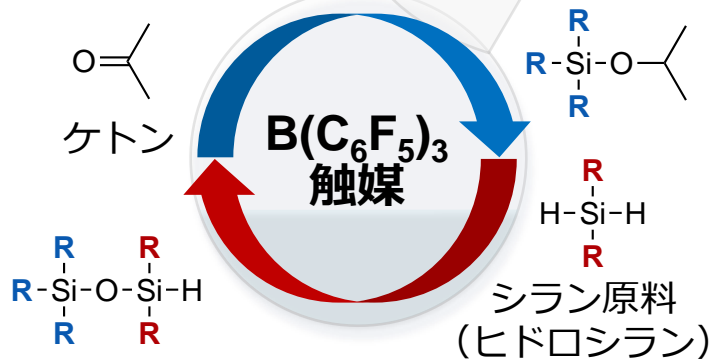


単離収率 44%

分枝状シロキサン

ワンポット配列制御合成法

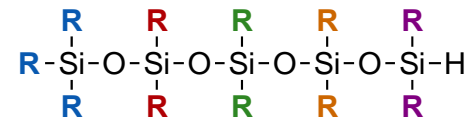
カルボニル化合物のヒドロシリル化



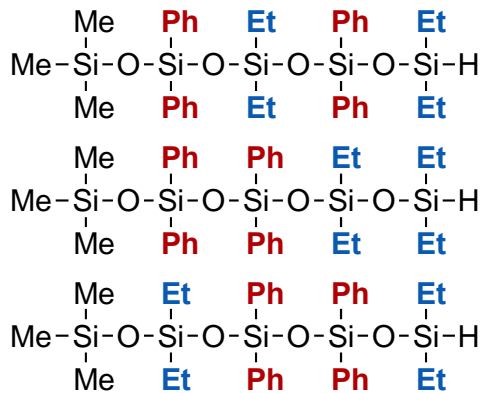
脱炭化水素縮合

Si ⇒ Si ⇒ Si ⇒ Si ⇒ Si の順に
原料投入

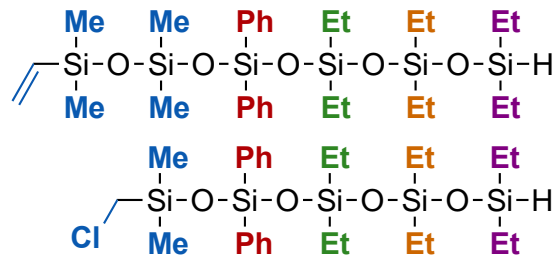
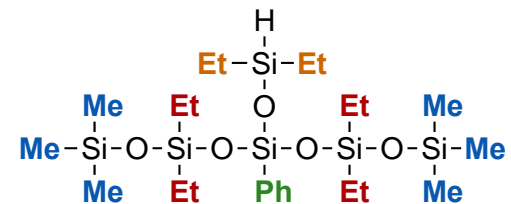
順番通りにシロキサン結合伸長



配列制御シロキサンが得られる



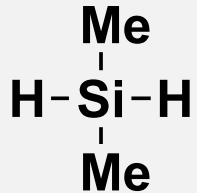
配列異性体の作り分け

官能基許容性
(オレフィン・クロロアルキル基)

分枝構造制御

多種多様な配列制御シロキサンを短時間で簡便に合成可能

ジメチルシラン

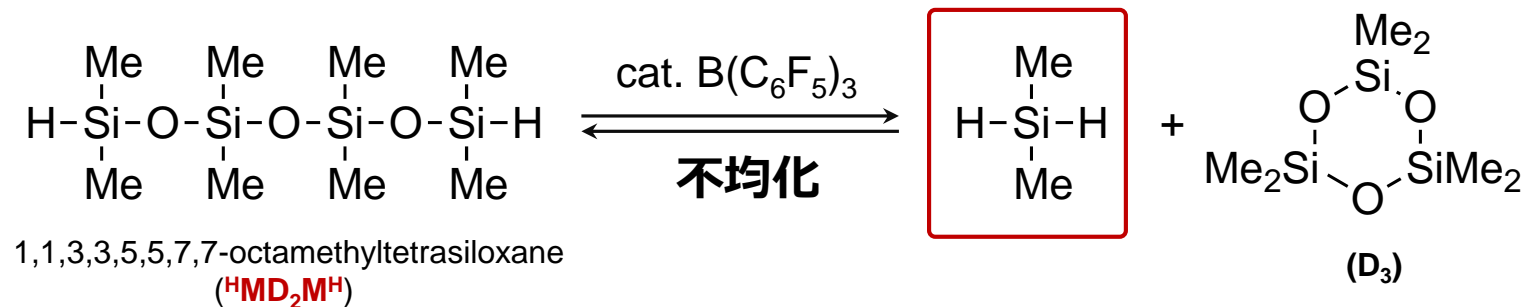


常温常圧で**気体**
(沸点 -20°C)

