

N E D O

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

2022.

2.25 (金)

10:30 ~ 16:30

主催

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (AIST)

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／有機ケイ素プロジェクト」

最終成果報告会プログラム

時刻	題目
10時30分～ 10時35分	■開会挨拶 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 理事 西村知泰
10時35分～ 10時50分	■「有機ケイ素プロジェクトの概要」 国立研究開発法人産総研触媒化学融合研究センター長 佐藤一彦(有機ケイ素プロジェクトリーダー)
10時50分～ 11時15分	■「砂や灰からケイ素化学産業基幹原料を直接製造する技術」 国立研究開発法人産業技術総合研究所 深谷訓久 コルコート株式会社 熊井 浩
11時15分～ 11時40分	■「高機能ヒドロシリル化触媒の開発／ケイ素-炭素結合形成技術」 国立研究開発法人産業技術総合研究所 中島裕美子
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」 学校法人関西大学 大洞康嗣
休憩	
13時00分～ 13時25分	■「ヒドロシリル化反応に触媒活性を示す均一系および不均一系卑金属錯体の開発」 公立大学法人大阪 大阪市立大学 中沢 浩
13時25分～ 13時50分	■「貴金属代替：ヒドロシリル化用鉄触媒の開発」 学校法人北里研究所 北里大学 神谷昌宏
13時50分～ 14時15分	■「オルトケイ酸とそのオリゴマーの単離、および、分子構造が制御されたポリシロキサンの簡便な精密合成法の開発」 国立研究開発法人産業技術総合研究所 五十嵐正安
14時15分～ 14時30分	■「有機ケイ素新材料の展望」 信越化学工業株式会社 野田大輔
休憩	
14時40分～ 15時05分	■「構造制御されたシロキサンの精密合成と脱炭酸によるアルキニルシラン合成」 国立研究開発法人産業技術総合研究所 松本和弘
15時05分～ 15時30分	「モノマー配列が精密制御されたポリシロキサンを合成する技術」 ■学校法人早稲田大学 下嶋 敦
15時30分～ 15時55分	■「高機能材料を指向したケイ素化合物合成の要素技術開拓と新規骨格シロキサン合成」 国立大学法人群馬大学 海野雅史
15時55分～ 16時20分	■「ジシラン製造触媒の開発」 昭和電工株式会社 (兼務 国立研究開発法人産業技術総合研究所) 石原吉満
16時20分～ 16時25分	■講評 経済産業省製造産業局素材産業課革新素材室 室長 森本将史
16時25分～ 16時30分	■閉会挨拶 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 材料・ナノテクノロジー部 部長 今田俊也

「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

有機ケイ素プロジェクトの概要
—砂を原料とするケイ素化学基幹原料の合成と
次世代有機ケイ素部材への応用—

(国研)産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター
プロジェクトリーダー 佐藤 一彦

2022年2月25日

有機ケイ素部材の特徴1
用途・市場規模

シリコーン、シランカップリング剤、ポリシランなどの有機ケイ素部材は、広い分野で使用される高機能化学品

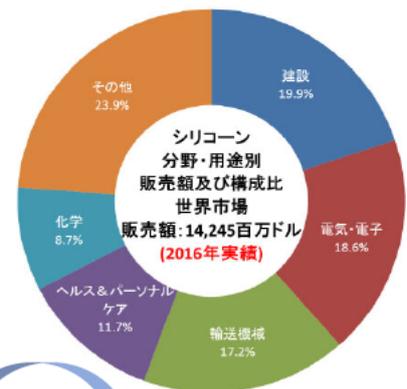
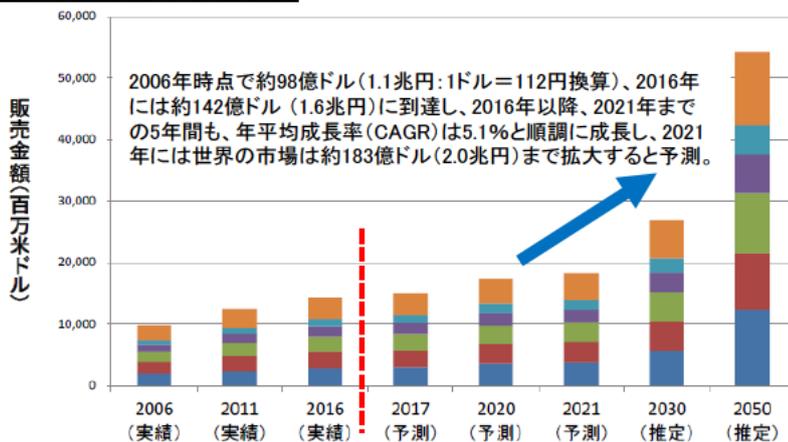
無機と有機の性能を併せ持つ

透明性	耐候性	低揮発性
絶縁性	有機ケイ素	粘着性
高耐熱性		耐菌性
耐紫外線性	離型性	消泡性

広い分野で使用される高機能化学品



有機ケイ素部材の市場予測



各分野・用途別の需要の伸びが緩やかに市場を拡大させていくと予想される。

出典: NEDO「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発／有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査」Frederonia "Global Silicones Market, 4th Edition"およびOECDの各国・地域のGDP予測値から作成

有機ケイ素部材の特徴2

LCAの視点からとらえた有機ケイ素部材の特徴

有機ケイ素部材は、その使用段階において、CO₂削減の大きな波及効果がある。

たとえば、「複層ガラス窓ユニット用シーラント」の用途では、他の材料を使用した場合に比べ、12,226千t-CO₂の削減効果がある。

同様に各用途のCO₂削減効果を考慮すると、有機ケイ素部材の使用により、現在

- ・全世界で約5,420万t/年
- ・日本の市場規模では約570万t/年のCO₂削減に貢献している。

シリコン工業会
「シリコンのカーボンバランス シリコンの温室効果ガス排出量とその利用による温室効果ガス削減効果」より引用

ケーススタディーを行った用途	市場(日米欧) トン/年	削減効果/ 排出量比	正味GHG 削減効果 1000t-CO ₂
キッチン/浴室用シーラント	79,400	1.1	-54
複層ガラス窓ユニット用シーラント	56,700	27.7	-12,226
エキスパンションジョイント用シーラント	38,900	0.9	16
構造接着用シーラント	10,100	11.7	-925
石造物撥水材-コンクリート用	2,500	25.3	-378
石造物撥水材-レンガ用	10,100	13.2	-650
建築物断熱材用ポリウレタン添加物	9,300	2.7	-80
電気製品断熱材用ポリウレタン添加剤	4,700	17.0	-371
変圧器用オイル	8,700	1.6	-28
電気絶縁体	9,600	2.4	-128
太陽電池グレードシリコン用クロロシラン	360,100	7.5	-9,228
紙製造用消泡剤	10,200	27.1	-2,488
塗料添加剤	1,900	6.8	-5
ガラス繊維処理剤用シラン	1,900	27.1	-167
耐熱産業用コーティング剤	3,200	7.3	-112
コーティング用接着促進剤	1,900	170.1	-731
洗剤用消泡剤	7,800	12.7	-778
哺乳瓶用乳首	1,900	0.3	8
家庭用器具の耐熱コーティング剤	1,600	13.8	-142
加熱調理器具	1,900	1.2	-3
自動車エンジン廻り用エラストマー	33,800	86.3	-19,162
グリーンタイヤ	6,400	66.5	-2,325
ポリカーボネート用コーティング剤	1,800	2.9	-26
車両排気管用コーティング剤	500	9.2	-25
船底塗料	100	182.2	-126
自動車接着剤	5,900	28.4	-1,076
ケーススタディーの合計	670,900	13.7	-51,208
ケーススタディー対象外用途	114,000	8.7	-5,530
GHG削減効果が確認されない用途	357,000	0.0	2,500
全市場/加重平均	1,141,900	8.9	-54,240

3

有機ケイ素部材の特徴2 つづき

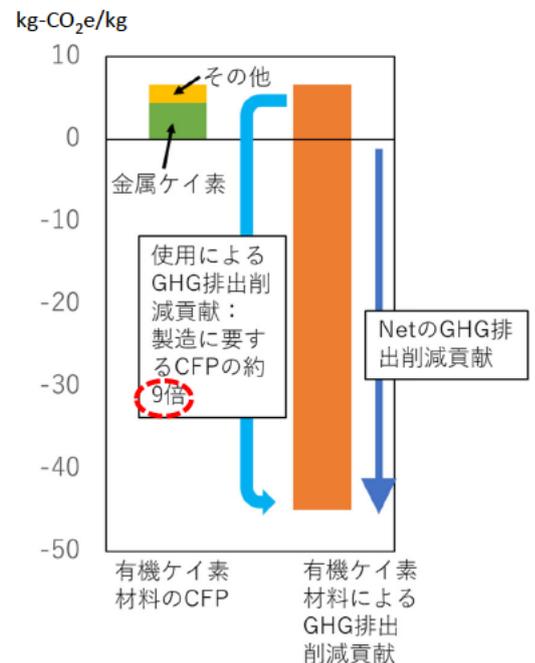
LCAの視点からとらえた有機ケイ素部材の特徴の具体例

有機ケイ素化学品は製品使用に伴って、GHG排出削減に大きく貢献する【c-LCA (カーボンLC分析) または Avoided emissions (GHG削減貢献)】

* 自動車エンジン廻り用エラストマー
シリコンゴムは高温のエンジン作動を可能とする唯一の材料。→エンジン効率の向上に直結。

* 複層ガラス窓ユニット用シーラント
シリコンシーラントは、紫外線環境下でも脆化せず、複層ガラス窓の断熱性能を長期間保持させる唯一の材料。→空調エネルギーを大幅に低減。

cf. 一般的なプラスチックの場合：
CFPの2.6倍のGHG排出削減貢献



有機ケイ素材料によるGHG削減貢献

優れた有機ケイ素材料の開発を通じた普及拡大

有機ケイ素部材：現行製造法の課題

有機ケイ素は無機と有機の性能を併せ持つ特徴的な物性を示すため、幅広い製品で使用され、将来用途も期待されている



原料・部材製造工程での課題

(1)コスト面

- ・ SiO_2 から中間原料の金属Siを製造する工程で 1800°C 程度の還元用熱エネルギーを使用
- ・希少金属である白金(Pt)を触媒として使用
価格例：シリコン系(シリコンオイル原料 $>¥10,000/\text{kg}$)、炭素系(流動パラフィン $¥2,000/\text{kg}$ ～)

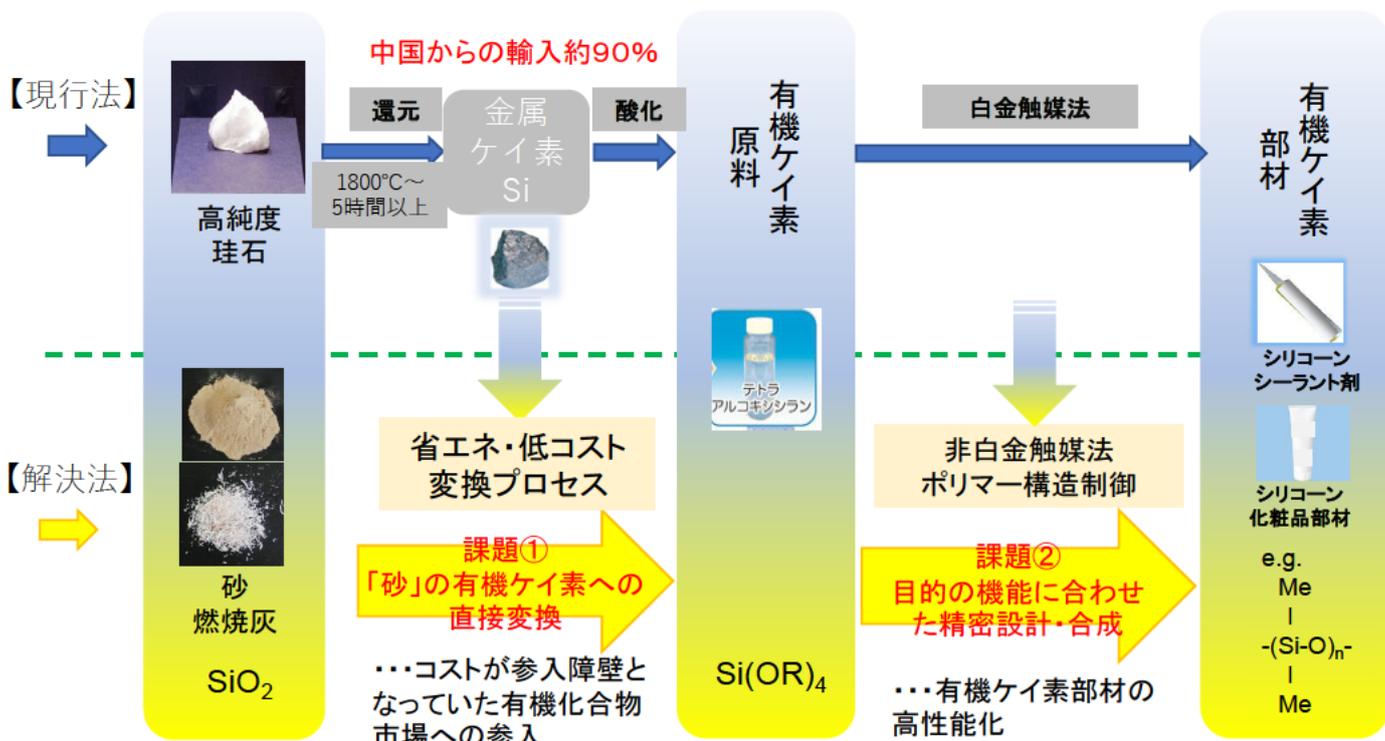
(2)性能面：

- ・有機ケイ素部材の配列構造がランダムであることによる発現性能への影響
- ・Pt触媒コンタミ(残留)による製品性能への影響

5

本プロジェクトの目的

高機能な有機ケイ素部材を安定的に供給することを目的に、砂の直接変換による金属ケイ素を経由しない有機ケイ素原料の製造方法と、有機ケイ素原料から白金触媒を使用しない高機能な有機ケイ素部材の製造方法を開発する。

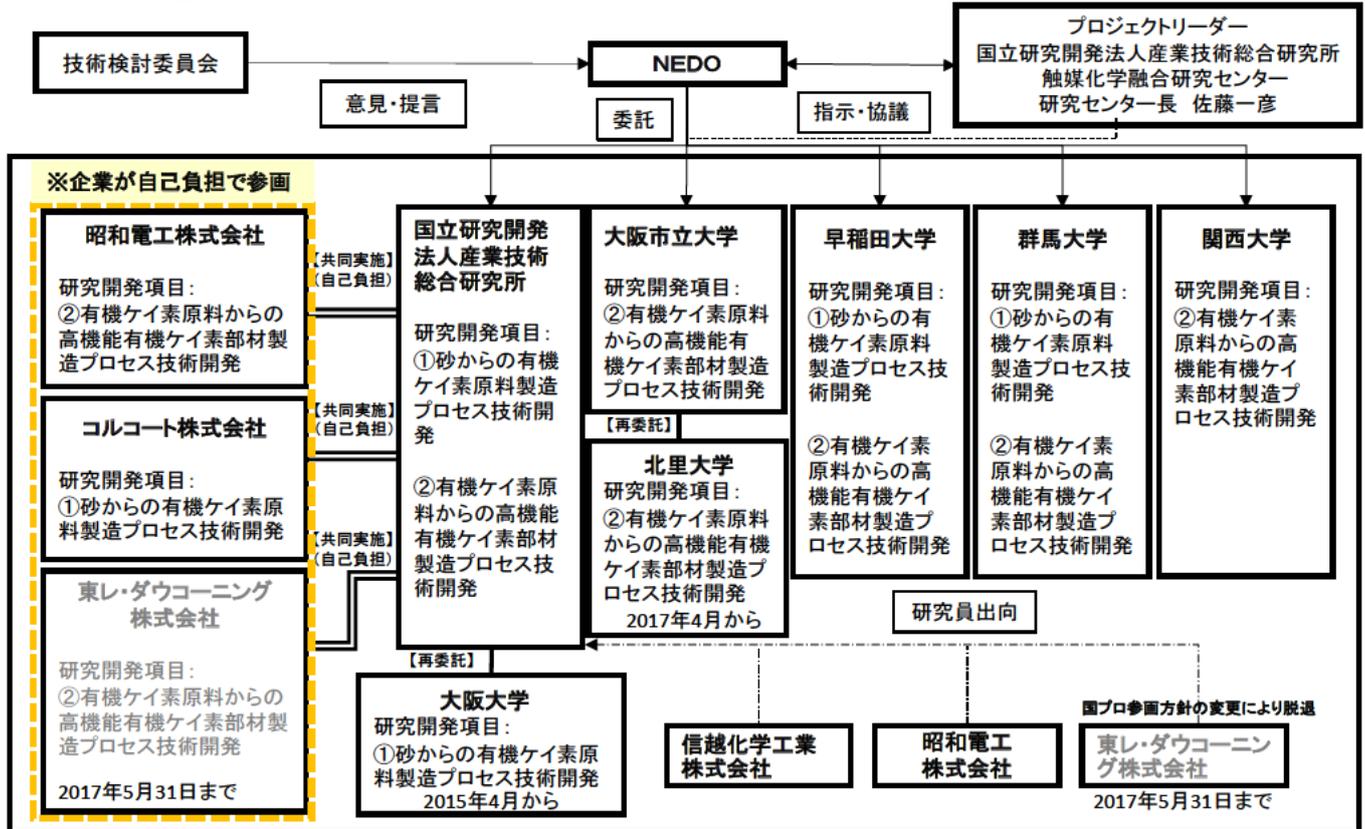


6

研究開発の実施体制

産総研を中心に、各大学を委託先として研究開発を実施。

実用化の入り口を見越し、企業は集中研(産総研)への研究員出向に加え共同実施先としても参画。



主な成果事例①：砂や灰からテトラアルコキシシラン直接合成

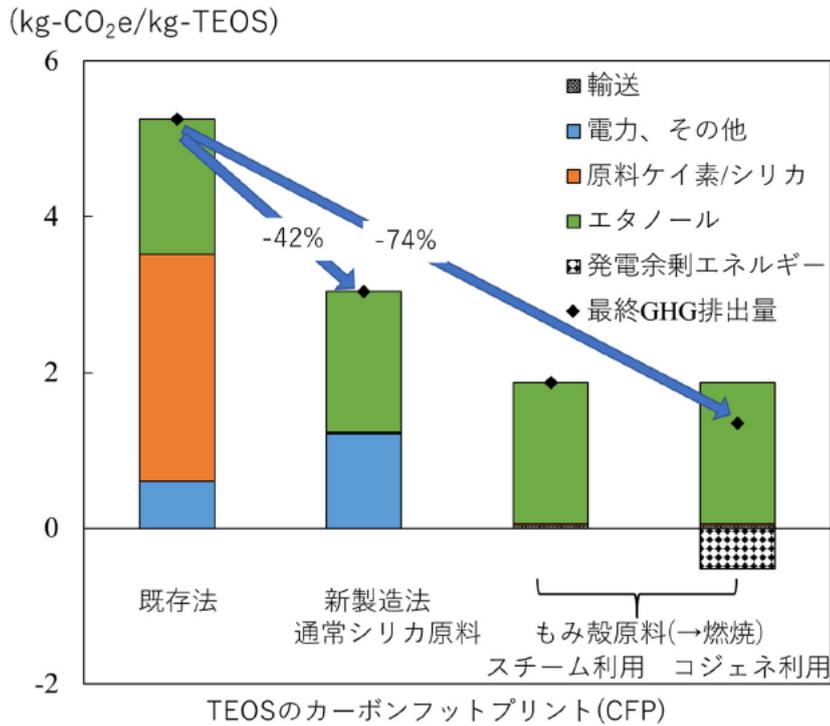


- ケイ素化学の基幹原料であるテトラアルコキシシランを短時間に高収率で合成
- 無機脱水剤を使うことで分離・回収・再利用が容易となり、コスト面でも優位に
- 砂、灰、産業副産物など、安価で豊富にあるさまざまなケイ素源が利用可能



主な成果事例①：砂や灰からテトラアルコキシシラン直接合成

既存法と新製造法についてのLCA(CO₂排出量)



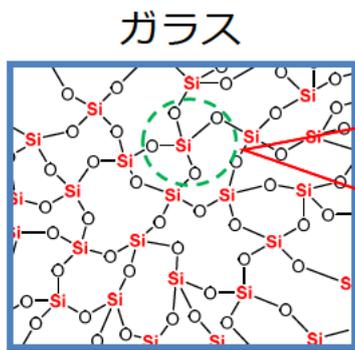
T. T. H.Nguyen, et al., Bioresource Technology, 344 (2022), 126188.

金属ケイ素を経由する現行製造法よりも大幅なCO₂排出量削減のポテンシャル

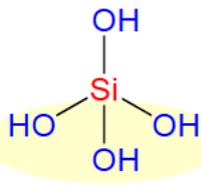
主な成果事例②：オルトケイ酸の単離（背景）

有機ケイ素材料

シリコーンレジン
調理器具



ガラスの
基本単位



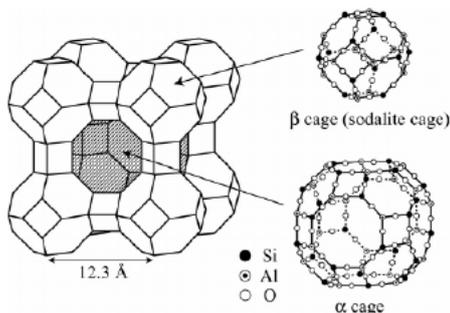
オルトケイ酸

M. Igarashi et al., Nature Communications 8, 140 (2017).
M. Igarashi et al., Nature Communications 12, 7025 (2021).

本PJ成果

無機材料（触媒、吸着材料など）

ゼオライトの基本単位



イオン交換・吸着



石油改質触媒



LED封止剤



シーリング剤

植物・藻類

稲

珪藻

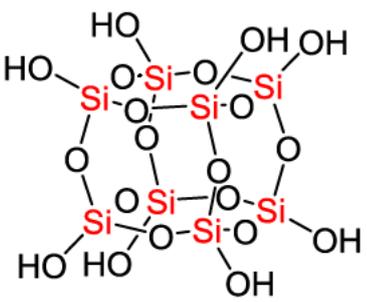


ケイ素成分



ケイ酸質の被殻
に覆われている

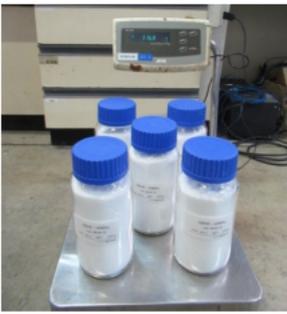
超微小シリカナノ粒子 (Q₈H₈)



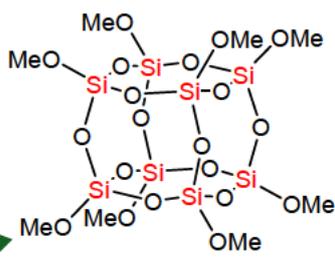
Q₈H₈

オルトケイ酸のかご型8量体

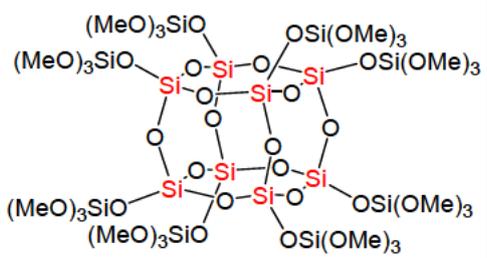
1 kg/バッチでの合成を実証



Q単位かご型シロキサン



Q₈Me₈



Q₈Q'₈

- 超微小シリカナノ粒子である、オルトケイ酸のかご型8量体(Q₈H₈)の1 kgスケールで合成
- Q₈H₈を前駆体として、種々Q単位かご型シロキサン化合物の合成・単離に成功
- 構造が精密に制御された高性能かつ高機能なSiO₂材料の開発に期待

【高分子】
分子量、分子量分布、分岐度
架橋の密度、均一さ など

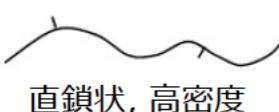


力学強度、粘弾性、熱物性
光特性、電気特性、結晶性

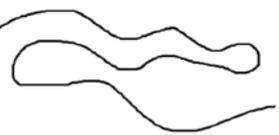
例) ポリエチレン…
重合法 (触媒) に応じて
物性の異なる構造を作り分けている




多分岐, 低密度



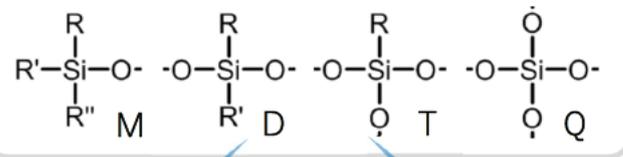

直鎖状, 高密度

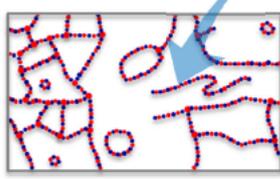



超高分子量

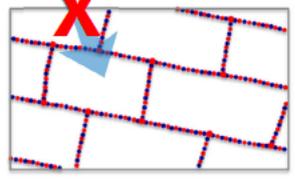
ポリシロキサン…

単位骨格…形成反応の制御が難しい





現状



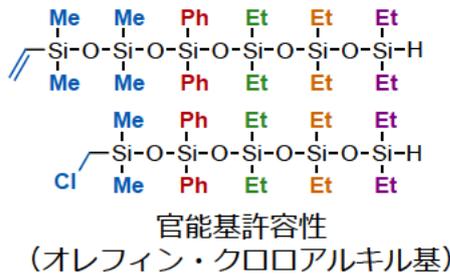
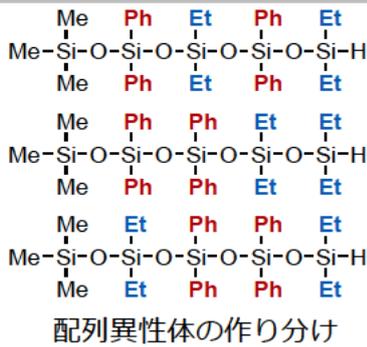
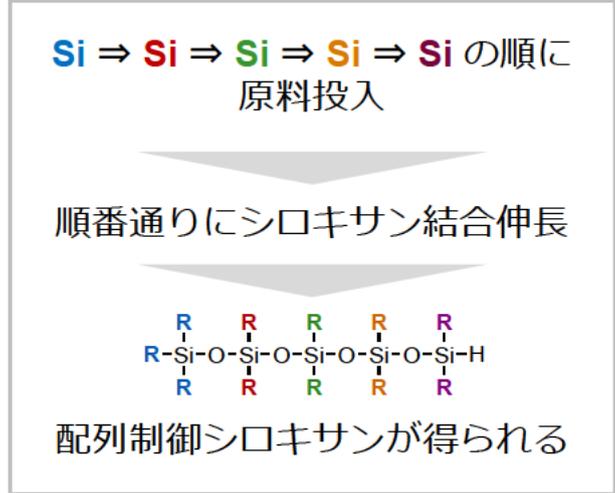
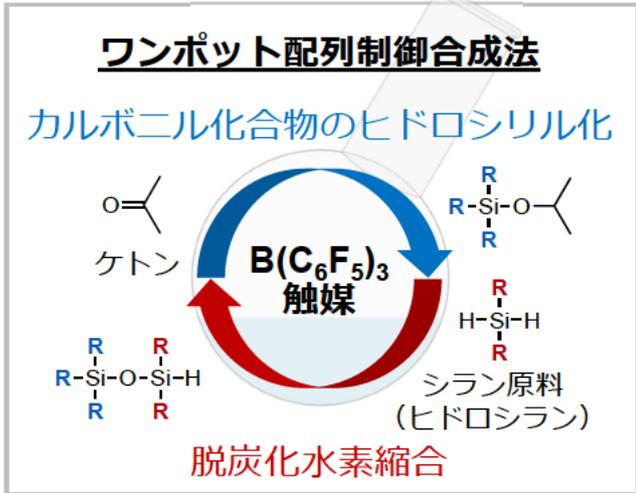
制御された構造

シロキサン骨格の精密合成法が不足

↓

構造制御により未知の物性を引き出す

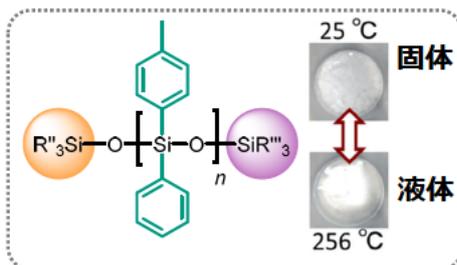
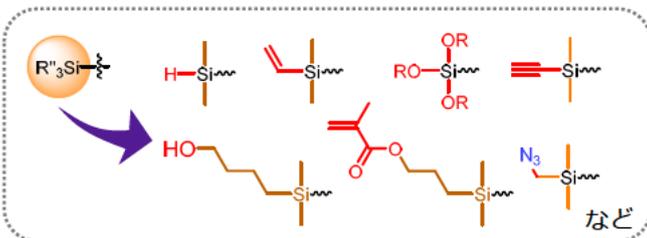
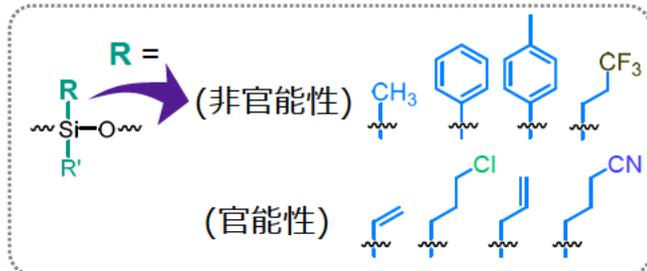
主な成果事例③：
シロキサン分子構造制御（配列制御オリゴシロキサン）



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

Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 4637 (Hot Paper)

主な成果事例④：
分子量制御・官能基導入ポリシロキサンの簡便な精密合成



- (1) 様々な側鎖構造を持つポリシロキサン
 - 側鎖構造に応じて物性を調節可能
 - 側鎖構造の変換や架橋反応により機能化が可能
- (2) 末端に有用な官能基を持つポリシロキサン
 - 他の分子, 高分子, 材料との高効率結合形成が可能となった
- (3) ポリ(フェニル-*p*-トリルシロキサン) (可溶性, 可融性)
 - 「熱可塑性ポリシロキサン」の基材として提案

合成した各種ポリシロキサンの分子量と分子量分布

PDMS: $M_n = 2000-100000$ 以上, $M_w/M_n = 1.03-1.14$

その他: $M_n = 2000-60000$, $M_w/M_n = 1.05-1.18$

ポリシロキサンの子設計と精密合成により、シリコン材料、シリコン変性有機高分子材料、有機-無機複合材料の高性能・高機能化に貢献

まとめ

有機ケイ素原料製造技術

Si-C結合
形成技術

Si-O結合
形成技術

Si-Si結合
形成技術

テトラアル
コキシラン
ン製造技術
 $\text{Si}(\text{OR})_4$

有機・ヒドロシ
ラン類製造技術
 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$
 $\text{H}_n\text{Si}(\text{OMe})_{4-n}$

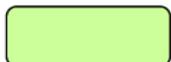
ヒドロシリル化
触媒技術
Fe・Co触媒
アリル系用触媒

ビルディングブ
ロック技術
ポリシロキサン
構造制御技術

高次シラン
製造技術
 Si_2H_6



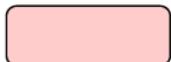
実用化に向けての検討が具体化した技術



実用化が有望な技術



実用化が期待される技術



実用化の可能性が出てきた技術



シリコーン
レジン



シリコー
ンゴム



シーリング剤
コーティング剤



はく離紙



シランカッ
プリング剤



封止材



薄膜シリコン



半導体関連材料

～本プロジェクトの成果の活用にご関心のある産業界からのコンタクトをお待ちしております～

15

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 (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。

「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

砂や灰からケイ素化学産業基幹原料を
直接製造する技術

(国研)産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センター
サブプロジェクトリーダー 深谷 訓久

コルコート株式会社
熊井 浩

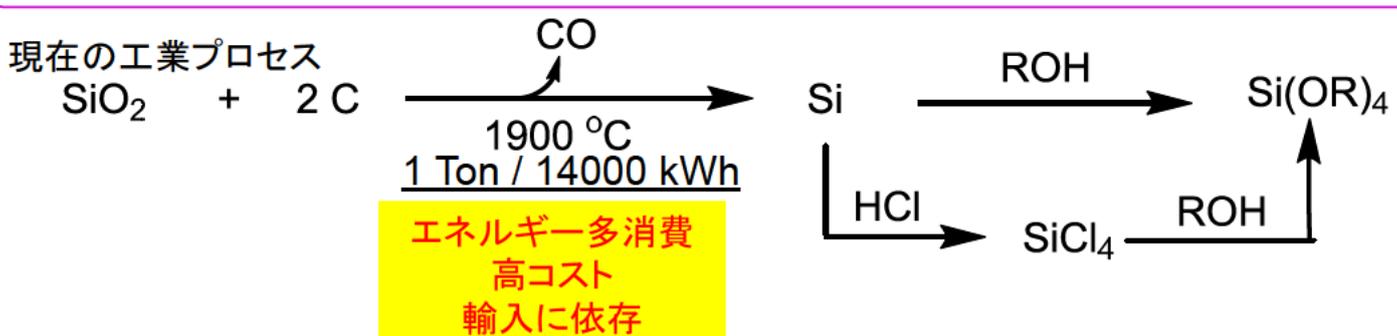
2022年2月25日

1

本研究の背景と目的

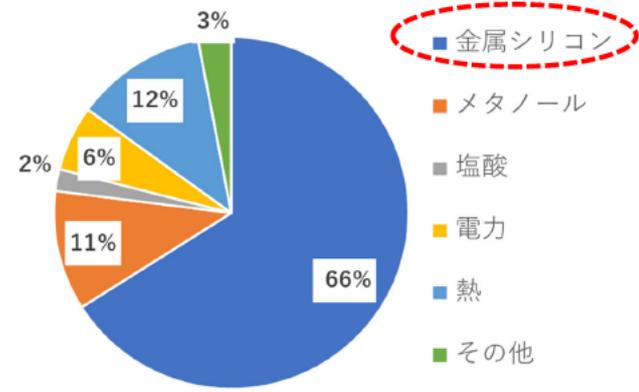


シリカとアルコールとの直接反応によって、金属ケイ素を経由する事無く、触媒プロセスでテトラアルコキシシランを合成することを可能とする新しい反応系の開発



LCAの視点からとらえた有機ケイ素化学品の特徴

製造に伴うエネルギー消費(カーボンフットプリント、CFP)が大きい
 ポリジメチルシロキサン(PDMS)のCFP: 6.3 kgCO₂-e/kg
 cf. 一般的なプラスチック: 2~4 kg-CO₂e/kg



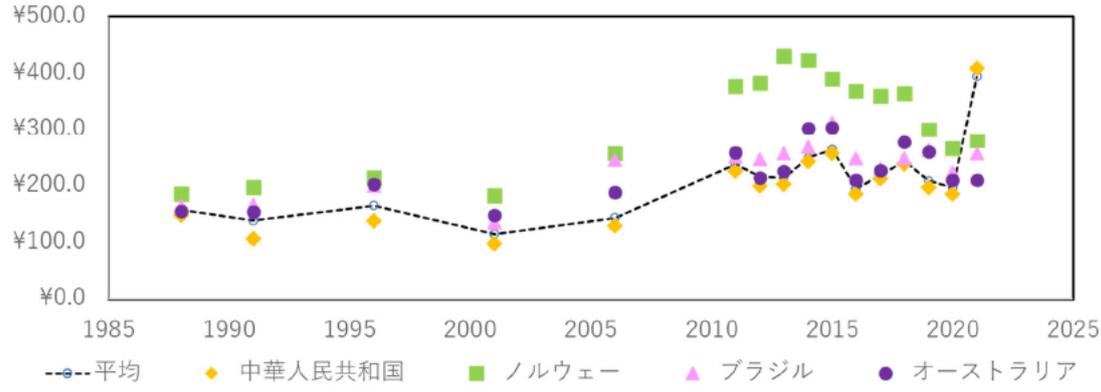
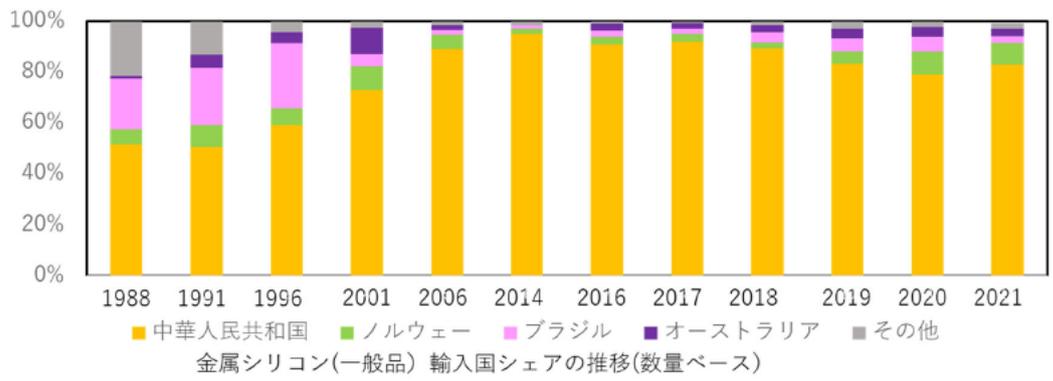
有機ケイ素材料(PDMS)の
カーボンフットプリント(CFP)

➡ 金属ケイ素を経由しない製造法が望まれる

出典: Silicon-chemistry carbon balance (Global Silicones Council)
 Innovations for Greenhouse Gas (International Council of Chemical Associations)

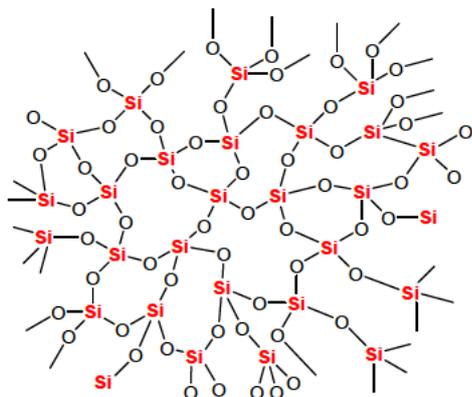
産総研 金属ケイ素が直面する課題

世界の金属ケイ素の60%以上は中国が供給 → 製造エネルギーの大半が石炭
 わが国は全量輸入、80%以上を中国に依存 → サプライチェーンにリスク



シリカとテトラアルコキシシラン

シリカ: SiO_2



- 高分子構造(常温常圧では固体)
- 砂、ガラスなどの主成分
- イネ科、トクサ科の植物燃焼灰にも多く含まれる
- 触媒担体、吸着剤、フィラー剤、食品添加物などとして利用

テトラアルコキシシラン: $\text{Si}(\text{OR})_4$
(テトラアルキルオルトシリケート)



TROS

R = Me, Et, n-Pr, n-Bu

- 単量体構造(常温常圧では液体)
- コーティング剤やセラミックスなどの原料となる基幹化学品
- 最も多用されるのはRがエチル基のTEOS(テオス)。ゾルゲル科学における重要な出発物質。

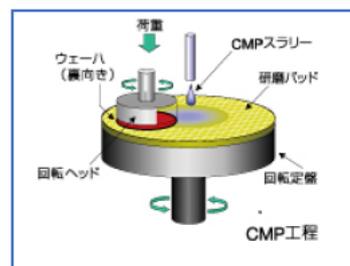
テトラアルコキシシランの用途: ケイ素系材料の基幹原料



各種セラミック原料



各種ゼオライト原料



CMPスラリー原料



シリコンゴム架橋剤



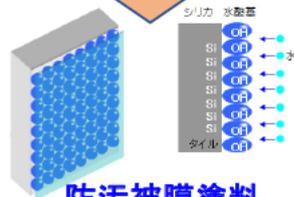
テトラアルコキシシラン



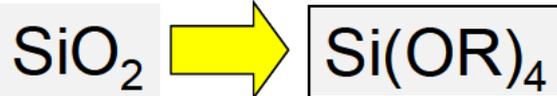
精密鑄造結着剤



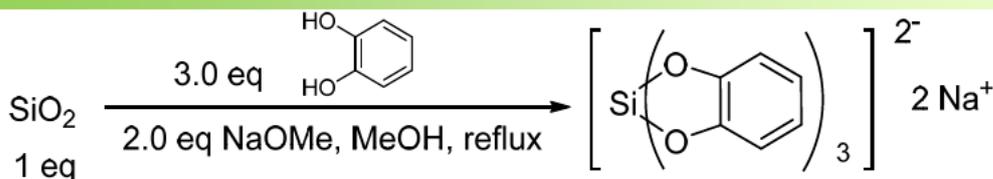
防蝕塗料基材



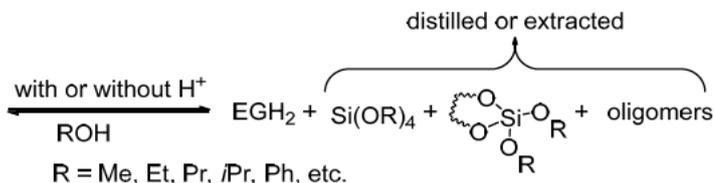
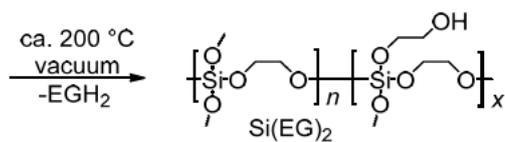
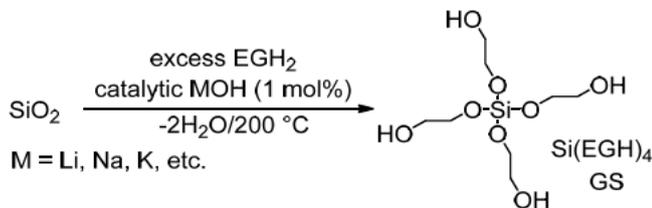
防汚被膜塗料



金属ケイ素を経由しないアルコキシシラン合成の先行技術 - 1



A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1931**, 196, 160.



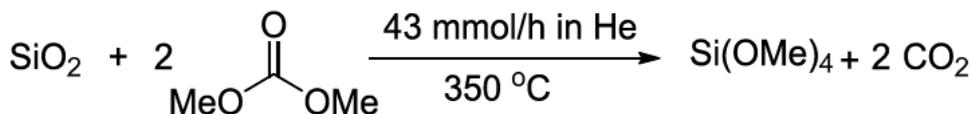
1 STEPで合成することはできない

シリカからの直接合成は Grand Challenge である

R. M. Laine et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 1065-1069.

7

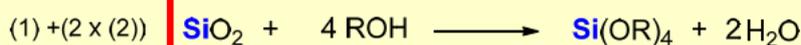
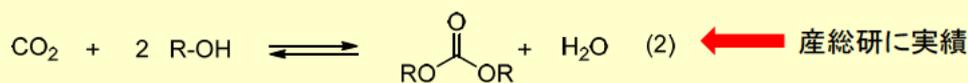
金属ケイ素を経由しないアルコキシシラン合成の先行技術 - 2



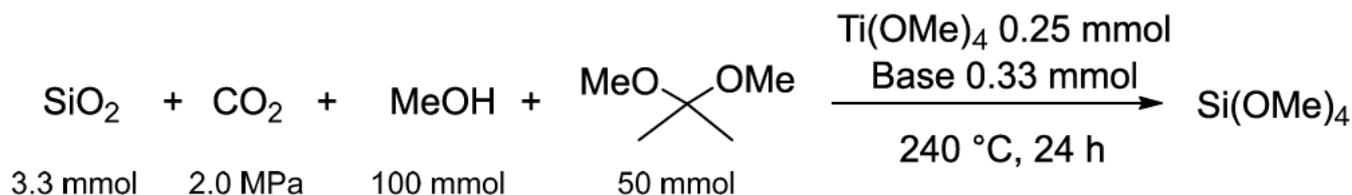
Y. Ono, M. Akiyama, E. Suzuki, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 442..

本研究の最初の着目点

目標とする反応



テトラアルコキシシラン合成におけるCO₂およびアセタールの効果検証

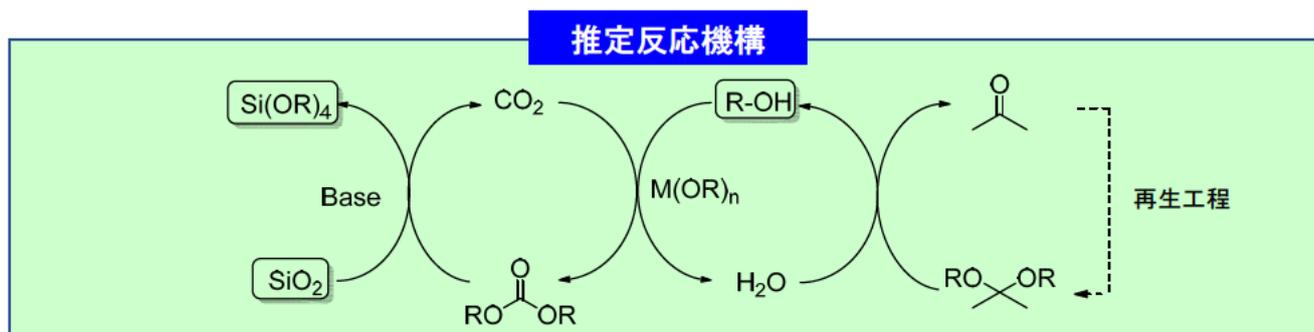


Entry	SiO ₂	KOH	CO ₂	アセタール (有機脱水剤)	TMOS 収率 (%)
1	○	○	2	○	47
2	○	○	2	×	3
3	○	○	×	○	3
4	○	○	×	×	0.04

- N. Fukaya, S. J. Choi, T. Horikoshi, H. Kumai, M. Hasegawa, H. Yasuda, K. Sato, J. C. Choi, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 828.
- W. S. Putro, K. Fukaya, J. C. Choi, S. J. Choi, T. Horikoshi, K. Sato, N. Fukaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 985.

9

シリカからのテトラアルコキシシラン合成

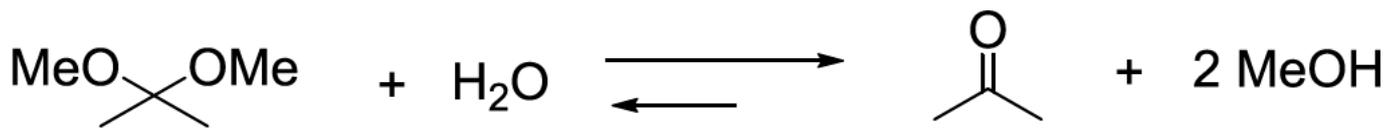


反応系中で炭酸ジアルキルが逐次的に生成し、シリカと反応することでSi(OR)₄が生成！

成果の意義

シリカとアルコールという安価でありふれた原料と容易に再生しうる有機脱水剤を用いて、金属ケイ素を経由せずに、各種ケイ素材料の原料となるテトラアルコキシシランを高効率で合成することに成功。

アセタール脱水法の利点・課題



利点

- 反応系中で均一に存在して作用する有機脱水剤
- 対応するケトンから再生・再利用する事が可能

課題

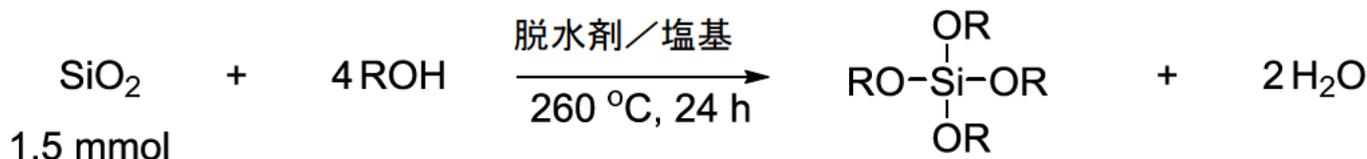
- メタノール系 (TMOS 合成) 以外への適用が困難
- 再生・再利用を工業プロセスまで見通して確立する事が必要



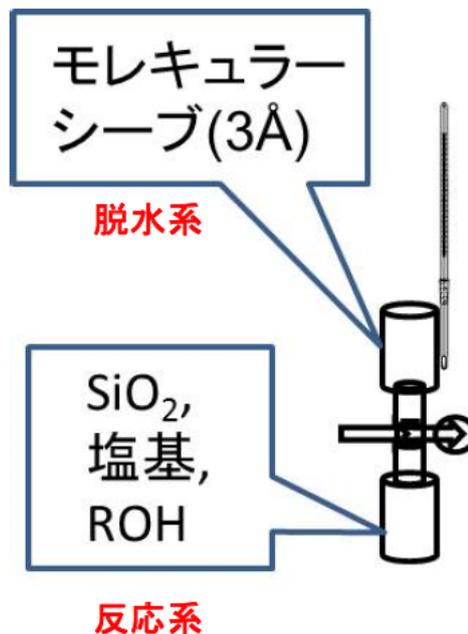
新しい脱水方法によりテトラアルコキシシラン合成を探索

11

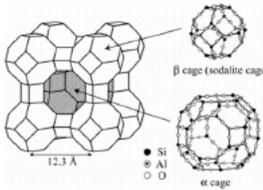
モレキュラーシーブ脱水法によるTROS合成



- 脱水剤及び脱水手段の検討
 - 反応系と脱水系の分離
 - 脱水状態を保つことで、反応の平衡を生成物側に移動させる。



モレキュラーシーブ



多孔質ゼオライトの一種。
空孔に水分子を吸着し、様々な有機溶剤やガスの乾燥に汎用される。

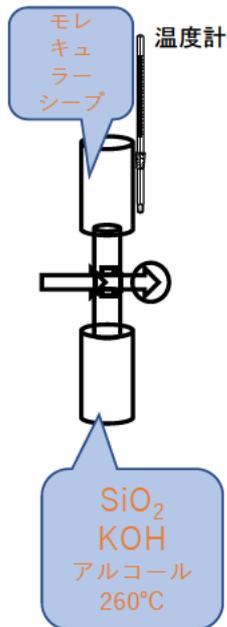
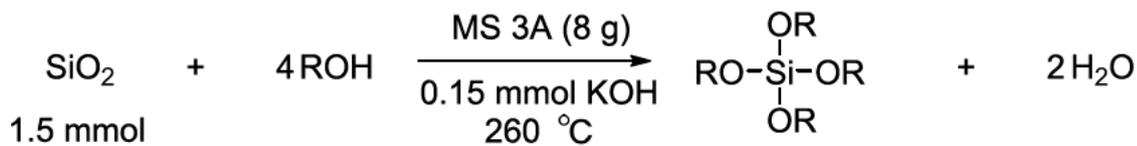
$M_n[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}]$

イオン交換・吸着

J. Compt. Methods. Sci. Eng. 7 (2007) 443.

12

モレキュラーシーブ(3A)を脱水手段として用いたTROS合成



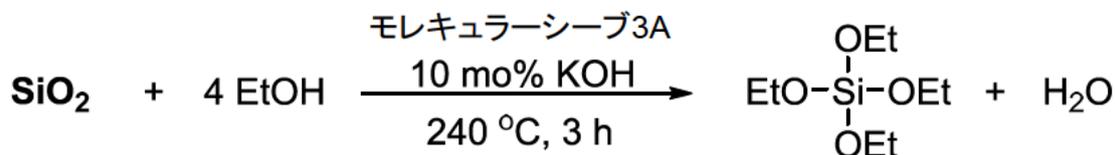
Entry	アルコール	モレキュラーシーブ	反応圧 Mpa (初期はN ₂ 大気圧)	反応時間	TROS % リカ	上部の温度 °C
1-1	MeOH 8 g	無	2.9	24h	1.4	128 (Bp 65 °C)
1-2	MeOH 8 g	8.0g	2.5	24h	0.6	142
2-1	EtOH 4 g	無	1.6	24h	1.4	116
2-2	EtOH 4 g	<u>8.0g</u>	1.6	24h	<u>10.3</u>	116
3-1	BuOH 4g	無	0.4	24h	17.8	97
3-2	BuOH 4g	<u>8.0g</u>	0.4	24	<u>84.8</u>	91

OTEOS、TBOSは高収率化(TBOSの直接合成に成功)。

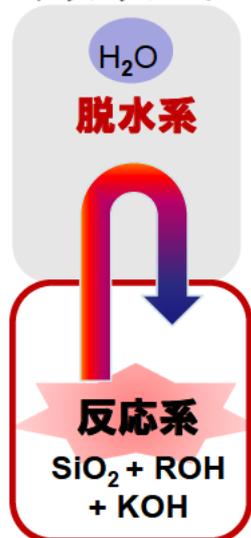
N. Fukaya, S. J. Choi, T. Horikoshi, S. Kataoka, A. Endo, H. Kumai, M. Hasegawa, K. Sato, J. C. Choi, *New J. Chem.* 2017, 41, 2224.

13

さまざまなケイ素源の反応性検討 (砂・灰・産業副産物)



反応システムのアップグレード



珪質頁岩・砂



もみ殻・燃焼灰

SiO ₂	TEOS (%Si)	比表面積 (m ² /g)	原料SiO ₂ 純度
珪質頁岩を粉砕した砂 ^a	51	63	90%
もみ殻(500 °C焼成) ^b	78	224	93%
稲わら(500 °C焼成) ^b	72	107	84%
笹(500 °C焼成) ^c	69	203	73%
ススキ(500 °C焼成) ^c	75	210	85%
産業副産物 ^c	72	39	97%

a:青森県夏泊半島、b:竜ヶ崎市産、c:つくば市、d:合成石英製造時の副生成物

14

1 kgスケール実証用 合成装置

- 安定的な循環稼働条件に到達。
- モデル原料(合成シリカ)を用いた1 kg超のTROS合成の試行。



全体像



脱水塔2系列



スラリー注入器

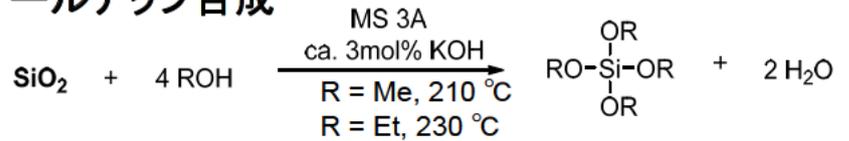
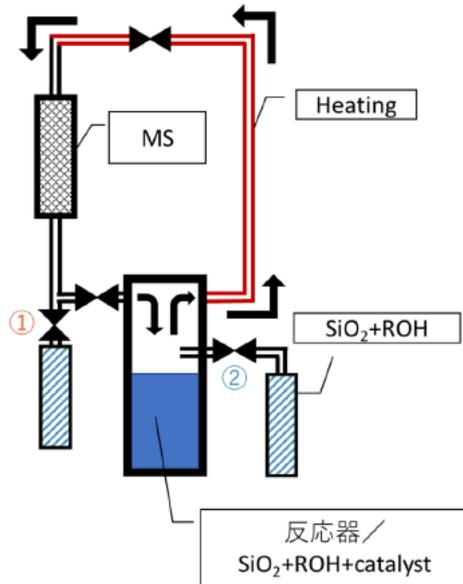


制御盤

15

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」(産総研・コルコート) 最終目標達成レベルのスケールアップ合成

TROS合成装置概念図



		全TROS 生成量	SiO ₂ 転化率	選択率 (目標70%)	TROS収率
TEOS	もみ殻燃焼灰*	1.64 kg	78.0%	83.8%	65.4%
	珪質頁岩を粉砕した砂 (塩酸処理品)	1.49 kg	50.3%	88.3%	44.4%
		1.88 kg	74.1%	86.5%	64.1%
TMOS	もみ殻燃焼灰*	1.24 kg	90.4%	92.1%	83.3%

* もみ殻燃焼灰は、丸紅フォレストリンクス様・北陸テクノ様より供給

プロセス要素: Si-O結合を切断する塩基触媒、適切な脱水剤による平衡制御、アモルファス構造のSiO₂源

- ①から目的物のアルコール溶液を取り出し
- ②から原料を注入(SiO₂/アルコールスラリー)

NEDOプロジェクトの最終目標達成

将来ビジョンの例……



News Release

ミャンマーで籾殻ガス化発電の運用性向上事業を実施へ
 ータール削減と籾殻減容化を同時に実現ー

2019年1月9日

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
 ミャンマー工業省・商業省
 ミャンマー農産物交易公社

NEDOは、ミャンマー国内で籾殻ガス化発電の運用性を向上させるための研究協力事業を実施します。精米所に設置された籾殻ガス化発電機が頻りに停止する原因となっているタール混入を抑えるため、半炭化した籾殻燃料を個体のフリケット燃料に加工する装置やタールを除去するフィルター、排水浄化技術を複合させたシステムを導入・実証。発電機能の停止頻度を減らすとともに、籾殻減容化、排水浄化の実現を目指します。

NEDOは、この事業でバイオ燃料株式会社を助成先に選定。ミャンマー工業省・商業省は、同国内約30万ヶ所の精米所にこれらの技術の普及を目指すとともに、籾殻ガス化発電による余剰電力を近隣地域へ供給することで、無電化地域の電化を促進します。(下図参照)

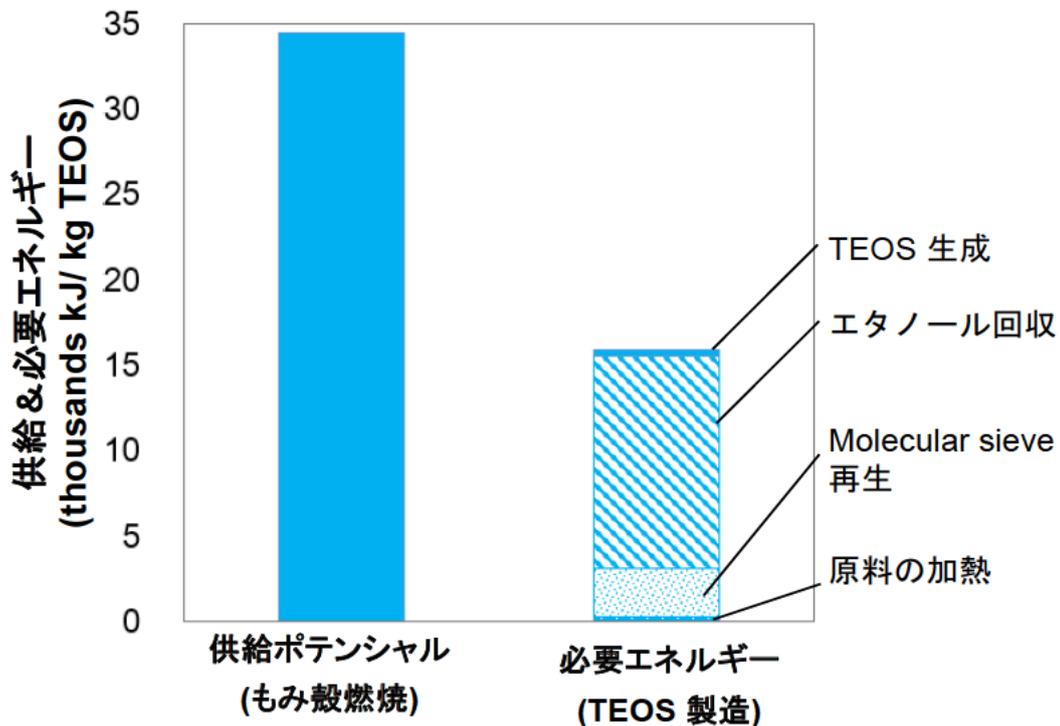
なお、本事業は昨年1月にNEDOとミャンマー地方エネルギー開発委員会の間で締結したLOI(実施同意書)および昨年9月に経済産業省とミャンマー商業省の間で行われた政策対話に基づき実施されるものです。NEDOは今後もLOIを踏まえ事業実施の検討をすすめていきます。



NEDO HPより

17

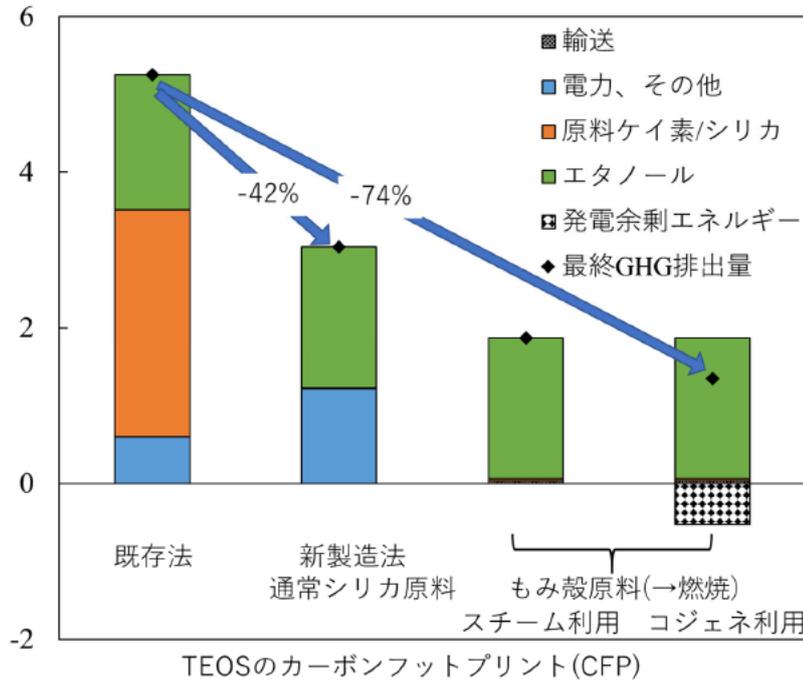
エネルギー収支に関する試算



➤ TEOS 1Kgを製造するのに必要なSiO₂を得るためのもみ殻原料の燃焼のエネルギーは、TEOS製造に必要なエネルギーを上回る。

砂や灰からテトラアルコキシシラン直接合成 既存法と新製造法についてのLCA(CO₂排出量)

(kg-CO₂e/kg-TEOS)



T. T. H.Nguyen, N. Fukaya, K. Sato, J.-C. Choi, S. Kataoka, *Bioresource Technology*, 2022, 344, 126188.

金属ケイ素を経由する現行製造法よりも大幅なCO₂排出量削減のポテンシャル

19

まとめ



- ▶ ケイ素化学の基幹原料であるテトラアルコキシシランを短時間に高収率で合成
- ▶ 無機脱水剤を使うことで分離・回収・再利用が容易となり、コスト面でも優位に
- ▶ 砂、灰、産業副産物など、安価で豊富にあるさまざまなケイ素源が利用可能

～天然資源、産業副産物等で未活用SiO₂資源(一定の純度・比表面積、結晶化していない)をお持ちの方からのコンタクトをお待ちしております～

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 (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。

2022.2.25

有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発
最終成果報告会プログラム

高機能ヒドロシリル化触媒の開発 ／ケイ素-炭素結合形成技術

産業技術総合研究所 中島裕美子

イントロダクション

成果①

成果②-1

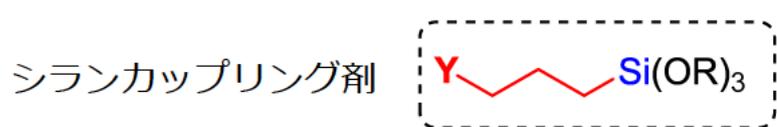
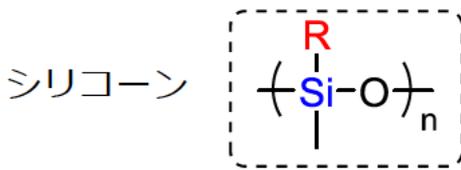
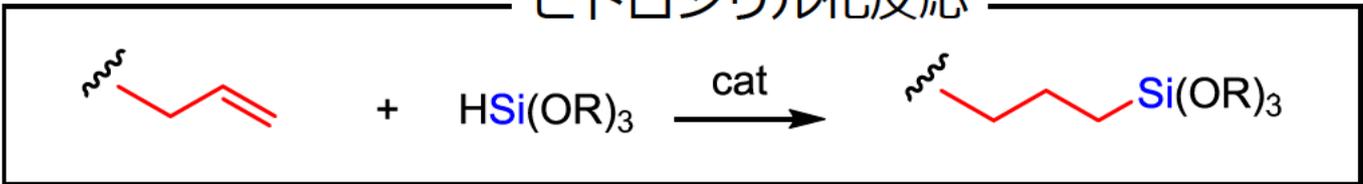
成果②-2

成果②-3

成果②-4

まとめ

ヒドロシリル化反応



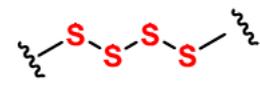
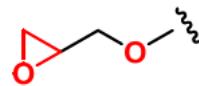
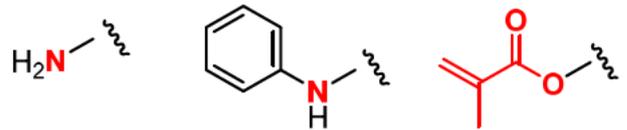
オイル



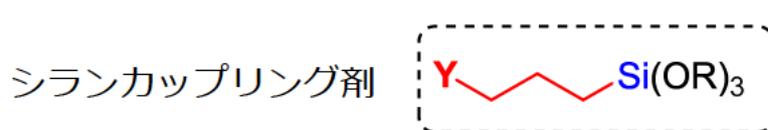
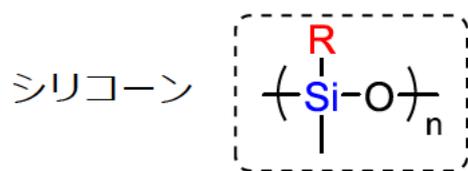
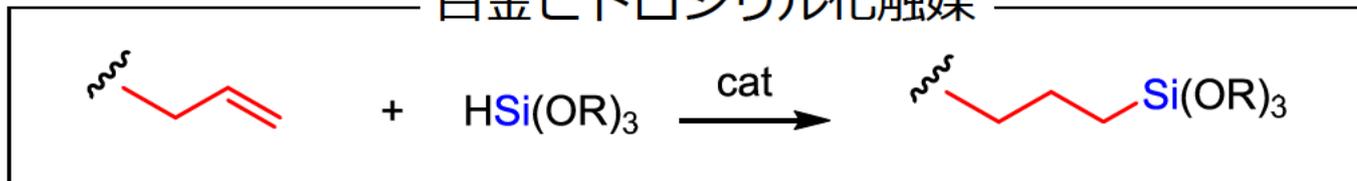
レジン



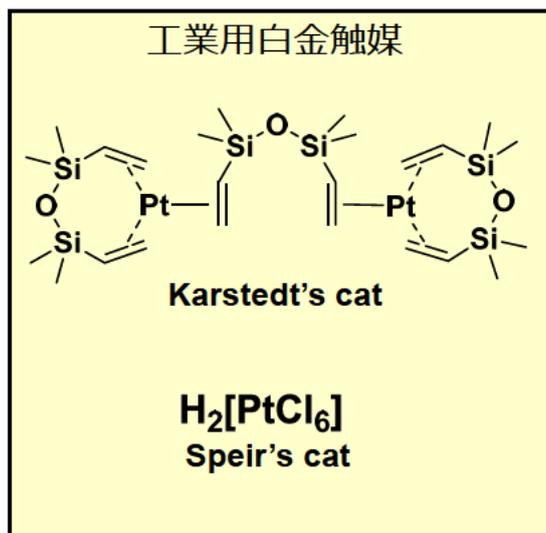
ゴム



白金ヒドロシリル化触媒



Y: N系、O系、S系配位性官能基



問題点

✓ 白金が高価で希少である

ケイ素化学産業 5.6トン 消費/2007年
(年間消費量の ca. 3%)

A. J. Holwell, *Platinum Metal Rev.*, 2008, 52, 243.

✓ 副反応が進行する (水素化・異性化)



✓ 配位性官能基により失活する

高機能有機ケイ素材料の効率合成が困難

3

本研究

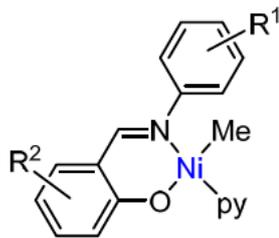
“有機ケイ化学産業における共通課題の解決に挑戦”

成果① 安価なニッケルヒドロシリル化触媒の開発

**成果② シランカップリング剤の効率合成に資する
新規ヒドロシリル化触媒の開発**

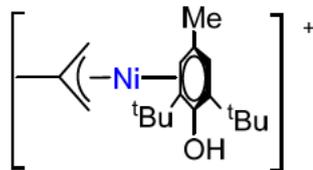
安価なニッケルヒドロシリル化触媒の開発

室温で高選択的にヒドロシリル化体を生成



Catal. Sci. Tech. 2015.

✓ 簡便な触媒合成



Chem. Commun. 2016.

✓ 簡便な触媒合成

✓ ジヒドロシランの選択的
モノアルキル化



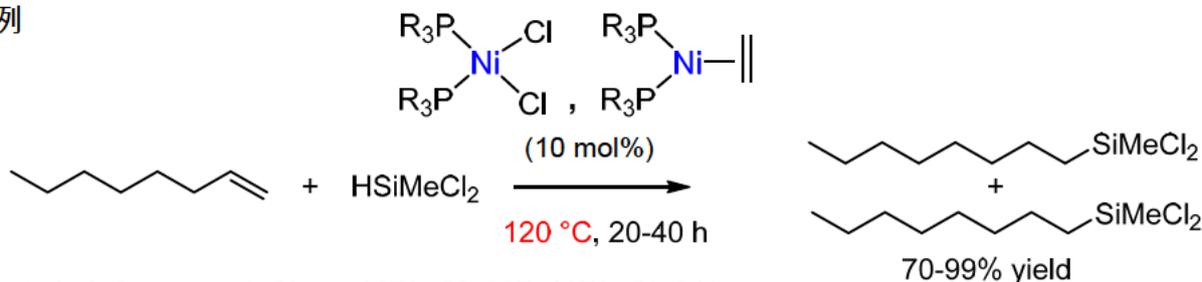
+ additives

($B(C_6F_5)_3$), $NaBEt_3H$, etc)

J. Organomet. Chem. 2016.

✓ 空气中利用可能

従来の例

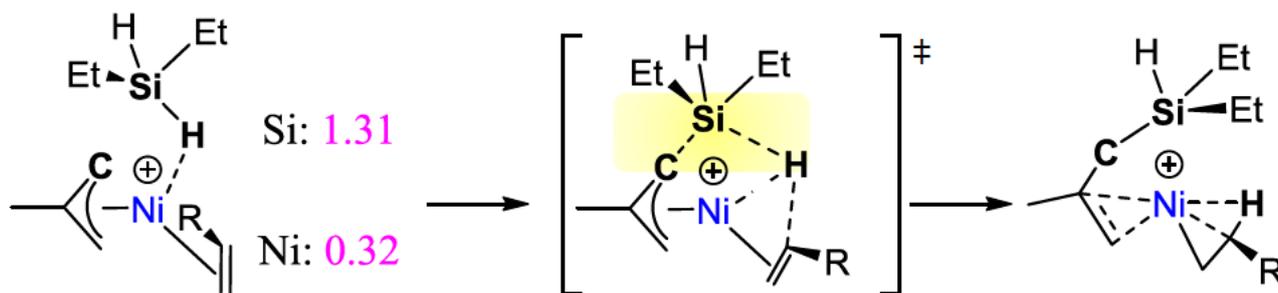


Tamao et al. J. Organomet. Chem. 1973, 50, 297; 1973, 50, 311.

