

NEDO

有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発プロジェクト
最終成果報告会

高機能材料を指向したケイ素化合物の 要素技術開拓と新規骨格シロキサン合成

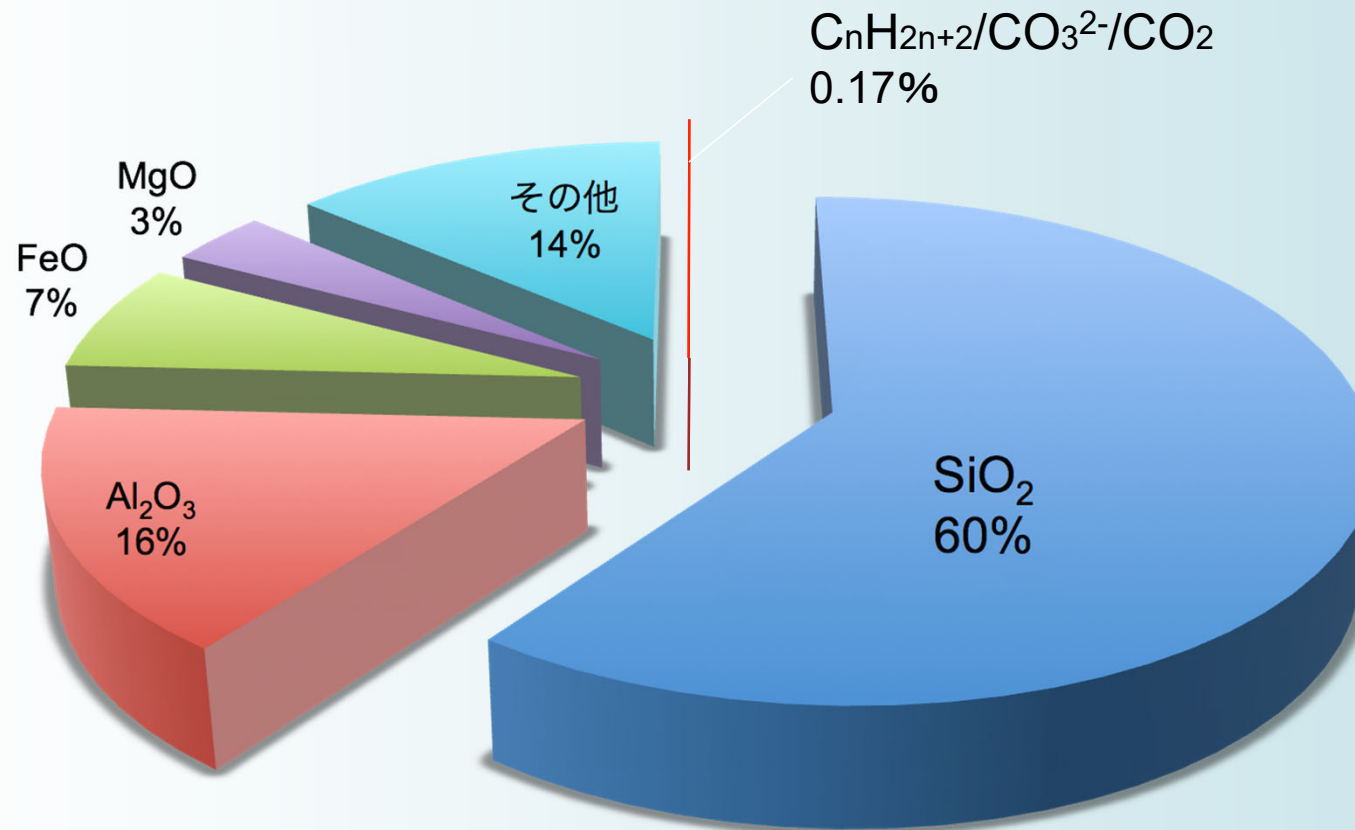
群馬大学理工学府
海野雅史・武田亘弘・Yujia Liu



Oni-oshidashi, Gunma, JAPAN

2009 © MU

Silicon Compounds in Earth Crust



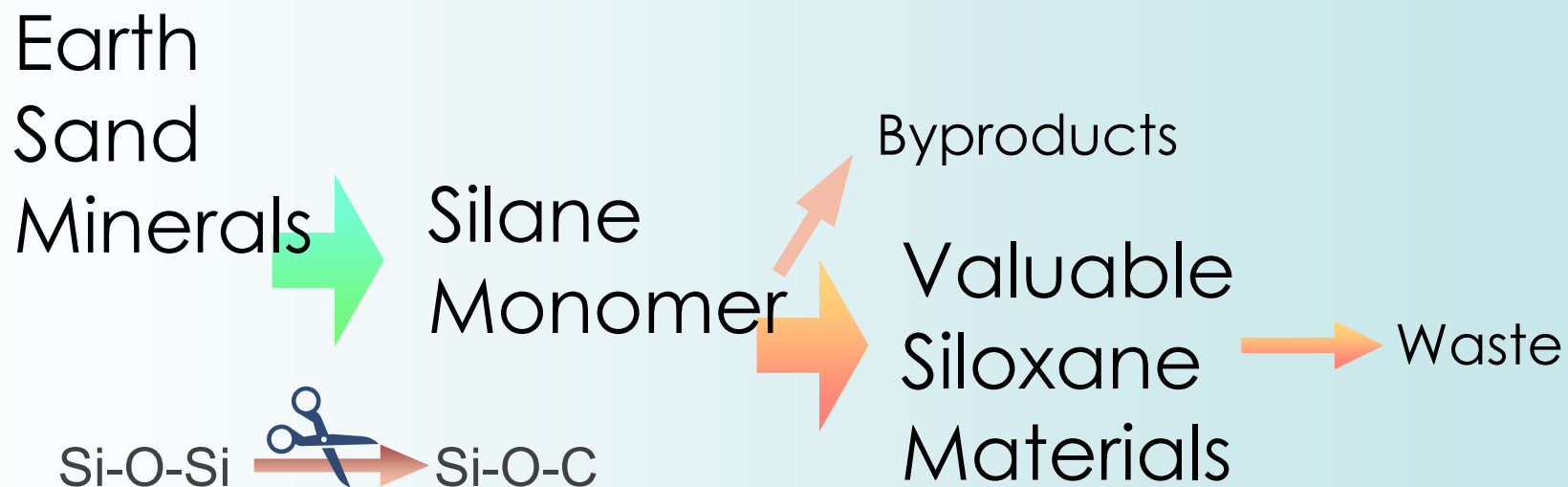
①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発

①-1-2 ケイ素-酸素結合開裂のモデル化合物による検討



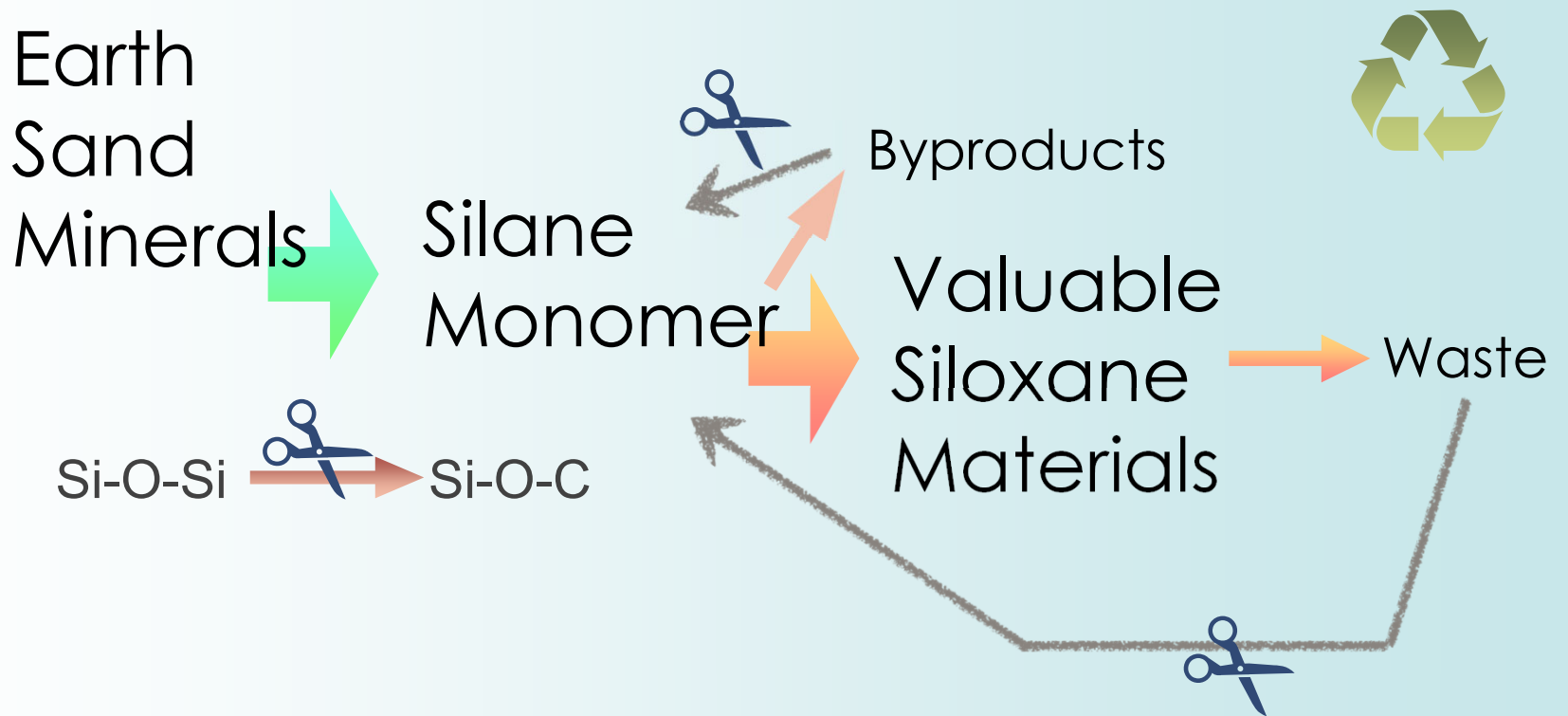
①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発