反応液中への
所定量の
正確な導入が
困難

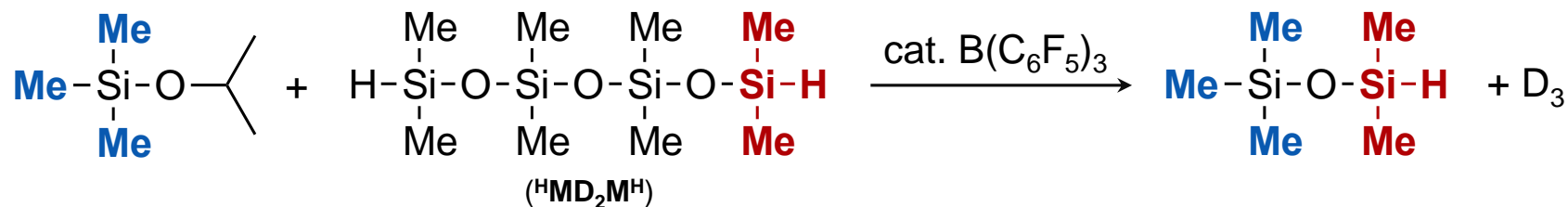
反応系中で
Me₂SiH₂を生じる
前駆体の利用

HMD₂M^Hは、B(C₆F₅)₃触媒存在下で不均化して、**Me₂SiH₂**を与える

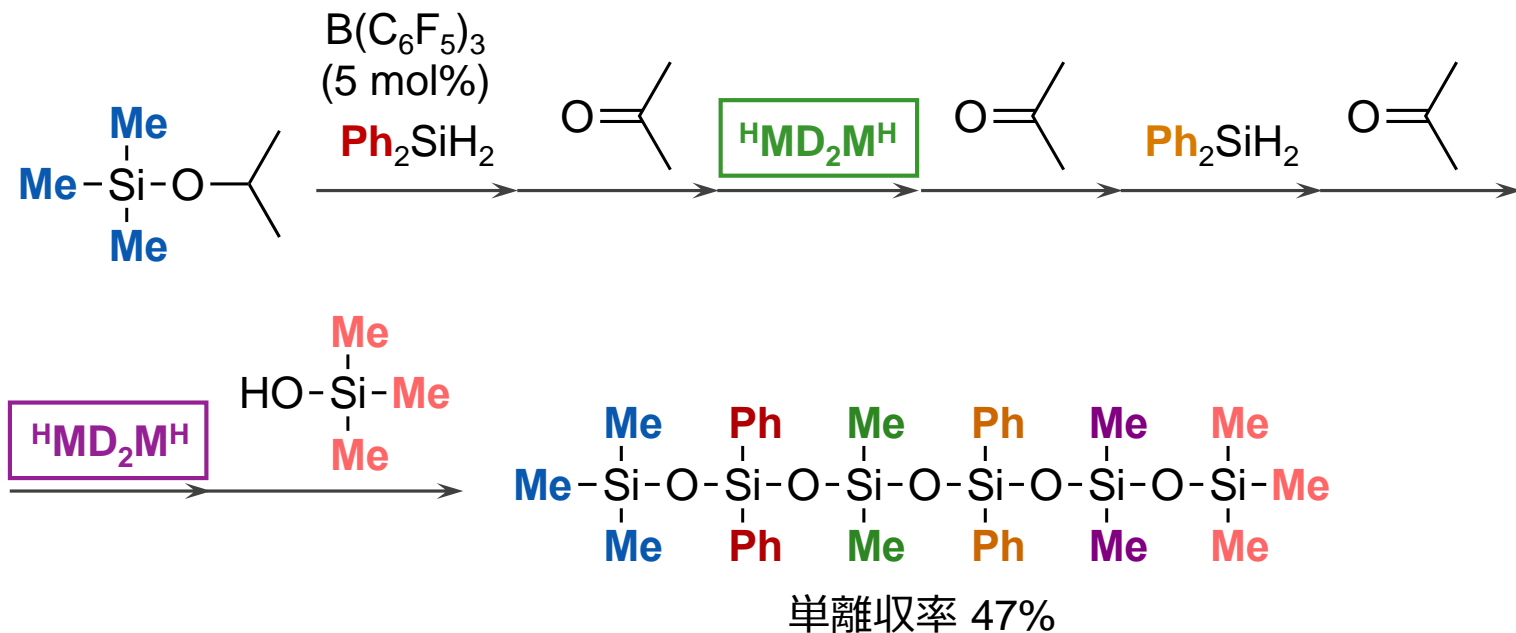


J. Chojnowski et al. *Macromolecules* **2006**, 39, 3802.

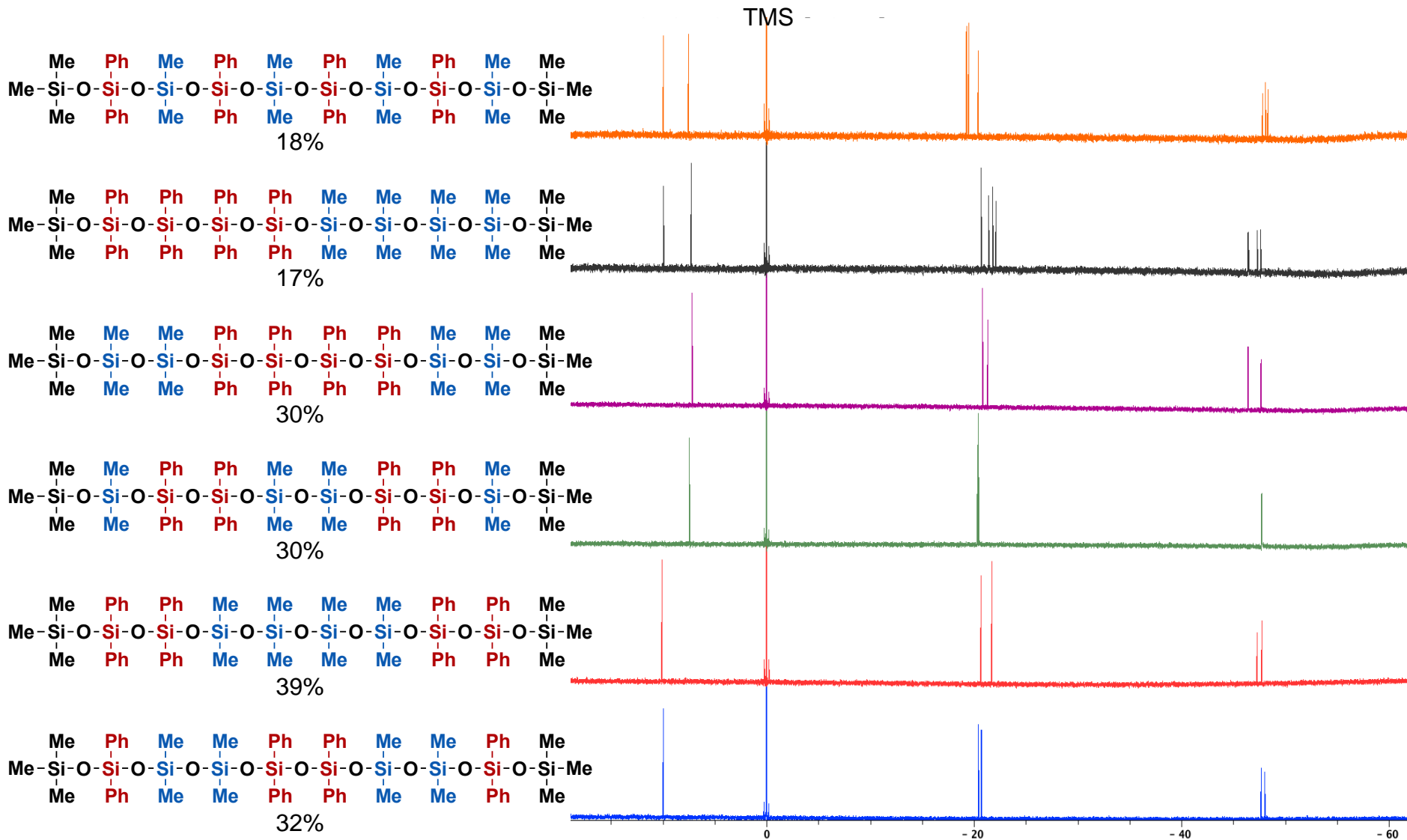
