

# 貴金属代替： ヒドロシリル化用鉄触媒の開発

2022年2月25日 13:25 ~ 13:50

②-1 ケイ素-炭素結合の形成  
(大阪市立大学からの再委託)



北里大学  
Kitasato Univ.

神谷 昌宏

# プロジェクト内での位置づけ①



砂

アルコキシシラン



①-1  
Si-OR結合の形成



①-2  
Si-H結合の形成



①-2  
Si-C結合の形成

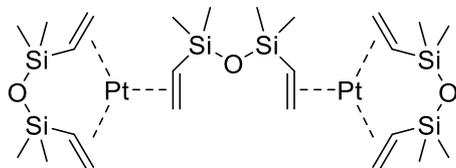


- ・ シランカップリング剤
- ・ 反応性シリコーンの硬化

ヒドロシラン

②-1 Si-C 結合形成技術  
(アルケンのヒドロシリル化反応)

## ■ 現在利用されている触媒



ヒドロシリル化用**白金**触媒  
(例: Karstedt 触媒)

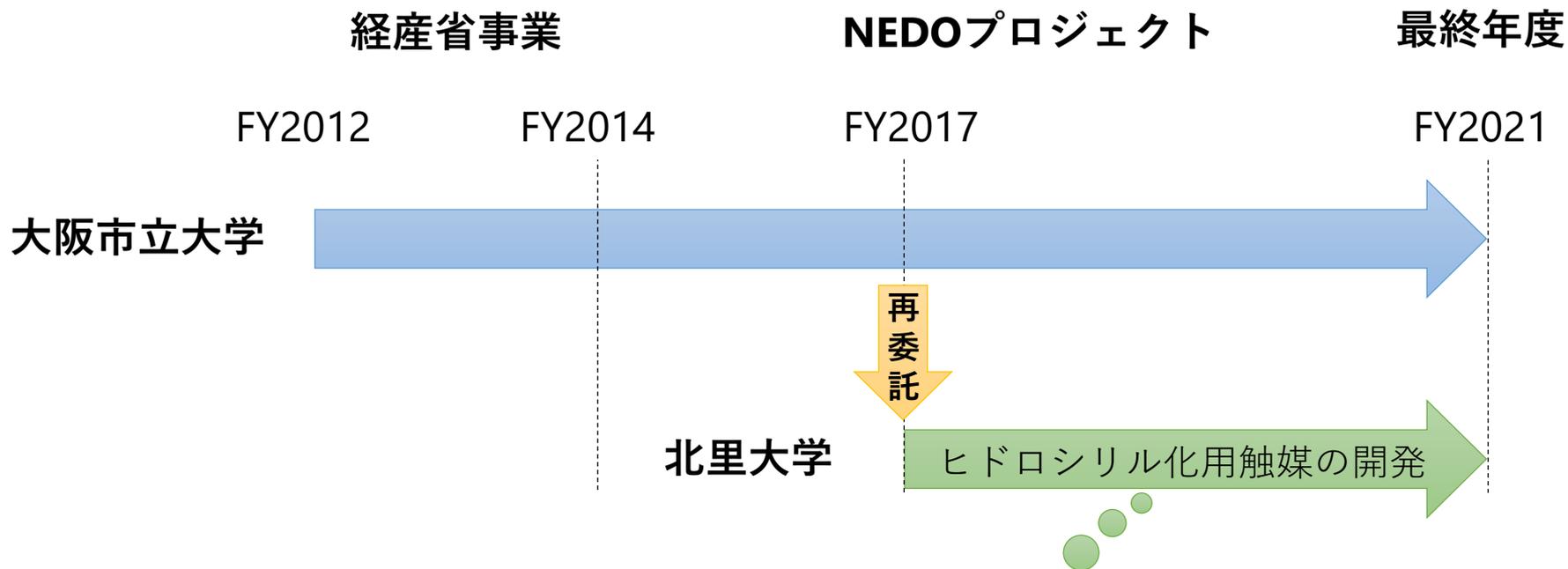
## ■ 本研究

- 安価で豊富な鉄を触媒利用
- 白金触媒の課題克服  
(選択性、基質適用範囲)

# プロジェクト内での位置づけ②



北里大学  
Kitasato Univ.



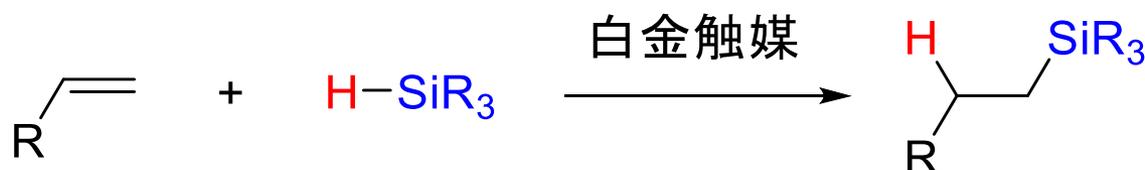
■ 2017年度より大阪市立大学からの再委託のもと研究開始

- ① 活性の向上（残留触媒低減）
- ②  $\text{NaBHET}_3$  非存在下での反応
- ③ ハンドリング性（耐空気）

2017年時点の実用化に向けた課題  
3点の克服を重点的に検討

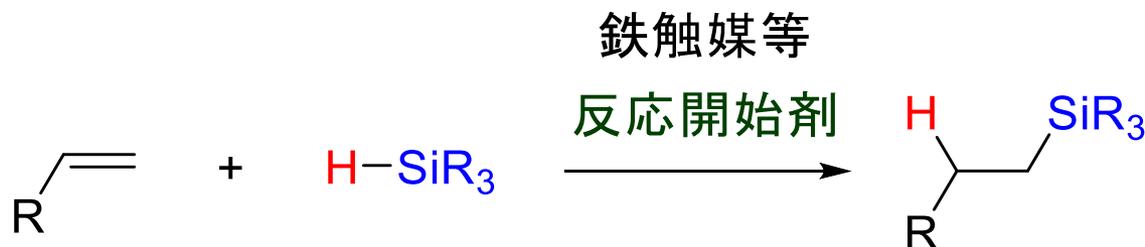
## 工業的に利用されるヒドロシリル化反応用触媒

- 高活性
- 扱いやすい
- × 白金が高価
- × 選択性乏しい  
(分離コスト増)



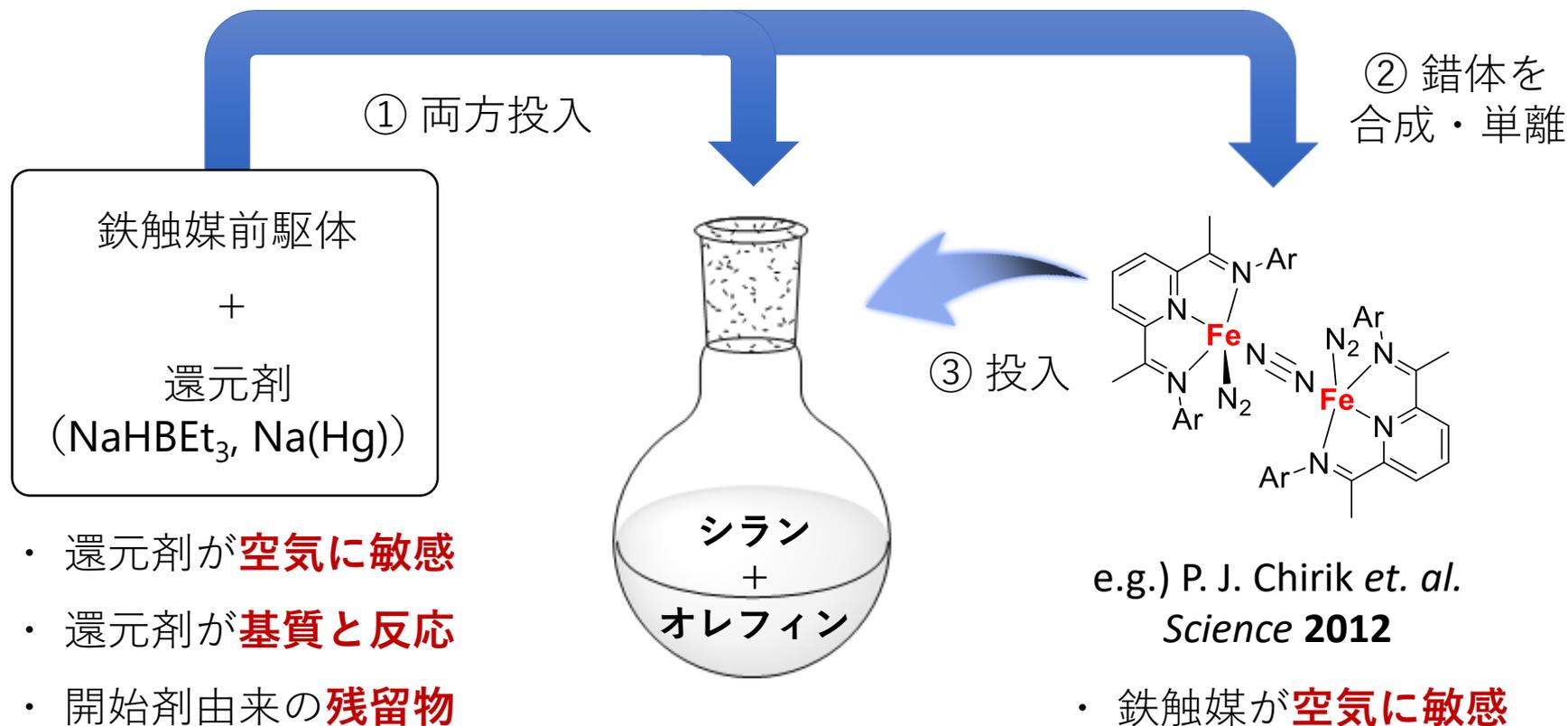
国内外  
で研究

- Fe, Co, Ni, Mn など 3d 遷移金属を用いた触媒
- 反応選択性の向上 (蒸留分離が不要となり、コスト低減)