①-1-2 ケイ素-酸素結合開裂のモデル化合物による検討

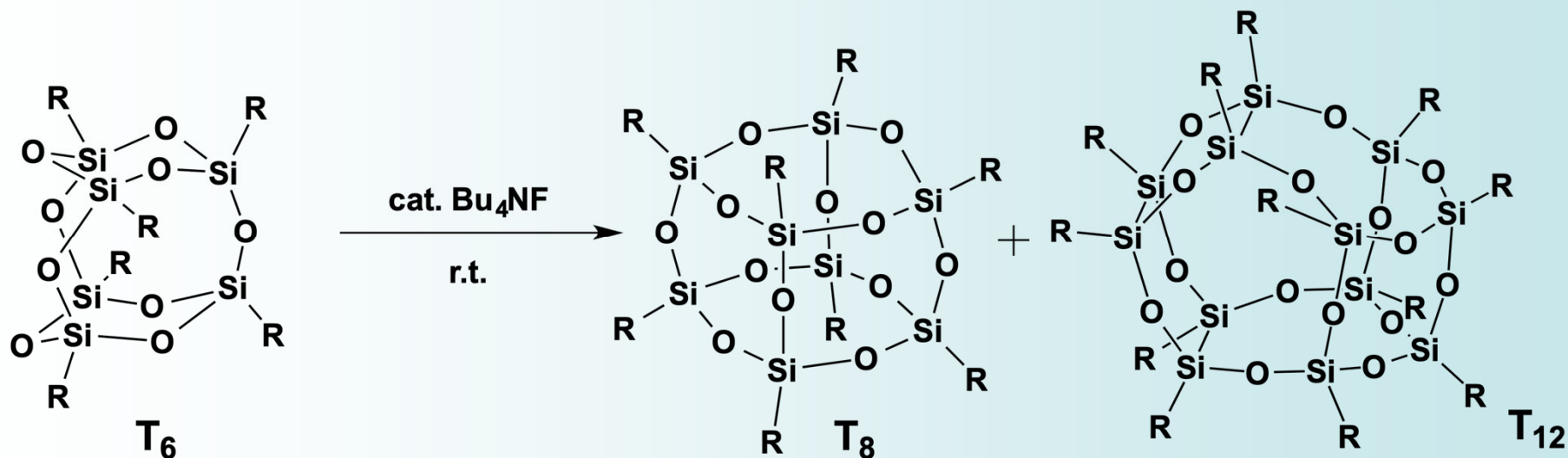


①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発

①-1-2 ケイ素-酸素結合開裂のモデル化合物による検討



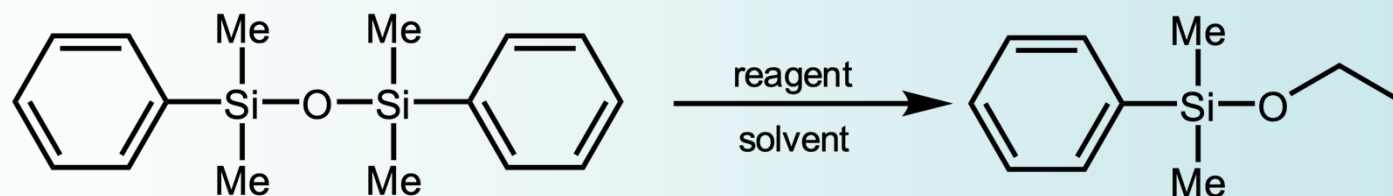
かご型シルセスキオキサン¹の環開裂異性化



TBAF (THF solution)	10 mol%	10 mol%	1 eq.
Solvent	$CHCl_3$	THF	THF
Time	10 d	2 d	
Yield*	T_8 : 43%, T_{12} : 8%	T_8 : 16%, T_{12} : 14%	T_8 : 5%

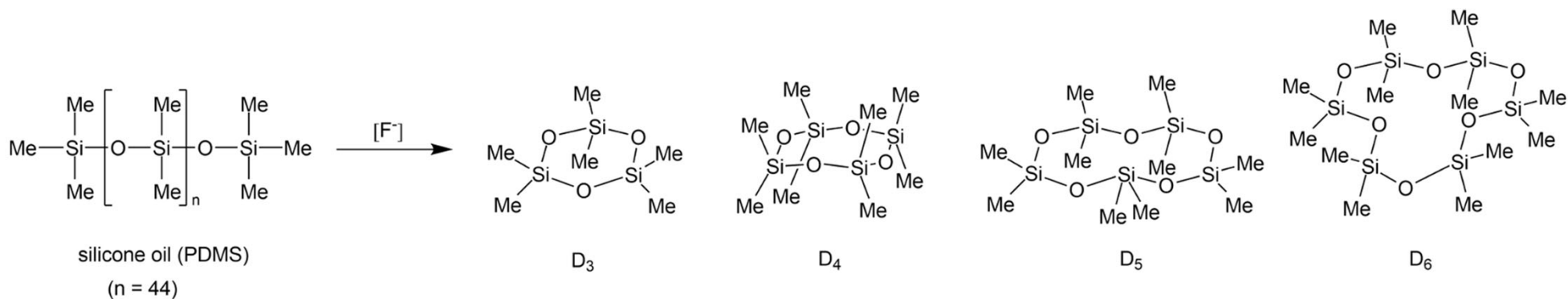
*Yields were calculated from 1H NMR spectra.

フッ素塩を用いたM体結合開裂



	Entry 1	Entry 2	Entry 3
Disiloxane	2.0 g (6.84 mmol)	2.00 g (6.84 mmol)	2.00 g (6.84 mmol)
TBAF in THF (1 mol/1 L)	6.8 ml (6.8 mmol)	-	-
CsF	-	1.15 g (7.57 mmol)	2.08 g (13.7 mmol)
EtOH	4 ml (68.4 mmol)	4 ml (68.4 mmol)	4 ml (68.4 mmol)
THF	4 ml	-	20 ml
DMF	-	30 ml	20 ml
Yield	0.22 g (9%)	0.085 g (3.4%)	0.288 g (11.7%)
Recovery starting material	80%	72%	82%

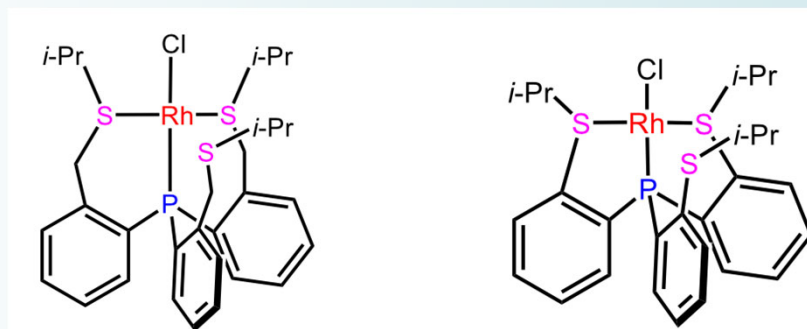
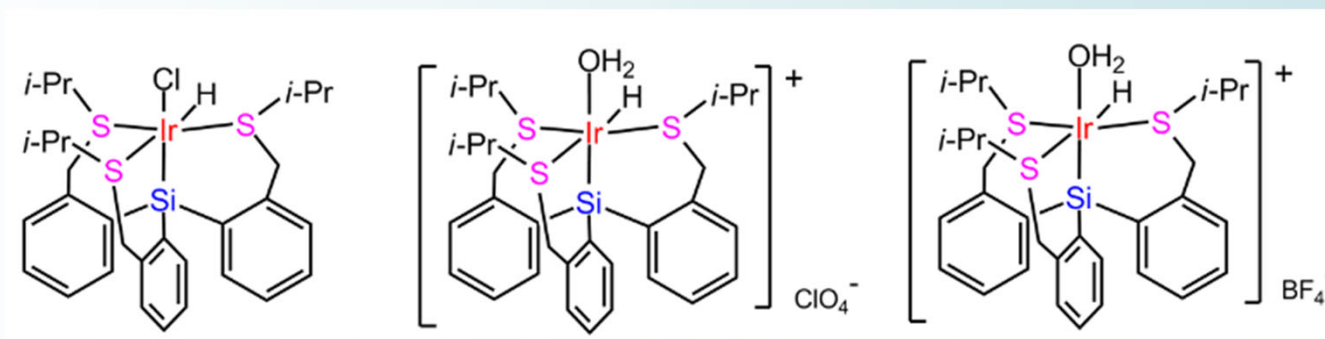
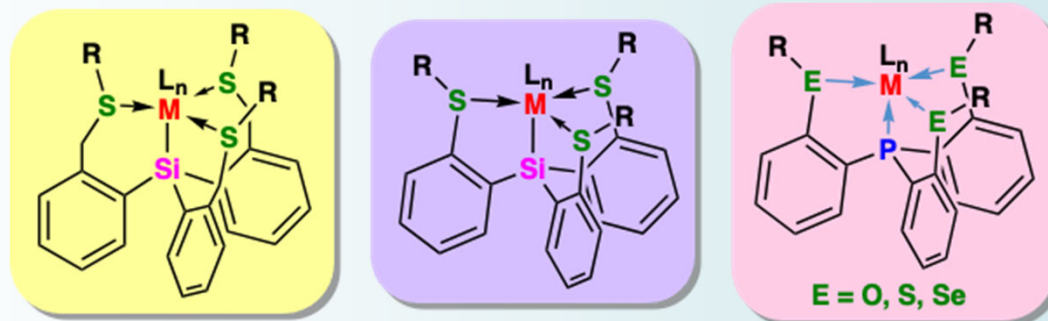
- ・ 変換率は低いもののマテリアルバランスはよい (TBAF 89%, CsF 94%)
- ・ 生成物を系外に取り出す工夫で反応は定量的に進むと思われる