HMD₂M^H = Me₂SiH₂前駆体



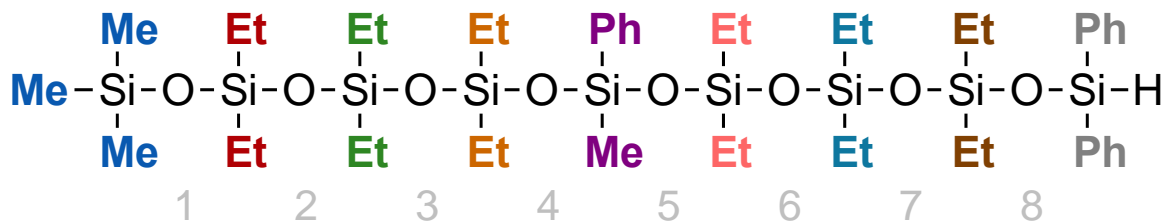
Me₂SiH₂前駆体として脱炭化水素縮合に利用可能



ワンポット合成にも適用可能



多様な配列構造をワンポットで選択的に合成

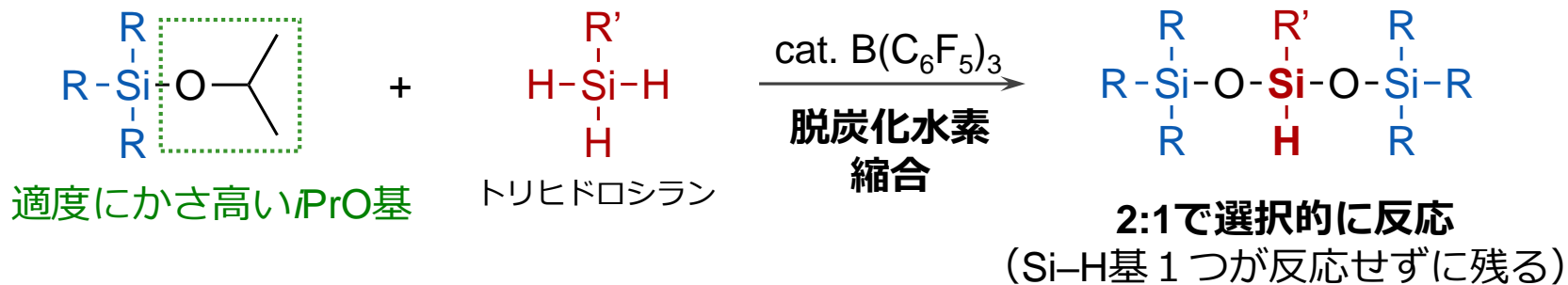


連続する“**8つ**”のシロキサン結合もワンポットで形成可能

15連続反応であり、**単離収率は48%**
(各ステップの平均収率は95%以上)