大学での研究開発で汎用されている反応開始剤 : **NaHB<sub>Et</sub><sub>3</sub>**  
(還元剤)

# 還元剤利用の問題点と解決策



## ■ 研究計画

還元剤



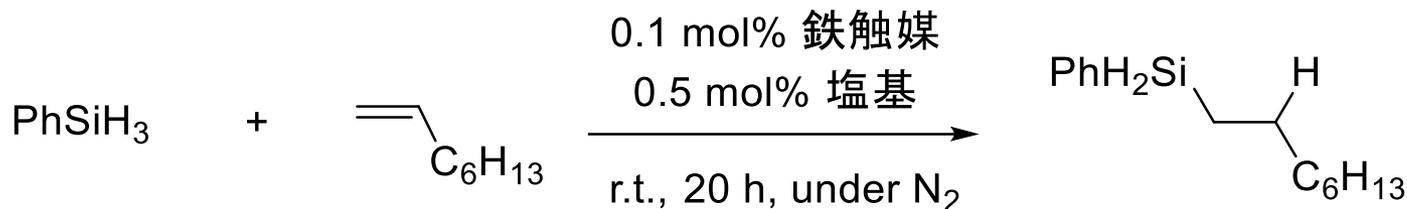
塩基

- ① 鉄触媒前駆体 + 塩基を投入
- ② 錯体を合成、単離
- ③ 単離した錯体を投入

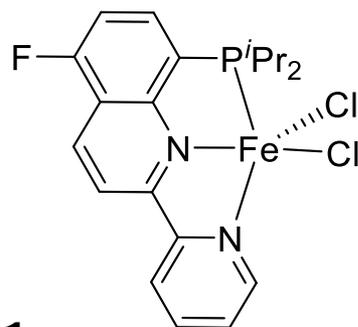


実用化  
検討

—種々の塩基（反応開始剤）を添加した条件下で反応を検討



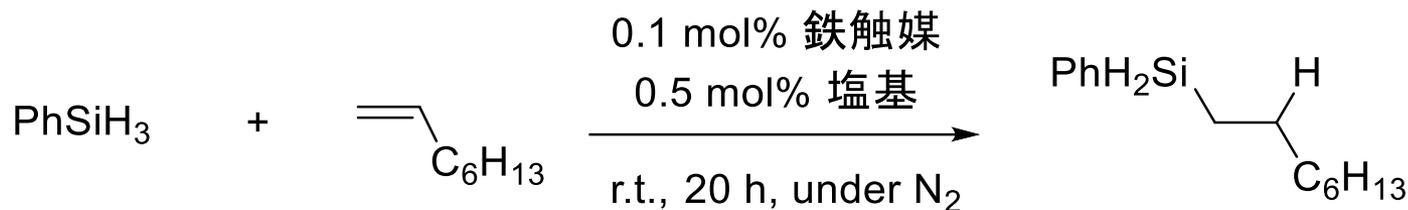
## ■ 鉄錯体触媒



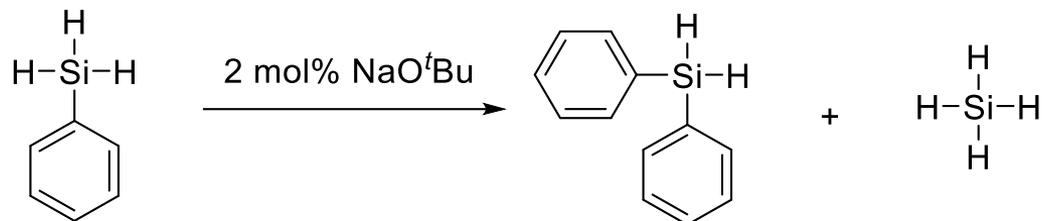
## ■ 反応開始剤

- 不使用 0%
- NaHB $\text{Et}_3$  > 99% (還元剤)
- LiCH $_2$ SiME $_3$  > 99%
- KO $^t$ Bu > 99%
- KOPv > 99%

NaHB $\text{Et}_3$ 以外に、有機リチウム、**金属アルコキシド**、**カルボン酸塩**などの様々な塩基を使用可能 > いずれも同様の活性種が発生していることを示唆



S. P. Thomas *et al.*, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 595-600.



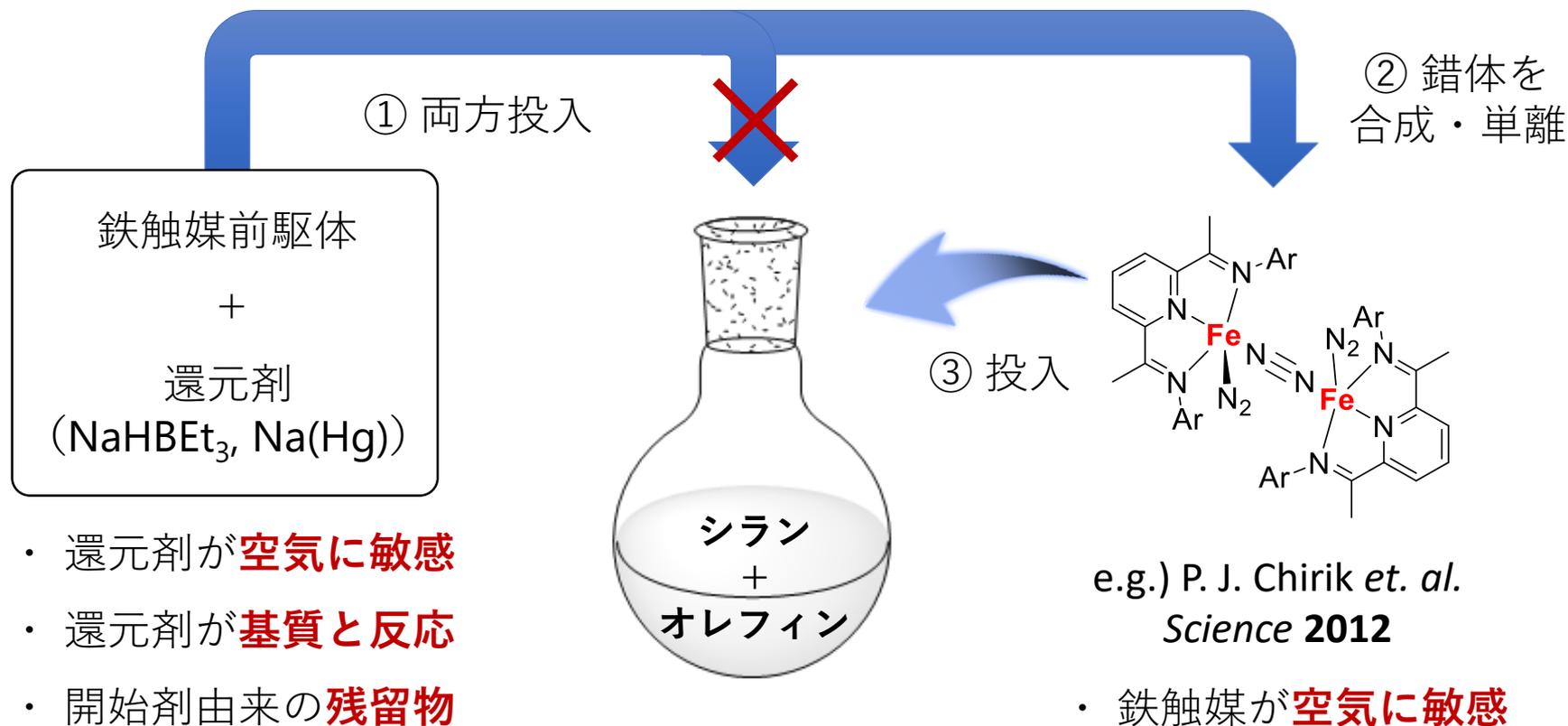
論文発表後に指摘

$T_{1/2} = 1 \text{ h } 35 \text{ min}$  (0.84 M, 27 °C, in THF-*d*<sub>8</sub>)

モノシラン  
(自然発火性)

参考文献: “Silane disproportionation results in spontaneous ignition”  
*Chemical & Engineering News* **1993**, *71*(13), 2.