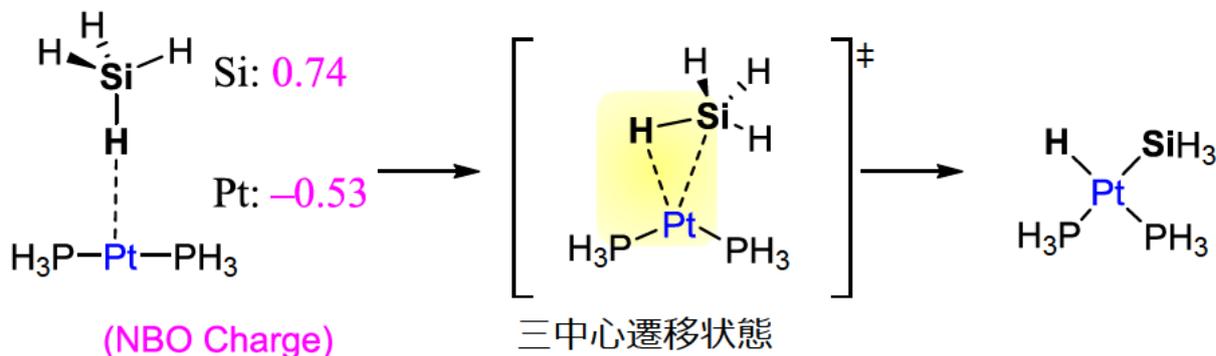
5

新しいSi-H結合切断メカニズム

ニッケルアリル錯体によるSi-H結合切断

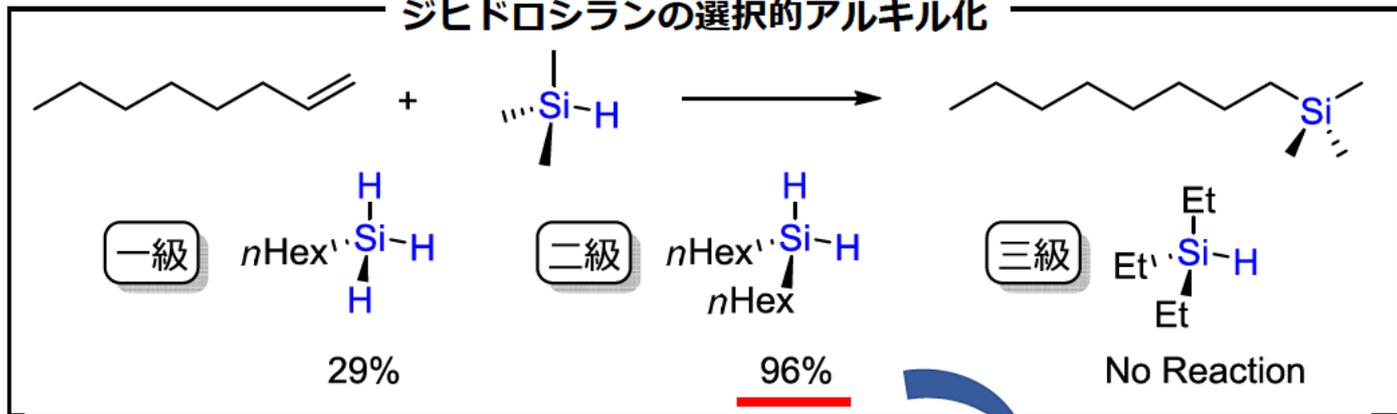


白金(0)錯体によるSi-H結合切断

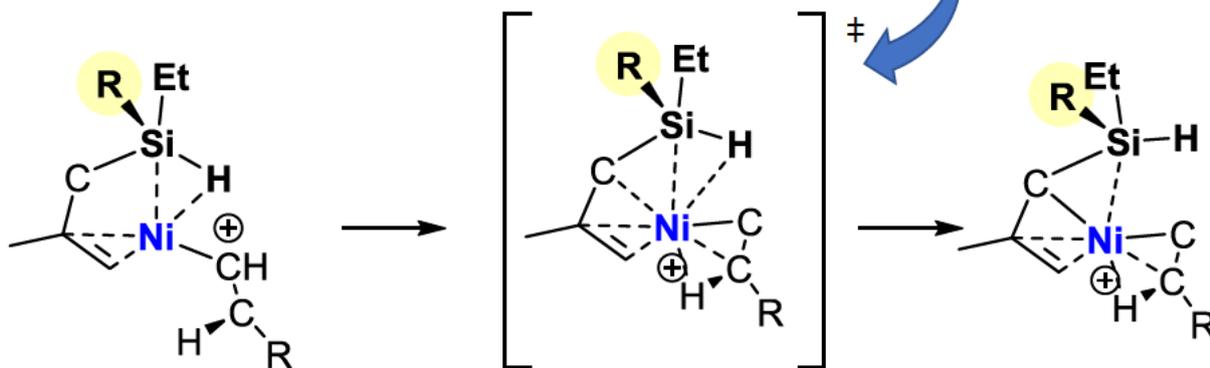


白金触媒にはない反応選択性

ジヒドロシランの選択的アルキル化



律速段階のエネルギー障壁が一番低い (23.5 kcal/mol)

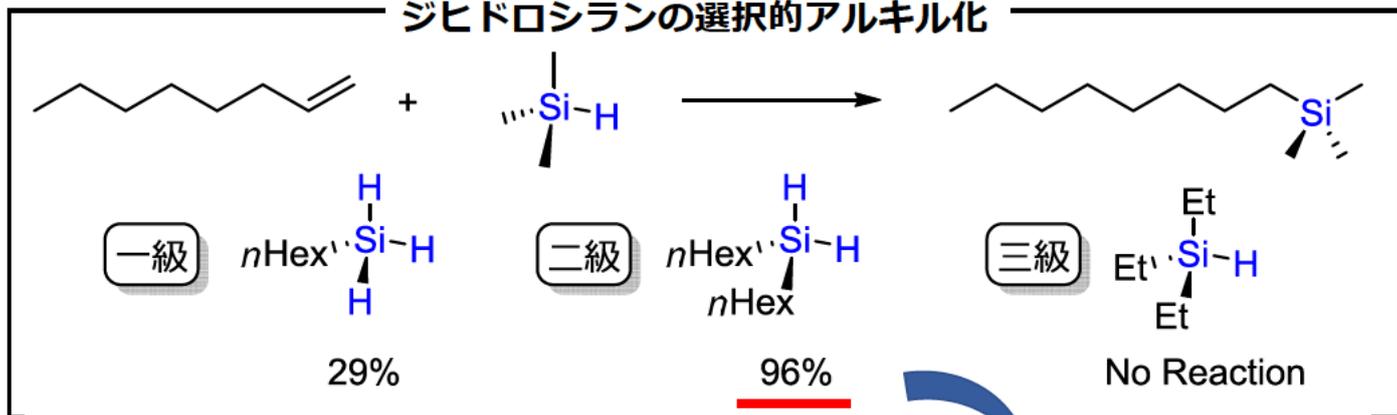


M06/Ni, Pt:SDD + ECP(SDD), others: 6-311G(d,p)

7

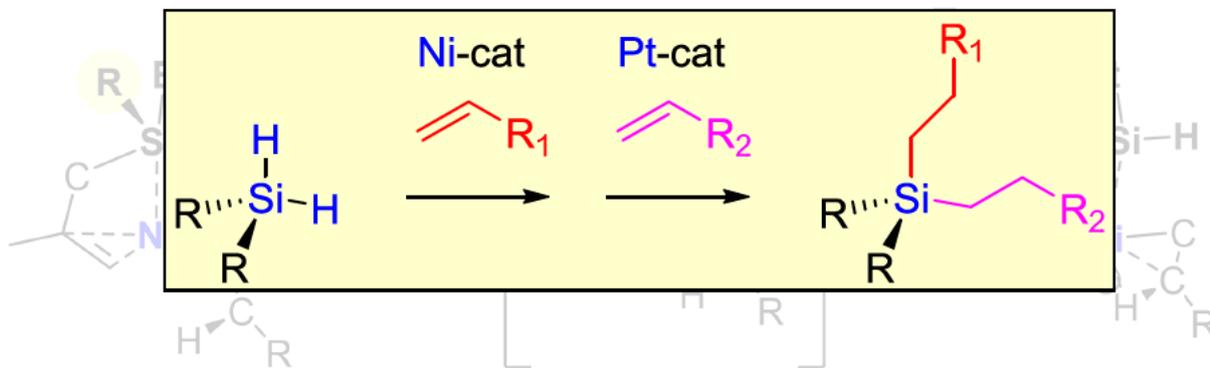
白金触媒にはない反応選択性

ジヒドロシランの選択的アルキル化



律速段階のエネルギー障壁が一番低い (23.5 kcal/mol)

シラン原料の精密合成：異なるアルキル基の選択的導入



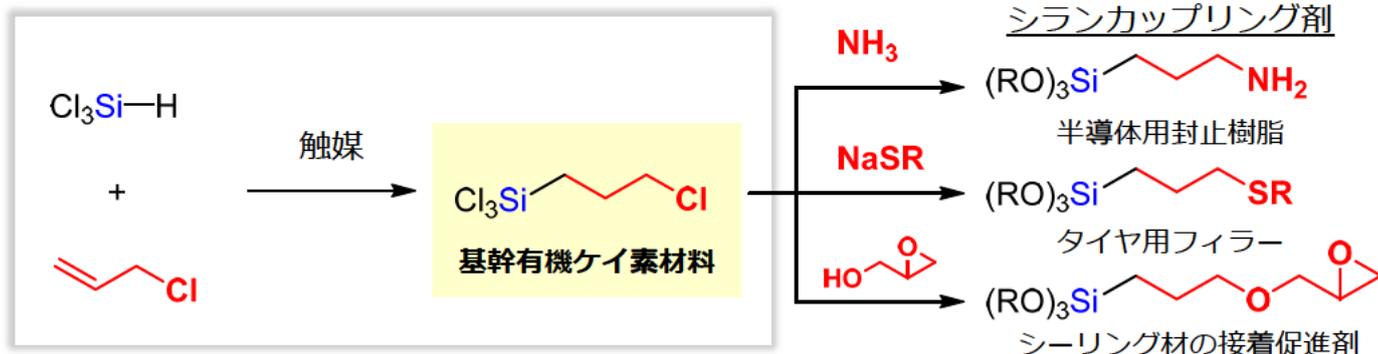
M06/Ni, Pt:SDD + ECP(SDD), others: 6-311G(d,p)

8

② シランカップリング剤の効率合成に資する新規ヒドロシリル化触媒の開発

②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応の開発

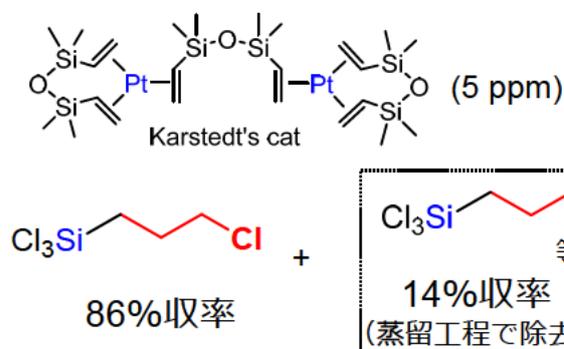
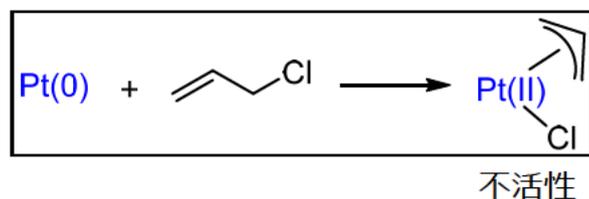
トリクロロシランと塩化アリルのヒドロシリル化



既存の白金触媒技術：望まない有機ケイ素化合物が副生

現行法：

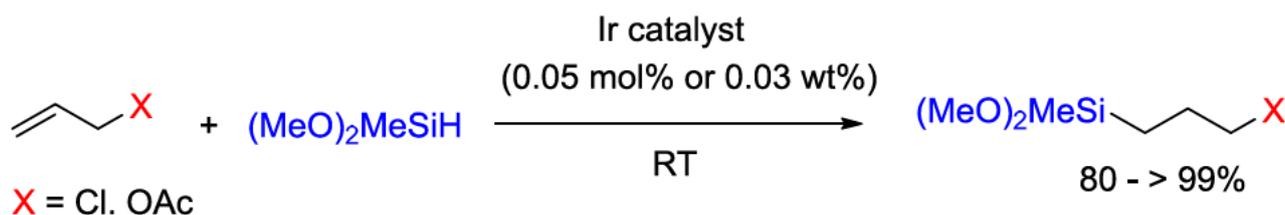
触媒失活過程



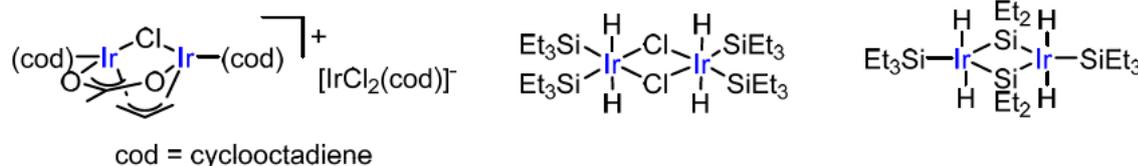
9

② シランカップリング剤の効率合成に資する新規ヒドロシリル化触媒の開発

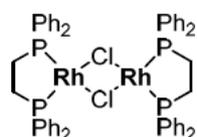
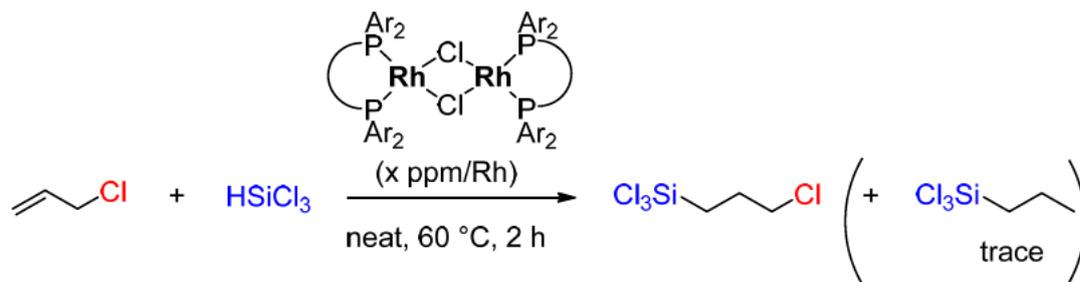
②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応の開発



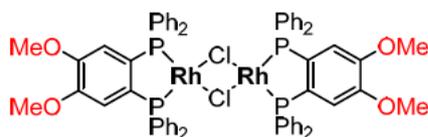
イリジウム触媒前駆体



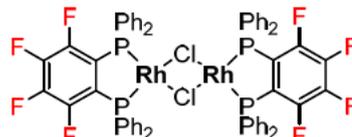
②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応



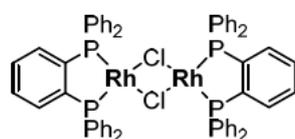
500 ppm: 3%



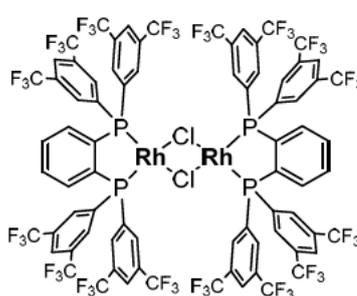
50 ppm: < 5%



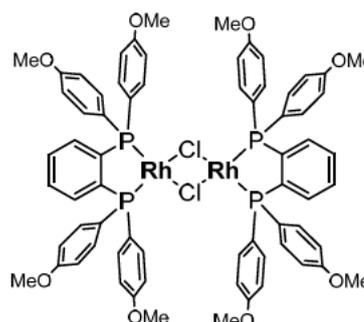
5 ppm: 70% (TON 140,000)



50 ppm: > 95%



50 ppm: < 5%

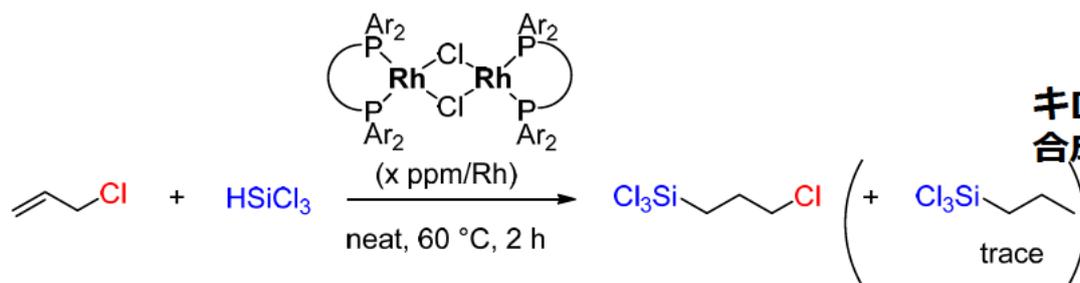


50 ppm: < 5%

Commun. Chem. 2021.

11

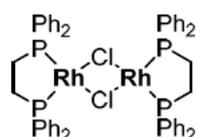
②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応



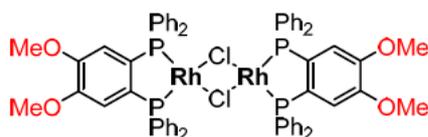
キログラムスケール
合成を達成



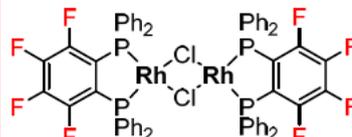
50 ppm: 91%



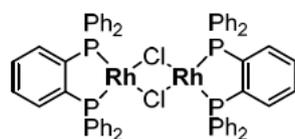
500 ppm: 3%



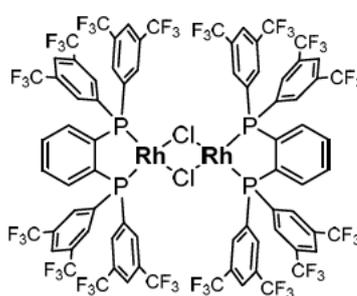
50 ppm: < 5%



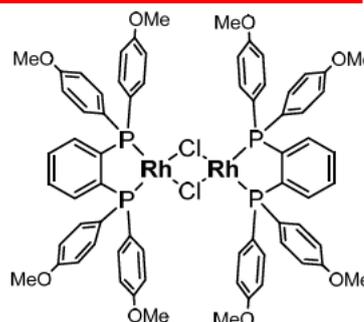
5 ppm: 70% (TON 140,000)



50 ppm: > 95%



50 ppm: < 5%

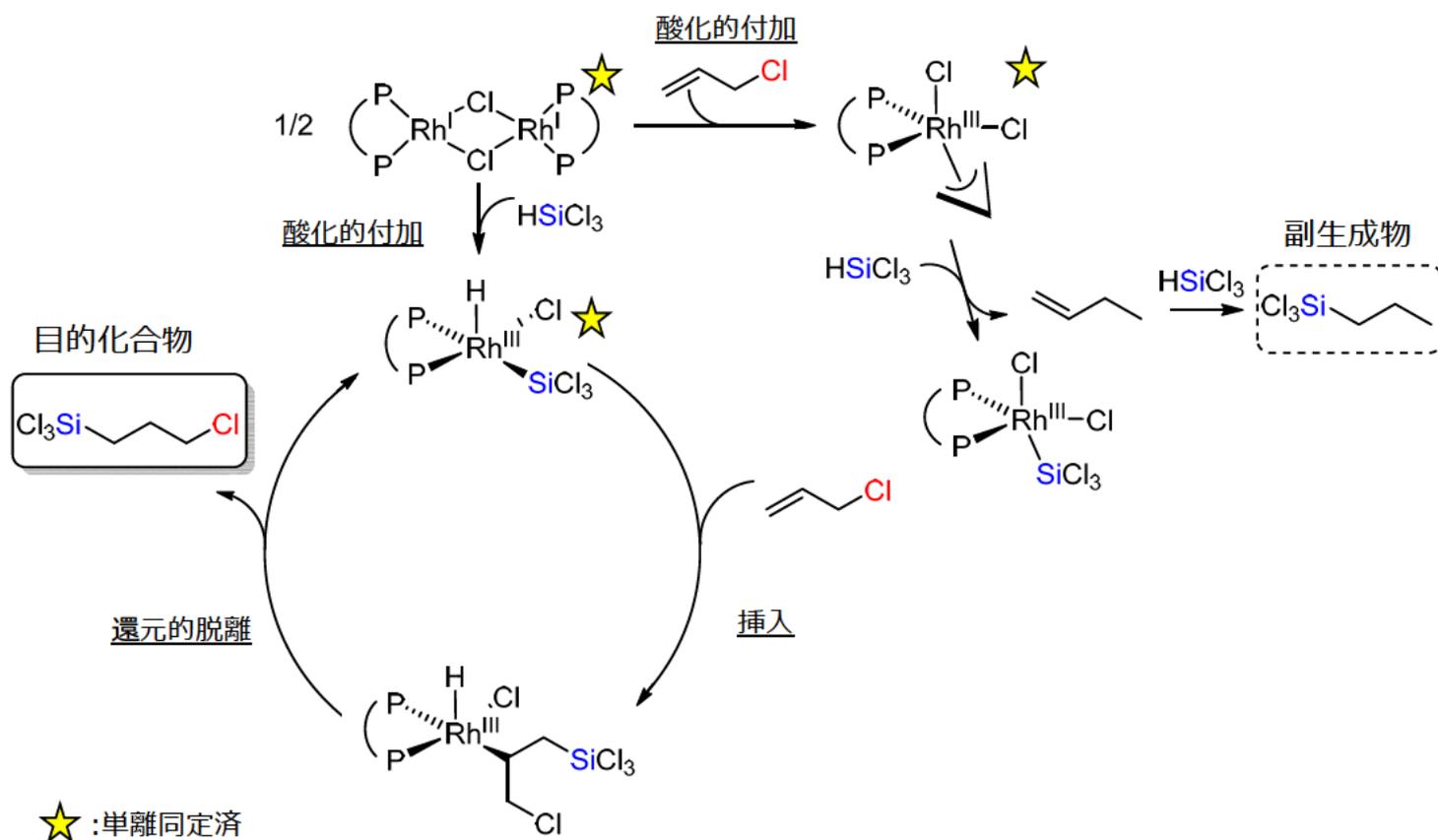


50 ppm: < 5%

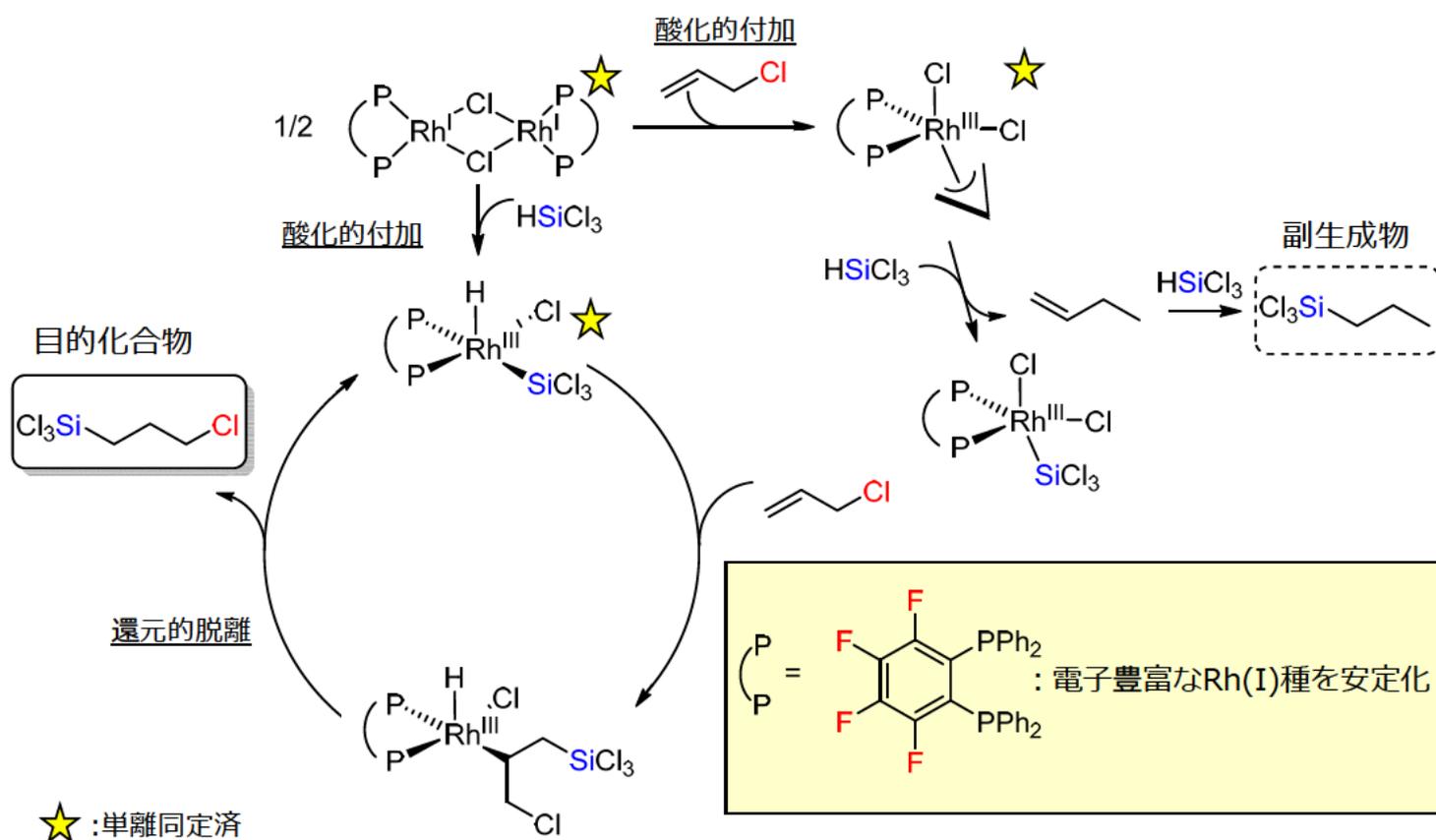
Commun. Chem. 2021.

12

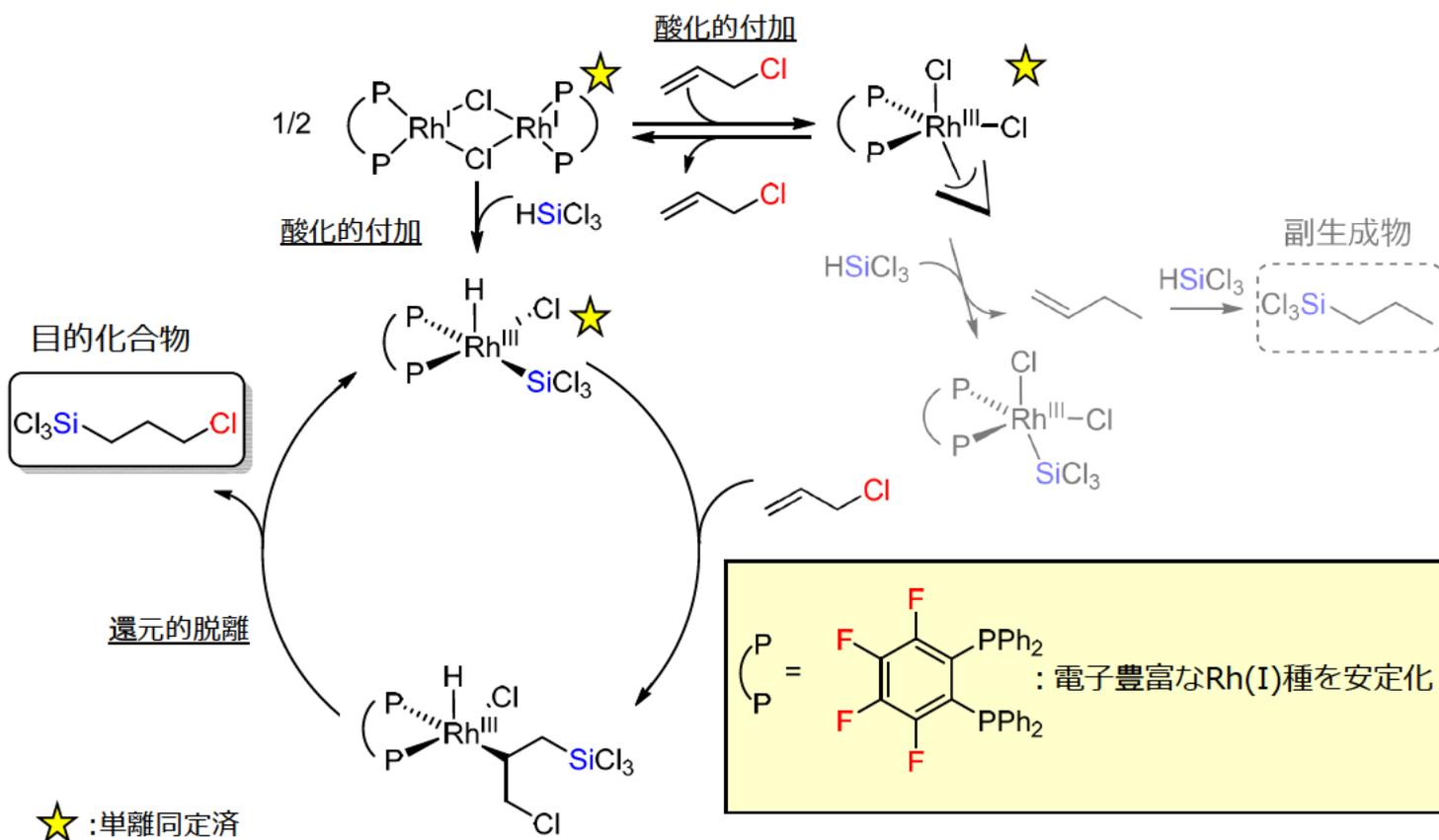
②-1 反応機構



②-1 反応機構

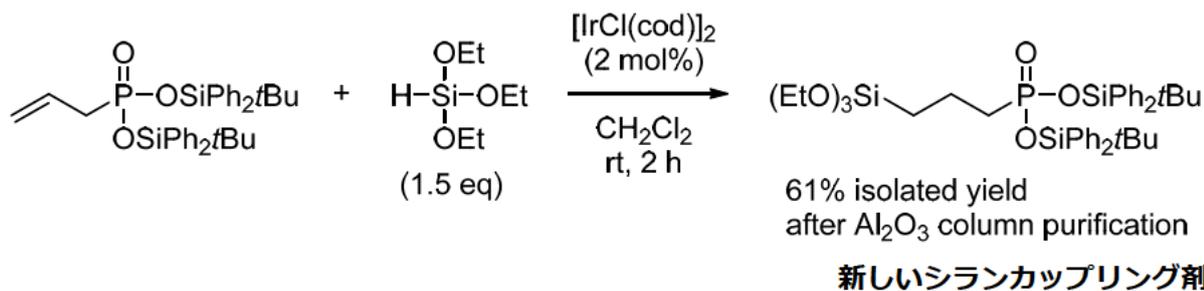


②-1 反応機構

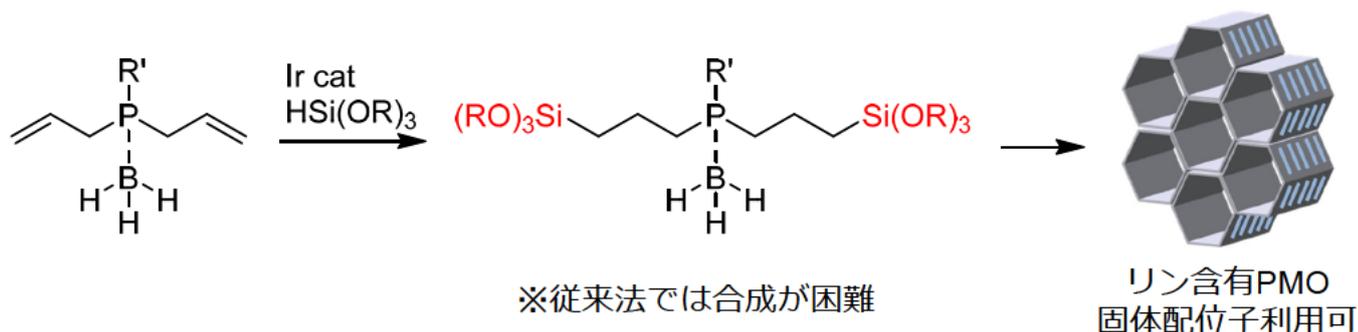


15

②-2 アリル系リン化合物の選択的ヒドロシリル化反応

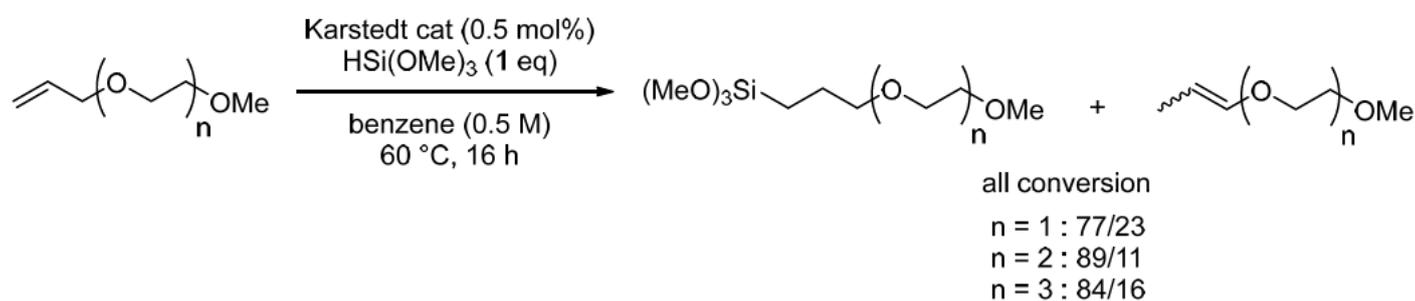
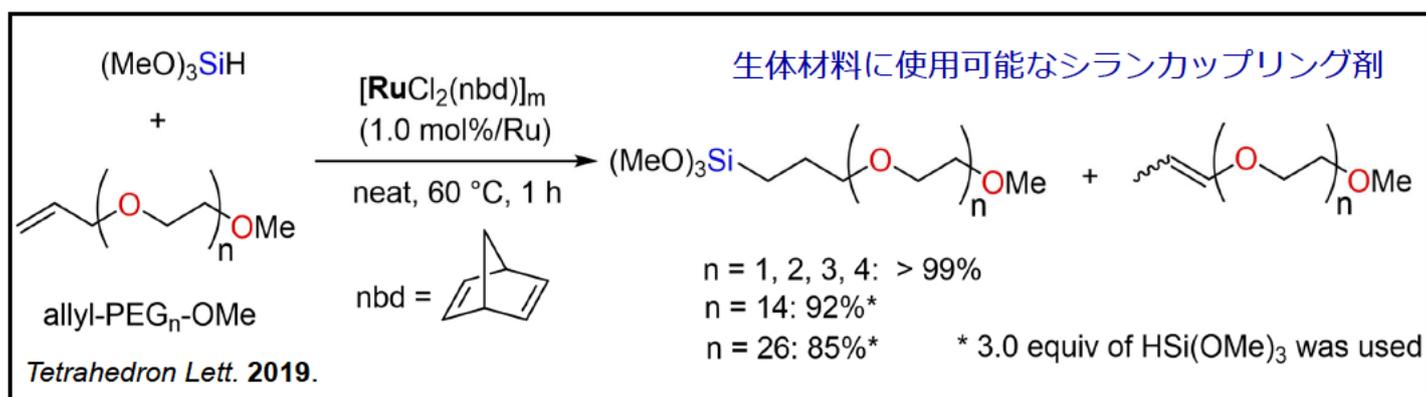


・ ビスアリルホスフィンボランのヒドロシリル化



16

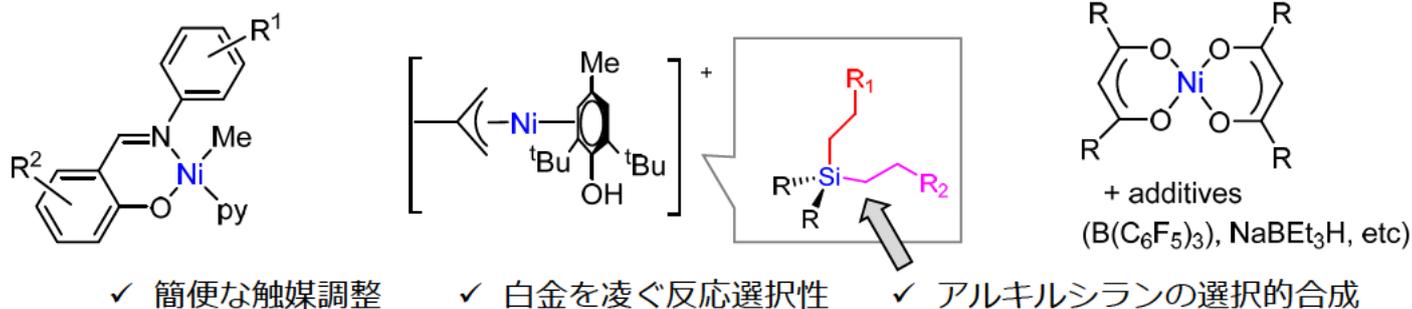
②-3 PEG末端アリル基の選択的ヒドロシリル化反応



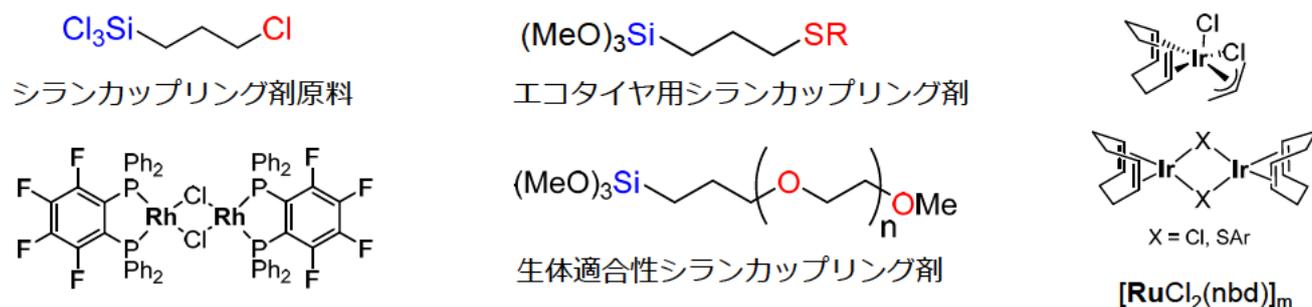
19

有機ケイ化学産業における共通課題の解決

成果① 安価なニッケルヒドロシリル化触媒の開発



成果② 白金触媒では困難なシランカップリング剤の効率合成



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「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」と国立研究開発法人 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。

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

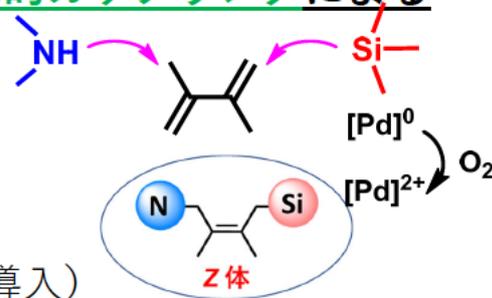
➤ 1,3-ジエンへのアミノ基とシリル基の一段階導入

➤ キログラムスケール合成への適用

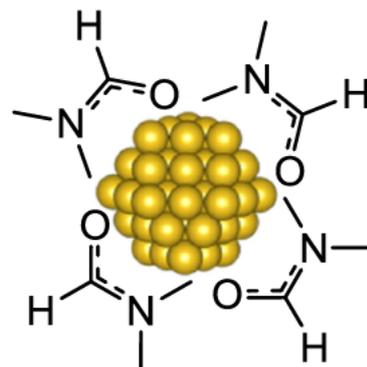
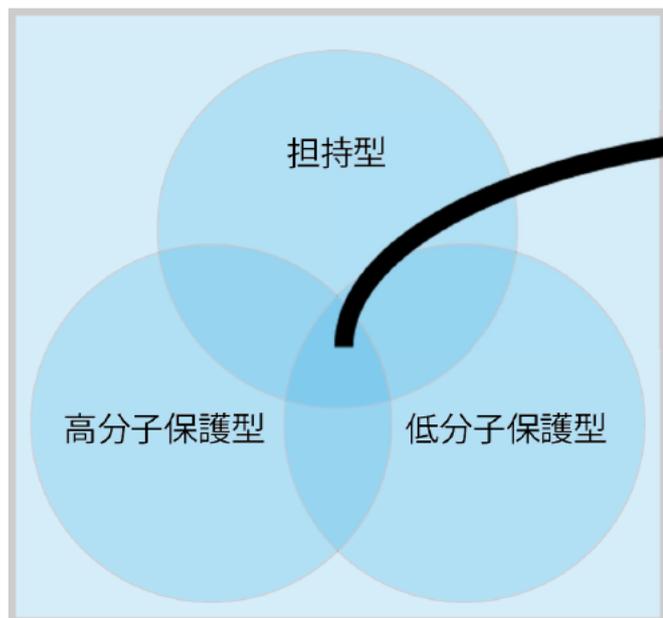
➤ 触媒の効率的な回収（液－液分離）

➤ エーテル基を有する新規アリールシラン合成

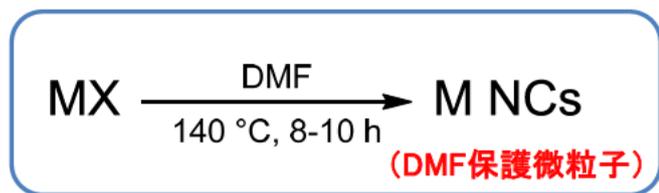
（1,3-ジエンへのアルコキシ基とシリル基の一段階導入）



DMF還元法の特徴と目標



DMF保護微粒子

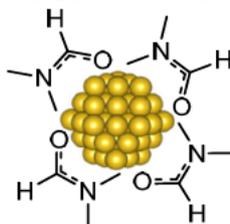
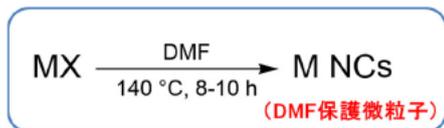


特徴

- 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**

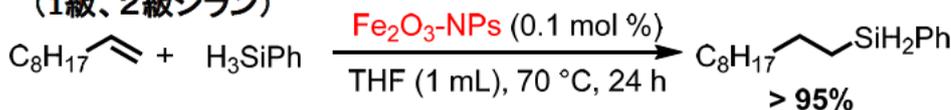
金属微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応によるSi-C生成反応

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)

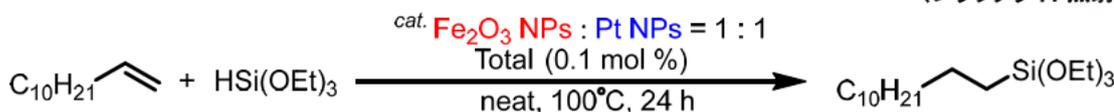
DMF保護酸化鉄ナノ粒子を用いたアルケンのヒドロシリル化反応 (1級、2級シラン)



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.

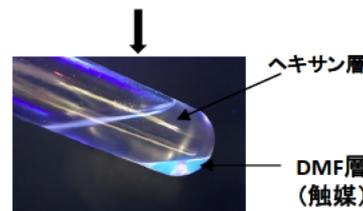
特許第6984825号(2021.11.29)

US Patent 11,203,605 (2021.12.21)

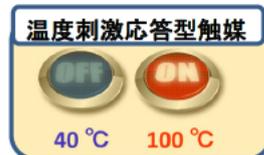
特開2021-115497 (2021.8.10) (活性混合触媒)

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)



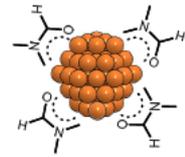
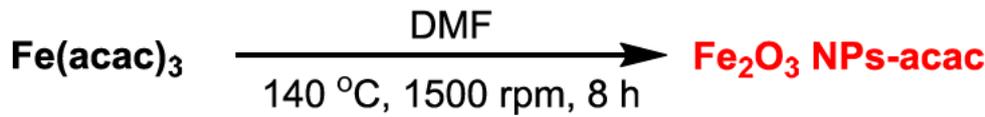
(ブラックライト照射で蛍光を発する金属微粒子触媒)



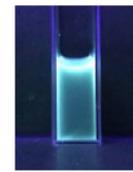
種々のシランカップリング剤の合成に適用可能
Kgスケール合成を達成

DMF保護酸化鉄ナノ粒子

◆ 酸化鉄ナノ微粒子の合成

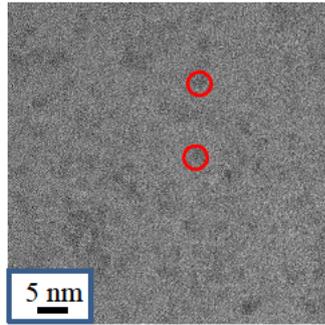


触媒合成法は極めてシンプル(鉄前駆体をDMFに溶解し、加熱攪拌するのみ)

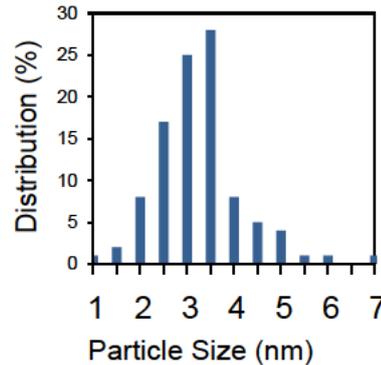


Black Light
(365 nm)

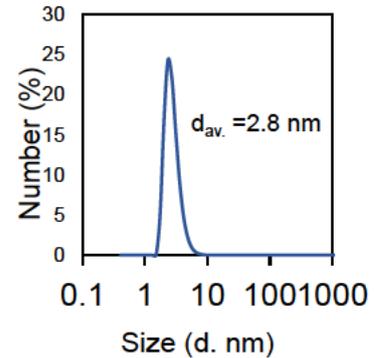
◆ Fe₂O₃ NPs-acacの粒子径



TEM image

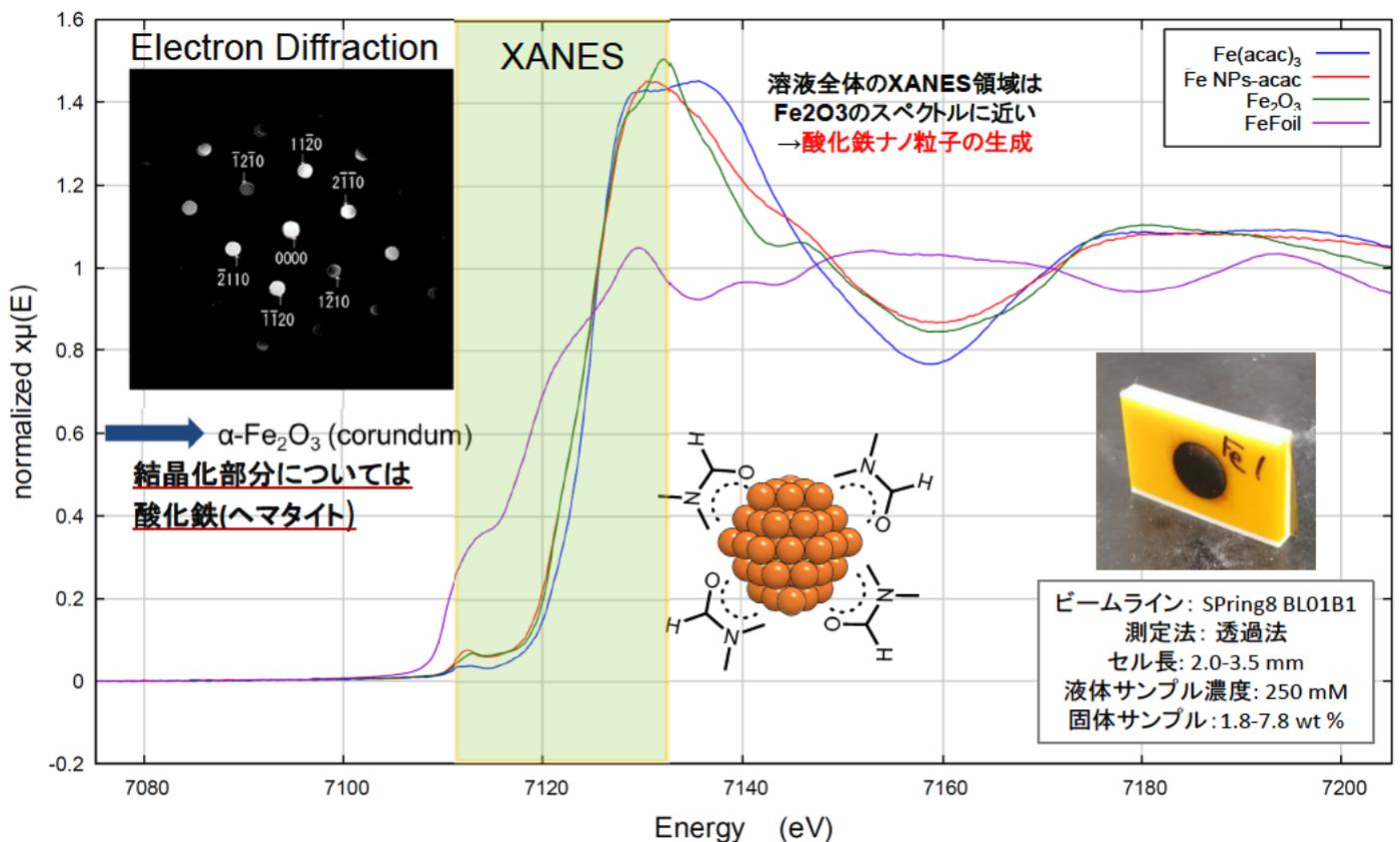


Particle Size Distribution

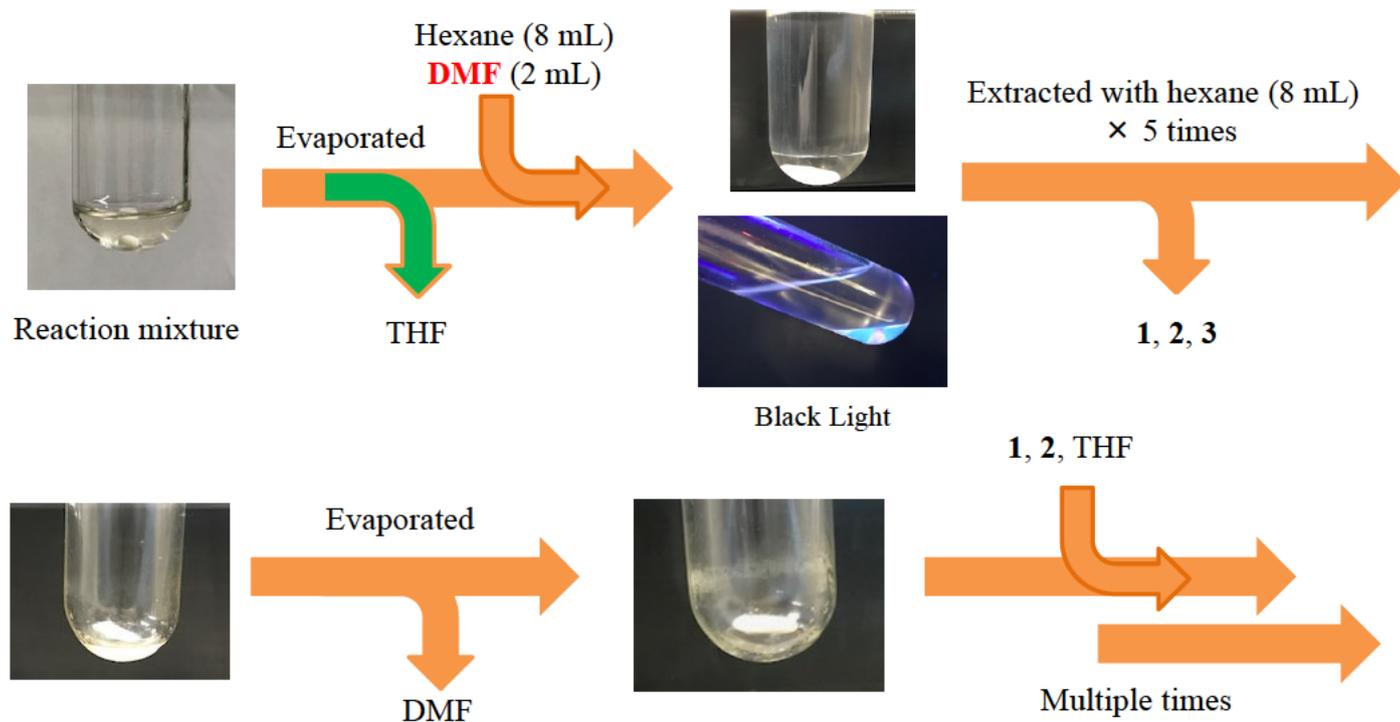
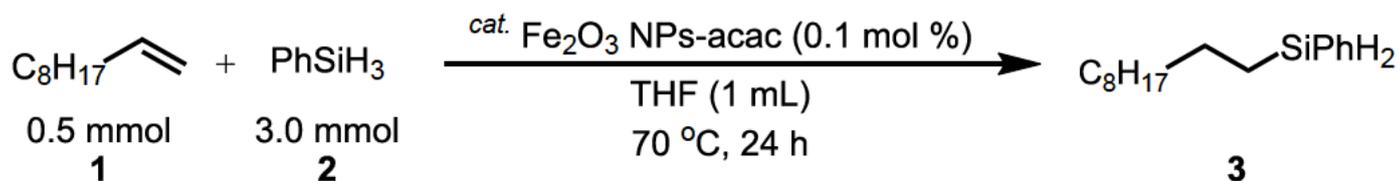


DLS

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



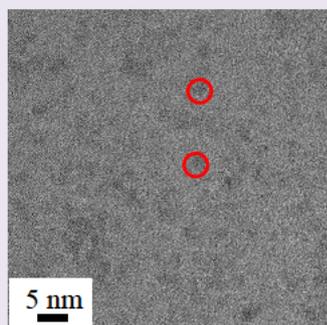
Fe₂O₃ NPs触媒のリサイクル検討



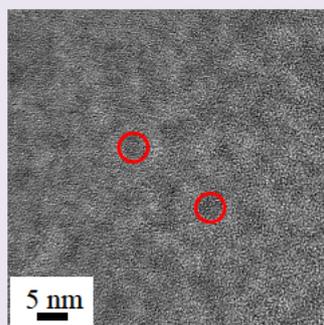
反応前後における酸化鉄ナノ粒子触媒の粒子径変化

HRTEM Images

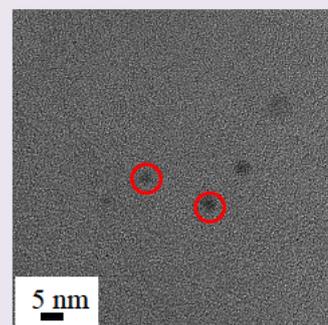
Before Reaction



After Reaction



After the 5th Run



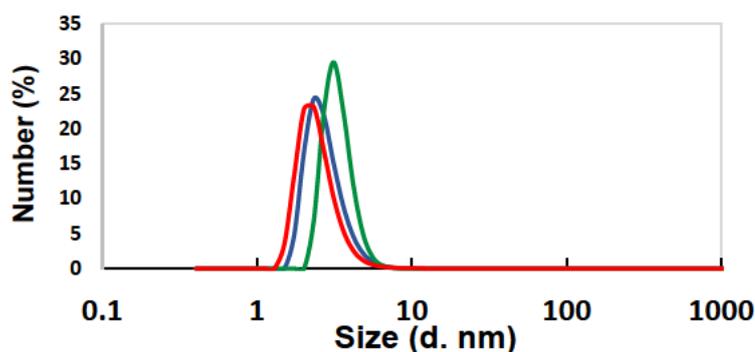
DLS Measurement

Average of particle size

Before Reaction : 2.8 nm

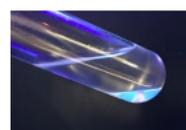
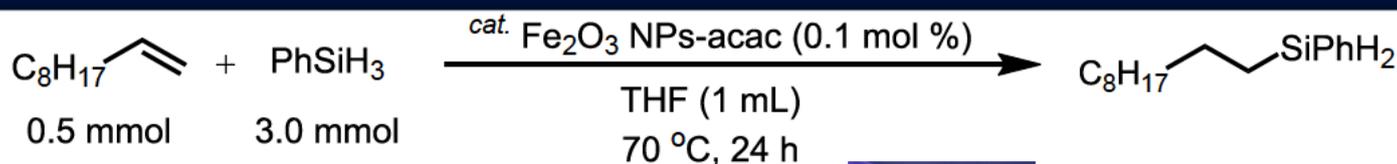
After Reaction : 3.4 nm

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

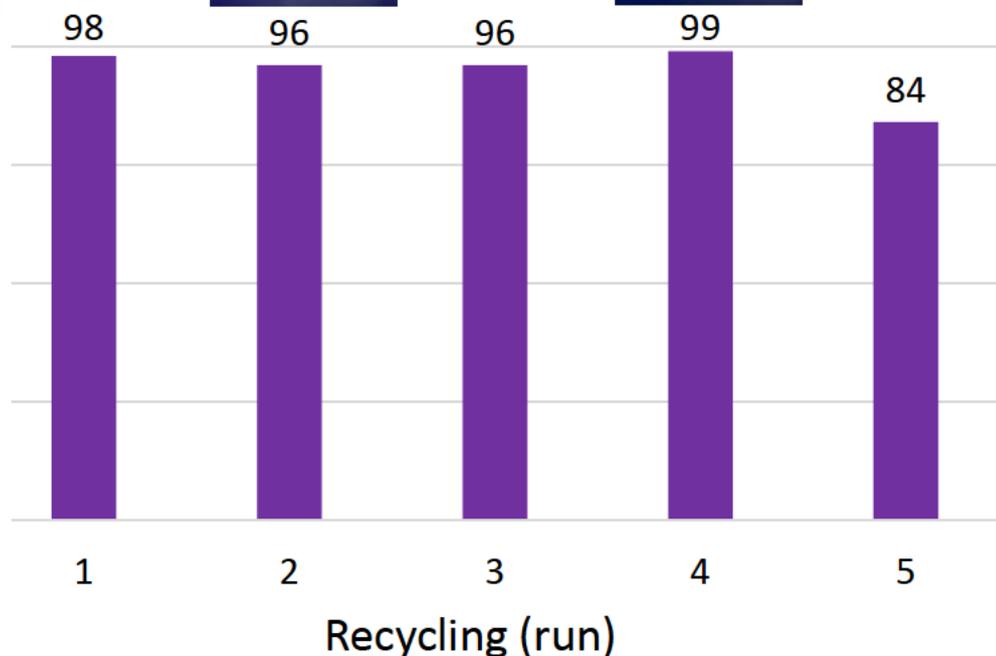


3回目

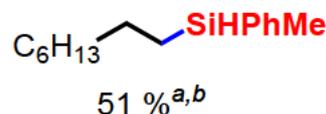
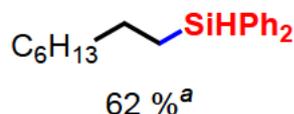
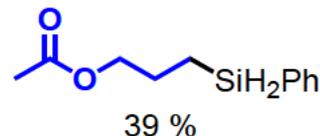
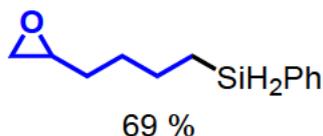
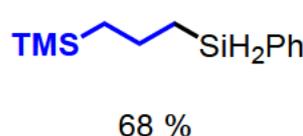
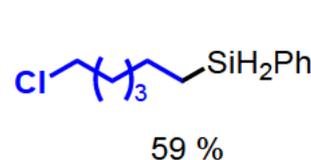
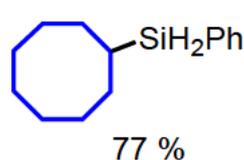
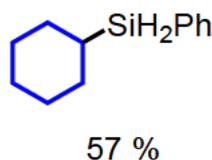
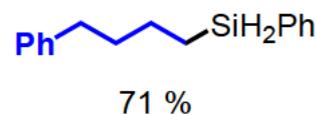
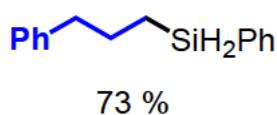
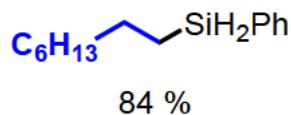
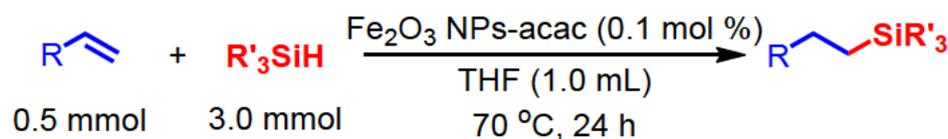


5回目

Yield (%)



基質の適用範囲(シランの限界)



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

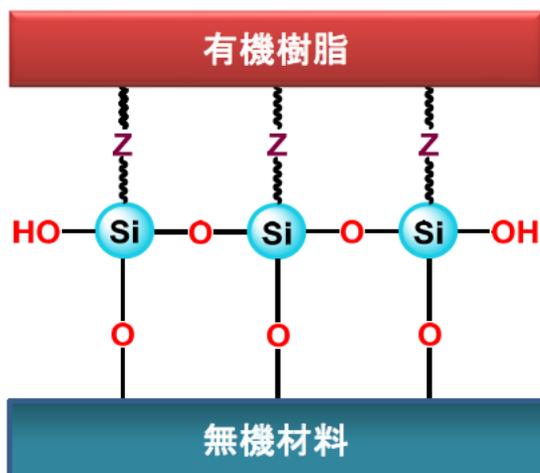
Unreactive Silanes

$C_6H_{13}SiH_3$ $PhMe_2SiH$, Ph_2MeSiH , Et_3SiH , $(EtO)_3SiH$ $(EtO)_2MeSiH$

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

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

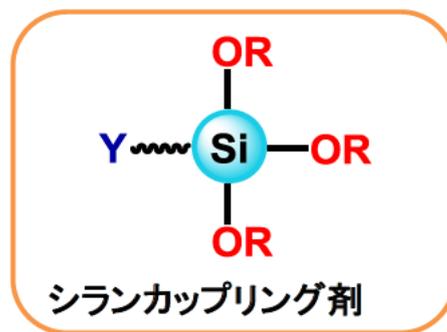
etc.

無機材料

- ・防さび性
- ・高充填性
- ・分散性
- ・流動性
- ・疎水性

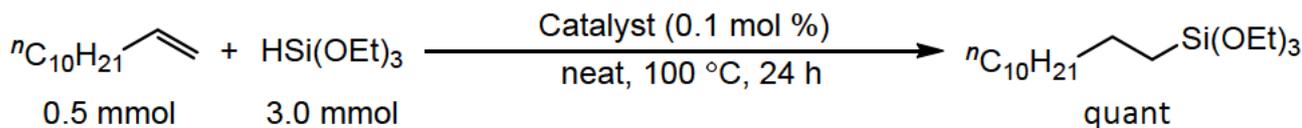
etc.

・銅箔・ガラス・無機顔料
・鋼板・タルク etc.



11

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

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



触媒活性なし

cat. Fe_2O_3 NPs



触媒活性なし

cat. Pt NPs

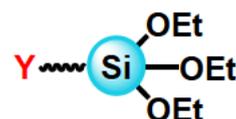
1:1



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



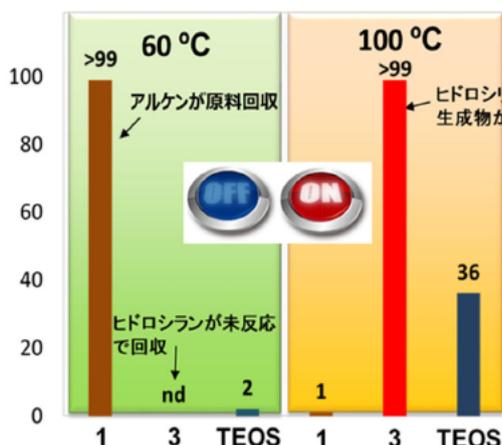
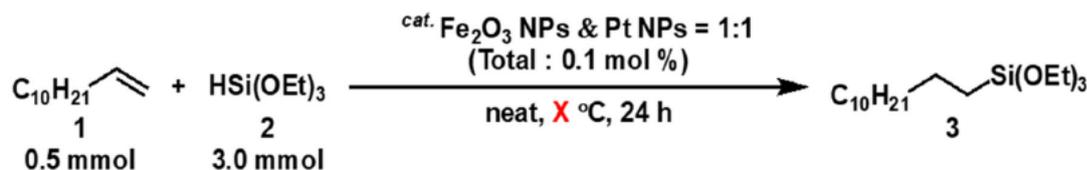
ChemCatChem, 2022, 14, e202101672.