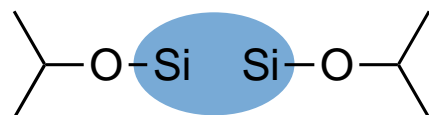
ワンポット配列制御合成法の限界か？

合成したシロキサン化合物をモノマーに用いる
定序性ポリシロキサン（シリコーン）の合成へ

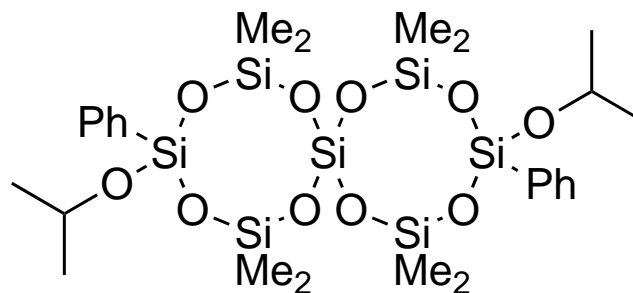


定序性ポリシロキサン合成に応用

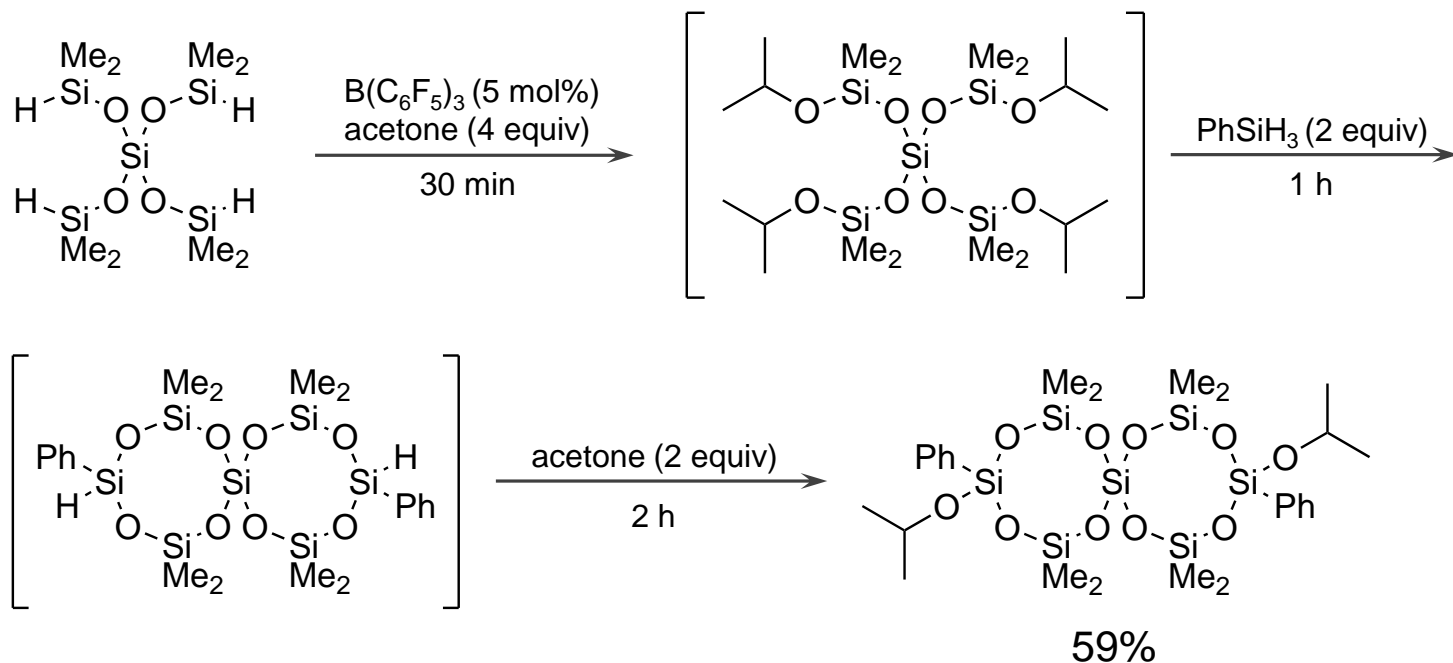




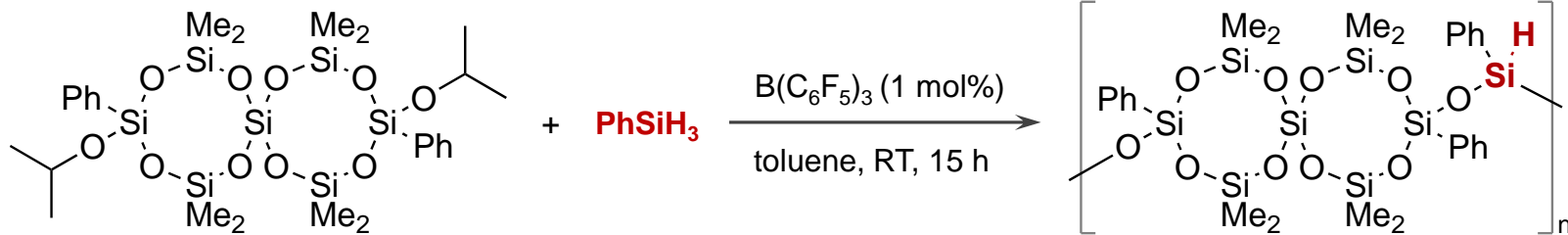
**iPrO基を2つ有する
シロキサン化合物**