# 還元剤利用の問題点と解決策



## ■ 研究計画

還元剤



塩基

- ①-鉄触媒前駆体+塩基を投入
- ② 錯体を合成、単離
- ③ 単離した錯体を投入

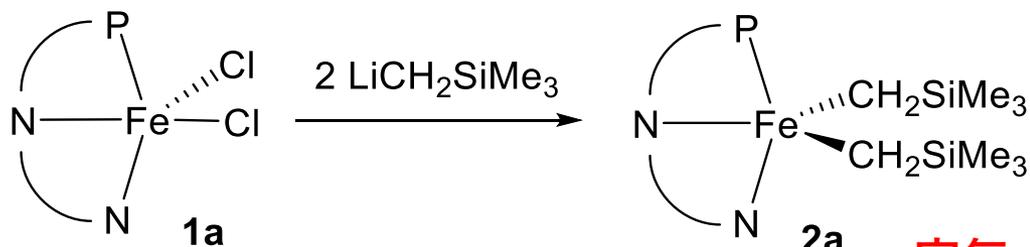
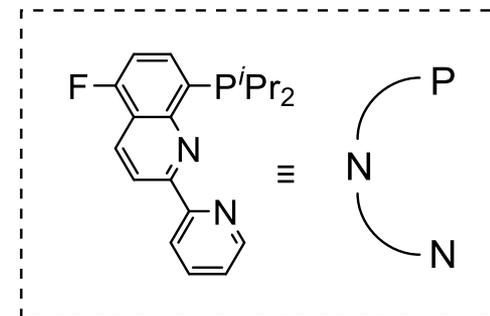
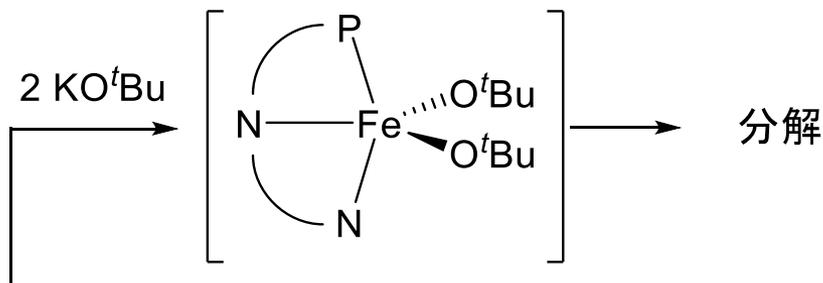


実用化  
検討

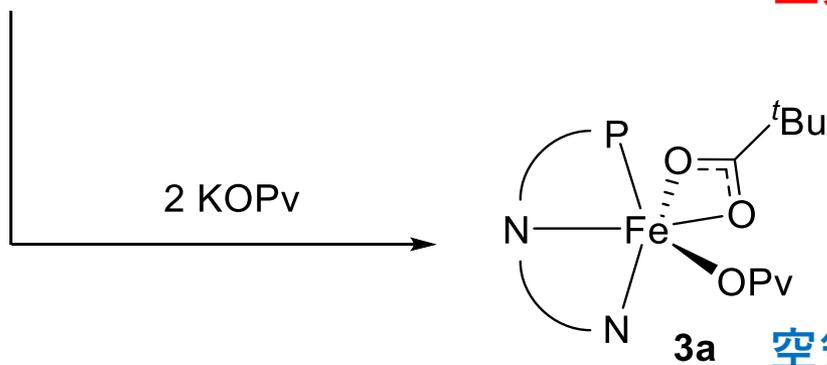
# 鉄錯体前駆体と塩基との反応



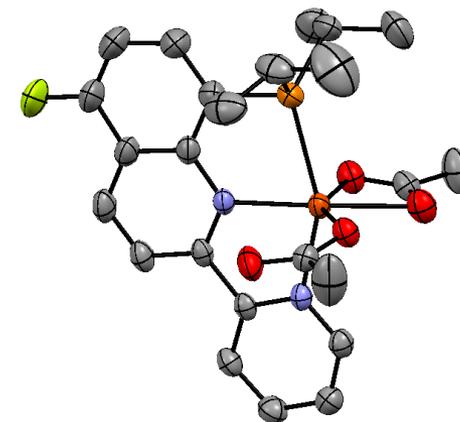
## – 錯体 + 塩基により生じる化学種を合成



空気中で分解



空気中で安定

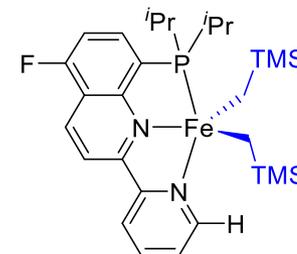
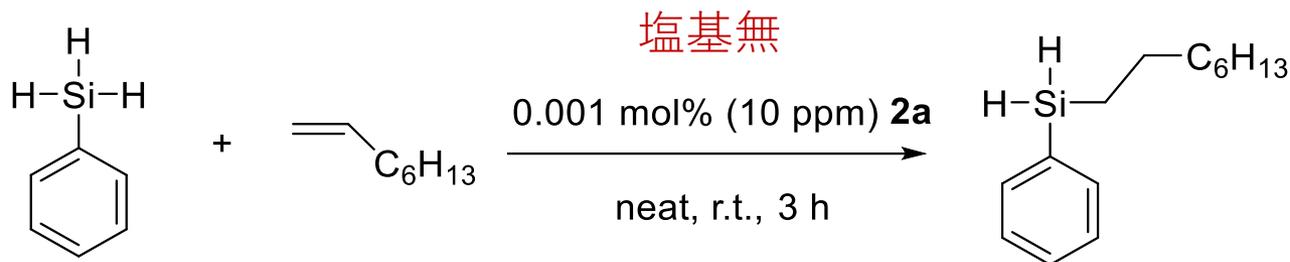


**3a** の構造図 (ORTEP図)

# 触媒活性、反応選択性調査



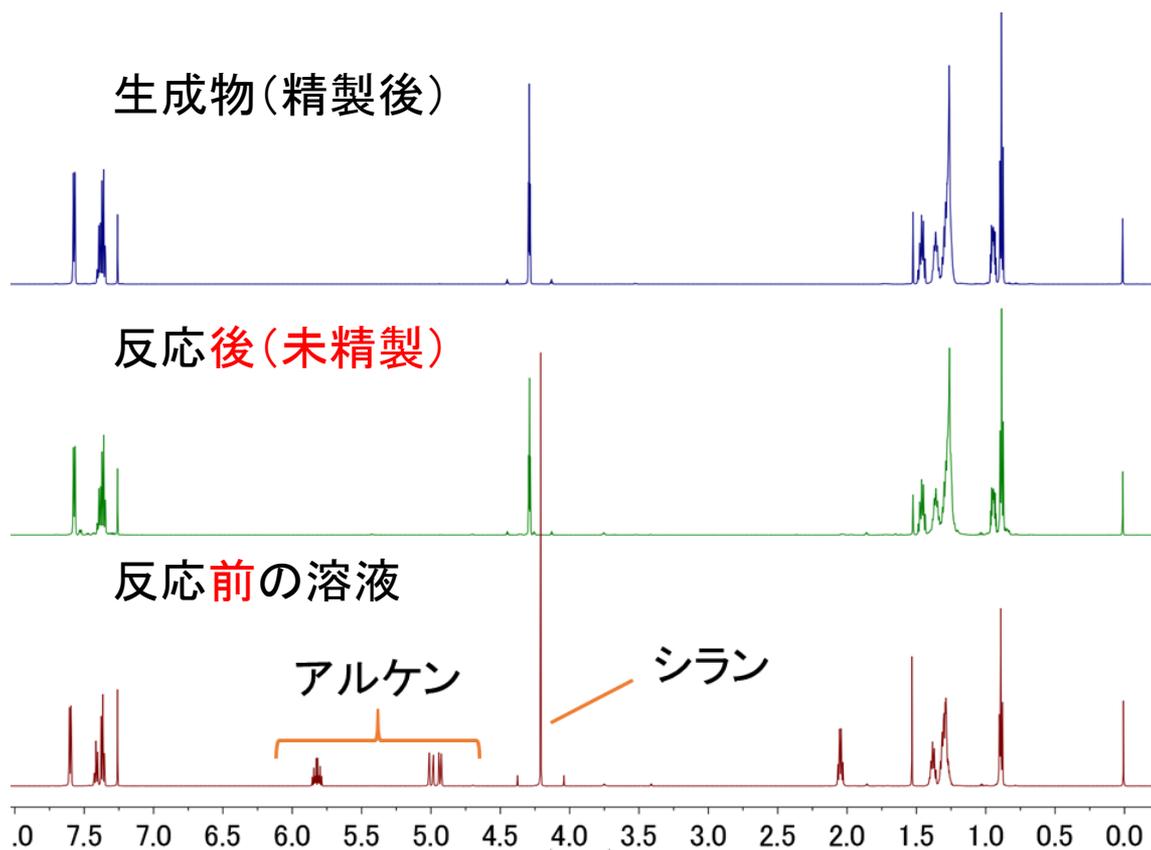
北里大学  
Kitasato Univ.