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

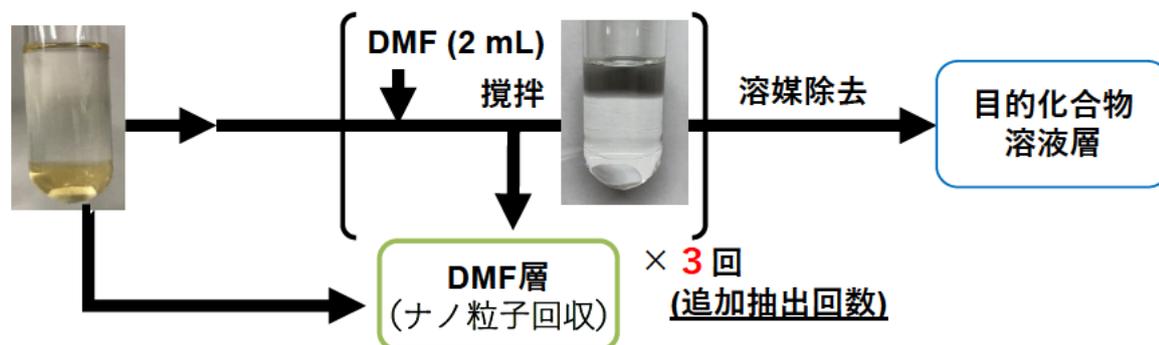


外部刺激応答型ヒドロシリル化触媒としての鉄-白金混合金属微粒子触媒 (左図: 60°Cでの反応、右図: 60°Cで24時間反応後100°Cでの反応; 縦軸は化合物1の原料回収(%), 化合物3およびテトラエトキシシラン(TEOS)の収率(%)を示す)

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に加温することにより、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

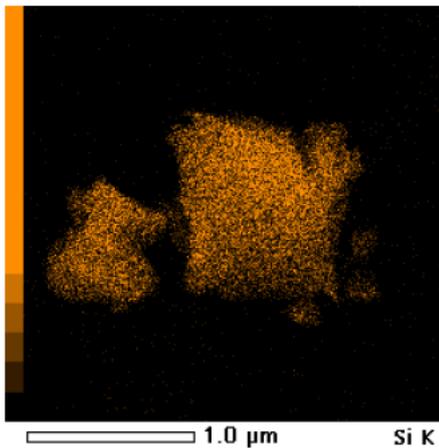
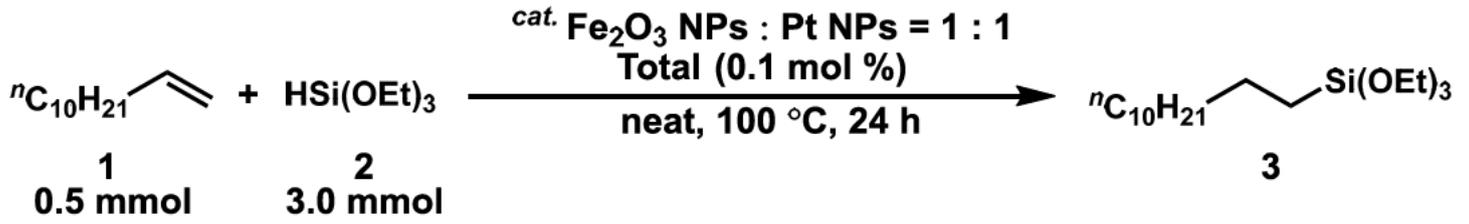
触媒金属回収率

Fe : >99%, Pt : 96%

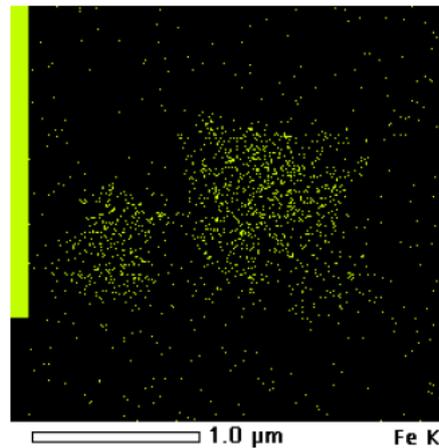
【理論値】 Fe : 1.4 ppm, Pt : 4.9 ppm

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

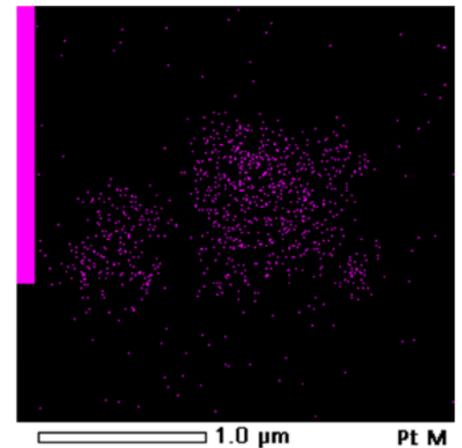
触媒のSTEM観察(反応後)



HAADF STEM



Elemental Mapping (Fe)

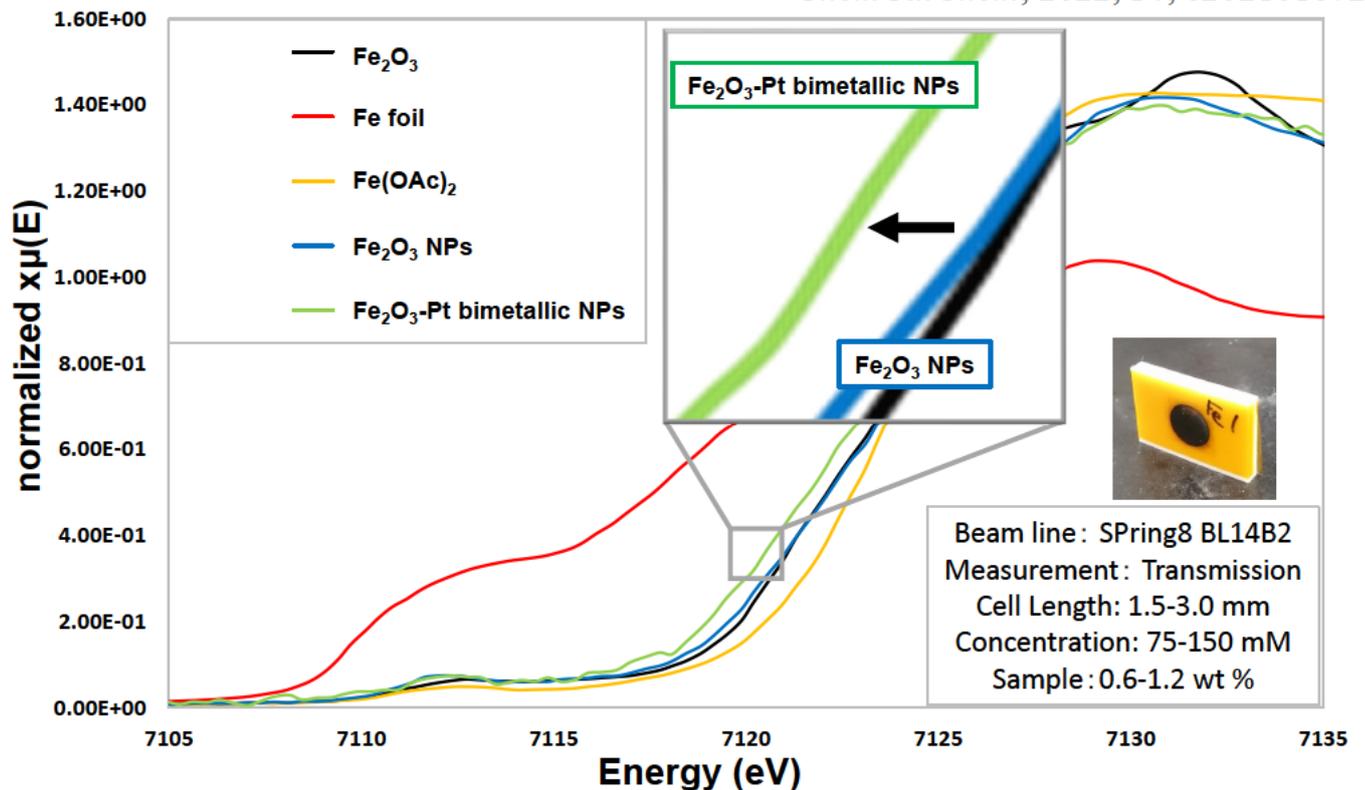


Elemental Mapping (Pt)

鉄—白金混合ナノ粒子と鉄ナノ粒子 (XAFS analysis)

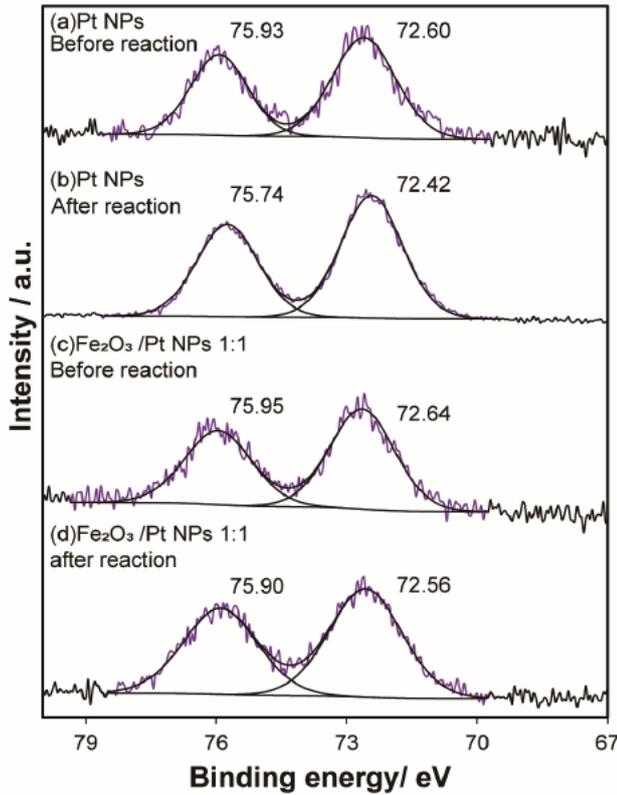
XANES area of Fe (K-edge)

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

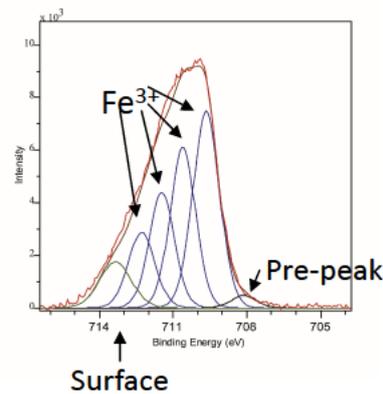
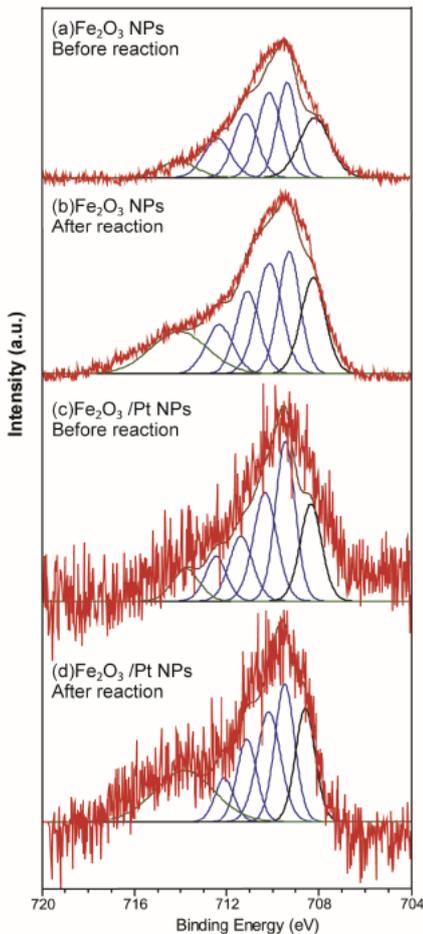


白金ナノ粒子触媒の電子状態は

・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



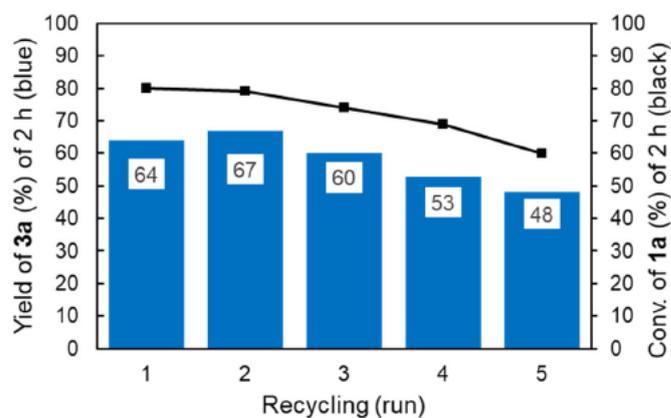
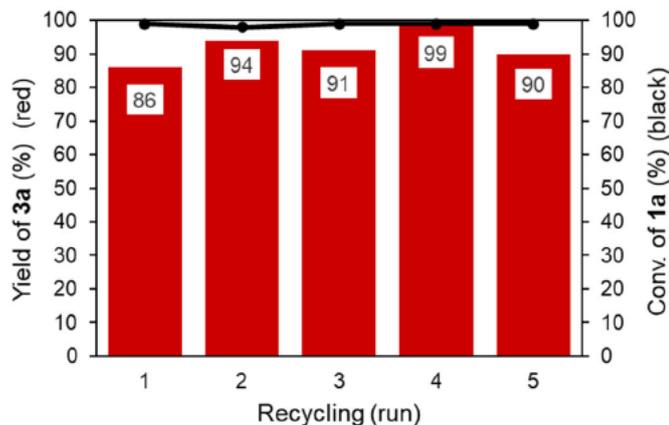
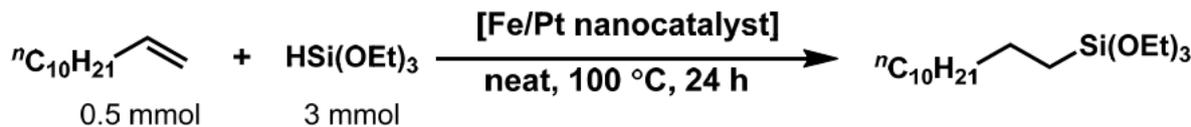
酸化鉄(αヘマタイト型)のXPSスペクトルは分裂する

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)

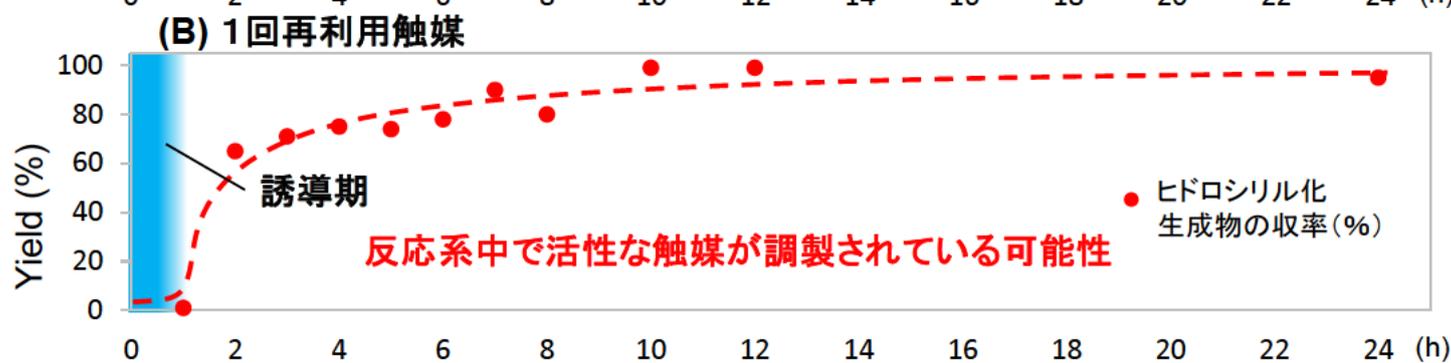
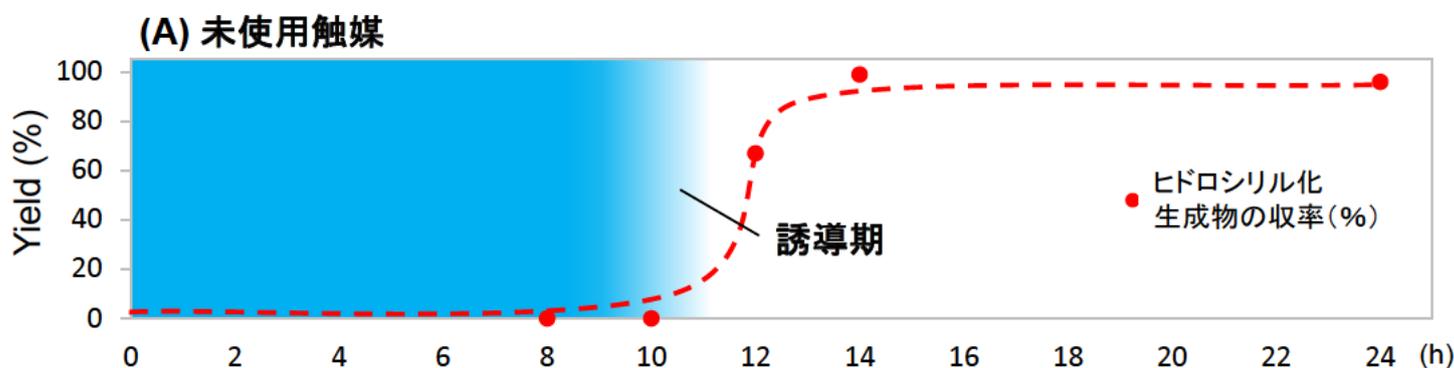
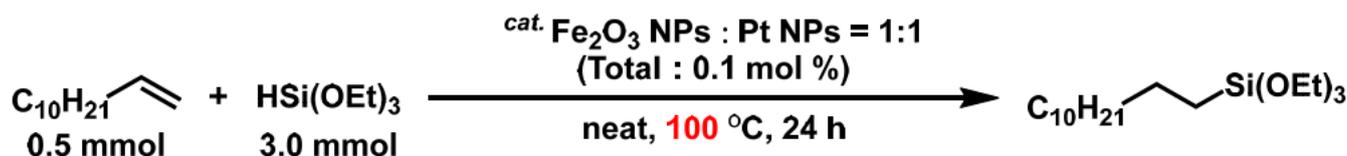
DMF保護鉄白金混合ナノ粒子触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応



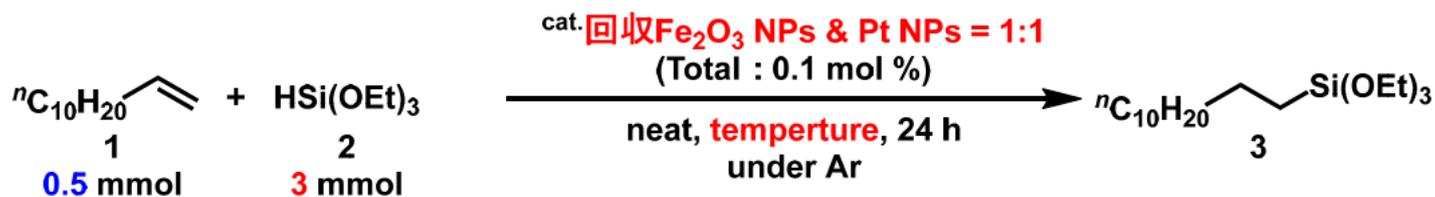
触媒系の安定性の評価

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



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%) <small>未使用触媒を用いた場合</small>
3	100	>99	33	86%

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。

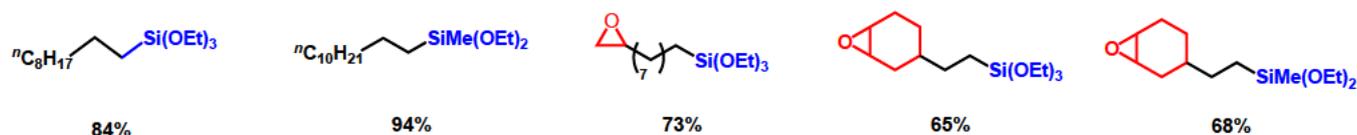
特開2021-115497 (2021.8.10) (活性混合触媒)

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

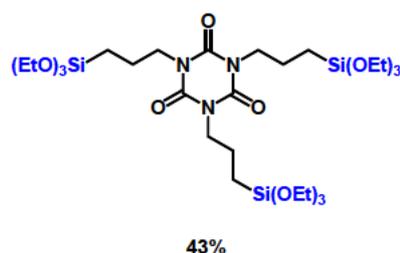
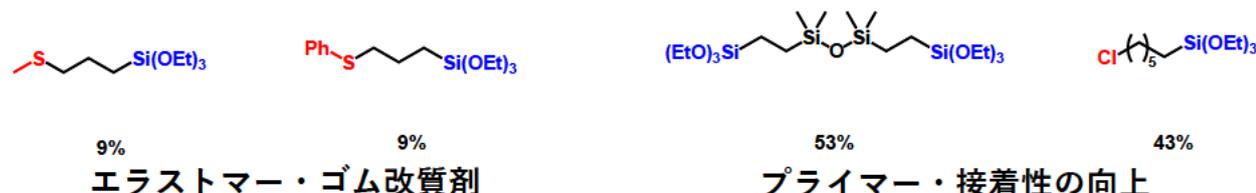
添加後安定性に優位：加水分解速度がメトキシ型より遅い

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

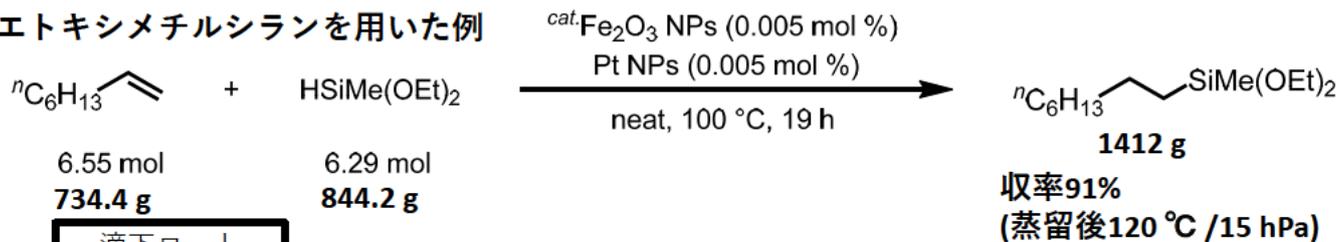
ICチップ基板の耐熱・耐水性・電気特性の向上



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



反応溶液からの単蒸留



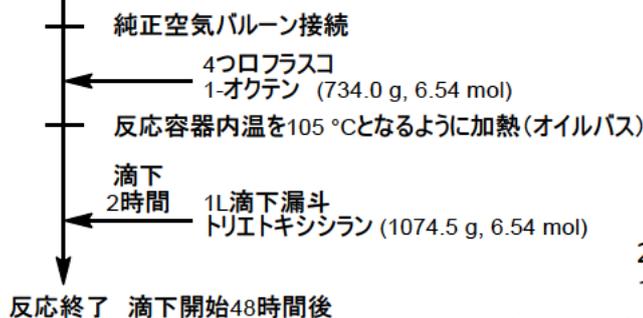
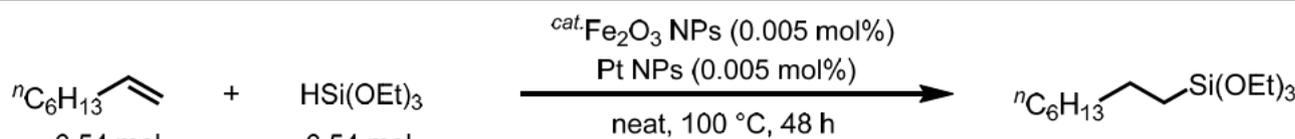
無色透明溶液

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**

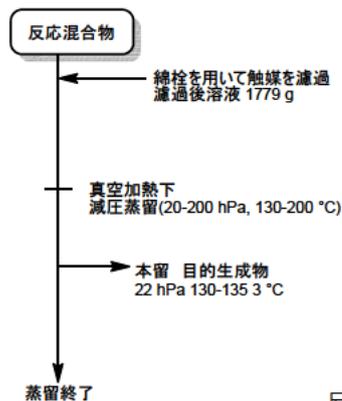
単蒸留により残留金属の低減を達成, 白金の残留量は検出限界値未満

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



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



反応終了後触媒をDMF溶液として回収した

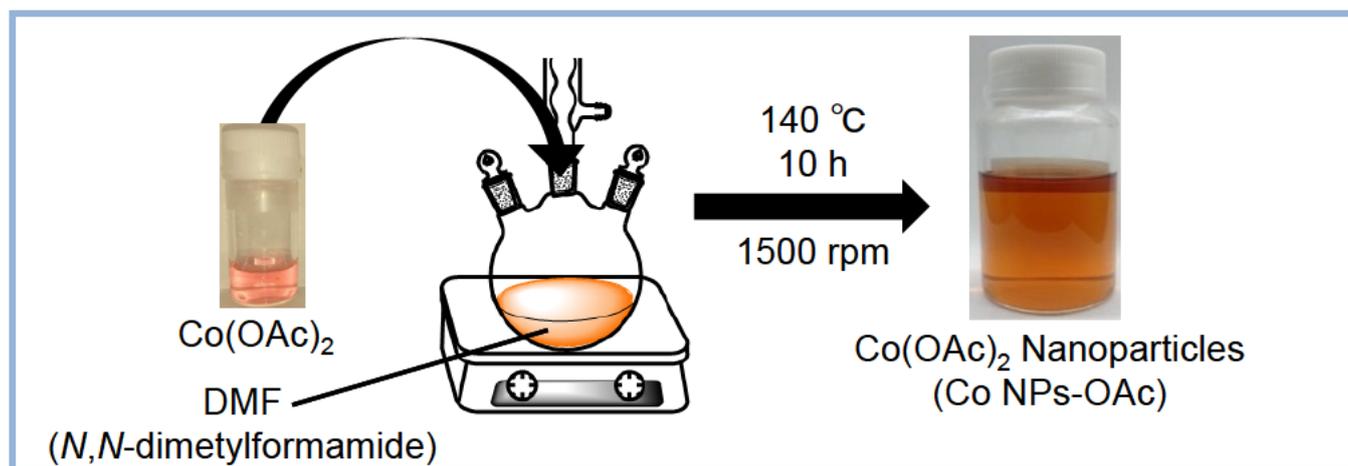


蒸留フラクション



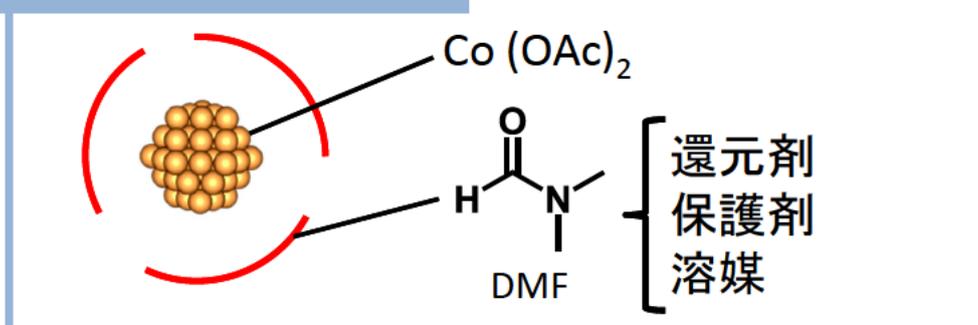
不均化しやすいトリエトキシシランを用いても、不均化がほとんど見られず、ヒドロシランを過剰量必要としない条件で反応が良好に進行した

DMF保護酸化コバルトナノ粒子の合成法

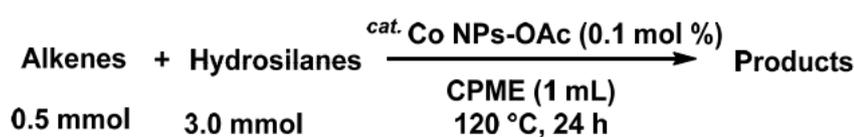


特開2020-132628 (2020.8.31)

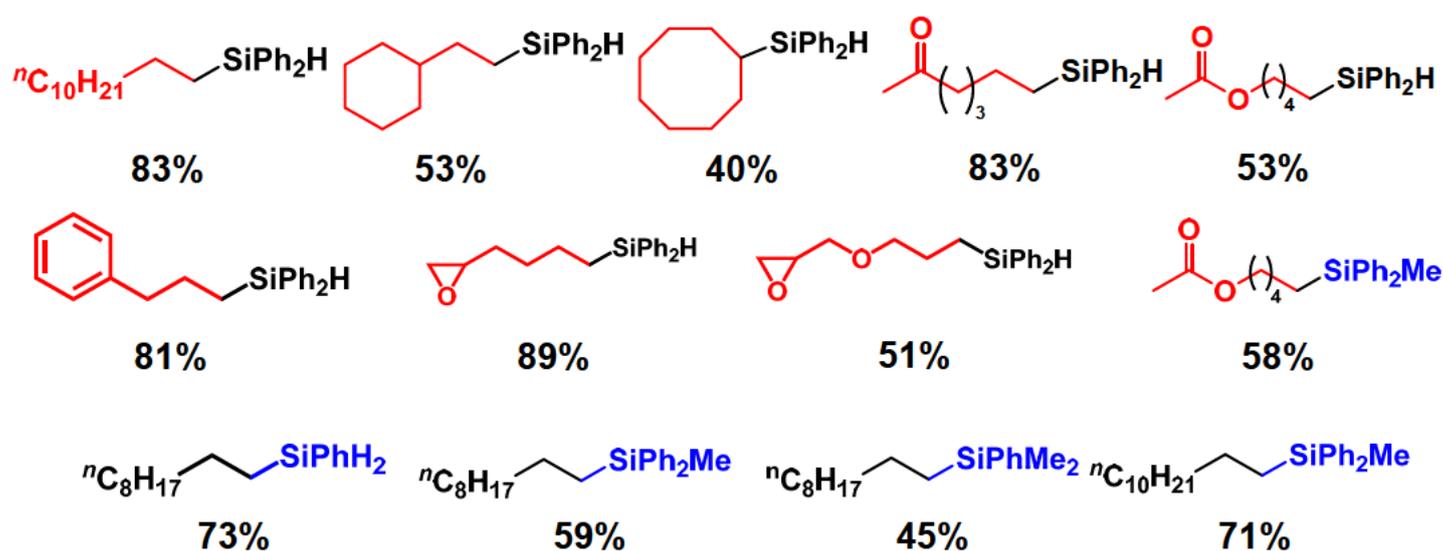
State of DMF-protected NPs



基質拡張

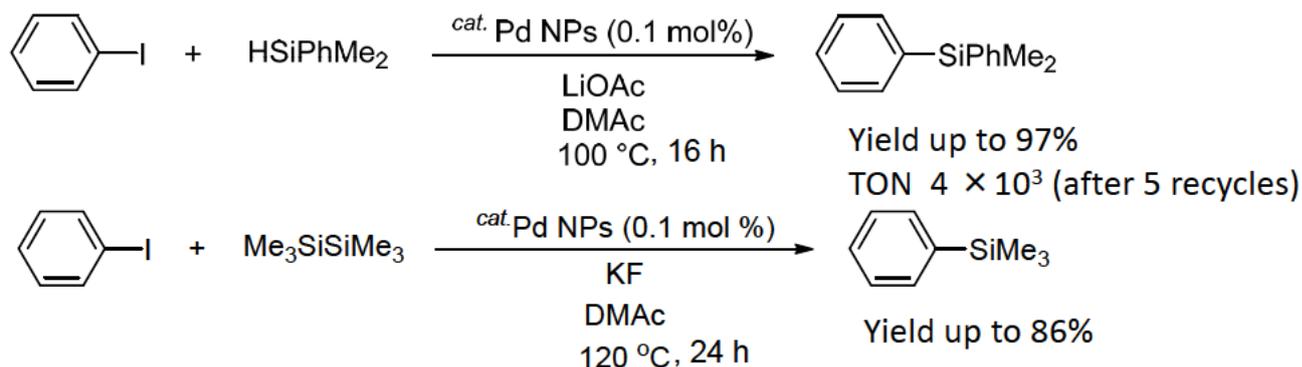
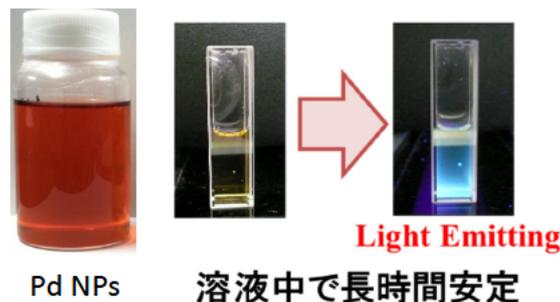
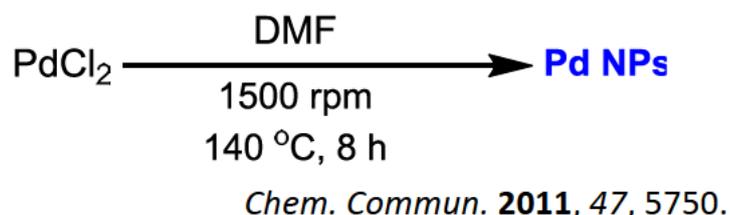


Isolated yield



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

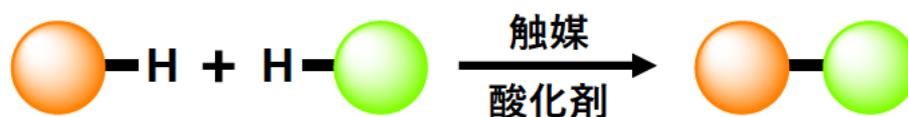
DMF保護Pdナノ粒子触媒によるハロアレンとヒドロシラン/ジシランとのクロスカップリング



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)

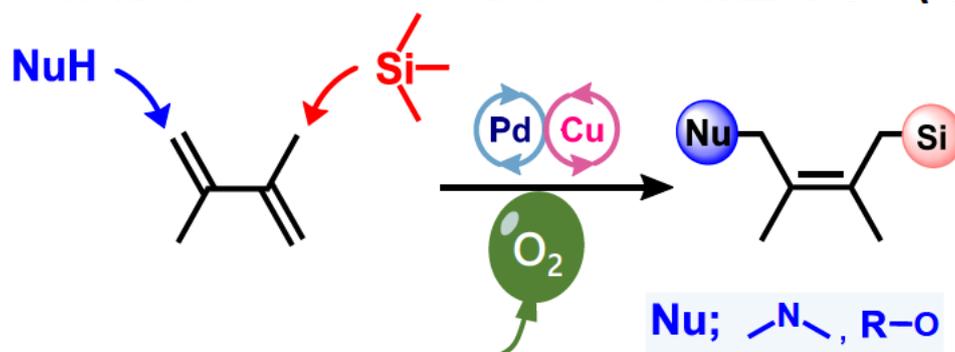
研究背景 (環境調和型ケイ素導入法の開発)

□ 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)

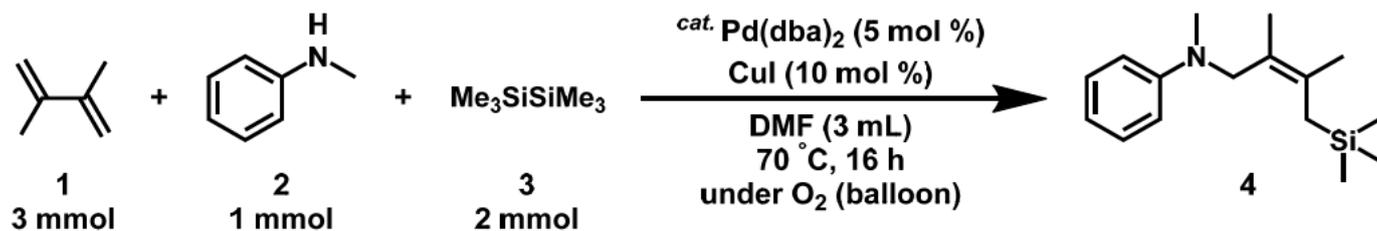


- 新規含ヘテロ有機ケイ素化合物の合成
- ステップエコノミー
- 高選択的に進行
- 分子状酸素を使用
- 様々な基質を適用可能

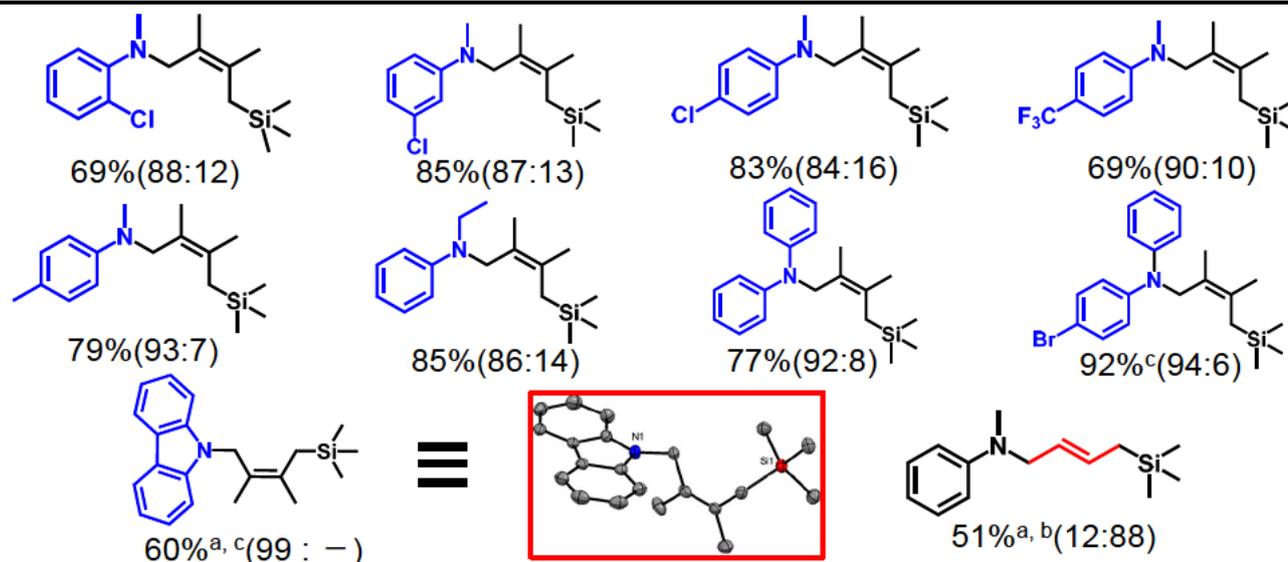
Nu: (アミン): 特許第6635257号(2019.12.27)
Chem. Eur. J. **2021**, 27, 4888.

Nu: (アルコール): 特開2021-066706 (2021.4.30)
Org. Lett. **2021**, 23, 4898.

基質拡張

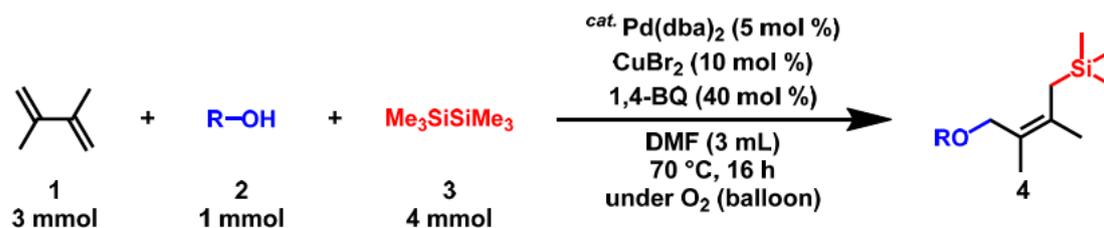


Product / Isolated Yield

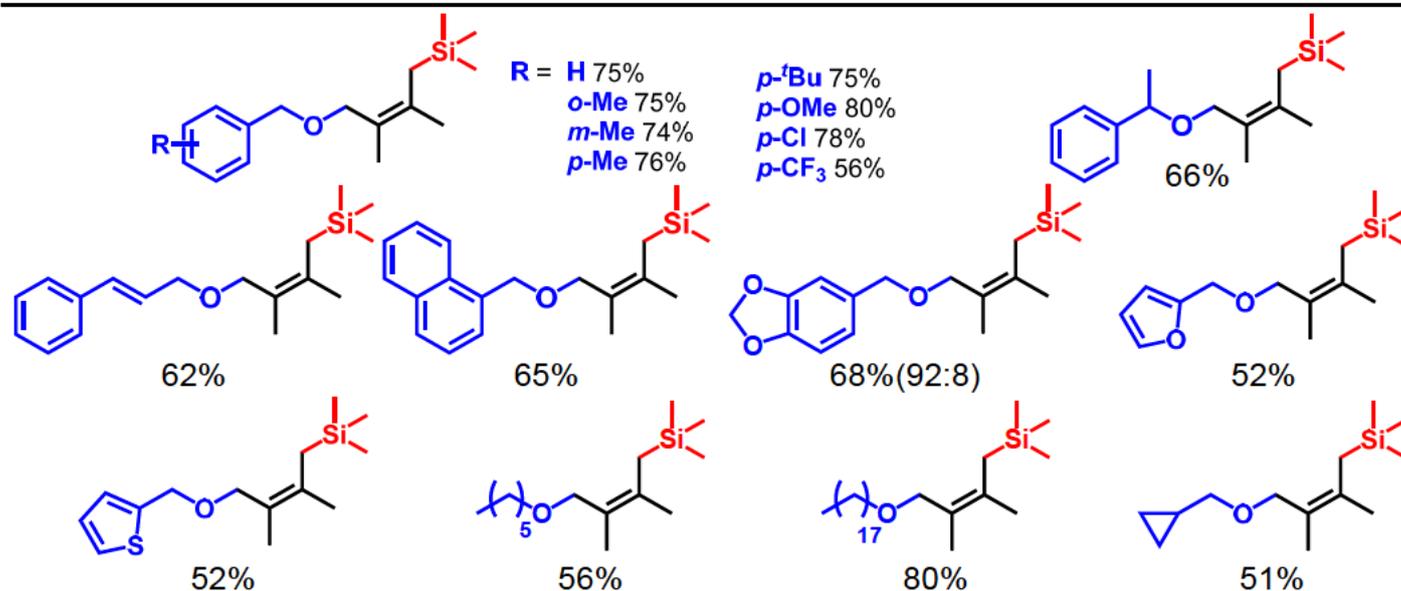


a) Disilane (5 mmol), Cul (30 mol %) were used b) DMF (8 mL) was used c) Reacted for 2 days

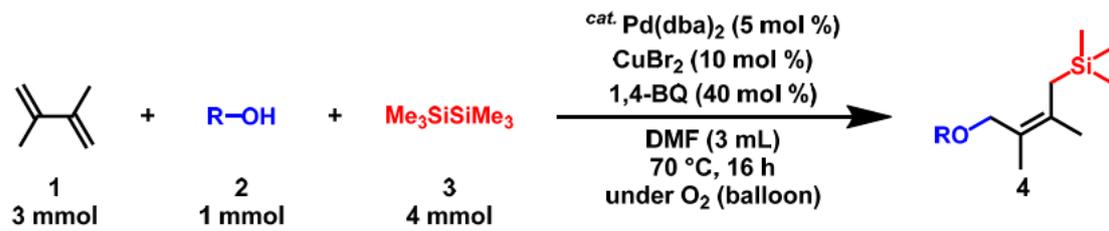
基質拡張1 (種々のアルコール)



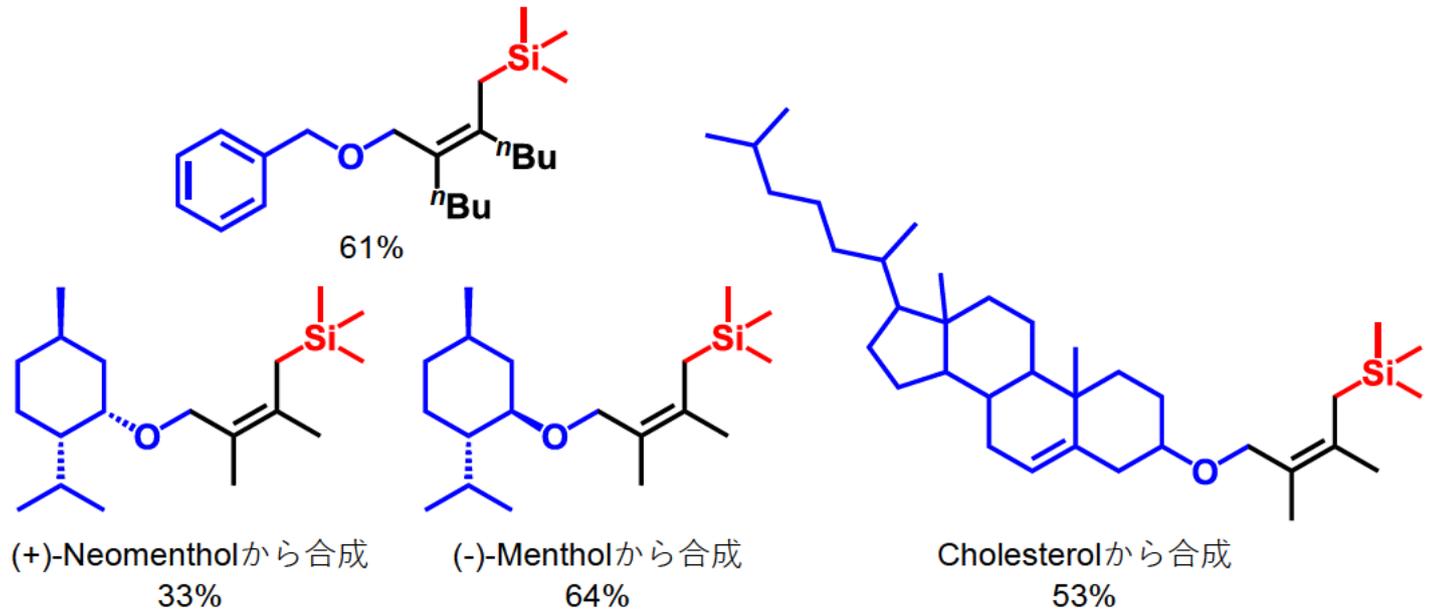
Product / Isolated Yield



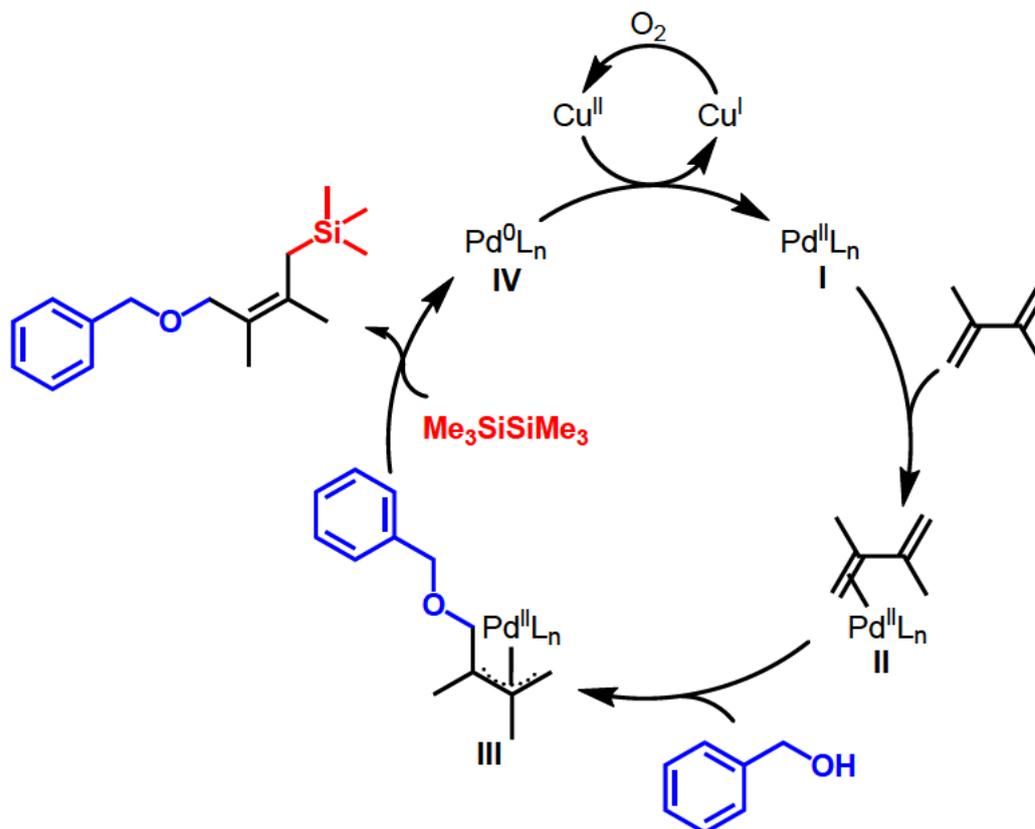
基質拡張2 (ジエン, 生物活性アルコール)



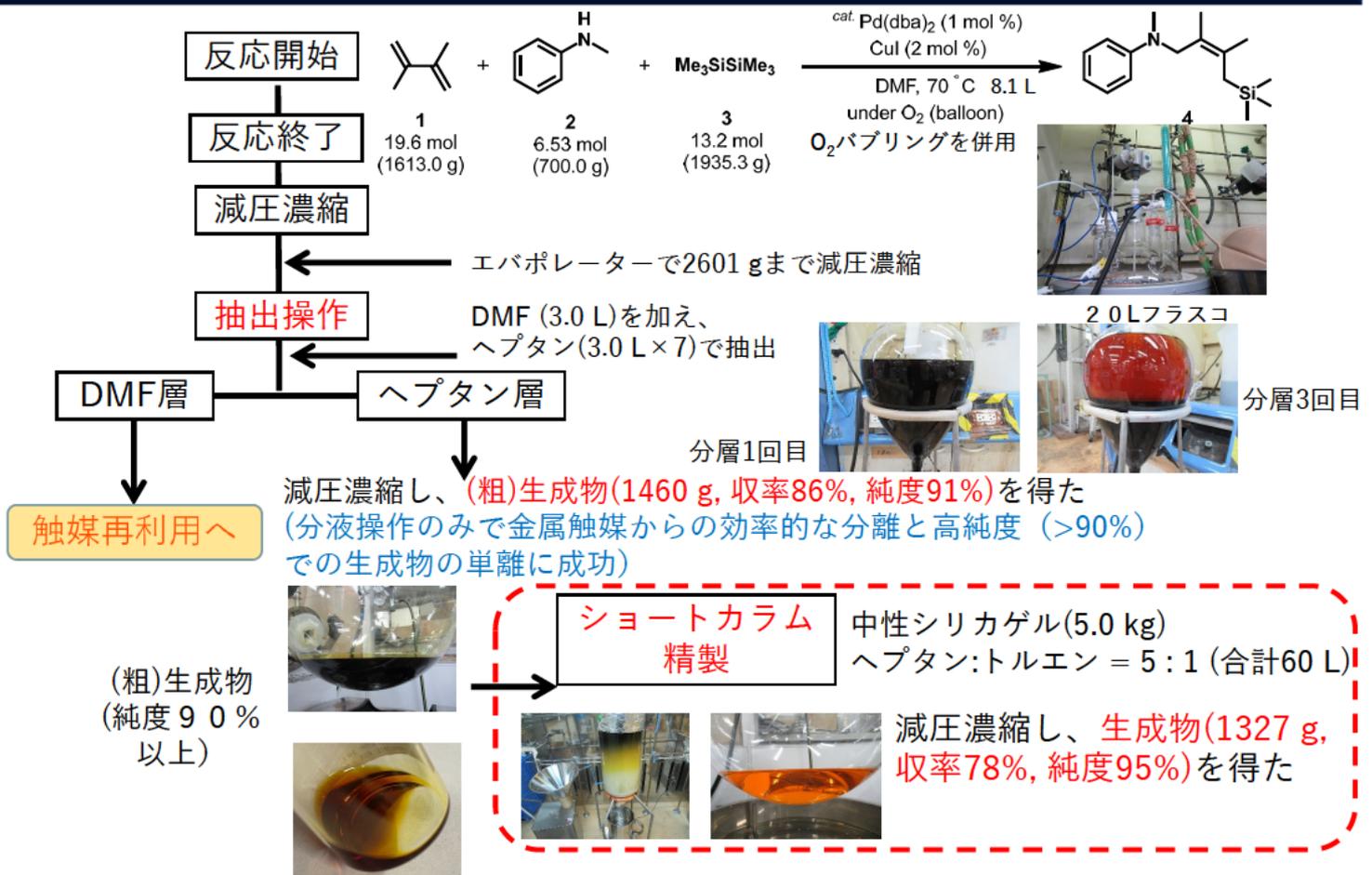
Product / Isolated Yield



想定反応機構(アルコキシシリル化反応)



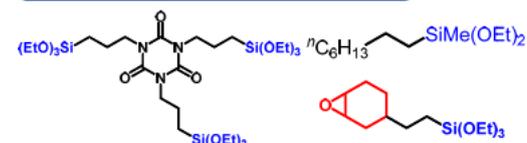
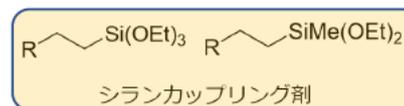
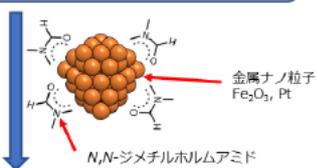
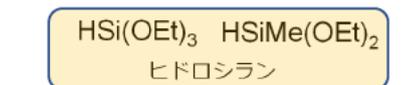
酸化的カップリング反応によるケイ素-炭素結合形成技術 1 kgスケール実験手順 (合成・生成物の抽出・カラム精製)



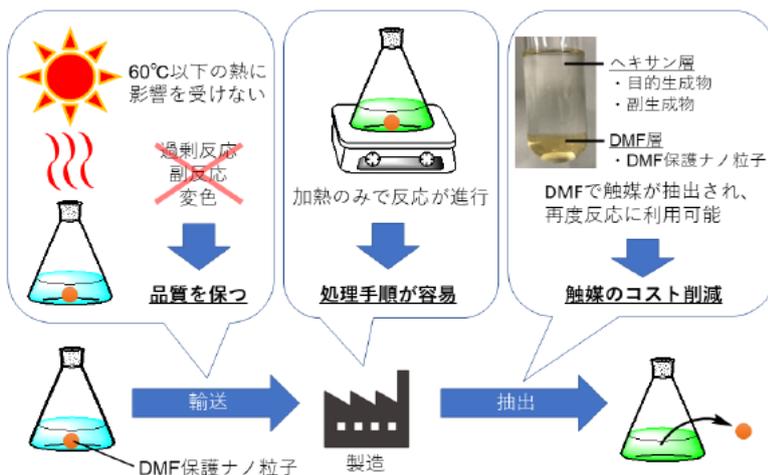
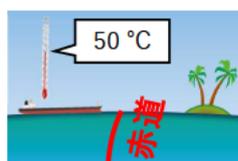
酸化鉄ナノ粒子触媒によるヒドロシリル化手法の開発：成果の活用

関西大学

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リル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リル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)

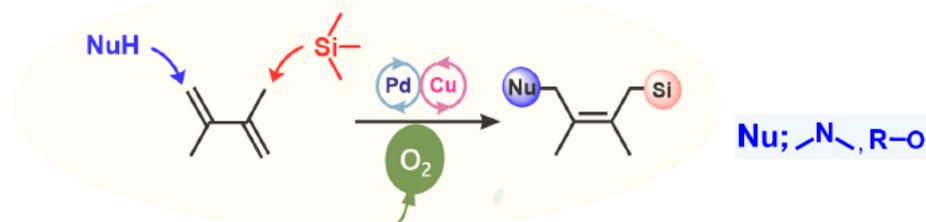


スケールアップ合成に最適!!
キログラム合成達成!



触媒の分離・再利用の簡便化

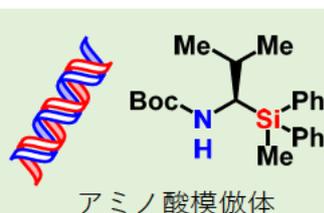
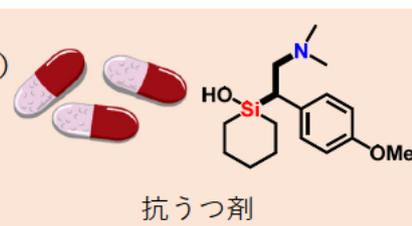
- ・残存金属の除去が容易かつ不活性ガス雰囲気のないヒドロシリル化プロセス
- ・不均化生成物や異性体、副生成物の生成が少ない安全なシリルカップリング剤合成プロセスの提供
- 触媒のサンプル提供可能
- 合成レシピの提供可能



サンプル提供可能
合成レシピの提供可能

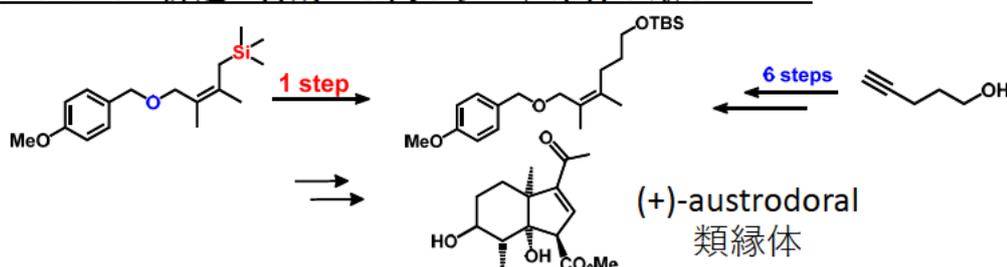
含窒素（酸素）含ケイ素化合物：医学・生物学など幅広い応用の可能性

活用
例えば)



- ・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

M. Iqbal, R. J. G. Black, J. Winn, A. T. Reeder, A. J. Blake, P. A. Clarke, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, 9, 5062

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。

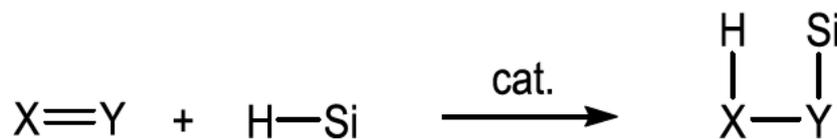
有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発 (有機ケイ素プロジェクト) 最終成果報告会

ヒドロシリル化反応に触媒活性を示す 均一系および不均一系卑金属錯体の開発

大阪市立大学 大学院理学研究科
中沢 浩

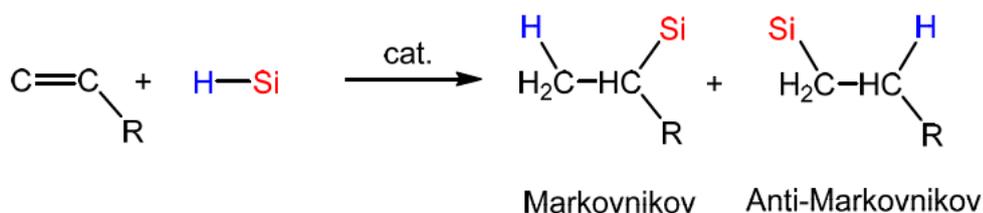
1

不飽和結合へのヒドロシリル化反応

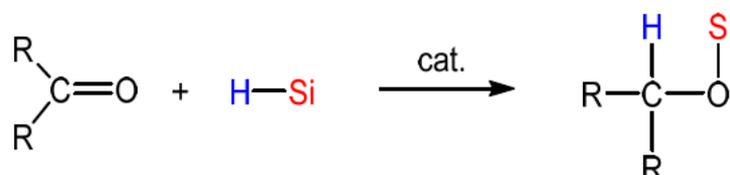


アトムエコノミカルなシリル基導入反応

オレフィンのヒドロシリル化反応

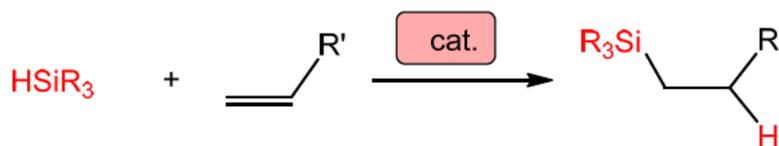


ケトンのヒドロシリル化反応



2

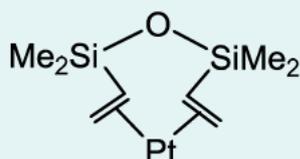
オレフィンのヒドロシリル化反応



ヒドロシリル化触媒



Speire's Catalyst



Karstedt's Catalyst

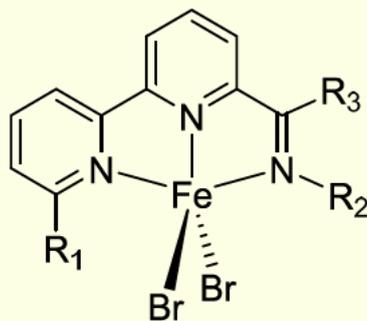
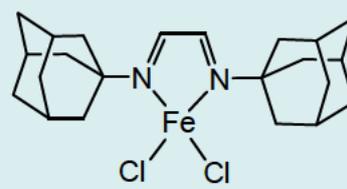
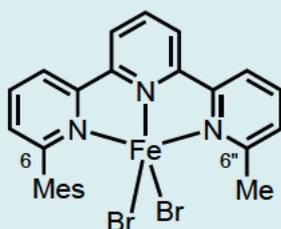
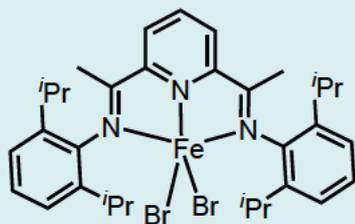
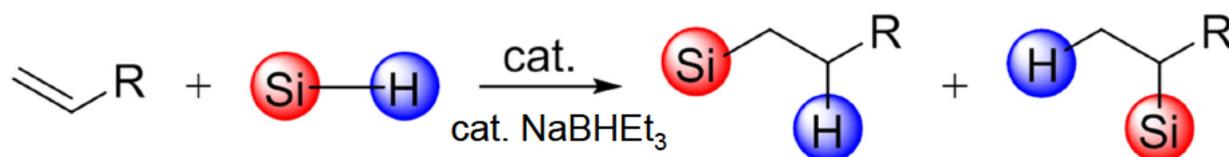
Pt 貴金属

限定的埋蔵量
高価
採可地の限定



Fe, Co etc. 卑金属

豊富な埋蔵量
安価
採可地が限定されない



イミノピリジン錯体

- 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(NaBHET₃)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

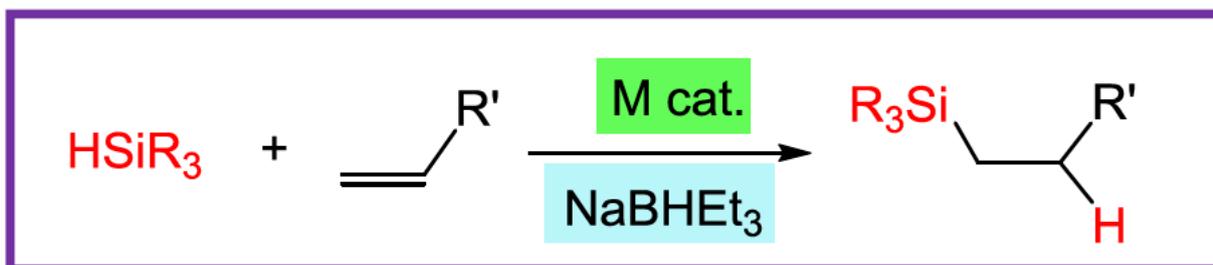
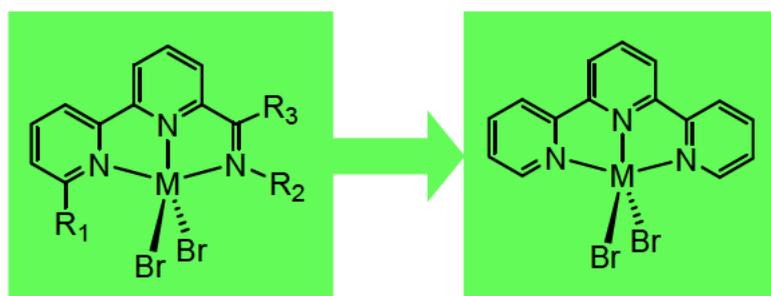
Bull. Chem. Soc. Jpn., 2016, 89, 394.

Organometallics, 2017, 36, 1727.

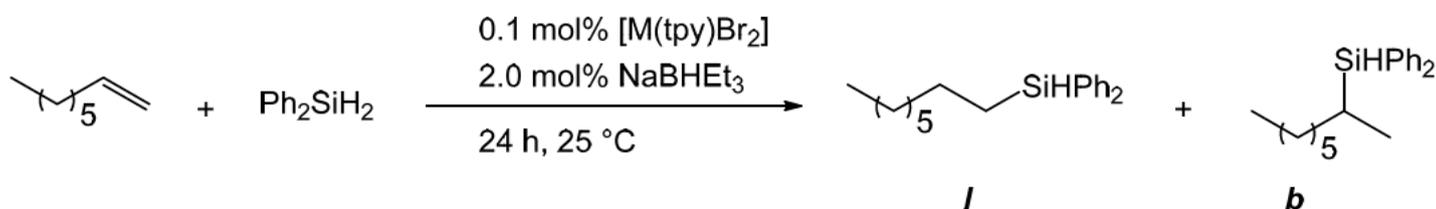
国際特許 PCT/JP2016/068329

上手くデザインされた
配位子をもつ錯体触媒

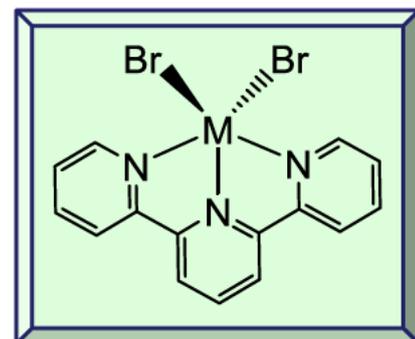
シンプルな配位子を持つ
錯体触媒へ



助触媒 (NaBHET₃) をマイルドな試薬とする系の構築



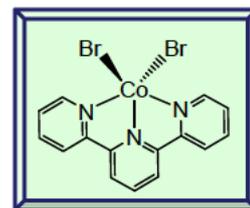
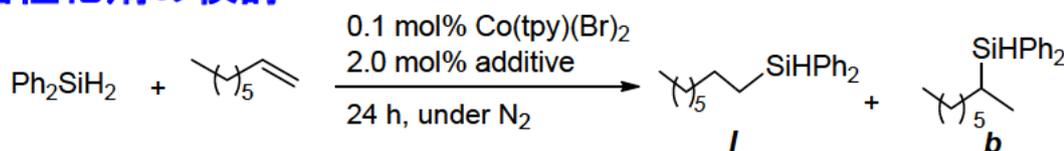
Entry	Pre-catalyst	Yield of <i>l</i>
1	[Mn(tpy)Br ₂]	No reaction
2	[Co(tpy)Br ₂]	84%
3	[Ni(tpy)Br ₂]	40%
4	[Cu(tpy)Br ₂]	No reaction



Co錯体が高いヒドロシリル化触媒能を示すことが判明

②-4 (固定化触媒) で使用

活性化剤の検討

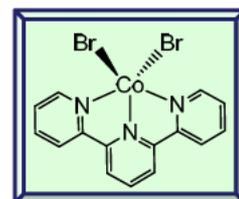
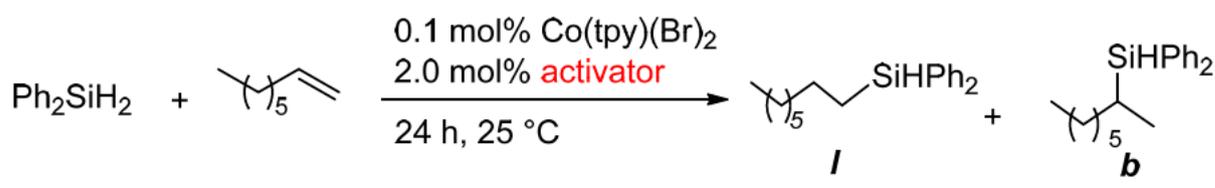


entry	additive	$\text{p}K_a$ (H ₂ O)	$\text{p}K_a$ (DMSO)	temp. (°C)	yield (%)	
					<i>I</i>	<i>b</i>
1	–	–	–	25	N.D.	N.D.
2	–	–	–	100	N.D.	N.D.
3	KO ^t Bu	17.0	29.4	25	99	N.D.
4	KO ^t Bu	17.0	29.4	100	96	1.8
5	KOPv	4.95		25	93	4.0
6	KOPv	4.95		100	95	4.2
7	KOAc	4.57	12.3	25	42	1.5
8	KOAc	4.57	12.3	100	95	4.6
9	K ₂ CO ₃	9.87		25	94	4.5
10	K ₂ CO ₃	9.87		100	95	4.8
11	KHCO ₃	6.11		25	67	3.0
12	KHCO ₃	6.11		100	95	4.7
13	K ₂ SO ₄	2.0	1.4	25	N.D.	N.D.
14	K ₂ SO ₄	2.0	1.4	100	14	N.D.
15	KNO ₃	-1.3	1.4	25	N.D.	N.D.
16	KNO ₃	-1.3	1.4	100	95	4.5
17	KF	3.2	15	25	49	2.1
18	KF	3.2	15	100	90	3.6

$\text{p}K_a$ が大きいほど、添加効果大きい

9

残留触媒の検討



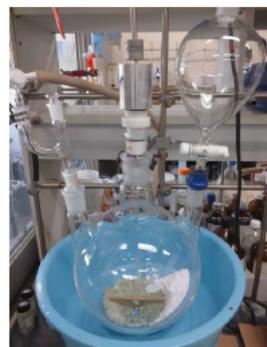
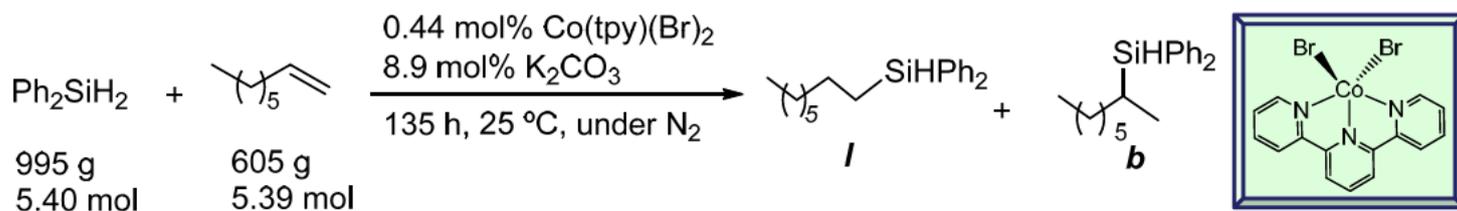
反応終了後、溶液をドライシリカゲル(0.6 g)に通し、溶出液をICP(発光分光)分析

entry	activator	yield (%)			Co (μg/g)
		<i>I</i>	<i>b</i>	total	
6	K ₂ CO ₃	95	4	99	< 0.5
7	NaBHET ₃	80	8	88	< 0.5

検出下限以下

反応後の溶液を少量のシリカゲルカラムを通すだけで、
錯体触媒の残留濃度は検出下限以下となる

Kg スケール実験



Co(tpy)(Br)₂
K₂CO₃



1-octene suspension
Drop of Ph₂SiH₂



After dropping



Isolation of product

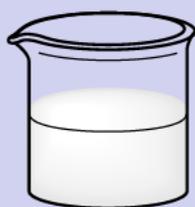
1.6 kg スケール実験

ヒドロシリル化生成物 1574 g (収率98%) *l* : *b* = 95 : 5 (選択性 95%)

