

令和4年 2月25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」最終成果報告会（11時40分－12時05分）

金属微粒子触媒を用いたヒドロシリル化および
分子状酸素を用いた酸化的カップリングによる
ケイ素－炭素結合形成技術開発

関西大学 大洞 康嗣

発表概要

1. 金属微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応によるSi-C生成反応

➤ 酸化鉄,コバルトナノ粒子触媒によるアルケンのヒドロシリル化

→触媒合成、構造解析、反応（基質範囲）、リサイクル性

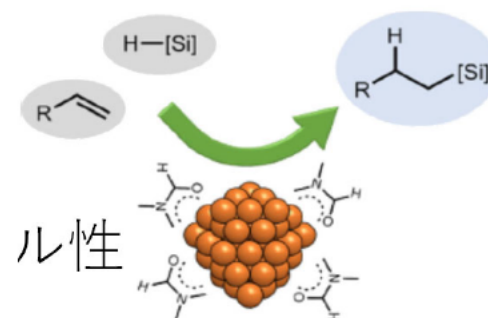
➤ 酸化鉄-白金混合ナノ粒子触媒を用いたシランカップリング剤合成への適用

→構造解析、反応（基質範囲）、温度刺激応答性、リサイクル性

→キログラムスケール合成への適用

→回収した微粒子触媒を用いることによる反応効率化

→コバルトナノ粒子触媒を用いた3級シランのヒドロシリル化反応への展開



ヒドロシリル化用
酸化鉄ナノ粒子触媒

2. Pd微粒子触媒を用いたクロスカップリング反応によるSi-C生成反応

→ハロゲン化アリールとジシラン/ヒドロシランとのアリールシラン合成

3. Pd触媒による分子状酸素を酸化剤とした酸化的カップリングによるSi-C生成反応

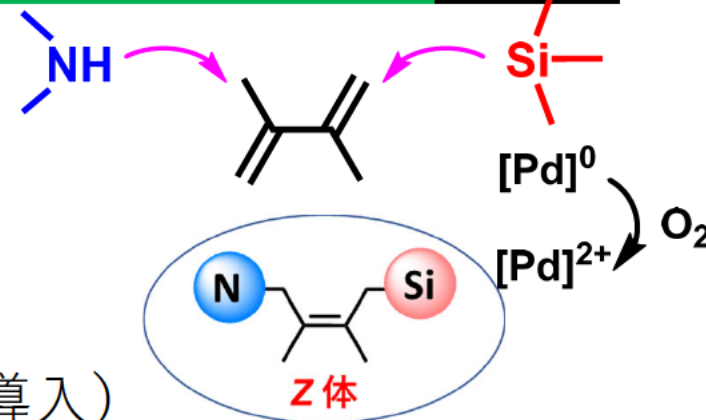
➤ 1,3-ジエンへのアミノ基とシリル基の一段階導入

➤ キログラムスケール合成への適用

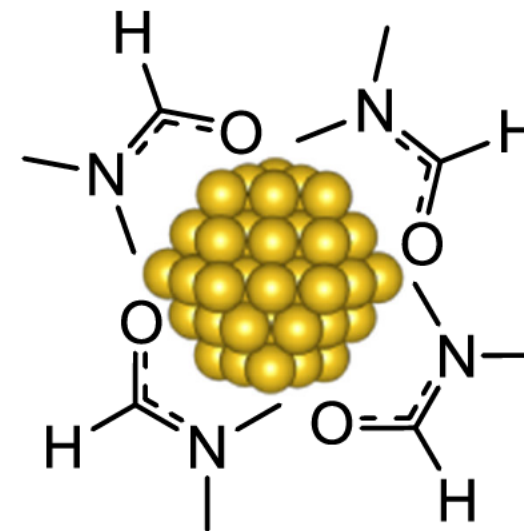
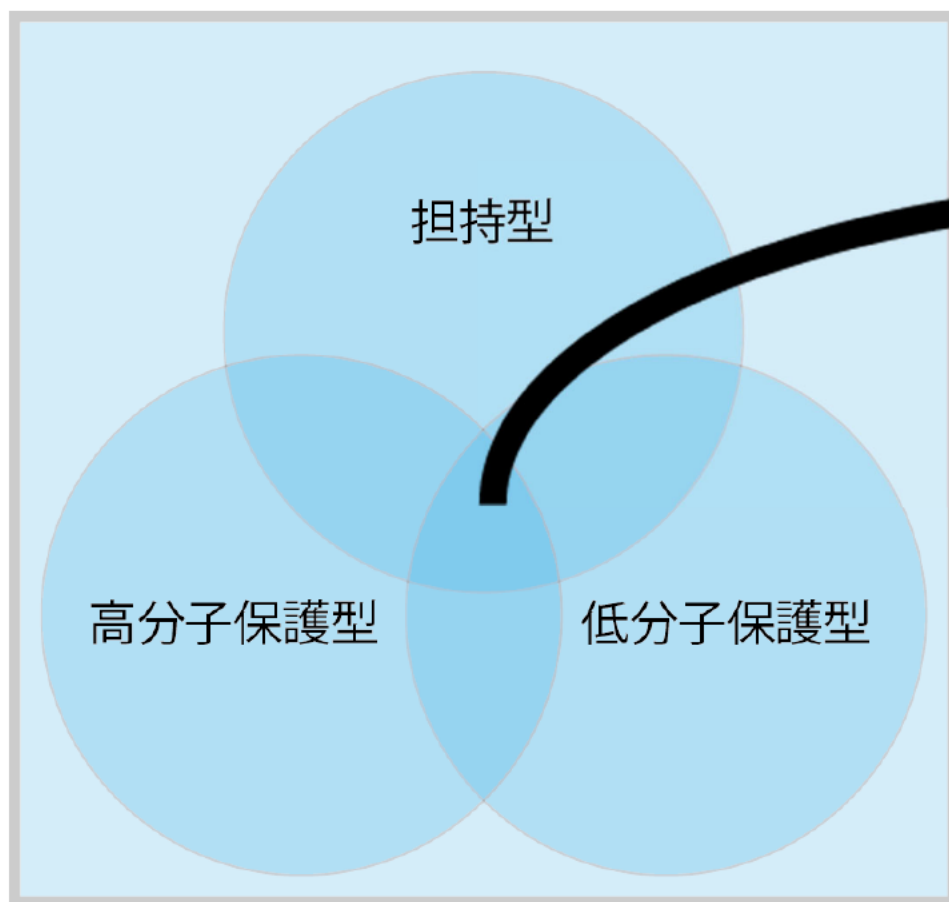
➤ 触媒の効率的な回収（液-液分離）

➤ エーテル基を有する新規アリールシラン合成

（1,3-ジエンへのアルコキシ基とシリル基の一段階導入）



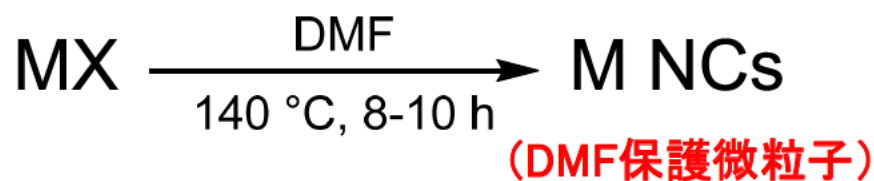
DMF還元法の特徴と目標



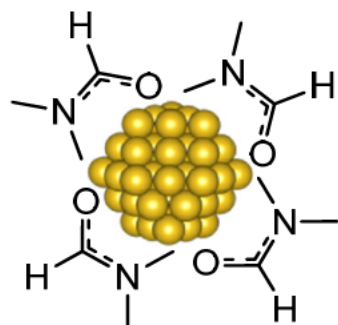
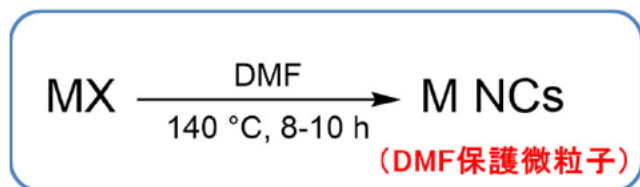
DMF保護微粒子

特徴

- 保護剤・分散剤・還元剤フリー
- 少量でも高い触媒活性
- 様々な反応条件に耐える耐久性
- **触媒としてのリサイクルが可能**
- シンプルな合成方法により得られる
- **混ぜ合わせることによる新たな触媒活性**

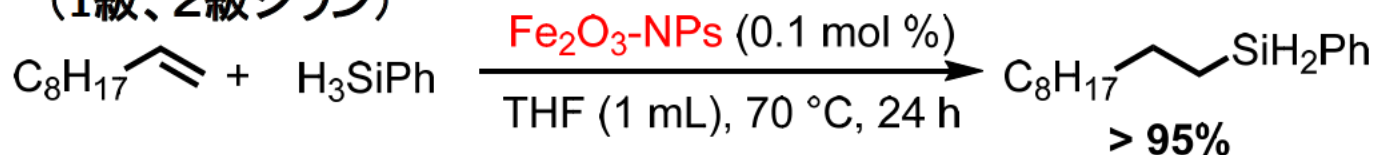


安定かつ再利用(リサイクル)可能な金属微粒子触媒を用いたヒドロシリル化



DMF保護金属微粒子(Fe, Co, Mn, Fe/Pt)

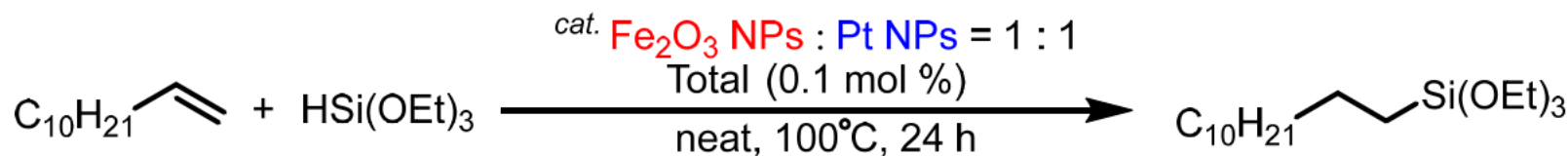
DMF保護酸化鉄ナノ粒子を用いたアルケンのヒドロシリル化反応
(1級、2級シラン)



ChemCatChem. 2018, 10, 2378, 特許第6355078号(2018.6.22)

酸化コバルト、酸化マンガンナノ粒子を用いたアルケンのヒドロシリル化反応
(3級シラン) 特開2020-132628 (2020.8.31)

酸化鉄-白金混合ナノ粒子を用いたアルケンの
ヒドロシリル化反応(シランカップリング剤)



ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.

特許第6984825号(2021.11.29)

US Patent 11,203,605 (2021.12.21)

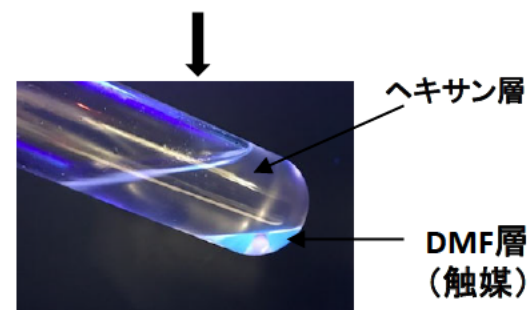
特開2021-115497 (2021.8.10) (活性混合触媒)

>95%
(触媒リサイクル後>90%)

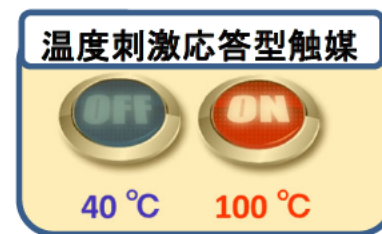
種々のシランカップリング剤の合成に適用可能
Kgスケール合成を達成

ヘキサン-DMF抽出操作のみ
で容易に触媒を分離でき、5回
以上の触媒再利用に成功

抽出による触媒回収率 >95%(Fe, Pt)

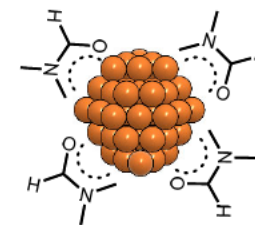
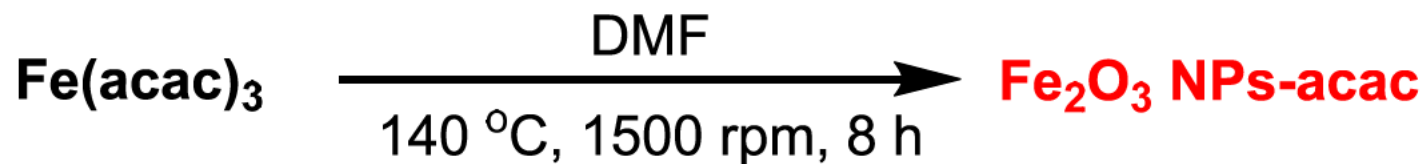


(ブラックライト照射で蛍光を発する金属微粒子触媒)

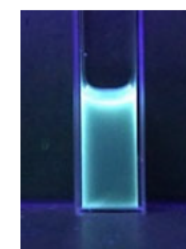


DMF保護酸化鉄ナノ粒子

◆ 酸化鉄ナノ微粒子の合成

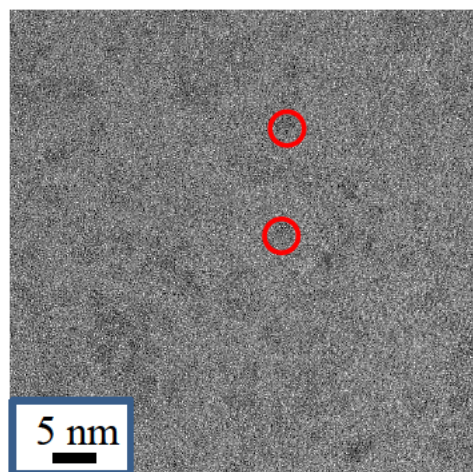


触媒合成法は極めてシンプル(鉄前駆体をDMFに溶解し、加熱攪拌するのみ)

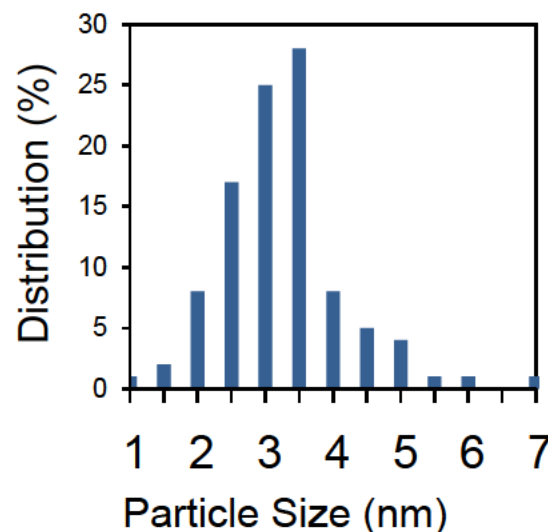


Black Light
(365 nm)