**2a**

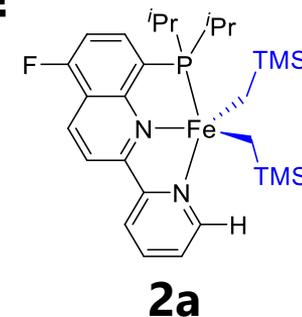
TON: 100,000  
TOF: 33,333/h

基質の完全消費  
(変換率 ~100%)



高変換率！  
高選択的！

– 白金触媒に匹敵する高活性 + 白金触媒を超える反応選択性！



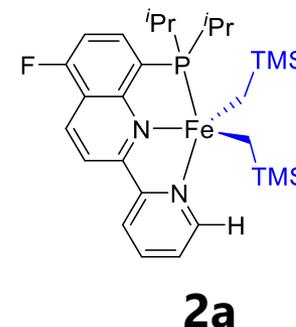
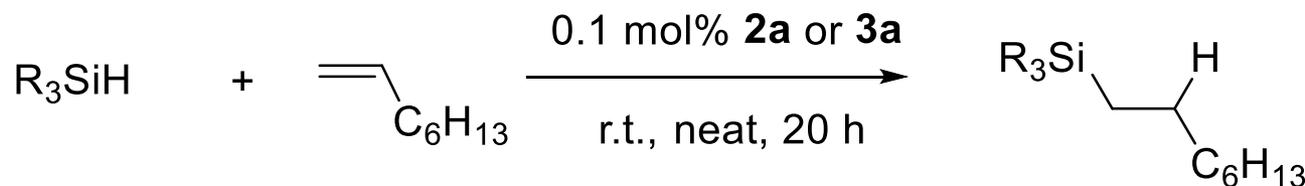
基質/触媒(S/C)	反応時間(h)	変換率(%)	TON (TOF)
10,000	3	100	10,000 (3,333/h)
50,000	3	100	50,000 (16,666/h)
100,000	1	90	90,000 (90,000/h)
100,000	3	100	100,000 (33,333/h)
200,000	6	100	200,000 (33,333/h)
1,000,000 (1 ppm)	48	48	480,000 (10,000/h)

**TON 480,000, TOF 10,000/h 以上を実現**

# 3級シランに対する活性、選択性

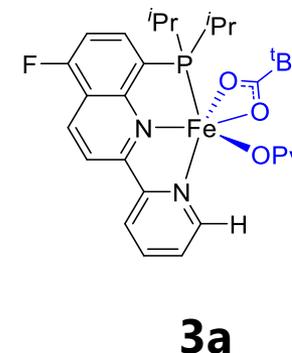


– 2a, 3a は 1 級、2 級シランに対して同様の高い活性を示す



## Silane

PhSiH <sub>3</sub>	Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub> SiH	(EtO) <sub>3</sub> SiH
2a: > 99%	2a: > 99%	2a: 0%	2a: 49%
3a: > 99%	3a: > 99%	3a: 0%	3a: 45%

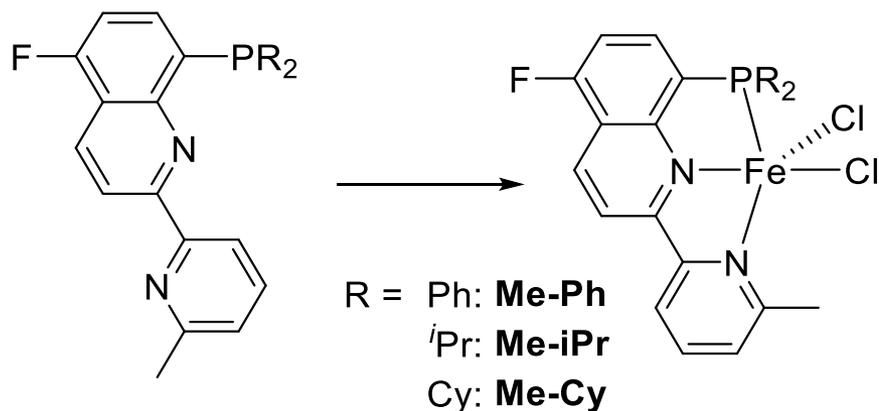
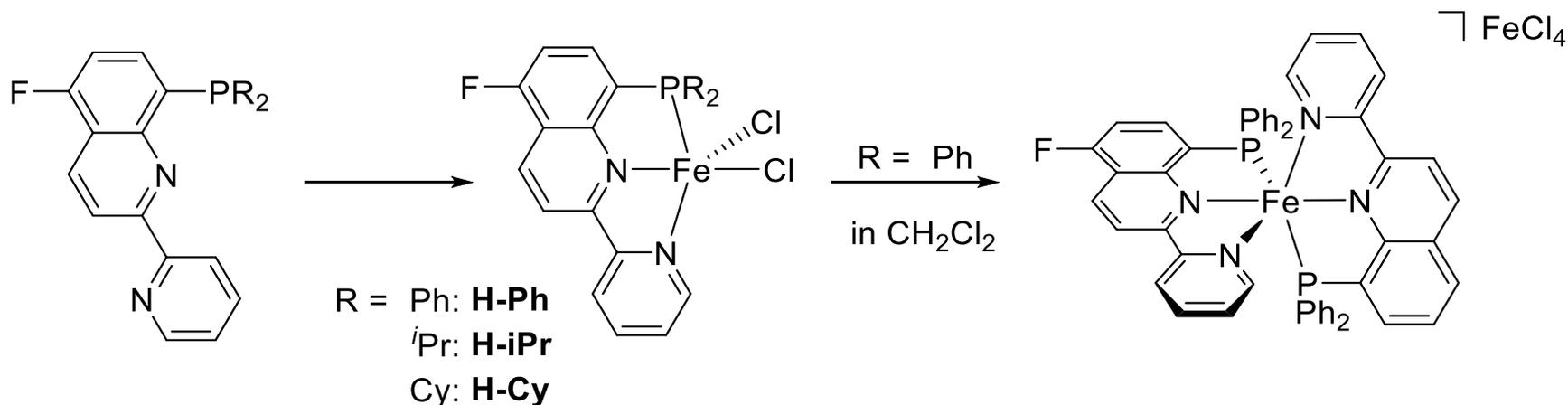


✓ 1 級 2 級シランには高活性、高生成物選択性

✓ 3 級シランへの反応性、生成物選択性が低い > 解析、最適化

(特に、アルコキシシラン)

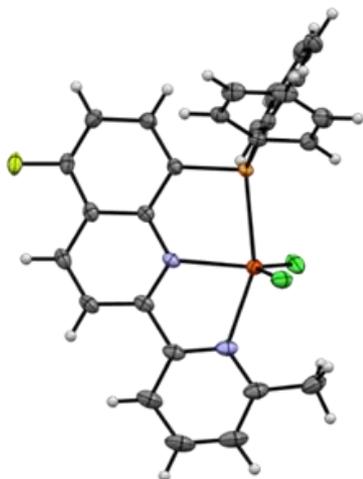
# 各種鉄錯体の合成



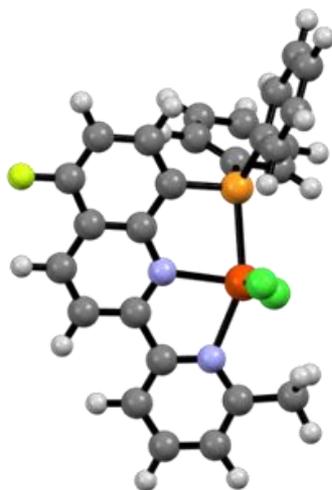
H-Phのみ結晶構造得られず



DFTによる構造最適化を利用



結晶構造



最適化構造

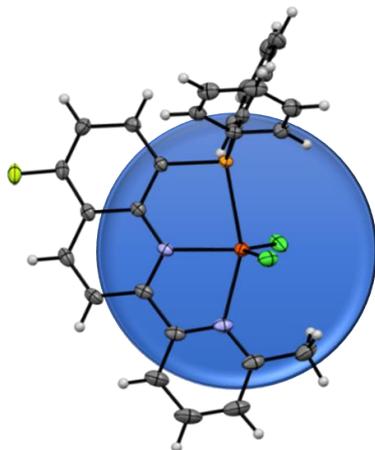
Bond distances (Å) and Angles (°) of **3d**

	Exp. (X-ray)	Calc. (DFT)
Fe1-N1	2.135(2)	2.182
Fe1-N2	2.219(1)	2.247
Fe1-P1	2.5498(4)	2.568
N1-Fe1-N2	76.23(9)	75.0
N1-Fe1-P1	80.00(6)	78.8
N2-Fe1-P1	156.02(4)	153.4
%V <sub>Bur</sub> (4.5 Å)	47.4	47.8

Calc.: Optimized with UM06/def2-tzvp Level.  
S = 2 spin state (determined by Evans method).