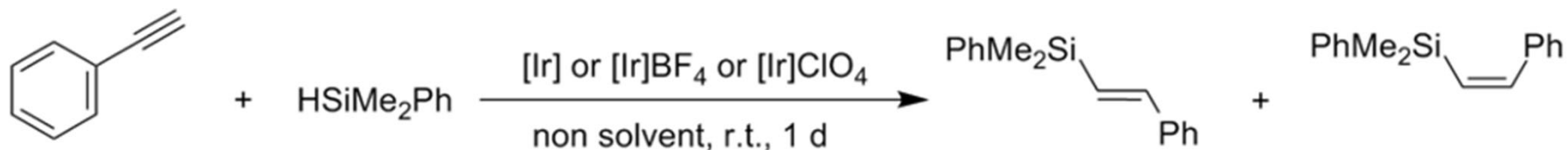
Entry	cat.	Conditions			Result
		Solvent	Temp.	Time	
1	CsF (44 eq.)	THF	r.t.	3 d	Conversion 18%, mixture including D ₄ , D ₅ , D ₆
2	TBAF (0.88 eq.)	THF	r.t.	4 d	Conversion 4%, mixture including D ₃ , D ₄ , D ₅
3	CsF (11 eq.)	no solvent	250 °C ¹⁾	4 h	Conversion 4%, mixture including (D ₃), D ₄ , D ₅
4	CsF (11 eq.)	no solvent	r.t., 1 d → 140 °C (distillation, 20 mmHg), 12 h		Conversion 74%, mixture including D ₃ , D ₄ , D ₅ , D ₆

1) Microwave Reactor

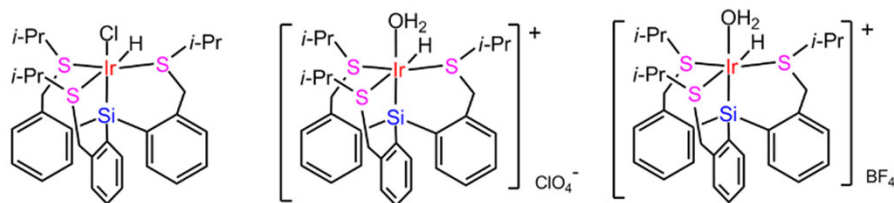
②-1 ケイ素-炭素結合形成技術 卑金属ヒドロシリル化触媒の開発



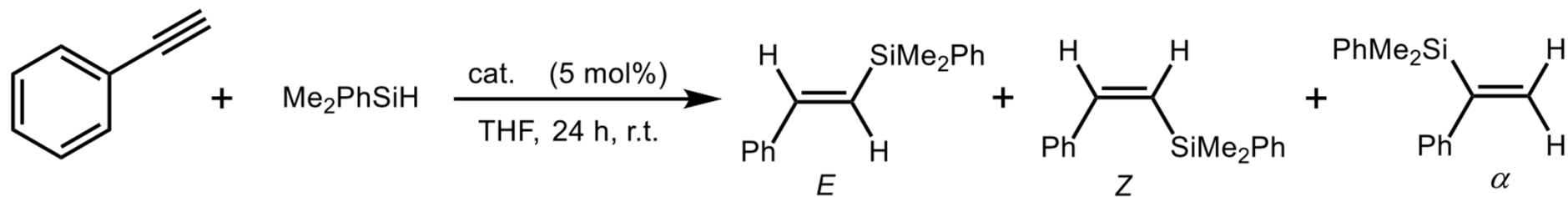
高收率・高選択の反応



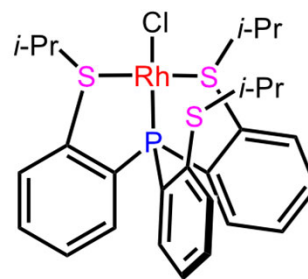
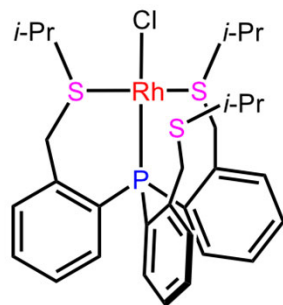
Cat.	Substrate	Silane	conversion	yield	<i>E</i>	<i>Z</i>
$[\text{Ir}]$	1.0 ml (9.11 mmol)	1.0 ml (1.96 mmol)	100%	quant.	3	97
$[\text{Ir}]\text{BF}_4$	1.0 ml (9.11 mmol)	1.0 ml (1.96 mmol)	100%	89%		≥ 99
$[\text{Ir}]\text{ClO}_4$	1.0 ml (9.11 mmol)	1.0 ml (1.96 mmol)	100%	92%		≥ 99



高收率 · 高選擇的反應

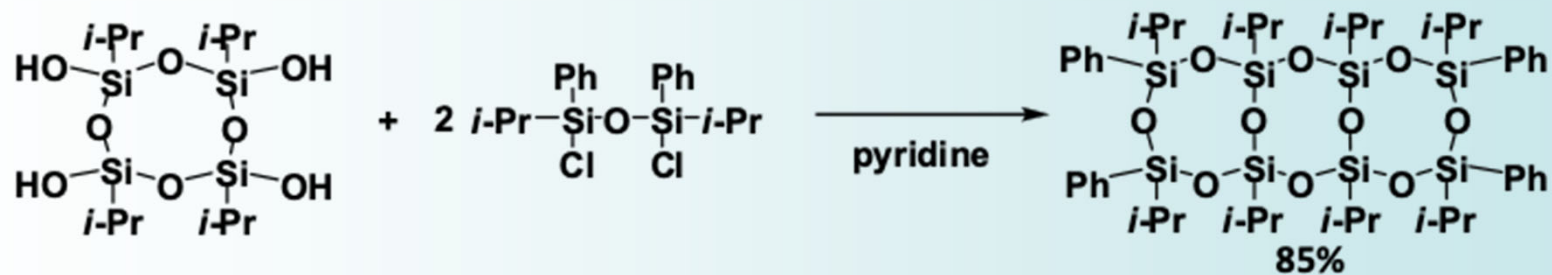


Time (h)	T (°C)	Yield	E	Z	α
24	r.t.	75%	87	0	13
24	r.t.	71%	88	4	8

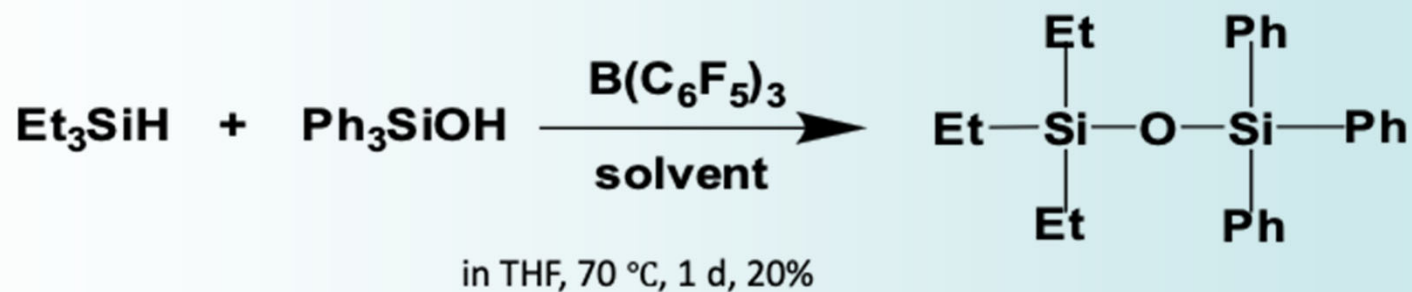


②-2 ケイ素-酸素結合形成技術

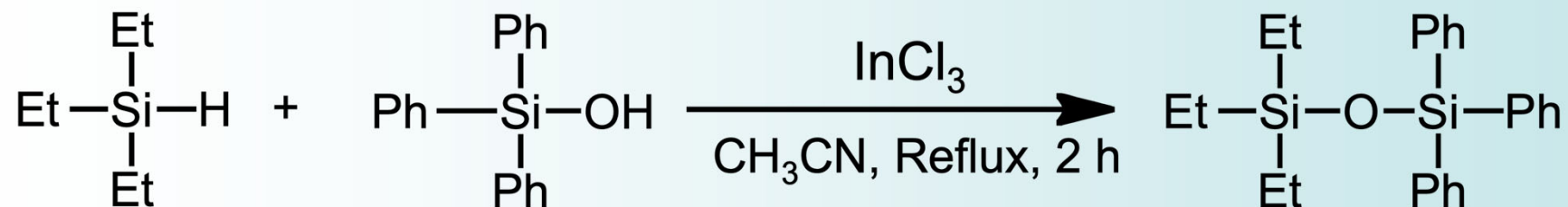
②-2-1-4 構造制御されたオリゴシロキサン形成のための触媒技術開発



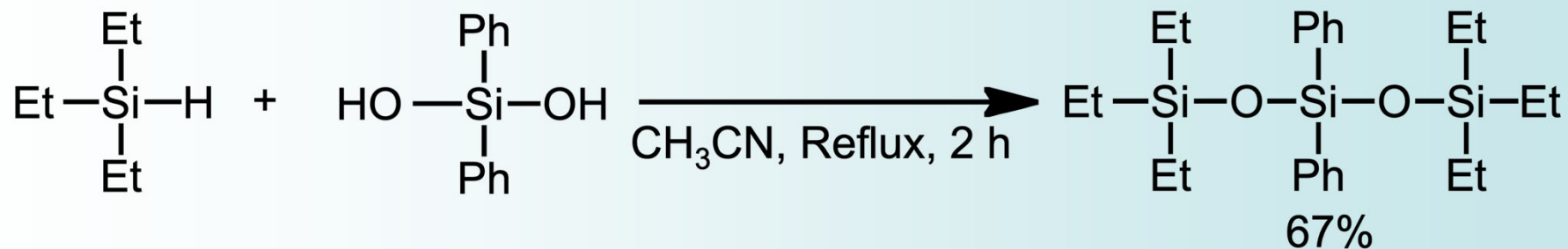
M. Unno, A. Suto, and H. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1574 -1575 (2002).