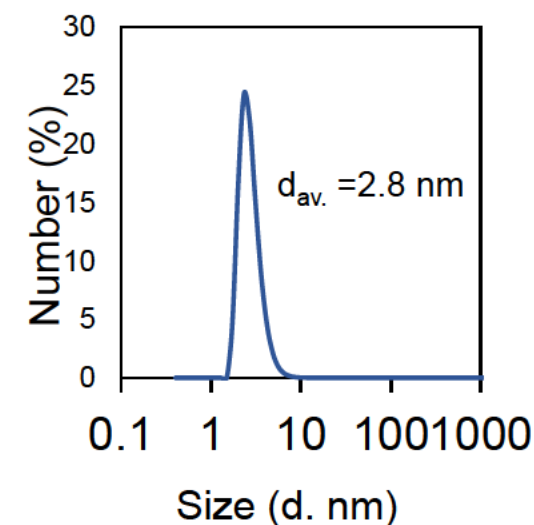
◆ Fe₂O₃ NPs-acacの粒子径



TEM image

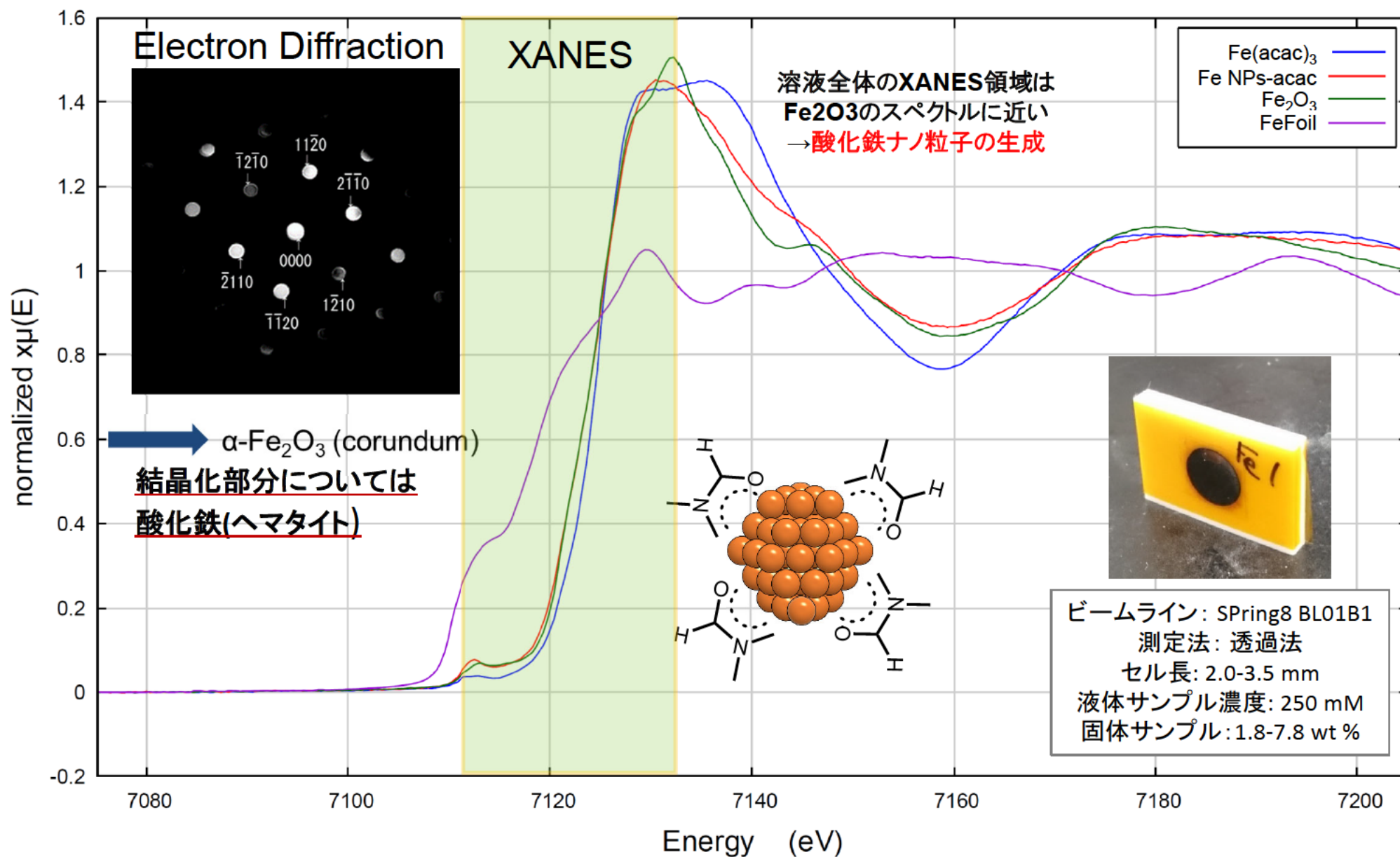


Particle Size Distribution

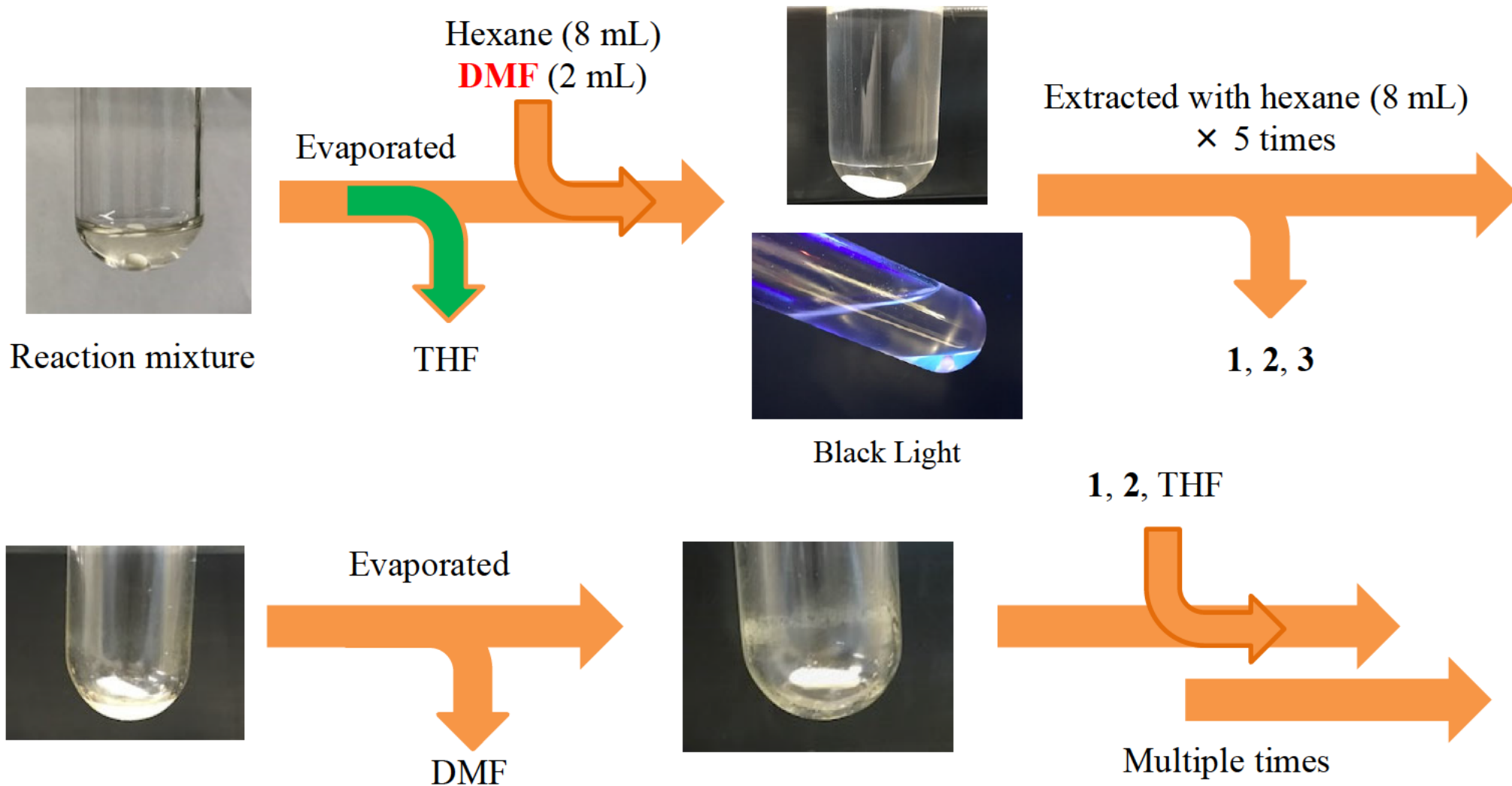
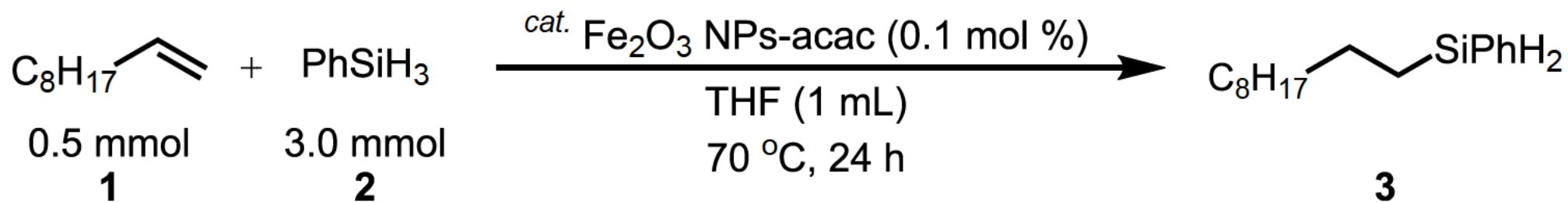


DLS

DMF保護酸化鉄ナノ粒子の電子線回折像 ならびにQXAFS測定によるXANESスペクトル



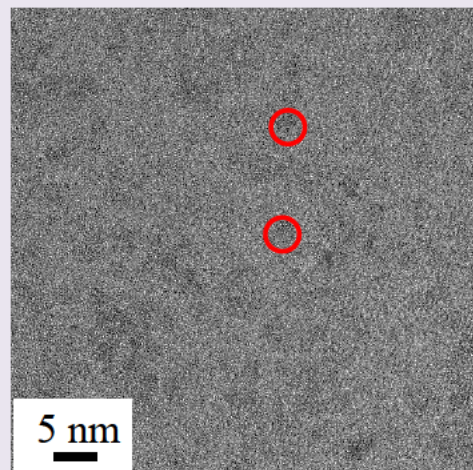
Fe₂O₃ NPs触媒のリサイクル検討



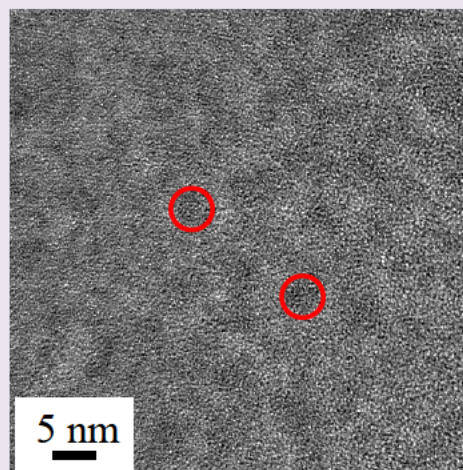
反応前後における酸化鉄ナノ粒子触媒の粒子径変化

HRTEM Images

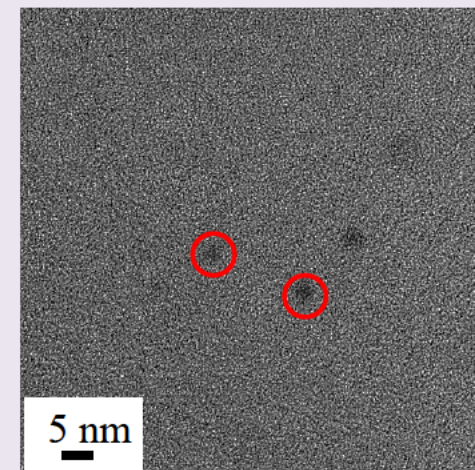
Before Reaction



After Reaction



After the 5th Run



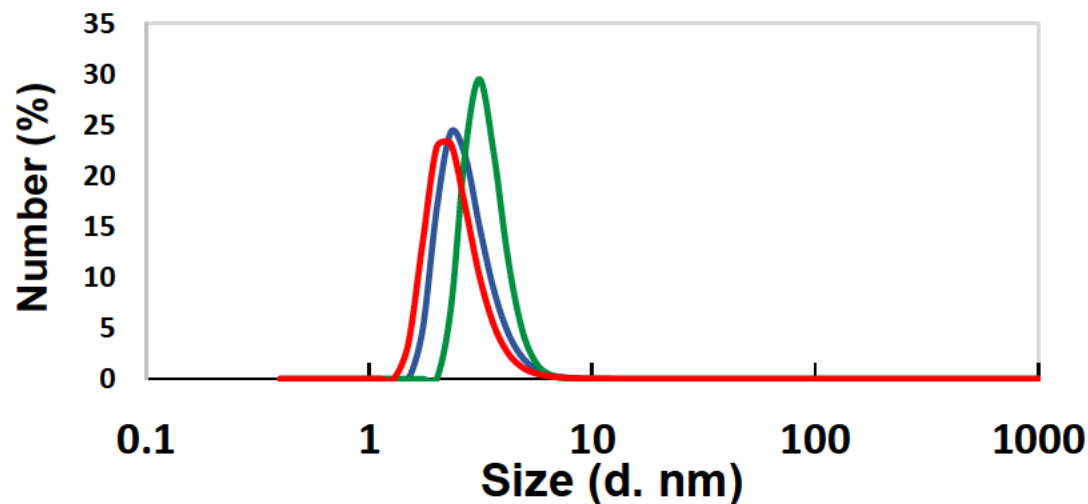
DLS Measurement

Average of particle size

Before Reaction : 2.8 nm

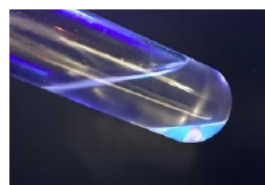
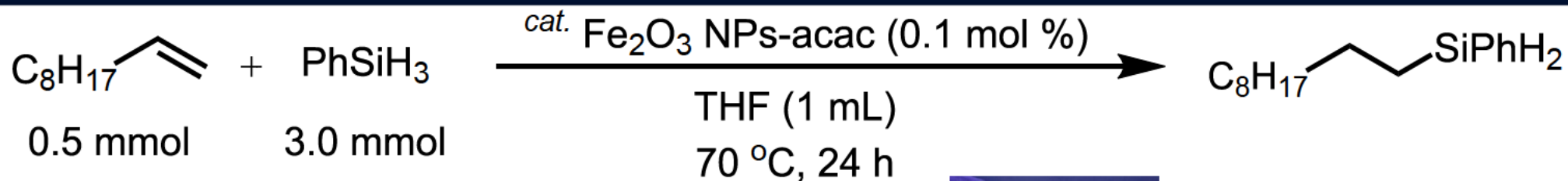
After Reaction : 3.4 nm

After the 5th Run : 3.2 nm



Dynamic Light Scattering (DLS)

Fe₂O₃ NPs-acacのリサイクル結果



1回目

98



3回目

96

96



5回目

99

84

Yield (%)

1

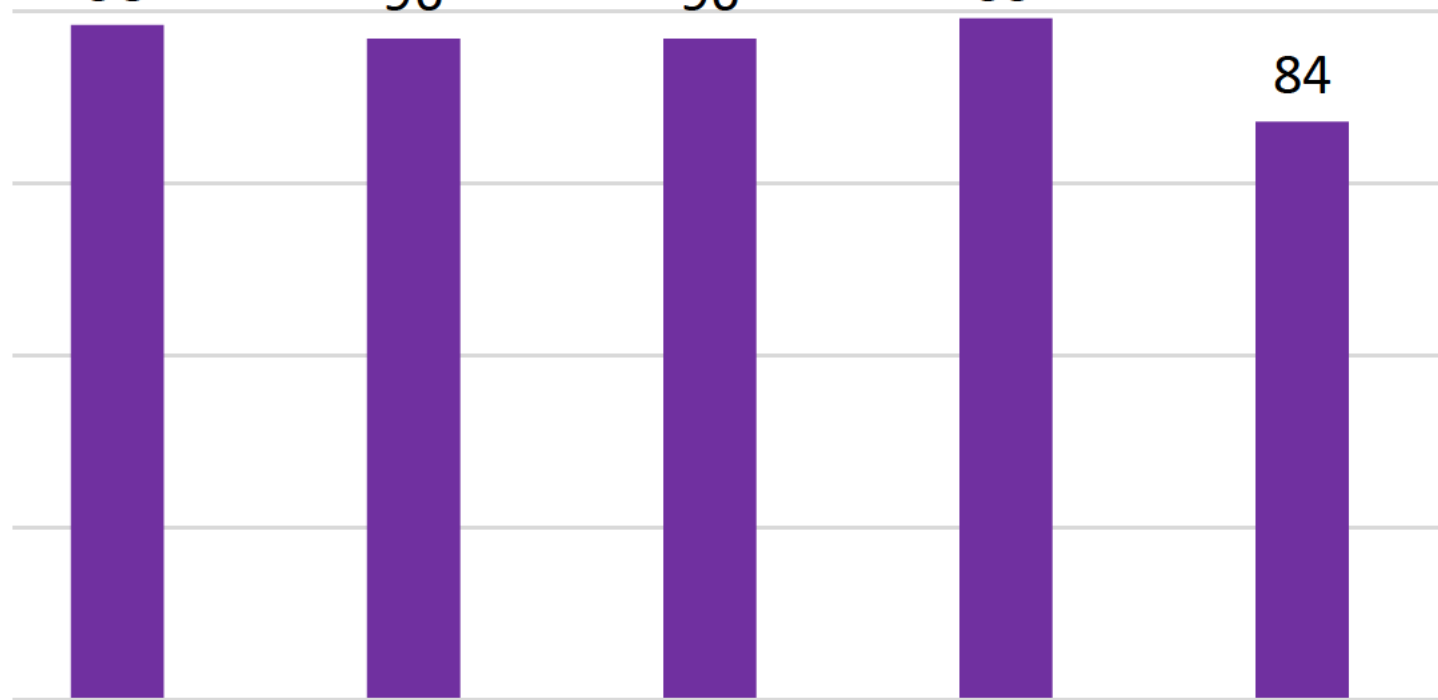
2

3

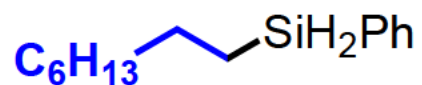
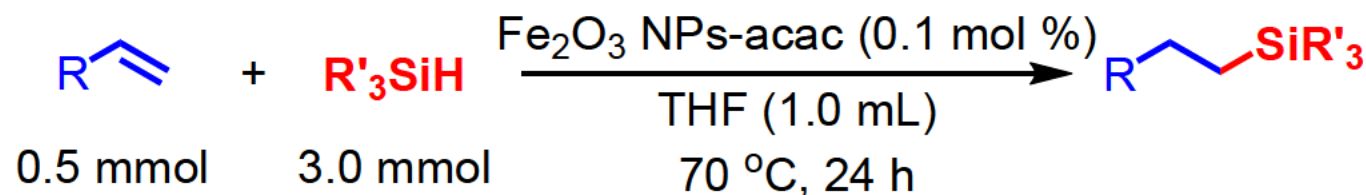
4