11

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

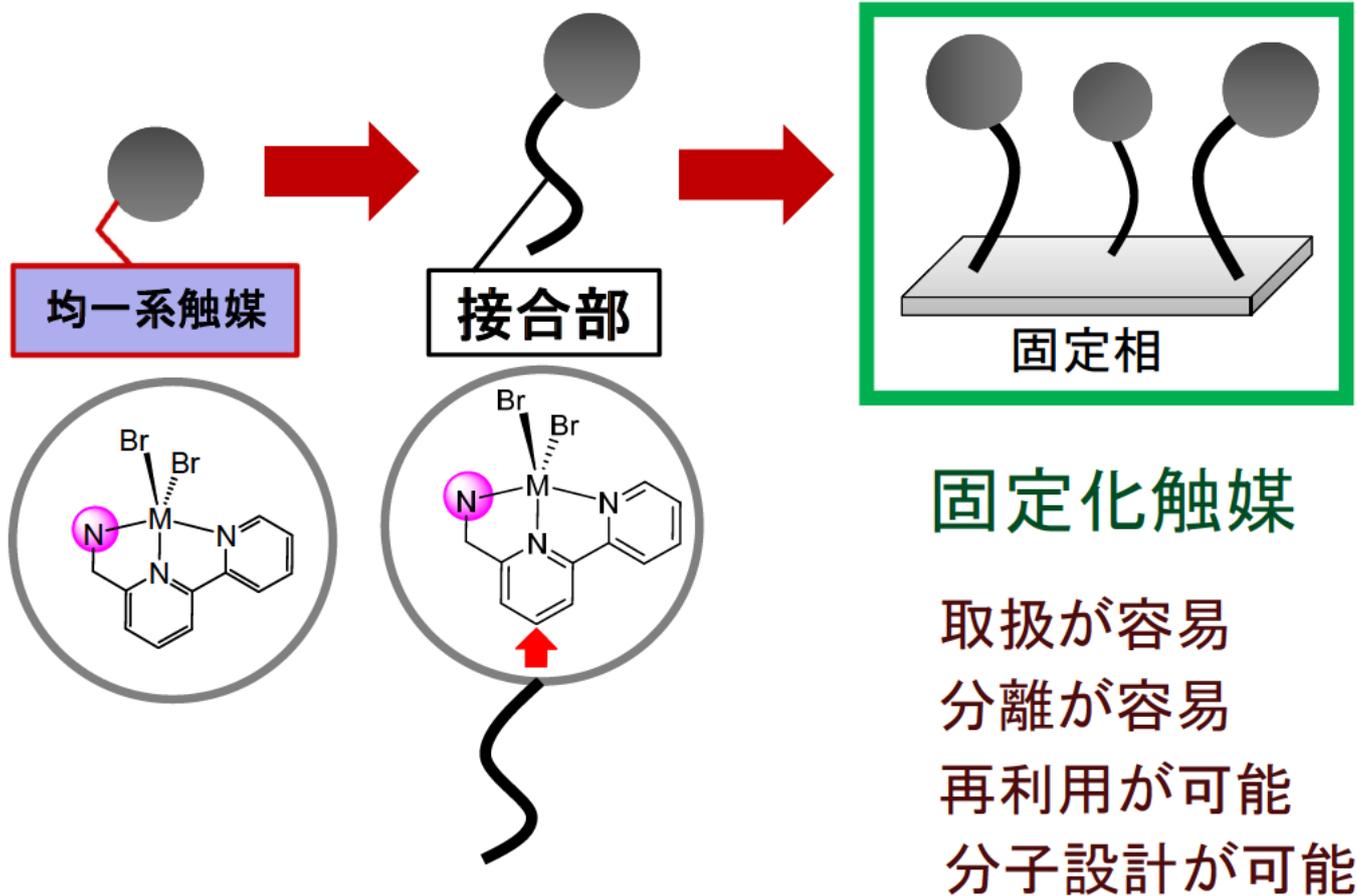
容易

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

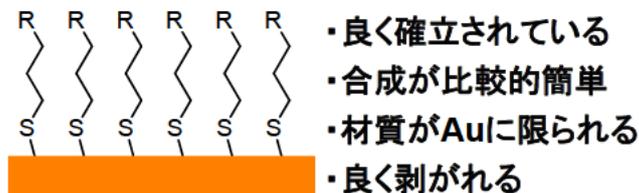
12



固定相と接合部の組み合わせ

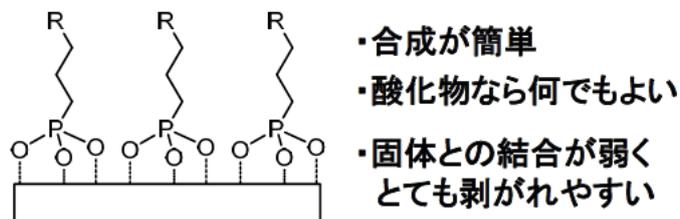
固体の材質と分子のアンカー基の組み合わせ

Au-チオール系



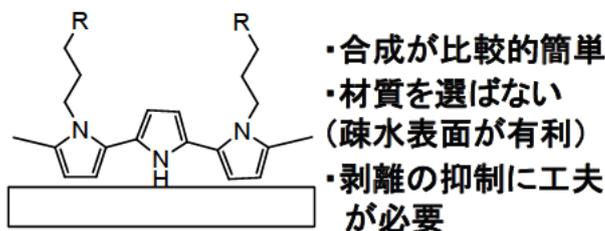
Chem. Rev. 2005, 105, 1103 など多数

酸化物-ホスホン酸系



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

ポリピロール系



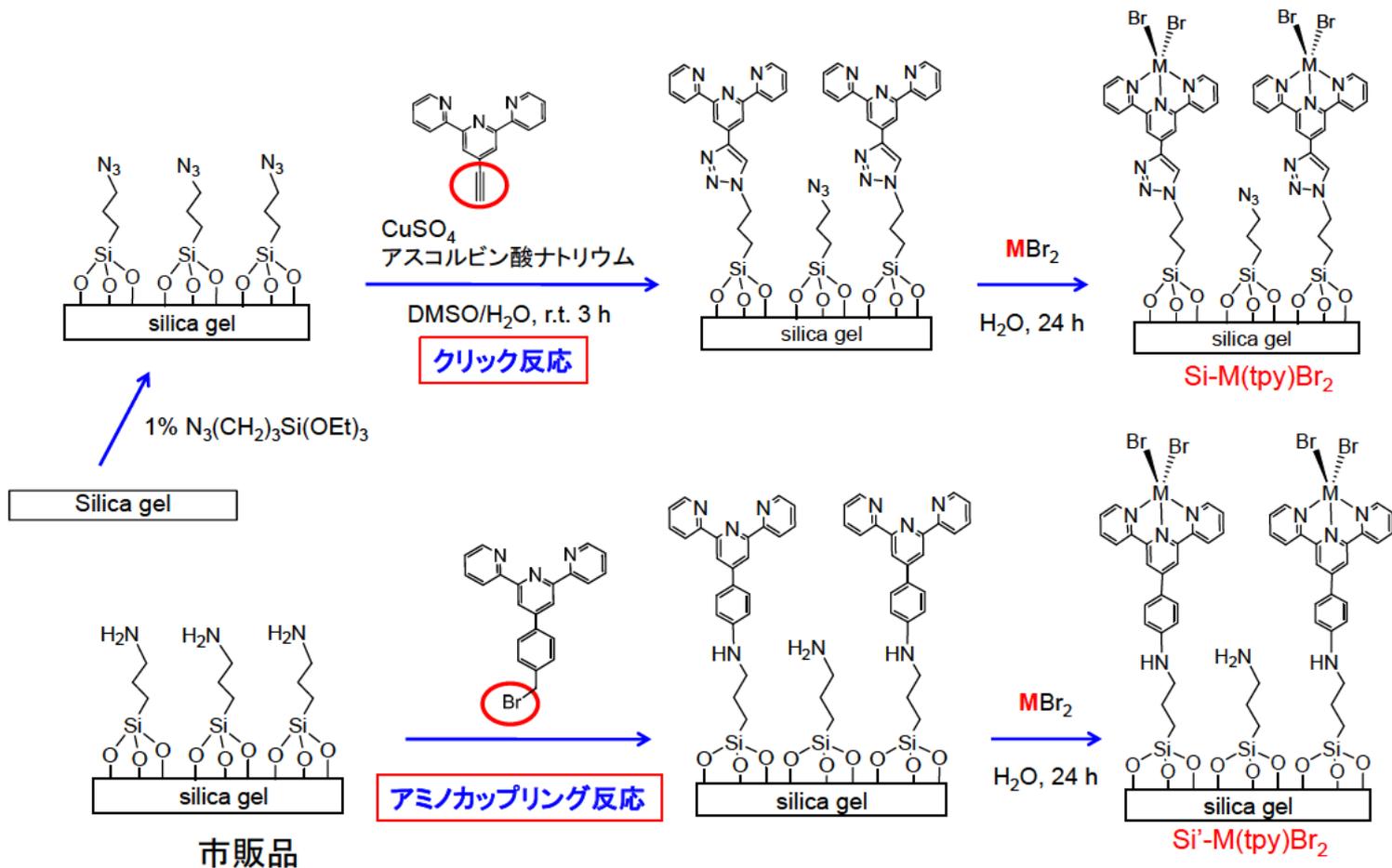
Inorg. Chem. 2015, 54, 5105 など

酸化物-SiO系



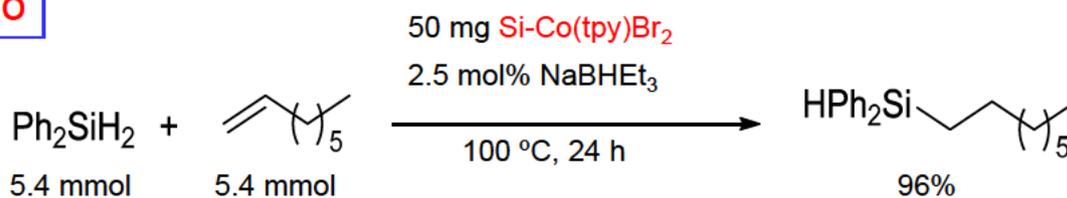
J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 2750 など

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



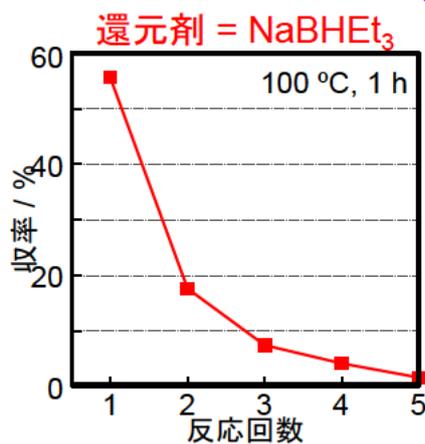
15

M = Co

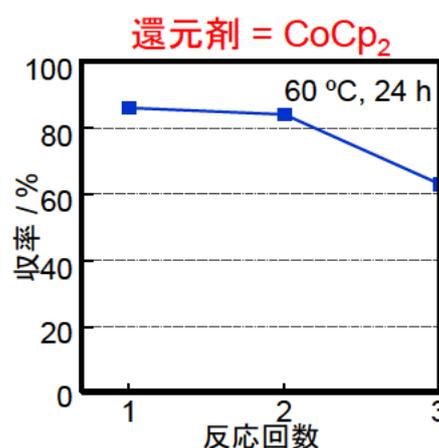


Co(tpy)Br₂錯体を固定化した触媒(Si-Co(tpy)Br₂)で良い活性を示した

Si-Co(tpy)Br₂ 触媒の問題点



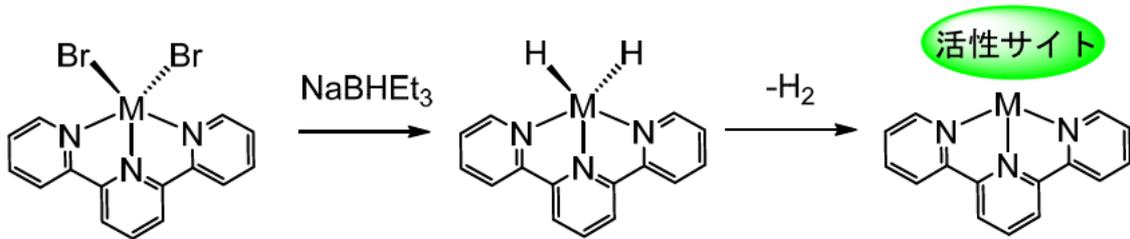
NaBHET₃を還元剤とすると、シリカ表面から錯体が解離するため、反応を繰り返すと触媒活性が低下する



CoCp₂を還元剤とすると、触媒の活性低下が低減されるが、CoCp₂が高価である

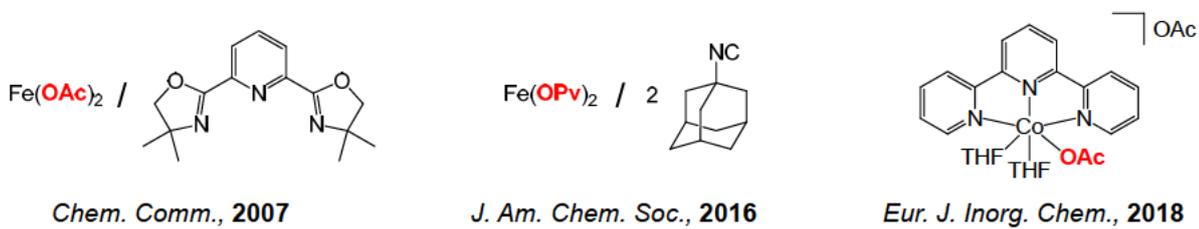
16

還元剤 (NaBH₄) の役割



還元剤を用いない触媒系

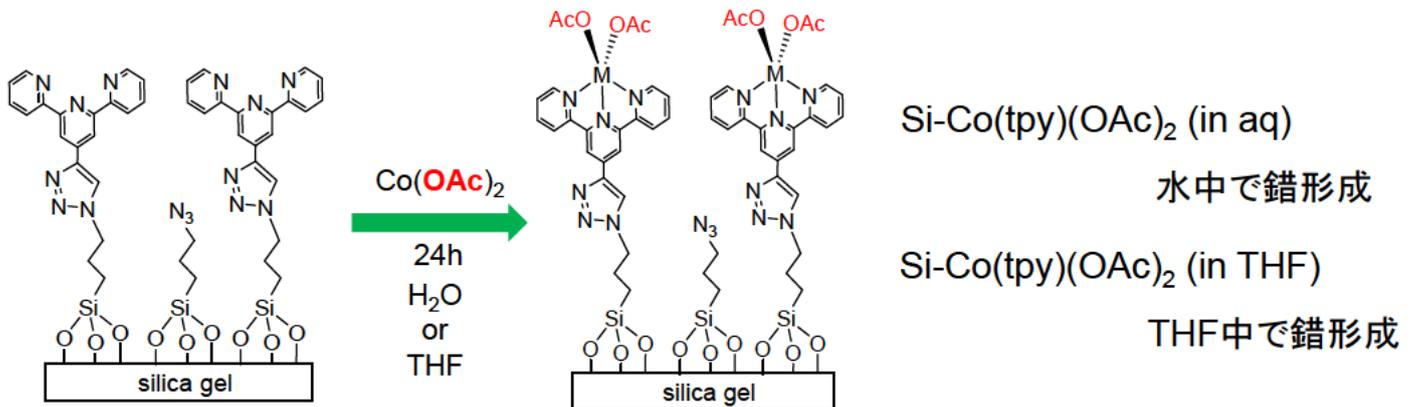
2価の第一遷移金属を用いた、還元剤不要な触媒的ヒドロシリル化反応系



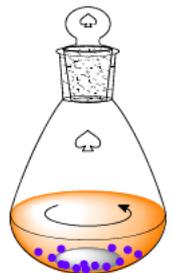
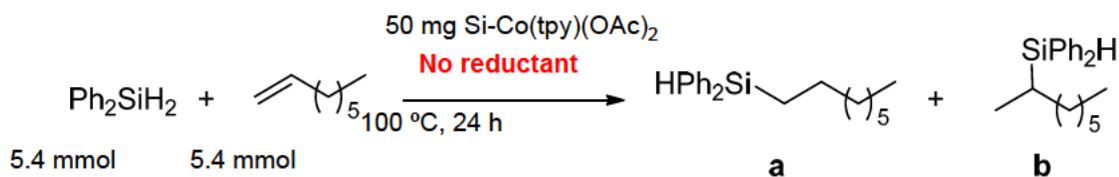
いずれも酢酸イオン(OAc)やピバル酸イオン(OPv)などのカルボン酸イオンを単座配位子として有する

17

酢酸イオン配位子を導入したSi-Co(tpy)触媒の性能評価



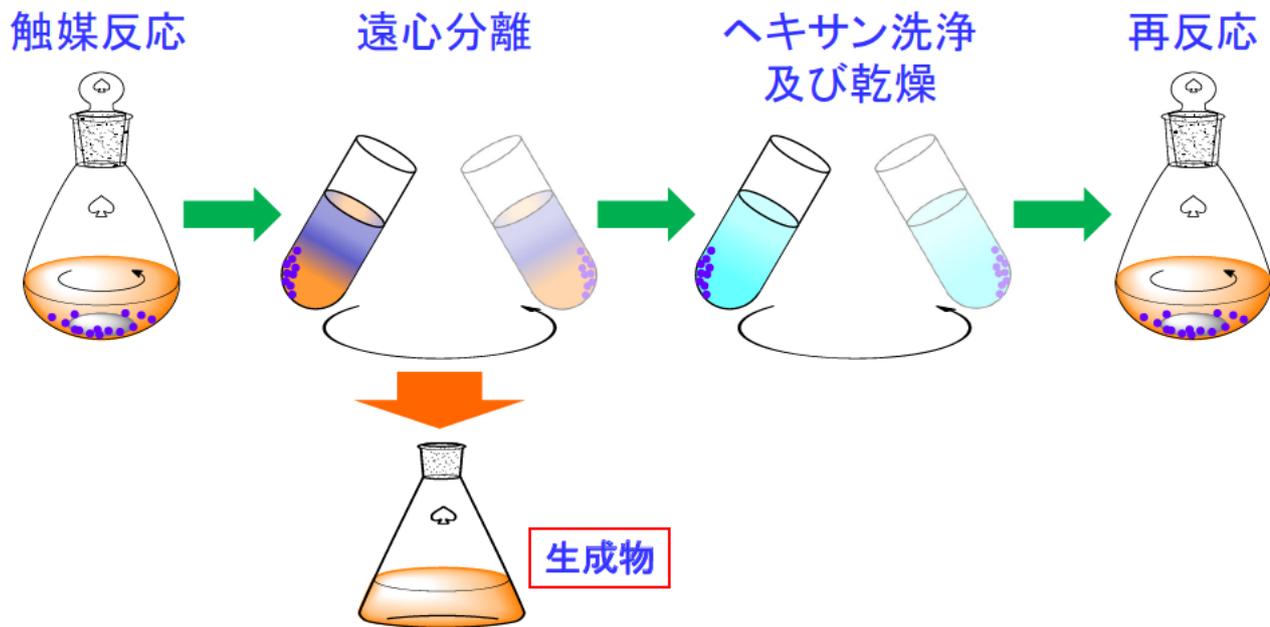
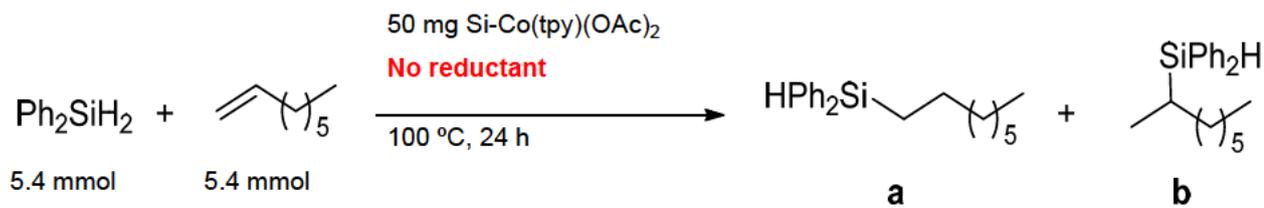
Si-Co(tpy)(OAc)₂を用いたオレフィンのヒドロシリル化反応



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

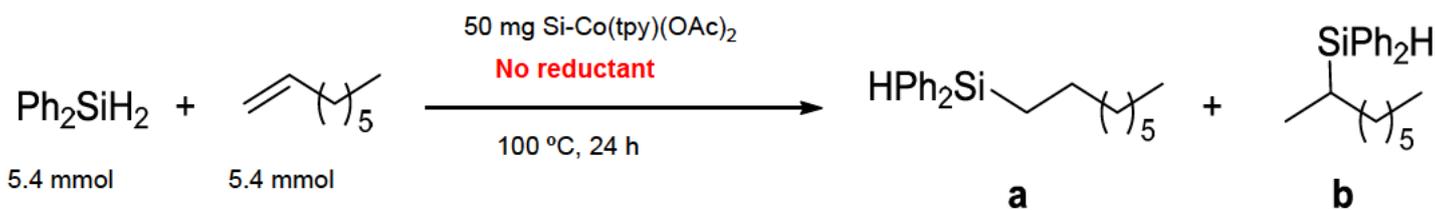
18

Si-Co(tpy)(OAc)₂ 触媒を用いた繰り返し反応



19

Si-Co(tpy)(OAc)₂ 触媒を用いた繰り返し反応

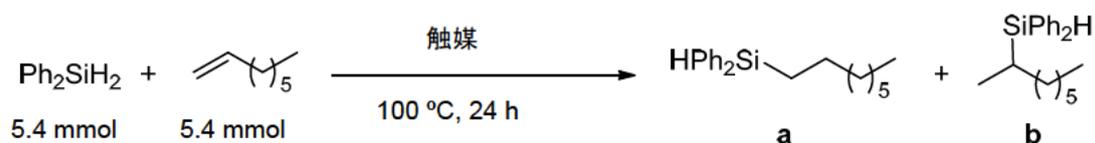


固定化触媒	反応回数	収率 (%)	
		a	b
Si-Co(tpy)(OAc) ₂ (in aq)	1	96	1.9
	2	95	4.1
	3	96	4.0
Si-Co(tpy)(OAc) ₂ (in THF)	1	90	5.0
	2	88	3.7
	3	74	3.2

・繰り返し使用しても活性を維持

20

Si-Co(tpy)Br₂触媒を用いたヒドロシリル化反応(還元剤無し)



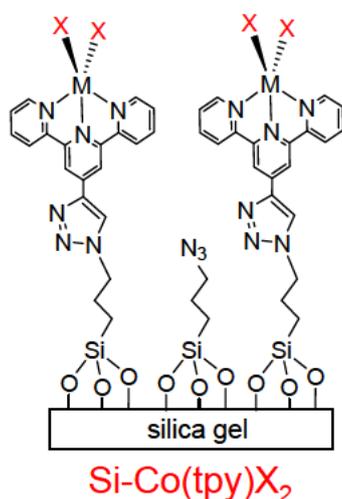
触媒	錯形成条件 (固定化触媒)	触媒量	還元剤	収率(%)	
				a	b
Si-Co(tpy)Br ₂ (in aq)	CoBr ₂ /H ₂ O	50 mg	-	96.1	2.6
Si-Co(tpy)Br ₂ (in aq)	CoBr ₂ /H ₂ O	30 mg	NaBHET ₃	92.8	7.0
Si-Co(tpy)Br ₂ (in THF)	CoBr ₂ /THF	50 mg	-	97.9	0.5
Si-Co(tpy)Br ₂ (in THF)	CoBr ₂ /THF	30 mg	NaBHET ₃	74.3	4.0
Si-tpy		50 mg		N.D.	N.D.
[Co(tpy)Br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

- Si-Co(tpy)Br₂ でも還元剤無しで触媒活性を發揮
- CoBr₂の錯形成は水中でもTHF中でも可
- 固定化していない[Co(tpy)Br₂]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)₃ の場合は還元剤が必要

21



• Si-Co(tpy)X₂ 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下でもヒドロシリル化活性を示す

• Si-Co(tpy)X₂ は繰り返し使用に耐える

ガラス容器壁へ
触媒を担持

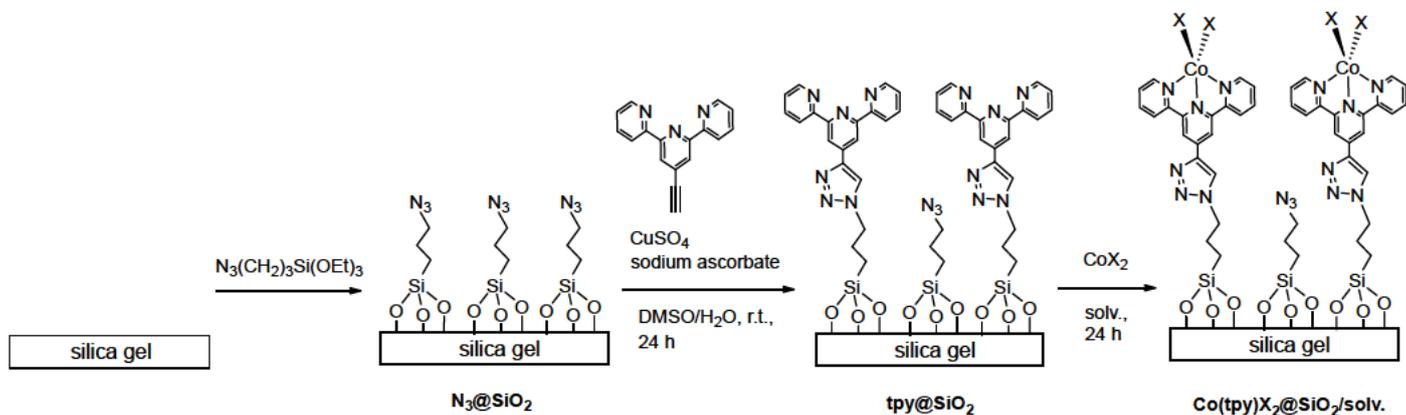
•ガラス容器触媒への展開



•フローリアクターへの展開

22

シリカゲル表面に固定化された錯体の定量



シリカゲル表面に固定化された $[Co(tpy)(Br)_2]$ の定量

EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
蛍光X線分析

EDXによる
元素観測値

Si	96.272
Co	0.208
Br	0.567



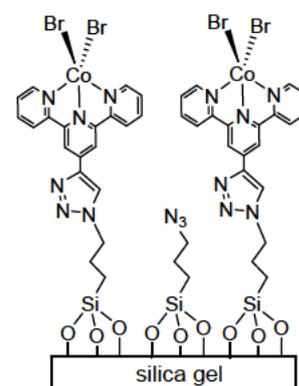
SiをSiO₂に換
算した重量比

SiO ₂	205.91
Co	0.208
Br	0.567

Coの量は 0.10 wt%

CoとBrのモル比

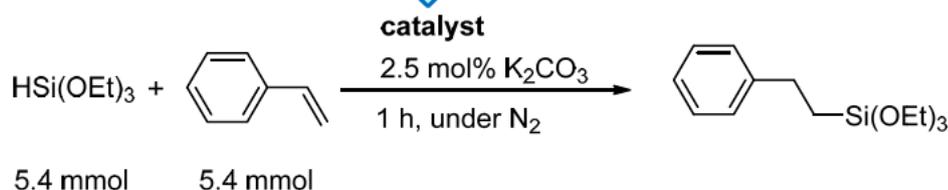
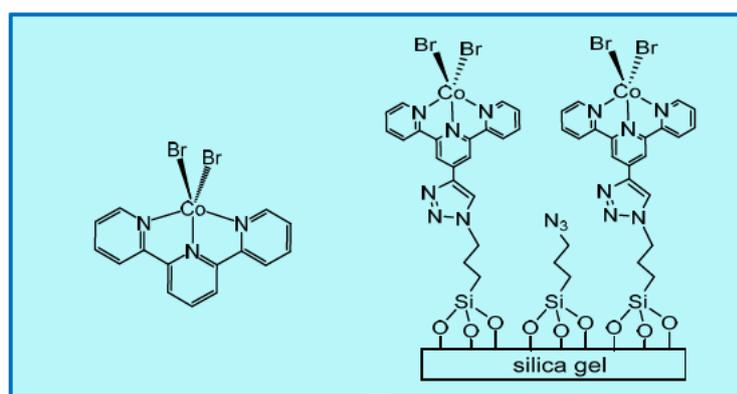
Co : Br = 1 : 2.01



25

均一系触媒と不均一系触媒の触媒能比較

$[Co(tpy)(Br)_2]$ の触媒能比較: 均一系触媒 vs 固定化触媒

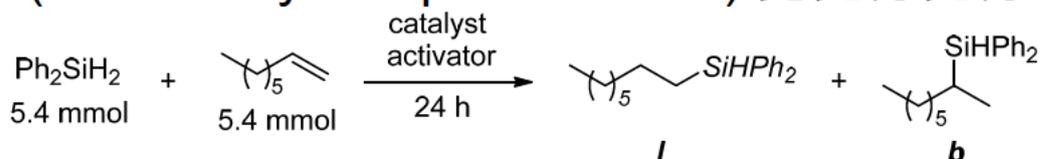


entry	catalyst	Co amount	yield	TON = TOF (h ⁻¹)
1	$[Co(tpy)(Br)_2]$	0.011 mol%	76%	6910
2	Si- $[Co(tpy)(Br)_2]$ 30 mg (Co: 0.1 wt%)	0.0094 mol%	86%	9120

26

残留触媒量の測定

ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析



触媒

錯体触媒: [Co(tpy)(Br)₂] 0.1 mol% 使用

反応終了後、溶液をドライシリカゲル (0.6 g) に通し、溶出液を分析

錯体固定化触媒: Si-Co(tpy)(Br)₂/H₂O 50 mg 使用

反応終了後、遠心分離によりシリカゲルを除去し、上澄み液を分析

ICP 分析

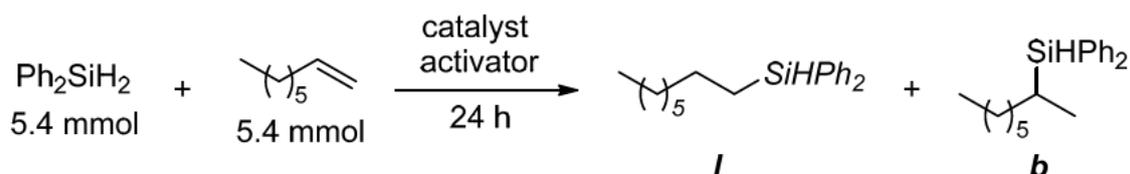
試料 0.05 g を PTFE 容器に量りとり、硝酸 (2.5 mL) を加え密封し、マイクロウェーブ分解 (最高温度 260°C)。放冷後フッ酸 (0.25 mL) を加え、水で 25 mL に定容。この溶液を 10 倍に希釈して ICP 装置で分析。

分析装置: ICP タンデム質量分析装置 8800 (アジレント・テクノロジー)

27

残留触媒量の測定

ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析



実験No.	触媒	触媒量	活性化剤	温度 (°C)	収率 (%)			Co (μg/g)
					1	b	total	
KBY717	Si-Co(tpy)(Br) ₂ /H ₂ O	50 mg	2.5 mol% K ₂ CO ₃	100	78	2	80	< 0.5
KBY718	Si-Co(tpy)(Br) ₂ /H ₂ O	50 mg	2.5 mol% KOPv	100	88	4	92	< 0.5
KBY719	Si-Co(tpy)(Br) ₂ /H ₂ O	50 mg	2.5 mol% K ₃ PO ₄	100	77	2	79	< 0.5
HRK165	[Co(tpy)(Br) ₂]	0.1 mol%	2.0 mol% K ₂ CO ₃	25	95	4	99	< 0.5
KBY710	[Co(tpy)(Br) ₂]	0.1 mol%	2.0 mol% NaBHET ₃	25	80	8	88	< 0.5

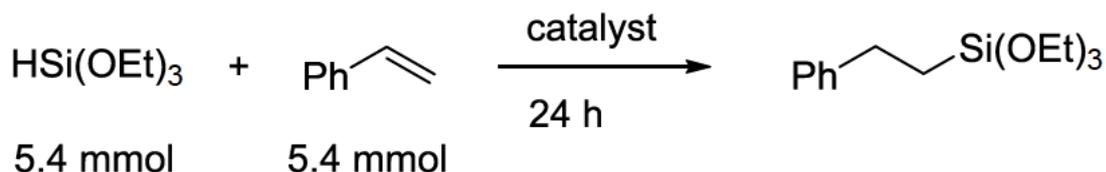
固定化錯体触媒の漏出は認められず

検出下限以下

28

残留触媒量の測定

ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析



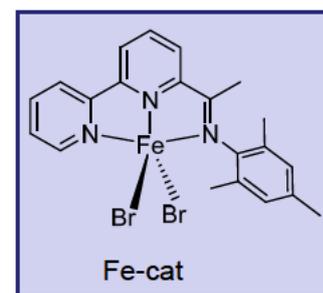
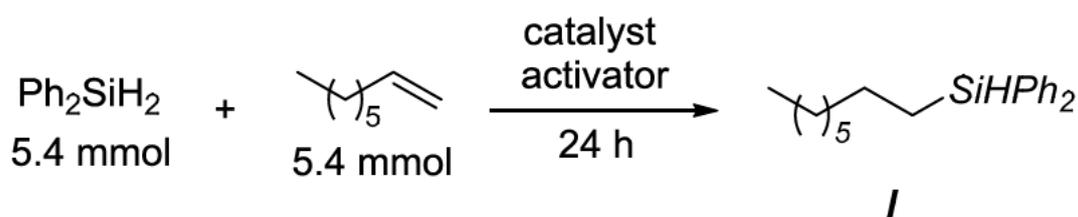
実験No.	触媒	触媒量	活性化剤	温度 (°C)	収率 (%)	Co (μg/g)
HRK168	Si-Co(tpy)(Br) ₂ /H ₂ O	50 mg	2.5 mol% K ₂ CO ₃	100	92	< 0.5
HRK166	[Co(tpy)(Br) ₂]	0.1 mol%	2.0 mol% K ₂ CO ₃	25	99	< 0.5
KBY711	[Co(tpy)(Br) ₂]	0.1 mol%	2.0 mol% NaBHET ₃	25	59	< 0.5

検出下限以下

29

残留触媒量の測定

ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析



実験No.	触媒	触媒量	活性化剤	温度 (°C)	収率 (%)		Fe (μg/g)
					1	total	
HRK170	Fe-cat	50 mg	2.0 mol% K ₂ CO ₃	100	84	84	< 2
KBY710-2	Fe-cat	50 mg	2.0 mol% NaBHET ₃	100	92	92	< 2

検出下限以下

30

30

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。

31

本研究により

ヒドロシリル化反応に対して

有用な卑金属錯体触媒を開発

錯体触媒の固定化技術の開発



特殊なヒドロシリル化以外の反応への応用

ヒドロシリル化以外の反応への応用

各種相談に応じます

32

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

1/28

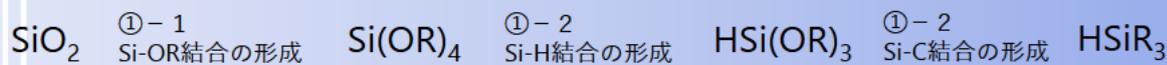
プロジェクト内での位置づけ①



北里大学
Kitasato Univ.

砂

アルコキシシラン

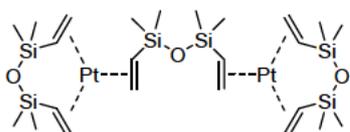


- ・シランカップリング剤
- ・反応性シリコーンの硬化

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

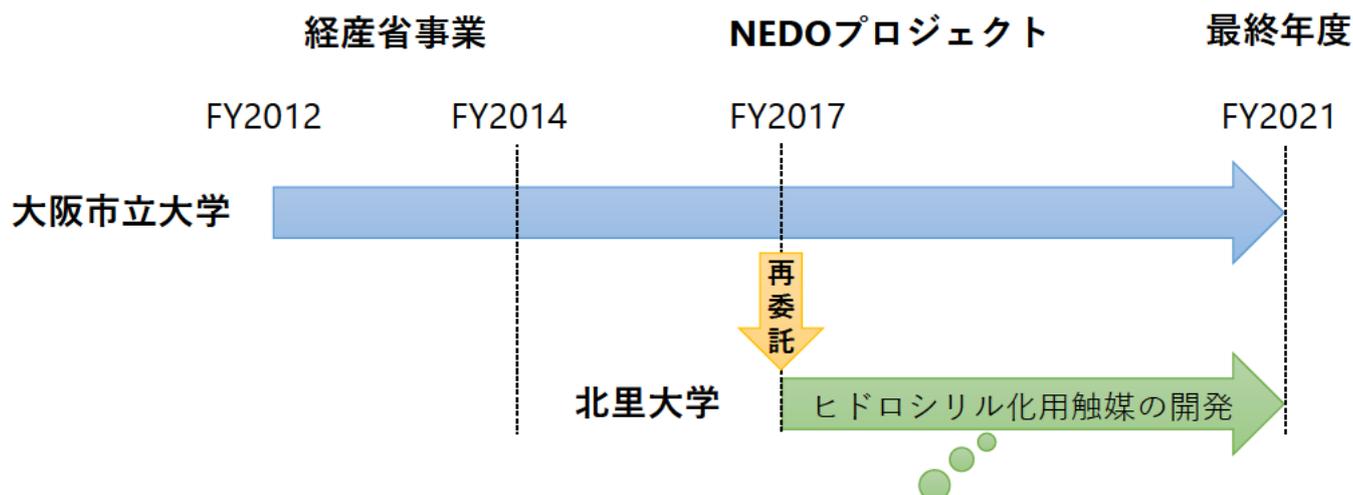


ヒドロシリル化用白金触媒
(例：Karstedt 触媒)

■ 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)

2/28



■ 2017年度より大阪市立大学からの再委託のもと研究開始

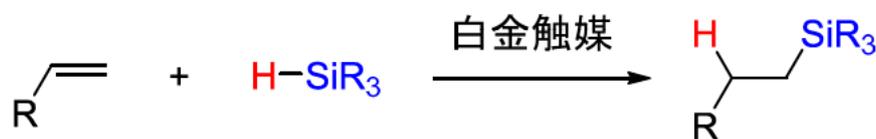
- ① 活性の向上（残留触媒低減）
- ② NaBH₄非存在下での反応
- ③ ハンドリング性（耐空気）

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

3/28

2017年時点での国内外の研究

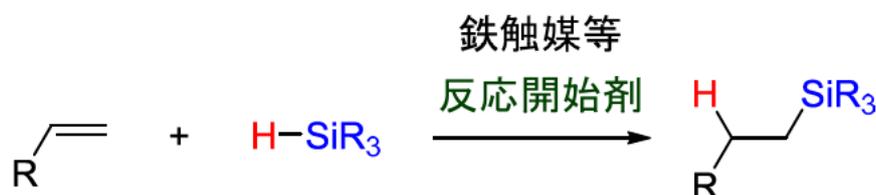
工業的に利用されるヒドロシリル化反応用触媒



- 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)

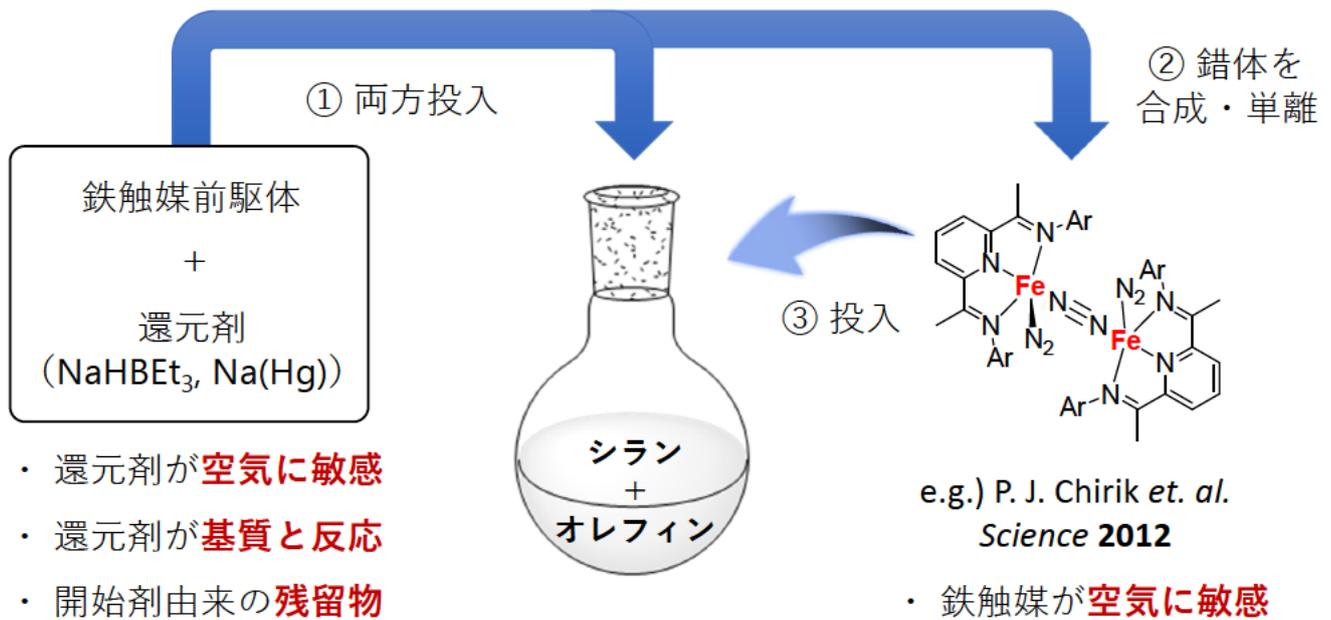
国内外
で研究

- 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）

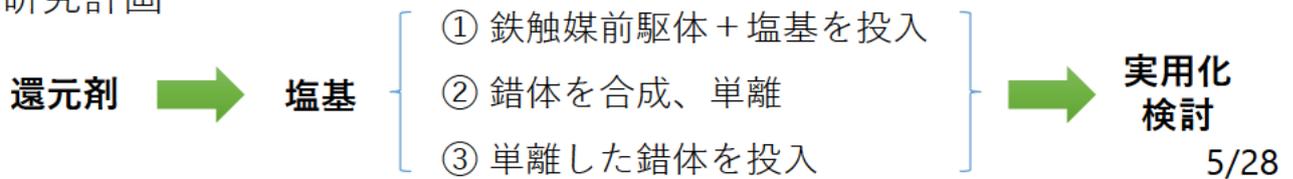


大学での研究開発で汎用されている反応開始剤：**NaBH₄**
(還元剤)

4/28

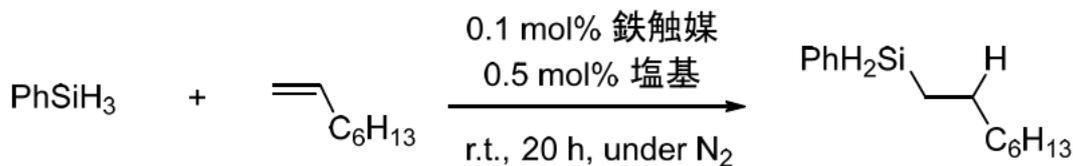


■ 研究計画

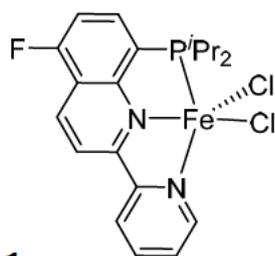


PNN鉄錯体の反応開始剤検討

— 種々の塩基（反応開始剤）を添加した条件下で反応を検討



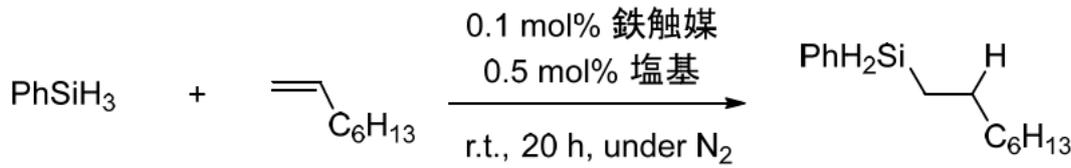
■ 鉄錯体触媒



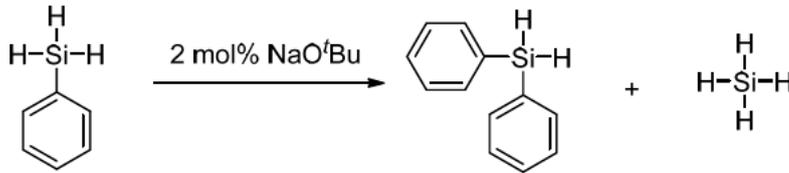
■ 反応開始剤

- 不使用 0%
- NaHBET₃ > 99% (還元剤)
- LiCH₂SiME₃ > 99%
- KO^tBu > 99%
- KOPv > 99%

NaHBET₃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

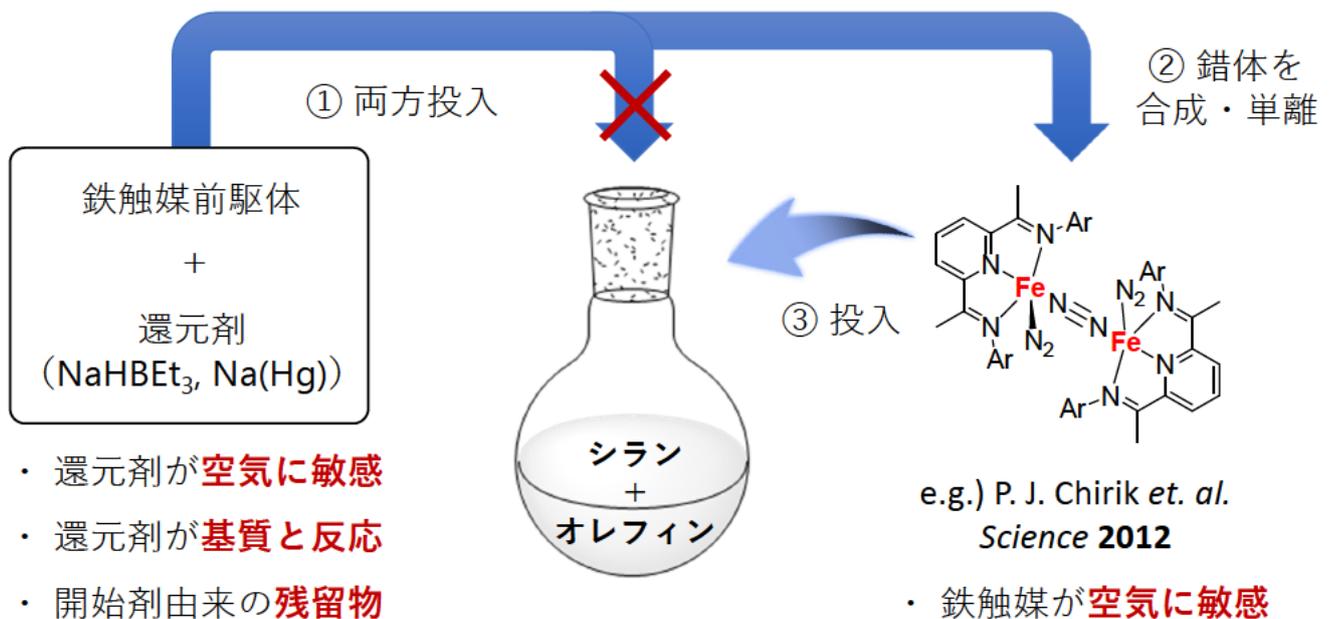
モノシラン
(自然発火性)

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

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

7/28

還元剤利用の問題点と解決策



研究計画

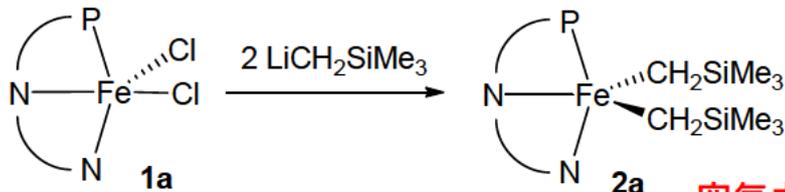
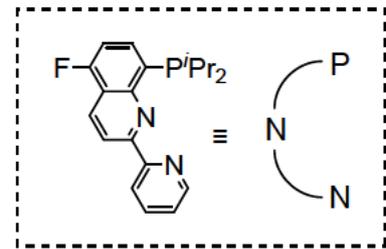
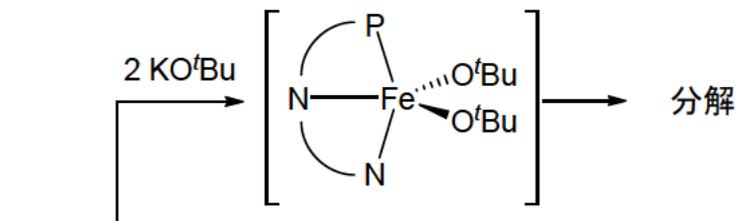
還元剤 → 塩基

- 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

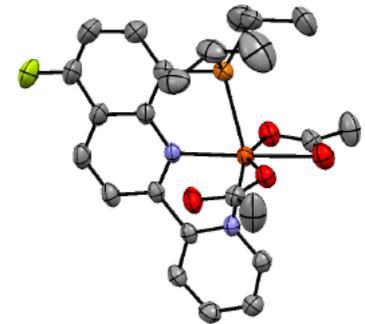
実用化
検討

8/28

– 錯体 + 塩基により生じる化学種を合成

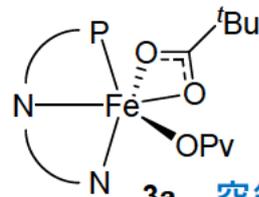


空气中で分解



3a の構造図 (ORTEP図)

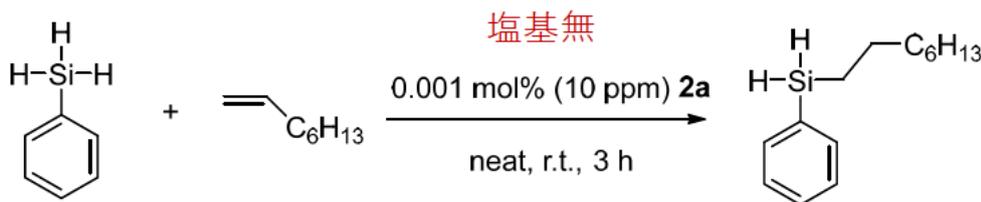
2 KOPv



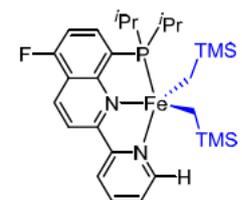
3a 空气中で安定

9/28

触媒活性、反応選択性調査



塩基無

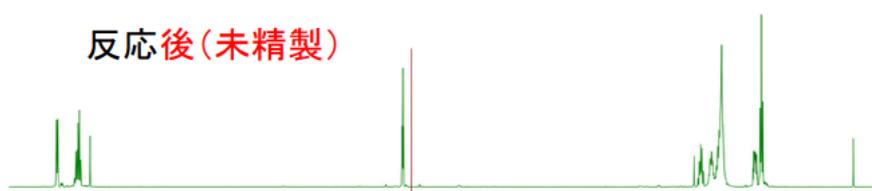


2a

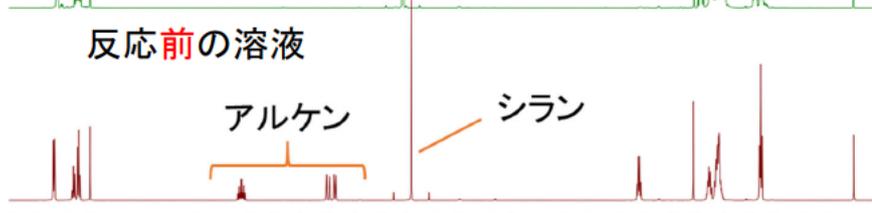
生成物(精製後)



反応後(未精製)



反応前の溶液



TON: 100,000

TOF: 33,333/h

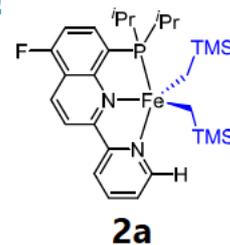
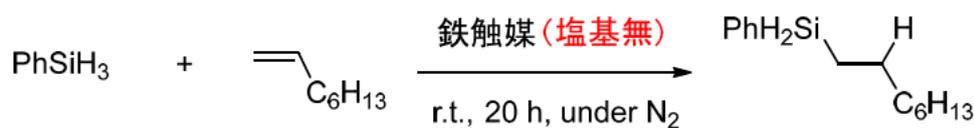
基質の完全消費
(変換率 ~100%)

高変換率!

高選択的!

10/28

– 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)

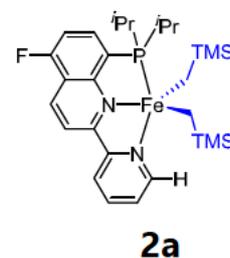
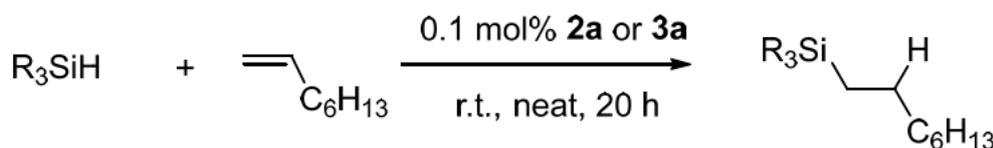
TON 480,000, TOF 10,000/h 以上を実現

論文情報: M. Kamitani, H. Kusaka, H. Yuge, *Chem. Lett.* 2019, 48, 1196-1198.

11/28

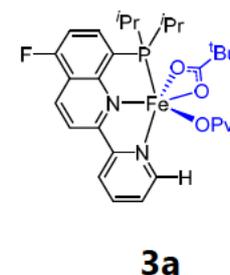
3 級シランに対する活性、選択性

– 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 ₃	Ph ₂ SiH ₂	Ph ₃ SiH	(EtO) ₃ SiH
2a: > 99%	2a: > 99%	2a: 0%	2a: 49%
3a: > 99%	3a: > 99%	3a: 0%	3a: 45%

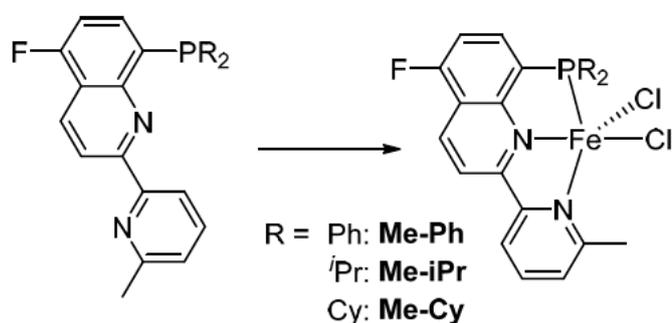
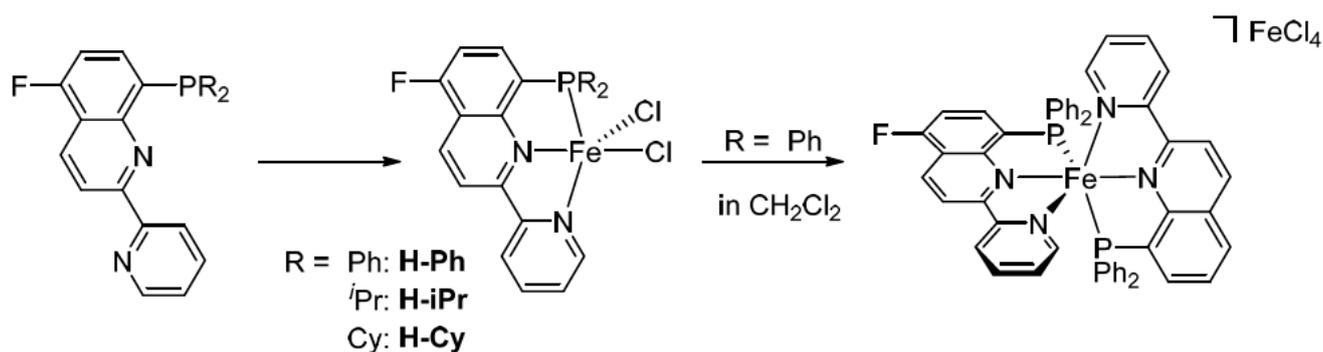


✓ 1 級 2 級シランには高活性、高生成物選択性

✓ 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)

12/28



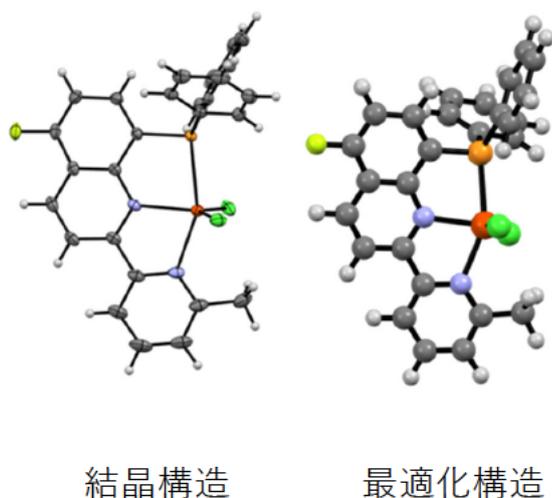
H-Phのみ結晶構造得られず



DFTによる構造最適化を利用

13/28

X線構造と最適化構造



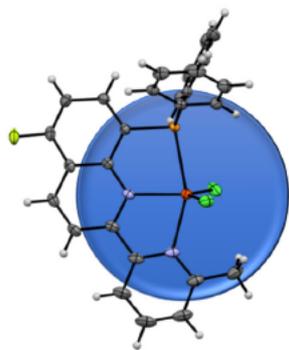
Bond distances (Å) and Angles (°) of **3d**

	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 _{Bur} (4.5 Å)	47.4	47.8

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

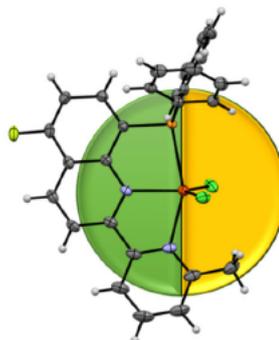
■ 計算により得られた構造（最適化構造）は X 線構造解析の結果をよく再現

14/28



全球分析 (Full sphere)

配位子骨格
Hemi sphere
(L)



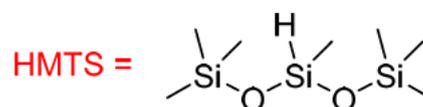
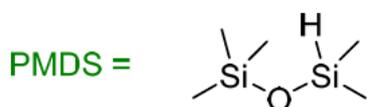
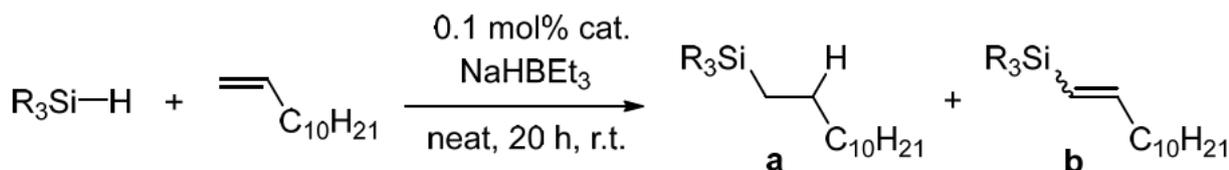
半球分析

反応場
Hemi sphere
(R)

	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

15/28

生成物選択性 (a の生成比)



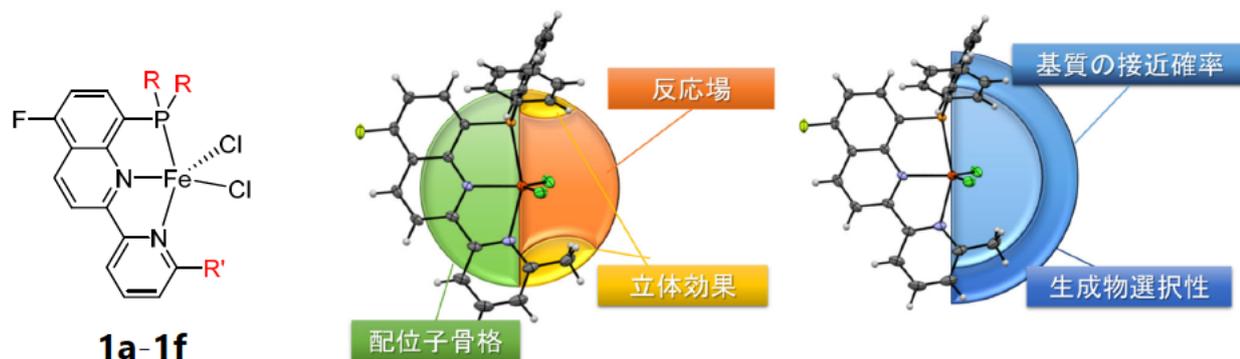
		H-Ph	H-iPr	H-Cy	Me-Ph	Me-iPr	Me-Cy
Selectivity (%)	PMDS	31	58	80	96	94	93
	HMTS	75	76	82	98	99	95
$\%V_{\text{bur}}$ (4.5 Å)	Full	44.4	47.5	49.2	47.8	50.7	52.1
	HemiR	27.6	31.0	33.0	34.6	35.6	39.1

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

HemiR(反応場)と相関有

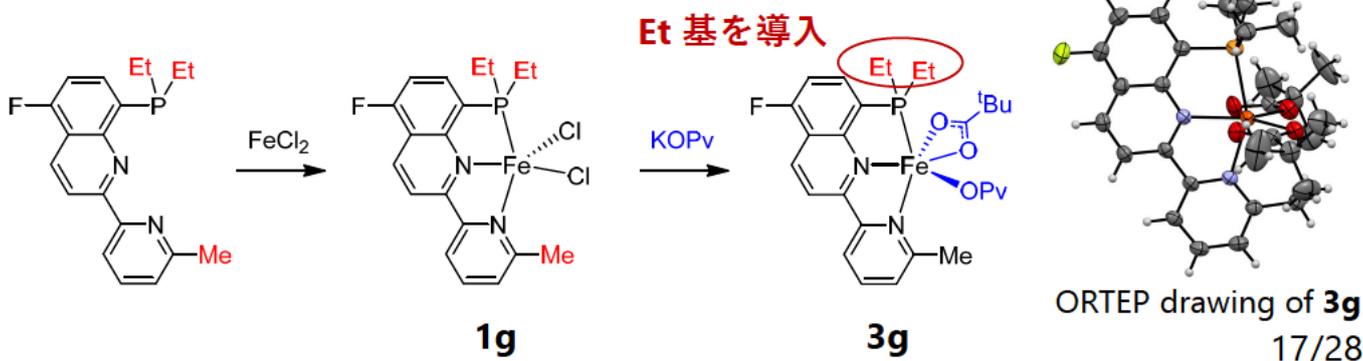
16/28

■ 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）

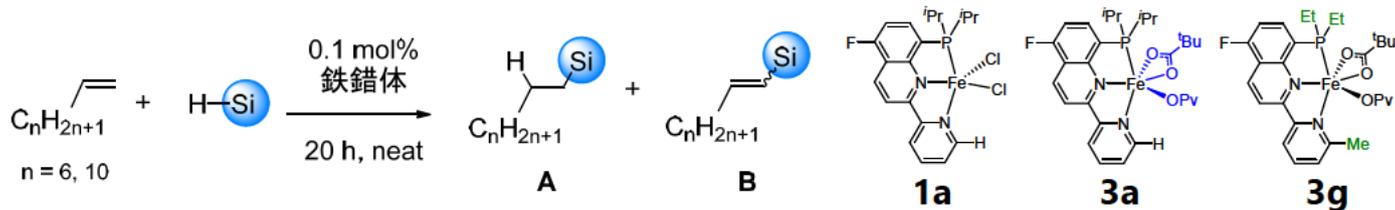


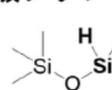
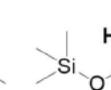
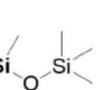
M. Kamitani et. al., *Organometallics* 2020, 39, 3535.

→これまでの結果をもとに有望な触媒を再設定



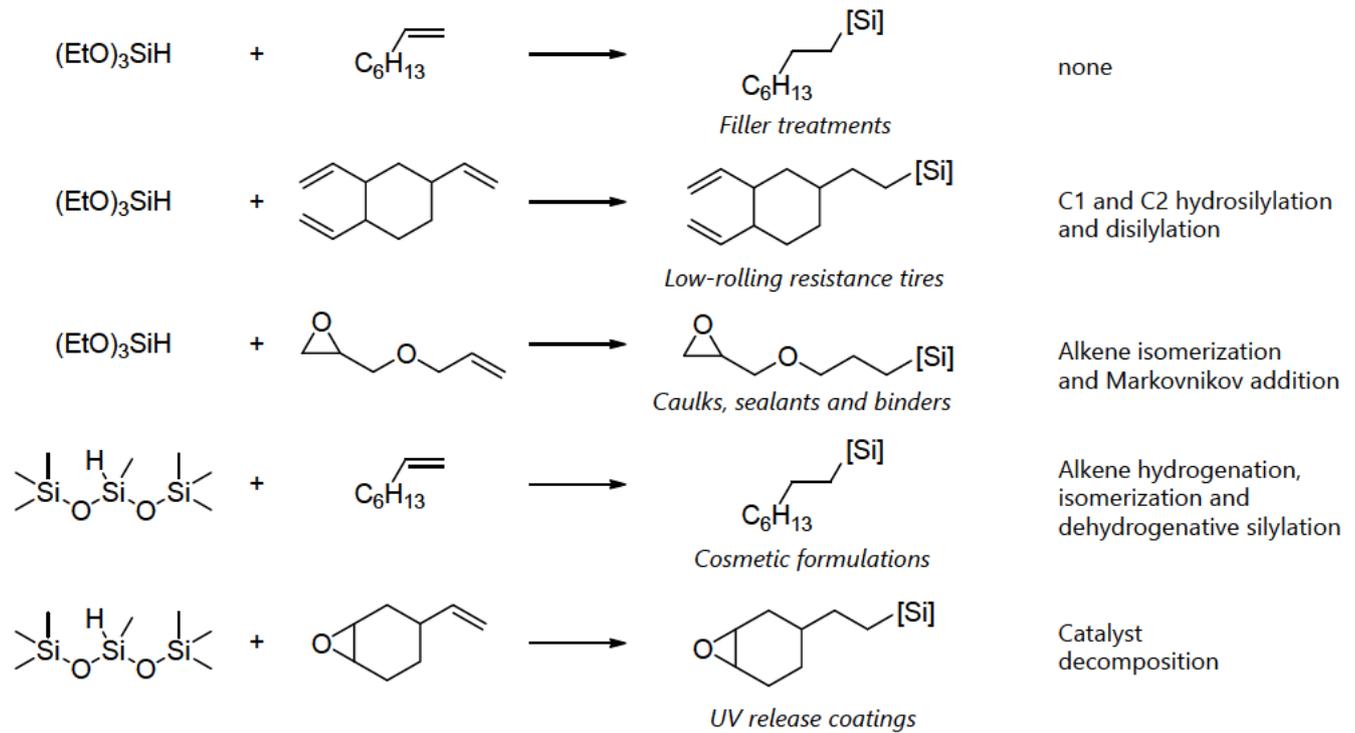
アルコキシシラン用触媒の開発



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

3級シランに対して高反応率 >90%, 高選択率 >90% 達成

Side reactions with Pt cat.

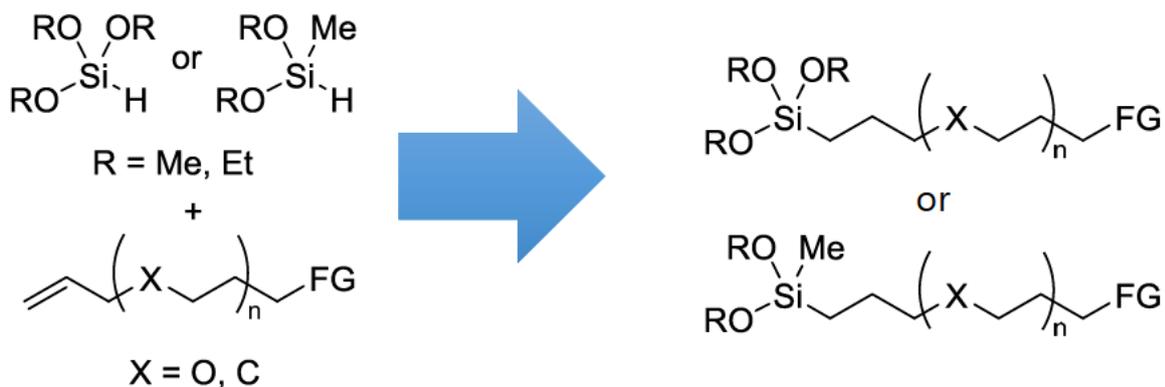


J. V. Obligacion, P. J. Chirik, *Nat. Chem. Rev.* **2018**, 2, 15.

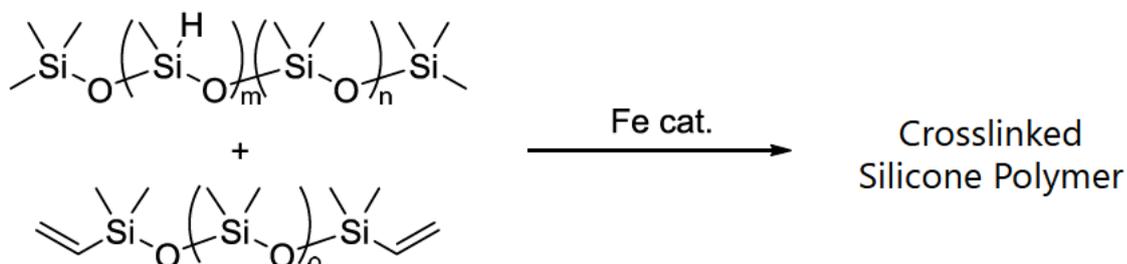
19/28

鉄触媒の利用例

– 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)

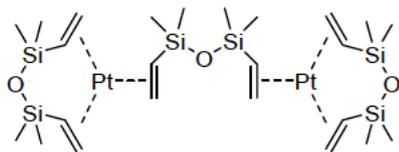


– シリコンの硬化



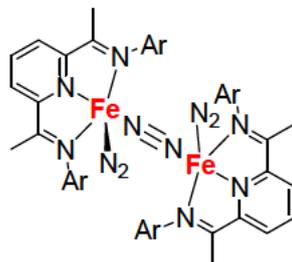
20/28

白金触媒



ヒドロシル化用白金触媒
(例: Karstedt 触媒)

鉄触媒



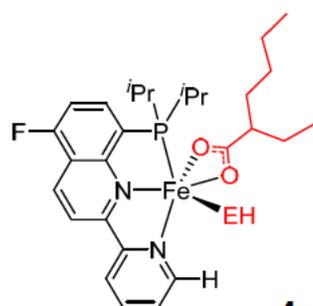
Chirik: *Science* 2012

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

25/28

触媒開発状況 (まとめ)

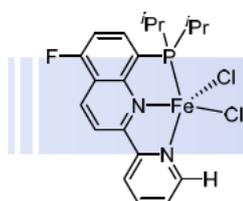
- 耐空気、耐湿性を備えた高活性鉄錯体触媒を開発

2017

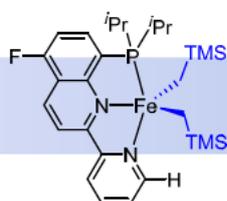
2018

2019-2021

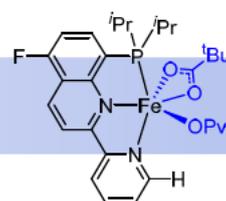
2021



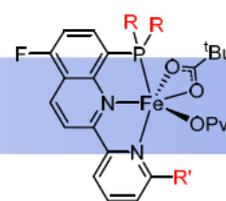
1a



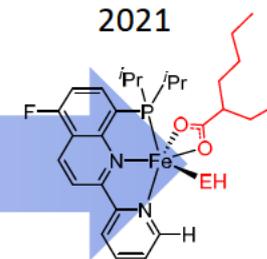
2a



3a



3a-g



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

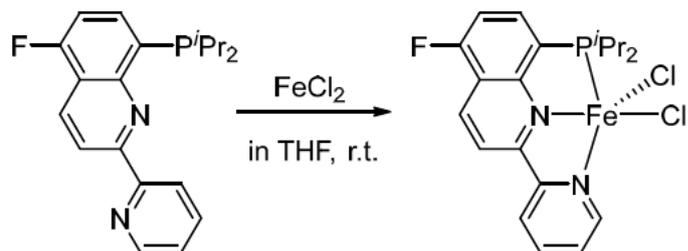
中

* 東京化成工業から 1a の販売開始 (2020 年11月27日より)

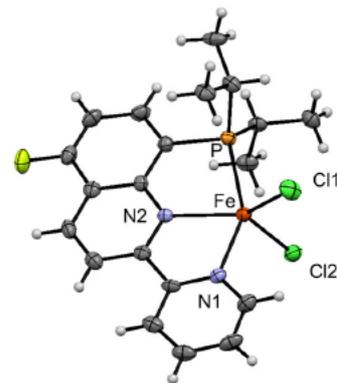
本発表の研究は、経済産業省未来開拓研究プロジェクト「産業技術研究開発 (革新的触媒による化学品製造プロセス技術開発プロジェクト)」(2012~2013) および国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」(2014~2021)の一環として行われた。

26/28

— 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



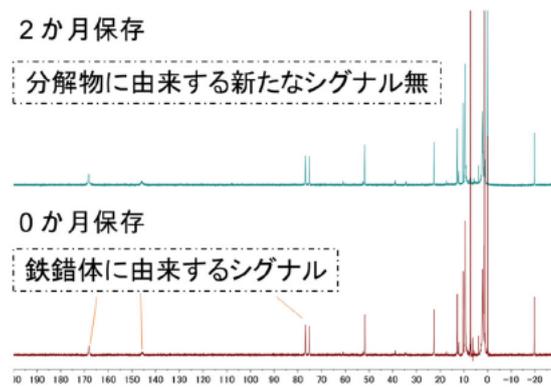
鉄触媒を空気下および窒素下で溶解させた際の様子

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

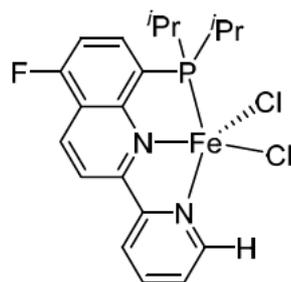


空気下で2か月保存した鉄触媒の¹H NMR分析

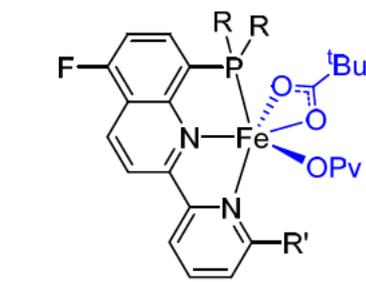
論文情報: M. Kamitani, *Chem. Commun.* 2021, 57, 13246-13258.