新規なスピロシロキサンをモノマーとして選択

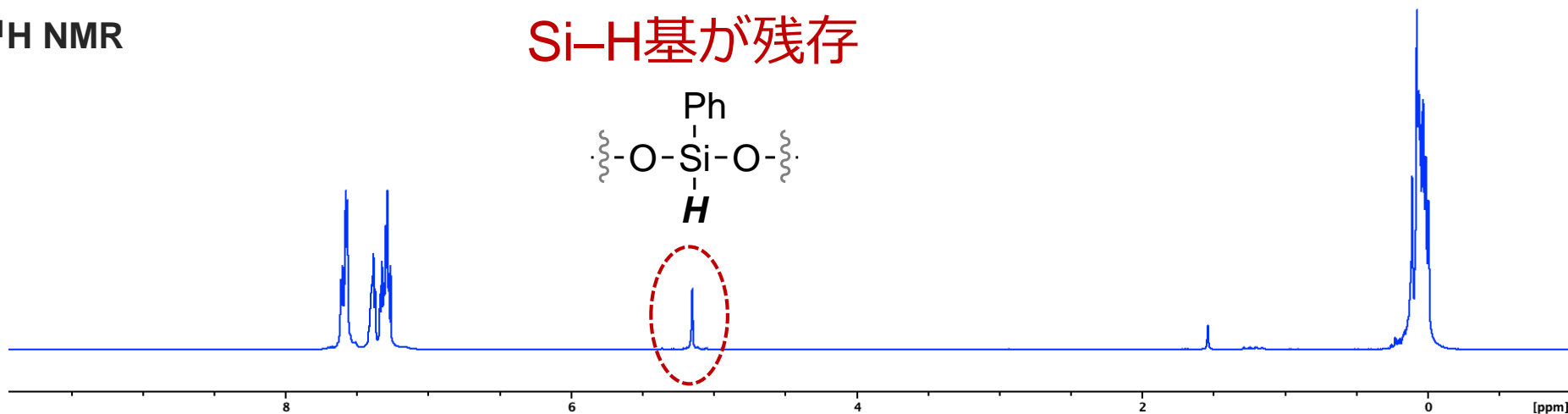


ワンポット合成法により市販品から簡便に供給可能

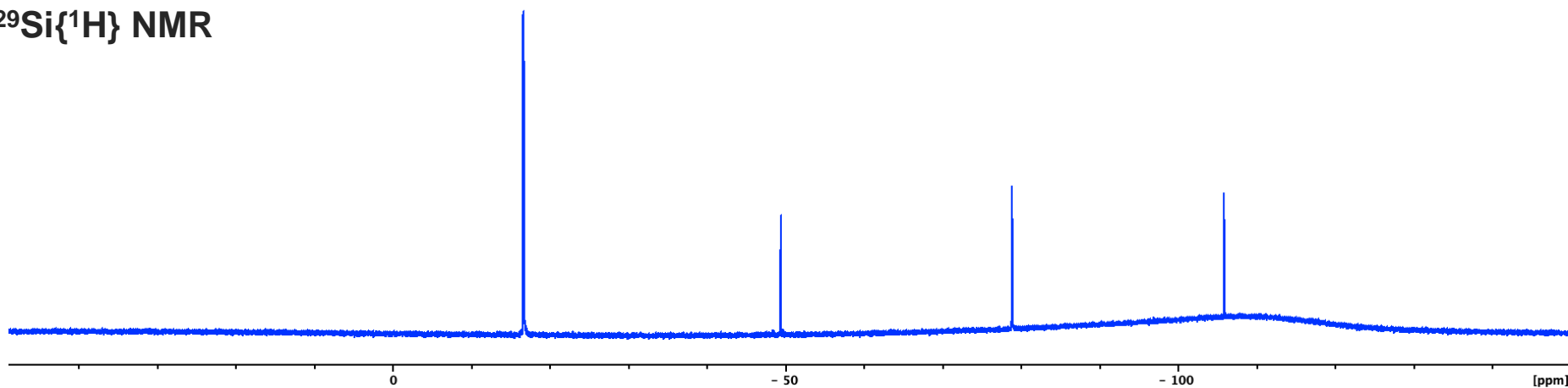


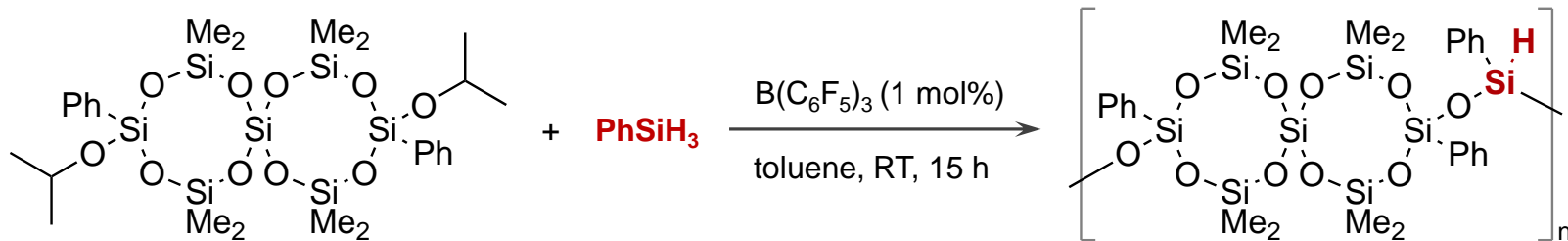
$^1\text{H NMR}$

Si-H基が残存

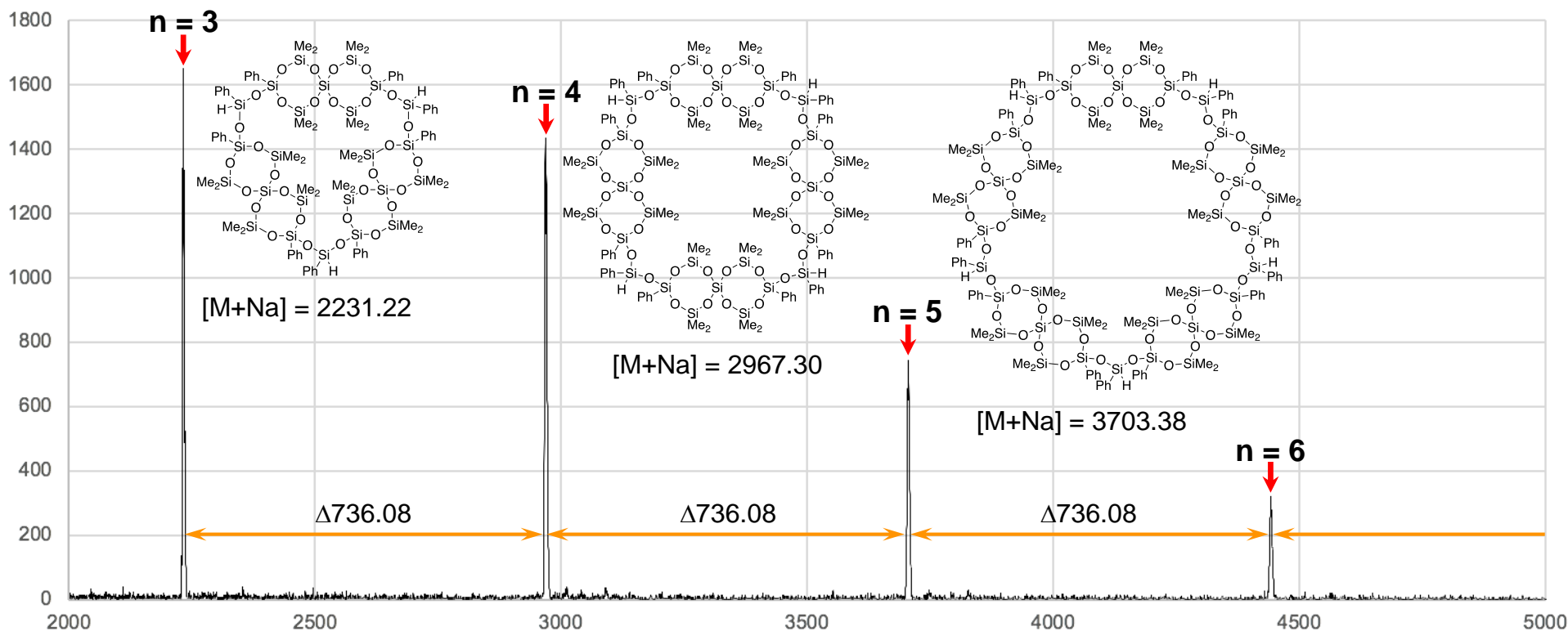


$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR

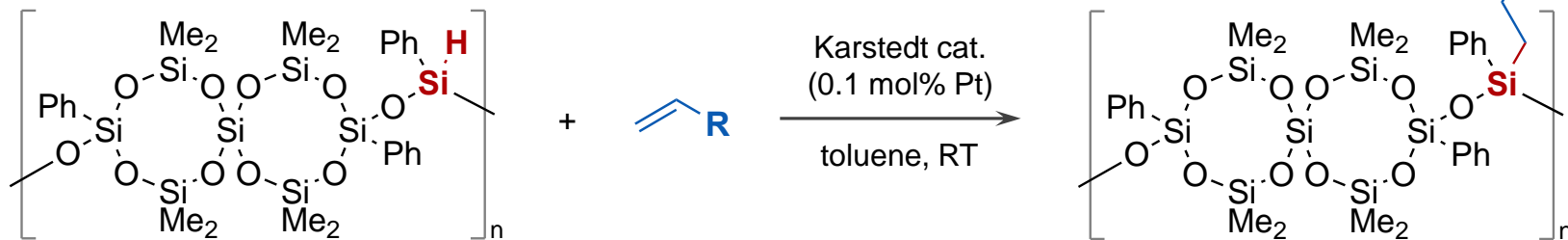




MALDI-TOF MS

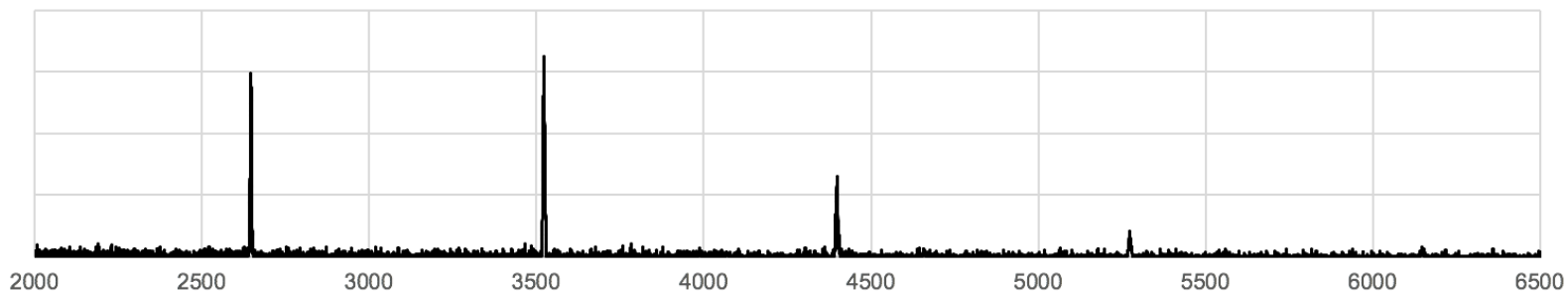
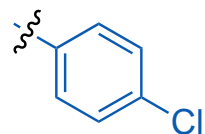
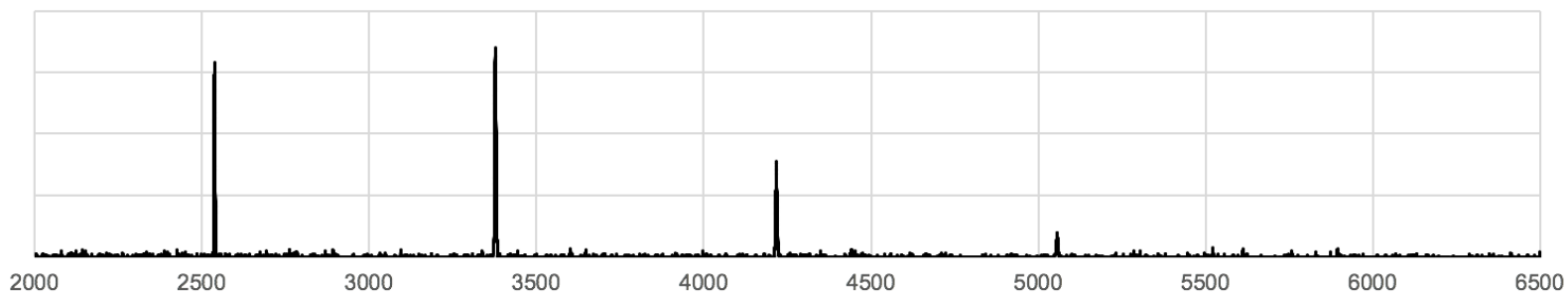
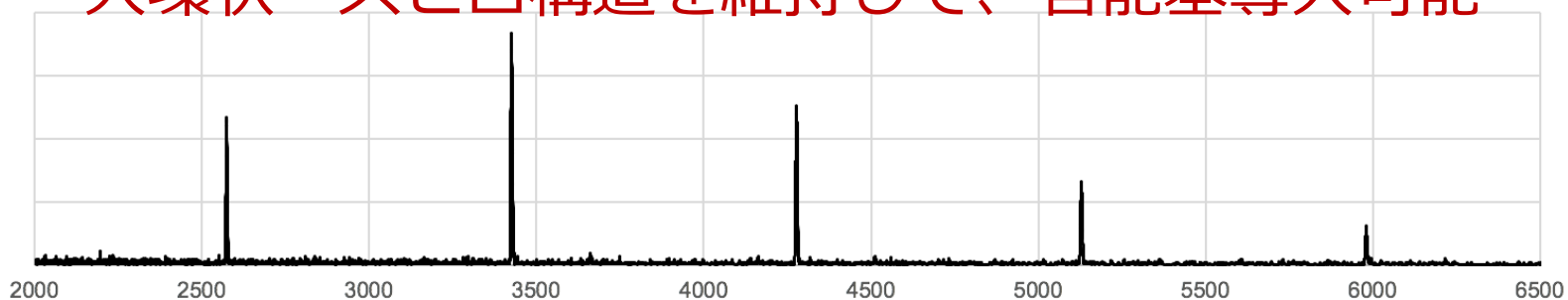
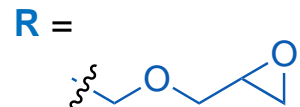