5

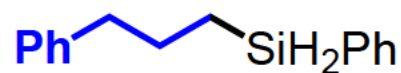
Recycling (run)



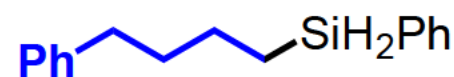
基質の適用範囲 (シランの限界)



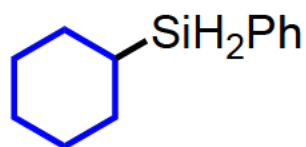
84 %



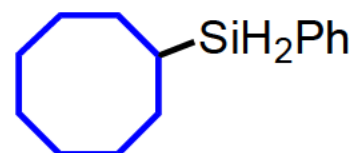
73 %



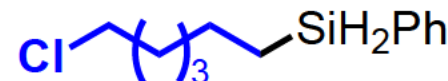
71 %



57 %



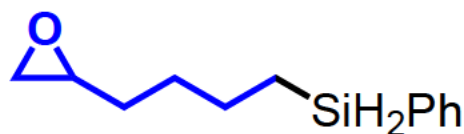
77 %



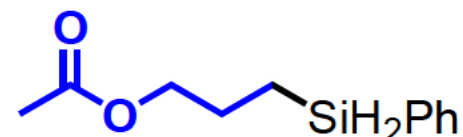
59 %



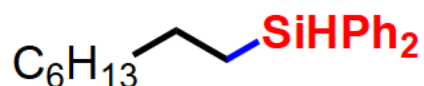
68 %



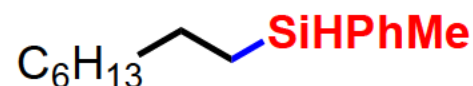
69 %



39 %



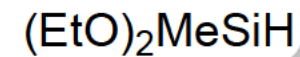
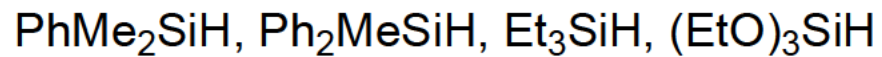
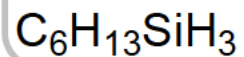
62 %^a



51 %^{a,b}

^a) GC Yield. Condition: neat, 100 °C, 24 h. ^b) 48h.

Unreactive Silanes

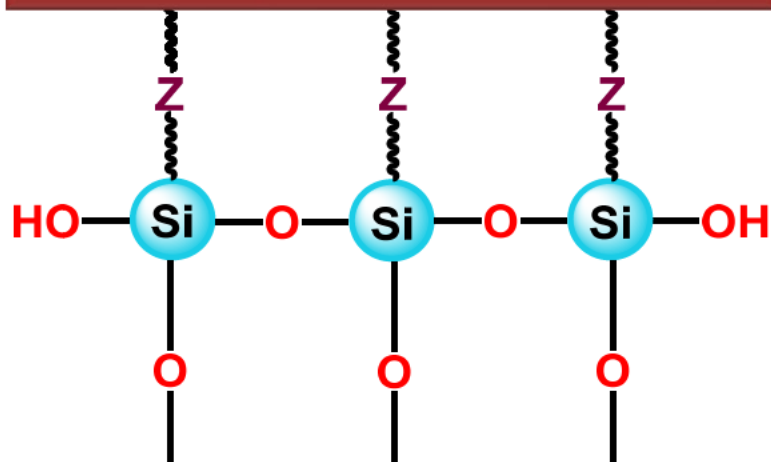


アルケンと3級シランのヒドロシリル化反応

・フィルム・塗料・ハードコート
・ゴム・フェノール樹脂 etc.

付与できる特性

有機樹脂



無機材料

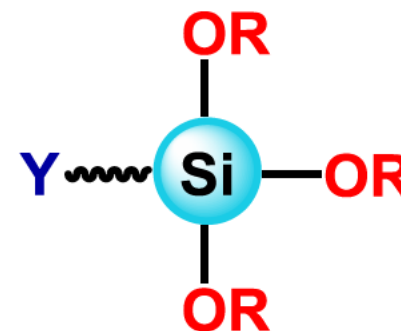
・銅箔 ・ガラス ・無機顔料
・鋼板 ・タルク etc.

有機樹脂

- ・樹脂の強度の向上
 - ・密着性
 - ・耐水性
 - ・耐熱性
 - ・耐候性
- etc.

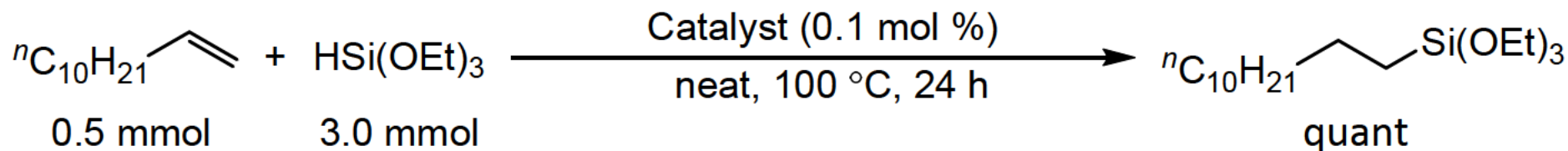
無機材料

- ・防さび性
 - ・高充填性
 - ・分散性
 - ・流動性
 - ・疎水性
- etc.

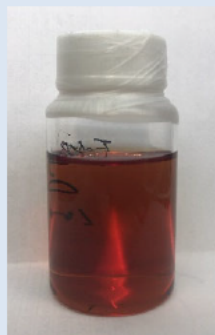


シランカップリング剤

DMF保護鉄白金混合ナノ粒子触媒を用いたアルケンと3級シランとのヒドロシリル化反応

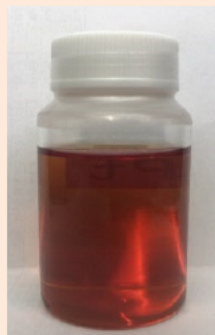


それぞれ単独では触媒活性を示さない



触媒活性なし

cat. Fe_2O_3 NPs



触媒活性なし

cat. Pt NPs

シランカップリング剤合成のための
DMF保護鉄白金混合ナノ粒子触媒

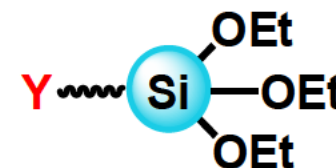
1:1



2種類の触媒溶液を
混ぜ合わせること
により高い触媒活性
を発現

cat. Fe_2O_3 NPs & Pt NPs

シランカップリング剤



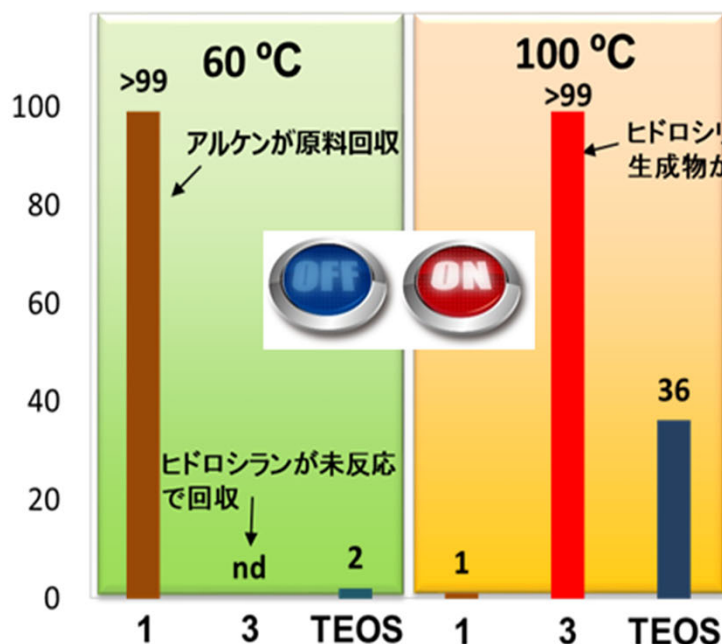
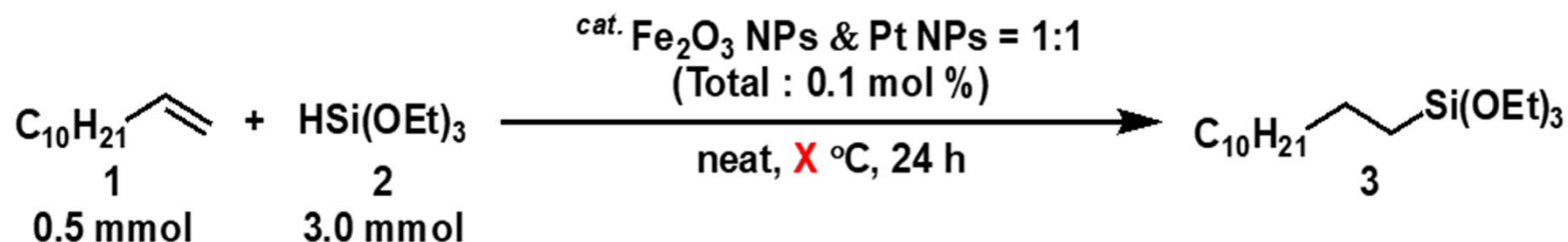
ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.

特許第6984825号(2021.11.29)

US Patent 11,203,605 (2021.12.21)

特開2021-115497 (2021.8.10) (活性混合触媒)

外部刺激応答型ヒドロシリル化触媒としての利用



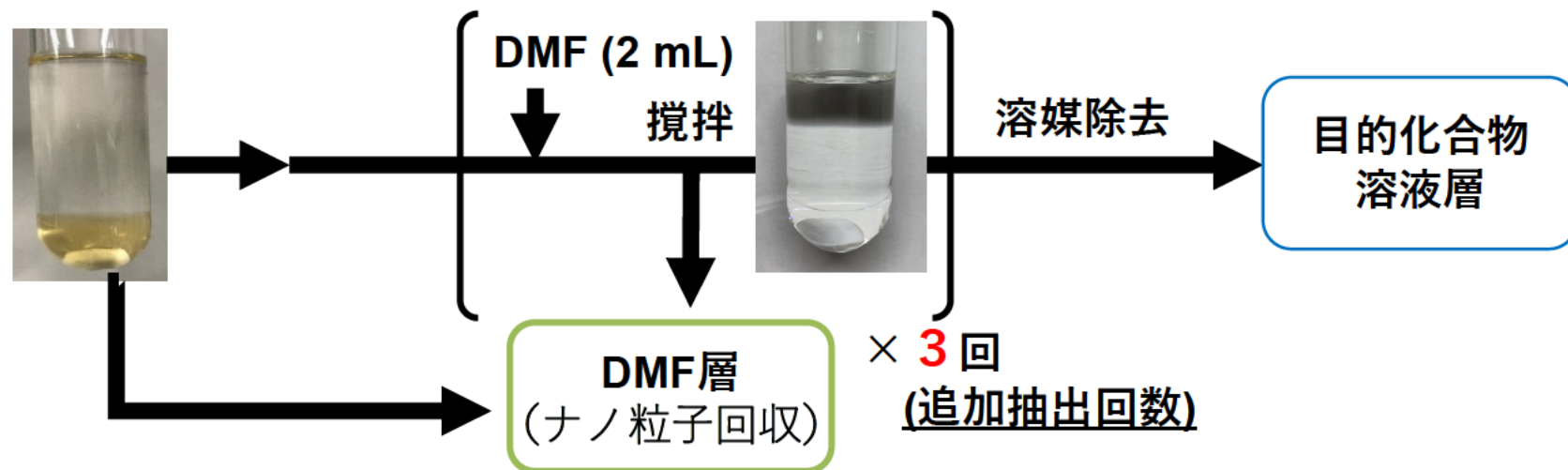
外部刺激応答型ヒドロシリル化触媒としての鉄-白金混合金属微粒子触媒 (左図：60°Cでの反応、右図：60°Cで24時間反応後100°Cでの反応；縦軸は化合物1の原料回収(%), 化合物3およびテトラエトキシシラン(TEOS)の収率(%)を示す)

本触媒系は60°Cでは全く反応せず、シラン、アルケンともに原料回収するが触媒は失活せず、その溶液を100°Cに加熱することにより、定量的に反応は進行する。

→温度刺激応答型ヒドロシリル化触媒として利用可能

溶媒抽出法による金属ナノ粒子回収

ヘキサン層をDMFにより繰り返し抽出



ICP-AES分析

DMF層
(ナノ粒子回収層)
金属量

Fe : 2.1 ppm, Pt : 4.7 ppm

ヘキサン層
(目的化合物層)
金属量

Fe : <0.0005 ppm, Pt : 0.046 ppm

ヘキサン層への触媒金属
のコンタミはほぼなし

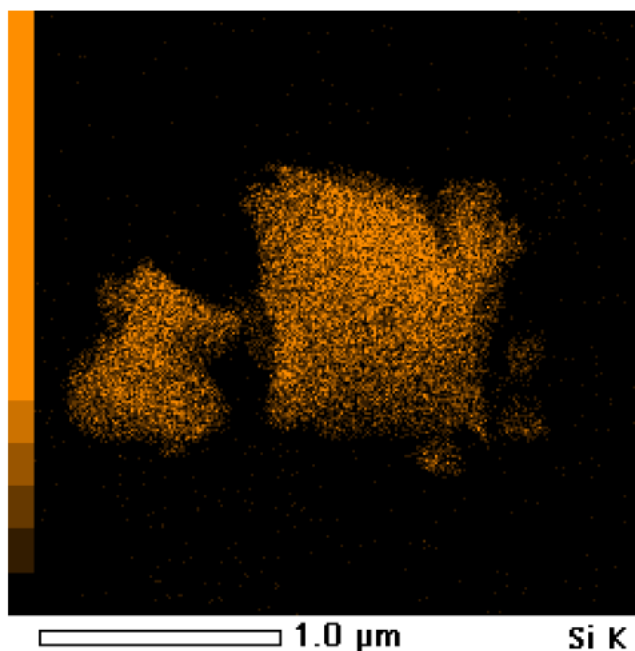
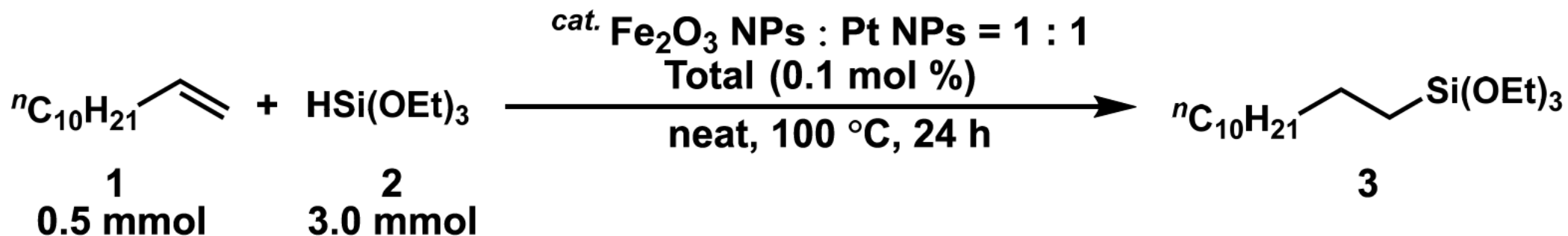
触媒金属回収率