27/28

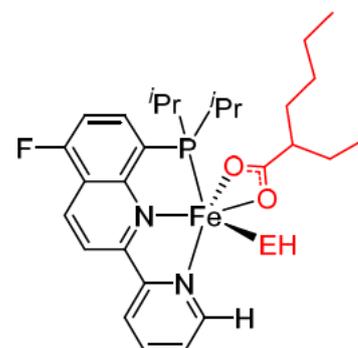
PNN鉄錯体触媒の共同研究、実用化



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。

28/28

オルトケイ酸とそのオリゴマーの単離、および、分子構造が制御されたポリシロキサン of 簡便な精密合成法の開発

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
主任研究員 五十嵐 正安

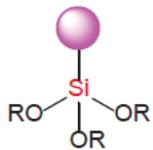
2022/2/25 有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発成果報告会

1

産総研 超高性能・高機能有機ケイ素部材の技術開発の階層図

従来技術

アルコキシシラン
クロロシラン



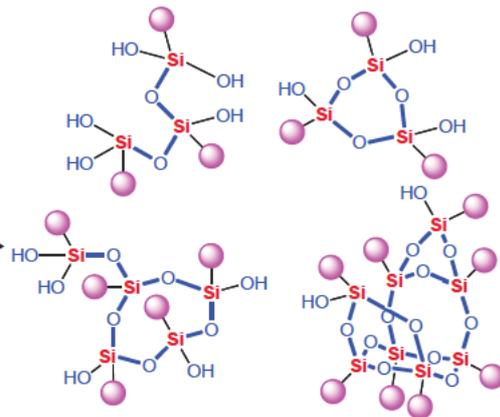
加水分解

不安定
単離困難

シラノール



脱水縮合

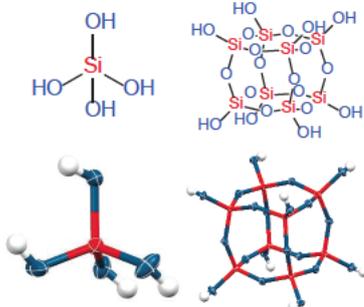


複雑な混合物

研究開発の階層図

シラノールの単離

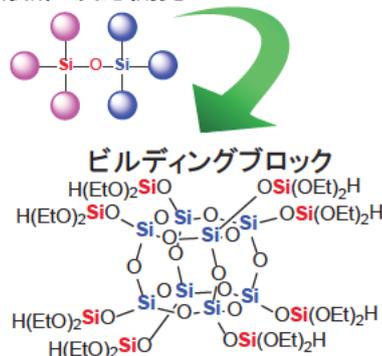
オルトケイ酸 かご型8量体



ビルディングブロック化

ビルディングブロックの合成と
そのための反応開発

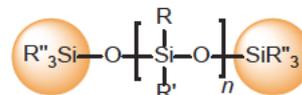
触媒・反応開発



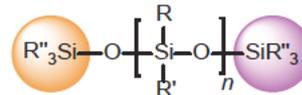
ポリシロキサン化

ポリシロキサンの
精密重合反応の開発

対称型



非対称型



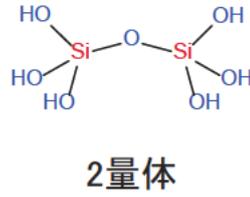
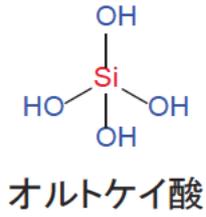
分子量分散 (D)
1.10~1.12

部材化

超高性能・高機能
有機ケイ素部材

2

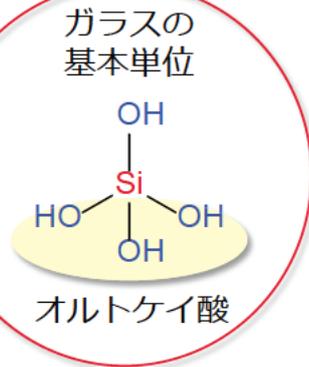
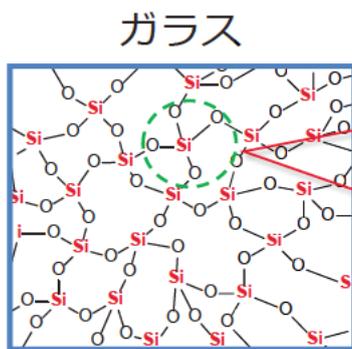
・無水条件によるオルトケイ酸とその2量体、環状3量体、環状4量体の合成・単離



・シリケートのカチオン交換によるオルトケイ酸のかご型8量体(Q₈H₈)の合成・単離



産総研 オルトケイ酸はさまざまな物質の基本単位



有機ケイ素材料
シリコンレジンの基本単位



調理器具



LED封止剤

無機材料（触媒、吸着材料など）

ゼオライトの基本単位

イオン交換・吸着

石油改質触媒

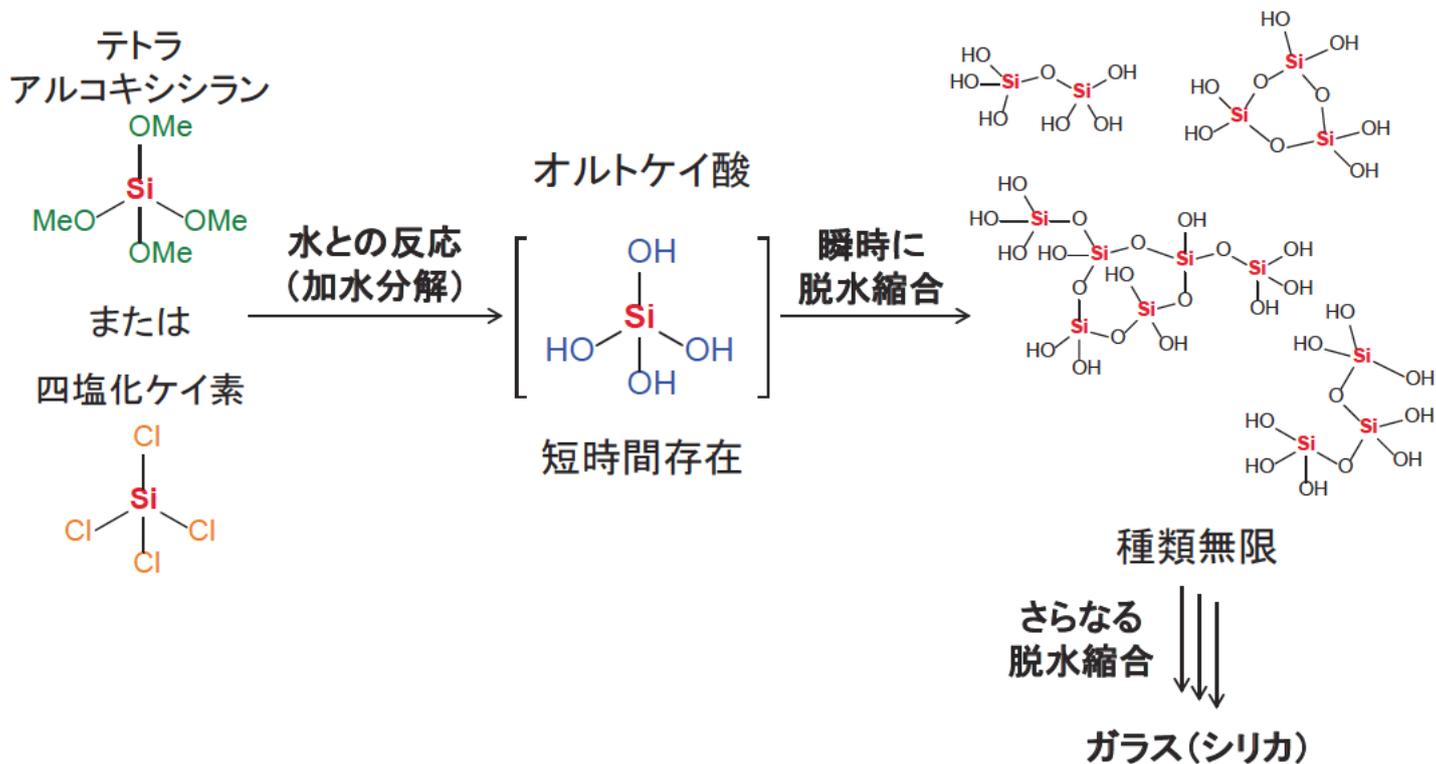
植物・人体

稲

生体

ケイ素成分
乾燥重量の10%

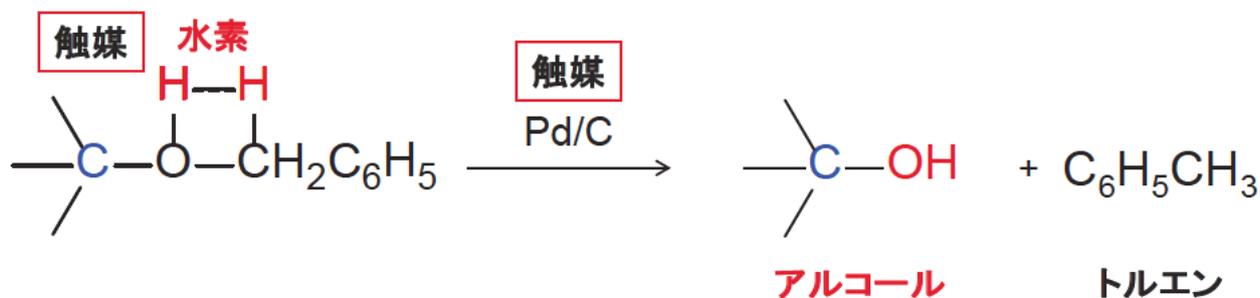
骨組織再生
バイオマテリアル



オルトケイ酸を単離できない

水が存在することが不安定な要因ではないか？

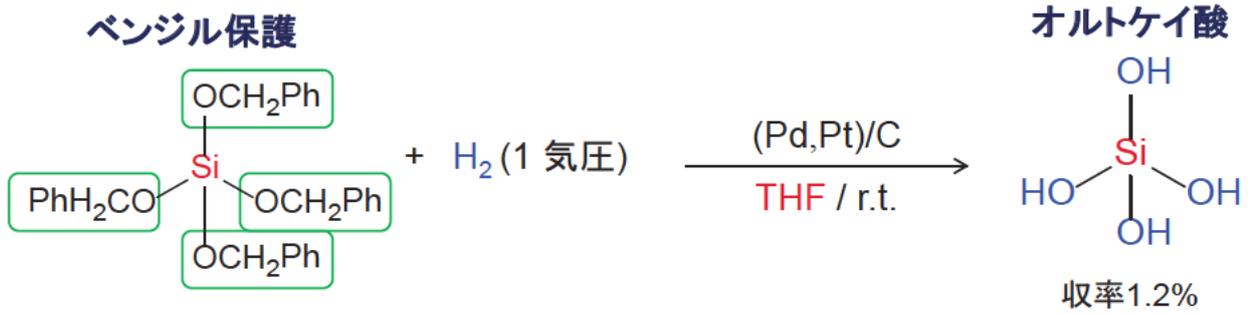
5



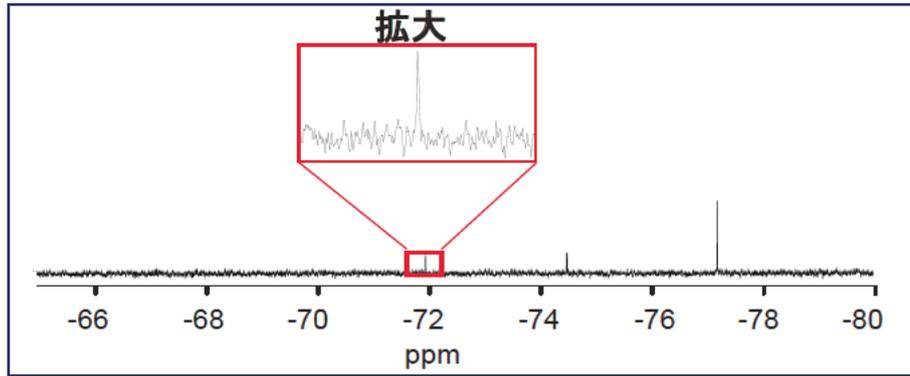
この反応はSi-OHの合成に応用できるのではないか？

有機合成に用いられる触媒反応を無機合成に応用

6

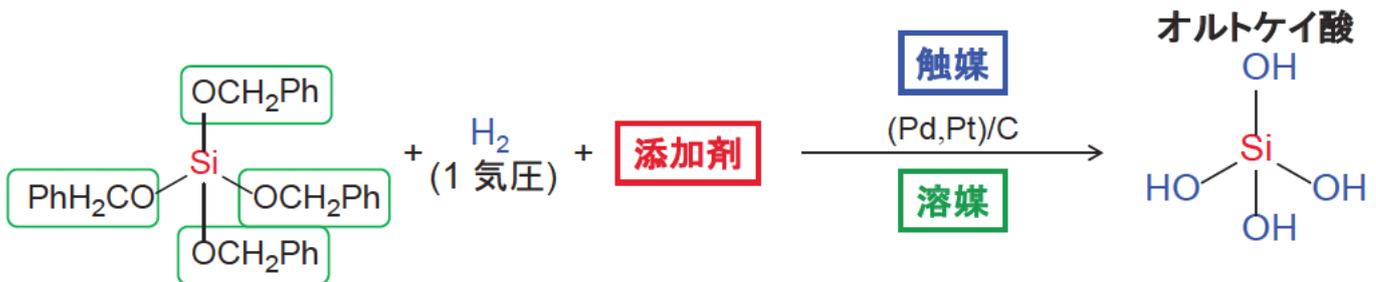


²⁹Si NMR スペクトル



ごく僅かだがオルトケイ酸の生成を確認

産総研 反応条件の探索 (一部抜粋)



	触媒	溶媒	添加剤	収率 (%)
触媒探索	1 Pd/C	THF	—	0
	2 Pd(OH) ₂ /C	THF	—	0
	3 (Pd, Pt)/C	THF	—	1.2
溶媒探索	4 (Pd, Pt)/C	CH ₃ CN	—	0.3
	5 (Pd, Pt)/C	DMAc	—	1.3
	6 (Pd, Pt)/C	DMSO	—	0
	7 (Pd, Pt)/C	DMAc	Ph ₃ N	6.7
添加剤探索	8 (Pd, Pt)/C	DMAc	Ph ₂ NH	7.8
	9 (Pd, Pt)/C	DMAc	PhNH ₂	9.6

極性大 ↓

塩基性大 ↓

触媒探索

- ・ Pd/Ptの混合系が効果的

溶媒探索

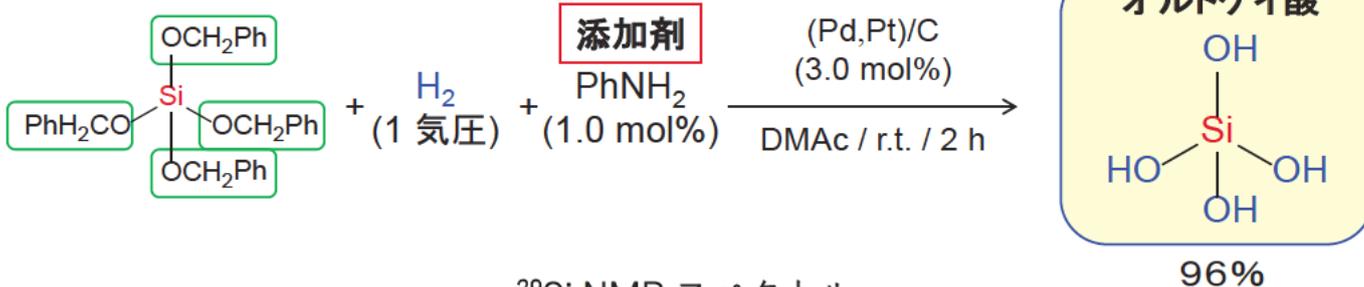
- ・ 極性溶媒、特にシラノールと水素結合を形成可能な溶媒が良い?
- ・ ジメチルアセトアミドが効果的

添加剤探索

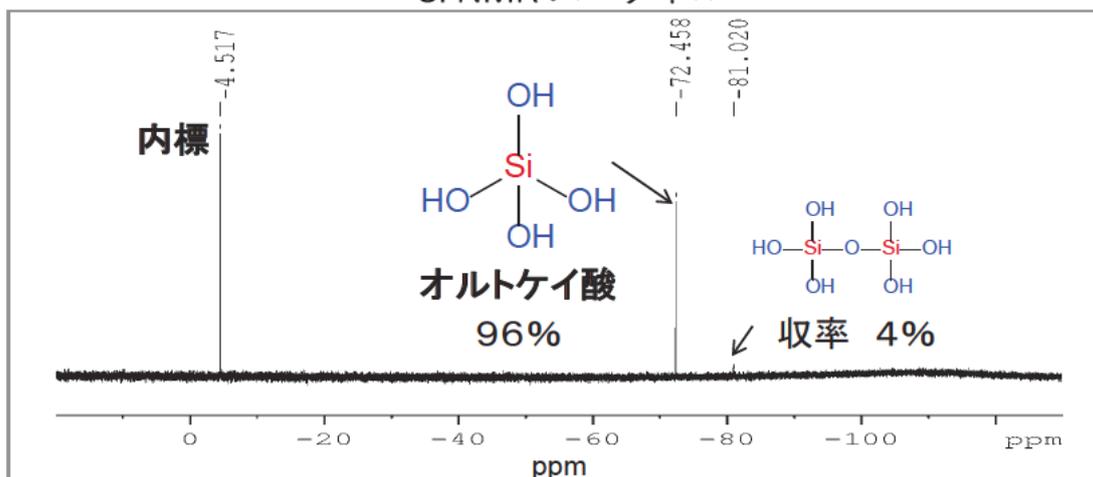
- ・ 触媒からごく微量の酸が生成し、重合を促進しているのではないか?
- ・ 塩基を添加する事で重合を抑制

触媒、添加剤と溶媒を工夫

ベンジル保護

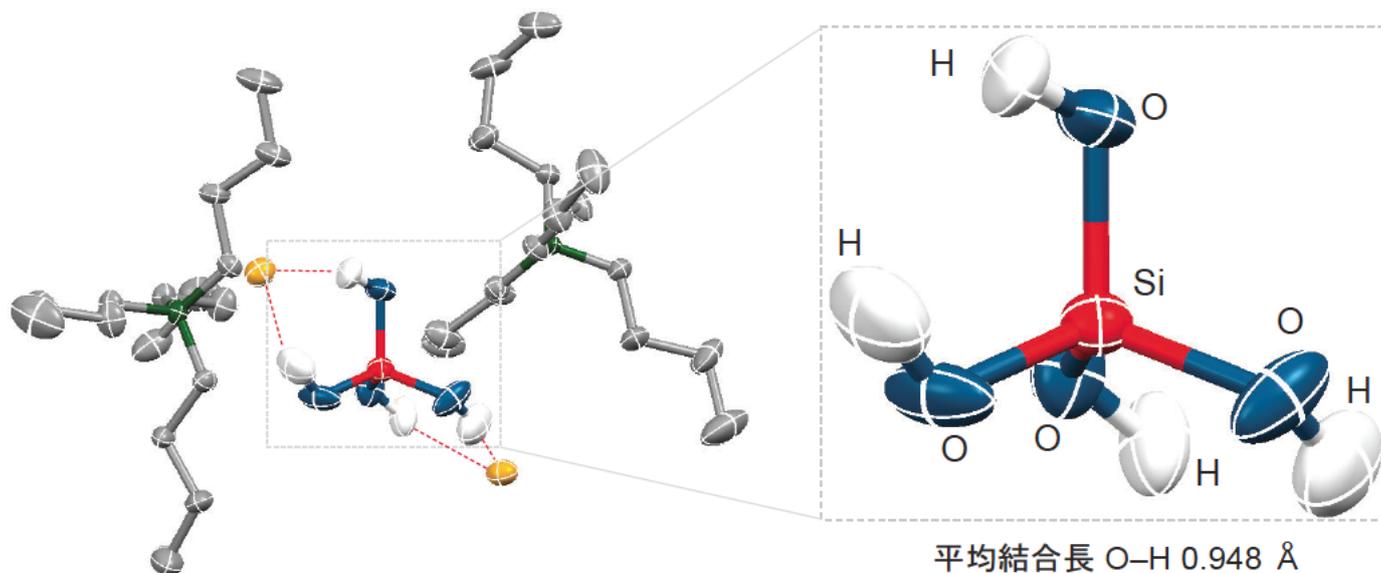


^{29}Si NMR スペクトル

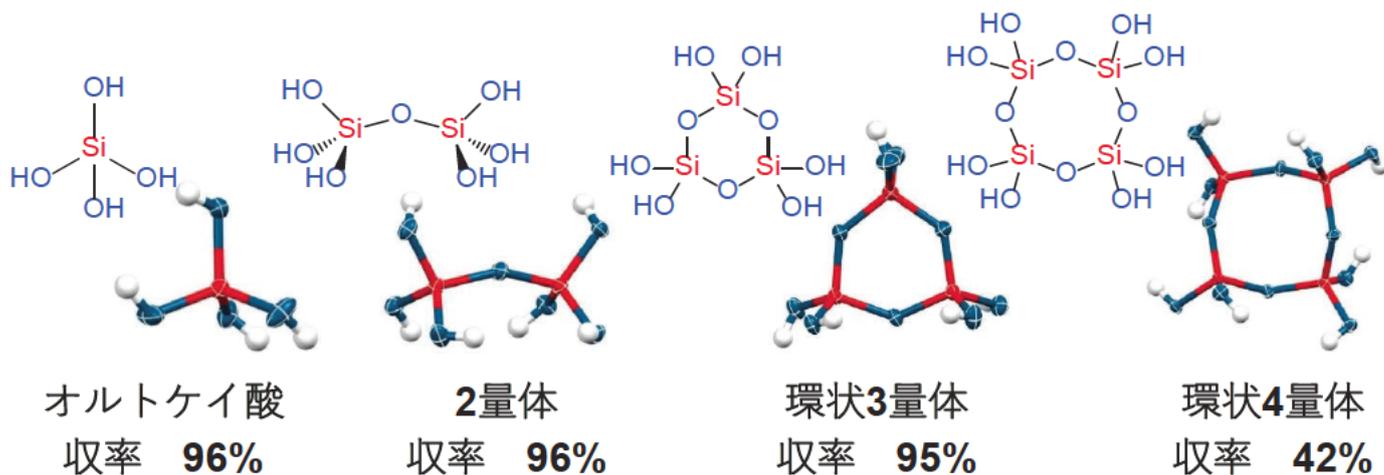


オルトケイ酸を高収率で合成することに成功

9



水素の位置を特定し、より詳細な分子構造を明らかにした。



Nature Communications **8**, 140 (2017).

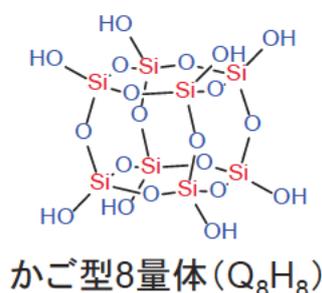
同じ合成法で2量体、環状3量体、環状4量体も単離した

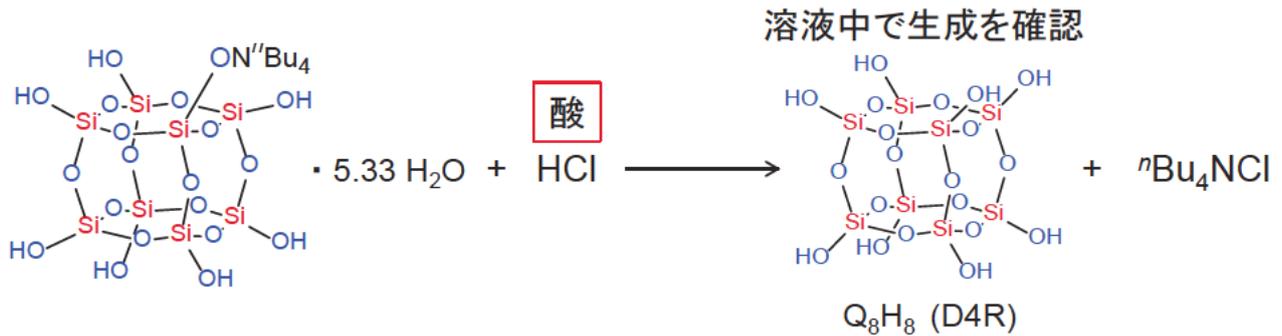
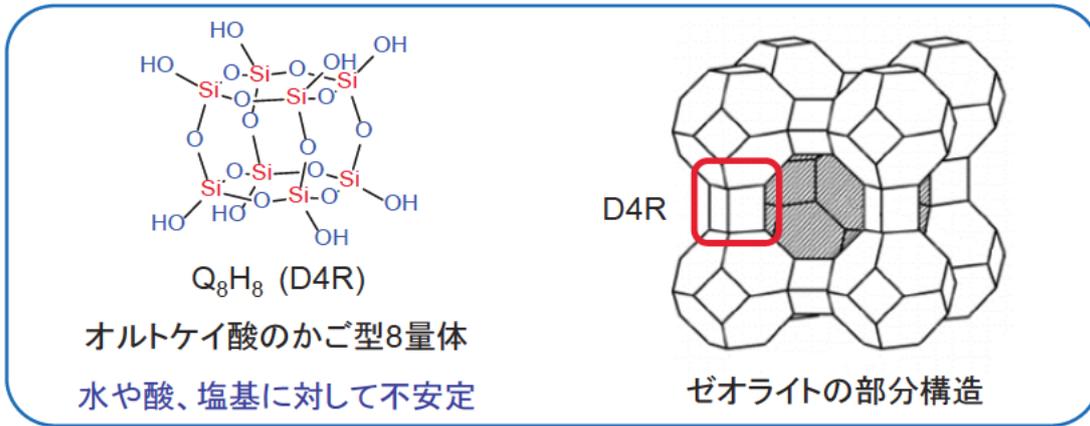
産総研 本日の発表内容

・無水条件によるオルトケイ酸とその2量体、環状3量体、環状4量体の合成・単離



・シリケートのカチオン交換によるオルトケイ酸のかご型8量体(Q₈H₈)の合成・単離

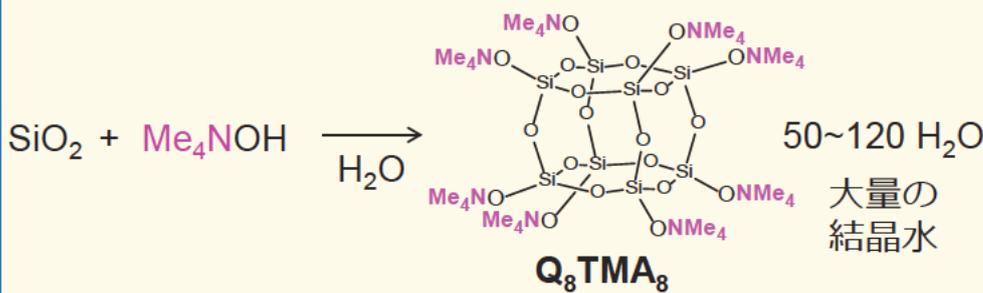




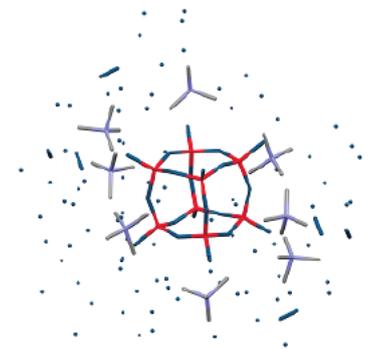
Smet, S.; Verlooy, P.; Duerinckx, K.; Breynaert, E.; Taulelle, F.; Martens, J. A. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 5063.

オルトケイ酸のかご型8量体、Q₈H₈の単離例はない

原料のQ₈TMA₈はシリカから定量的に合成できる(無色固体)



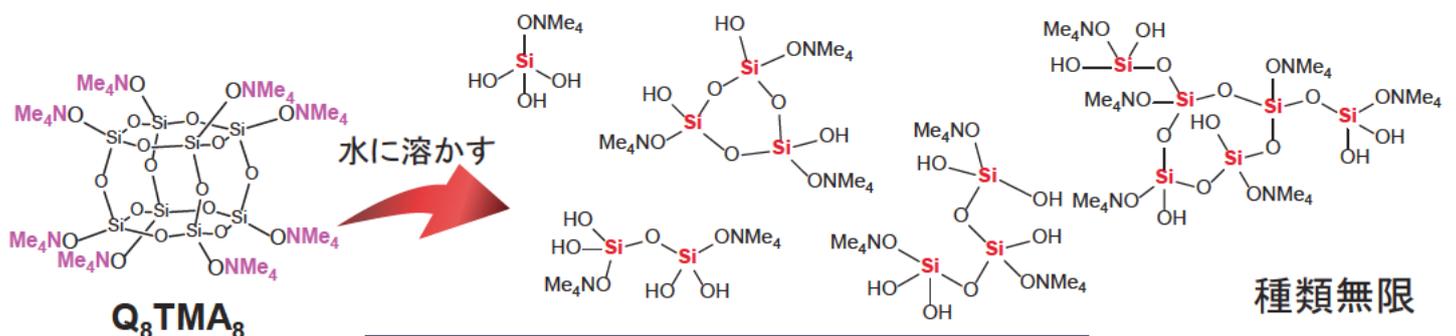
Z. anorg. allg. Chem., **1971**, *384*, 43.



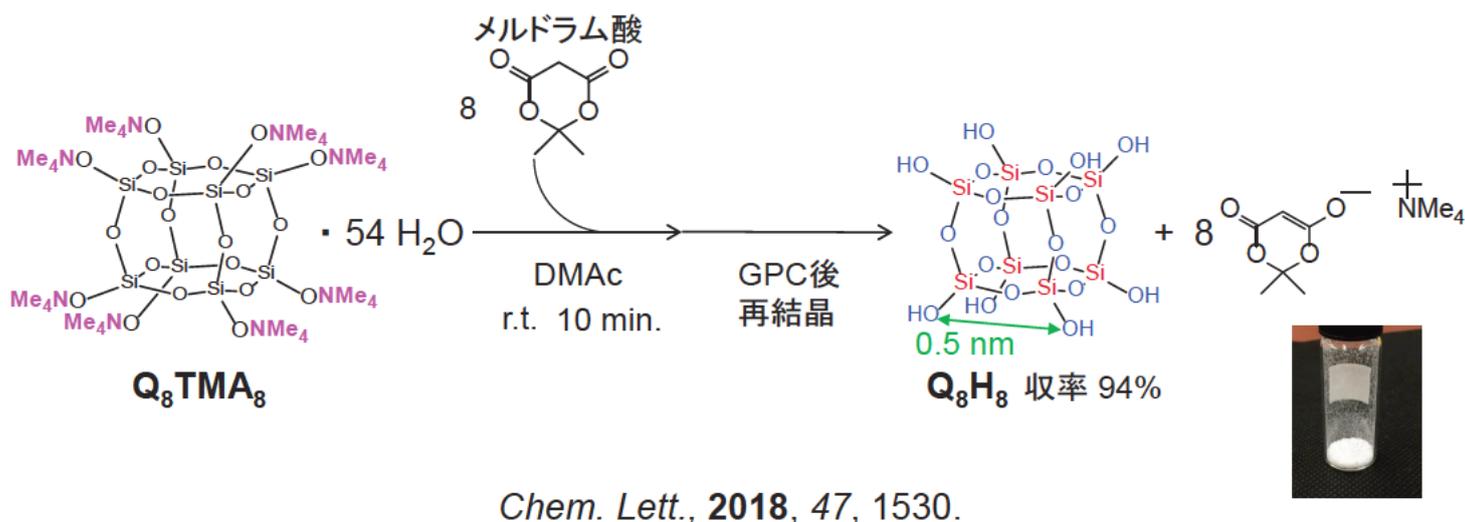
X線結晶構造解析によって構造が明らかにされている

Q₈TMA₈の性質

水、メタノールに溶解するが、加水分解性が高いため、バラバラになり、さらに重合してしまう。有機溶媒には不溶。強塩基性。



そのままでは材料として使用するの難しい

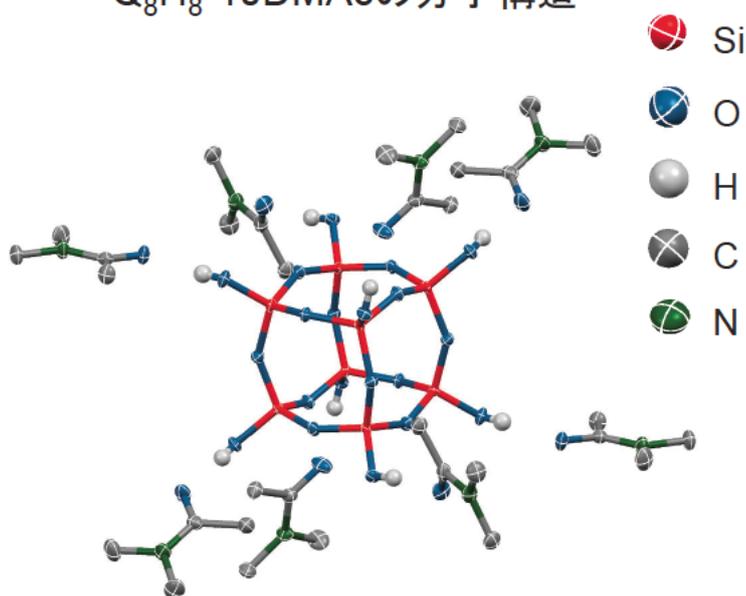


“ぎりぎり”プロトン化できる程度の酸性度の低い炭素酸を用い、生成後の縮合を抑制した

15

産総研 Q_8H_8 ($Q_8H_8 \cdot 10DMAc$) の分子構造

$Q_8H_8 \cdot 10DMAc$ の分子構造



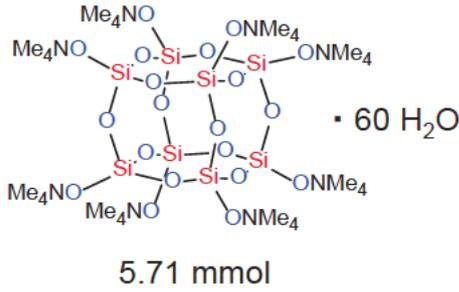
kg/バッチスケールで合成可能

試料提供可能

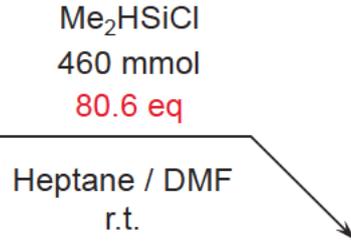
DMAcとの複合体として Q_8H_8 のX線構造解析を達成

16

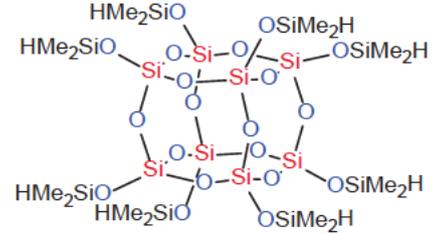
ルートA：従来法(シリケートとクロロシランの反応)



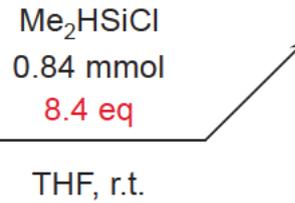
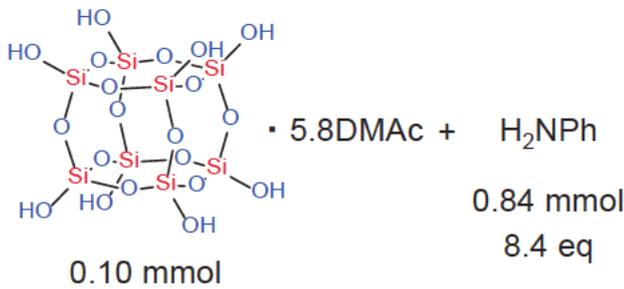
Main Group Metal Chemistry 20 (1997) 514.



単離収率 82.6% (A)



ルートB： Q_8H_8 とクロロシランの反応

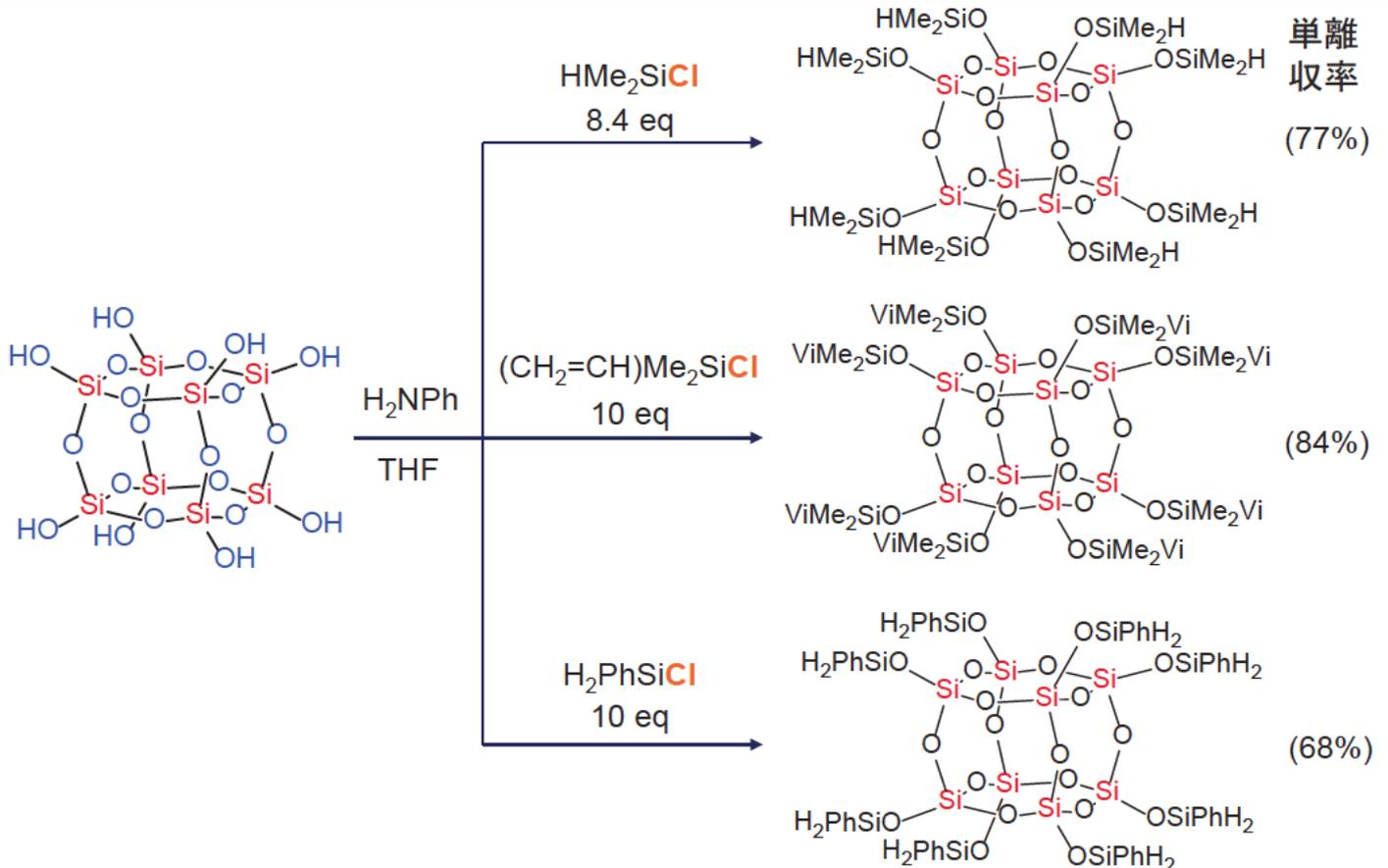


単離収率 77% (B)

クロロシランの量を大幅に削減することが可能

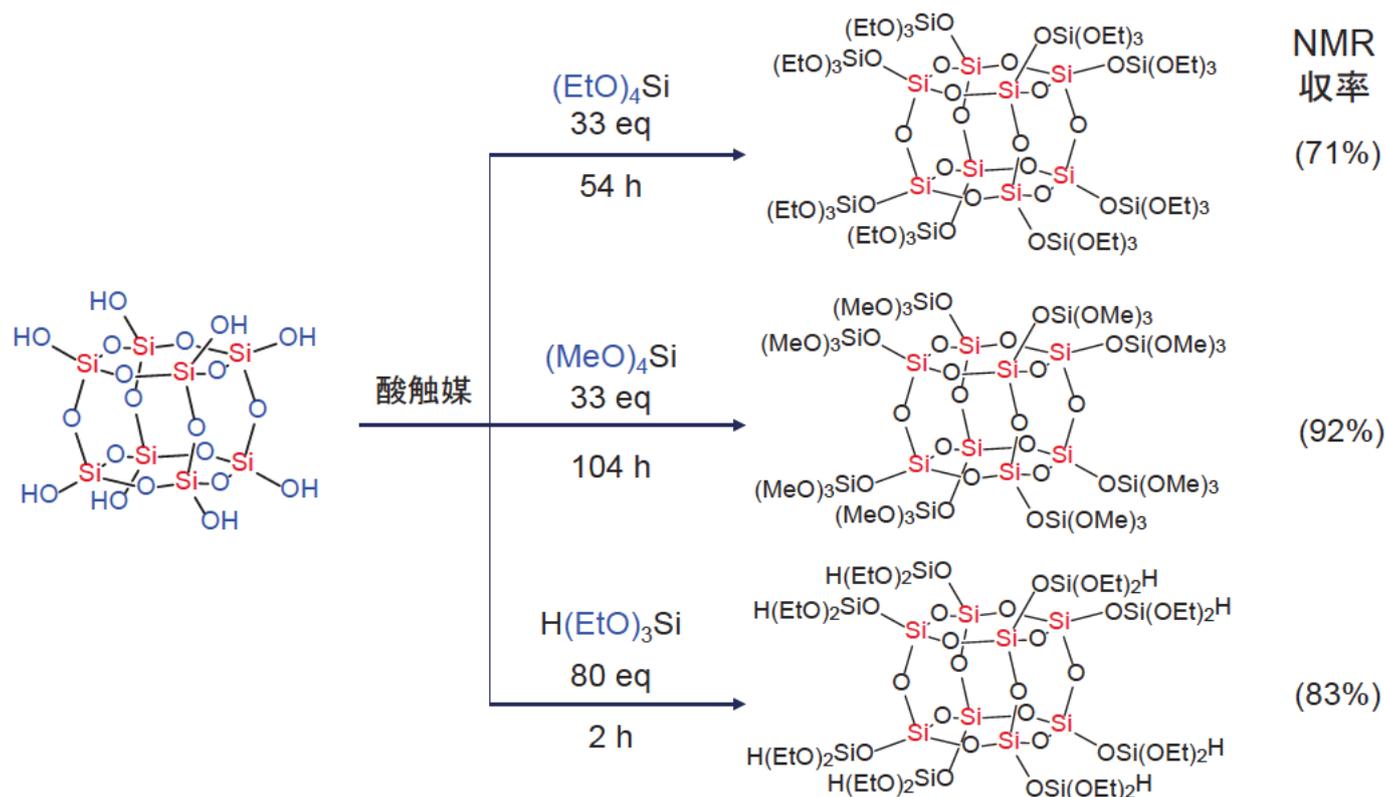
17

産総研 クロロシランとの反応によるQ単位かご型シロキサン化合物合成



クロロシランを大量消費することなくシロキサンを合成可能

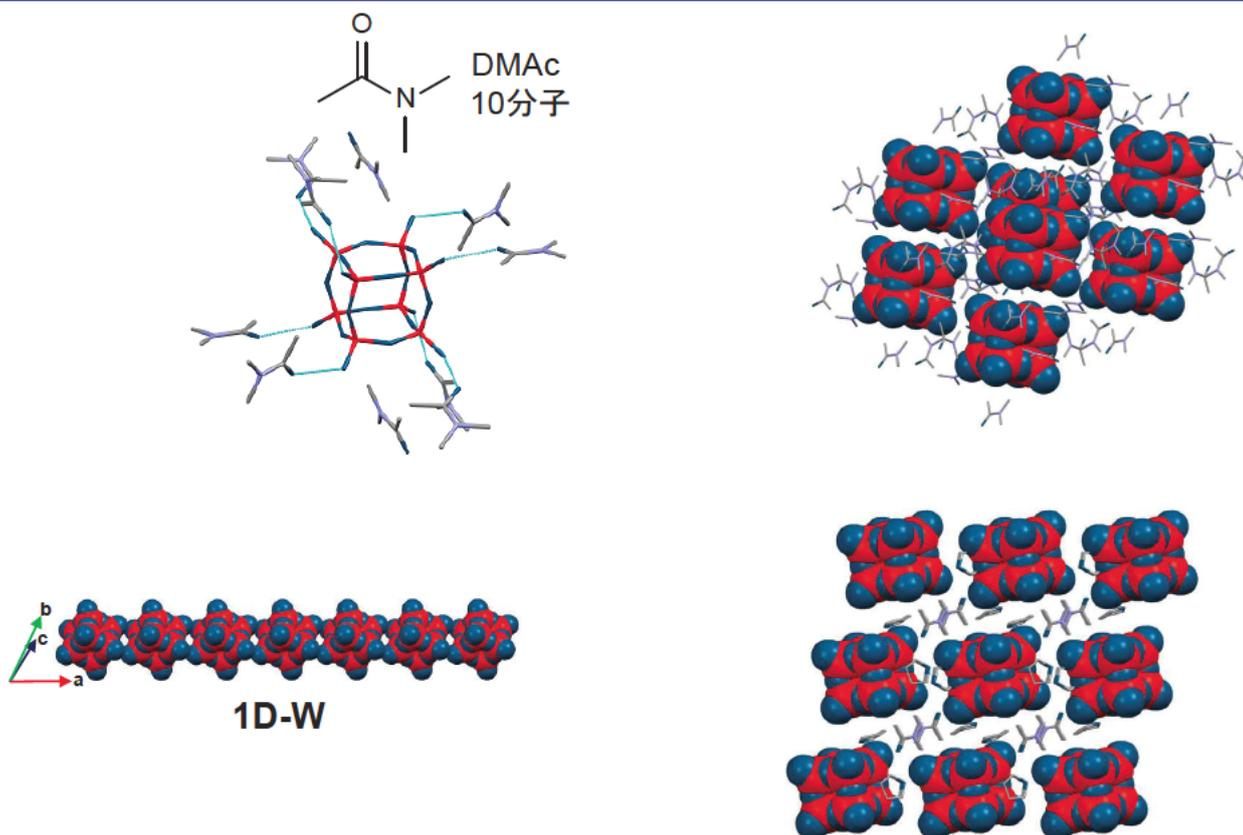
18



Chem. Commun., 2020, **56**, 8218.
Dalton Trans., 2021, **50**, 1594.

従来は合成が困難なQ単位かご型シロキサン化合物を合成可能

19

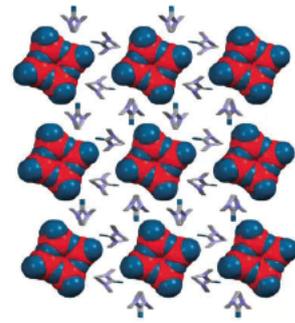


対角の辺で水素結合ネットワーク化された、
1次元ナノワイヤー結晶(1D-W)を得ることができた。

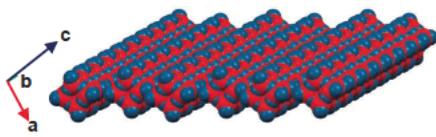
20



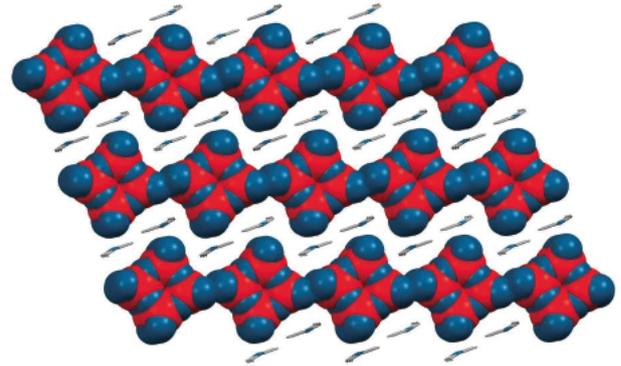
1D-R



1次元ロッド状結晶 (1D-R) を得た

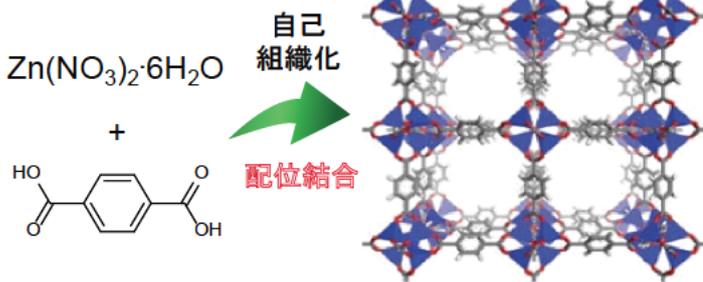


2D-S

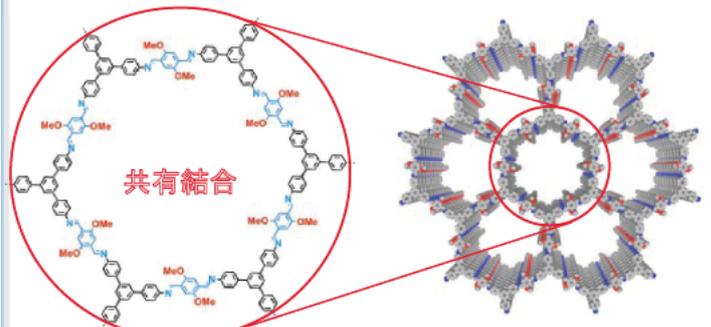


1次元のロッド状が2次元状に水素結合した
2次元シート状結晶 (2D-S) が得られた

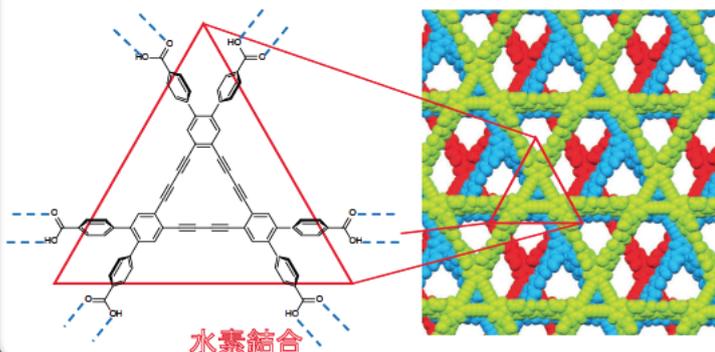
金属有機構造体 (MOF)



共有結合性有機構造体 (COF)

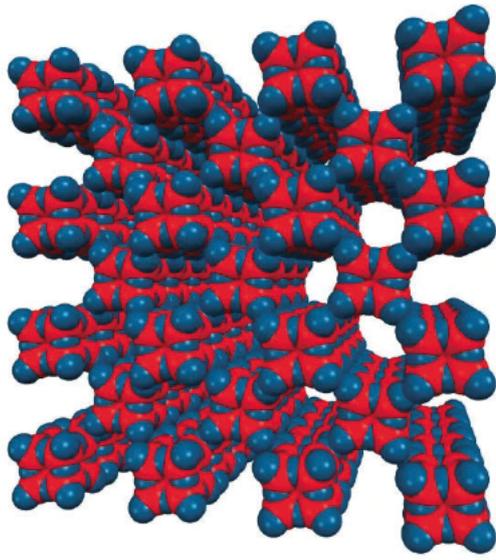


水素結合性有機フレームワーク (HOF)



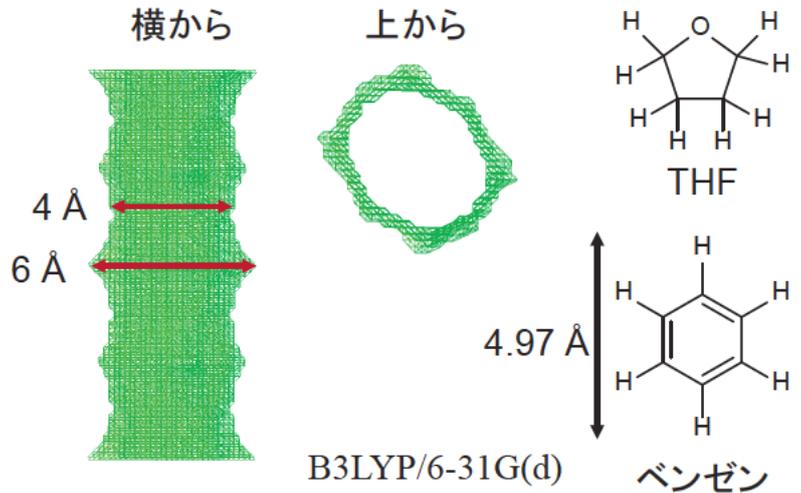
- ・細孔を利用し、様々な材料へ展開。
- ・フレームには有機物が含まれている。多彩な骨格を構築できるが、耐熱性、透明性は高くない。

3次元的に水素結合したナノハニカム結晶(3D-THF)を得ることに成功した



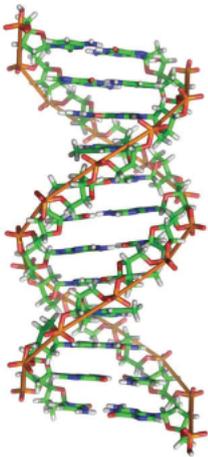
3D-THF

ナノハニカム形状の細孔の形状

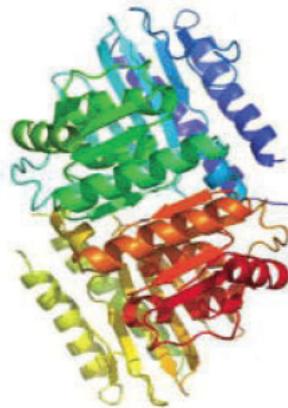


THFよりも大きな平面分子であれば、広い部分にパッキングさせて無限にスタックすることができると思った。

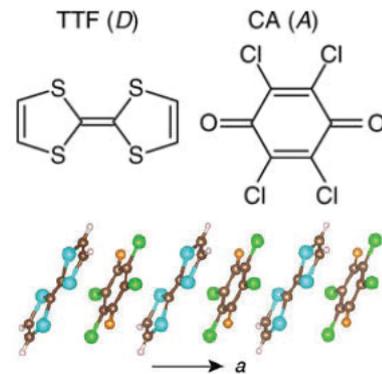
π分子であるベンゼンのスタックを検討した



DNA

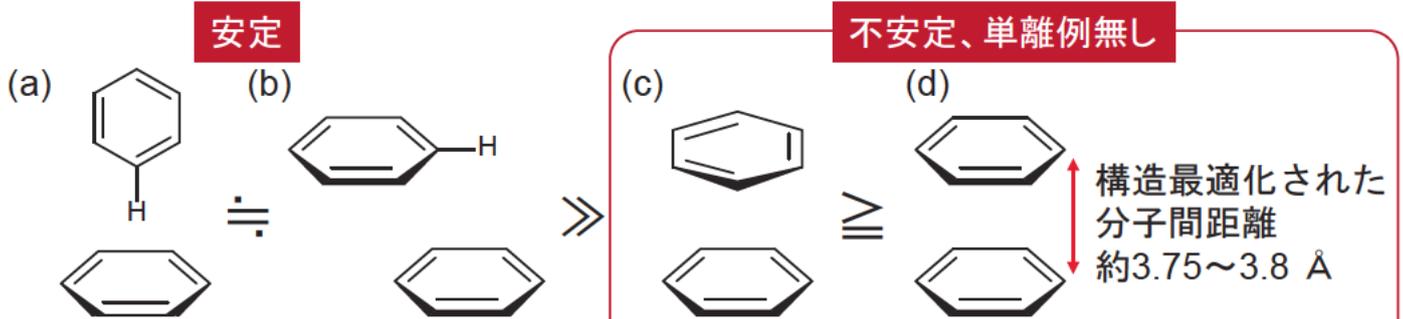


タンパク質



ベンゼンダイマーのジオメトリー

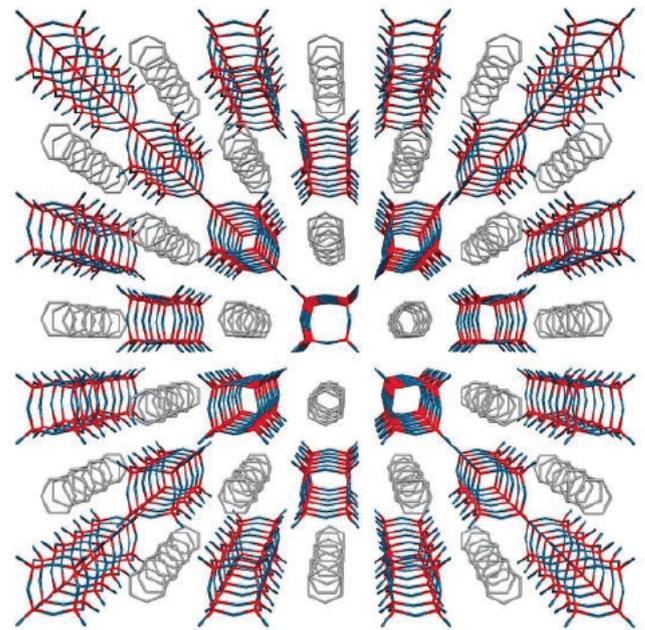
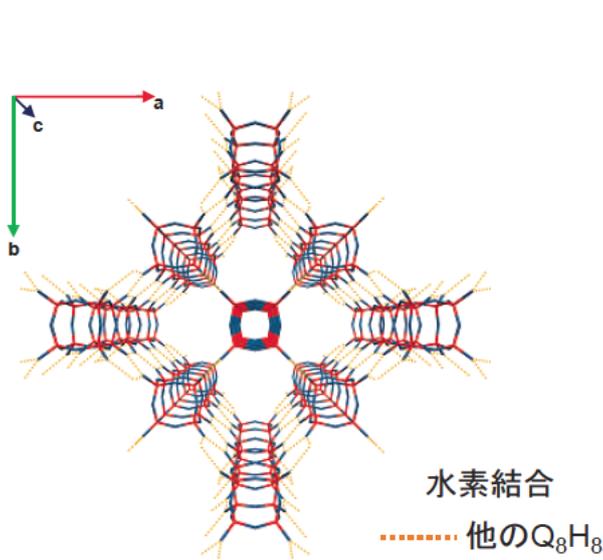
Tsuzuki, S. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 104.



(a) T-shaped、(b) parallel-displaced、(c) parallel- D_{6d} 、(d) parallel- D_{6h} .

Hydrogen-bonded Inorganic Frameworks (HIFs)

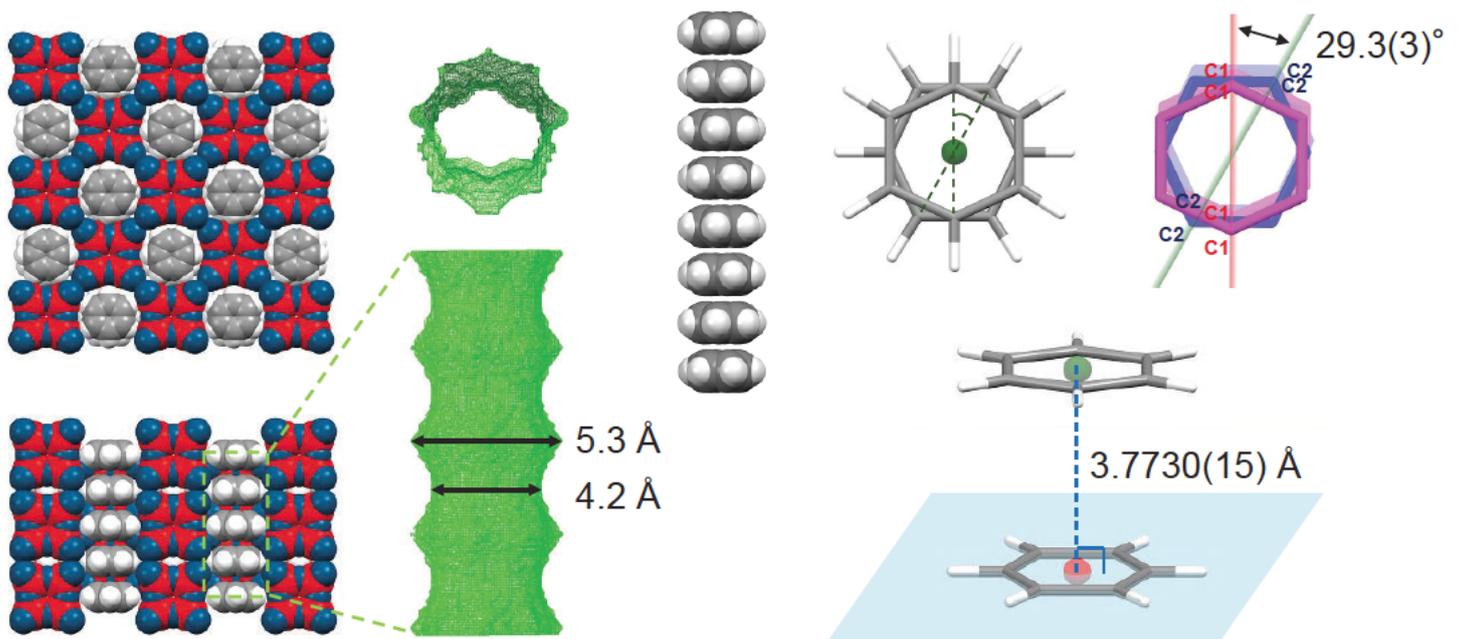
3D Benzene



Nature Communications, **12**, 7025 (2021).

ナノハニカム形状の細孔にベンゼンがゲスト分子として包摂された結晶(3D Benzene)を得ることに成功した

3D Benzeneの結晶構造



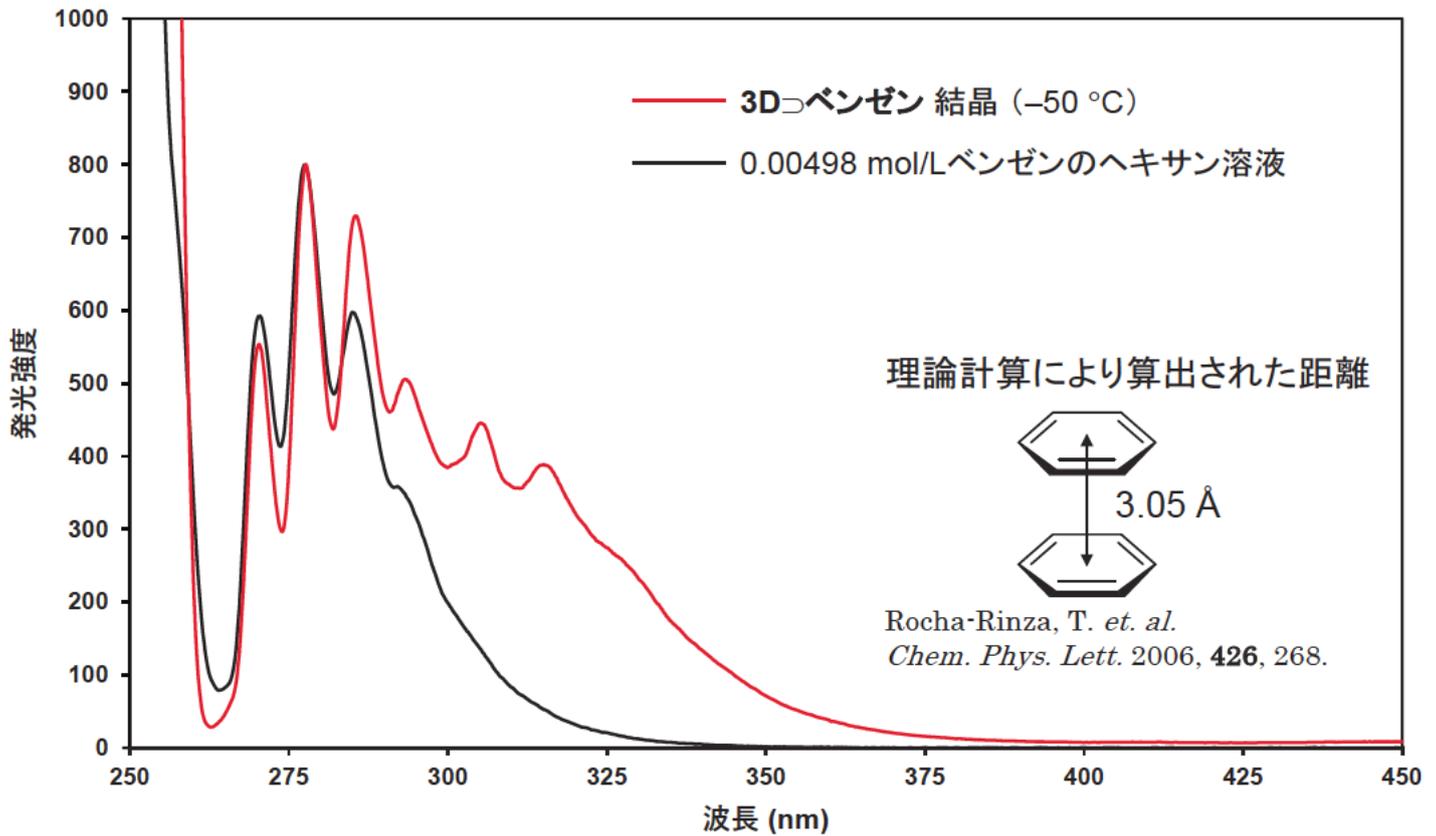
約3.75~3.8 Å



構造最適化された
 分子間距離
 約3.75~3.8 Å

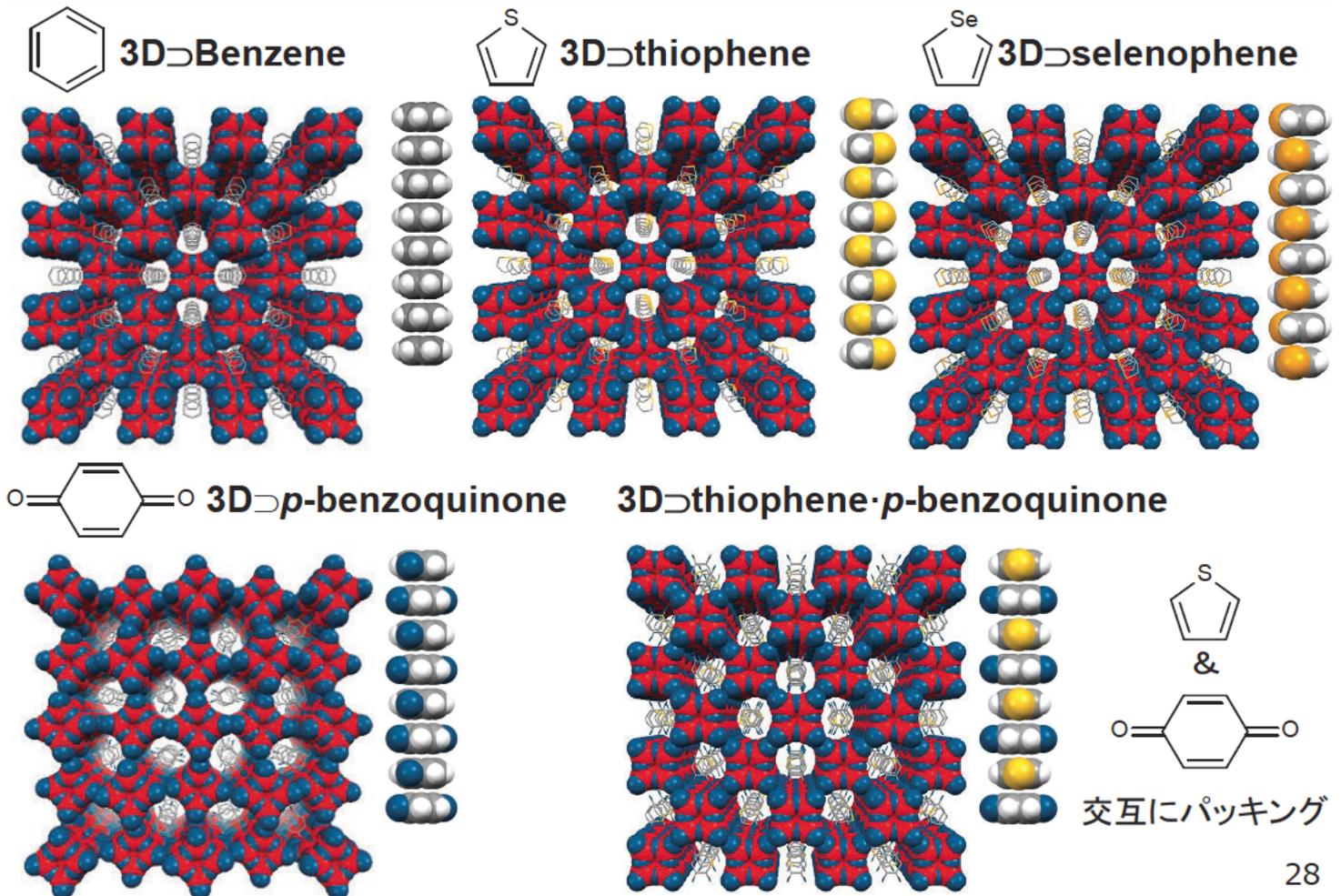
Tsuzuki, S. *et al.*
J. Am. Chem. Soc.
 2002, **124**, 104.