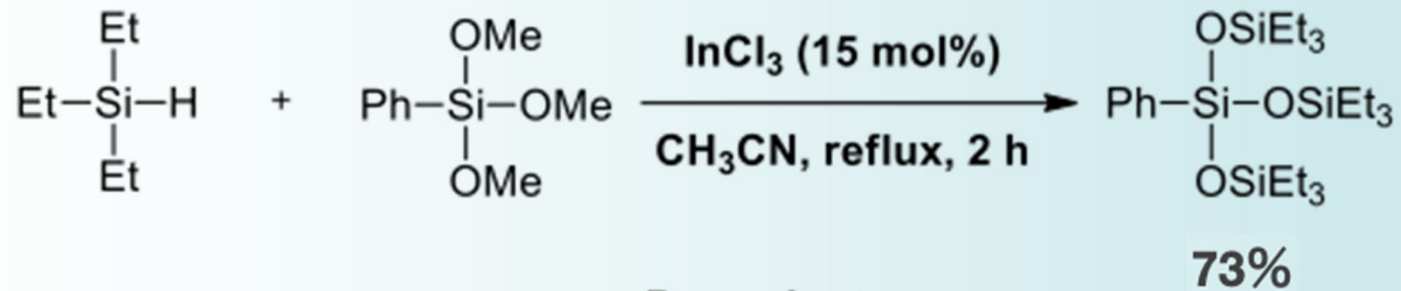
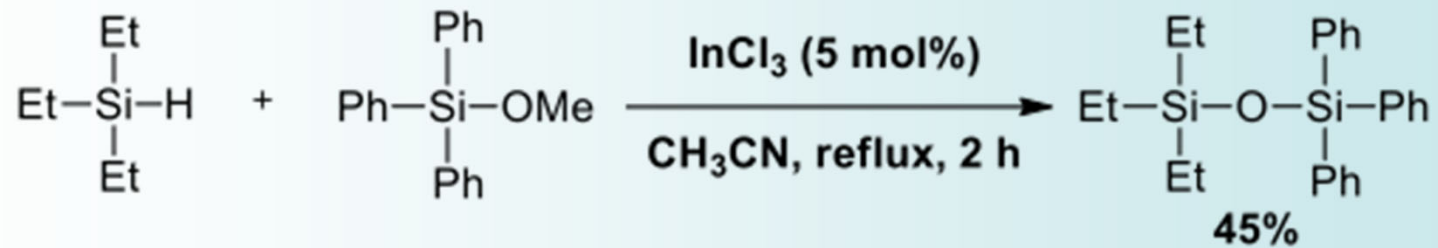
🔍 クロロシランを用いないシロキサン合成反応



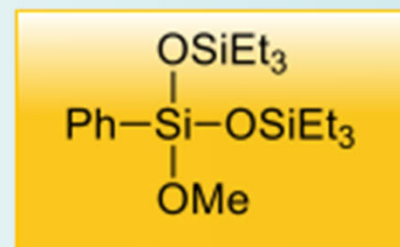
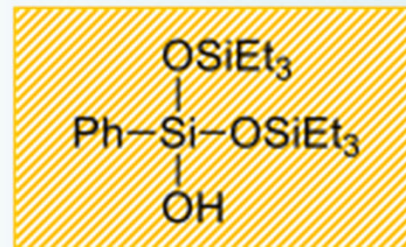
cat. 5mol%, yield: 88%



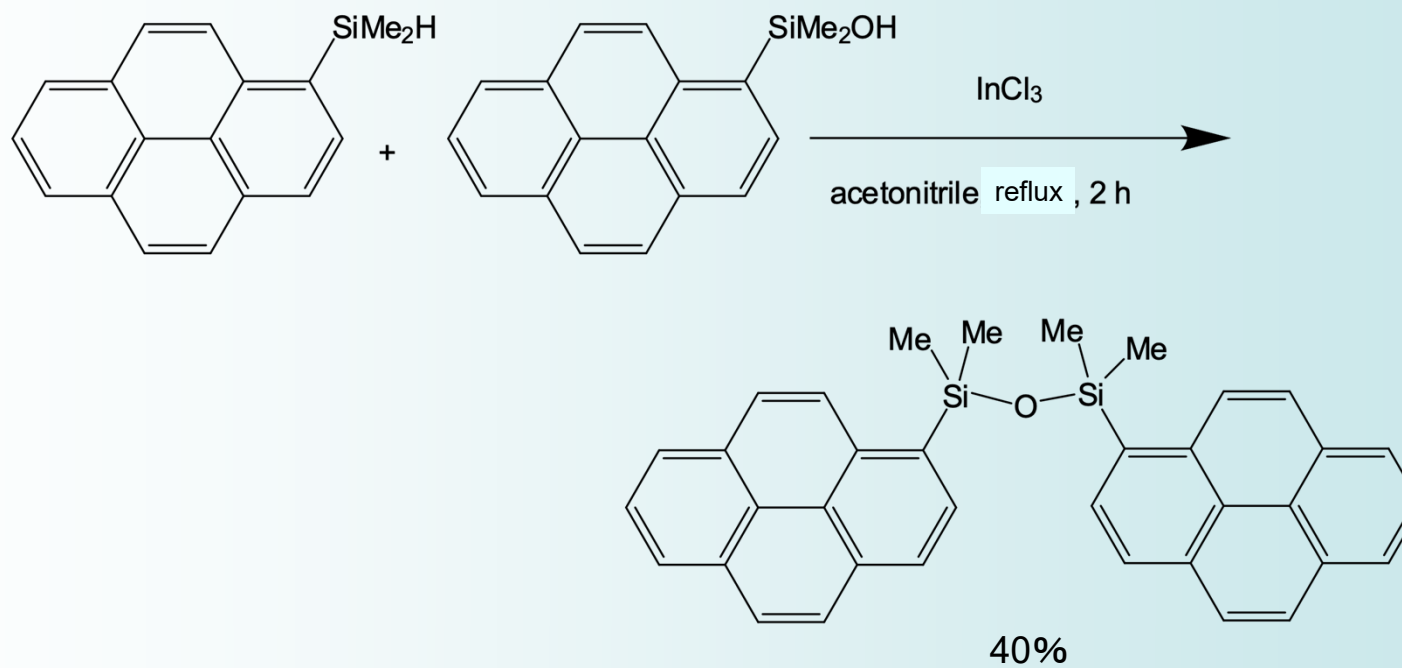
アルコキシシランからシロキサン



Byproducts



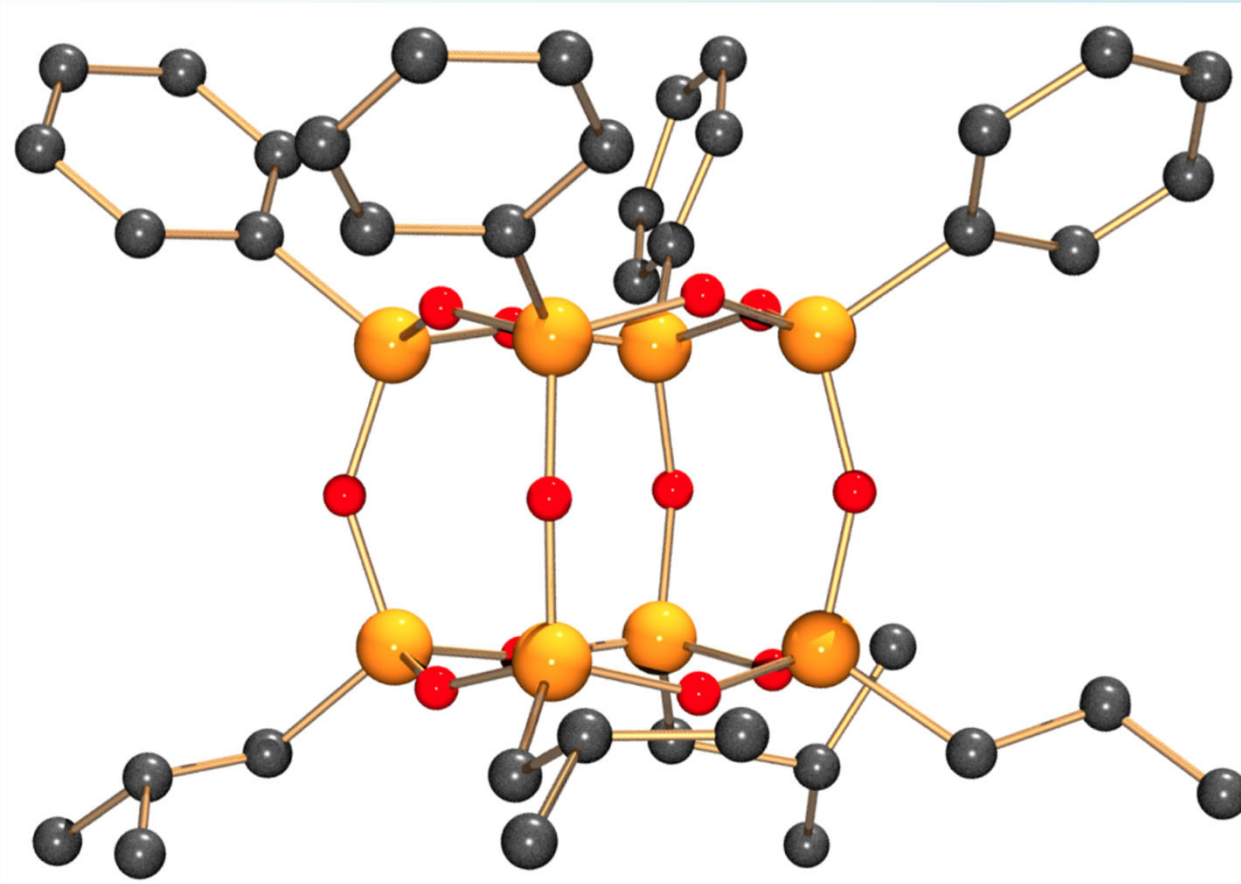
ルイス酸を用いたケイ素-酸素結合形成 (応用)