Fe : >99%, Pt : 96%

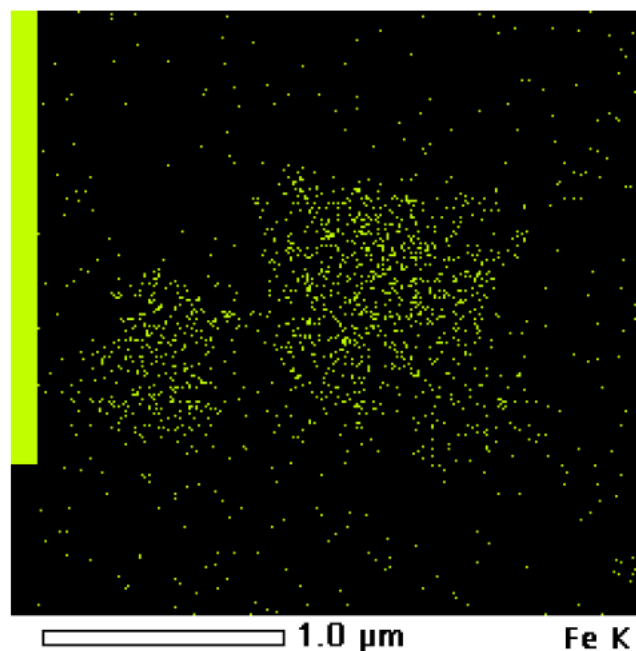
【理論値】 Fe : 1.4 ppm, Pt : 4.9 ppm

【検出限界値】 Fe : 0.0004 ppm, Pt : 0.01 ppm

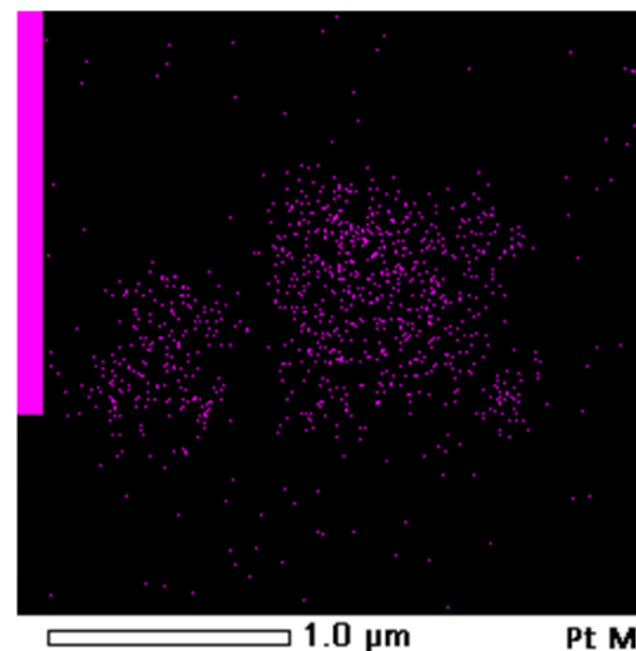
触媒のSTEM観察(反応後)



HAADF STEM



Elemental Mapping (Fe)

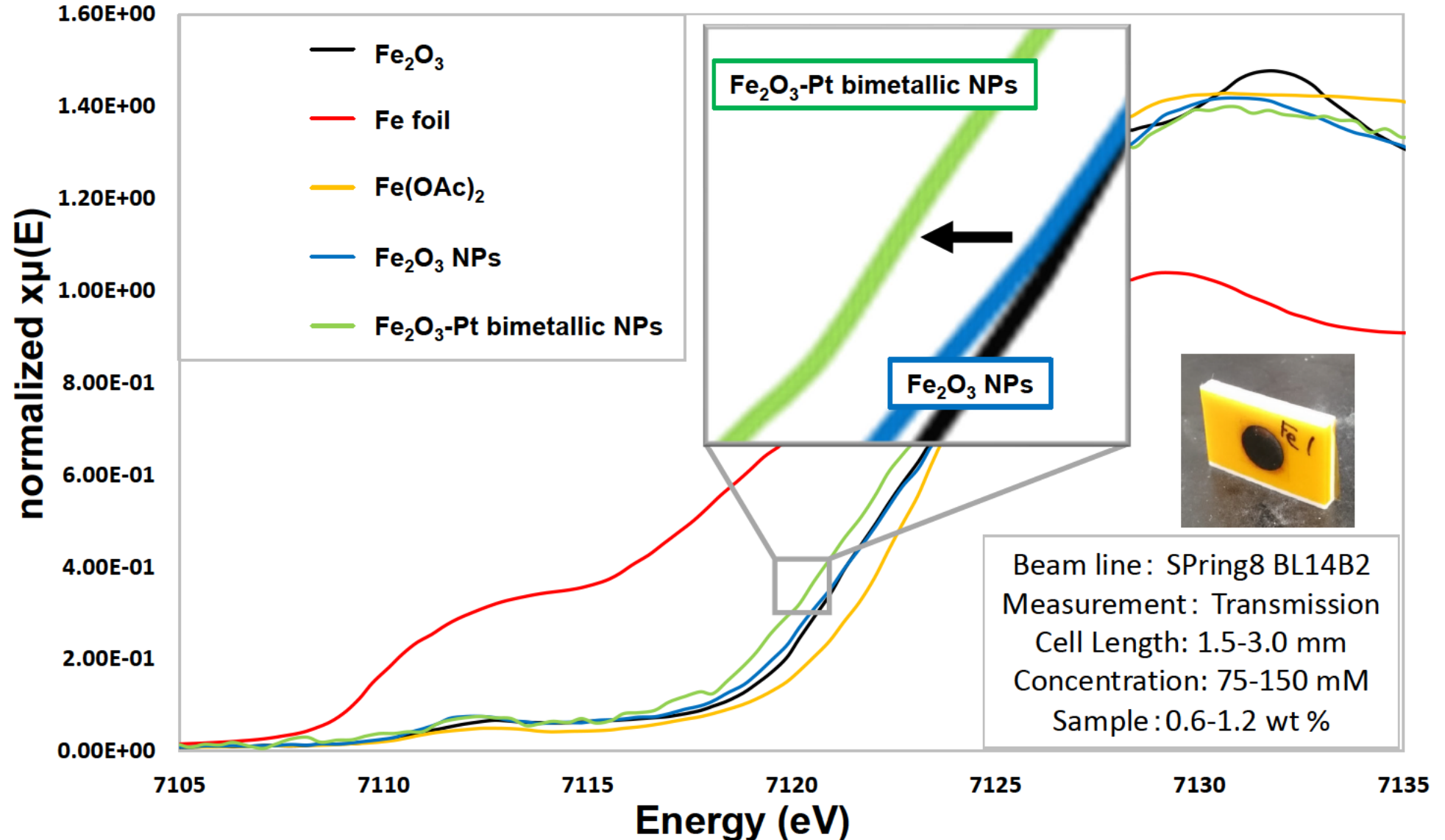


Elemental Mapping (Pt)

鉄—白金混合ナノ粒子と鉄ナノ粒子 (XAFS analysis)

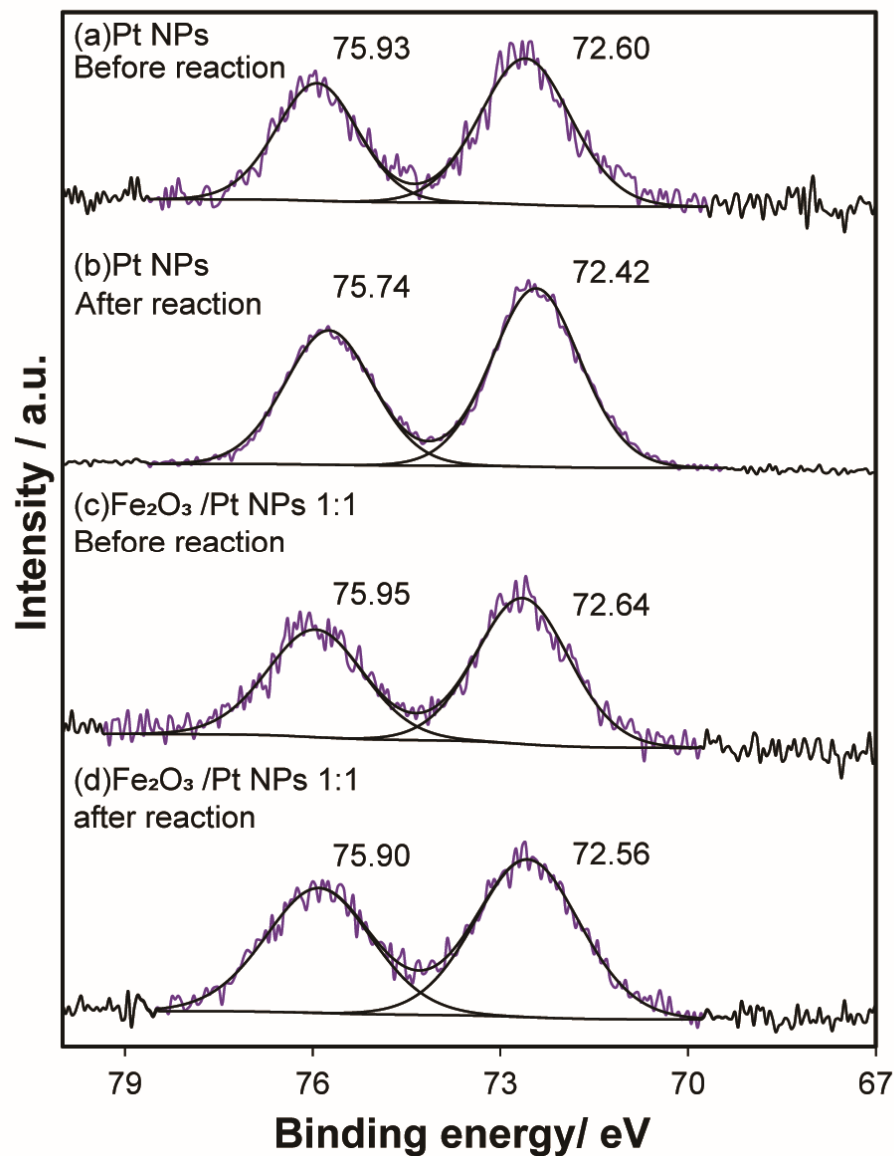
XANES area of Fe (K-edge)

ChemCatChem, 2022, 14, e202101672



混合ナノ粒子の価数が鉄ナノ粒子中の鉄の価数よりも還元状態にある → 高活性鉄ナノ粒子として作用している

Fe₂O₃ Pt NPs XPS測定 Pt 4f

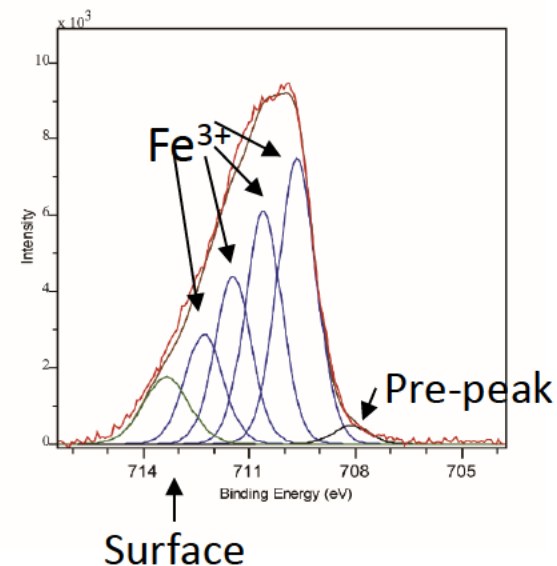
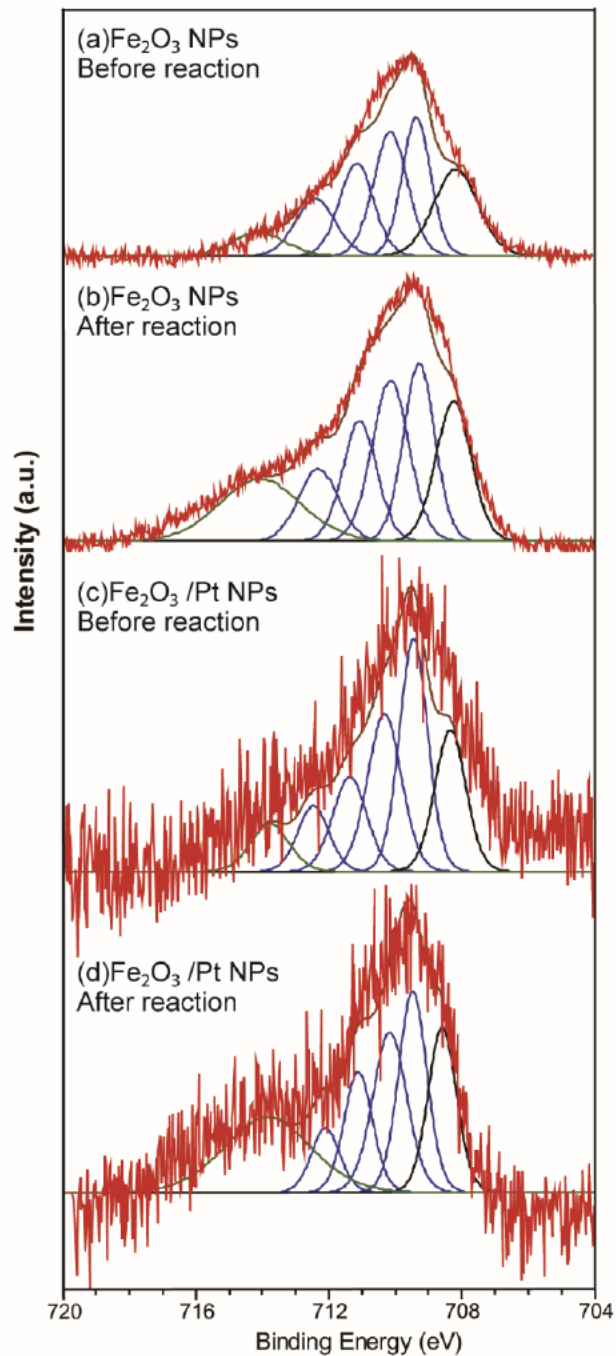


白金ナノ粒子触媒の電子状態は

- ・酸化鉄触媒の有無
反応前(a),(c), 反応後(b)(d)