シリカから構成されるフレームワークを得たことで、世界で初めてparallel π-πスタッキングベンゼンポリマーを作り出し、その構造を明らかにすることに成功した。



エキシマー発光が観測されたことから、
ベンゼン環同士はある程度接近できることが分かる

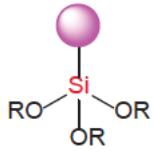
27

Parallel π - π スタッキングを実現した有機分子

28

従来技術

アルコキシシラン
クロロシラン

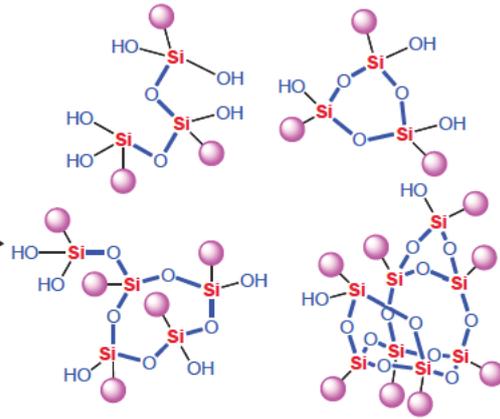


不安定
単離困難

シラノール



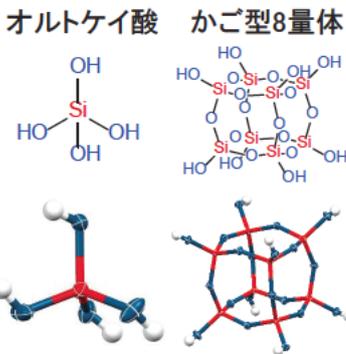
脱水縮合



複雑な
混合物

研究開発の階層図

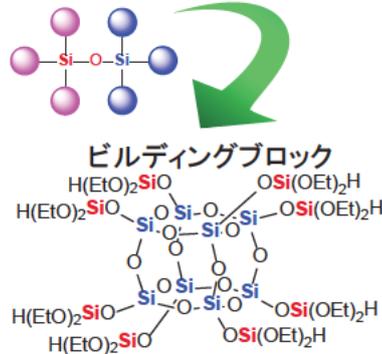
シラノールの単離



ビルディングブロック化

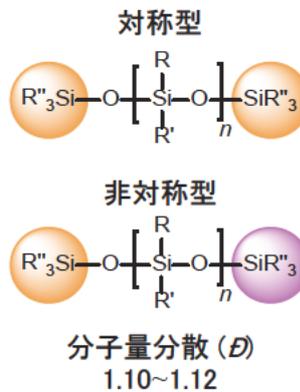
ビルディングブロックの合成と
そのための反応開発

触媒・反応開発



ポリシロキサン化

ポリシロキサンの
精密重合反応の開発



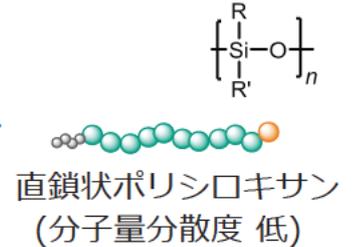
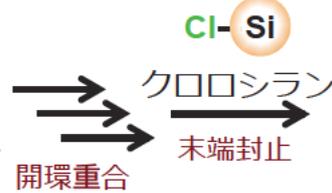
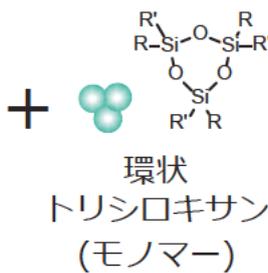
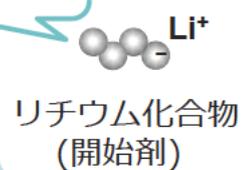
部材化

超高性能・高機能
有機ケイ素部材

従来唯一の方法

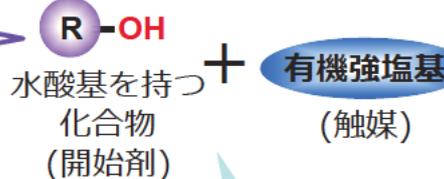
50年ほど前に初報告。しかし、操作が煩雑かつ合成できるポリマー構造に制限があった。

- 禁水性・発火性
- 合成・取扱が煩雑



着想した新規法

- 化学的に安定
- 合成が容易



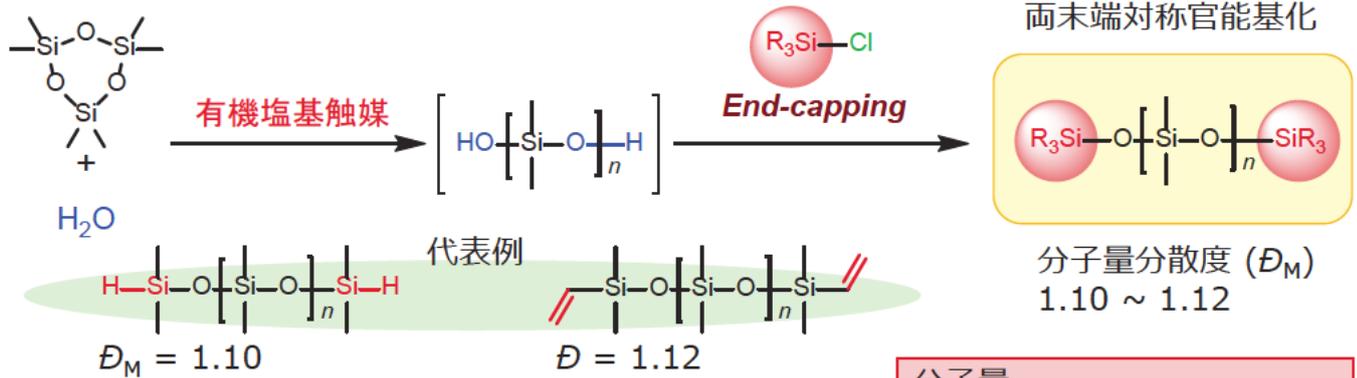
- 化学的に安定
- 非発火性
- 設計による活性の調節
- 除去が容易

開環重合による有機高分子の精密合成において
非常に優れた組み合わせ



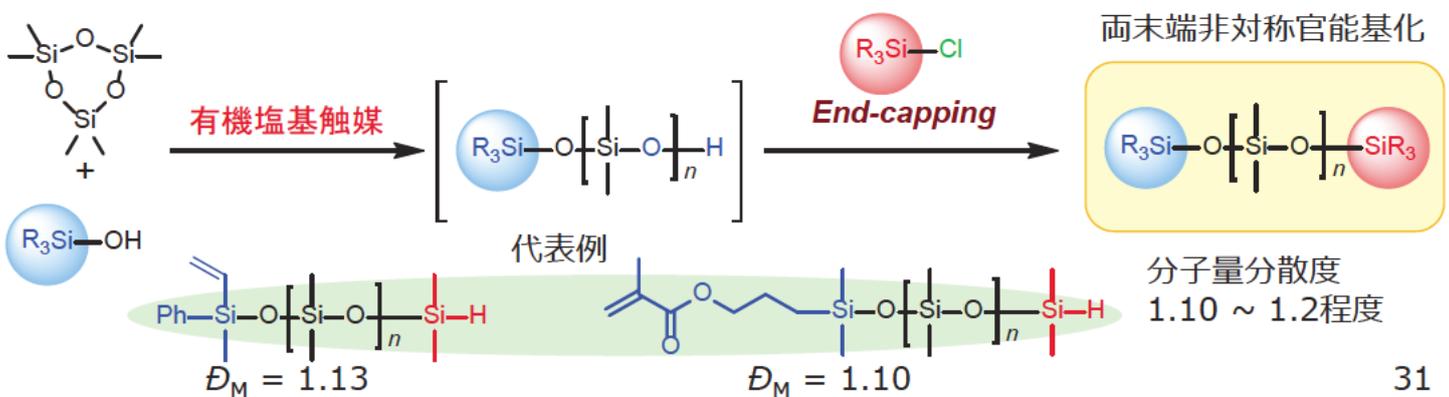
低分散対称官能基化ポリシロキサン

Chem. Sci. 2018, 9, 2879.



分子量
数千~数万を任意に合成可能

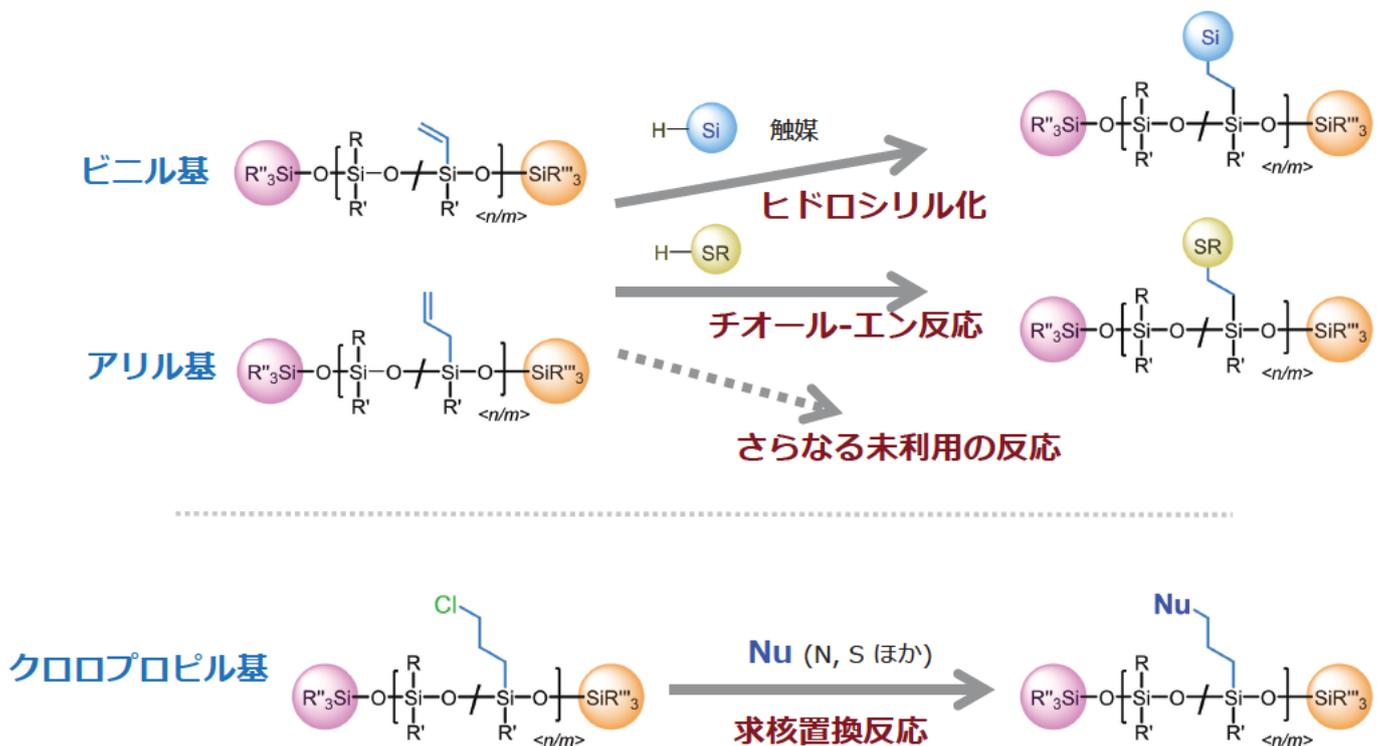
低分散非対称官能基化ポリシロキサン

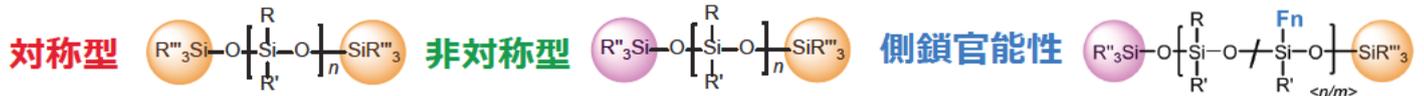


31

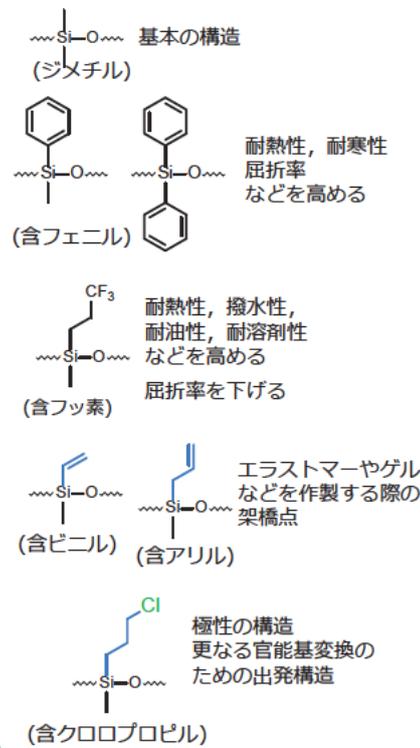
産総研 側鎖官能性ポリシロキサンの利用

側鎖官能基を利用した結合形成, 官能基変換が期待できる.

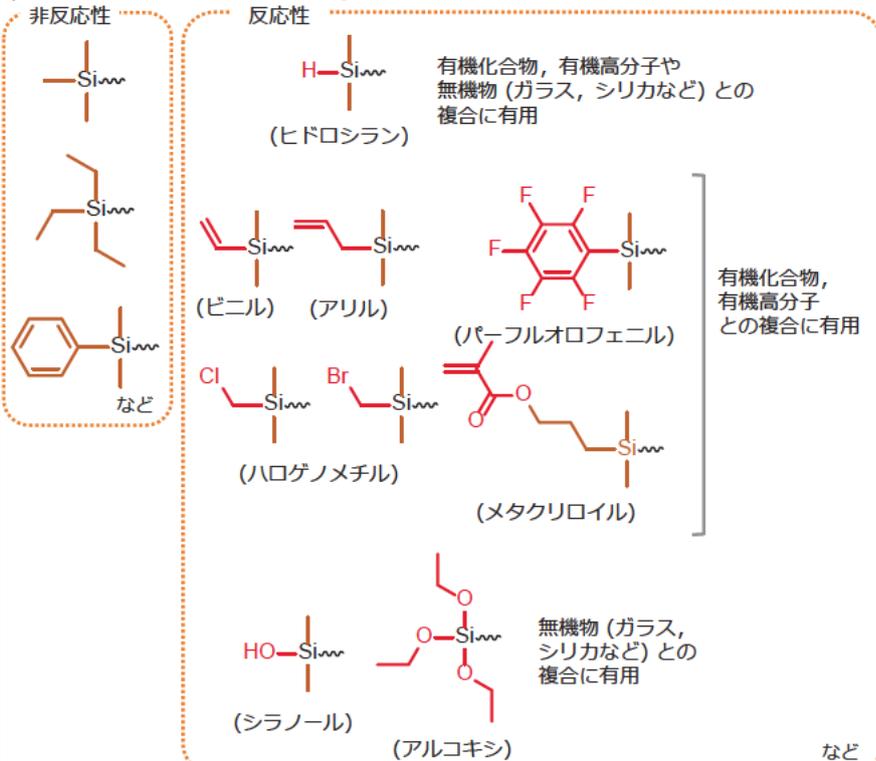




モノマーにより導入できるポリマーの主鎖構造

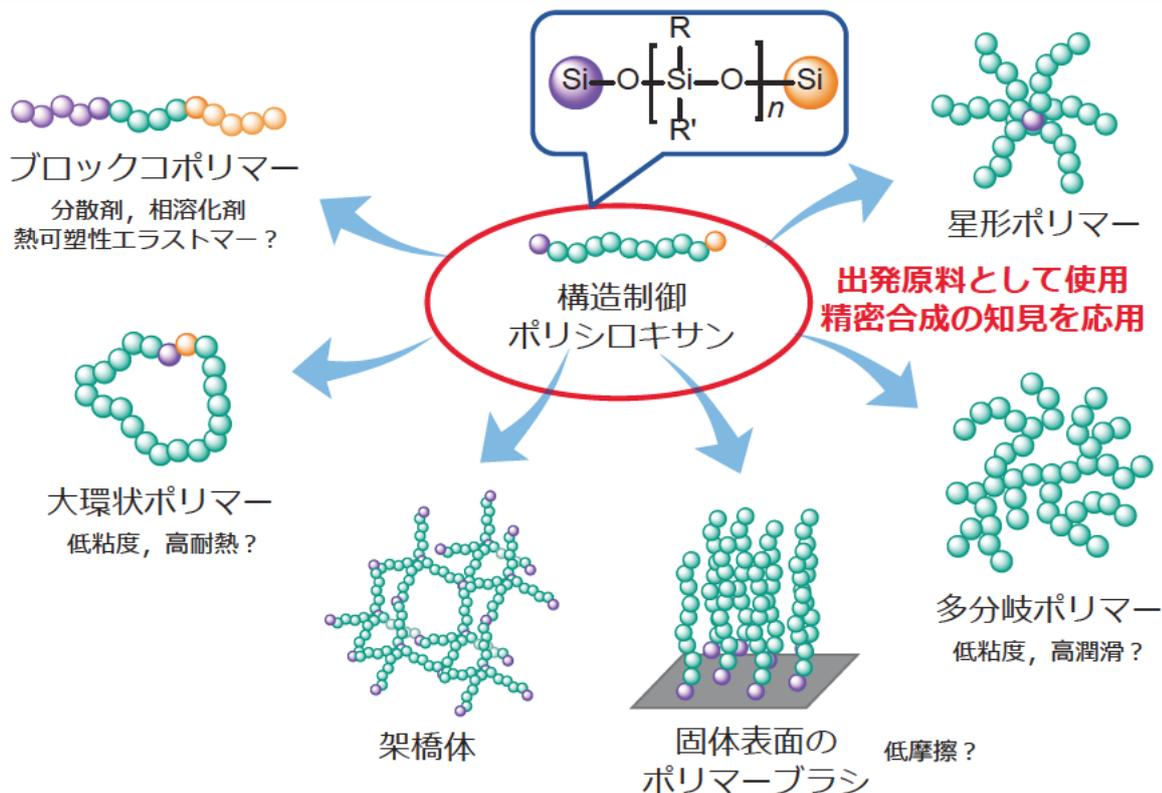


開始剤や末端封止剤より導入できる末端の構造



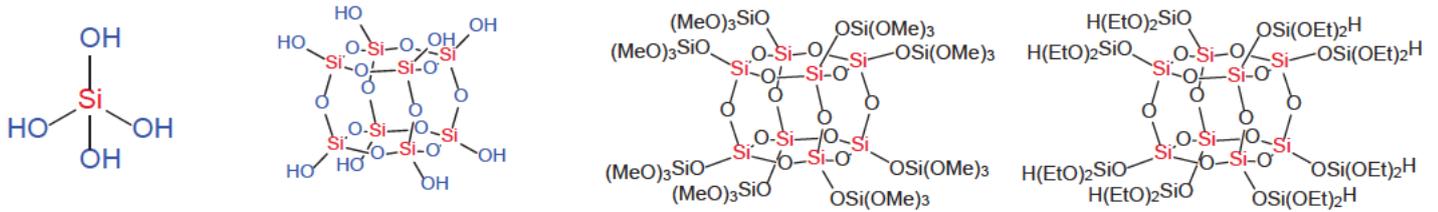
33

期待される展開例



「特殊構造ポリシロキサン前駆体」および「材料前駆体」として活用したい
 →ポリシロキサンの大量合成, 高効率結合形成反応の開発
 →表面修飾反応, 架橋反応

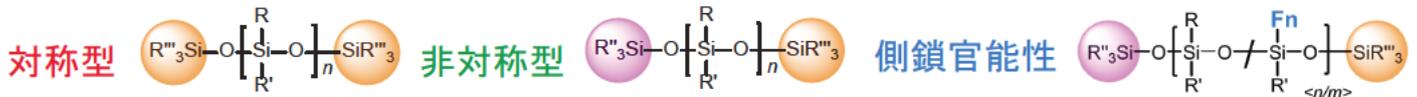
オルトケイ酸とそのオリゴマーの単離 新規ビルディングブロックの合成



オルトケイ酸 かご型8量体(Q₈H₈)

試料提供可能

ポリシロキサン精密合成法開発



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。

有機ケイ素新材料の展望

信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所 第一部開発室
研究員 野田 大輔



はじめに

- ・ 会社紹介
- ・ シリコン事業について
- ・ 本プロジェクトにおける新材料の展望

信越化学工業（株）

概要

- 社名 : 信越化学工業株式会社
- 設立 : 1926年（信越窒素肥料株式会社）
- 従業員数 : 22,783人
- グローバル拠点 : 20カ国
- 売上（連結） : 1兆4,969億円（2021年3月期）

4つの事業分野



* 当社HPより

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

主要製品

主要製品

- 生活環境基盤材料** 塩化ビニル樹脂 か性ソーダ メタノール クロロメタン ポパール
- 電子材料** 半導体シリコン 希土類磁石 半導体用封止材 LED用パッケージ材料
フォトレジスト マスクブランクス 合成石英製品
- 機能材料** シリコン セルロース誘導体 金属ケイ素 合成性フェロモン
塩ビ・酢ビ共重合樹脂 液状フッ素エラストマー ペリクル
- 加工・商事・技術サービス 樹脂加工製品 技術・プラント輸出 商品の輸出入 エンジニアリング

製品のシェア

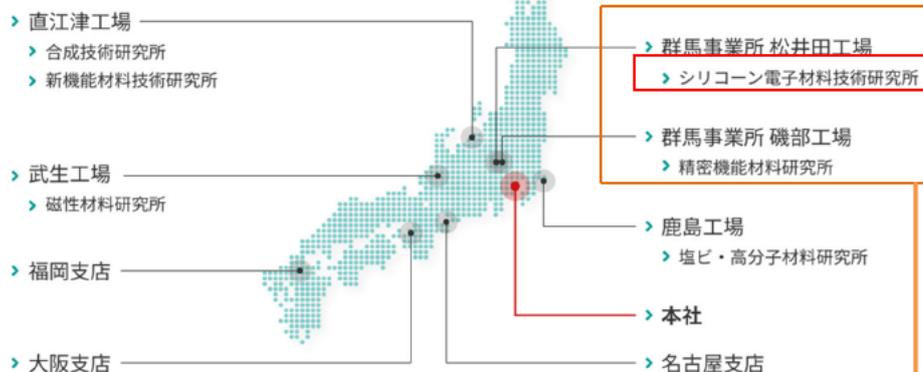


* 当社HPより

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

国内の事業所及び研究所



群馬県安中市

新島襄 旧宅

日本最古のマラソン
安政遠足（とおあし）
侍マラソン

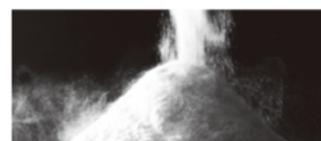
温泉マーク発祥の地
磯部温泉

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

シリコーン事業

- ・ 会社紹介
- ・ シリコーン事業について
- ・ 本プロジェクトにおける新材料の展望



Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

シリコーン (Silicone)

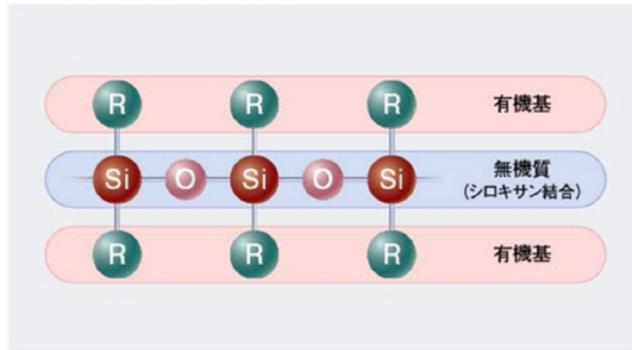
ケイ素 Si (Silicon)

シリコーン SiO (Silicone = Silico + Ketone)

シロキサン (結合) $-\text{SiR}_x\text{O}_y-$ (Siloxane)

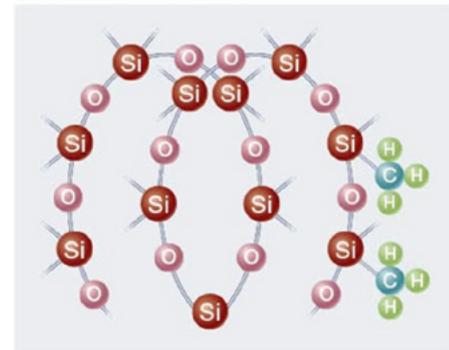
シリコーンは、有機と無機の両方の性質を持つハイブリッドポリマーです。

シロキサン結合による特長



- 耐熱性
- 耐候性
- 化学的安定性
- 電気絶縁性

分子構造による特長



- はっ水性
- 離型性
- 耐寒性
- 温度依存性が小さい

* 当社カタログ、日刊工業新聞社 技術大全シリーズ シリコーン大全より

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

シリコーン事業

概要

シリコーンの工業生産開始 : 1953年

シリコーン製品数 : 5,000 品種以上



シリコーン製品



オイル製品



レジン・オリゴマー製品



パウダー製品



シラン製品



液状ゴム製品



ゴム・ゴム加工製品

「信越シリコーン」の力をお客様のビジネスの力に

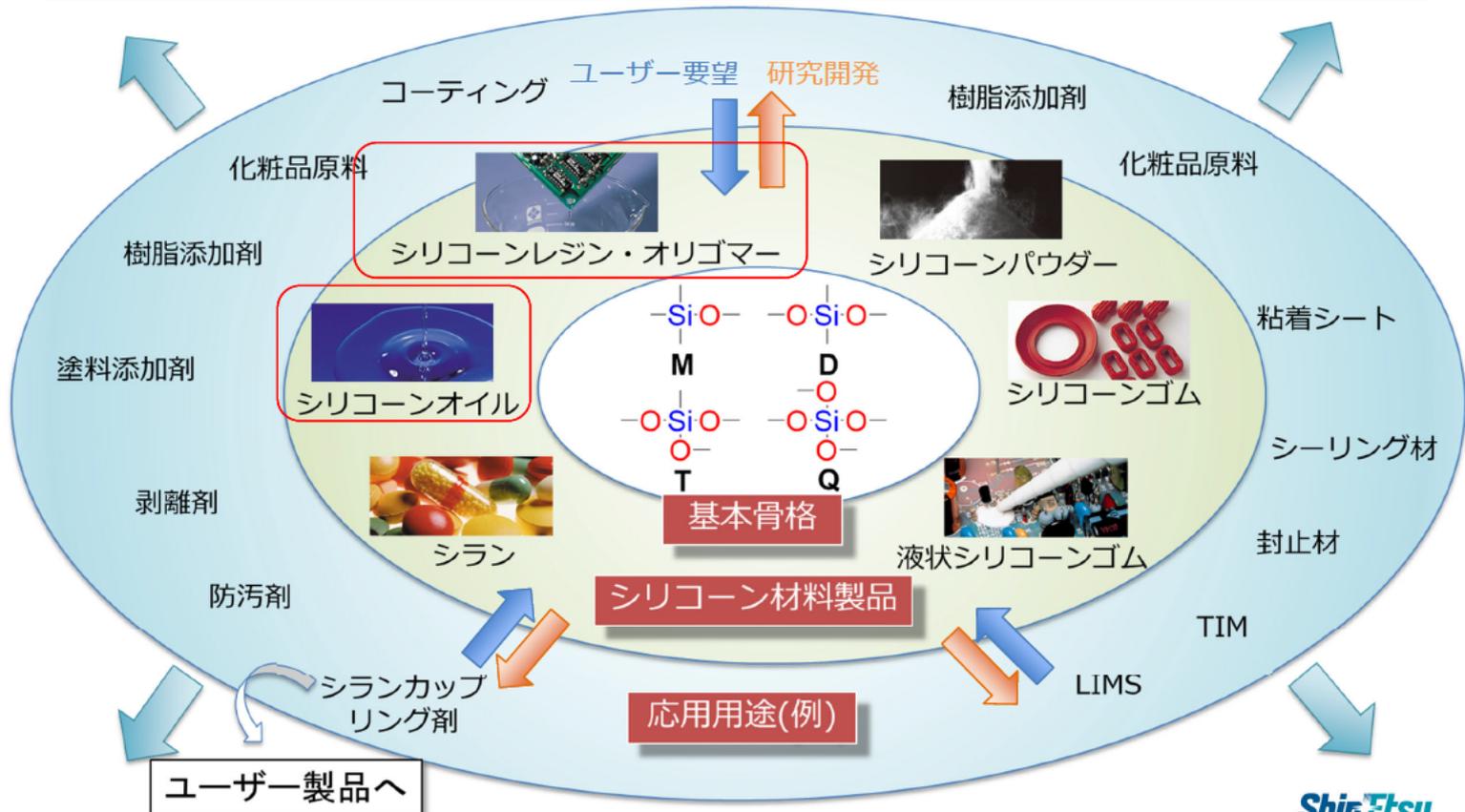
電気・電子、自動車、建築、化粧品、ヘルスケア、化学など、さまざまな産業分野のニーズにお応えしています。

* 信越シリコーンHPより

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

シリコーン材料

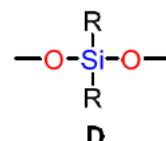


シリコーン製品 ~シリコーンオイル~



シリコーンオイル

D単位シロキサン構造を主とする液状シリコーン



ストレートシリコーンオイル

変性シリコーンオイル (反応性、非反応性)

特性： 粘度特性、耐寒性、潤滑性、電気絶縁性、化学的安定性、低表面張力、撥水性

変性

樹脂改質剤：耐衝撃性、可とう性、低温特性、耐摩耗性、離型性、etc
 添加剤：帯電防止、乳化特性、柔軟性、etc

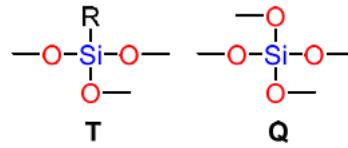
各種オイル用途	整泡剤	塗料添加剤	繊維処理剤	化粧品原料
消泡剤	離型剤	樹脂添加剤	粉体処理剤	ヘアケア原料

シリコーン製品 ～シリコーンレジン・オリゴマー～



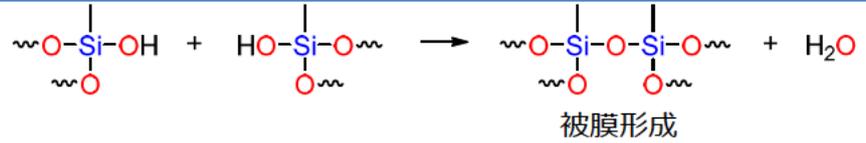
シリコーンレジン・オリゴマー

T単位やQ単位シロキサン構造を主とするシリコーン



架橋反応例

縮合架橋反応



特性

樹脂材料：耐熱性、耐候性、高硬度、はつ水性、電気絶縁性

樹脂改質剤：耐熱性、耐候性、耐湿性、親水性、密着性、難燃性



耐熱、耐候性塗料	親水防汚剤	難燃剤	バインダー
各種コーティング剤	樹脂改質剤	粘着剤	

* 日刊工業新聞社 技術大全シリーズ シリコーン大全より

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

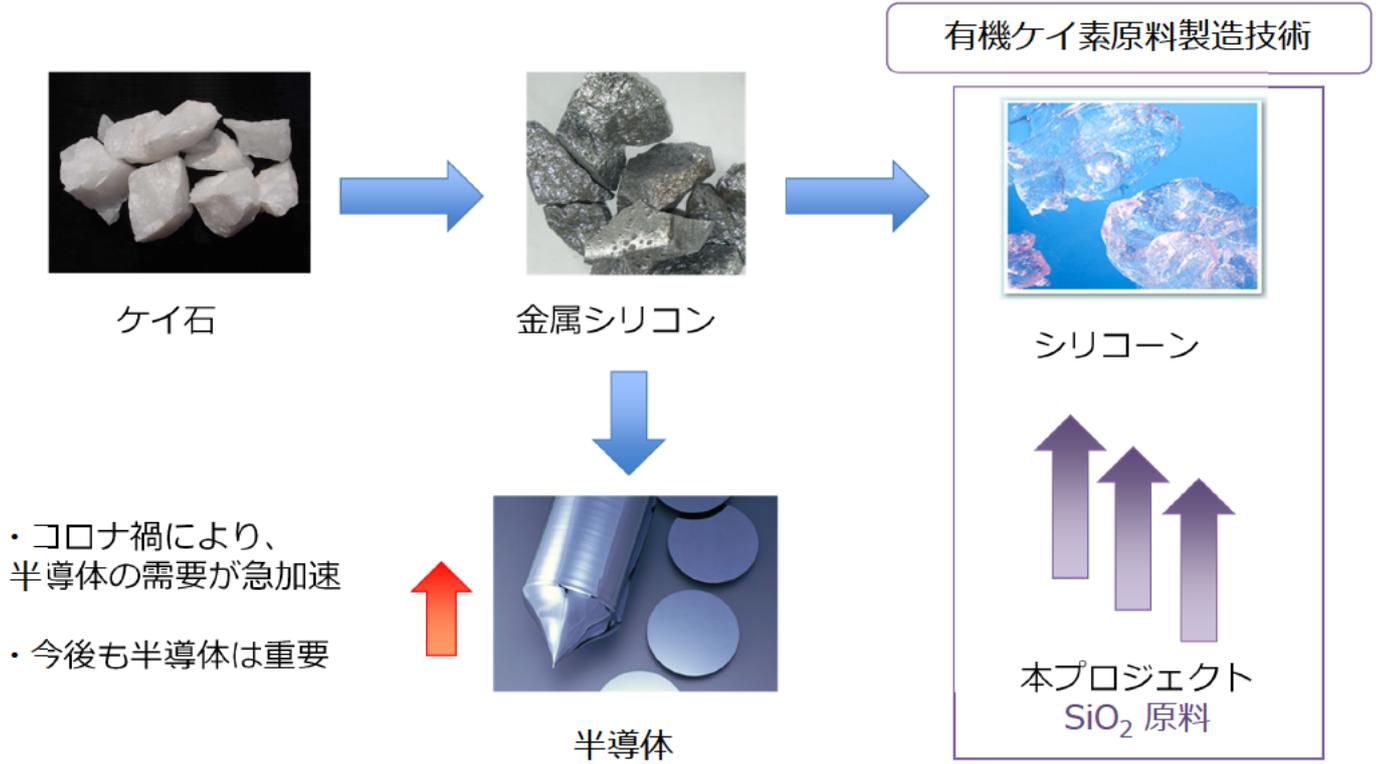
展望

- ・ 会社紹介
- ・ シリコーン事業について
- ・ 本プロジェクトにおける新材料の展望

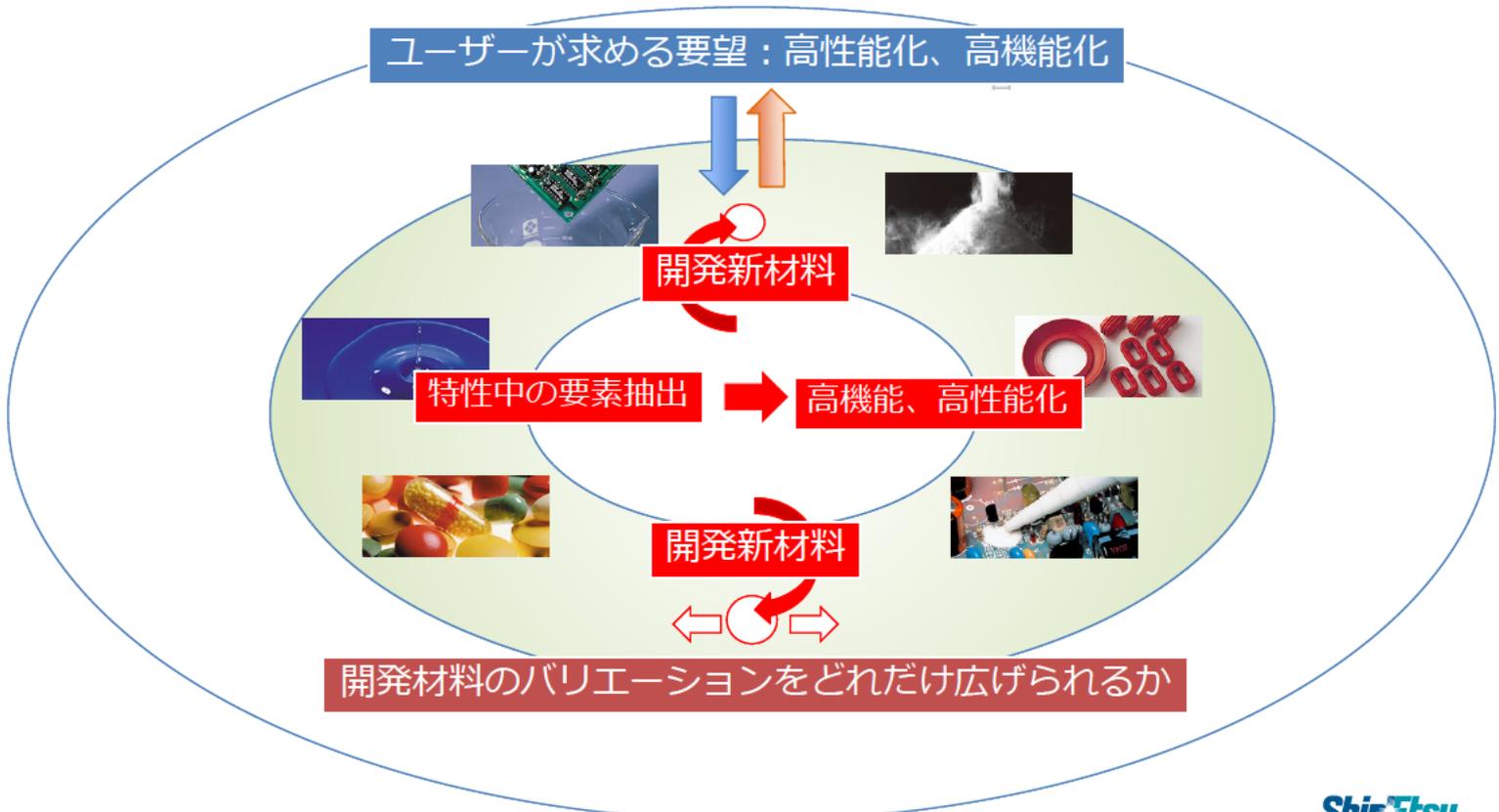
Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

Siについて

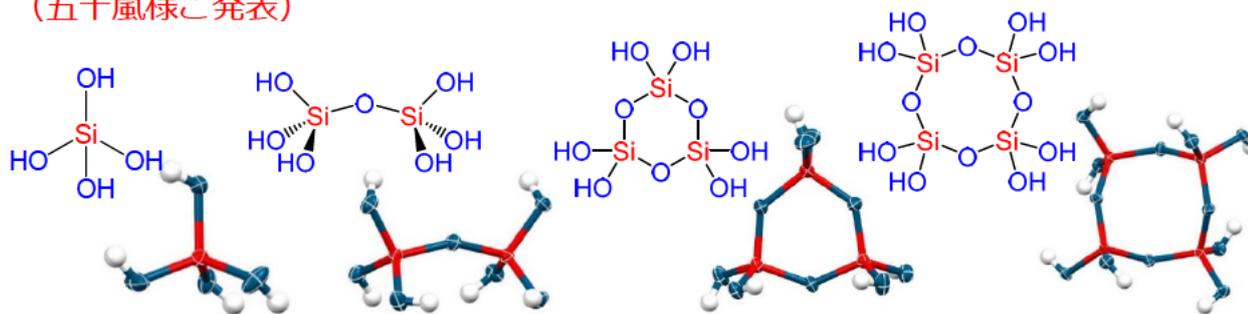


新材料について



新材料展望

オルトケイ酸、オリゴマー (五十嵐様ご発表)



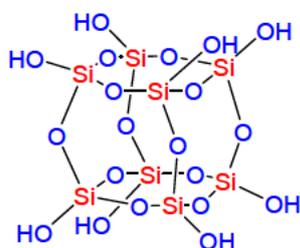
オルトケイ酸
収率 96%

2量体
収率 96%

環状3量体
収率 95%

環状4量体
収率 42%

Nature Communications 8, 140 (2017).



Q8H8

・ Kgスケールでの合成を達成



今後も様々な化合物の
研究開発の展開が期待

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

新材料展望

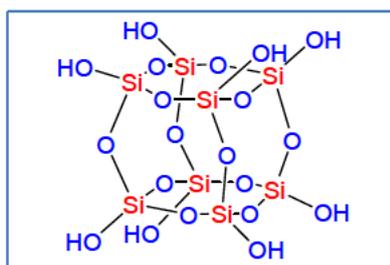
オルトケイ酸、オリゴマー (五十嵐様ご発表)

特性中の要素抽出



高機能、高性能化

シリカの最小単位?

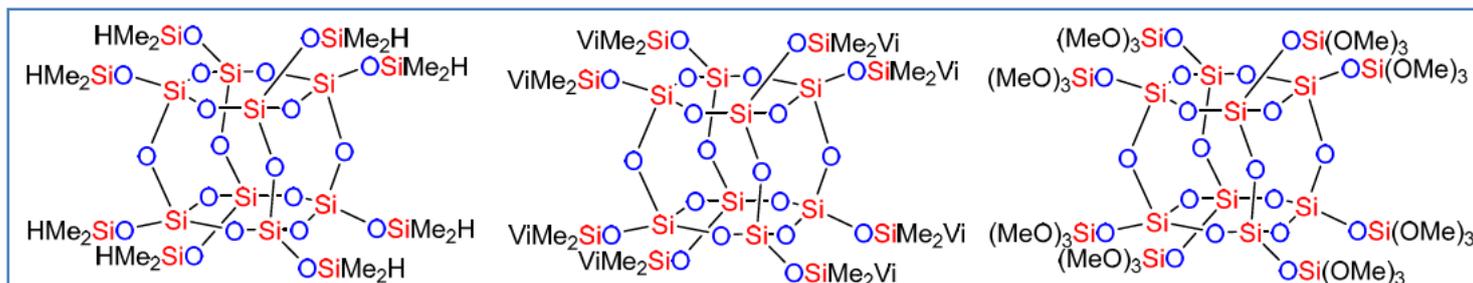


レジン・オリゴマー中の構造?

・ Kgスケールでの合成を達成



・ 誘導体への展開



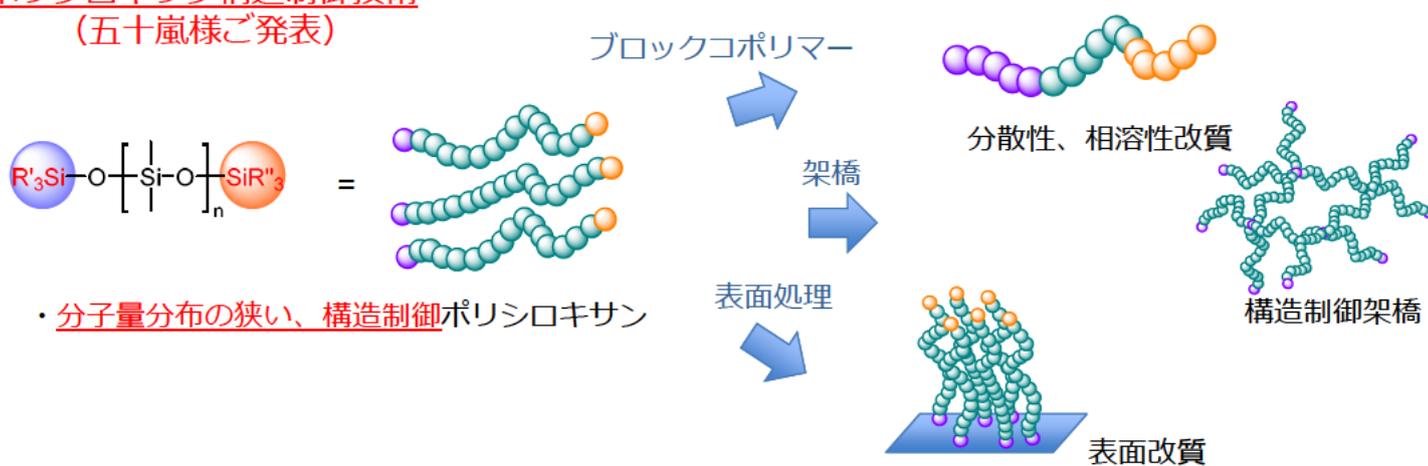
各種コーティング剤
(ハードコートなど) 樹脂改質剤

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

新材料展望

ポリシロキサン構造制御技術 (五十嵐様ご発表)



粘度や各種特性の変化、相溶性の改善など

各種オイル用途	塗料添加剤	繊維処理剤
粉体処理剤	樹脂添加剤	化粧品原料

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

まとめ

- ・ コロナ禍により半導体の需要が急加速しており、今後も半導体の重要性が増すため、本プロジェクトにおける技術開発は重要な知見を示した。
- ・ オルトケイ酸、そのオリゴマーやポリシロキサンの構造制御技術は、シリコン材料の特性の要素抽出となり、今後の研究開発と材料開発で、高機能化や高性能化となる効果を発現することが期待される。

謝辞

本発表内の開発新材料は、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ものです。

Shin-Etsu

©Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

ありがとうございました

ShinEtsu

2022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

ケイ素－酸素結合形成技術

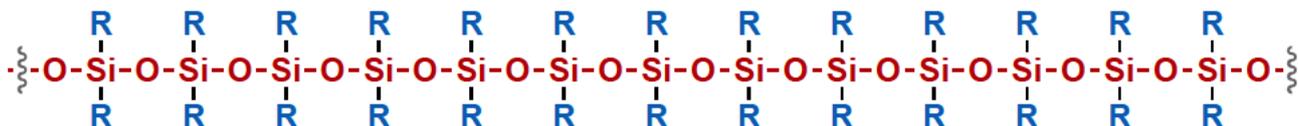
構造制御されたシロキサンの精密合成 と

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

国立研究開発法人産業技術総合研究所



主骨格：シロキサン結合 (-Si-O-Si-) - 無機質

- | | |
|---|---|
| • 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 | • 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 |

側鎖：有機基 (R)

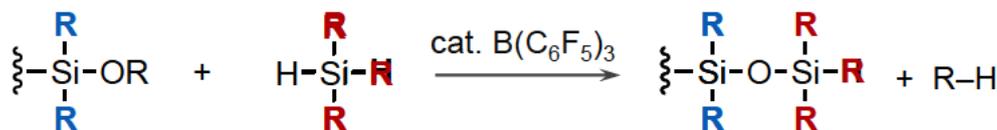
- 有機基の種類により様々な性質を付与

優れた物性

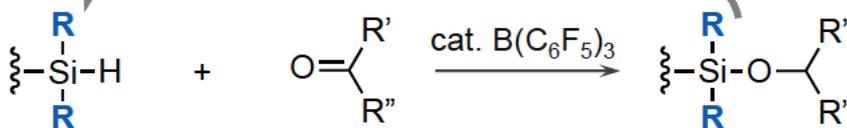
- 耐熱性
- 耐寒性
- 耐候性
- 難燃性
- 耐薬品性
- 熱伝導性
- 電気絶縁性
- ガス透過性
- 撥水性
- 離型性
- 消泡性
- など

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

脱炭化水素縮合 (Piers-Rubinsztajn反応)

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

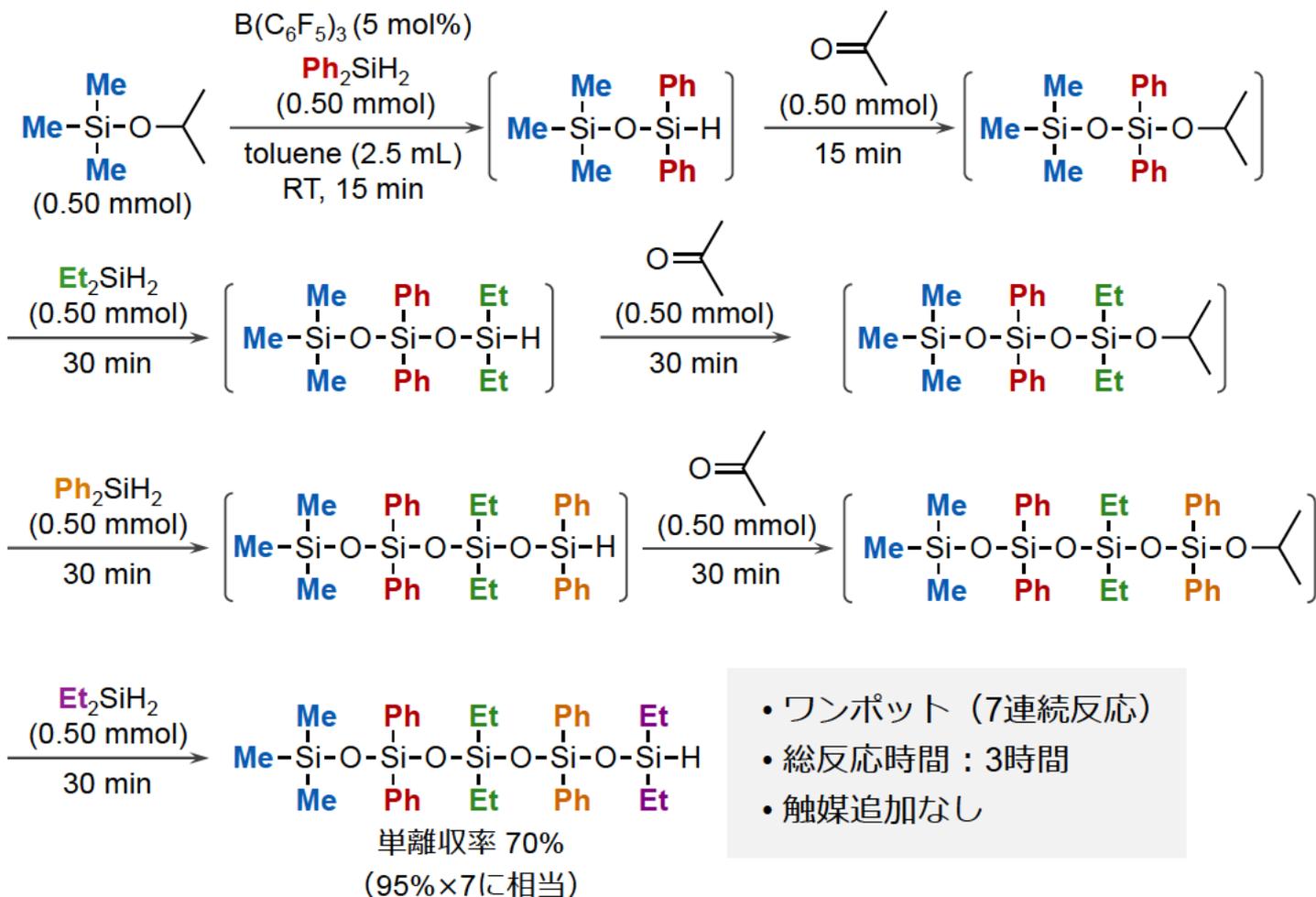
ヒドロシリル化

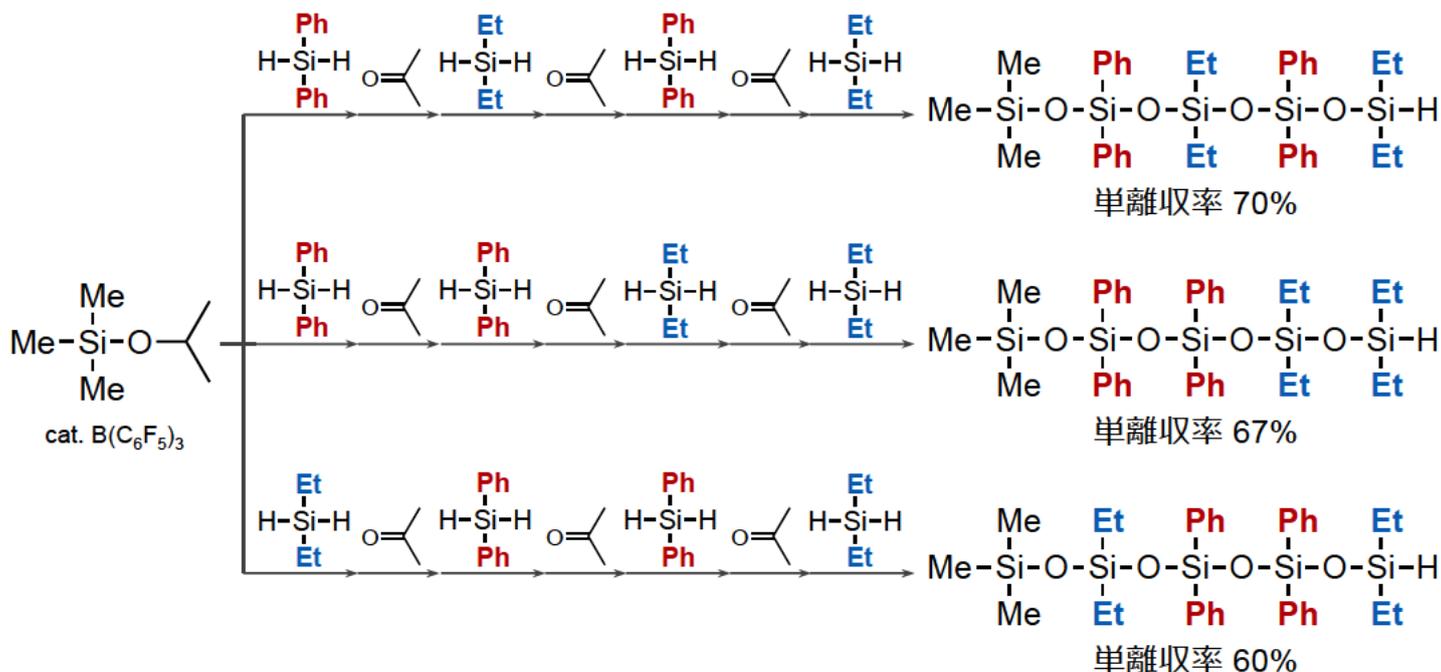
W. E. Piers et al, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 9441.

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



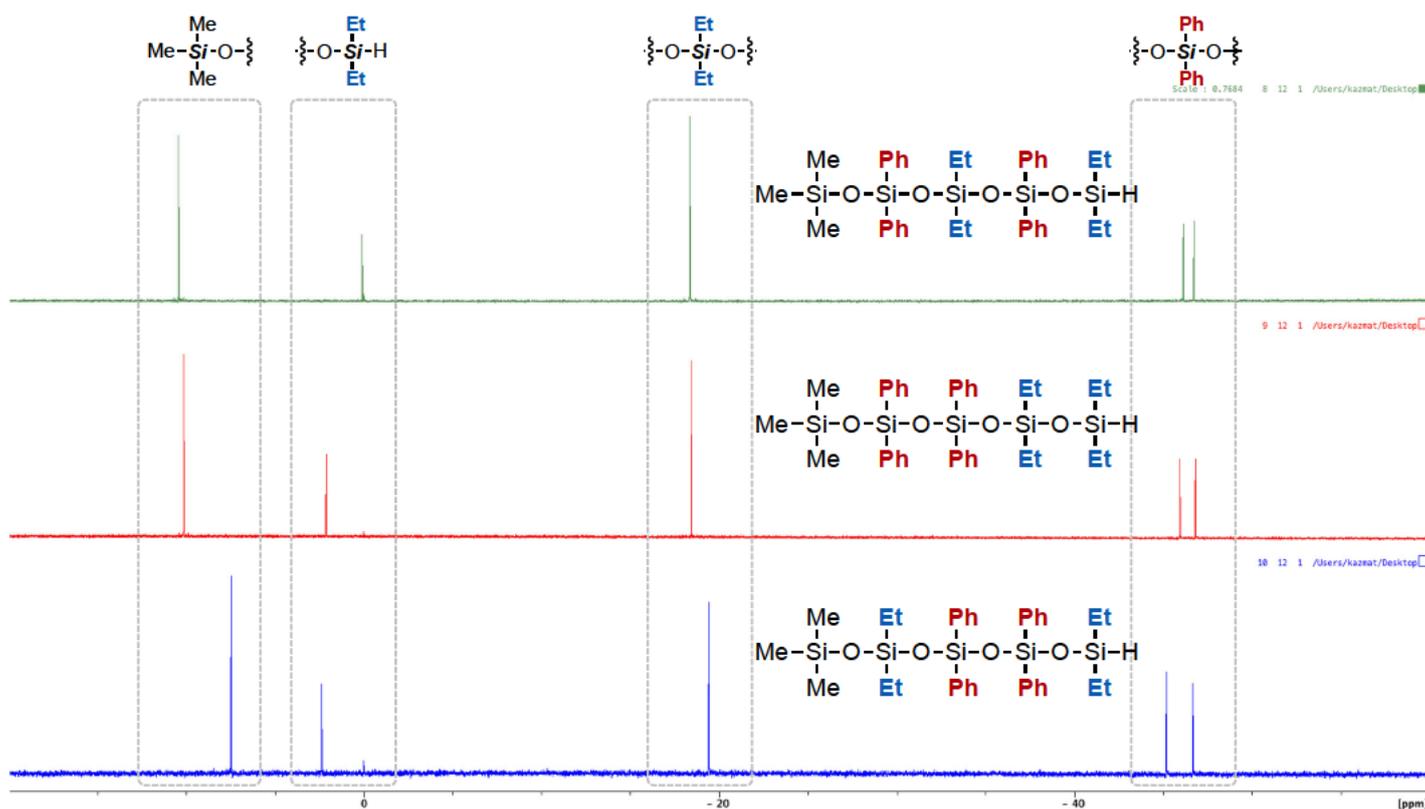
この2つの反応の融合？



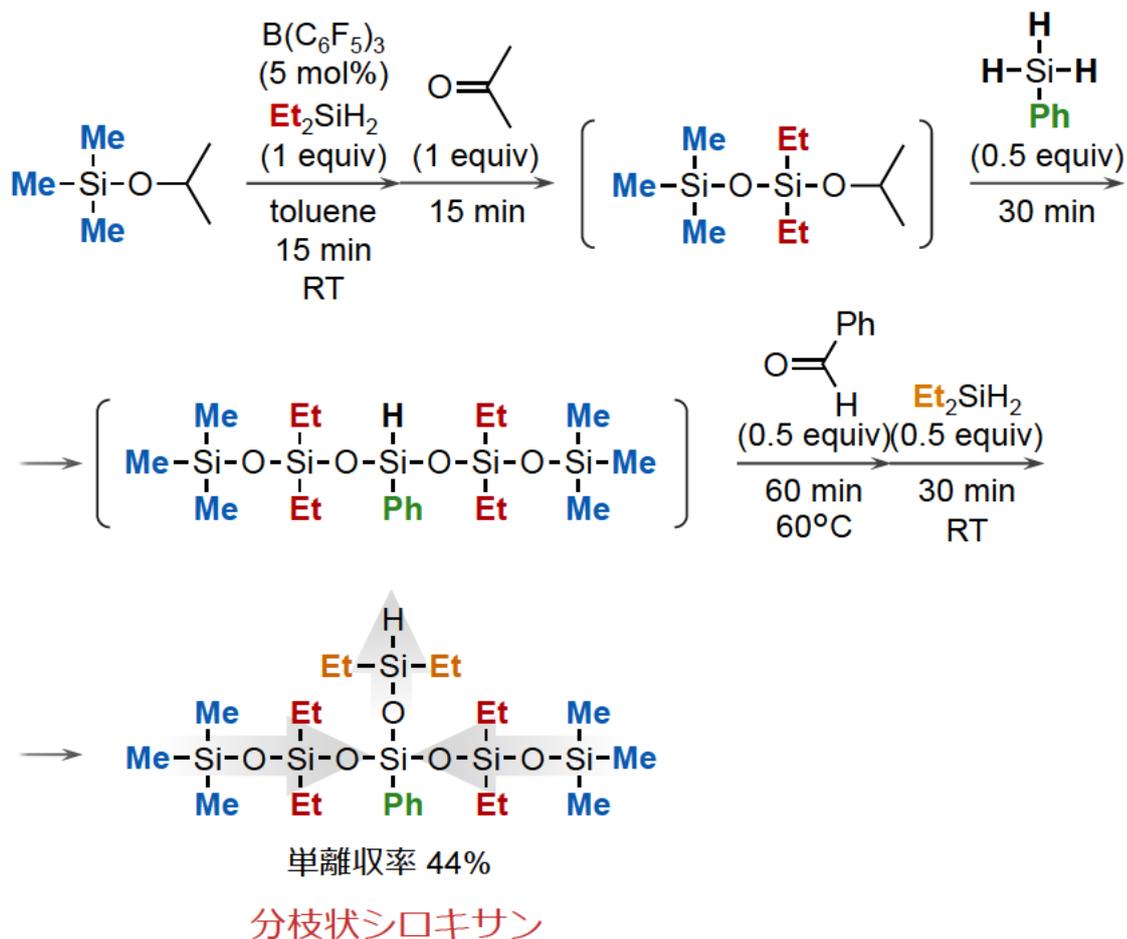
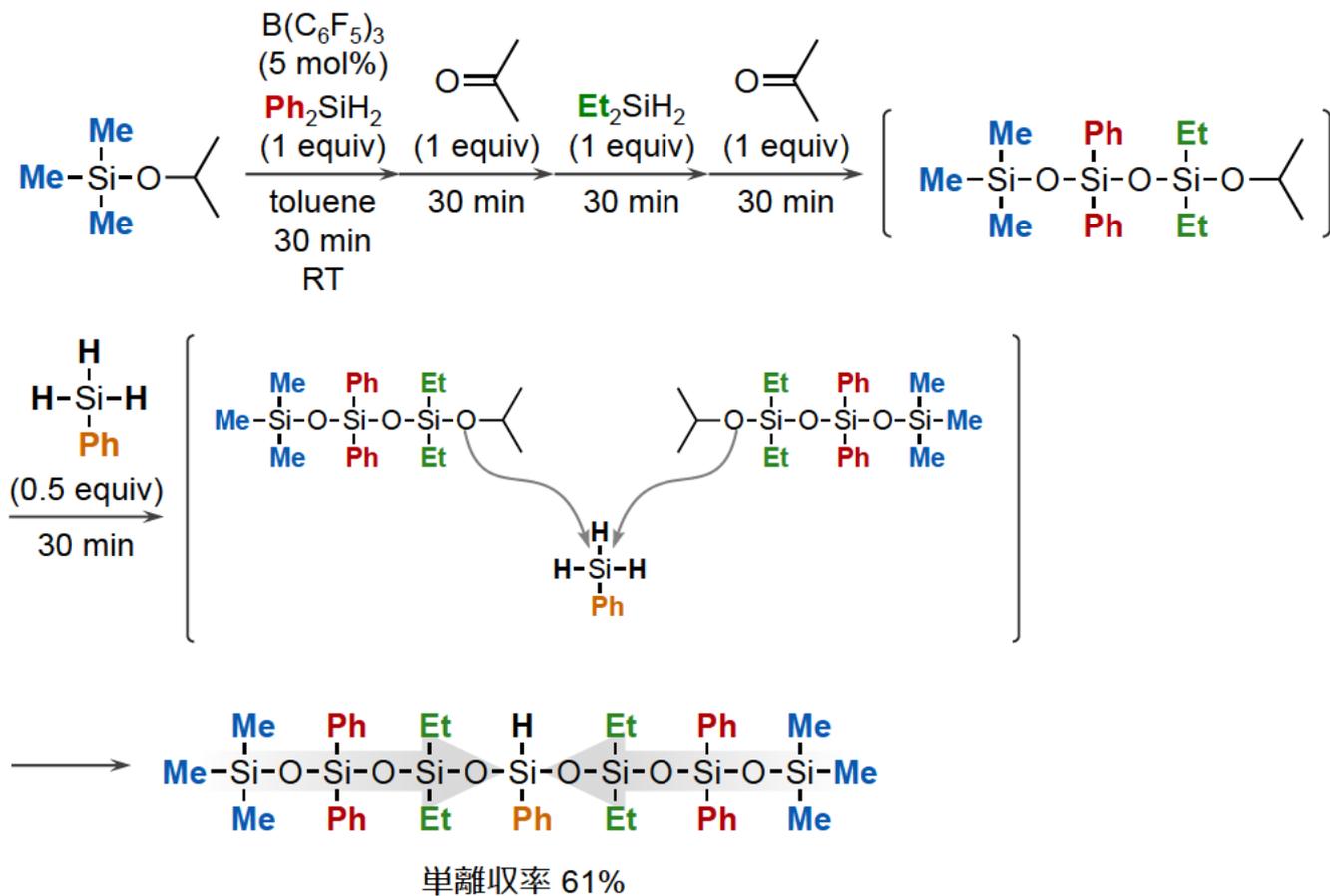


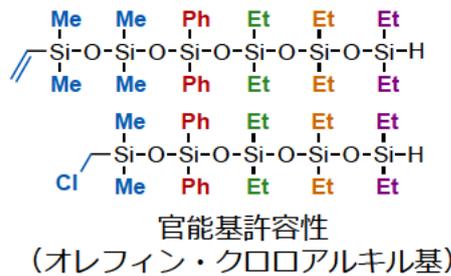
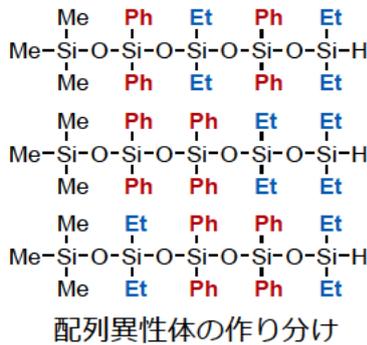
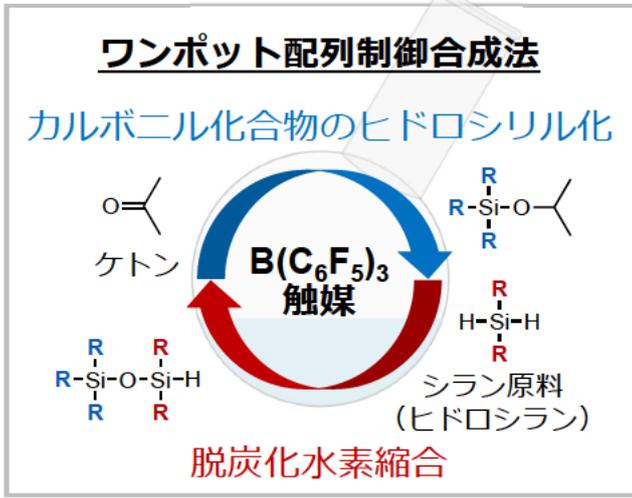
配列異性体の選択的合成が可能

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





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

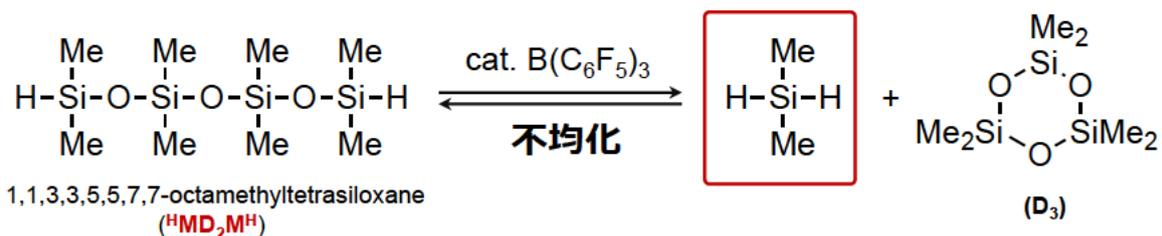
Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 4637 (Hot Paper)



反応液中への
所定量の
正確な導入が
困難

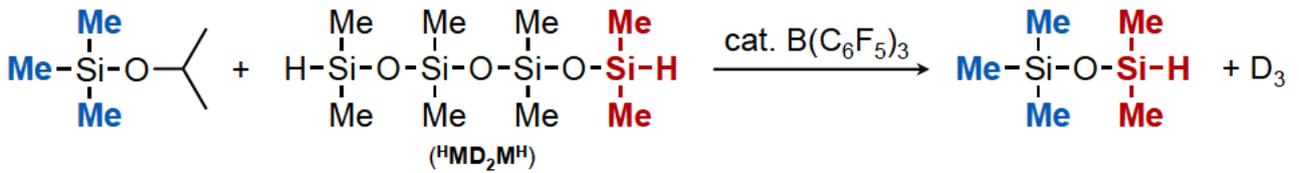
反応系中で
 Me_2SiH_2 を生じる
前駆体の利用

${}^HMD_2M^H$ は、 $B(C_6F_5)_3$ 触媒存在下で不均化して、 Me_2SiH_2 を与える

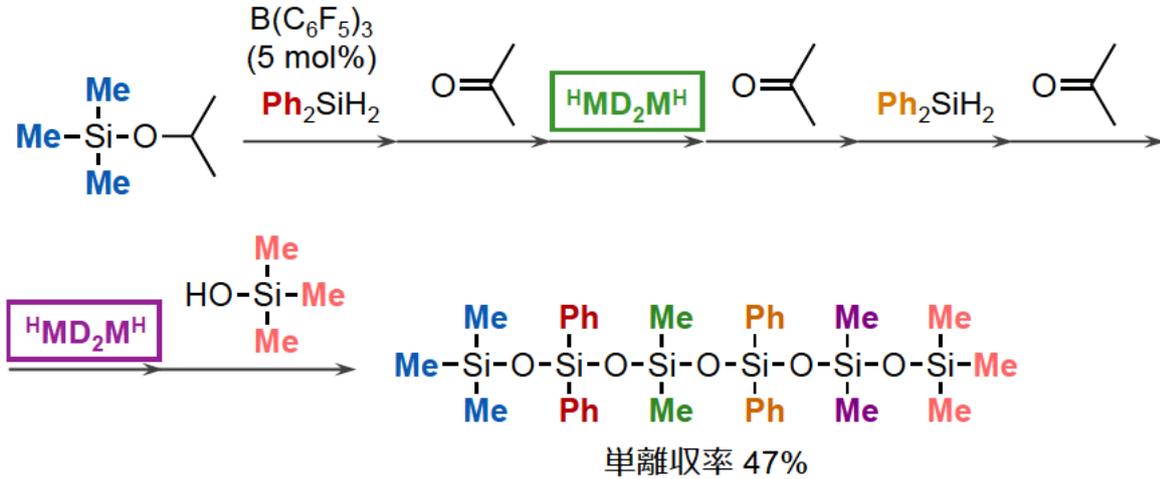


J. Chojnowski et al. *Macromolecules* 2006, 39, 3802.

${}^HMD_2M^H = Me_2SiH_2$ 前駆体

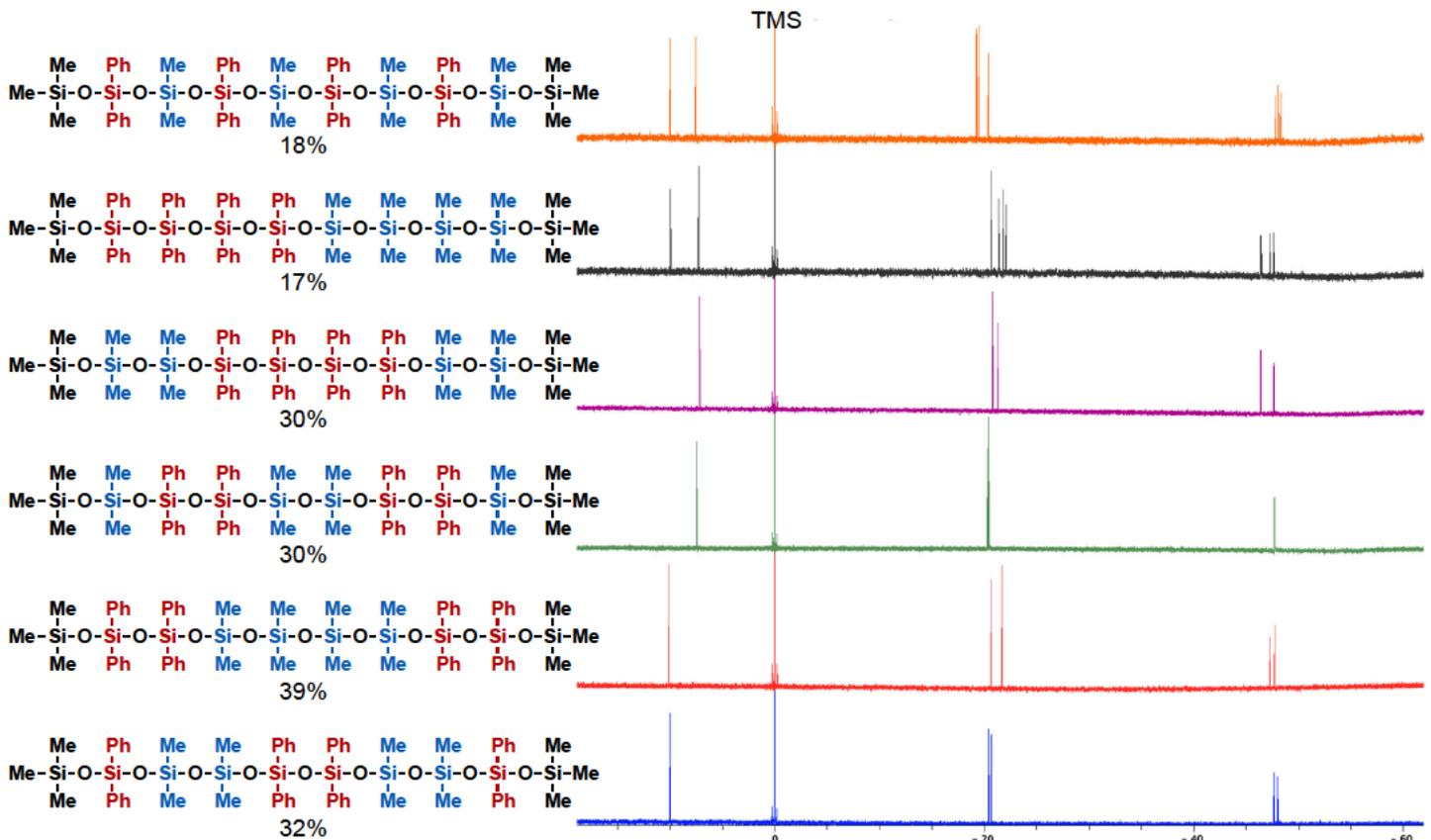


Me₂SiH₂前駆体として脱炭化水素縮合に利用可能



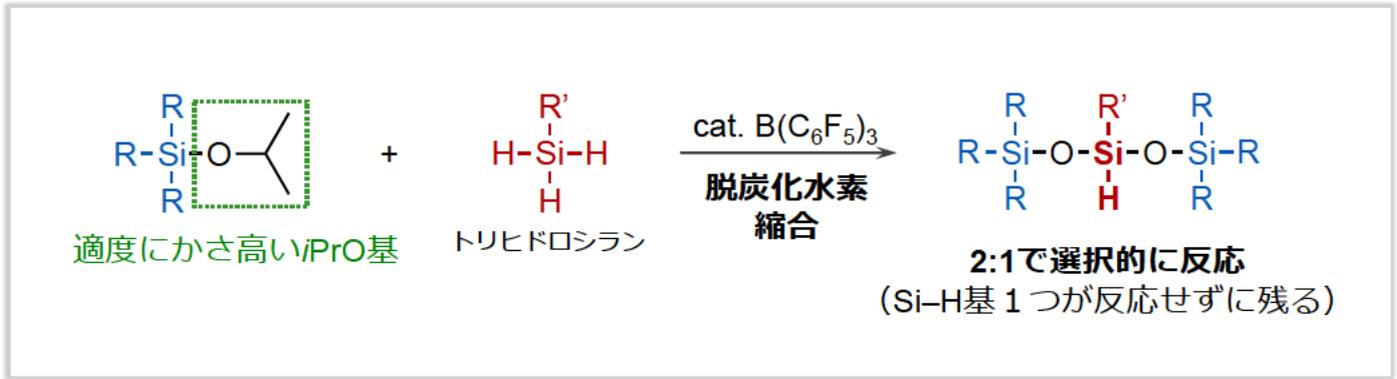
ワンポット合成にも適用可能

Macromol. Rapid Commun. 2021, 42, 2000593.