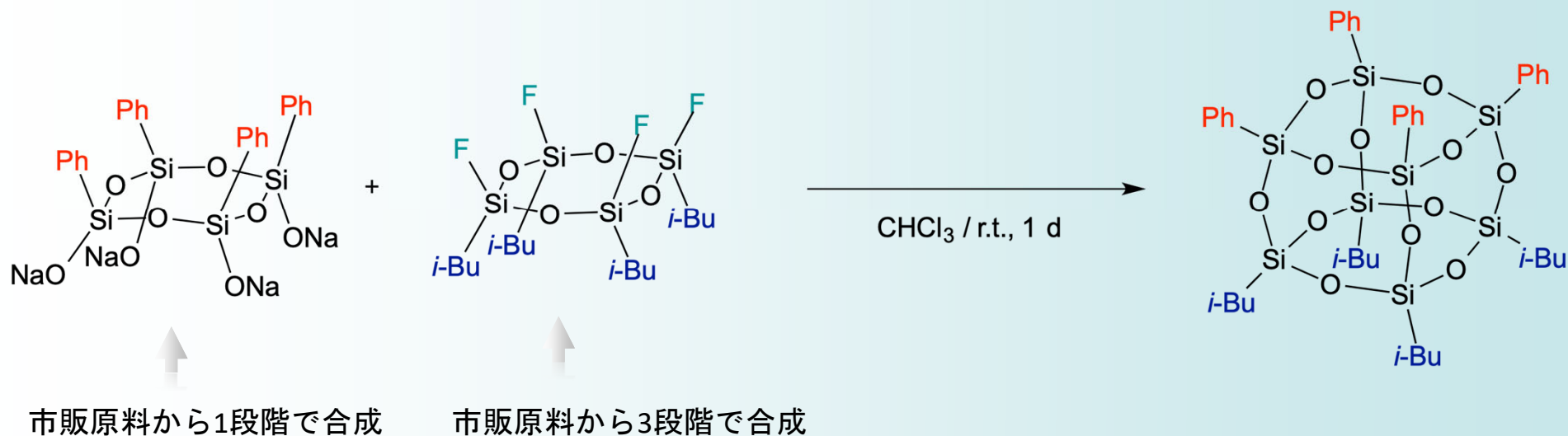
②-2 ケイ素-酸素結合形成技術

②-2-1-4 構造制御されたオリゴシロキサン形成のための触媒技術開発

初めてのヤヌスキューブ合成



初めてのヤヌスキューブ合成

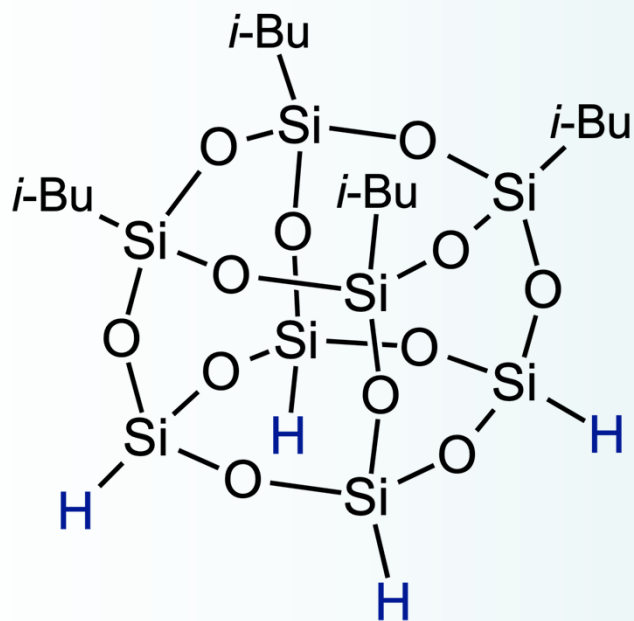


＊これまでに用いられなかったフッ素-ケイ素化合物を原料とした（新規カップリング反応の開拓）

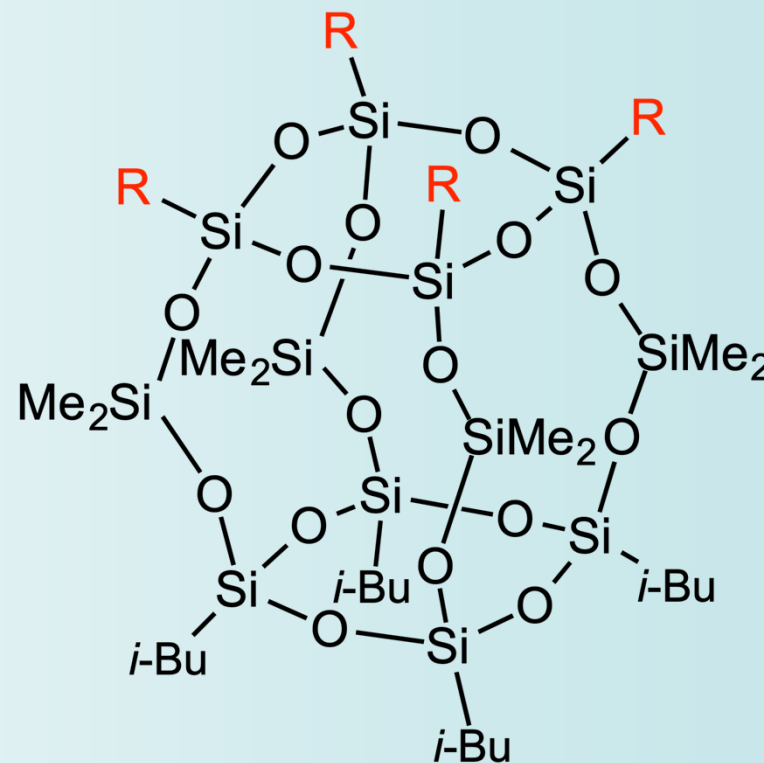
＊中性の反応条件であり、副生成物がなく単離が簡便

新規ヤヌスキューブ合成

第2世代ヤヌスキューブ
(反応性置換基)



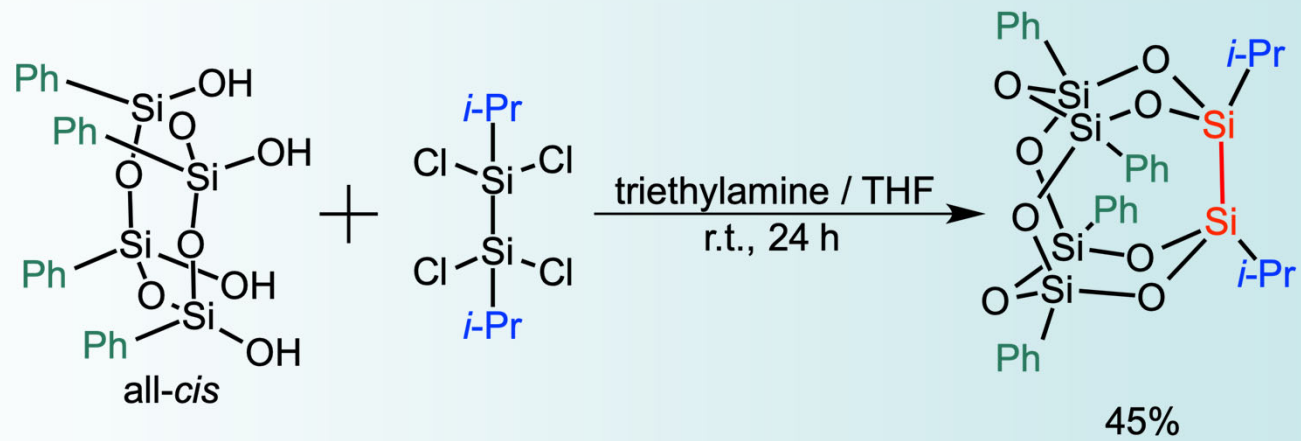
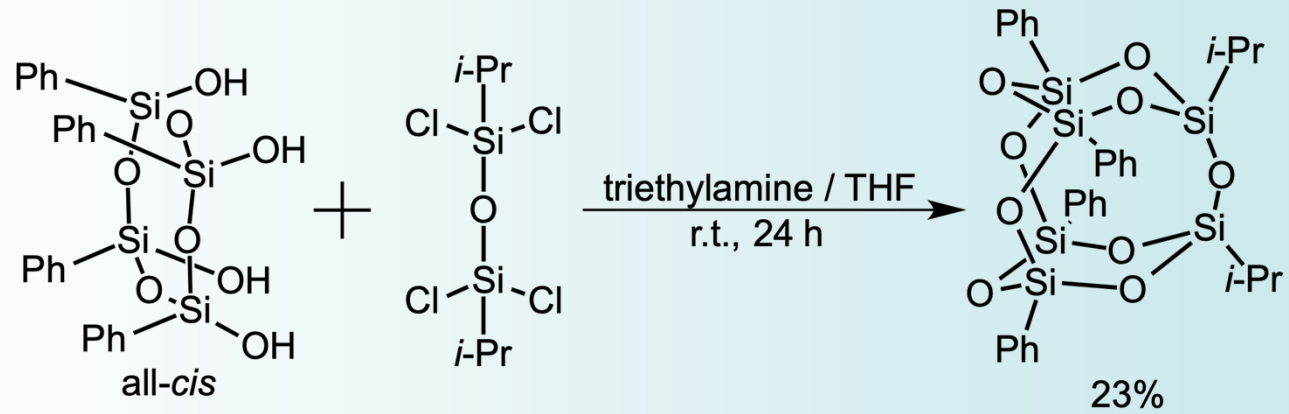
第3世代ヤヌスキューブ
(ランタンケイジ)