- ・ヒドロシリル化反応の収率
(b), (d)
にかかわらず変化していない

Fe₂O₃ Pt NPs XPS測定 Fe 2p



酸化鉄(α ヘマタイト型)のXPSスペクトルは分裂する

酸化鉄ナノ粒子触媒の表面状態は

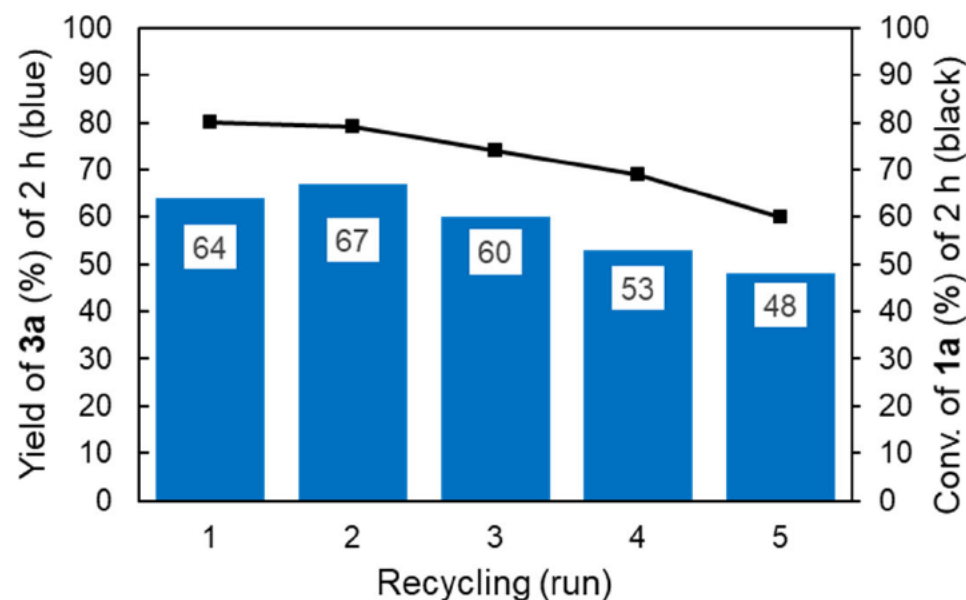
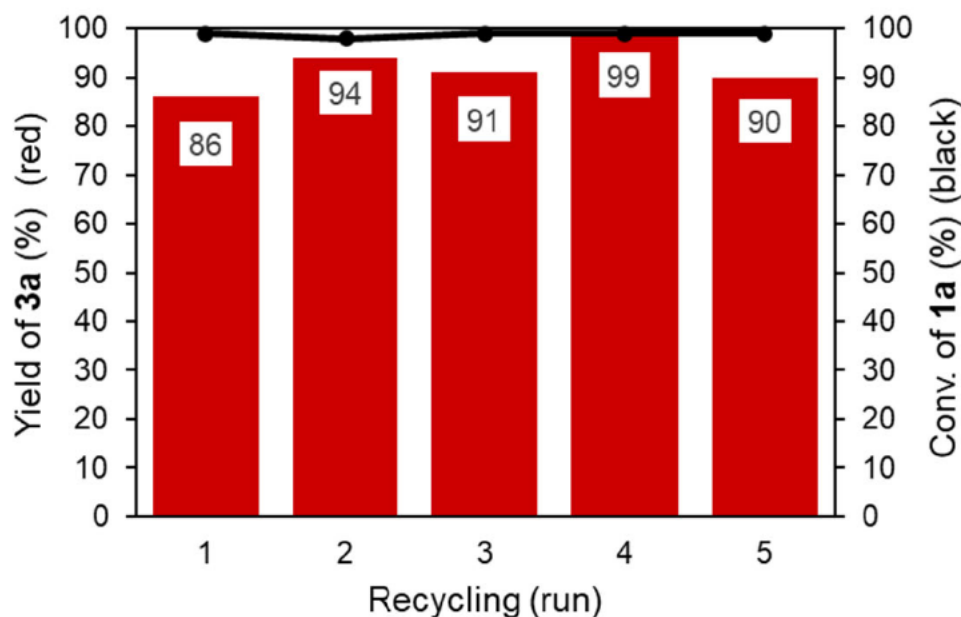
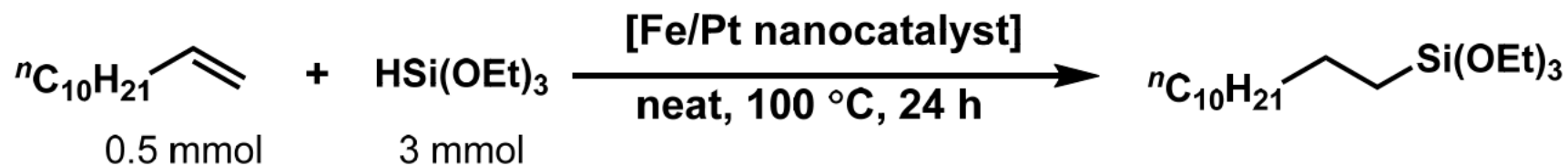
反応前では白金触媒による影響はなく

(a),(c)

・白金触媒存在下ヒドロシリル化反応後は鉄表面に起因するピークが増大した

(c), (d)

DMF保護鉄白金混合ナノ粒子触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応

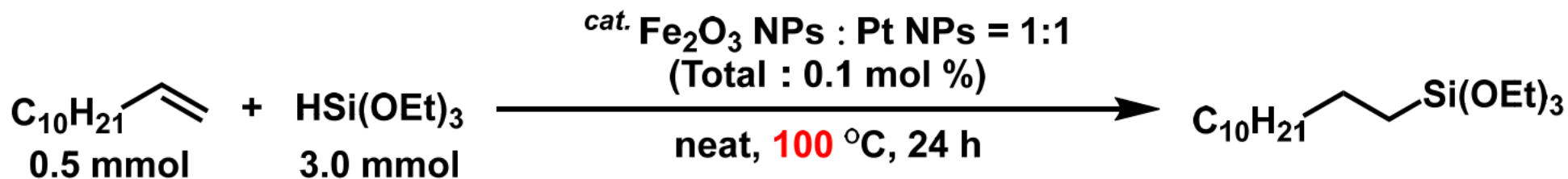


触媒系の安定性の評価

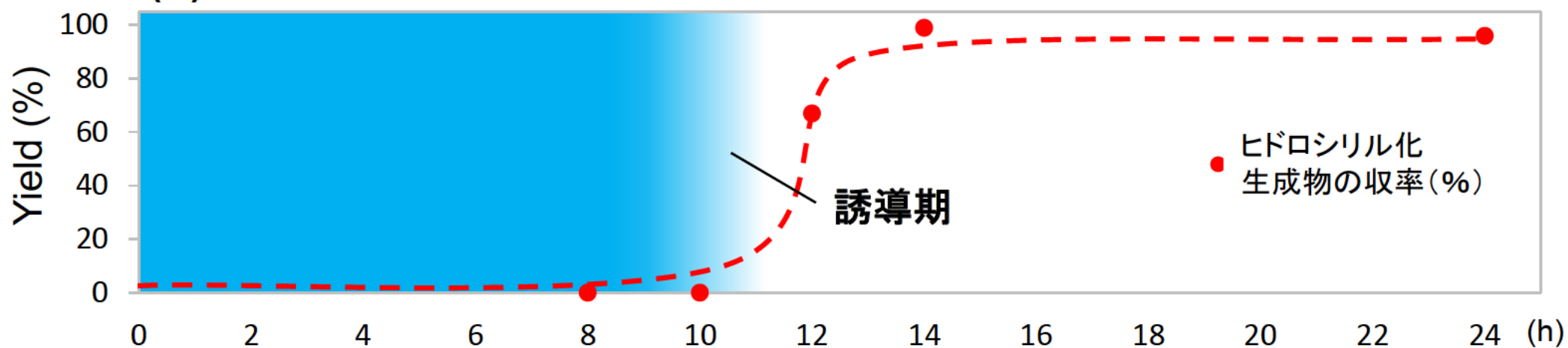
転化率収率ともに中程度で止める

徐々に低下していくがリサイクル触媒は繰り返しの使用でも高い活性を維持している

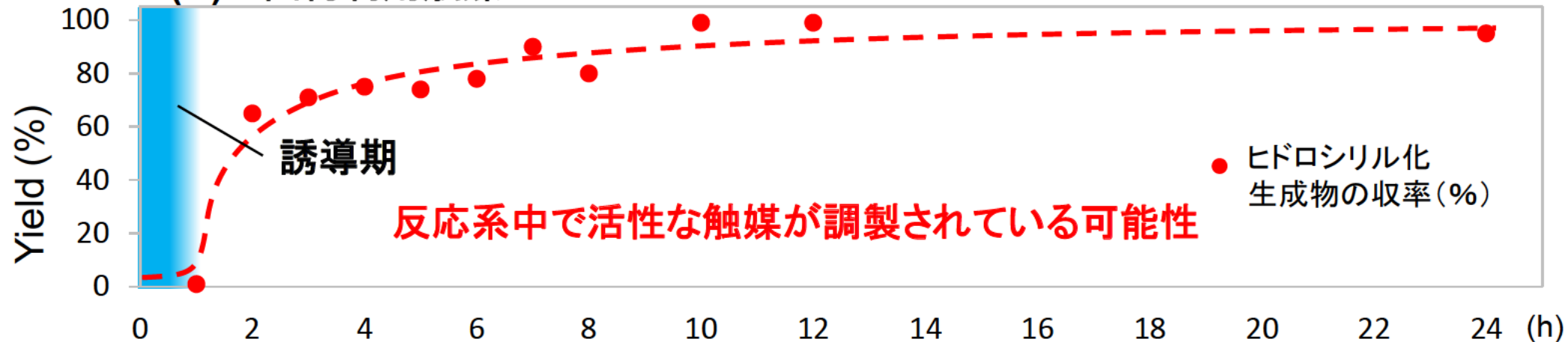
鉄-白金混合ヒドロシリル化触媒におけるタイムコース検討: 未使用触媒と再利用触媒での触媒活性を示すまでの誘導期



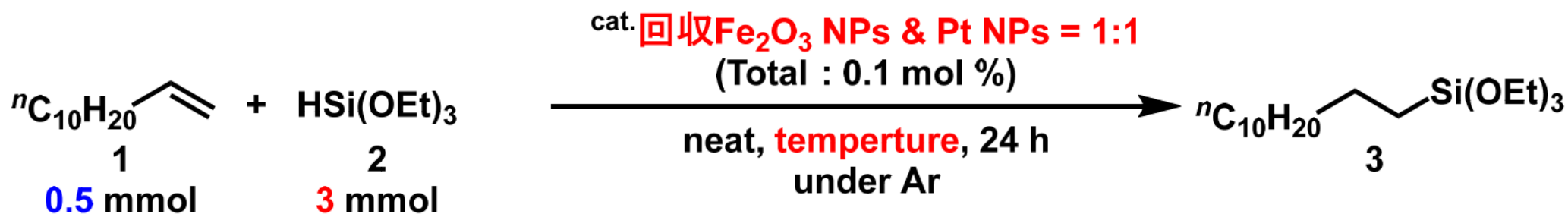
(A) 未使用触媒



(B) 1回再利用触媒



回収Fe₂O₃-PtNPs微粒子触媒の活性評価 反応温度



Entry	Temperature	Conv.(%)		Yield (%) ^a
		1	2	3
1	60	20	5	15%
2	80	>99	24	95% (6%)
3	100	>99	33	86%

未使用触媒を用いた場合

a) GC yield

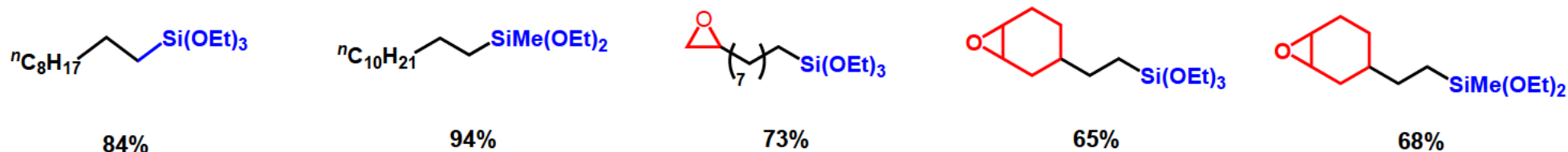
ヒドロシランにより活性化された,
 回収触媒は従来よりも低温条件である**80 °C, 60 °C**
 において触媒活性を示す。

酸化鉄-白金混合ナノ粒子触媒を用いたヒドロシリル化 基質拡張

エトキシ型シランカップリング剤

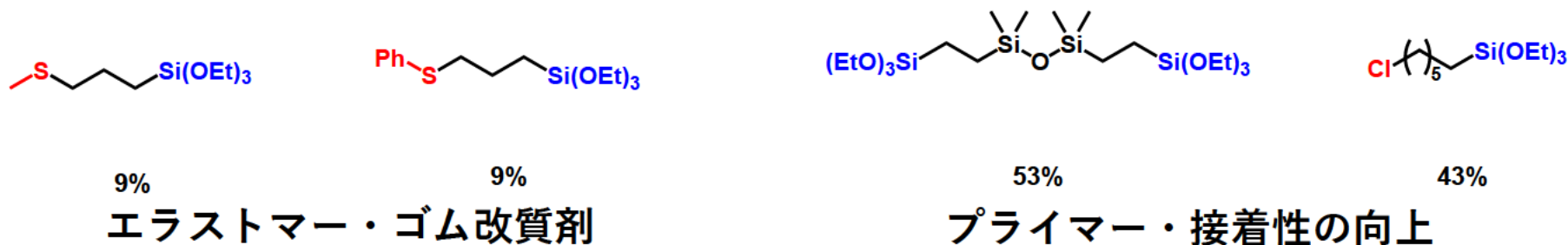
添加後安定性に優位：加水分解速度がメトキシ型より遅い

環境対応◎：加水分解生成物はエタノール（無害）



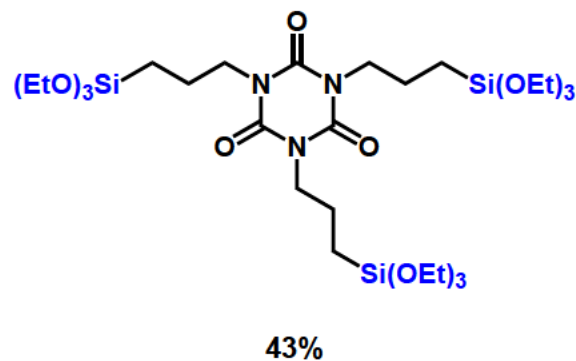
コンクリート等の無機材料表面
・撥水加工

ICチップ基板の耐熱・耐水性・電気特性の向上



エラストマー・ゴム改質剤

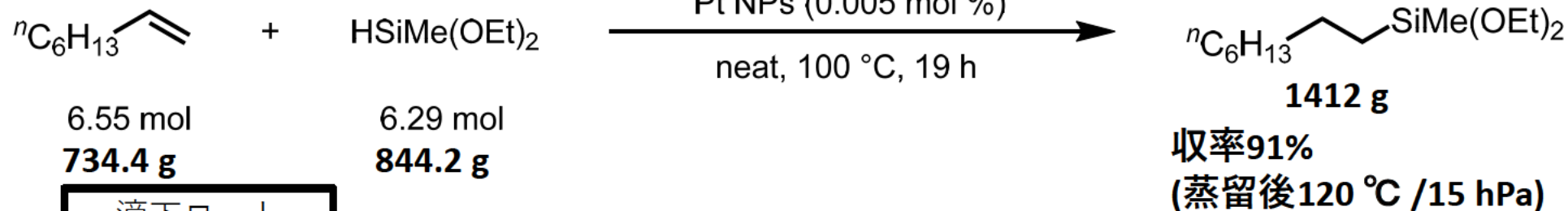
プライマー・接着性の向上



ホットメルト接着剤
プライマー(コーティング・接着剤)
エポキシ樹脂むけ接着付与剤

DMF保護鉄白金混合ナノ粒子触媒を用いた アルケンのヒドロシリル化反応 (1kg スケールアップ実験)

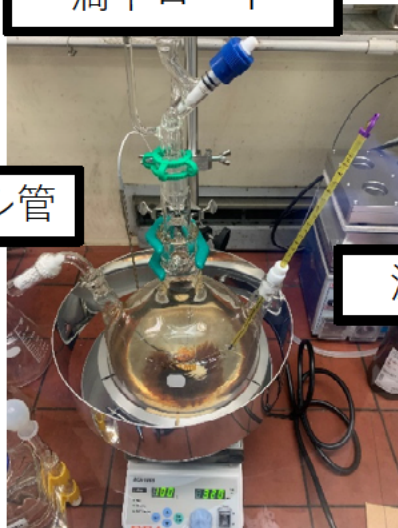
ジエトキシメチルシランを用いた例



滴下ロート

塩カル管

温度計



反応溶液からの単蒸留



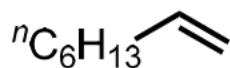
無色透明溶液

蒸留後 合計1412 g 収率91%で目的生成物が得られた 産総研での実験

蒸留分離後の**残留金属触媒**の確認 **[Pt] = 検出限界未満**
ICP-AESによる測定結果 **[Fe] = 0.016 ppm**

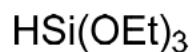
単蒸留により残留金属の低減を達成, 白金の残留量は検出限界値未満

Fe₂O₃-Ptナノ粒子触媒を用いたヒドロシリル化 トリエトキシシランを用いた1 Kgスケール反応



6.54 mol

+

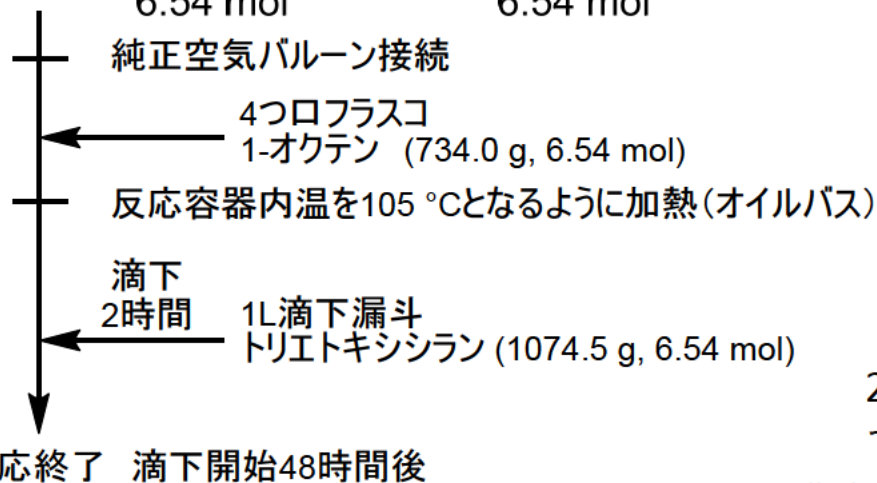
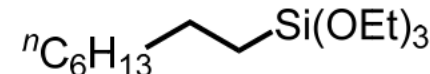