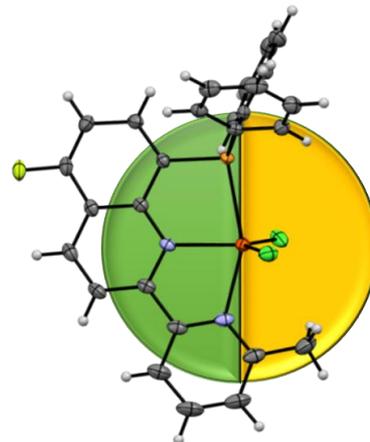
■ 計算により得られた構造（最適化構造）は X 線構造解析の結果をよく再現

# 立体効果、電子効果の解析結果



全球分析 (Full sphere)

配位子骨格  
Hemi sphere  
(L)

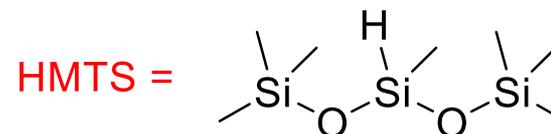
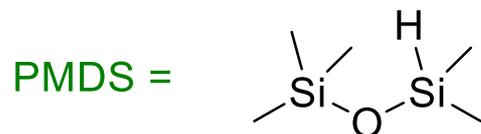
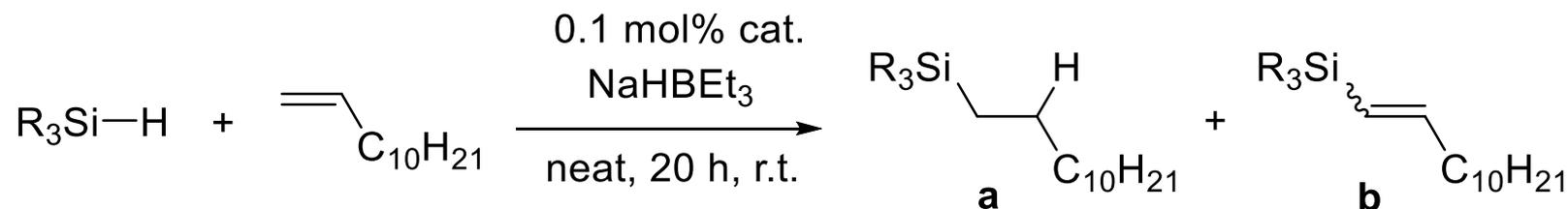


反応場  
Hemi sphere  
(R)

半球分析

	H-Ph	H-iPr	H-Cy	Me-Ph	Me-iPr	Me-Cy
$\%V_{\text{Bur}}$ (full, 4.5 Å)	44.4	47.5	49.2	47.8	50.7	52.1
$\%V_{\text{Bur}}$ (hemiR, 4.5 Å)	27.6	31.0	33.0	34.6	35.6	39.1
$\%V_{\text{Bur}}$ (hemiL, 4.5 Å)	61.2	64.1	65.4	61.1	65.9	65.0
Natural Charge (NC)	0.570	0.573	0.557	0.555	0.537	0.550

# 生成物選択性 (a の生成比)



		H-Ph	H-iPr	H-Cy	Me-Ph	Me-iPr	Me-Cy
Selectivity (%)	PMDS	31	58	80	96	94	93
	HMTS	75	76	82	98	99	95
%V <sub>bur</sub> (4.5 Å)	Full	44.4	47.5	49.2	47.8	50.7	52.1
	HemiR	27.6	31.0	33.0	34.6	35.6	39.1

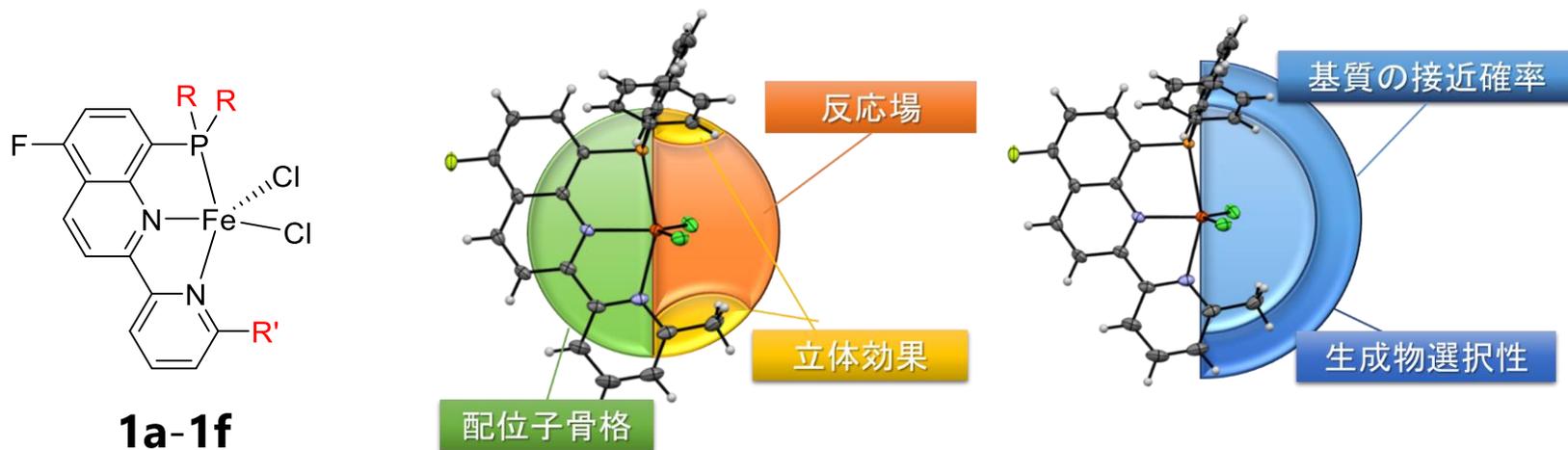
Selectivity (%) was estimated from the product ratio:  $a/(a + b) \times 100$ .

# 反応予測を元にした触媒の最適化



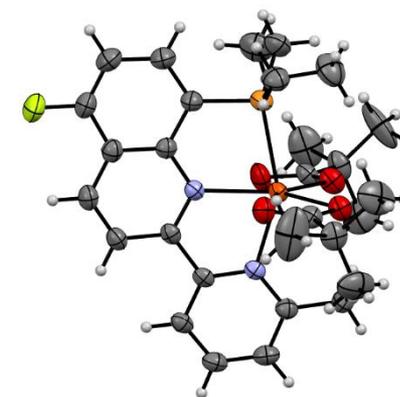
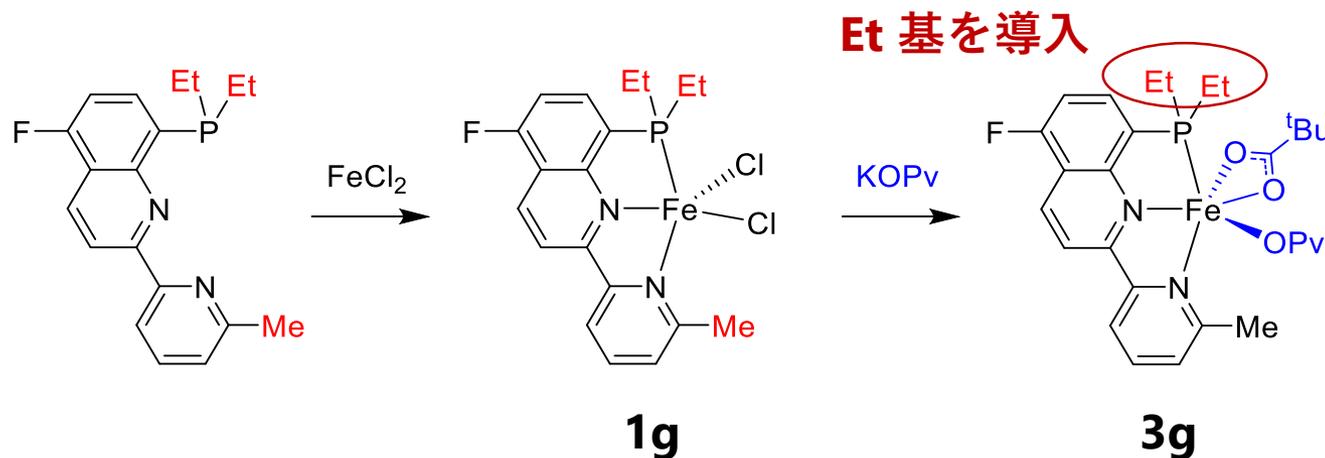
北里大学  
Kitasato Univ.

## ■ 構造 – 触媒活性相関の調査 > 反応率、選択率を予測 (中間成果報告会)



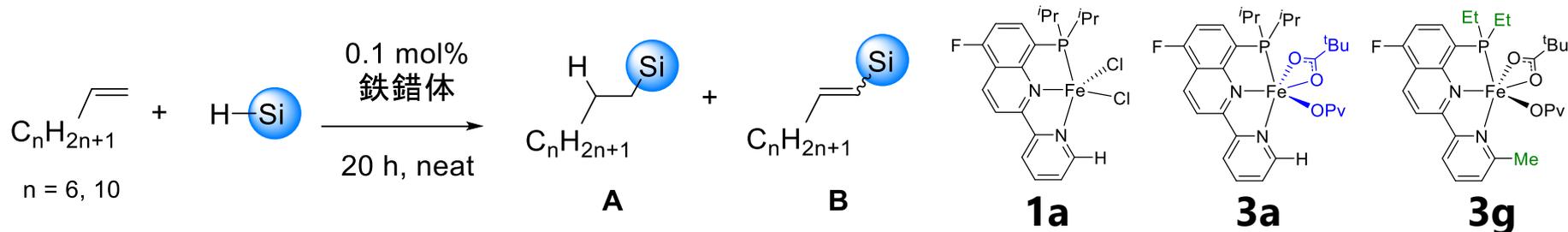
M. Kamitani et. al., *Organometallics* **2020**, *39*, 3535.