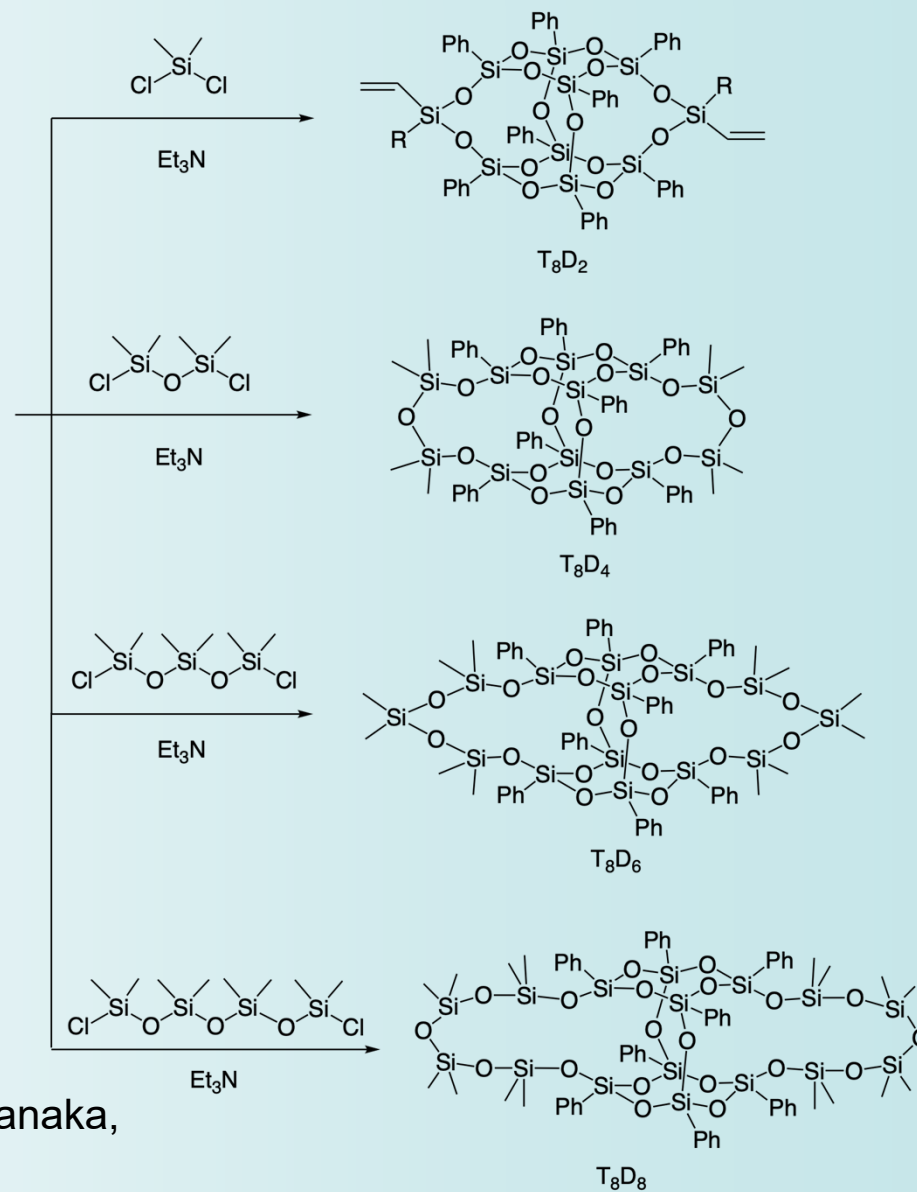
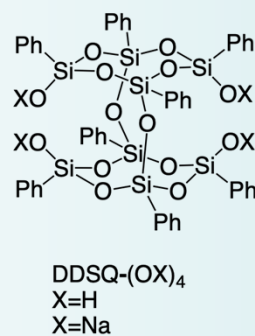
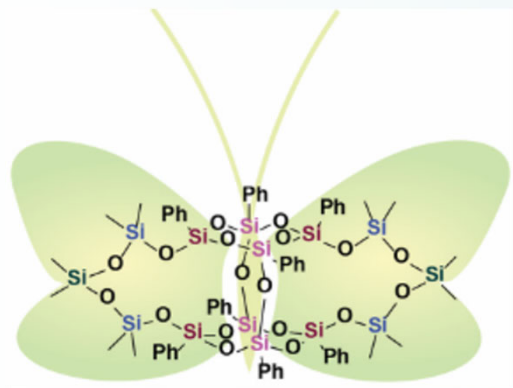
Y. Egawa, C. Kobuna, N. Takeda, M. Unno, *Mendeleev Commun.*, **32**, 35–36 (2022).

T. Uchida, Y. Egawa, T. Adachi, N. Oguri, M. Kobayashi, T. Kudo, N. Takeda, M. Unno R. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, **25**, 1683–1686 (2019).