6.54 mol

cat. Fe₂O₃ NPs (0.005 mol%)

Pt NPs (0.005 mol%)

neat, 100 °C, 48 h



反応中



反応終了後



22時間加熱攪拌時点と48時間加熱攪拌時点で反応率に大きな差がない

ウィットマー分留受器

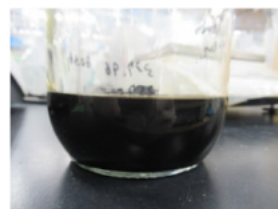
反応混合物

綿栓を用いて触媒を濾過
濾過後溶液 1779 g



真空加熱下
減圧蒸留(20-200 hPa, 130-200 °C)

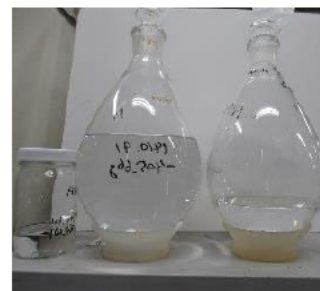
本留 目的生成物
22 hPa 130-135.3 °C



蒸留終了

反応終了後触媒をDMF溶液として回収した

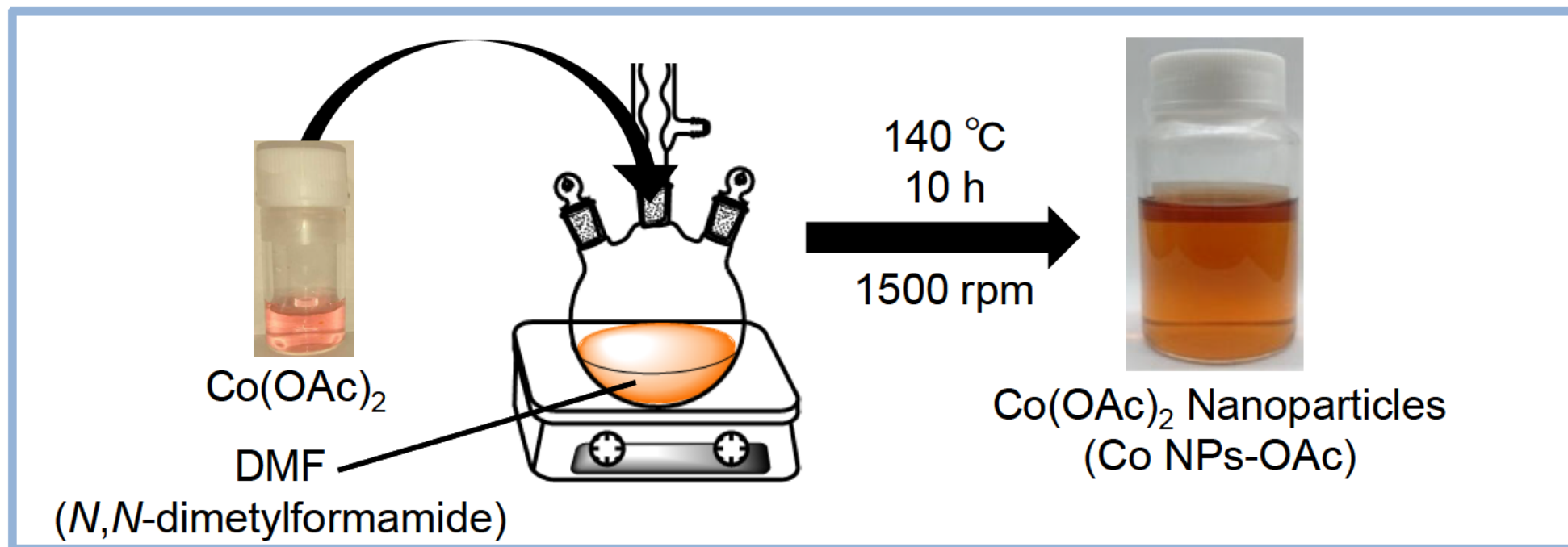
収量1428g, 収率79%, 純度91.5%
収量1496g, 収率83%, 純度87.3%
目的生成物



蒸留フラクション

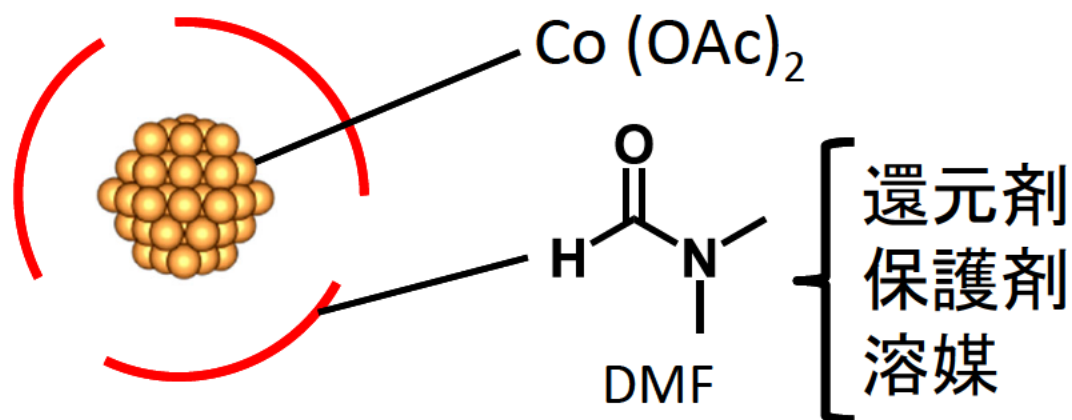
不均化しやすいトリエトキシシランを用いても、不均化がほとんど見られず、ヒドロシランを過剰量必要としない条件で反応が良好に進行した

DMF保護酸化コバルトナノ粒子の合成法

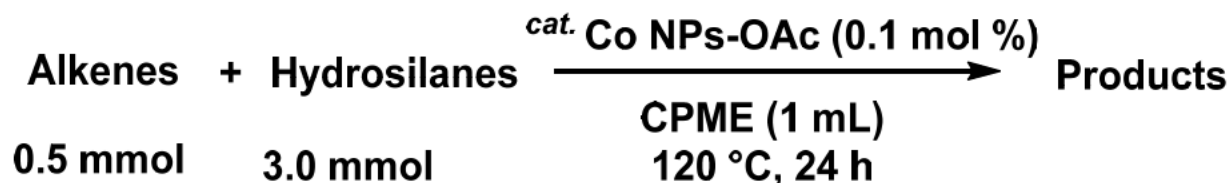


State of DMF-protected NPs

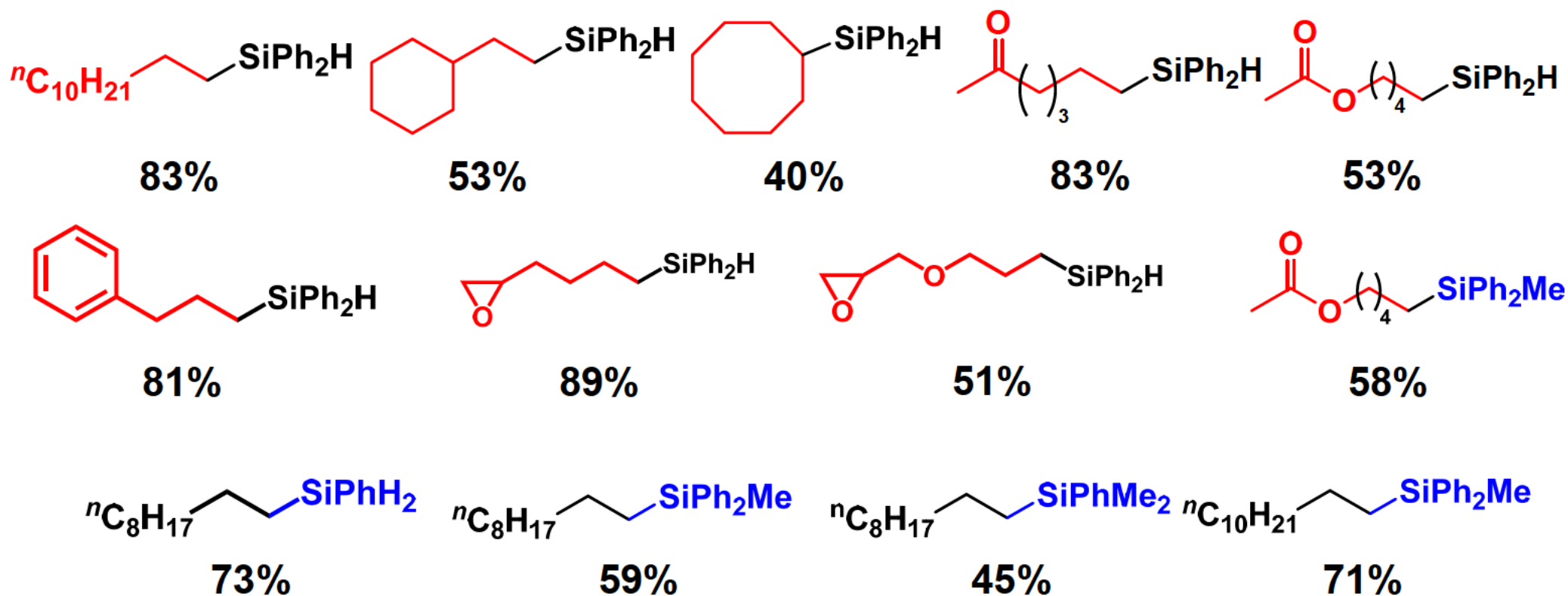
特開2020-132628 (2020.8.31)



基質拡張

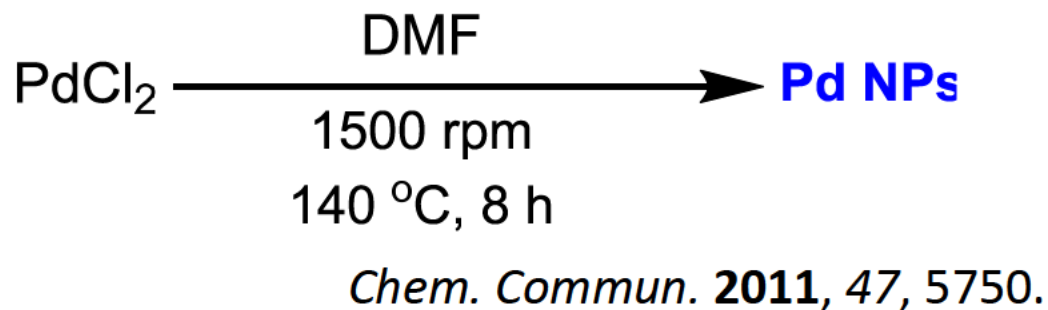


Isolated yield

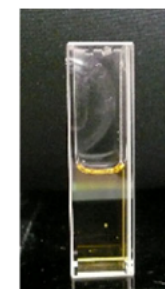


直鎖末端アルケン以外でもカルボニル基・エポキシ基を有するアルケン
1級, 2級, 3級シラン, エステル基 + 3級 の基質拡張性を確認

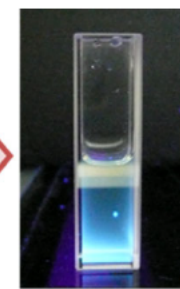
DMF保護Pdナノ粒子触媒によるハロアレーンとヒドロシラン/ジシランとのクロスカップリング



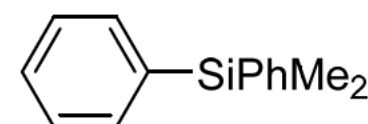
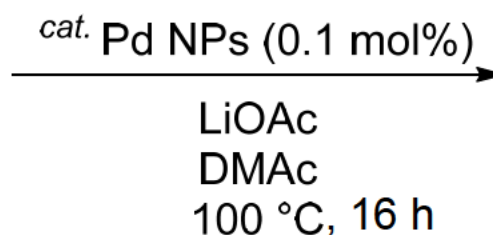
Pd NPs



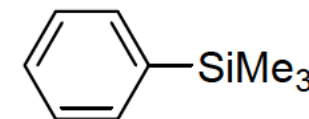
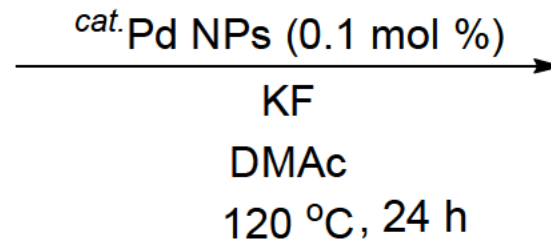
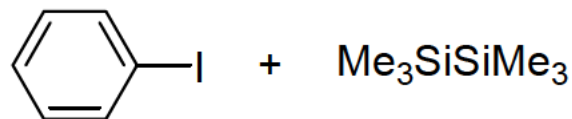
溶液中で長時間安定



Light Emitting



Yield up to 97%
TON 4×10^3 (after 5 recycles)



Yield up to 86%

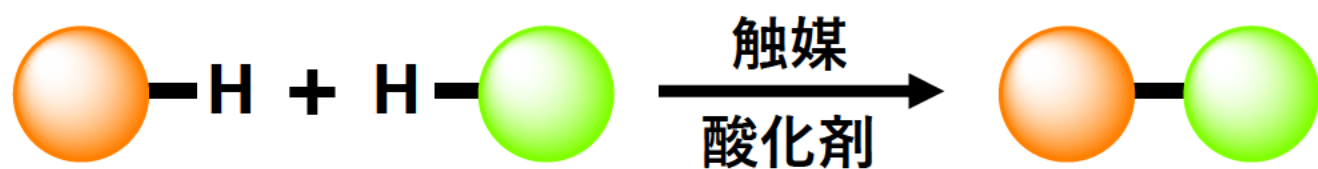
少量の触媒量で高活性、触媒の複数回のリサイクル使用が可能

RSC Adv. **2019**, 9, 17425

特許第6459126号(2019.1.11)

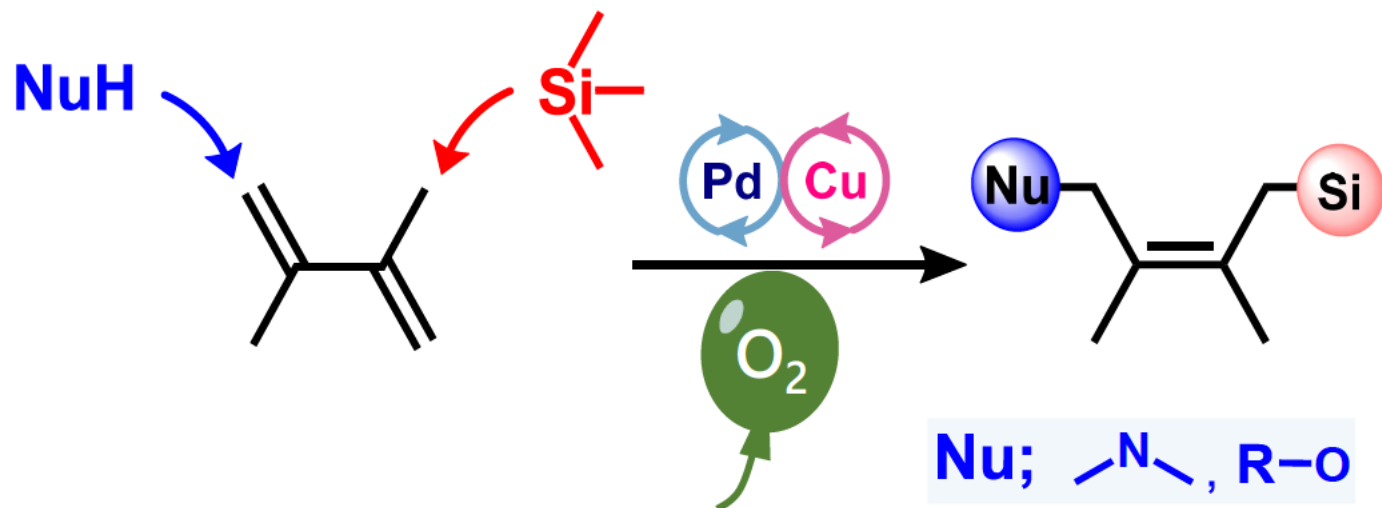
研究背景 (環境調和型ケイ素導入法の開発)

□ 酸化的カップリング



- ハロゲンフリー
- 環境負荷が低い
- 高原子効率

□ 酸化的カップリングを伴う二官能基化導入(本研究)



- 新規含ヘテロ有機ケイ素化合物の合成
- ステップエコノミー
- 高選択的に進行
- 分子状酸素を使用
- 様々な基質を適用可能

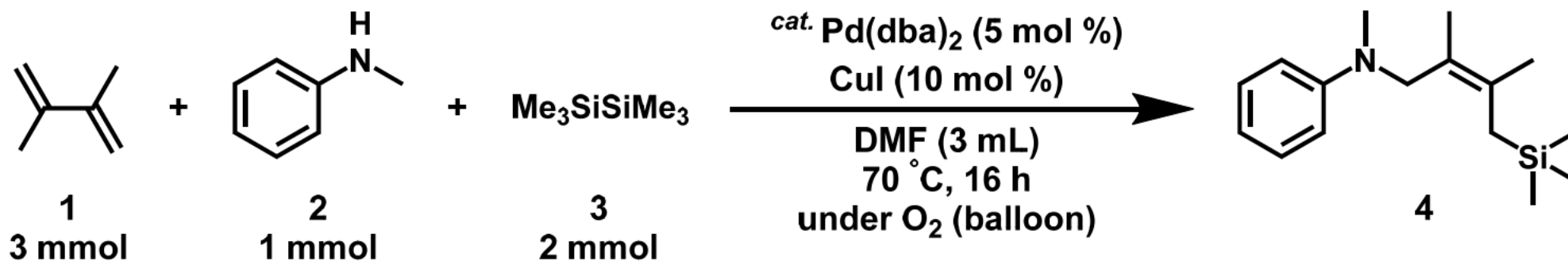
Nu: (アミン): 特許第6635257号(2019.12.27)

Chem. Eur. J. **2021**, *27*, 4888.