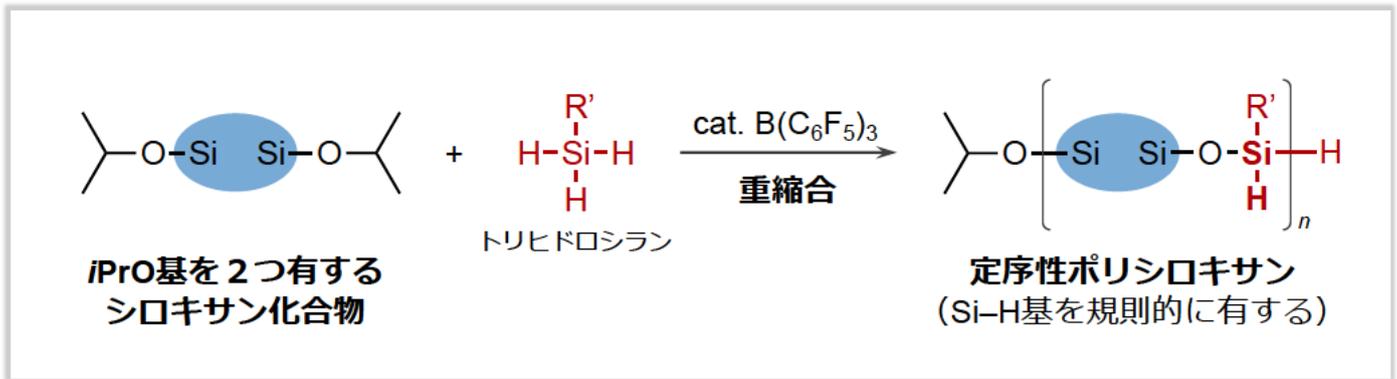


多様な配列構造をワンポットで選択的に合成

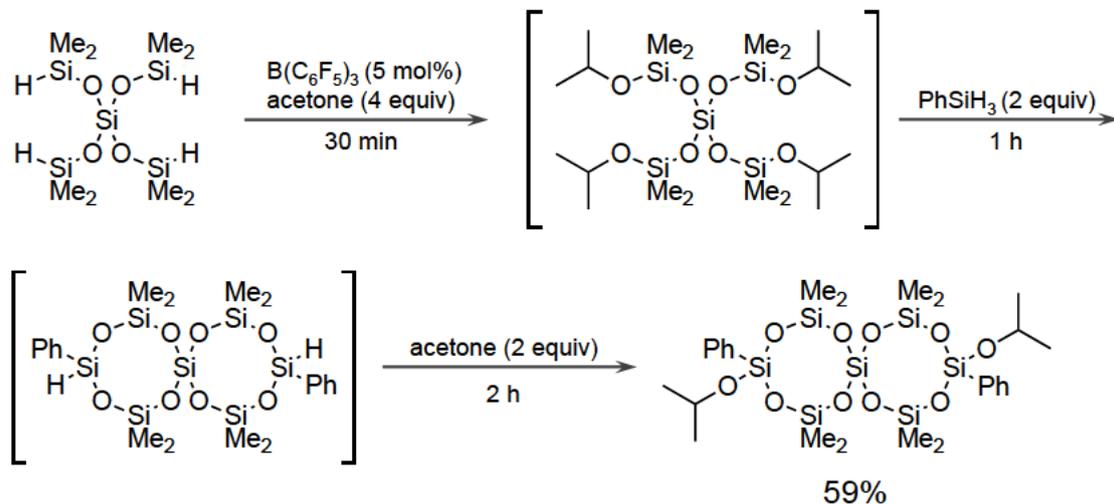
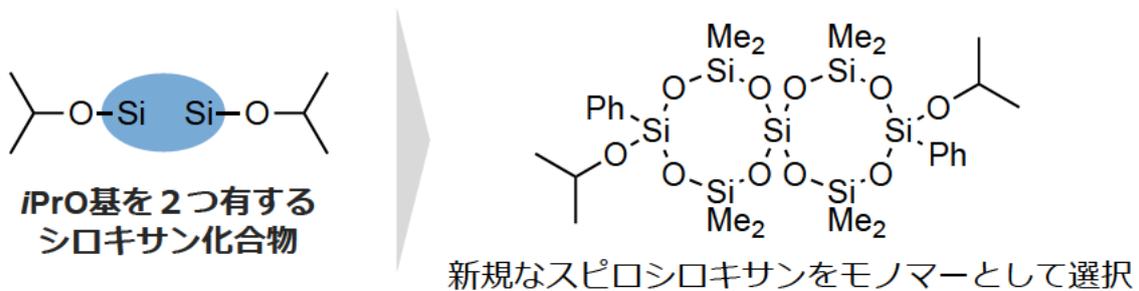
Macromol. Rapid Commun. 2021, 42, 2000593.



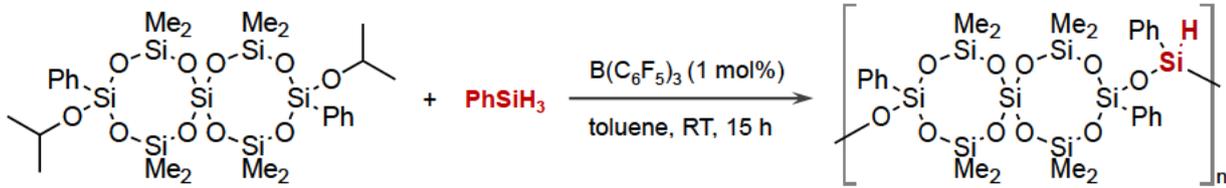
定序性ポリシロキサン合成に応用



産総研 スピロシロキサンモノマー

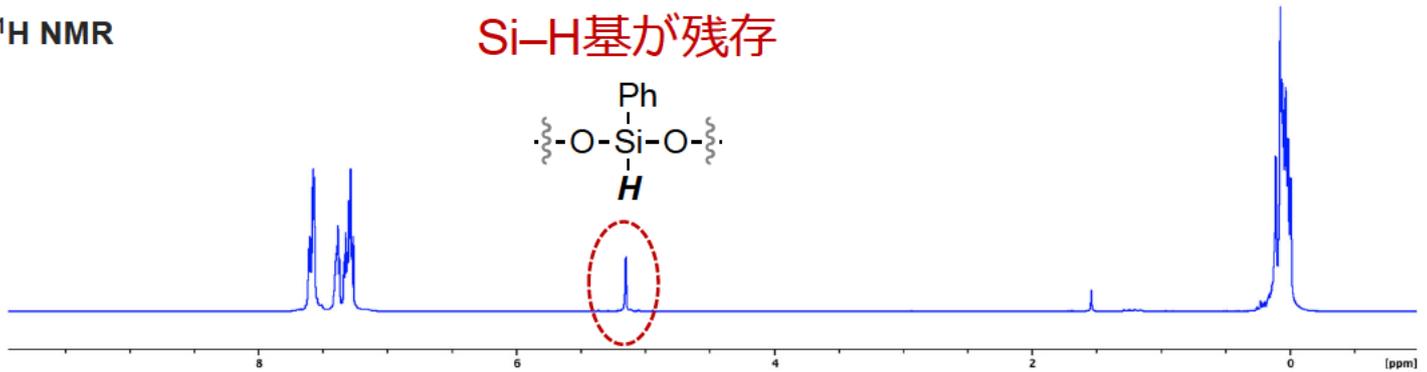


ワンポット合成法により市販品から簡便に供給可能

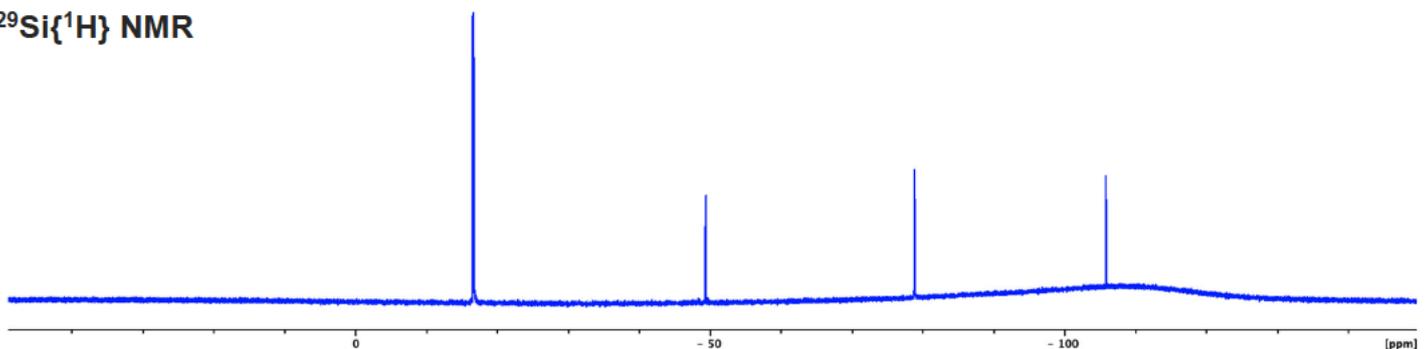


^1H NMR

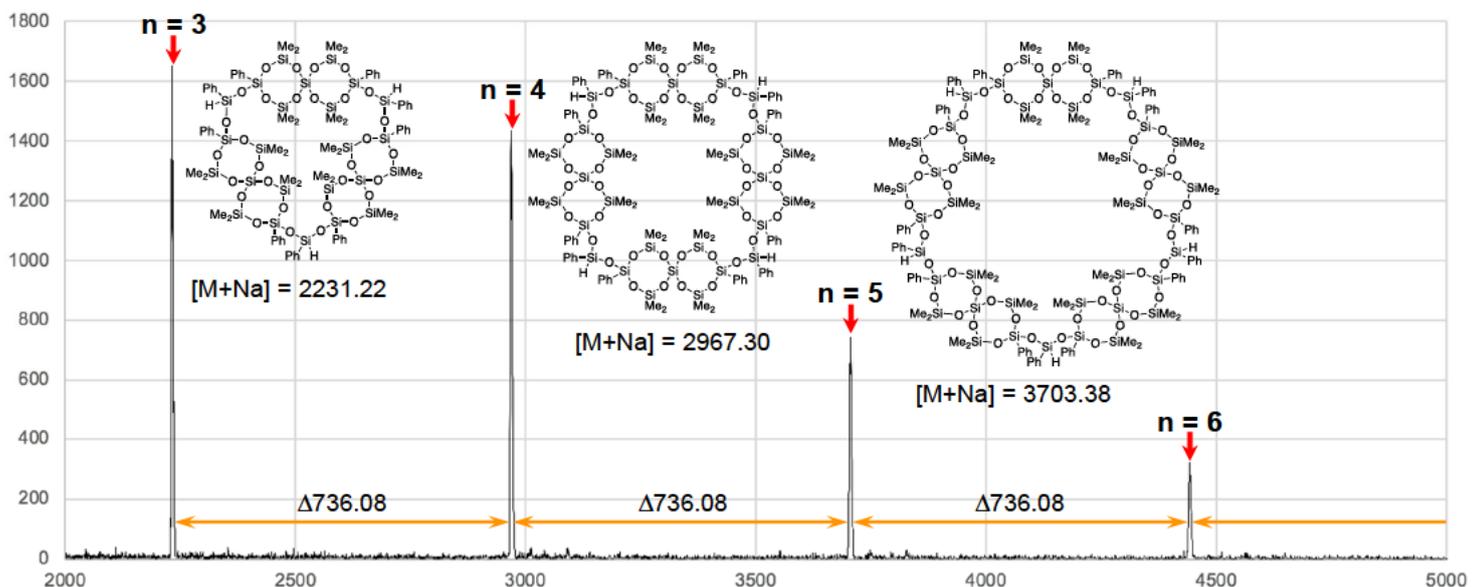
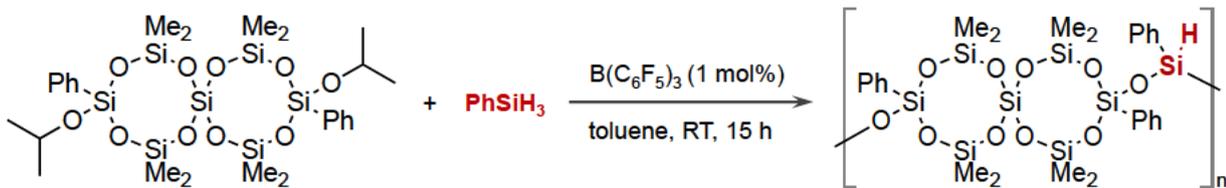
Si-H基が残存



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

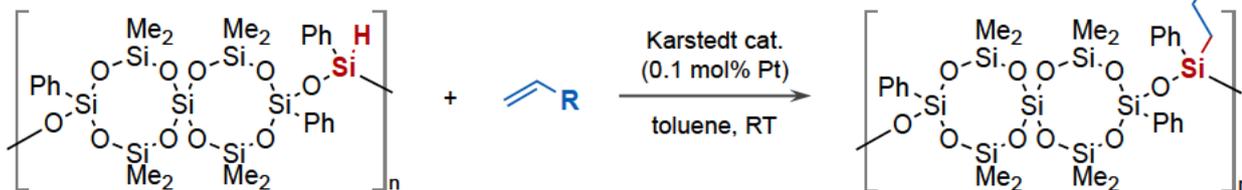


Polym. Chem. 2021, 12, 2222.



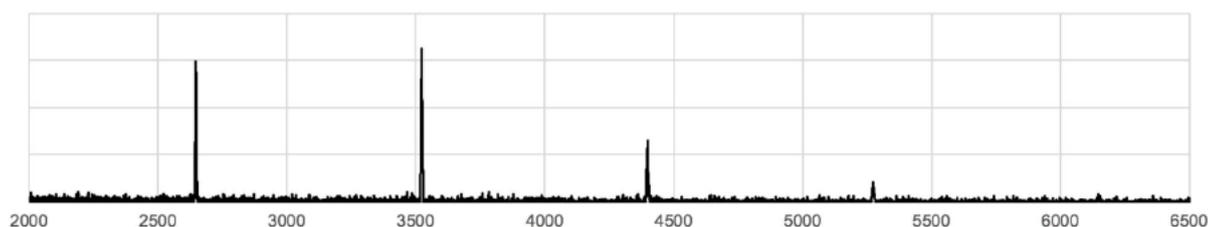
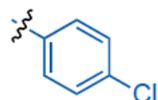
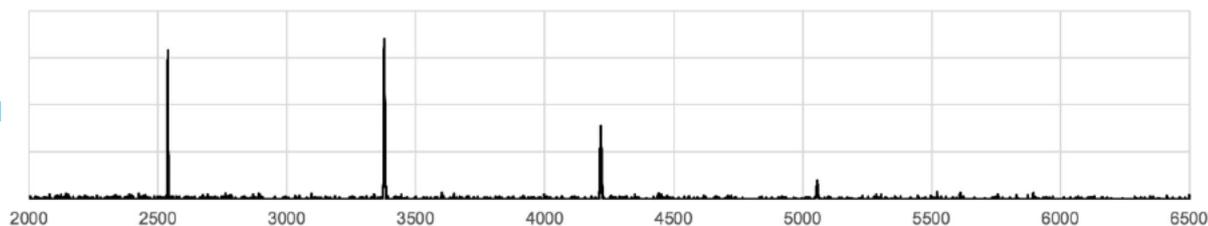
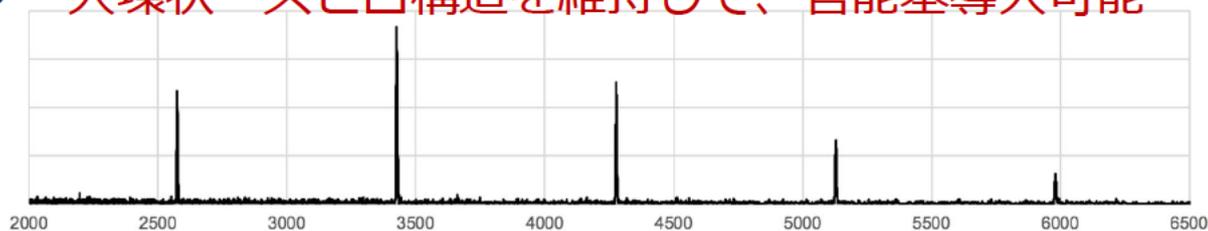
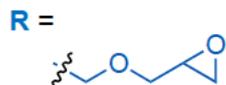
- 大環状ポリシロキサンのみを選択的に形成
- スピロシロキサン構造を保持

Polym. Chem. 2021, 12, 2222.



MALDI-TOF MS

大環状・スピロ構造を維持して、官能基導入可能



Polym. Chem. 2021, 12, 2222.

2022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

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

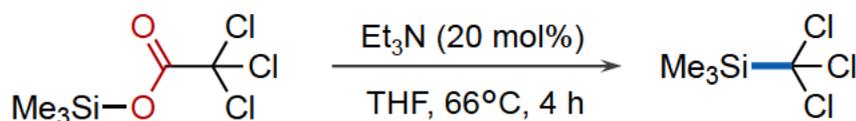


- ・熱力学的に不安定な方向への反応
- ・高エネルギー反応剤を用いることはできない
- ・どのような反応系を組むか

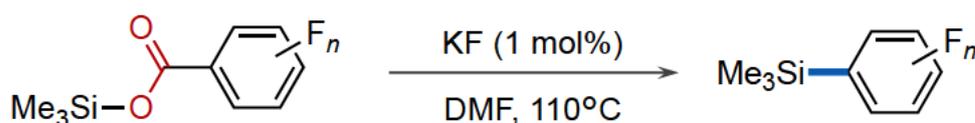
安定なSi-Oを切断して、より不安定なSi-Cを形成するには？



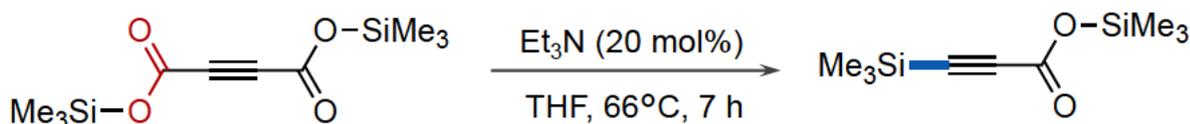
脱炭酸によりエントロピー的に有利にできないか？



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

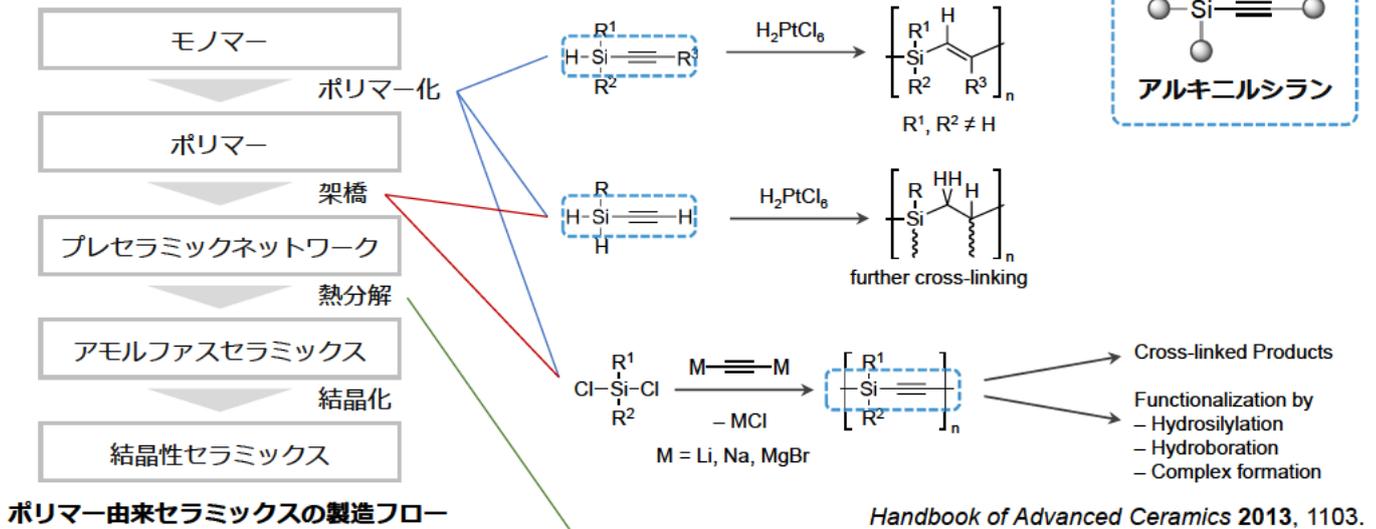


I. S. Mikhajlovich, B. B. Ehdvardovich, D. V. Vovna, RU 20130111741.

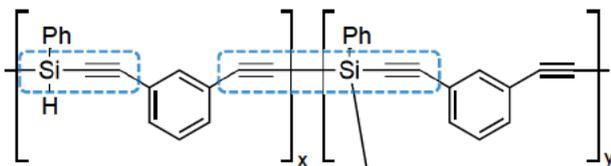


G. Simchen, H. H. Hergott, *CHIMIA*, 1985, 39, 53.

用途 1 : ポリマー由来セラミックス (SiCの原料)



用途 2 : 耐熱性ポリマー (NEDO委託事業とのこと)

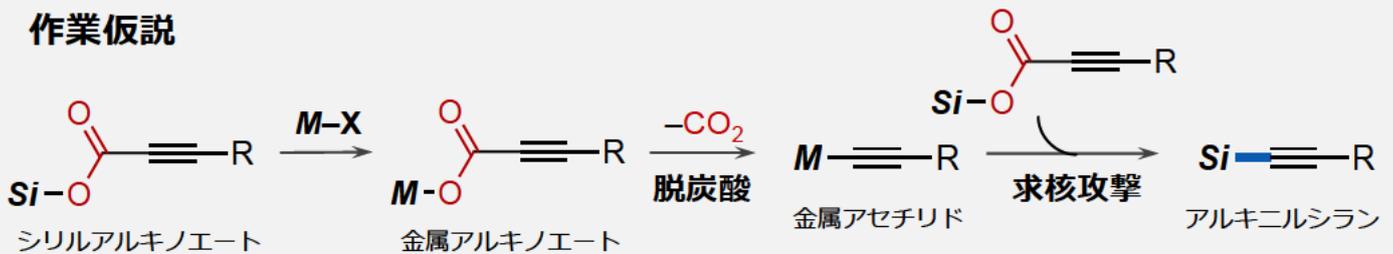


- ・ 5%重量減少温度 : 860°C
- ・ 1000°Cでの重量減少 : 6%
→ ポリマー由来セラミックス

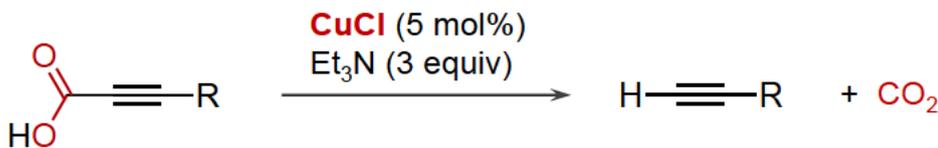
三井化学、有機合成化学協会誌 1999, 57, 442

産総研 シリルアルキノエートの脱炭酸

作業仮説

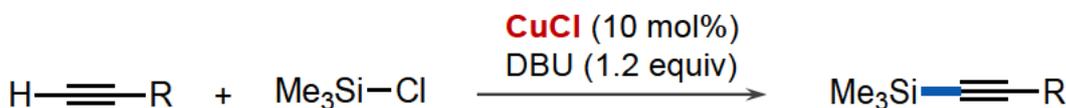


- ・ **カルボン酸の脱炭酸** : 銅アルキノエートからの脱炭酸を示唆



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

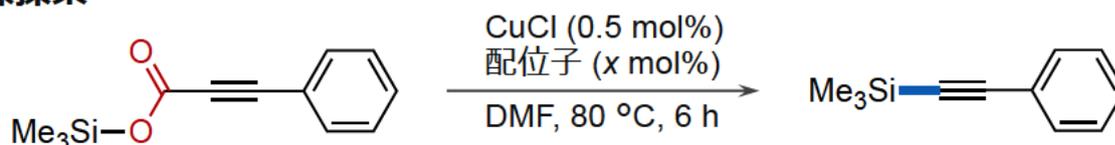
- ・ **末端アルキンのシリル化** : 銅アセチリドの求核攻撃を示唆



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

▶ 銅を中心に触媒探索

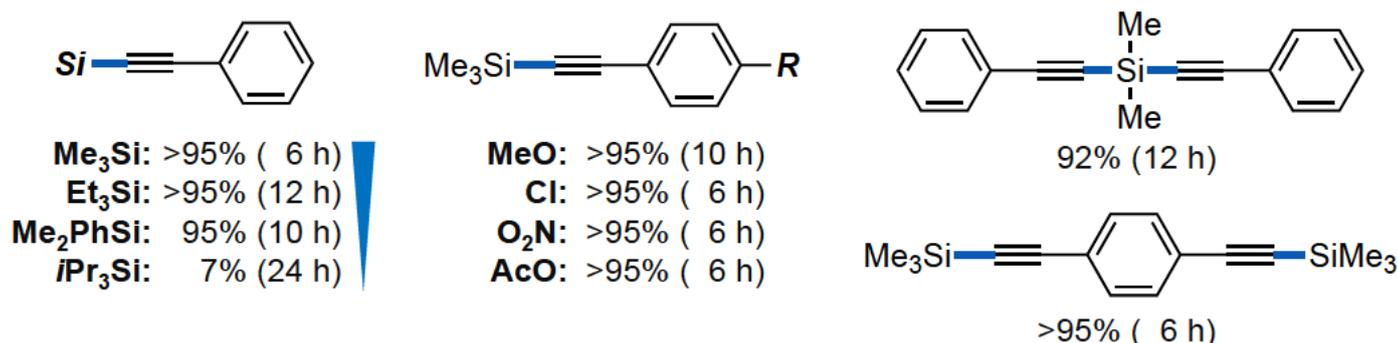
触媒探索



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

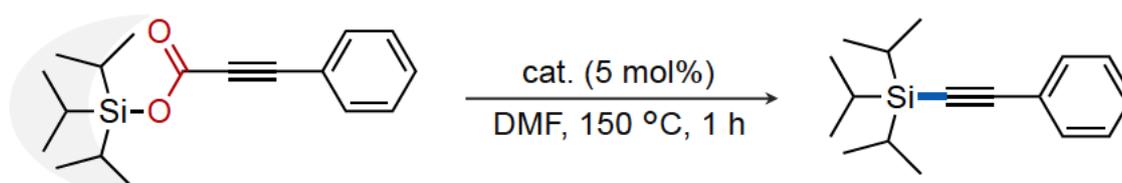


課題：ケイ素上がかさ高いと収率激減

Organometallics 2020, 39, 2947.

“F⁻” (小さく、ハードな求核種) に着目

ref. Russian Patent:
RU 20130111741 20130318.

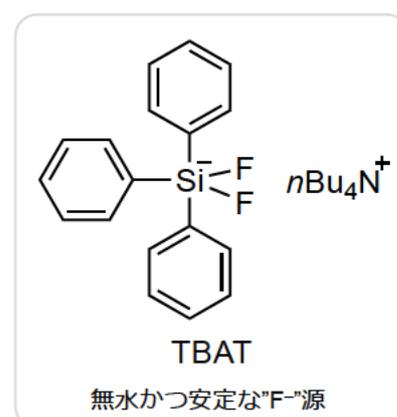


かさ高い基質

cat.	conv. (%)	yield (%)
NaF	27	22
KF	46	42
CsF	65	55
TBAF (nBu ₄ N ⁺ F ⁻)	>95	50
TBAT	94	75
TBAT *	71	65

TBAF中の水分により基質が加水分解

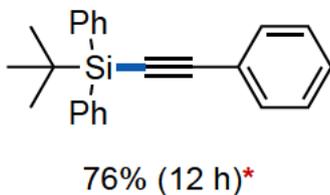
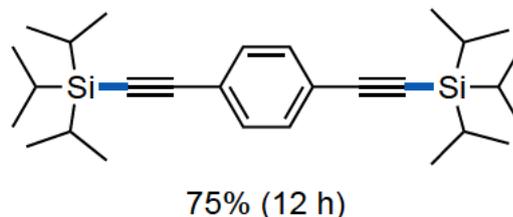
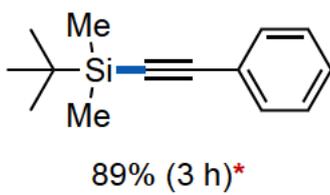
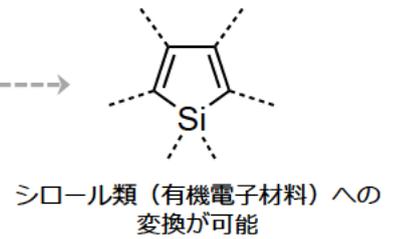
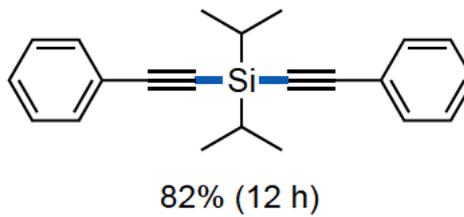
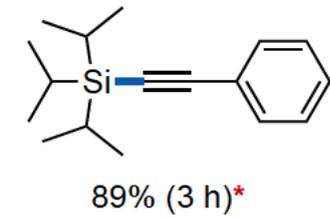
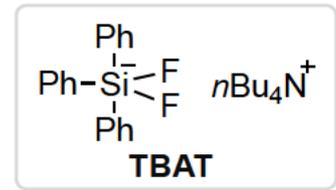
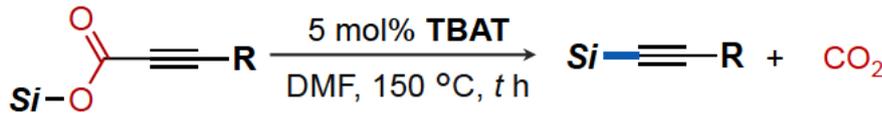
加水分解をほぼ抑制



*PTFE製反応容器

TBAT (F⁻) はかさ高い基質の脱炭酸にも有効

ACS Omega 2021, 6, 12853.



種々のかさ高い基質に適用可能

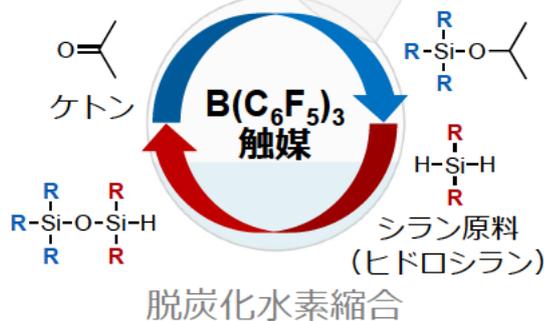
*本PJで開発したCuCl/PCy₃触媒を用いると収率10%以下

ACS Omega 2021, 6, 12853.

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

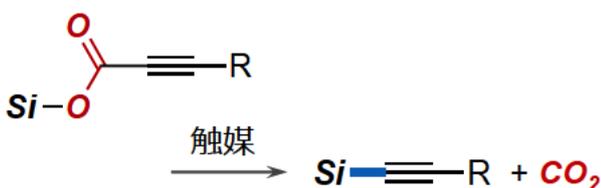
既存手法では合成できなかった
配列制御シロキサンの簡便合成を実現

シロキサンの配列-物性相関研究

シリコーンの物性予測技術開発

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系
F-系

} 2つの系を開発

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 (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。

有機ケイ素機能性化学品 製造プロセス技術開発

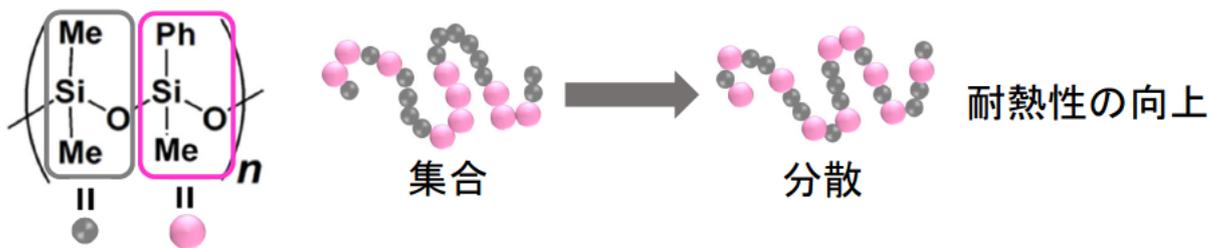
モノマー配列が精密制御されたポリシロキサンを合成する技術

早稲田大学 下嶋敦

ポリシロキサンのモノマー配列の精密制御

配列制御がポリシロキサンの物性に与える影響

例) 側鎖Ph基の分布のわずかな違いが耐熱性に影響



精密構造制御の産業上の意義

高出力LED用封止材を例に

求められる性質: 高屈折率、高耐熱・耐光性、接着性、
耐クラック性、低ガス透過性、蛍光剤の分散性 etc.

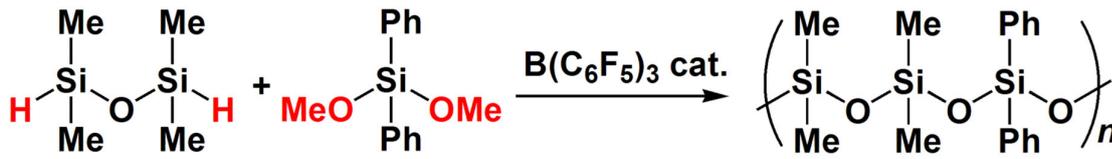
現行技術: ヒドロシリル硬化型のフェニルシリコーン系材料

- ・フェニル基の導入 ⇒ 屈折率の向上、ガス透過率の低減
- ・M,D,T,Q構造の比率の調整 + ヒドロシリル化による架橋
⇒ 硬さと強靱さの両立

化学組成と分子構造の同時制御が必要

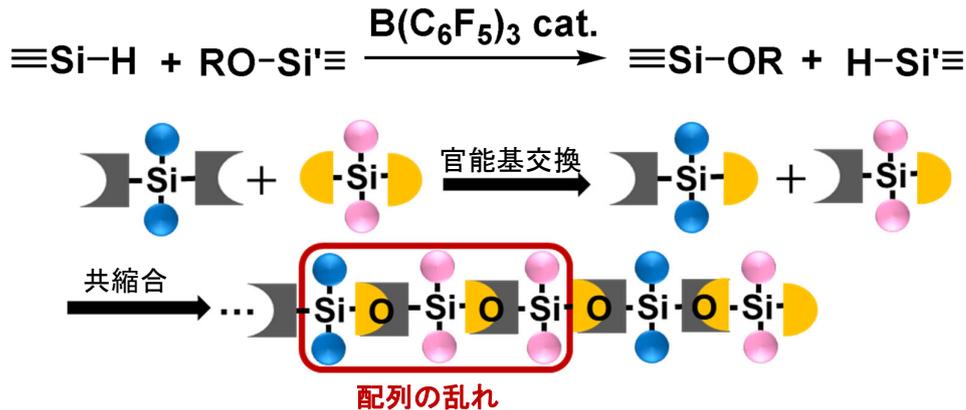
クロスカップリング反応によるポリシロキサン合成

ルイス酸(B(C₆F₅)₃)触媒を用いたクロスカップリング反応



S. Rubinsztajn *et al.*, *Polymer Prepr.*, **45**, 635 (2004).

〈問題点〉副反応として**官能基交換反応**が進行



従来のクロスカップリング反応ではモノマー配列の制御は困難

2

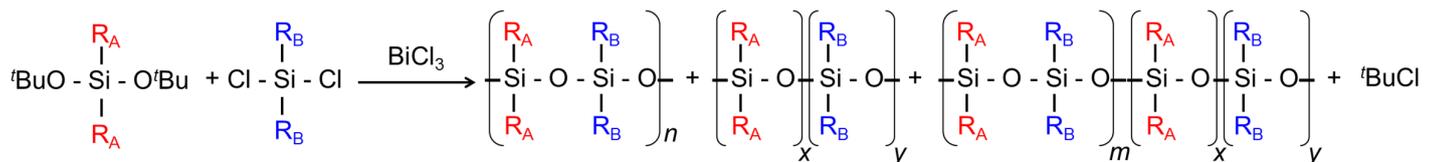
クロスカップリング反応によるポリシロキサン合成

ルイス酸(BiCl₃)触媒を用いたクロスカップリング反応



R. Wakabayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 5273 (2010).

副反応として官能基交換が競合し、モノマー配列の制御は困難(側鎖有機基の電子求引性や立体障害では抑制できず)



官能基交換を積極的に利用することでアルコキシクロロシラン類の選択的合成が可能(特願2014-192789. *Chem. Asian. J.* (2016))

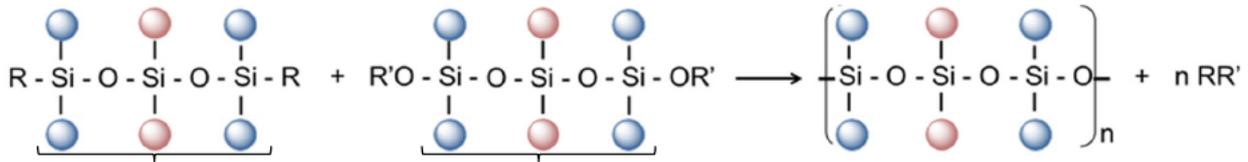


3

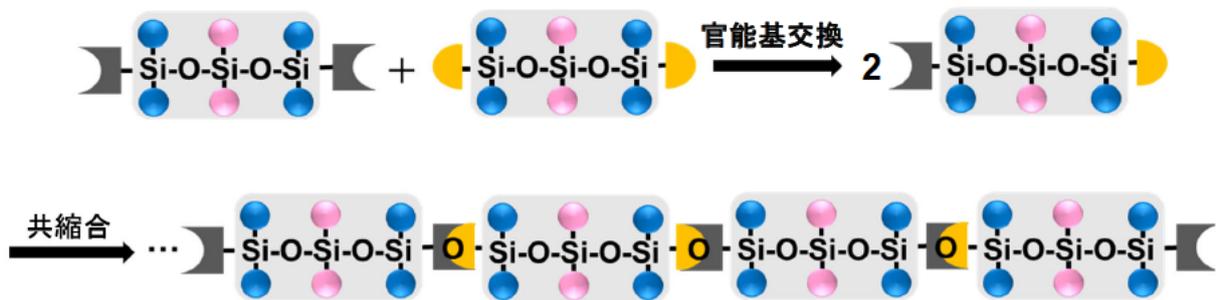
新たに開発したポリシロキサン精密制御技術

副反応を抑制するのではなく、副反応が競合しても目的の規則構造ポリシロキサンが形成するような反応系の設計

→ 官能基交換反応に影響されずに規則配列を形成可能



繰り返し構造が同一のオリゴシロキサンを用いれば、官能基交換がSi-O-Si形成と競合しても目的の規則構造ポリシロキサンとなる



4

対称性オリゴシロキサンを用いたポリシロキサンの合成

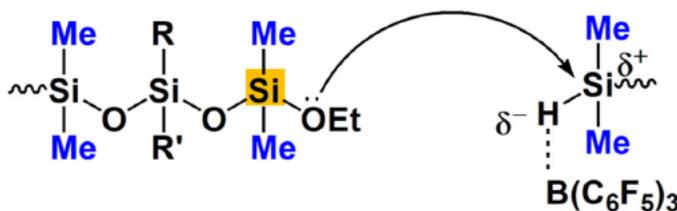
合成スキーム (例: ABA型の場合)



H末端オリゴマー

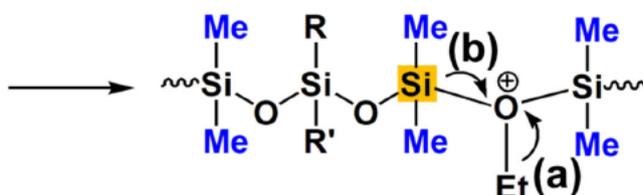
アルコキシ末端オリゴマー

Si-O-Si結合形成と官能基交換



(a) Si-O-Si結合形成反応

(b) 官能基交換反応



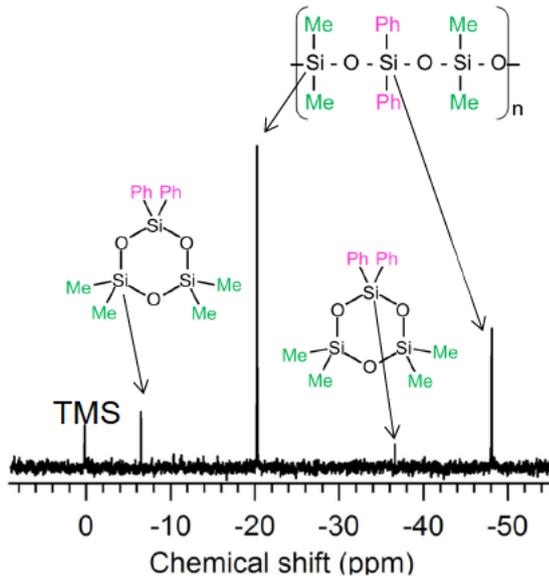
官能基交換が起きてもポリシロキサンの配列には影響しない

5

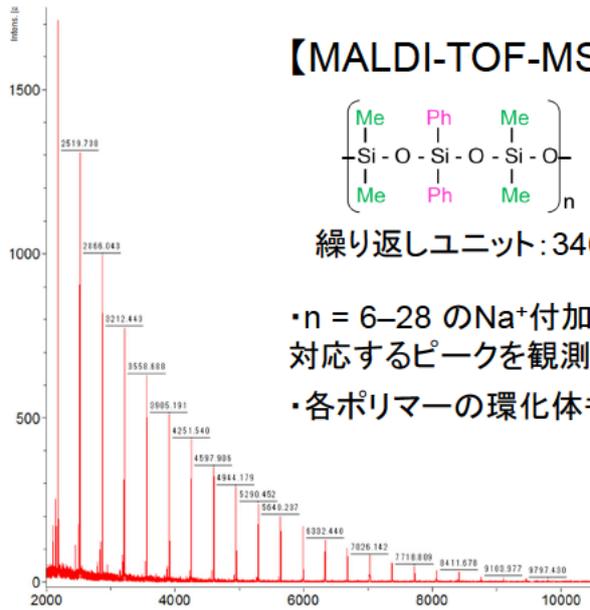
ABA型ポリシロキサン(A: SiMe₂, B: SiPh₂)の合成



【²⁹Si NMR】



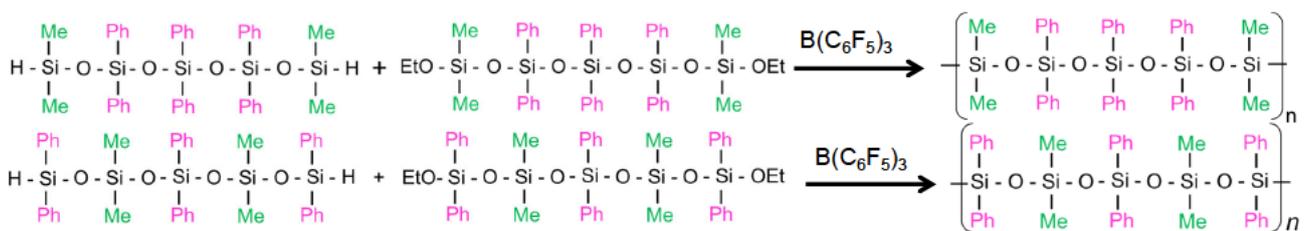
【MALDI-TOF-MS】



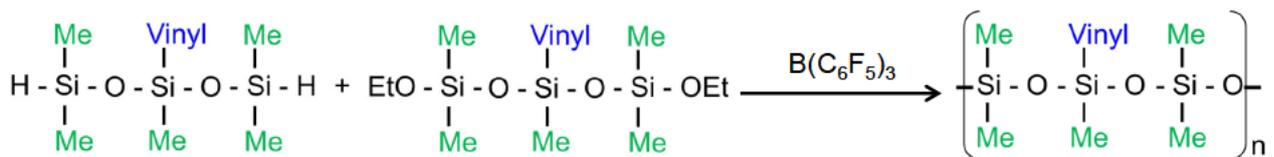
6

モノマー配列、側鎖官能基の多様化

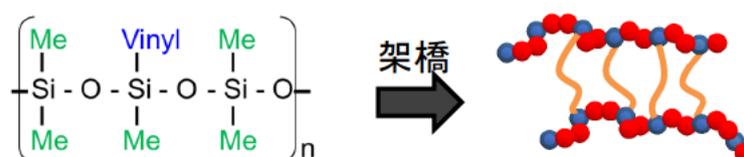
○ABBBAおよびBABAB型ポリシロキサンの合成 (A: SiMe₂, B: SiPh₂)



○ビニル基を有するABA型ポリシロキサンの合成



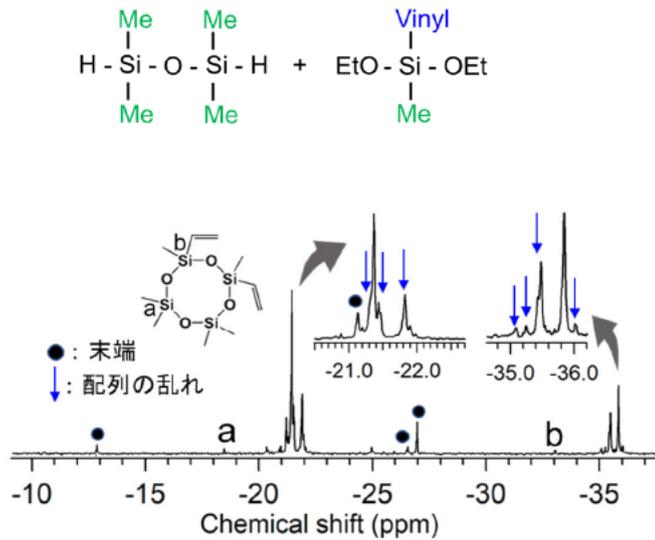
- 機能性官能基が規則的に分布したポリシロキサンが合成可能
- 架橋構造の制御されたシリコーンレジンの合成が期待



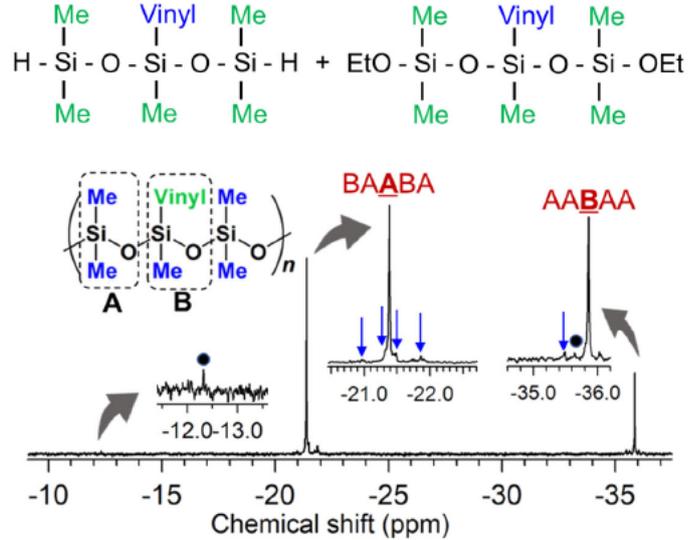
7

従来のポリシロキサン合成法との比較(ABA型)

従来法



本手法



	従来法	本手法
規則配列の割合	> 29%	> 82% (官能基交換の影響がないため)
ポリマーの収率	66%	96% (低分子量環状体の生成量が少ないため)

8

T環境Siを含む規則構造ポリシロキサンの合成

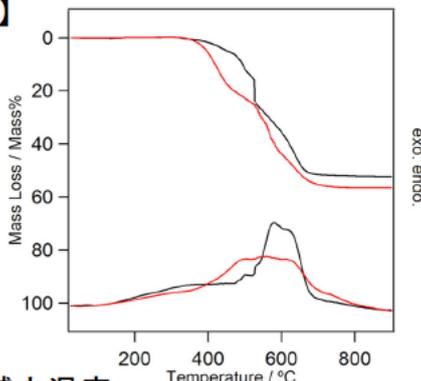
T環境Siを含んだ規則構造ポリシロキサン

→ 架橋密度が制御されたシリコーンレジン・ゴムの合成が期待



ラダー構造の形成が示唆

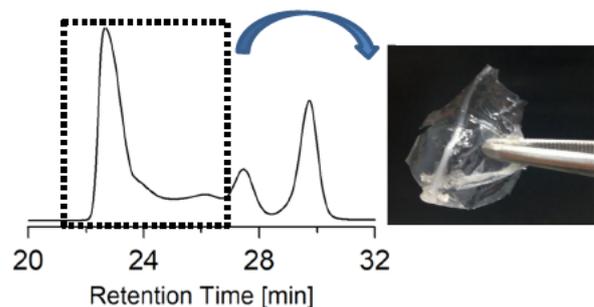
【TG (in air)】



5%重量減少温度

規則構造ポリシロキサン: 452°C

同組成のランダムポリシロキサン: 396°C



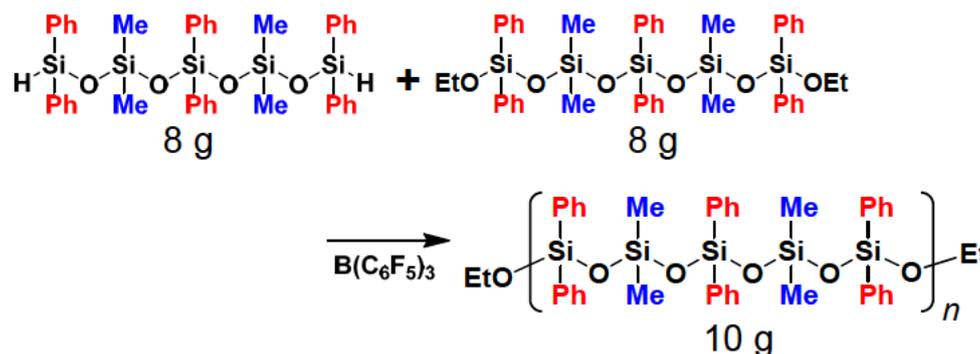
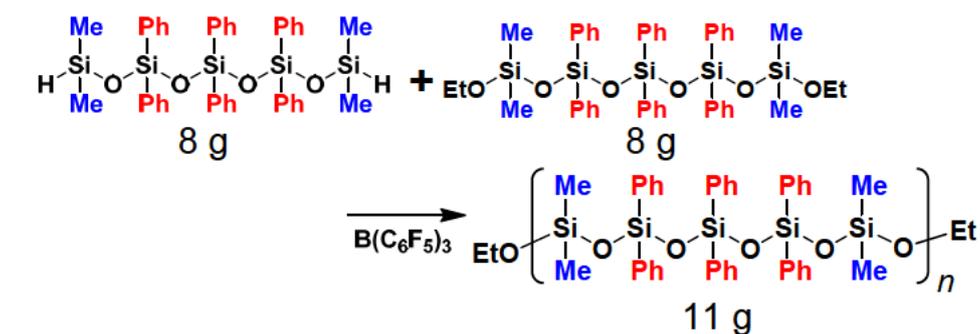
GPCで高分子量成分を分取

→ 無色透明固体

9

同組成で配列の異なるポリシロキサン合成

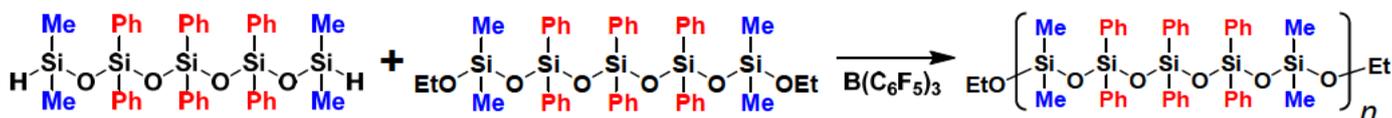
ABBBA, BABAB周期ポリシロキサンのスケールアップ合成



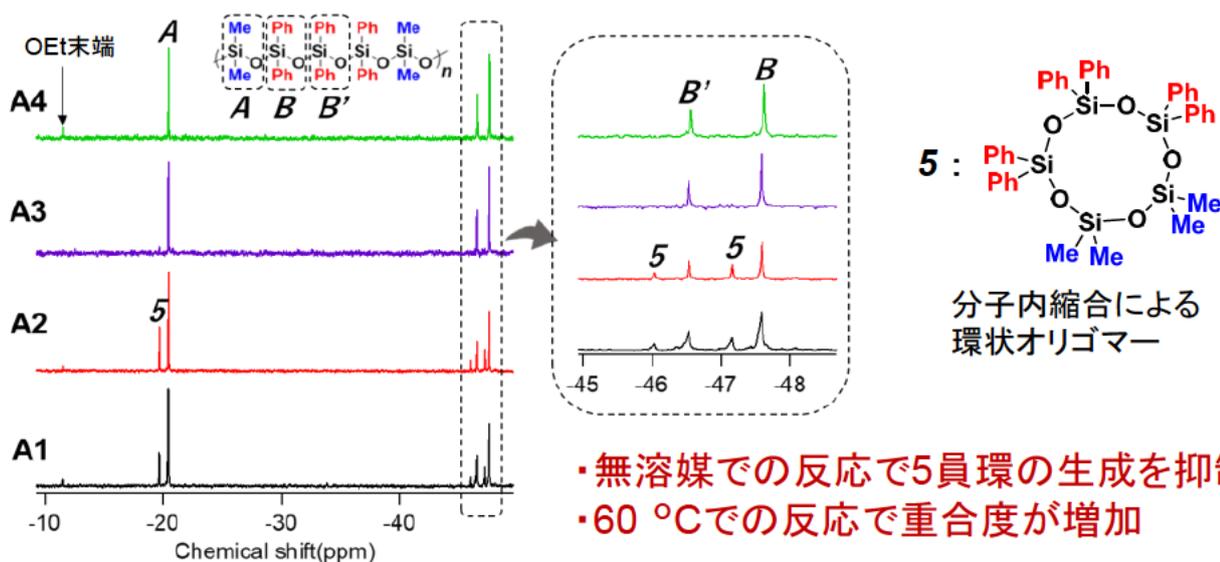
反応条件(温度、濃度)の最適化により環状オリゴマーの形成を抑制し、
 ポリマー選択率を向上 → 10 gスケールでの合成手法を確立

10

ABBBA周期ポリシロキサン重合条件の検討



Entry	濃度	時間	温度	触媒/ mol%	$M_n \times 10^4$	$M_w \times 10^4$	M_w / M_n
A1	1 M	1 h	r.t.	1.0	0.078	1.4	7.8
A2	10 M	1 h	r.t.	1.0	0.10	6.1	61
A3	Neat	1 h	r.t.	1.0	0.18	3.7	20
A4	Neat	1 h	60 °C	1.0	0.28	8.9	32



11

もみ殻由来のTEOSを用いたスター型オリゴマーの合成

1Lナスフラスコ

TEOS:Me₂HSiCl= 1:16

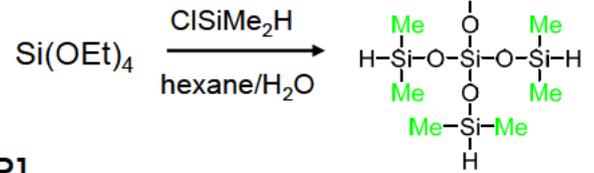
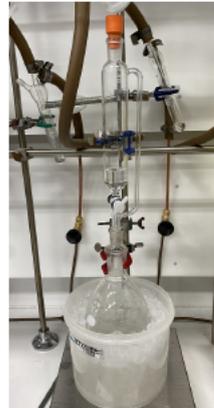
- ↓←H₂O 90 mL, ヘキサン 90 mL
- ↓←Me₂HSiCl 180 mL
- ↓←TEOS(産総研提供) 22.5 mL
- 攪拌(r.t., 3 h)

↓ヘキサン層抽出

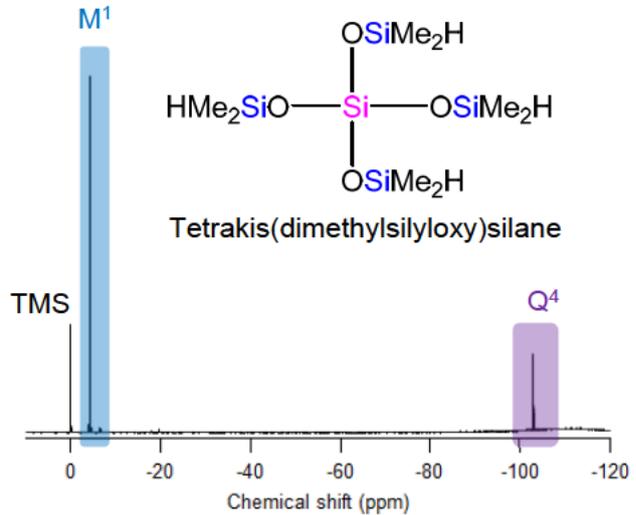
↓溶媒除去

↓蒸留
(25 mmHg, 50 °C)

↓無色透明液体
(30.1 g、収率:90%)



[²⁹Si NMR]



もみ殻由来のTEOSを用いた
Tetrakis(dimethylsilyloxy)silaneの高収率合成に成功

14

もみ殻由来のTEOSを用いたスター型オリゴマーの合成

TEOS:Me₂HSiCl= 1:16

TEOS

蒸留

HMe₂SiO—Si—OSiMe₂H

OSiMe₂H

OSiMe₂H

上層: Hexane + Me₂HSiCl
下層: H₂O

Me
|
H—Si—Cl
|
Me

水層回収

油層からシリル化剤の縮合物回収

Me Me
| |
H—Si—O—Si—H
| |
Me Me

再利用

Me₂HSiCl

TEOS:Me₂HSiCl= 1:4

TEOS

蒸留

HMe₂SiO—Si—OSiMe₂H

OSiMe₂H

OSiMe₂H

(収率:87%)

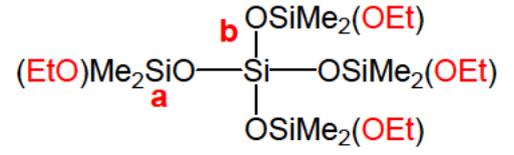
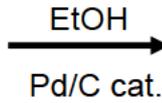
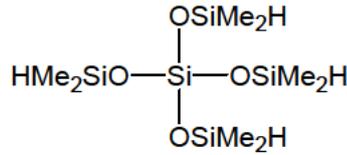
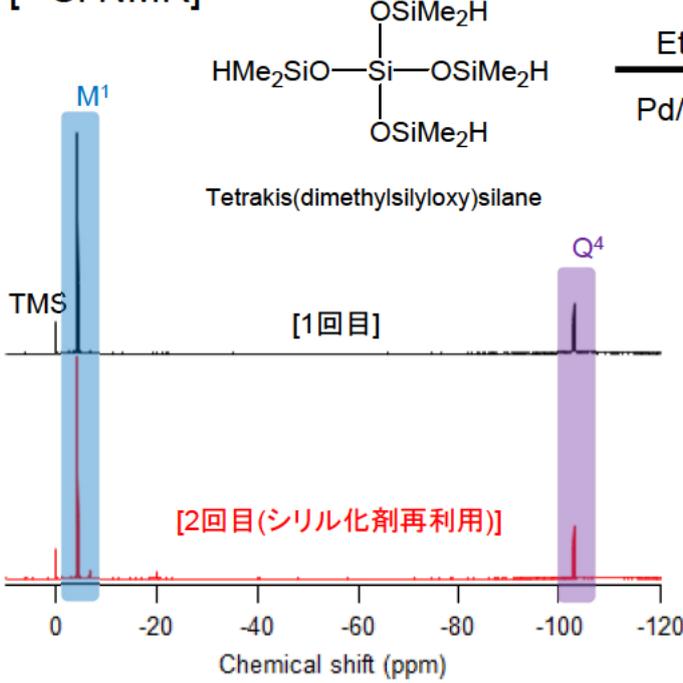
100 gスケールの合成を達成

シリル化剤(縮合物)の再利用によりクロロシランの使用量を大幅に低減

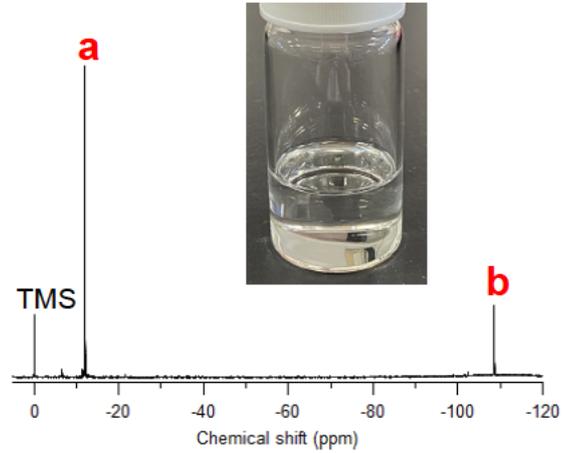
15

もみ殻由来のTEOSを用いたスター型オリゴマーの合成

[²⁹Si NMR]



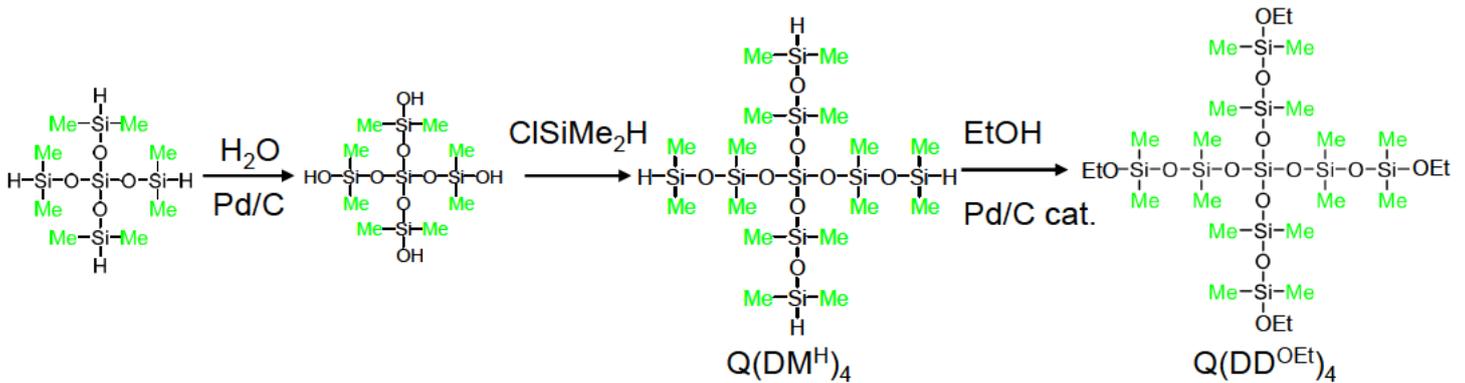
収率約70%(減圧蒸留後)



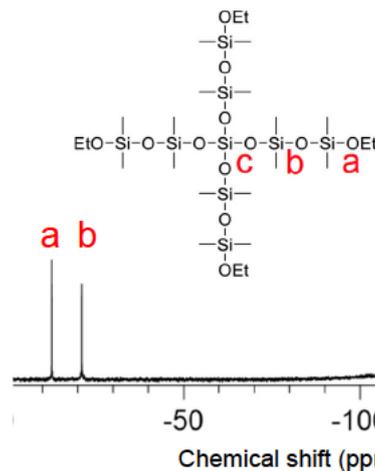
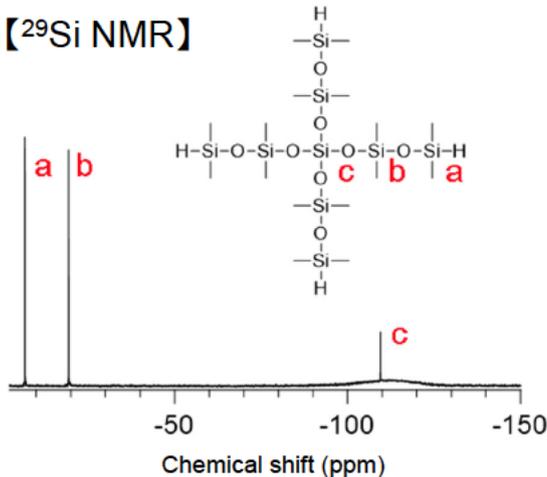
シリル化剤の再利用により、スター型オリゴマーの効率的な合成法を確立

16

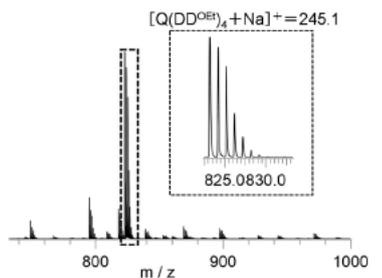
Q/D比の異なるスター型オリゴマー(D/Q = 8)の合成



[²⁹Si NMR]



[ESI-MS]



D/Q = 8のスター型オリゴマーの合成に成功

17

ポリシロキサン合成原料

D/Q	スター型(H末端)	スター型(OEt末端)	ランダム型
4	<p>$Q(M^H)_4$</p>	<p>$Q(D^{OEt})_4$</p>	$TEOS + 2 \text{ EtO}DD^{OEt}$
8	<p>$Q(DM^H)_4$</p>	<p>$Q(DD^{OEt})_4$</p>	$TEOS + 2 \text{ EtO}DDDD^{OEt}$

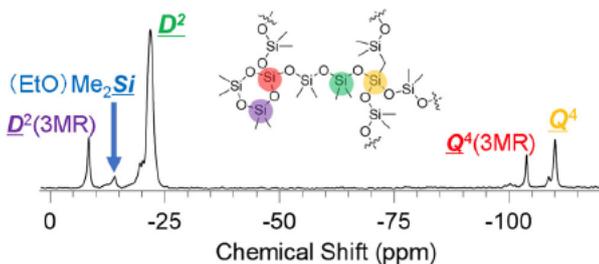
→ Piers-Rubinsztajn反応($B(C_6F_5)_3$ 触媒)

→ Sol-gel 反応 (HCl触媒)

18

3次元構造ポリシロキサンの合成 (D/Q = 4)

【 ^{29}Si NMR】



PR反応(スター型)



無色固体

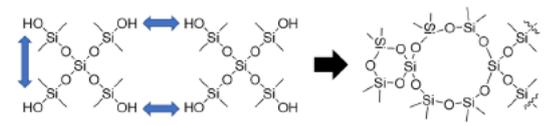
分子間縮合による3次元ネットワークの形成を示唆

Sol-gel反応 (スター型)

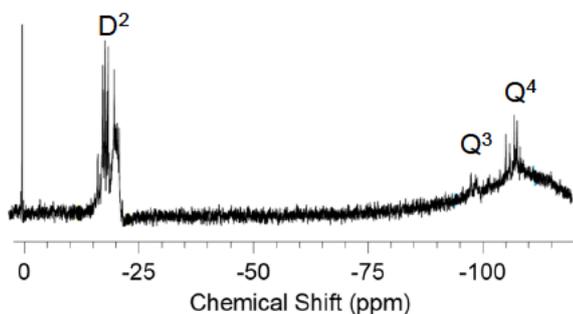
【GPC】 $M_n=2.1 \times 10^3$, $M_w=1.6 \times 10^4$



粘性液体



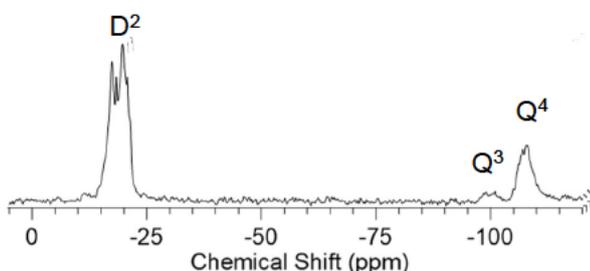
環構造の形成により分子間縮合が抑制された可能性



Sol-gel反応(ランダム型)



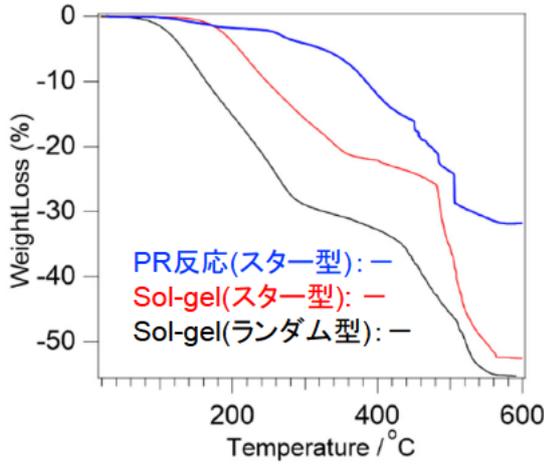
無色固体



19

熱分解特性の比較 (D/Q = 4)