ヤヌスプリズム



バタフライケージ

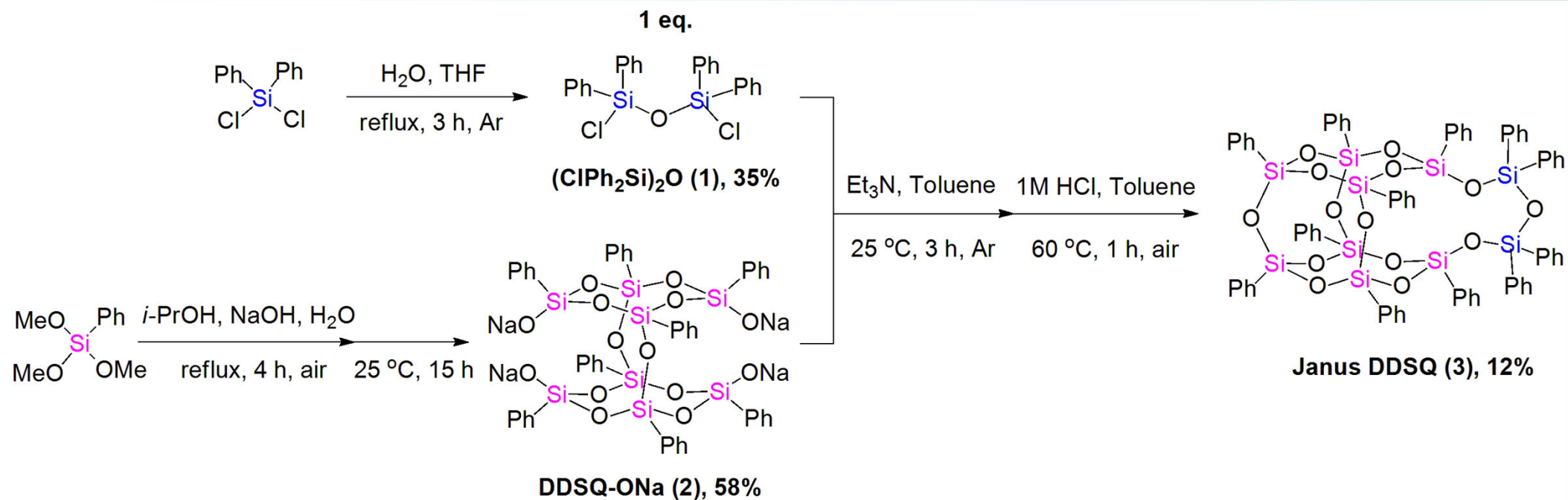


R. Kunthom, T. Adachi, Y. Liu, N. Takeda, M. Unno, and R. Tanaka, *Chem. Asian J.*, **14**, 4179–4182 (2019).

Thermal Property

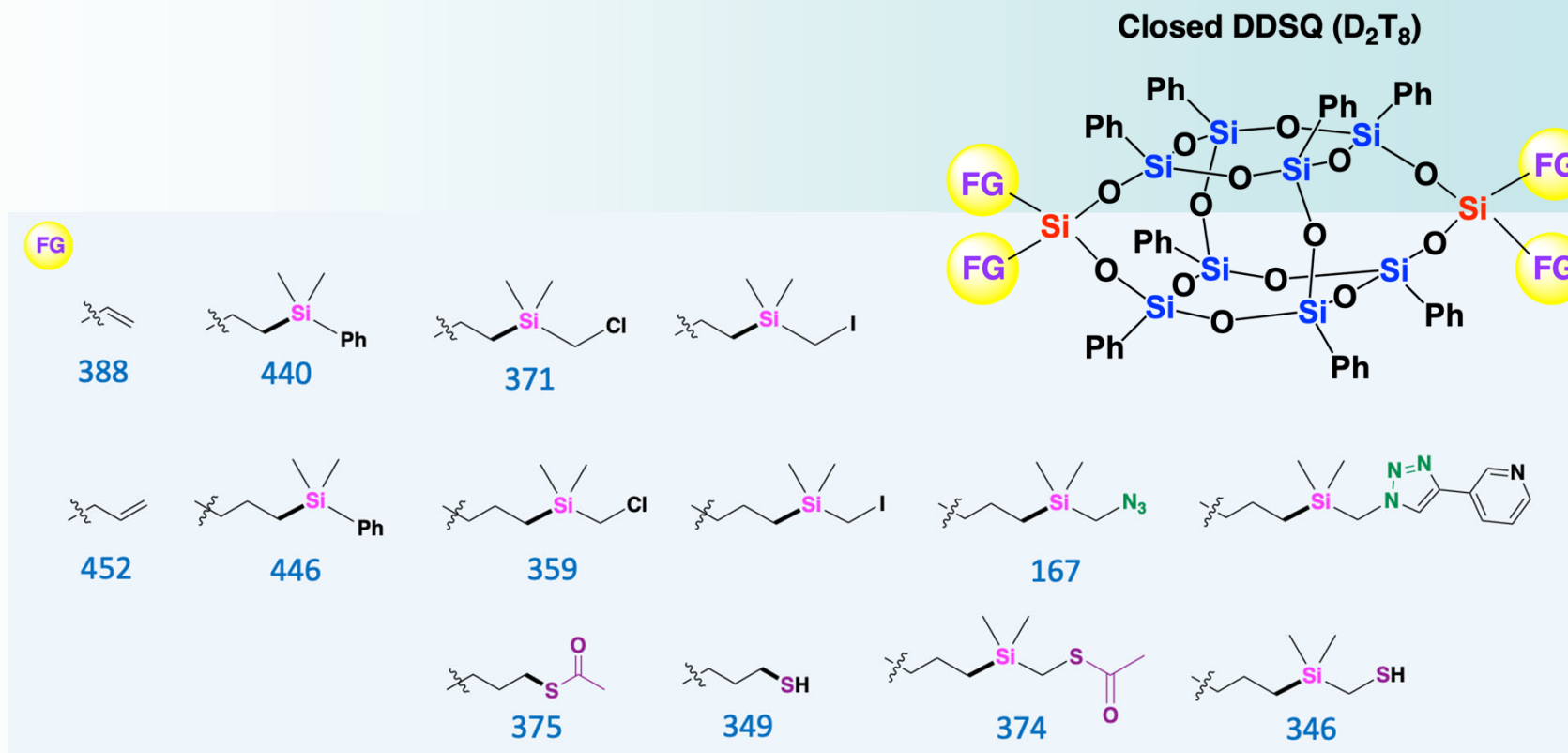
Compound	Si+O ratio (%)	Nitrogen			Air		
		T _m (°C)	Td ₅ (°C)	Residue at 1000 °C (%)	T _m (°C)	Td ₅ (°C)	Residue at 1000 °C (%)
T ₈ D ₂ (2)	42.7	275	374	14	275	380	24
T ₈ D ₄ (3)	44.6	259	356	14	258	368	23
T ₈ D ₆ (4)	46.1	167	362	14	167	371	43
T ₈ D ₈ (5)	47.2	255	372	18	255	306	25

バスケットケイジ



R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, *Molecules*, **24**, 4252 (2019).

反応性置換基を有するダブルデッカー



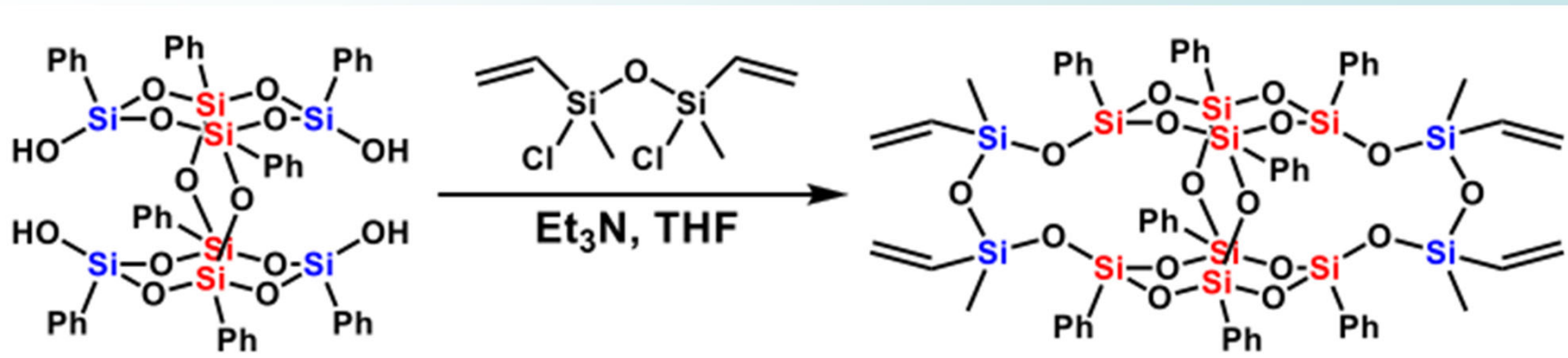
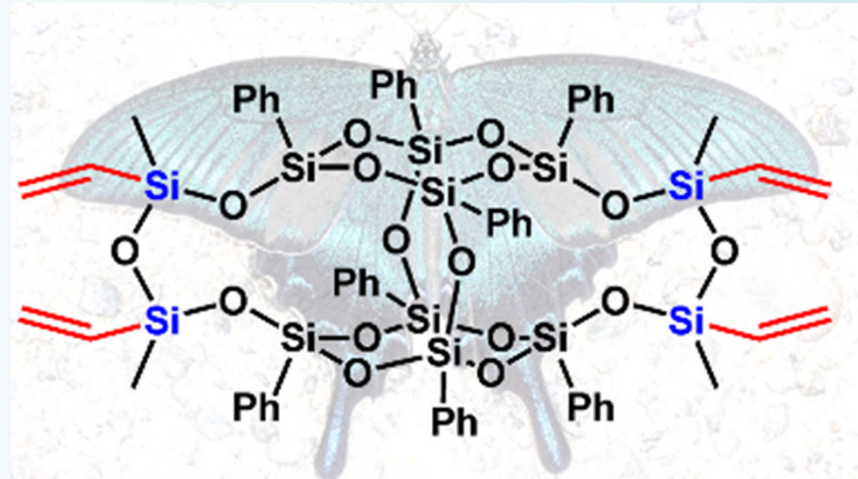
Y. Liu, N. Takeda, A. Ouali, M. Unno, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4093.

Y. Liu, M. Kigure, K. Koizumi, N. Takeda, M. Unno, A. Ouali, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15478.

Y. Liu, M. Kigure, R. Okawa, N. Takeda, M. Unno, A. Ouali, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 3473.

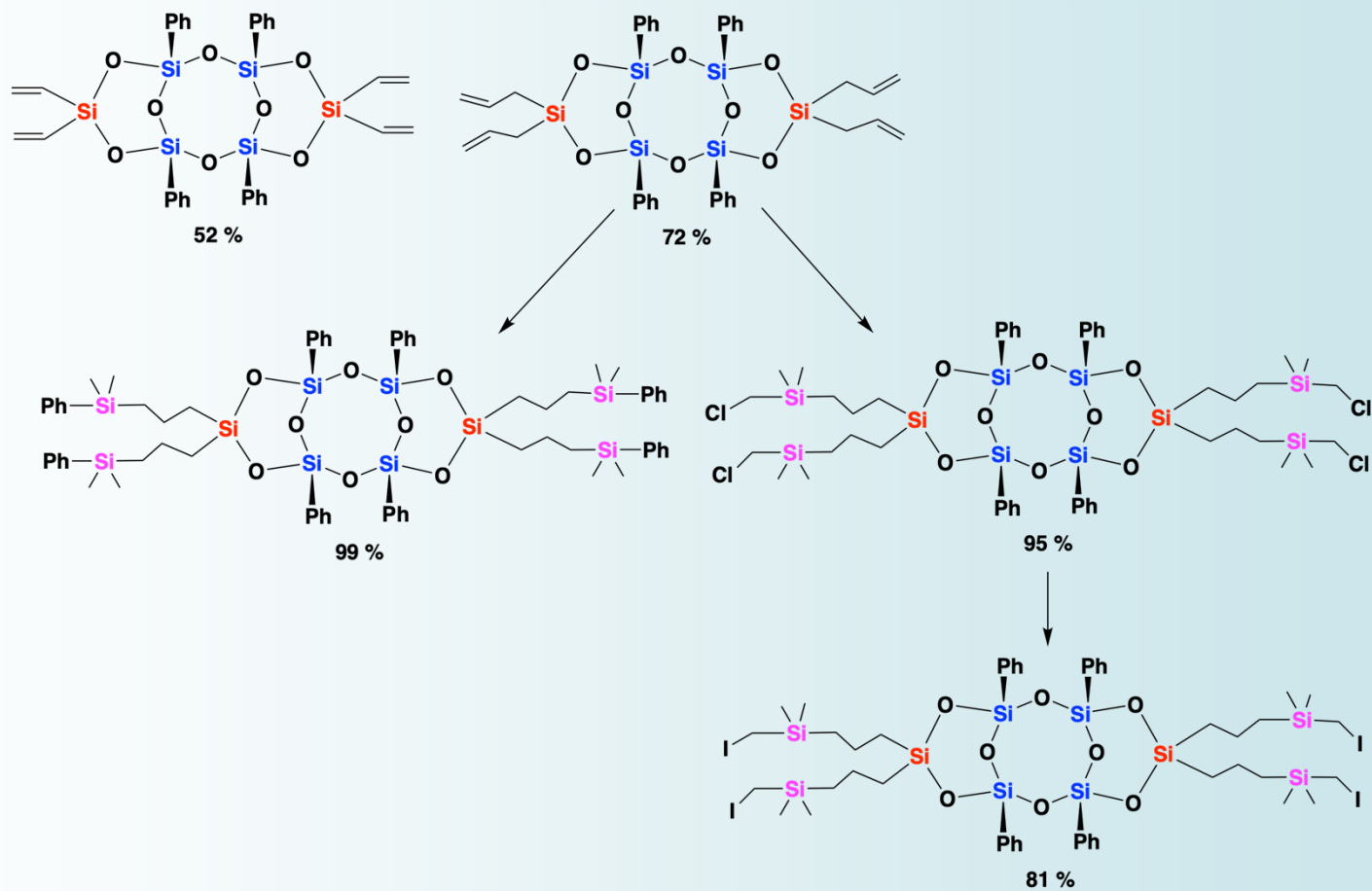
Y. Liu, K. Koizumi, N. Takeda, M. Unno, A. Ouali, *Inorg. Chem.*, in press **2022**.