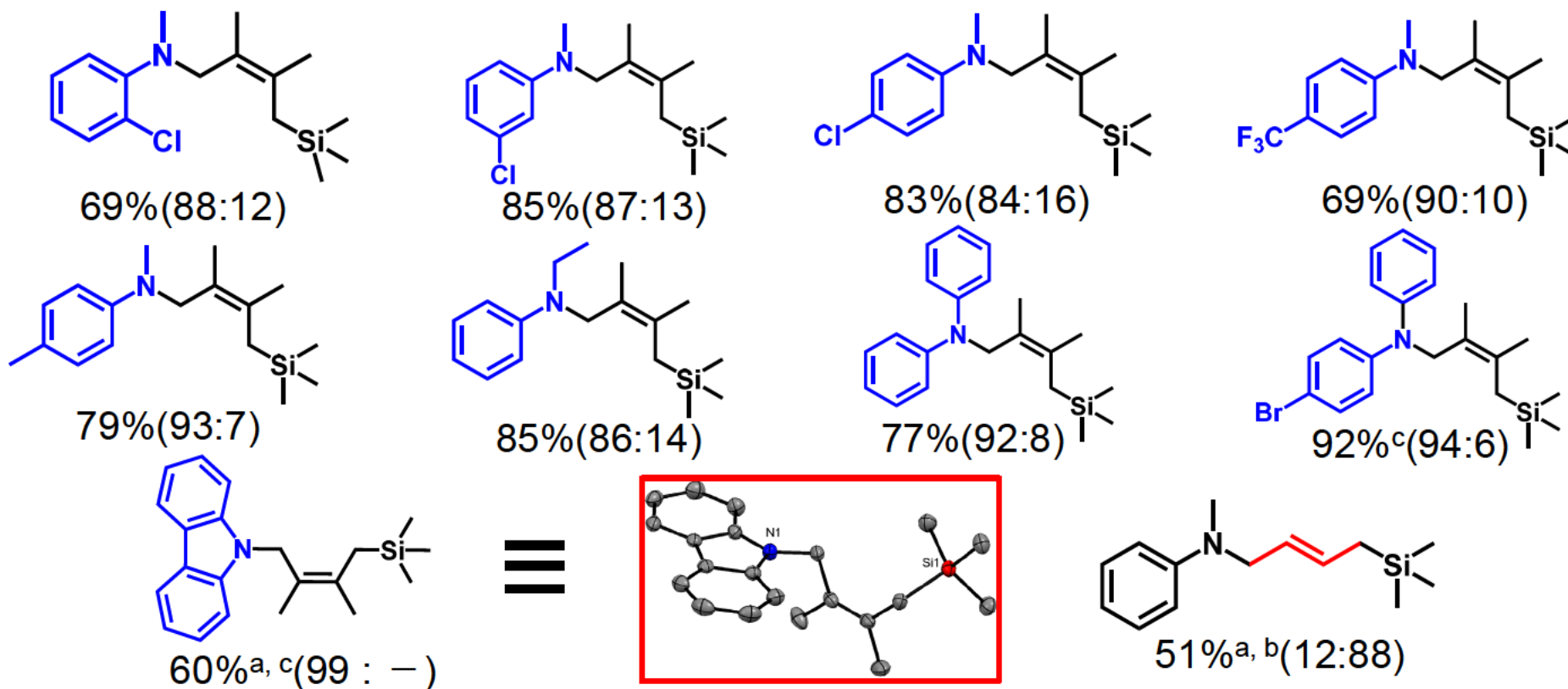
Nu: (アルコール): 特開2021-066706 (2021.4.30)

Org. Lett. **2021**, *23*, 4898.

基質擴張

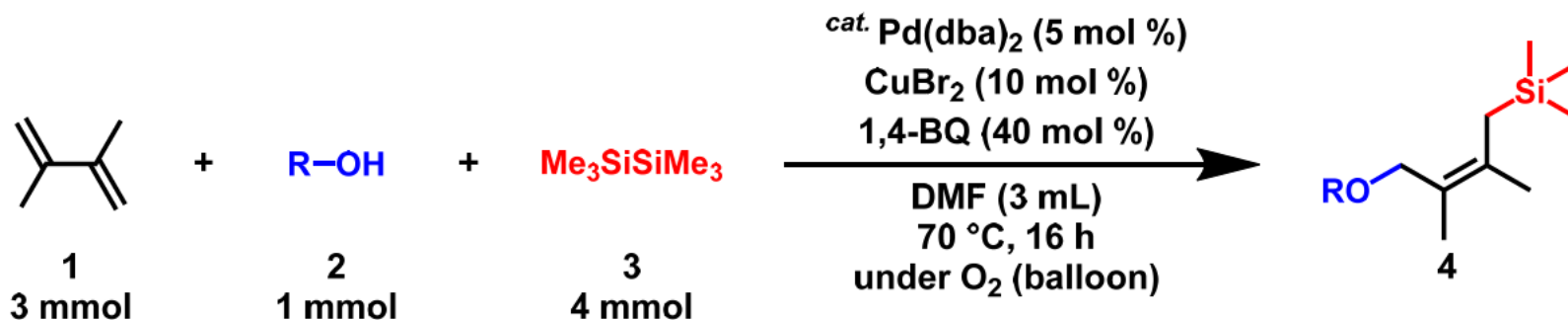


Product / Isolated Yield

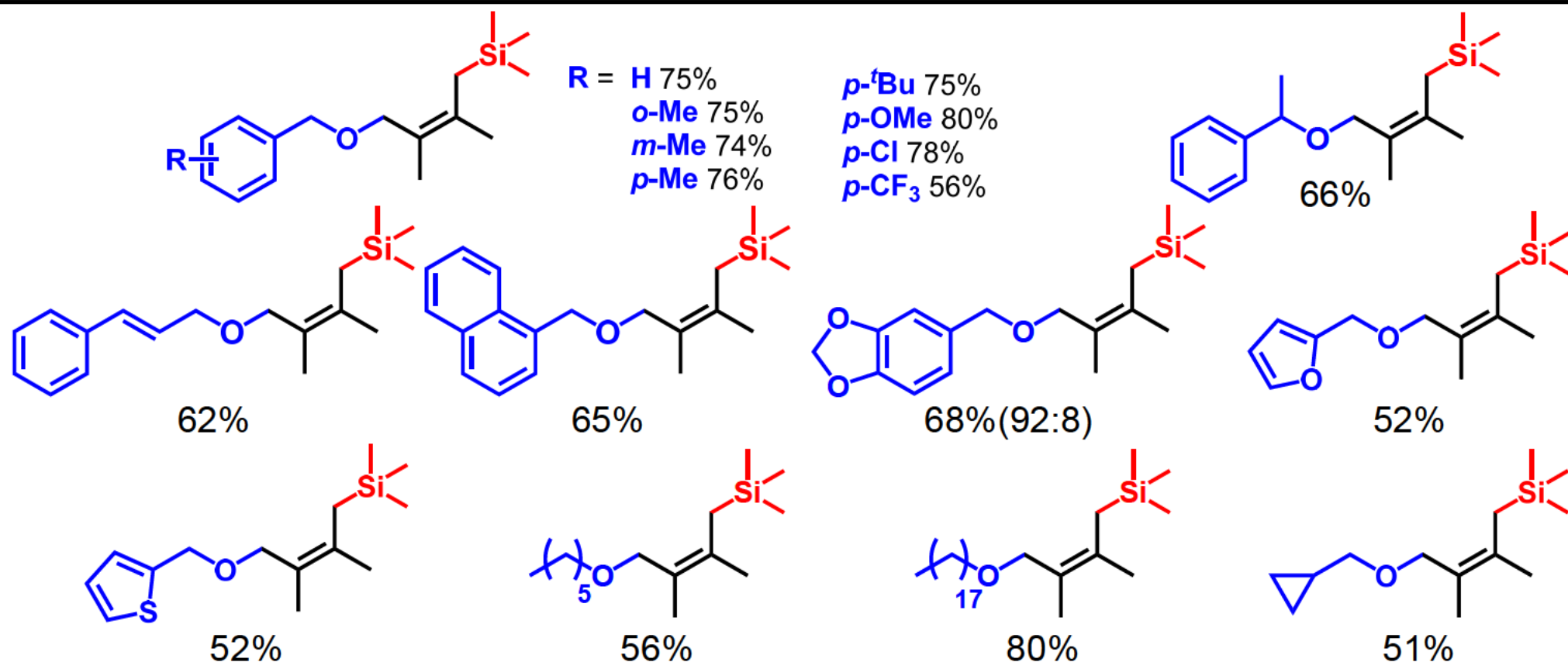


a) Disilane (5 mmol), Cul (30 mol %) were used b) DMF (8 mL) was used c) Reacted for 2 days

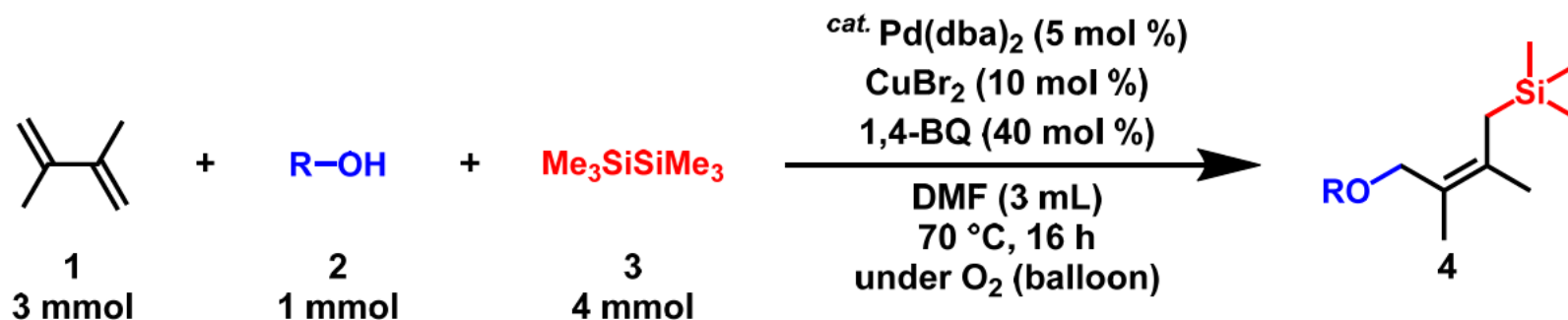
基質拡張1 (種々のアルコール)



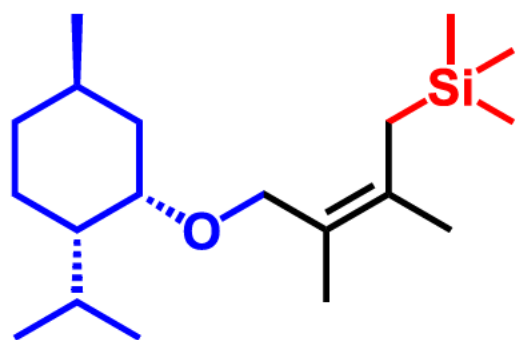
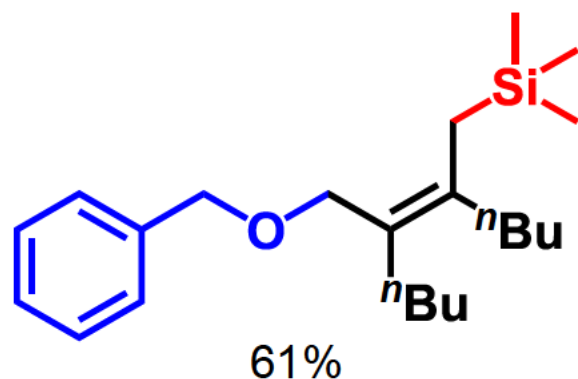
Product / Isolated Yield



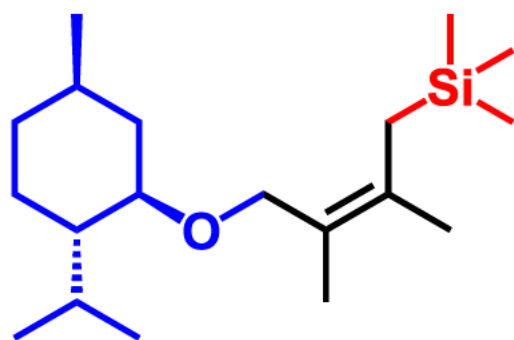
基質拡張2 (ジエン, 生物活性アルコール)