- 大環状ポリシロキサンのみを選択的に形成
- スピロシロキサン構造を保持



MALDI-TOF MS

大環状・スピロ構造を維持して、官能基導入可能



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

ケイ素－酸素結合形成技術

構造制御されたシロキサンの精密合成 と

ケイ素－炭素結合形成技術

脱炭酸によるアルキニルシラン合成

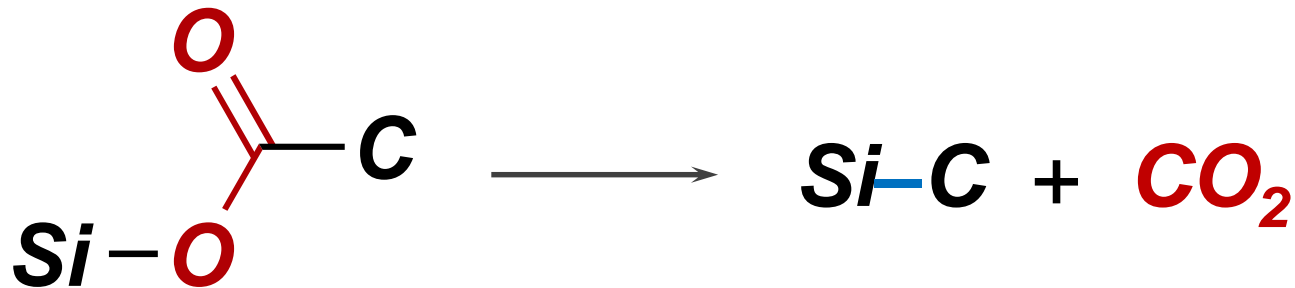
松本 和弘

産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター

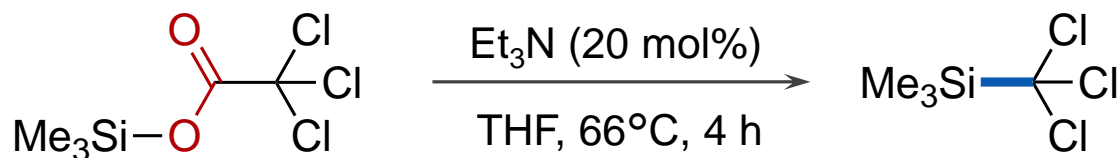


- ・ 熱力学的に不安定な方向への反応
- ・ 高エネルギー反応剤を用いることはできない
- ・ どのような反応系を組むか

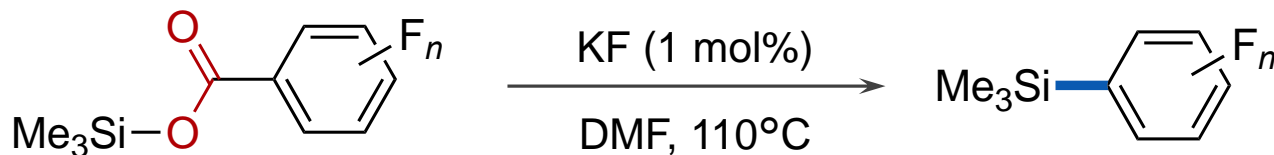
安定なSi-Oを切断して、より不安定なSi-Cを形成するには？



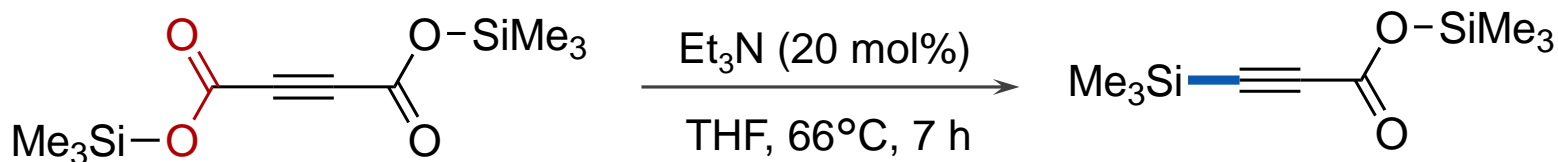
脱炭酸によりエントロピー的に有利にできないか？



H. H. Hergott, G. Simchen, *Synthesis*, **1980**, 626.

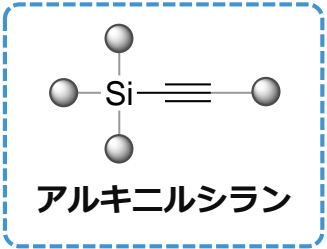
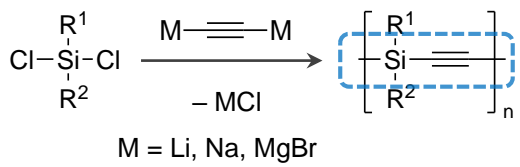
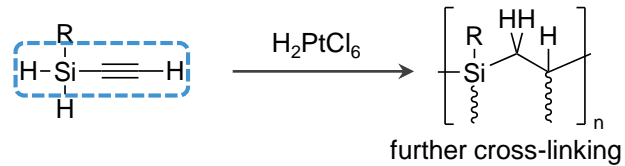
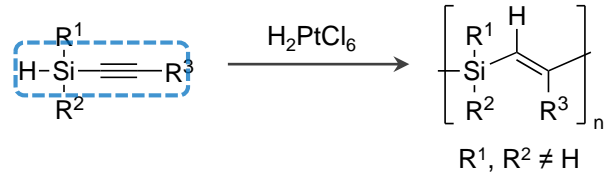
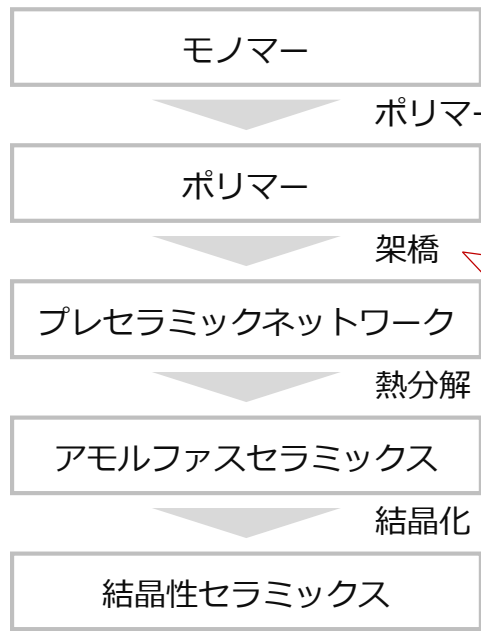


I. S. Mikhajlovich, B. B. Ehdvardovich, D. V. Vovna, RU 20130111741.



G. Simchen, H. H. Hergott, *CHIMIA*, **1985**, 39, 53.

用途1 : ポリマー由来セラミックス (SiCの原料)

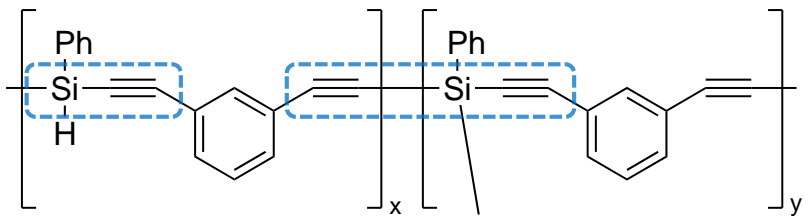


- Cross-linked Products
- Functionalization by
 - Hydrosilylation
 - Hydroboration
 - Complex formation

Handbook of Advanced Ceramics 2013, 1103.

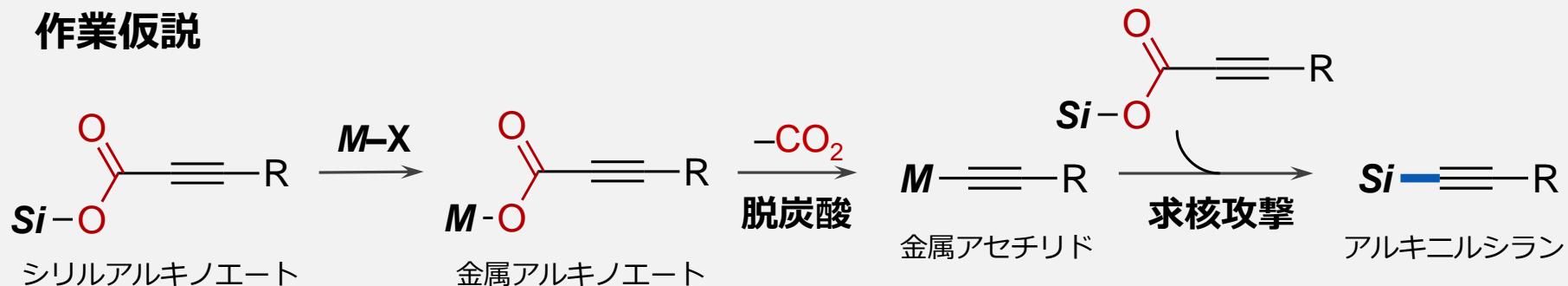
ポリマー由来セラミックスの製造フロー

用途2 : 耐熱性ポリマー (NEDO委託事業とのこと)