反応性置換基を有するバタフライケイジ



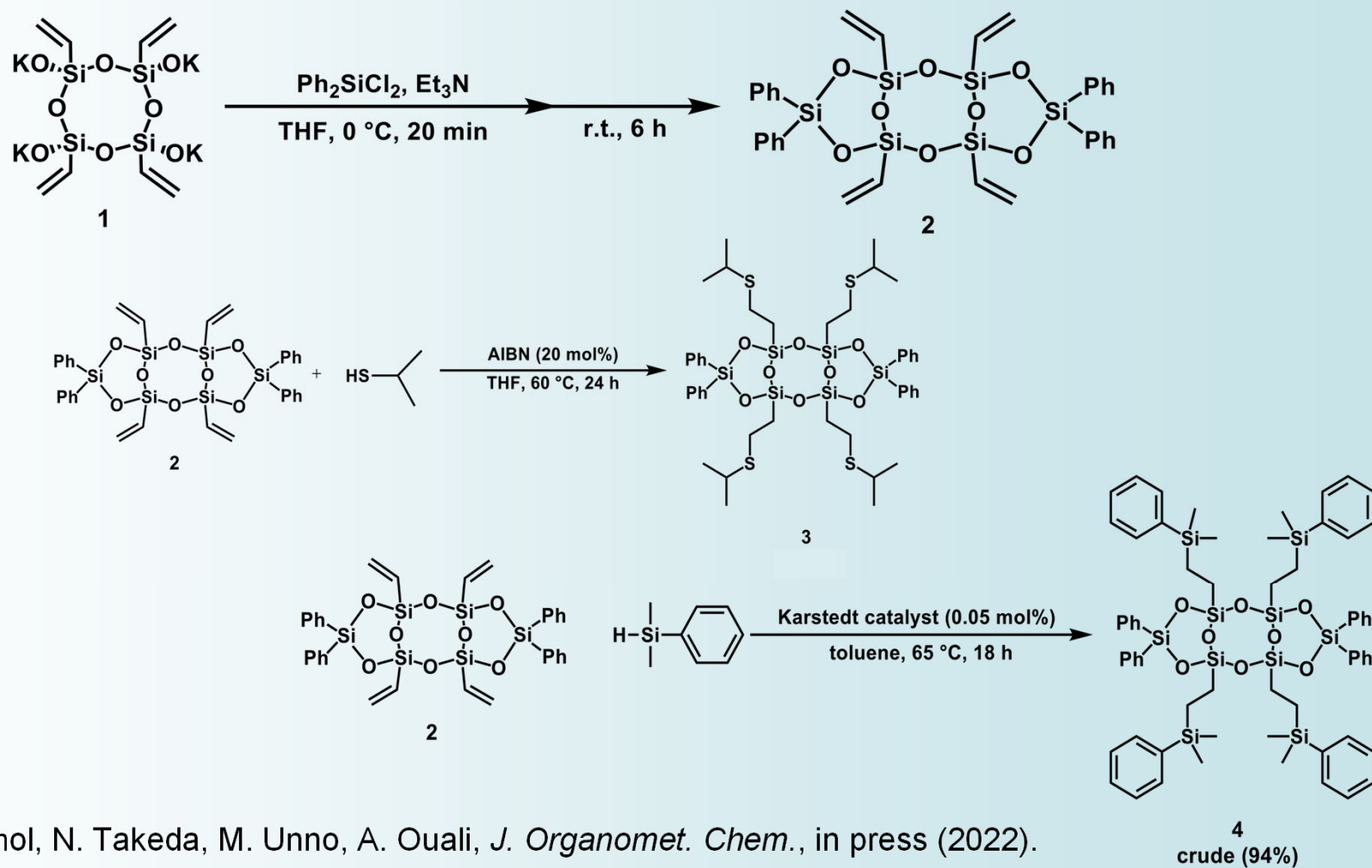
反応性置換基を有するラダーシロキサン

* 末端にビニル基、アリル基を有するラダーシロキサンは高収率で官能基変換が可能



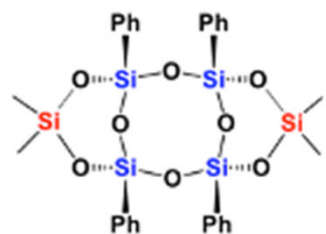
Y. Liu, K. Onodera, N. Takeda, A. Ouali, M. Unno, *Organometallics*, **38**, 4373-4376 (2019).

反応性置換基を有するラダーシロキサン

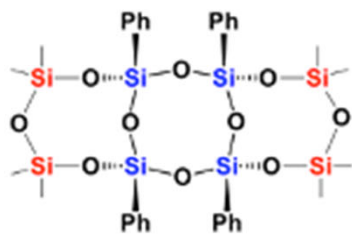


Y. Liu, M. Katano, P. Yingsukkamol, N. Takeda, M. Unno, A. Ouali, *J. Organomet. Chem.*, in press (2022).

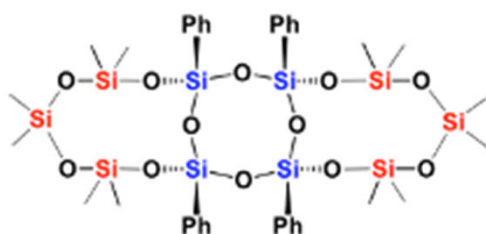
バットシロキサン



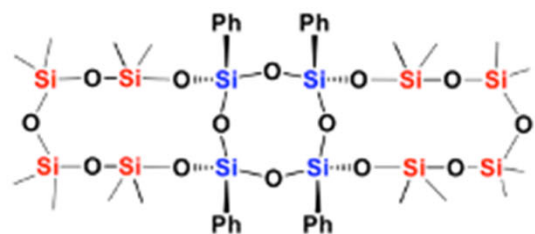
$T_4D_2 = 22\%$



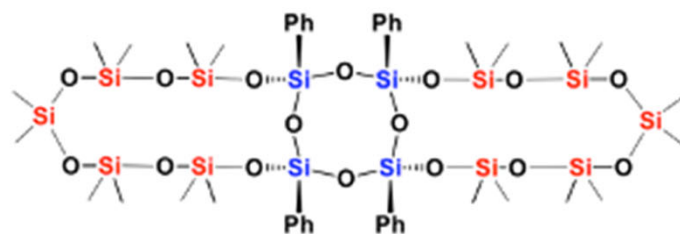
$T_4D_4 = 22\%$



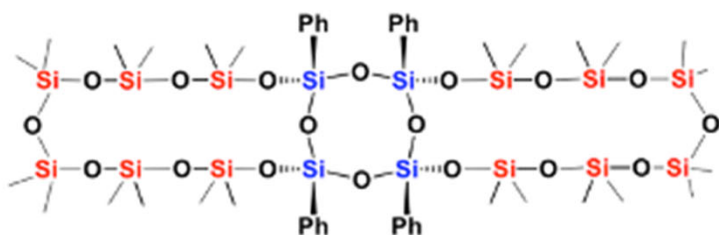
$T_4D_6 = 45\%$



$T_4D_8 = 36\%$



$T_4D_{10} = 42\%$

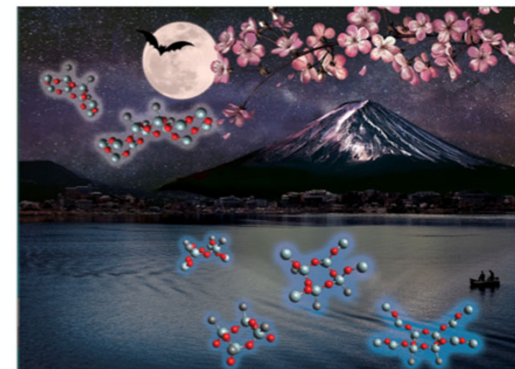


$T_4D_{12} = 33\%$

All products are colorless crystalline except T_4D_{12} .



Macromolecular
Rapid
Communications



T. Chaiprasert, Y. Liu, P. Intaraprecha, R. Kunthom, N. Takeda, M. Unno, *Macromol. Rapid Commun.*, **42**, 2000608 (2021).

まとめ

ケイ素-酸素-ケイ素結合の開裂～リサイクルと新規骨格への変換

新規錯体による選択的ヒドロシリル化

新規触媒によるシロキサン合成

新規骨格シルセスキオキサンの合成と応用

ヤヌスキューブ（第1～第3世代）

ヤヌスプリズム

バタフライケイジ

バスケットケイジ

反応性ダブルデッカー

反応性バタフライケイジ

反応性ラダーシロキサン

バットシロキサン

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。