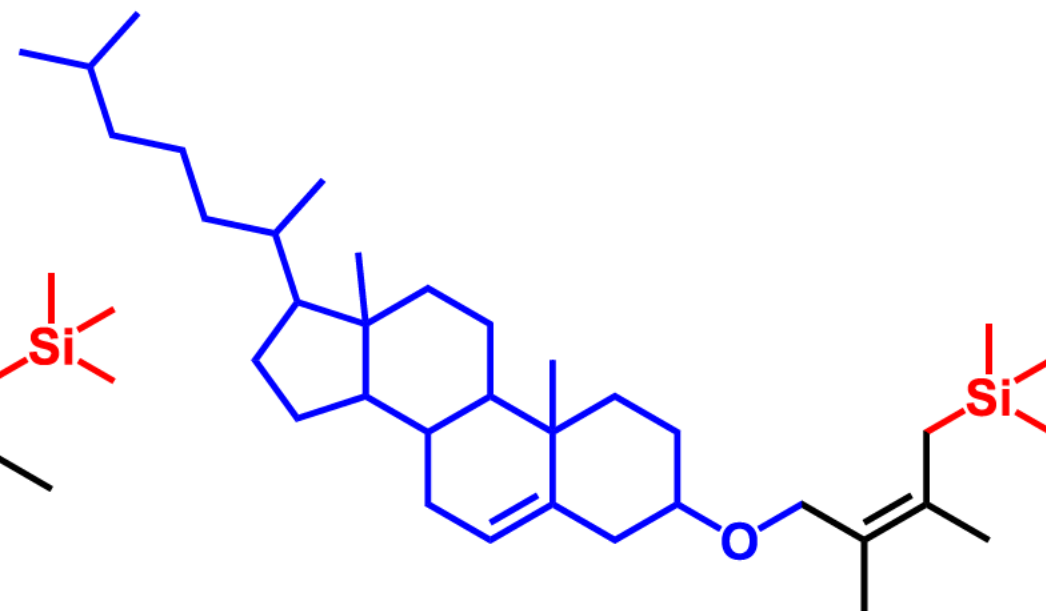
Product / Isolated Yield



(+)-Neomentholから合成
33%

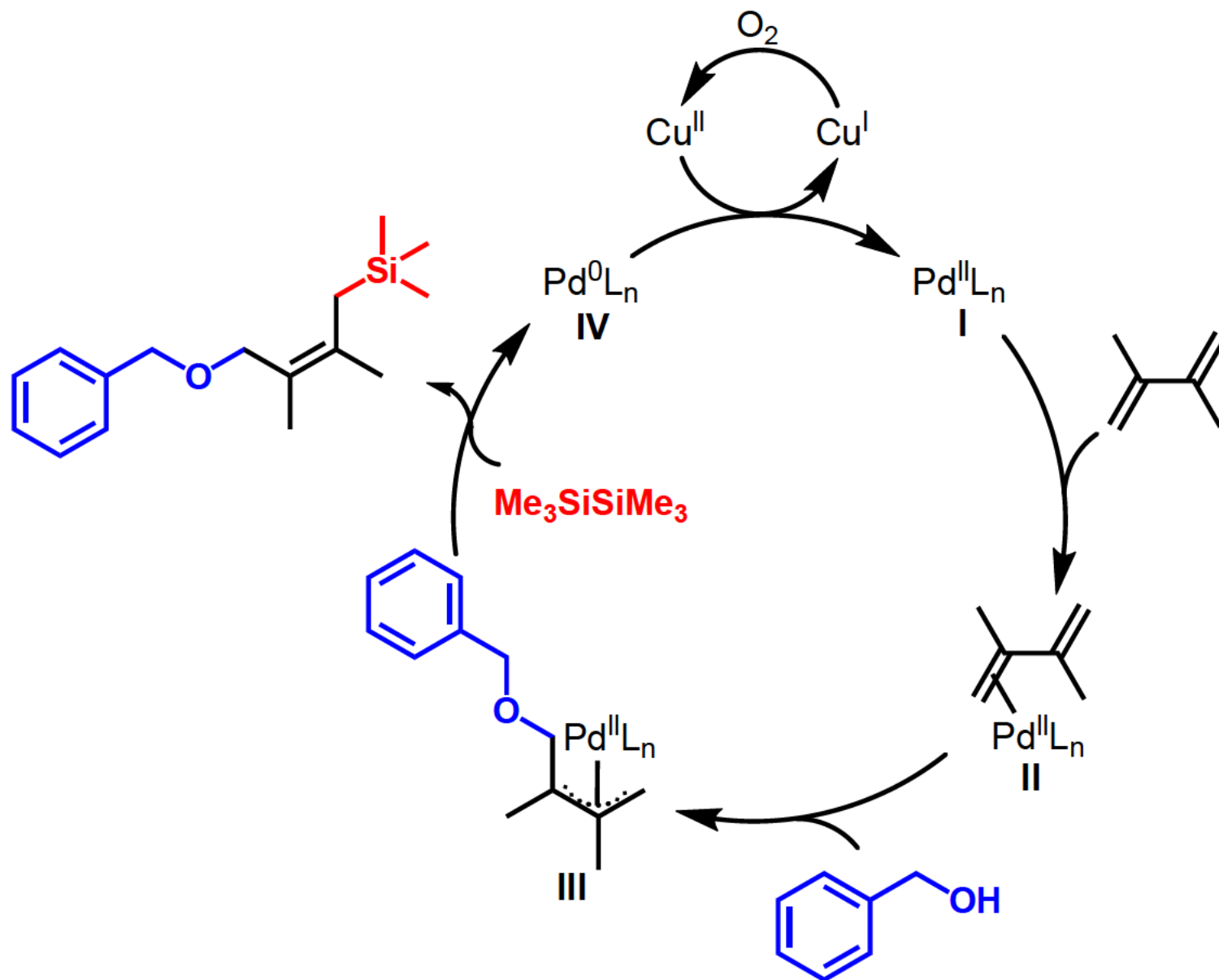


(-)-Mentholから合成
64%

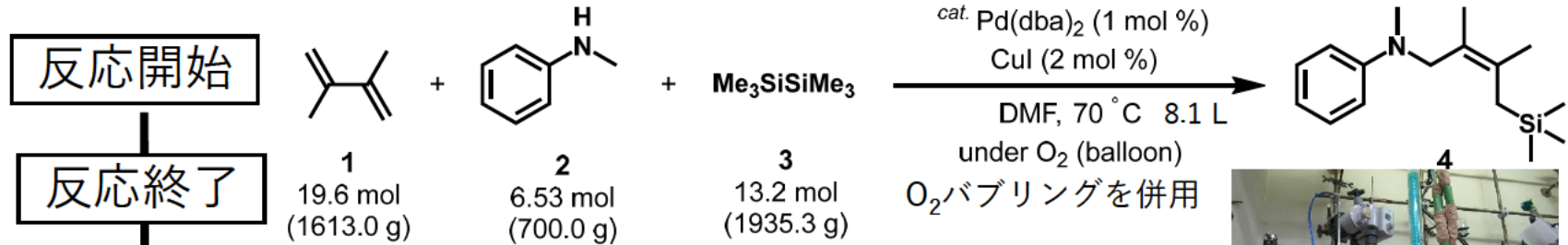


Cholesterolから合成
53%

想定反応機構(アルコキシシリル化反応)



酸化のカップリング反応によるケイ素-炭素結合形成技術 1 k Gスケール実験手順 (合成・生成物の抽出・カラム精製)



20 L フラスコ

減圧濃縮

エバポレーターで2601 gまで減圧濃縮

抽出操作

DMF (3.0 L)を加え、
ヘプタン(3.0 L×7)で抽出



分層1回目



分層3回目

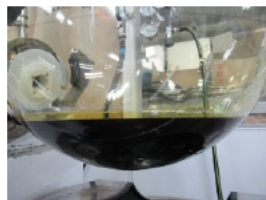
DMF層

ヘプタン層

触媒再利用へ

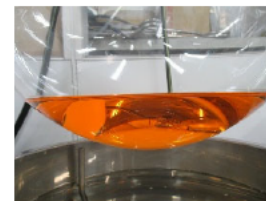
減圧濃縮し、(粗)生成物(1460 g, 収率86%, 純度91%)を得た
(分液操作のみで金属触媒からの効率的な分離と高純度 (>90%)
での生成物の単離に成功)

(粗)生成物
(純度90%
以上)



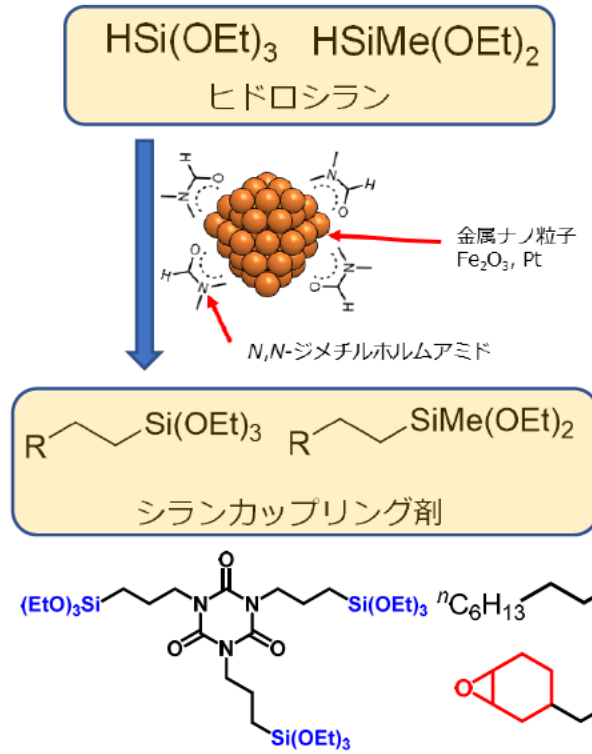
ショートカラム
精製

中性シリカゲル(5.0 kg)
ヘプタン:トルエン = 5 : 1 (合計60 L)

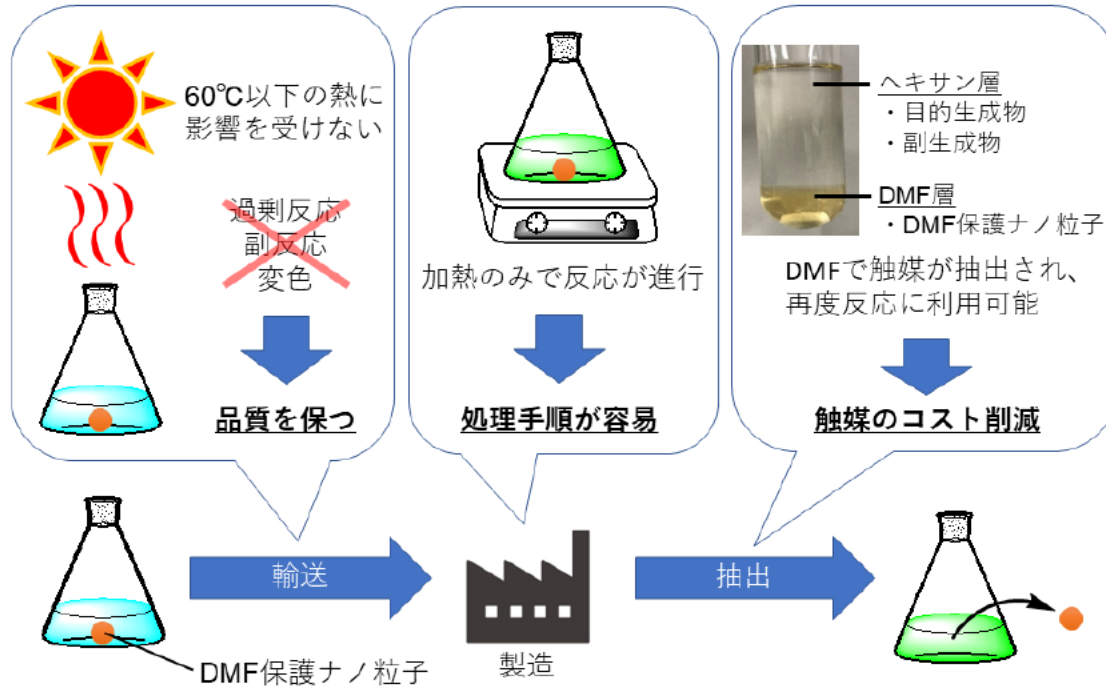


減圧濃縮し、生成物(1327 g,
収率78%, 純度95%)を得た

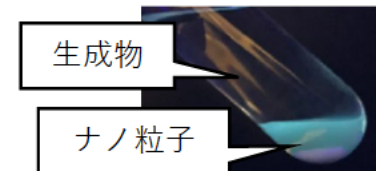
生成物の品質を維持し、取り扱いが容易で
リサイクルのしやすいシランカップリング剤
合成用ナノ粒子触媒を開発しました



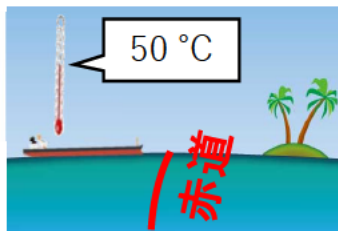
本手法で合成可能なシランカップリング剤の例
(有機材料と無機材料を結び、複合材料の接着性の改良、
樹脂改質、表面改質などに利用可能)



スケールアップ
合成に最適！！
キログラム合成達成！



触媒の分離・再利用の簡便化



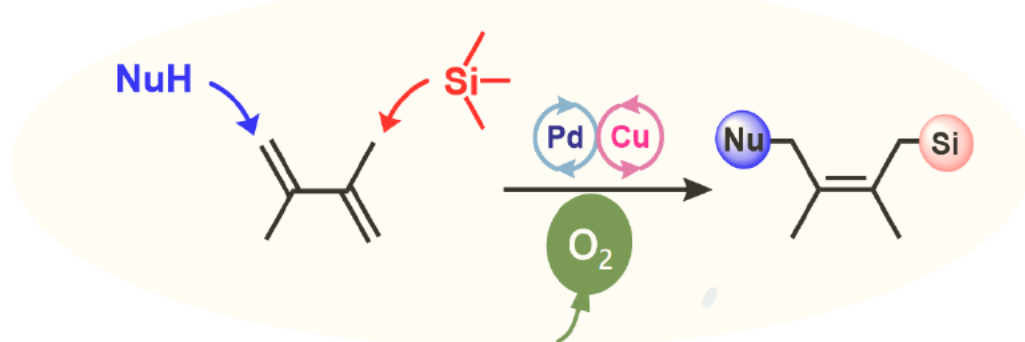
刺激応答型用
ヒドロシリル化触媒



50 °C 100 °C

ON, OFF温度
の調整も可能

- ・ 残存金属の除去が容易かつ不活性ガス雰囲気のないヒドロシリル化プロセス
- ・ 不均化生成物や異性体、副生成物の生成が少ない安全なシランカップリング剤合成プロセスの提供
- 触媒のサンプル提供可能
- 合成レシピの提供可能

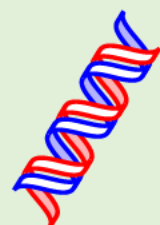
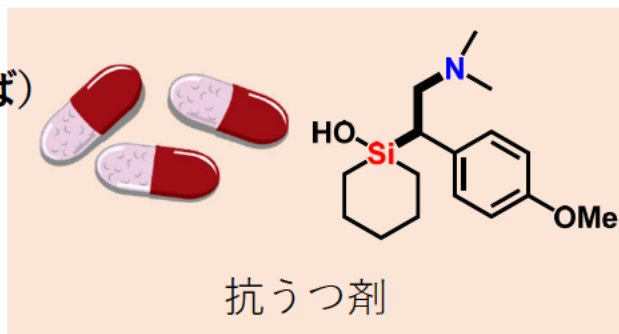


Nu; N , R-O

サンプル提供可能
合成レシピの提供可能

含窒素（酸素）含ケイ素化合物：医学・生物学など幅広い応用の可能性

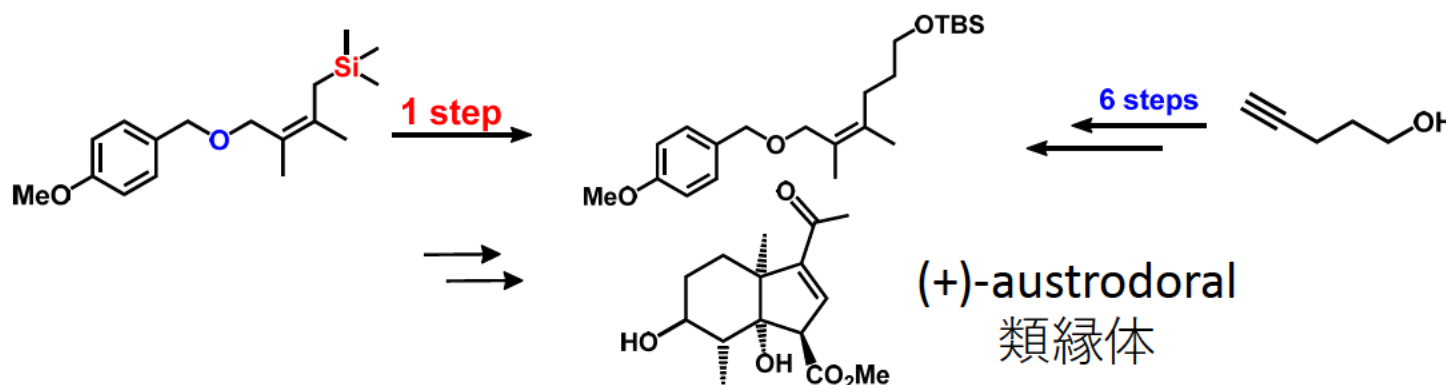
活用
例えば)



アミノ酸模倣体

- ・不活性ガス雰囲気が必要な有機ケイ素を含む二官能基同時導入プロセス
- ・分子状酸素を用いた環境調和型有機ケイ素合成
- ・入手容易なケイ素源を用いた合成
- ・触媒再利用可能
- ・触媒残留金属低減プロセス（液液抽出）
- ・kgスケール合成可能

これまでの課題：合成の手間が多い、条件が厳しい etc.



- 合成中間体
- 工程の大幅な短縮

謝辞

- 本発表の研究は、経済産業省未来開拓研究プロジェクト「産業技術研究開発(革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト)」(2012～2013)および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014～2021)の一環として行われた。