→これまでの結果をもとに有望な触媒を再設定



ORTEP drawing of **3g**

# アルコキシシラン用触媒の開発



触媒	条件	結果 (%)	1級	2級	3級シラン			
旧触媒 <b>1a</b> +塩基	r.t.	反応率	> 99	> 99	-	-	97	97
		選択率	> 99	> 99	-	-	80	76
旧触媒 <b>3a</b>	r.t.	反応率	> 99	> 99	> 99	> 99	0	0
		選択率	> 99	> 99	45	58	-	-
	100 °C	反応率	-	-	-	-	96	90
		選択率	-	-	-	-	79	77
新触媒 <b>3g</b>	r.t.	反応率	-	-	-	98	93	-
	100 °C	選択率	-	-	-	>99	91	-

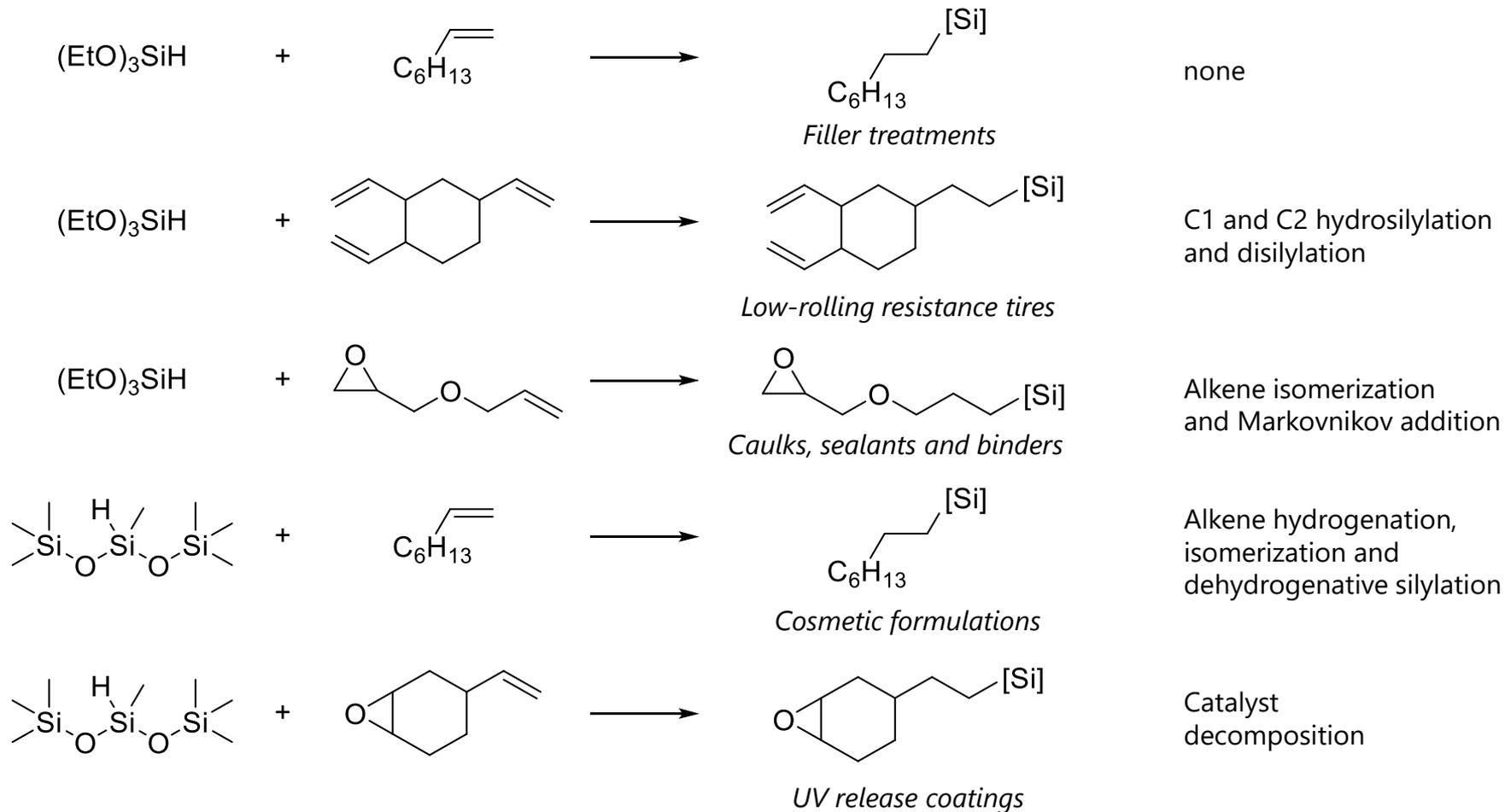
3級シランに対して高反応率 >90%, 高選択率 >90% 達成

# 白金触媒の課題と鉄触媒用途候補

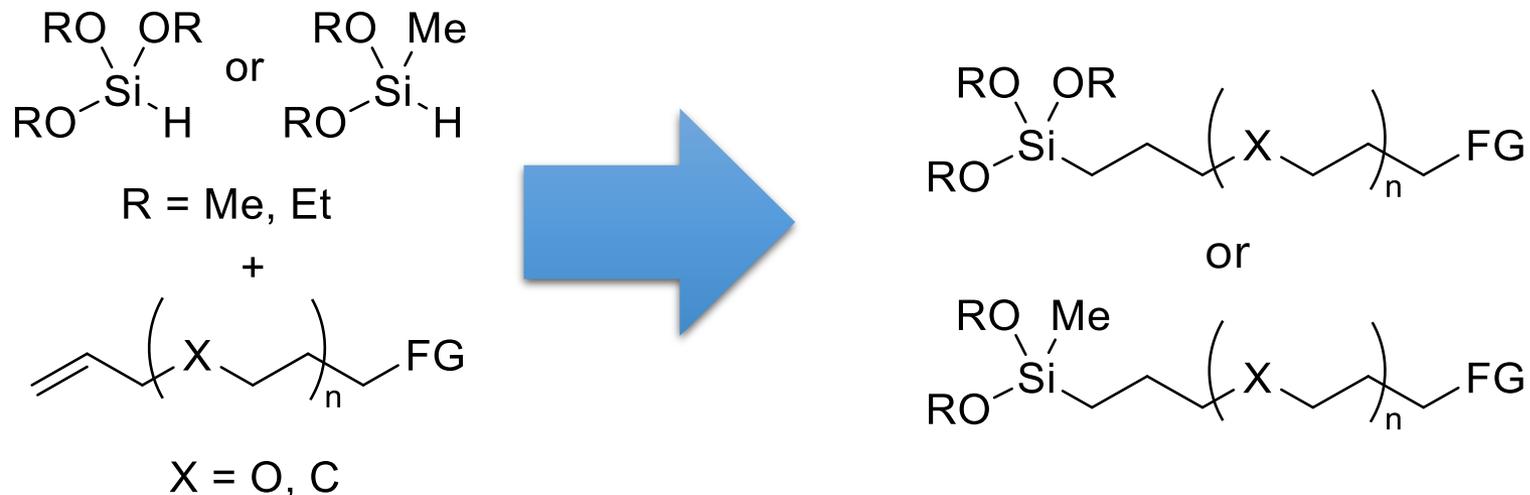


北里大学  
Kitasato Univ.

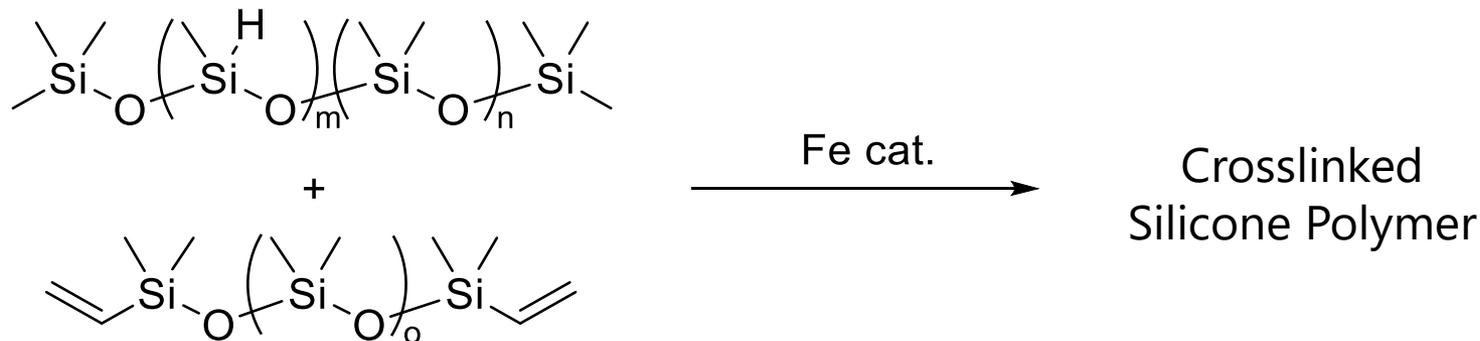
## Side reactions with Pt cat.