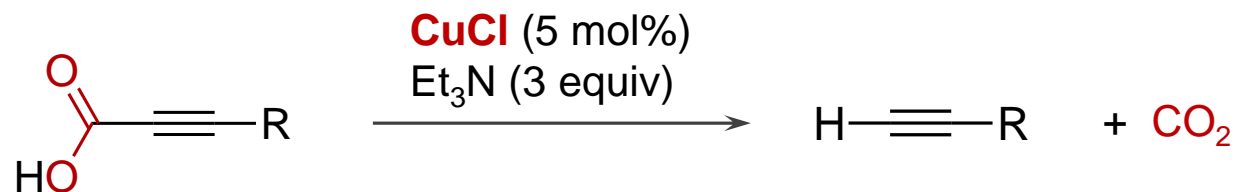


- 5%重量減少温度 : 860°C
- 1000°Cでの重量減少 : 6%
→ ポリマー由来セラミックス

作業仮説



- ・ **カルボン酸の脱炭酸**：銅アルキノエートからの脱炭酸を示唆



A. Kolarovič, Z. Fáberová, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 7199.

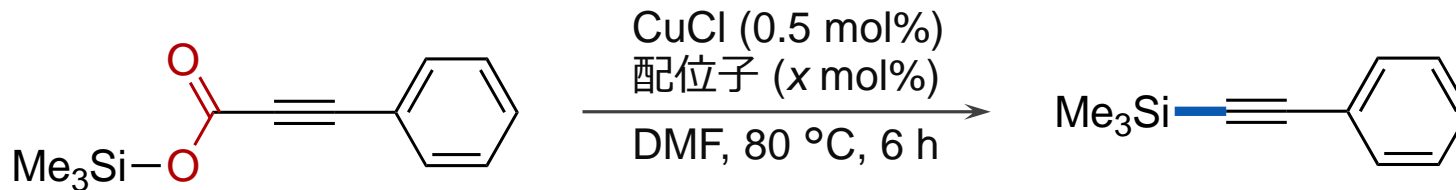
- ・ **末端アルキンのシリル化**：銅アセチリドの求核攻撃を示唆



Y. Taniguchi, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 3229.

▶ 銅触媒を探索

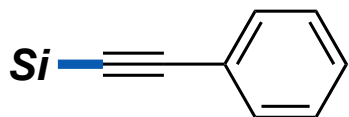
触媒探索



x = 0.5			x = 1
PPh ₃	PCy ₃	PtBu ₃	PCy ₃
30%	64%	40%	>95%

CuCl / 2PCy₃が効果的

基質適用範囲

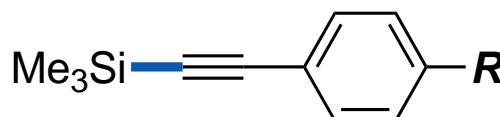


Me₃Si: >95% (6 h)

Et₃Si: >95% (12 h)

Me₂PhSi: 95% (10 h)

iPr₃Si: 7% (24 h)

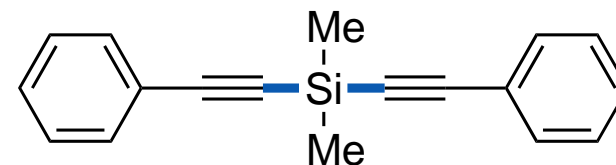


MeO: >95% (10 h)

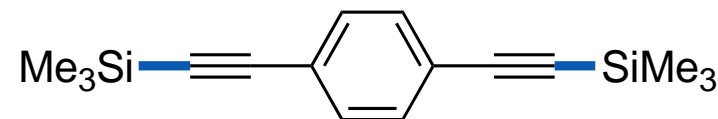
Cl: >95% (6 h)

O₂N: >95% (6 h)

AcO: >95% (6 h)



92% (12 h)



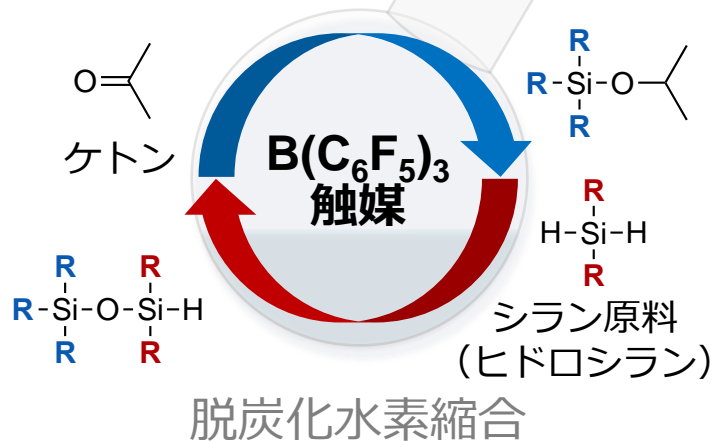
>95% (6 h)

課題：ケイ素上がかかさ高いと収率激減

ケイ素－酸素結合形成技術

構造制御されたシロキサンの精密合成

カルボニル化合物のヒドロシリル化



ワンポット配列制御合成法

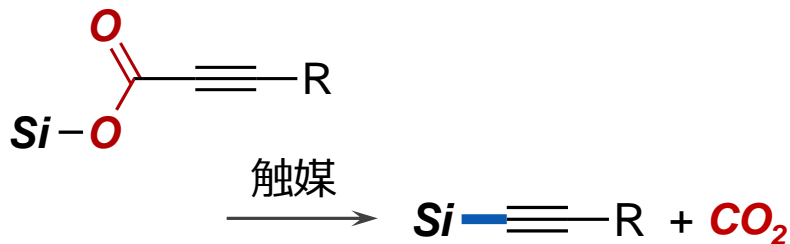
既存手法では合成できなかった
配列制御シロキサンの簡便合成を実現

シロキサンの配列－物性相関研究

物性予測に基づくシリコーン材料開発

ケイ素－炭素結合形成技術

脱炭酸によるアルキニルシラン合成



CuCl/2PCy₃触媒系を開発

他の基質での脱炭酸