## – シランカップリング剤 (アルコキシシランに有効な触媒を開発, 3g)

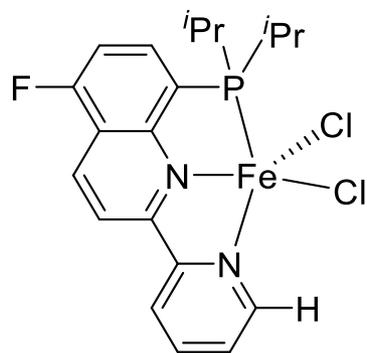


## – シリコンの硬化



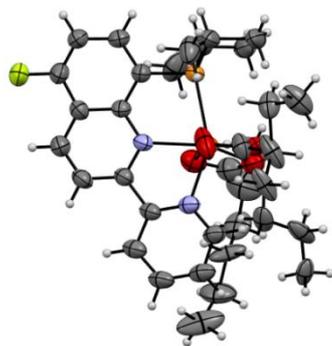


# (硬化用) 高溶解性鉄触媒の開発

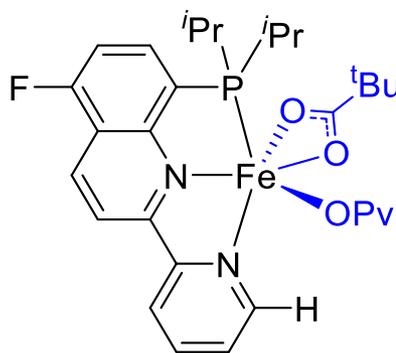


**1a**

ベンゼンに難溶

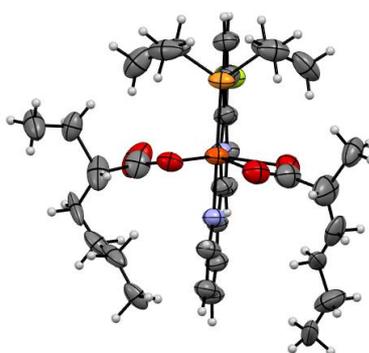


Top

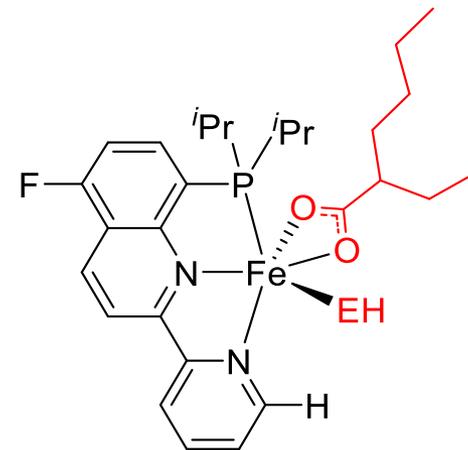


**3a**

ベンゼンに易溶  
ヘキサンに難溶



Side

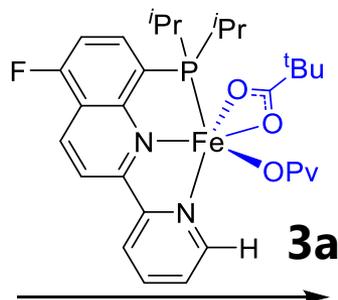
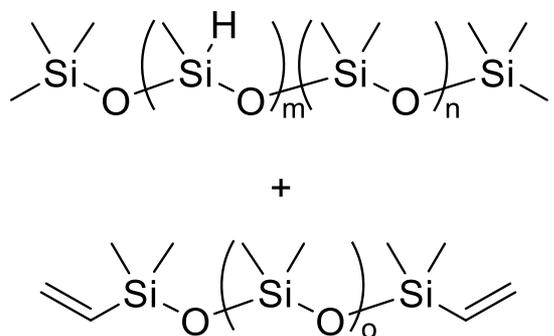


**4a**

ヘキサン、**CPME**に易溶  
(ヘキサン溶液から再結晶)



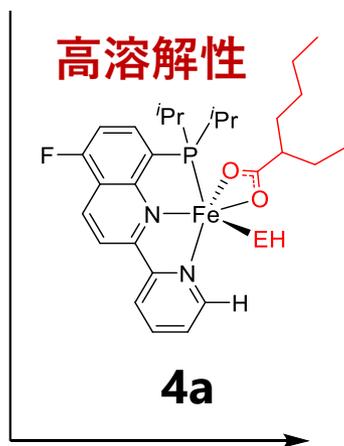
# 反応性シリコーンの硬化 ②



Crosslinked  
Silicone Polymer  
ゲル、ゴム等



No reaction  
(触媒不溶)



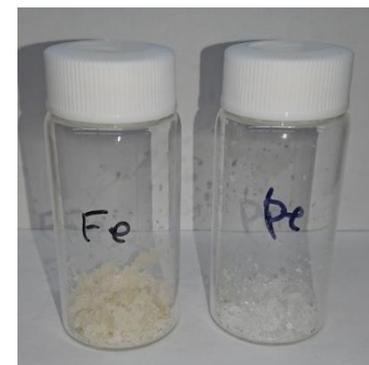
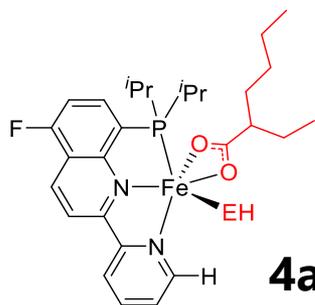
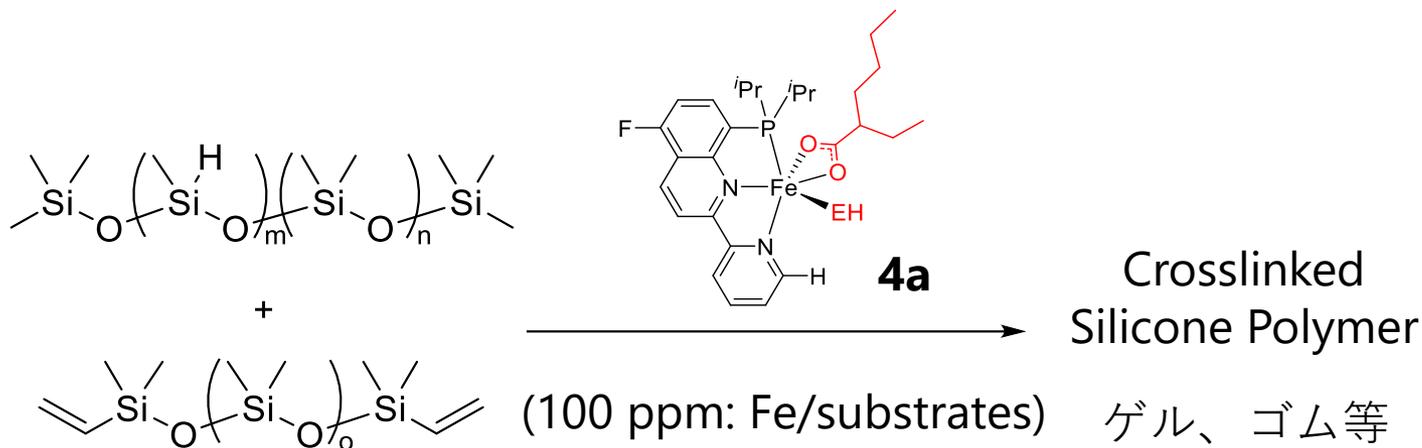
80-140 °C



(添加剤で加速)

ゲル化、硬化を達成

# 反応性シリコーンの硬化 ③



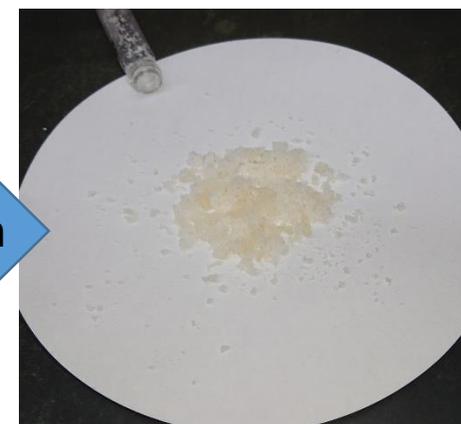
白金  
(参考)



Air



3 h



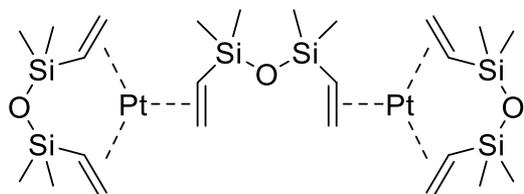
反応直後

開封後

# 反応性シリコーンの硬化 ④

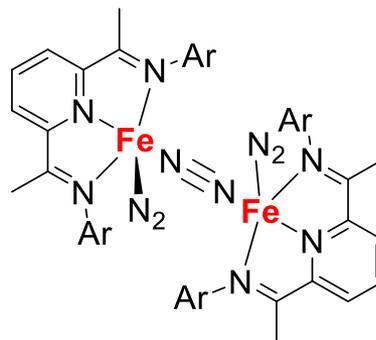


## 白金触媒



ヒドロシリル化用白金触媒  
(例：Karstedt 触媒)

## 鉄触媒



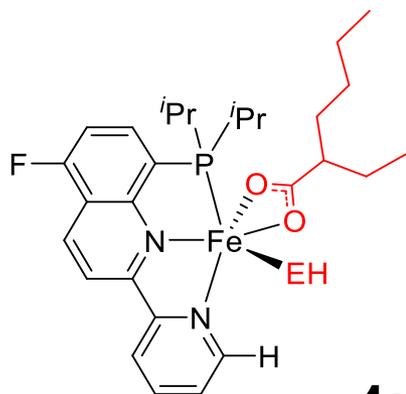
Chirik: *Science* 2012

## コバルト触媒

Chirik: *ACS Catal.* 2016  
Nagashima: *JACS* 2016,  
*OM* 2018

## ニッケル触媒

Chirik: *ACS Catal.* 2016  
Lee: *ACIE* 2018



4a

- 空気中で取り扱い、計量可
- 高活性、高選択性、高溶解性
- 加熱 or 添加剤により硬化開始  
(室温で硬化しない：刺激応答)

空気に安定な鉄(II)触媒で  
シリコーン硬化

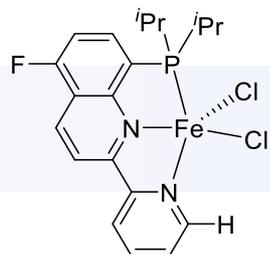
# 触媒開発状況（まとめ）



北里大学  
Kitasato Univ.

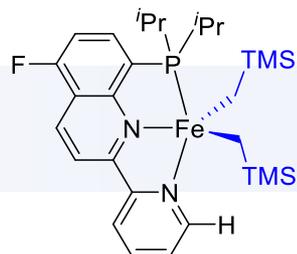
## －耐空気、耐湿性を備えた高活性鉄錯体触媒を開発

2017



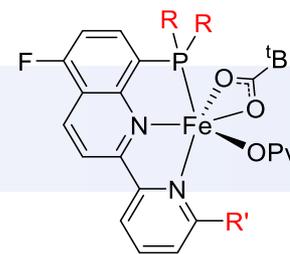
**1a**

2018



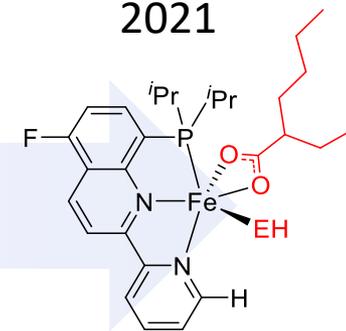
**2a**

2019-2021



**3a-g**

2021



**4a**

活性

1 級、2 級シランに有効

3 級シラン

シラン硬化

開始剤

塩基

不要

安定性

高

低

中

\* 東京化成工業から **1a** の販売開始（2020 年11月27日より）

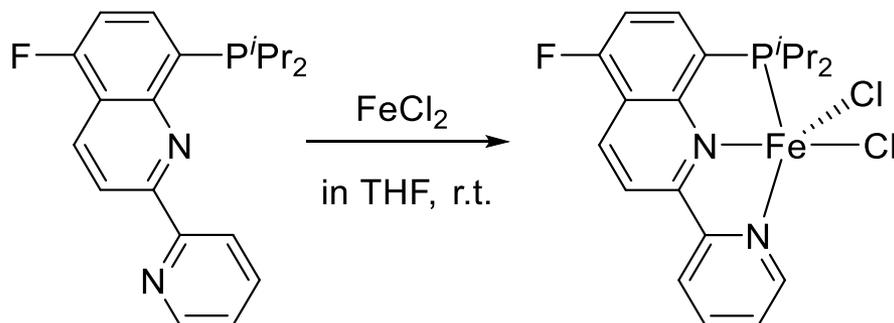
本発表の研究は、経済産業省未来開拓研究プロジェクト「産業技術研究開発（革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト）」（2012～2013）および国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」（2014～2021）の一環として行われた。

# PNN 型ピンサー鉄錯体

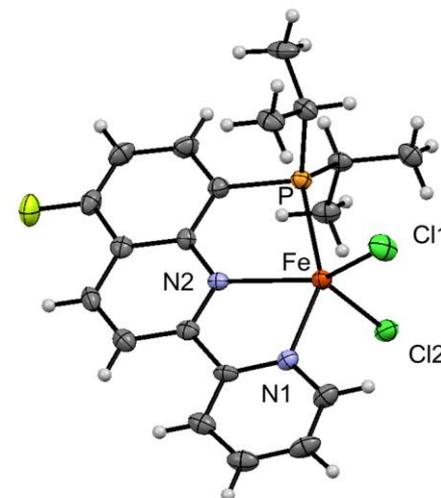


北里大学  
Kitasato Univ.

– 簡便合成、空気中で安定、長期保存可能



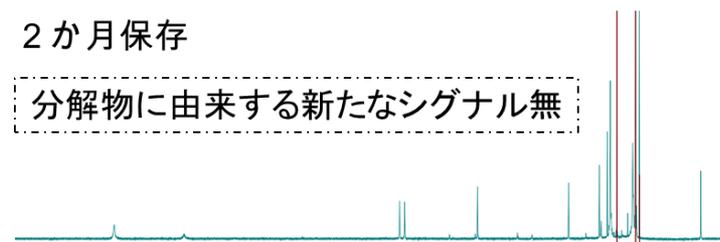
空気中で1年以上保存可



鉄触媒を空気下および窒素下で溶解させた際の様子

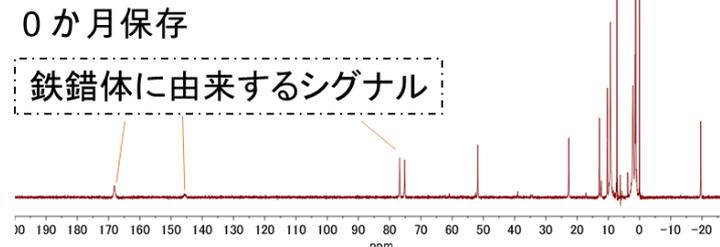
2 か月保存

分解物に由来する新たなシグナル無



0 か月保存

鉄錯体に由来するシグナル

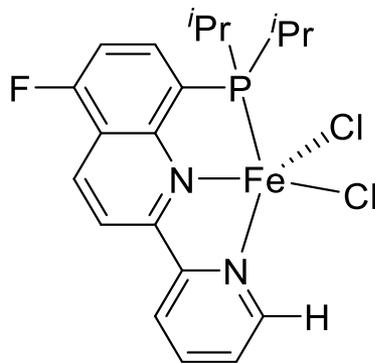


空気下で2か月保存した鉄触媒の<sup>1</sup>H NMR分析

# PNN鉄錯体触媒の共同研究、実用化

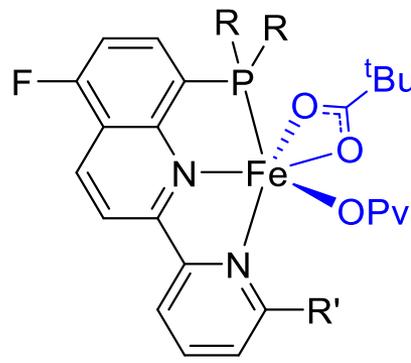


北里大学  
Kitasato Univ.



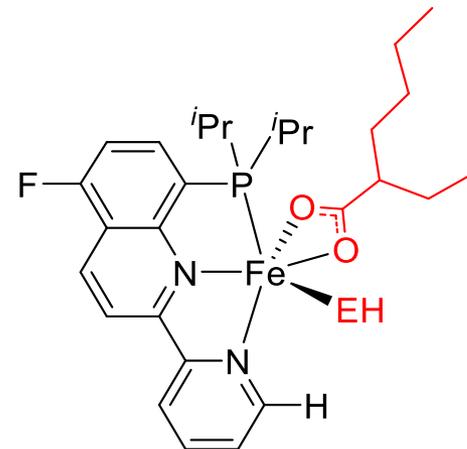
**1a**

(開始剤利用)



**3a-3g**

(シランカップリング剤用)



**4a** (硬化用)



少量からグラムスケールまで提供可能です。  
お気軽にご連絡、ご相談ください。

**鉄錯体触媒 1a は2020年11月27日から東京化成工業より販売開始！**

大量に必要とされる場合はグラムスケールで提供可能です。  
お気軽にご連絡、ご相談ください。

製品名：Dichloro[8-(diisopropylphosphino)-5-fluoro-2-(2-pyridinyl)quinoline]iron(II), D5886 (製品コード)

URL：<https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/D5886> 【東京化成工業株式会社HP】

特定の基質に対する反応開発（共同研究等）の実施も可能です。