【熱重量分析(air flow)】



5%重量減少温度

PR反応(スター型): 323 °C

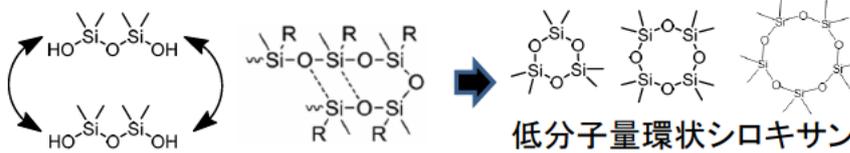
Sol-gel(スター型): 209 °C

Sol-gel(ランダム型): 139 °C



【低温域 (< 200 °C)における重量減少の要因】

D単位モノマー同士の縮合やD単位ポリシロキサン分解による環状シロキサンの形成

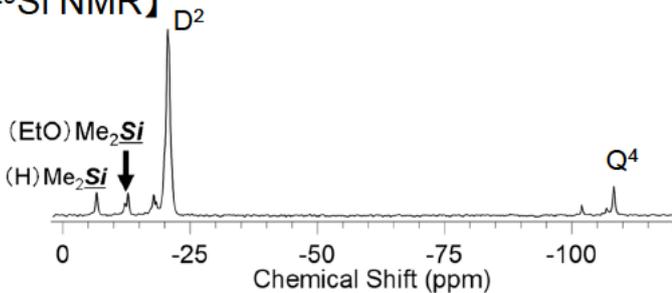


R. Hayami et al., *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **88**, 660 (2018).

ランダム型ポリシロキサンと比較して、スター型オリゴマーから得られるポリシロキサンが高い熱的安定性を有することを確認。

3次元構造ポリシロキサン合成 (D/Q = 8)

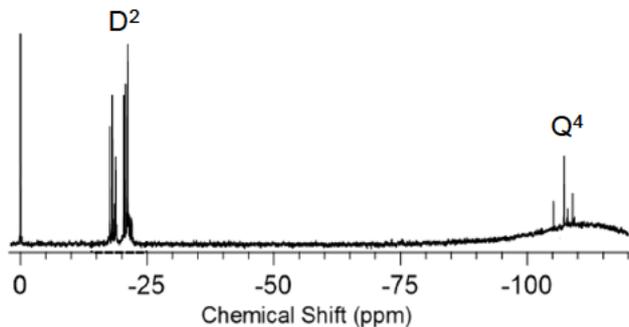
【²⁹Si NMR】



PR反応 (スター型)

無色固体

分子間縮合による3次元ネットワーク形成を示唆



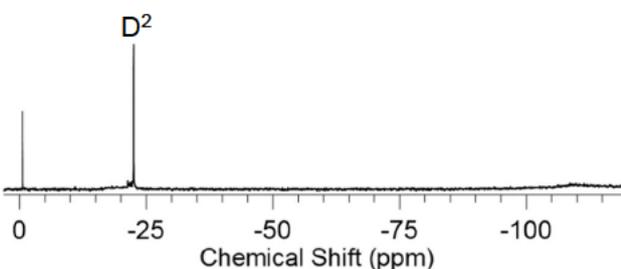
Sol-gel反応 (スター型)

粘性液体

【GPC】 Mn = 5.2 × 10²、Mw = 1.6 × 10³

Q(DD^{OEt})₄ 2~3 分子の縮合体

→ 縮合はほぼ完全に進行しているが、分子内縮合が大部分



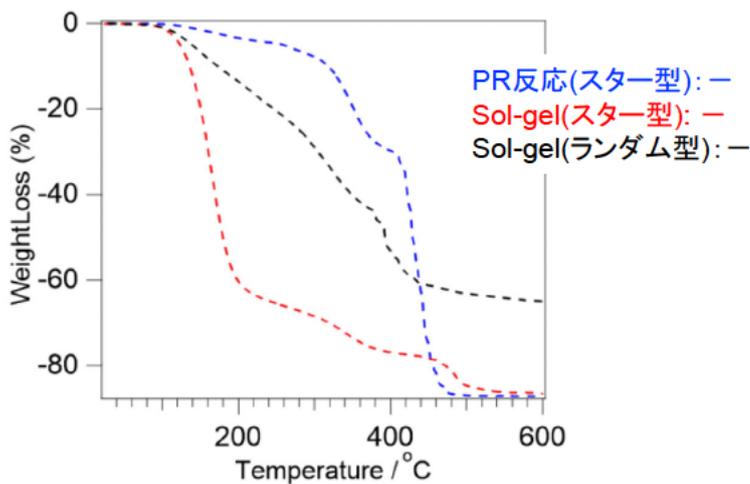
Sol-gel反応 (ランダム型)

粘性液体+不溶性固体 (相分離)

【GPC】 Mn = 1.4 × 10³、Mw = 3.1 × 10³

→ EtODDD^{OEt}同士の縮合による環状シロキサン形成を示唆

熱分解特性の比較 (D/Q = 8)



5%重量減少温度

PR反応(スター型): 259 °C
 Sol-gel(スター型): 124 °C
 Sol-gel(ランダム型): 139 °C

D/Q = 4ポリシロキサンと同様、PR反応で最も高い熱安定性

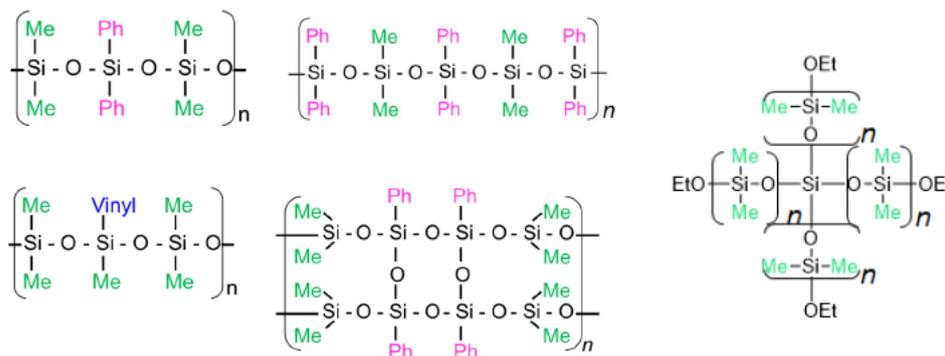
Sol-gel(スター型)では、200 °Cまでに60%の重量減少
 → 分子内縮合によって形成された低分子量オリゴマーの揮発

D/Q比が増加すると、Sol-gel反応では分子内縮合が支配的となり、熱安定性が著しく低下。ルイス酸触媒を用いたクロスカップリング反応が有効。

まとめ

・対称性を持つオリゴシロキサンの重縮合により、モノマー配列が制御されたポリシロキサンの合成技術を開発した。側鎖官能基(Me, Ph, Vinyl)の種類、配列周期の制御された鎖状ポリシロキサンの合成を達成した。

・T, Q単位Siの導入により、架橋構造を有する規則構造ポリシロキサンの合成を行い、従来の共重合法で得られるポリシロキサンと比較して優れた熱安定性を有することを明らかとした。



サンプル提供可能

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。

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

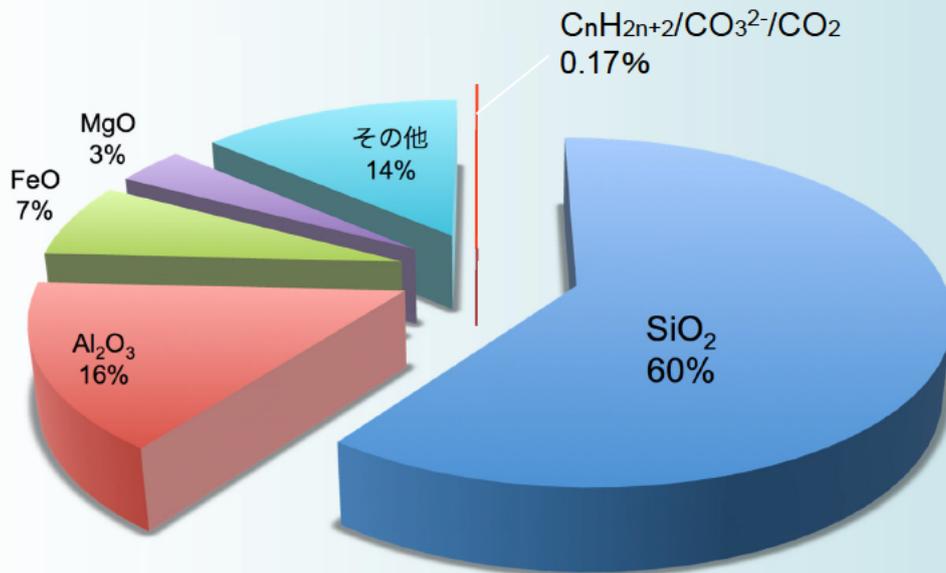
群馬大学理工学府
海野雅史・武田亘弘・Yujia Liu



Oni-oshidashi, Gunma, JAPAN

2009 © MU

Silicon Compounds in Earth Crust



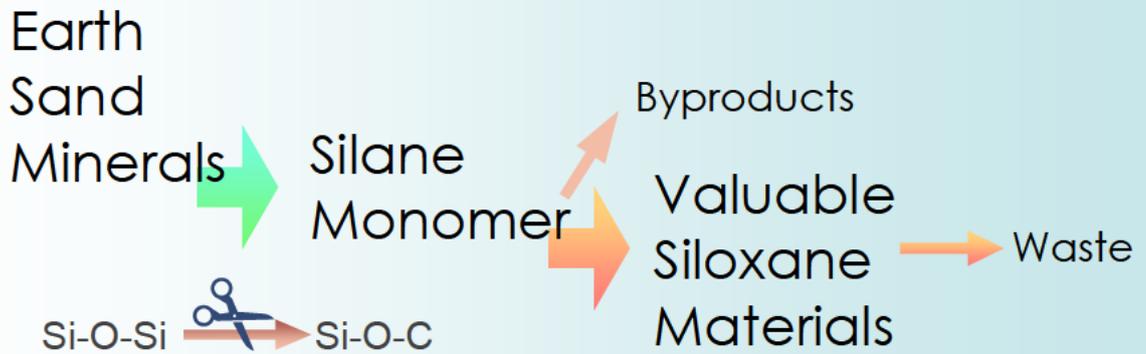
①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発

①-1-2 ケイ素-酸素結合開裂のモデル化合物による検討



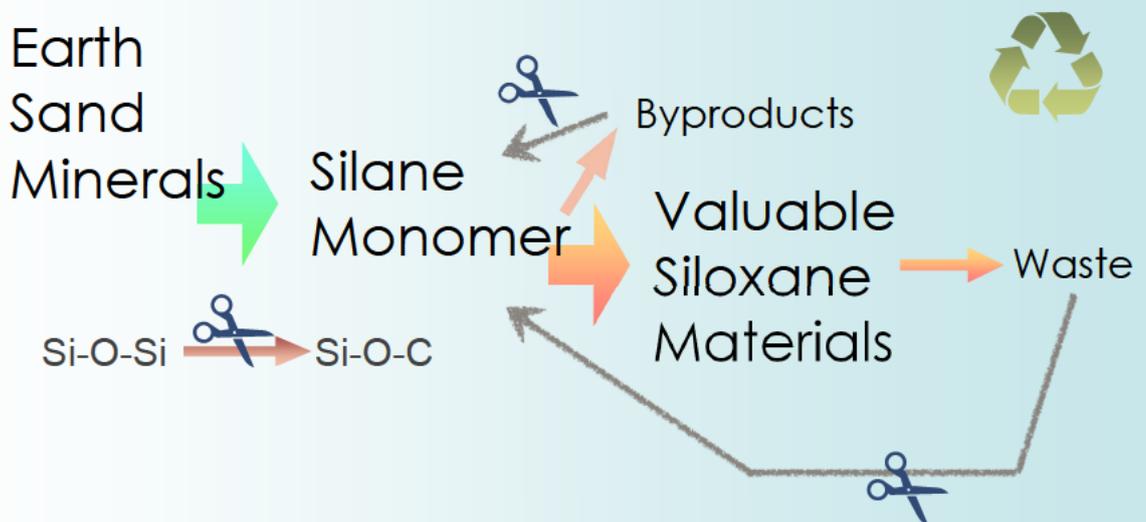
①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発

①-1-2 ケイ素-酸素結合開裂のモデル化合物による検討

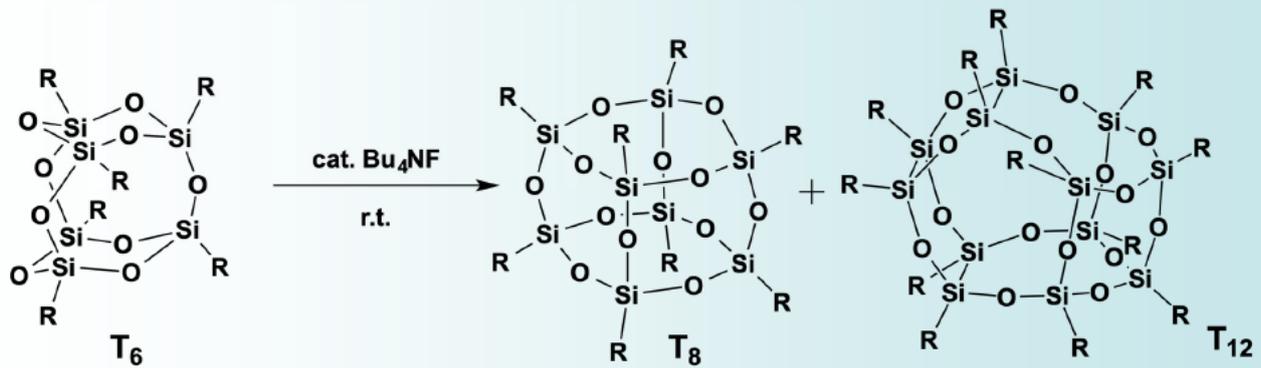


①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発

①-1-2 ケイ素-酸素結合開裂のモデル化合物による検討



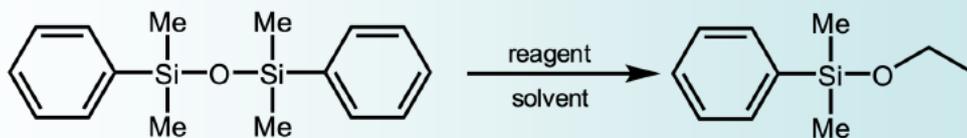
かご型シルセスキオキサン_nの環開裂異性化



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%

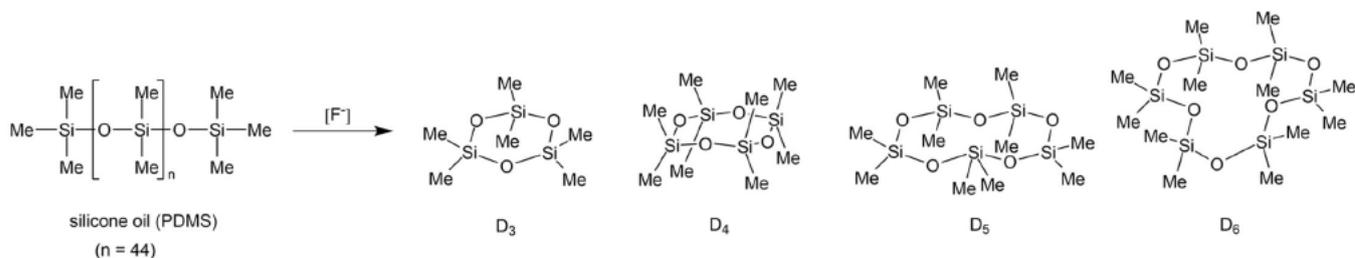
*Yields were calculated from ¹H NMR spectra.

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%

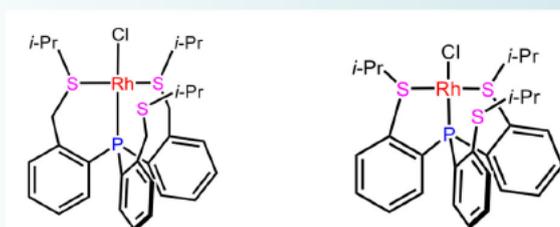
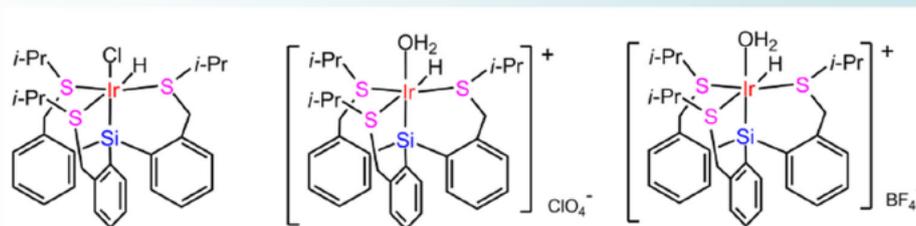
- ・変換率は低いもののマテリアルバランスはよい (TBAF 89%, CsF 94%)
- ・生成物を系外に取り出す工夫で反応は定量的に進むと思われる



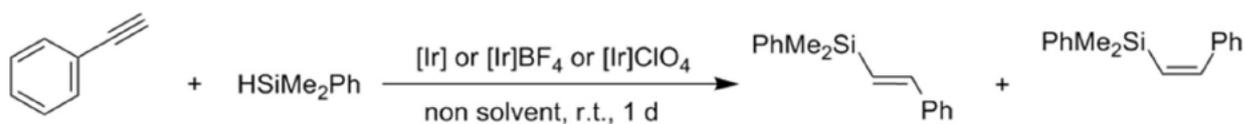
Entry	cat.	Conditions			Result
		Solvent	Temp.	Time	
1	CsF (44 eq.)	THF	r.t.	3 d	Conversion 18%, mixture including D ₄ , D ₅ , D ₆
2	TBAF (0.88 eq.)	THF	r.t.	4 d	Conversion 4%, mixture including D ₃ , D ₄ , D ₅
3	CsF (11 eq.)	no solvent	250 °C ¹⁾	4 h	Conversion 4%, mixture including (D ₃), D ₄ , D ₅
4	CsF (11 eq.)	no solvent	r.t., 1 d → 140 °C (distillation, 20 mmHg), 12 h		Conversion 74%, mixture including D₃, D₄, D₅, D₆

1) Microwave Reactor

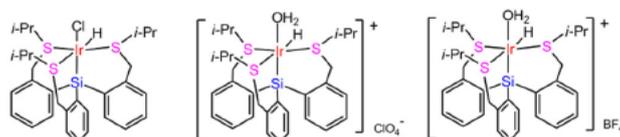
②-1 ケイ素-炭素結合形成技術 単金属ヒドロシリル化触媒の開発



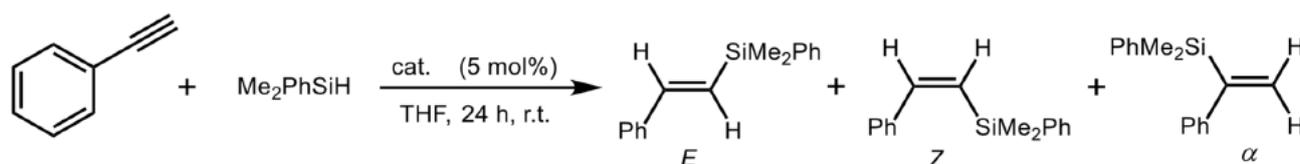
高收率・高選択の反応



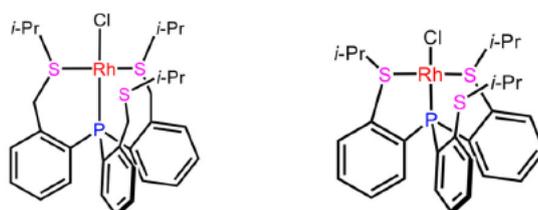
Cat.	Substrate	Silane	conversion	yield	<i>E</i>	<i>Z</i>
[Ir]	1.0 ml (9.11 mmol)	1.0 ml (1.96 mmol)	100%	quant.	3	97
[Ir]BF ₄	1.0 ml (9.11 mmol)	1.0 ml (1.96 mmol)	100%	89%		≥99
[Ir]ClO ₄	1.0 ml (9.11 mmol)	1.0 ml (1.96 mmol)	100%	92%		≥99



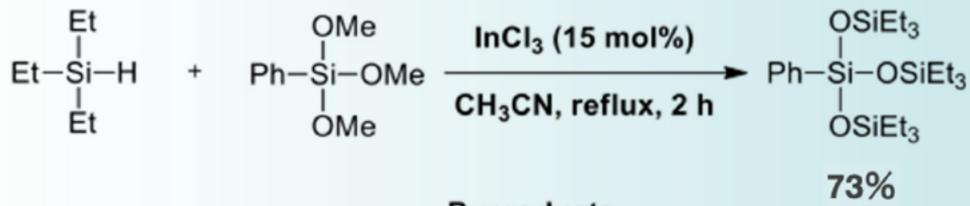
高收率・高選択の反応



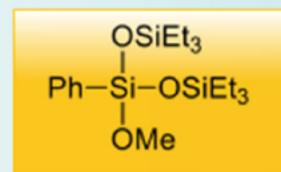
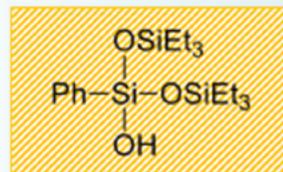
Time (h)	T (°C)	Yield	<i>E</i>	<i>Z</i>	α
24	r.t.	75%	87	0	13
24	r.t.	71%	88	4	8



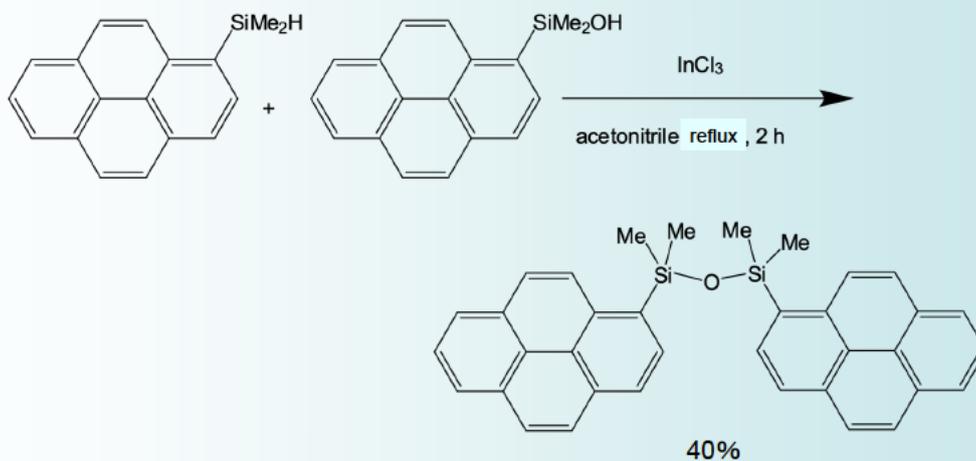
アルコキシシランからシロキサン



Byproducts



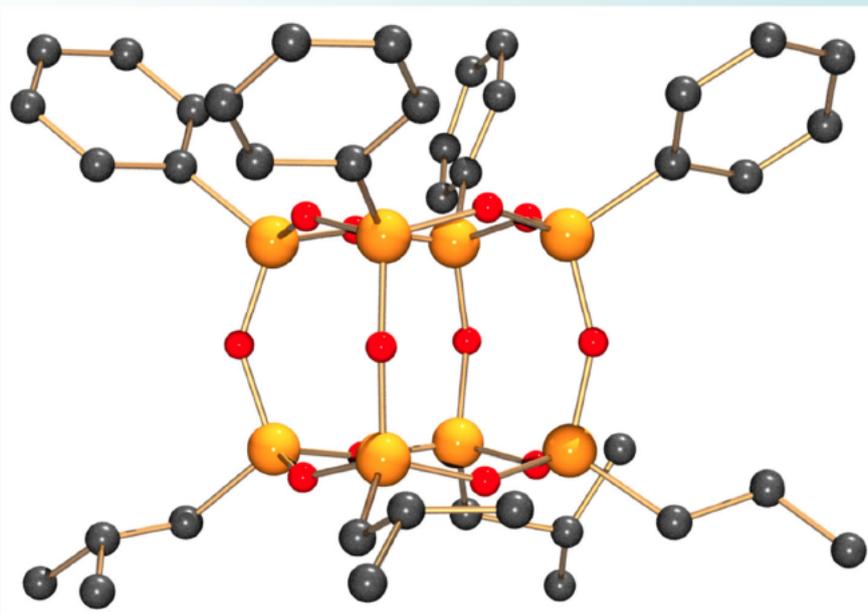
ルイス酸を用いたケイ素-酸素結合形成 (応用)



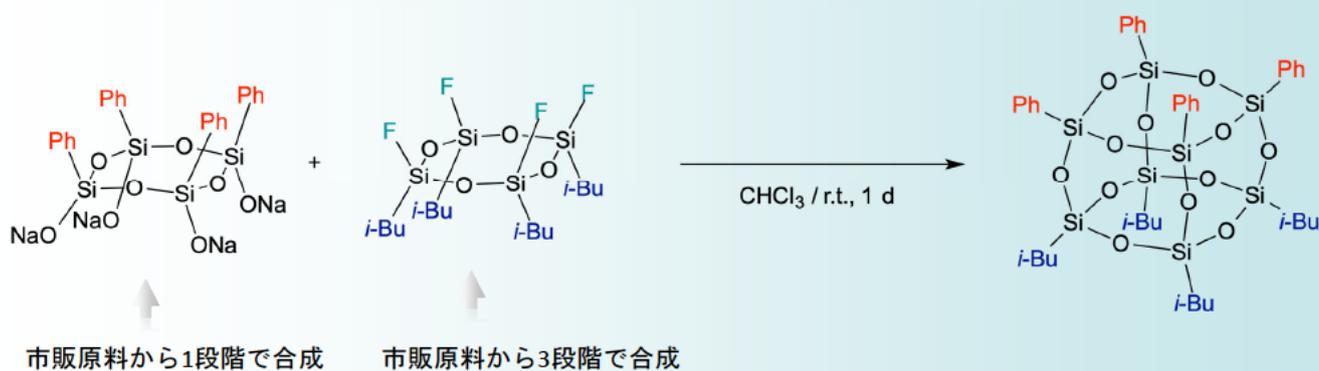
②-2 ケイ素-酸素結合形成技術

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

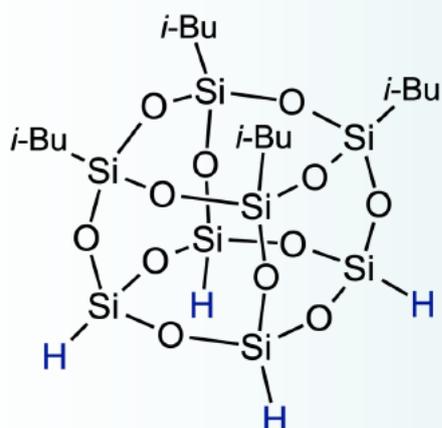


＊これまでに用いられなかったフッ素-ケイ素化合物を原料とした（新規カップリング反応の開拓）

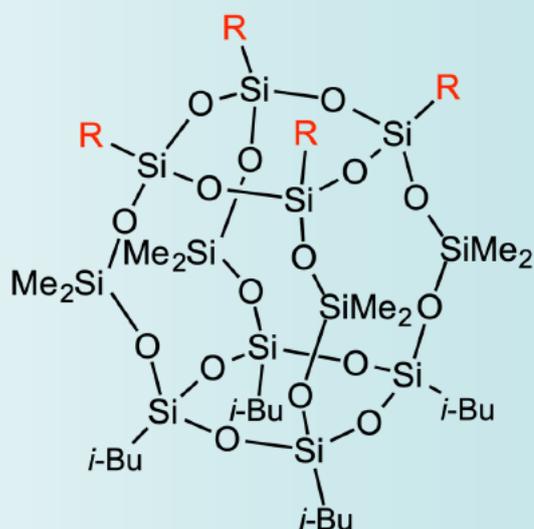
＊中性の反応条件であり、副生成物がなく単離が簡便

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)



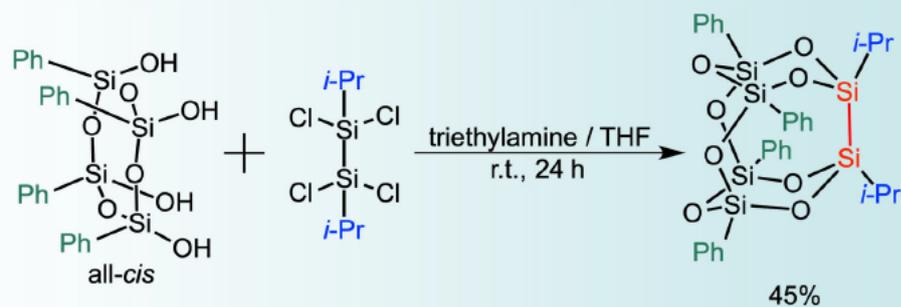
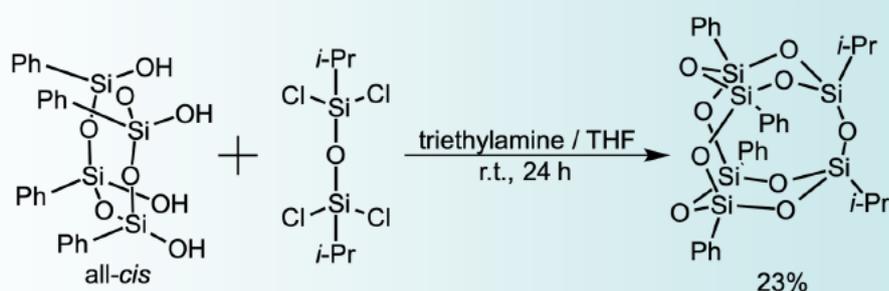
第3世代ヤヌスキューブ
(ランタンケージ)



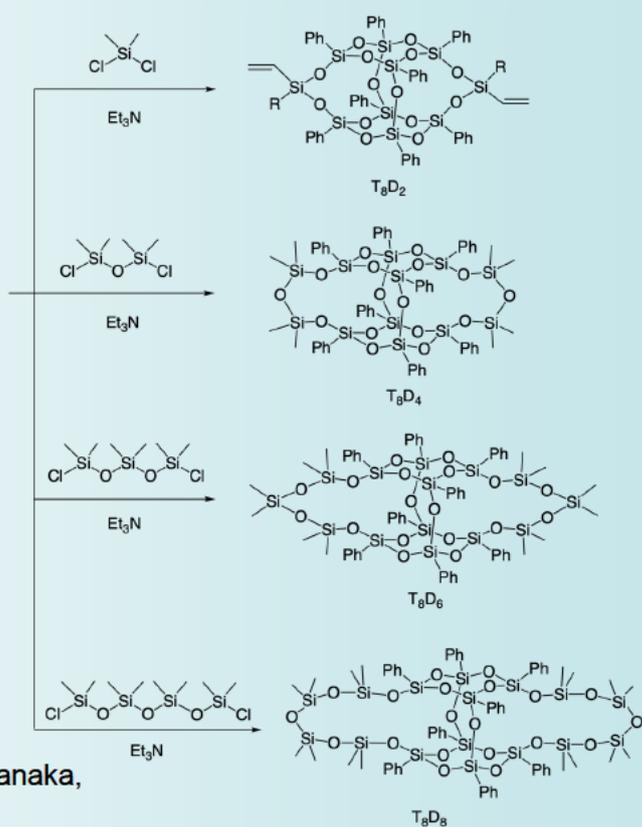
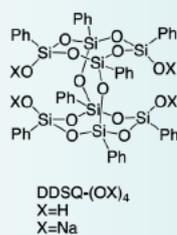
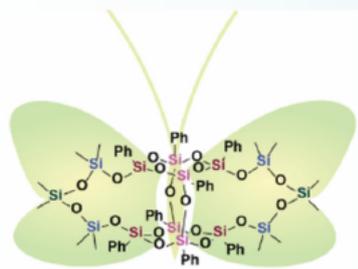
Y. Egawa, C. Kobuna, N. Takeda, M. Unno, *Mendeleev Commun.*, **32**, 35–36 (2022).

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

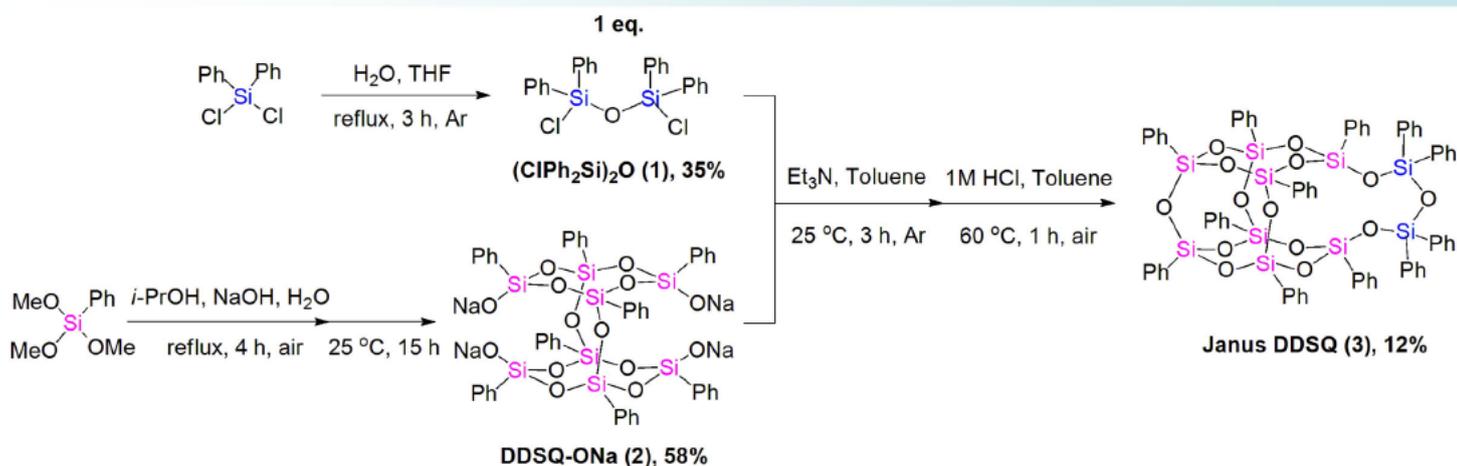


R. Kunthom, T. Adachi, Y. Liu, N. Takeda, M. Unno, and R. Tanaka, *Chem. Asian J.*, **14**, 4179–4182 (2019).

Thermal Property

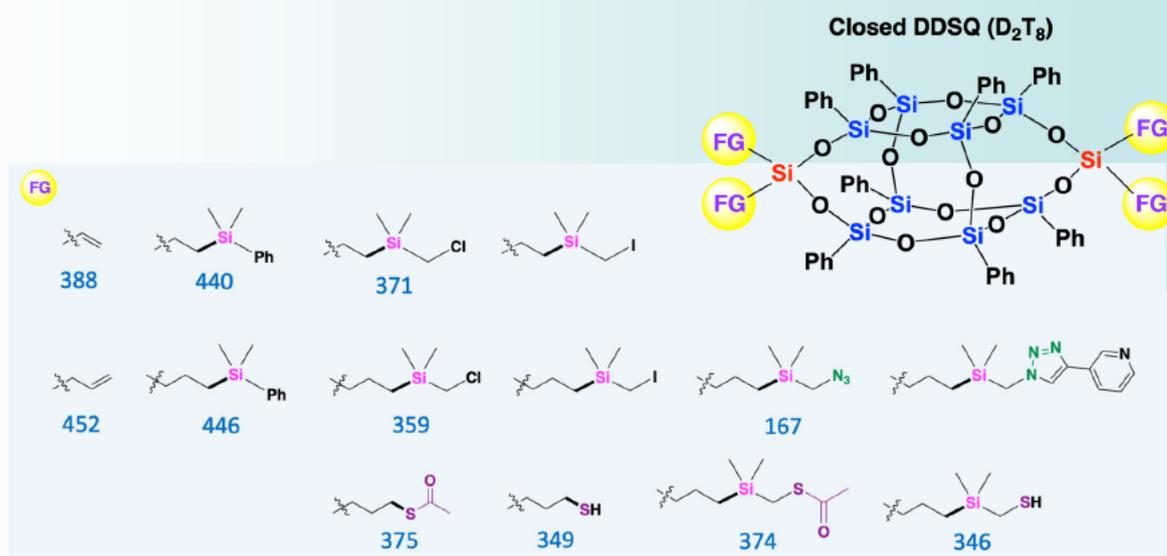
Compound	Si+O ratio (%)	Nitrogen			Air		
		T_m (°C)	Td_5 (°C)	Residue at 1000 °C (%)	T_m (°C)	Td_5 (°C)	Residue at 1000 °C (%)
T_8D_2 (2)	42.7	275	374	14	275	380	24
T_8D_4 (3)	44.6	259	356	14	258	368	23
T_8D_6 (4)	46.1	167	362	14	167	371	43
T_8D_8 (5)	47.2	255	372	18	255	306	25

バスケットケージ



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



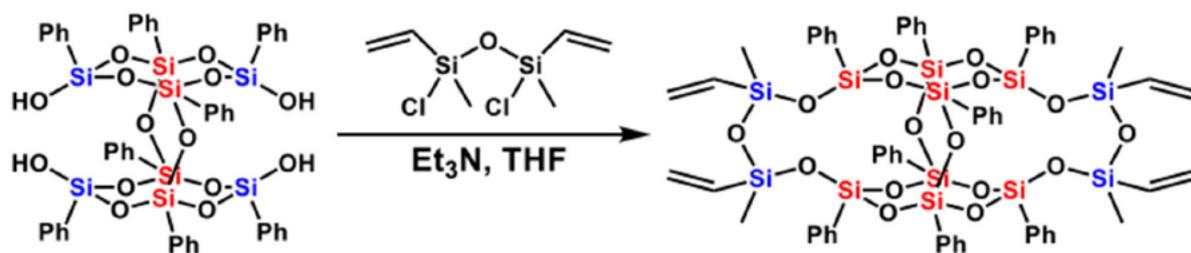
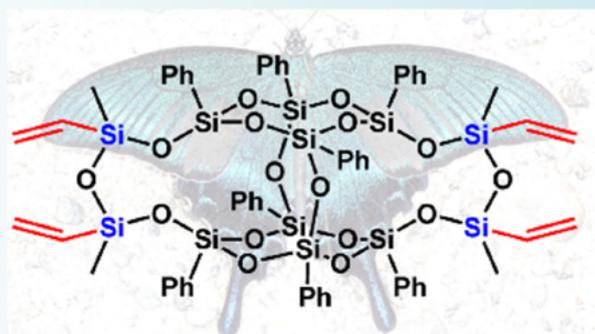
Y. Liu, N. Takeda, A. Ouali, M. Unno, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4093.

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.

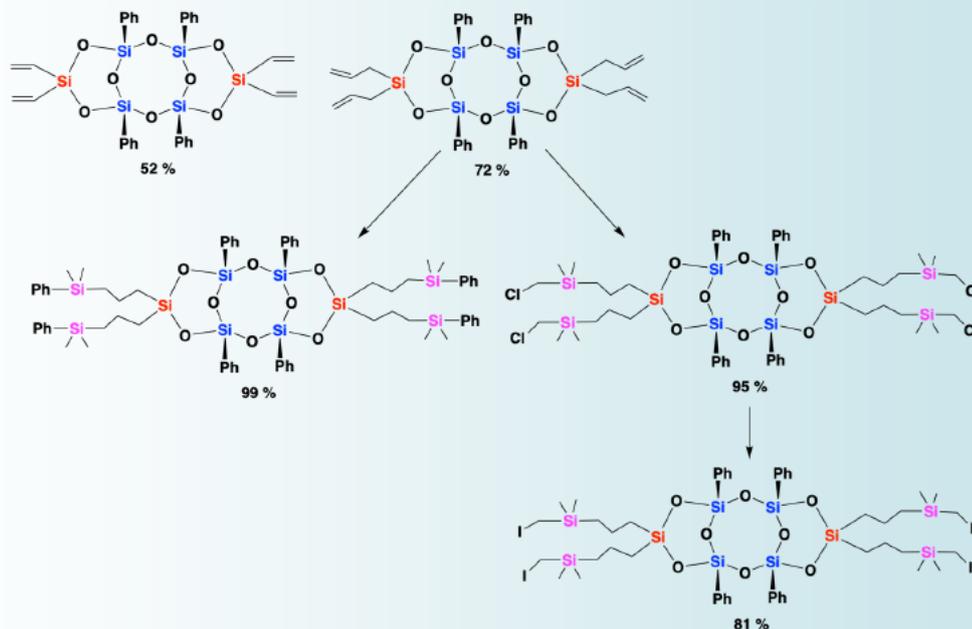
Y. Liu, K. Koizumi, N. Takeda, M. Unno, A. Ouali, *Inorg. Chem.*, in press **2022**.

反応性置換基を有するバタフライケイジ

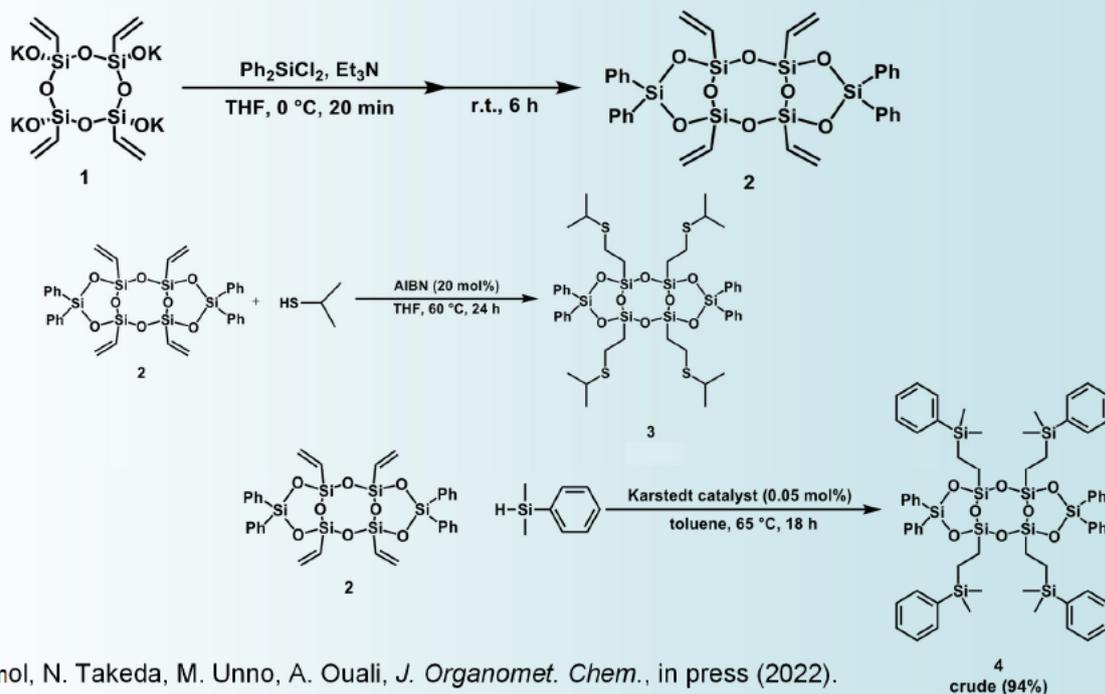


反応性置換基を有するラダーシロキサン

* 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

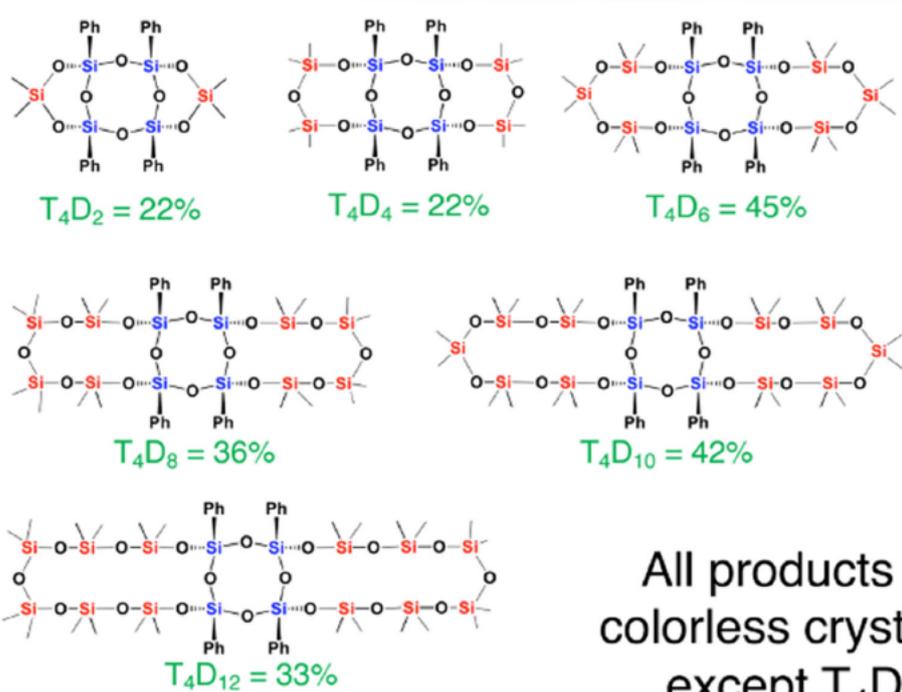


反応性置換基を有するラダーシロキサン



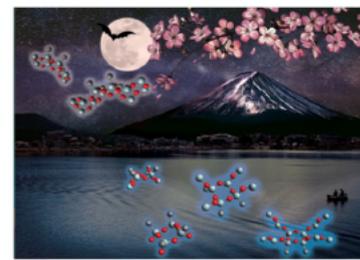
Y. Liu, M. Katano, P. Yingsukamol, N. Takeda, M. Unno, A. Ouali, *J. Organomet. Chem.*, in press (2022).

バットシロキサン



All products are colorless crystalline except T₄D₁₂.

**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。

有機ケイ素機能性化学品製造
プロセス技術開発
2021年度 最終成果報告会

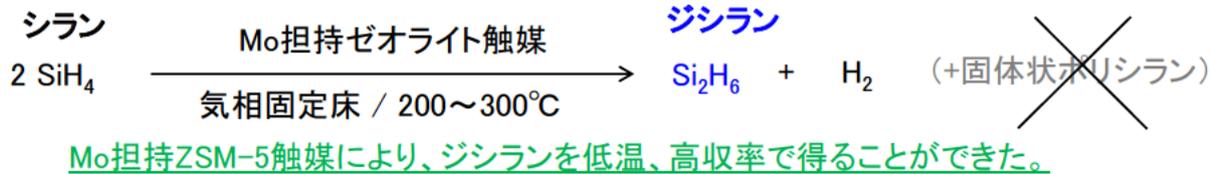
ジシラン製造触媒の開発

(国研)産業技術総合研究所
兼務 昭和電工株式会社
石原吉満

2022.02.25

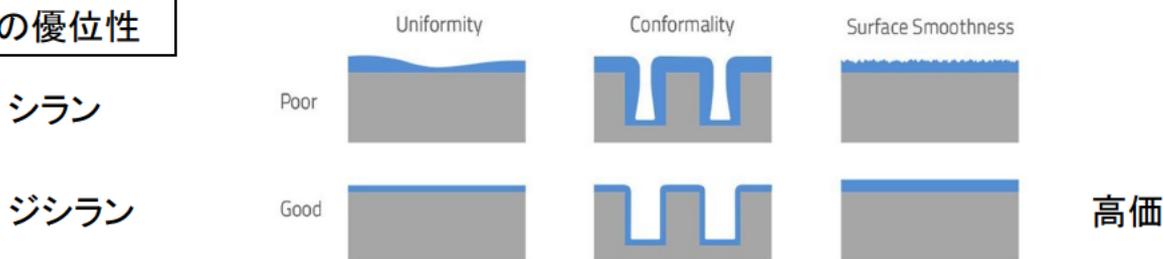
目次

- 本発表の概略説明、触媒の一次スクリーニング
- 触媒寿命試験、ジシランおよびトリシラン収率 最適化検討
- 実証試験に向けた予備検討、評価
- 想定実証条件での触媒寿命改善検討①(反応条件の検討:水素添加)
- 想定実証条件での触媒寿命改善検討②(触媒改良)



意義

ジシランの優位性



従来技術との比較

表 ジシラン製造方法の比較 (シラン原料)

	熱重合方法①	熱重合方法②	本発表
触媒	なし	なし	あり
反応温度 (°C)	380~420	420~480	200~300
ジシラン収率(%)	2~4	4~8	8~20
ポリシラン生成	なし	あり	なし (気相側)

フィルタ不要

注) MgSi法によってもジシランは製造されている。

産総研 ゼオライト触媒種の探索

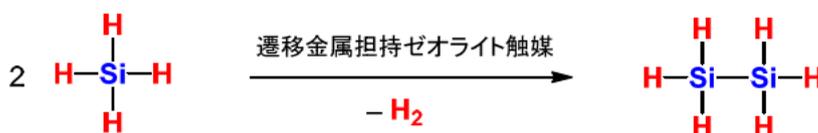


図 シランの脱水素カップリングによるジシランの合成

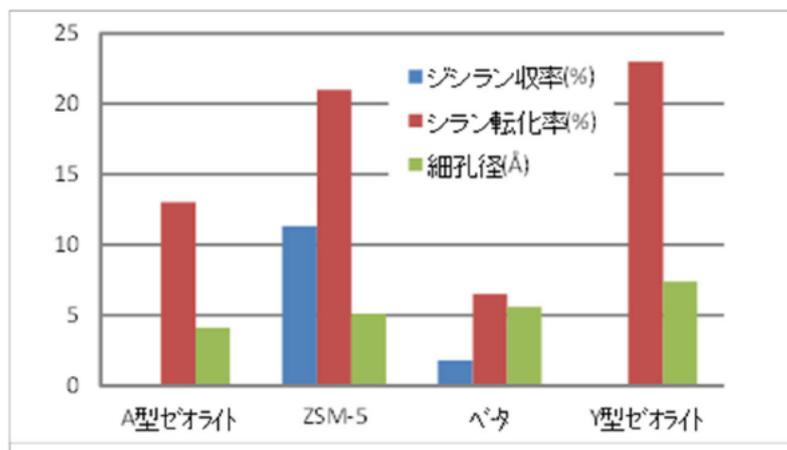


図 白金担持ゼオライト触媒におけるゼオライトの種類とシラン転化率、ジシラン収率、細孔径の関係(Pt1%担持)

ZSM-5が最も優れていた。

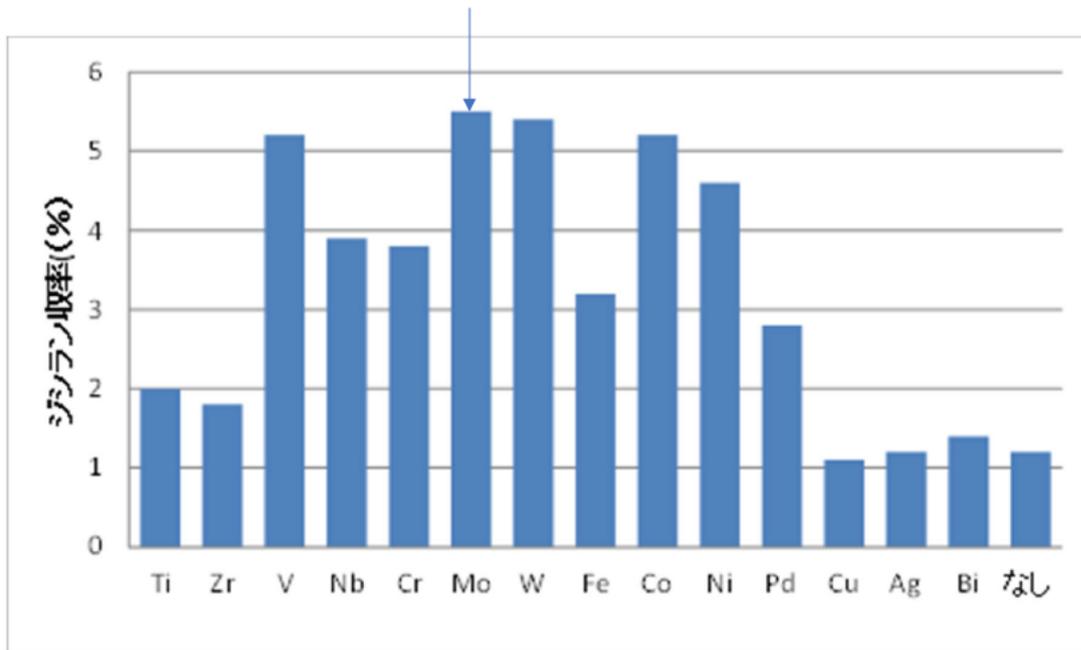


図 担持金属種とジシラン収率の関係
(金属担持量1%、反応温度200℃、ガス組成:シラン8%、水素10%)

金属種としては、V、Mo、W、Co、Niが優れていた。
本研究ではMo担持ZSM-5触媒に絞って検討した。

産総研 Mo担持触媒による長期寿命試験

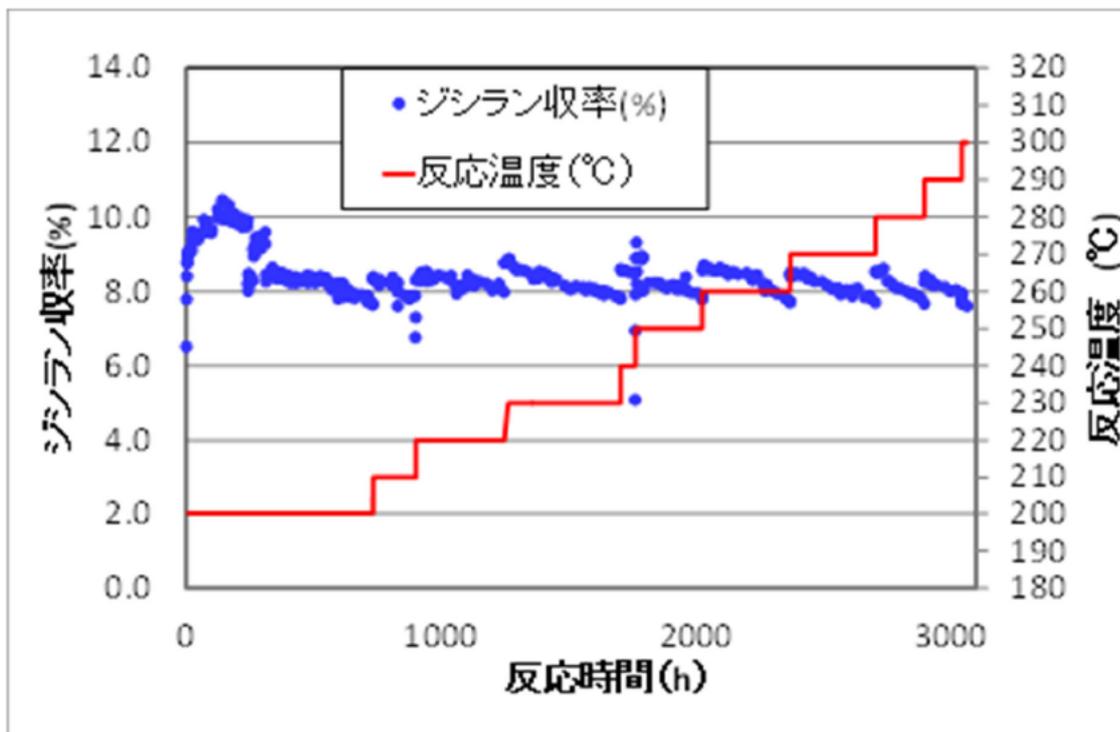


図 反応時間とジシラン収率の関係(寿命試験 触媒量1g 流速4ml/分)

ジシラン収率8%以上で、3000時間の触媒寿命を達成
→触媒あたりのジシラン生産性に課題があった。

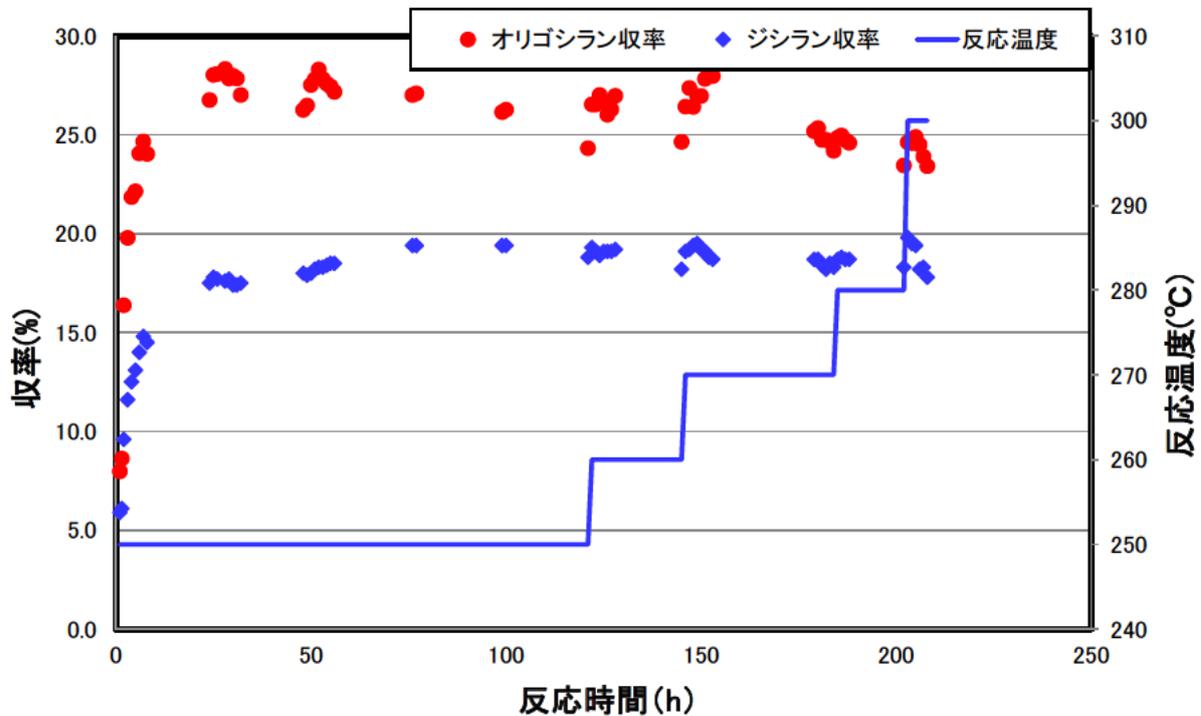
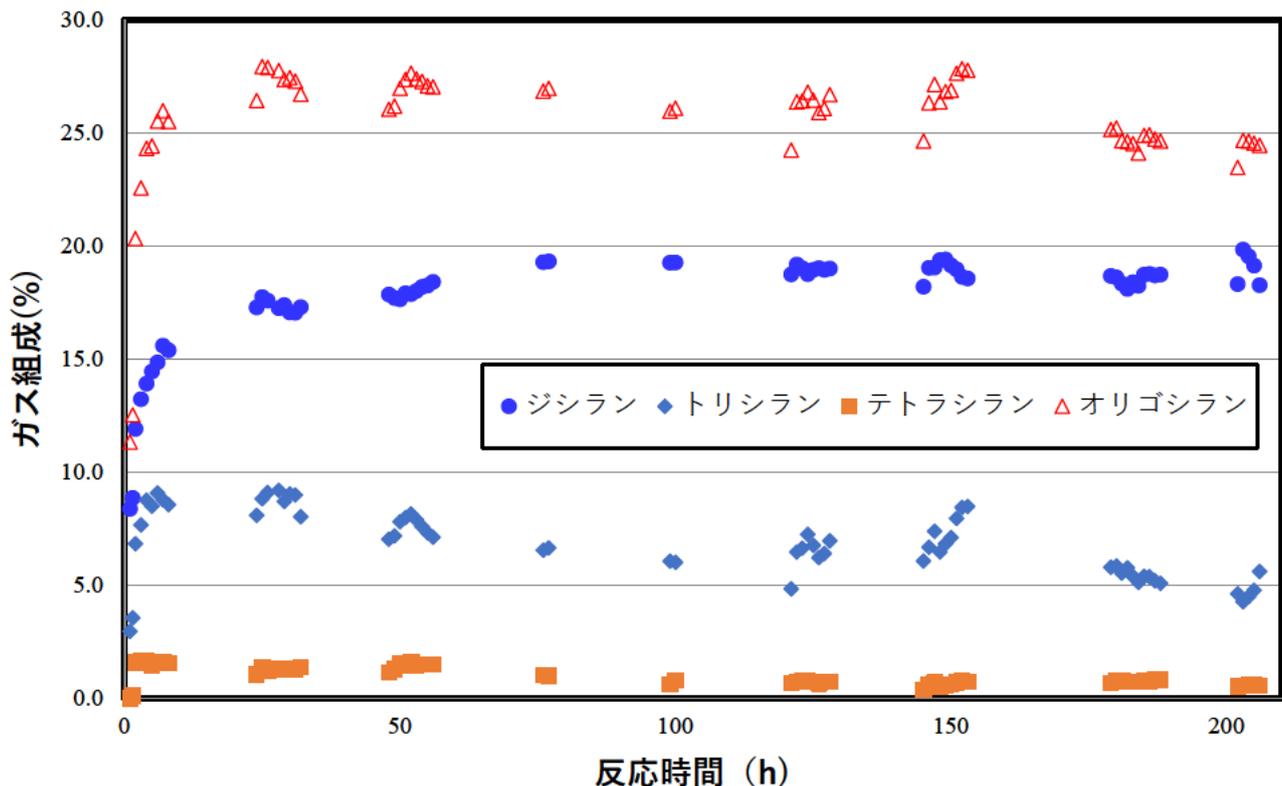


図 高ジシラン収率条件での触媒寿命試験(0.4MPa、触媒量1g、流速2ml/分)

P6の流速を半分にし、反応温度250°C開始することでジシランは徐々に増加して、最大**19.4%**に達した。(ただし、触媒寿命206時間と短くなった)

産総研 高収率化反応でのオリゴシラン組成



トリシラン率は、最大**9%**となり(従来法では1%以下)、ジシラン以外のオリゴシランの製造にも有用であった。

産総研 触媒の実証試験に向けたデータ取得①

寿命3000時間試験（産総研）： W （触媒-kg）/ F （シラン流量-kg/h） = 4

実機想定条件： W （触媒-kg）/ F （シラン流量-kg/h） = 0.2~0.4

同一流量であれば充填可能触媒量は1/20~1/10での実施が必要。

少量の触媒での評価を開始。

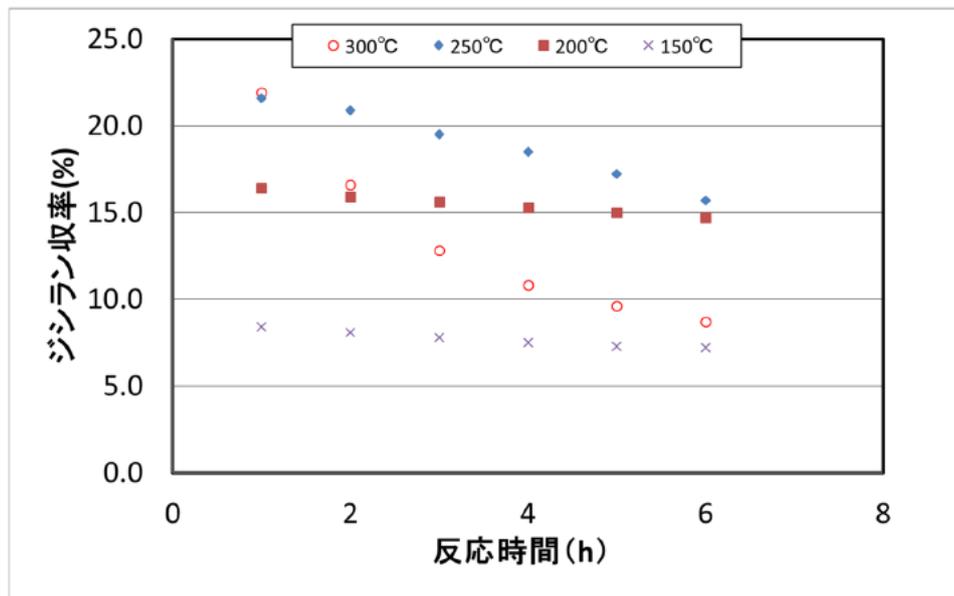


図 W/F=0.4の条件での評価（触媒量0.1g、0.4MPa、水素なし）

温度が高いほど、収率は高くなるが、劣化が非常に速い。低温では、劣化は遅いが収率は低い。→触媒量が少ないと、生産性と寿命のバランスの改善がより重要になる。

産総研 触媒の実証試験に向けたデータ取得②: 試作想定試験

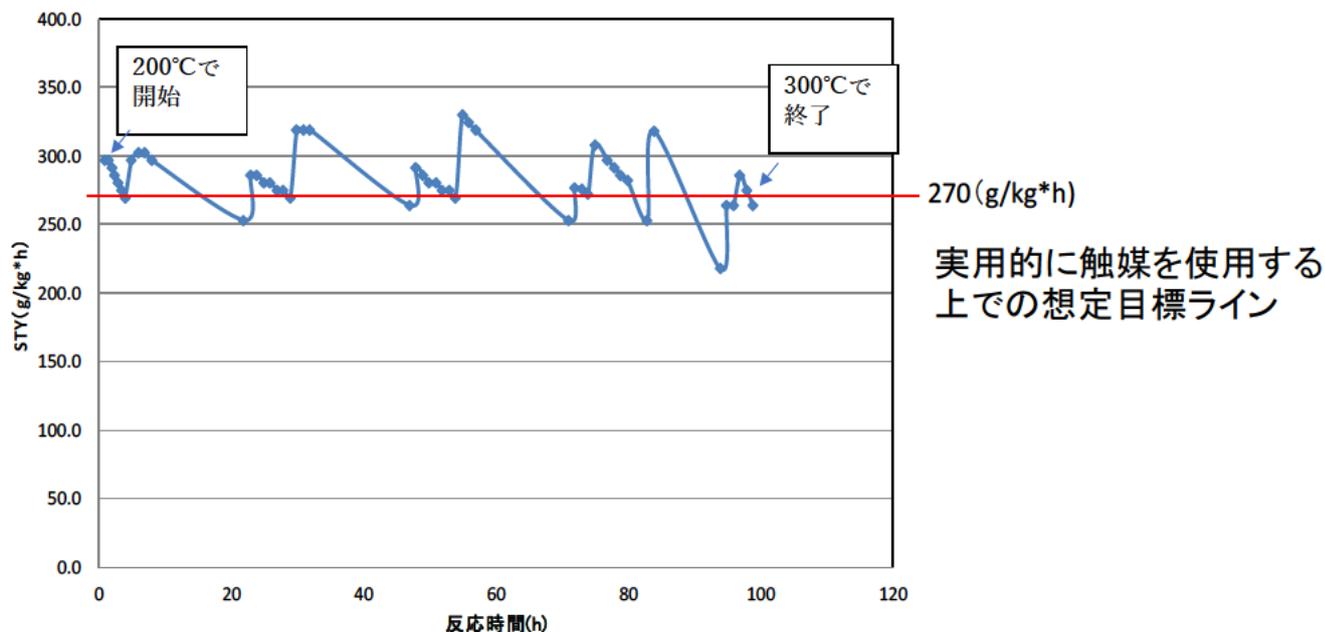


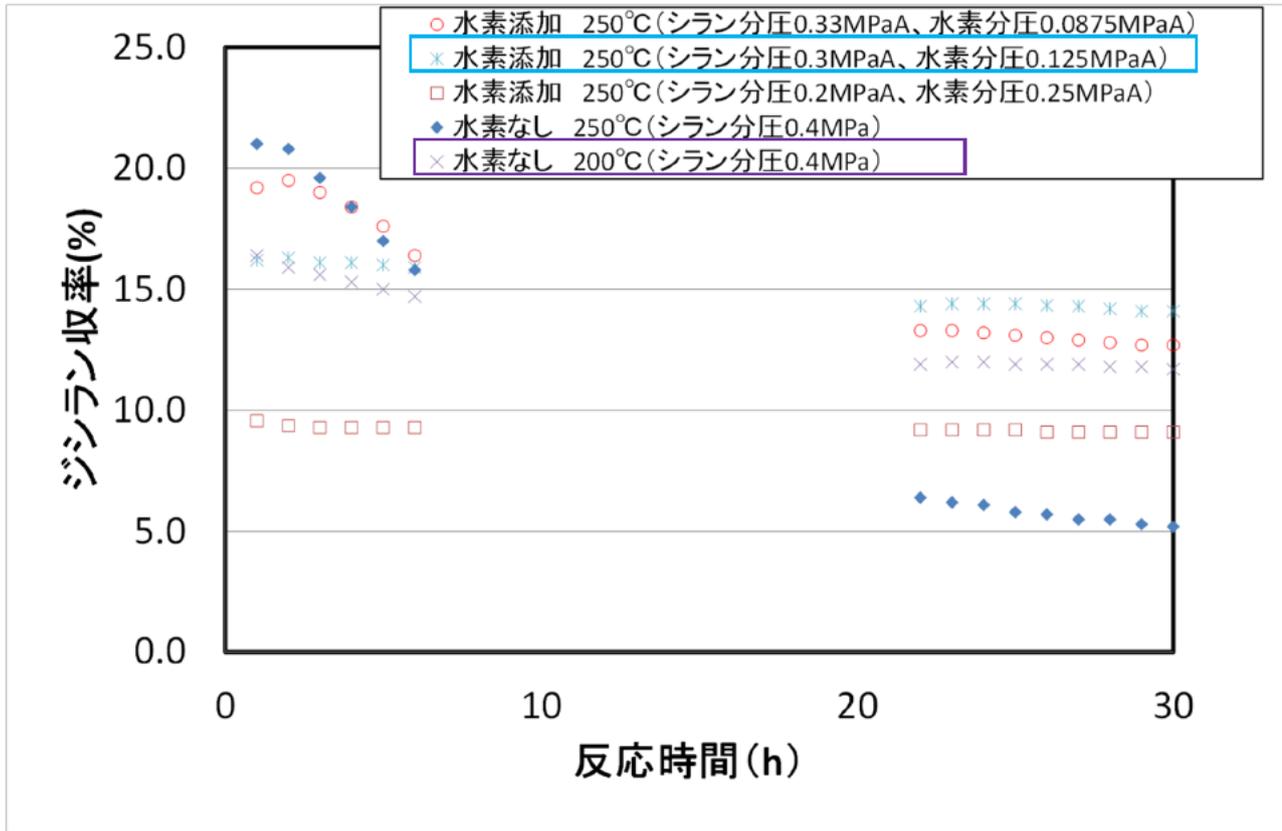
図 試作想定寿命試験（触媒量0.05g）

200°Cから10°Cづつ昇温して300°Cまで反応を行った。98時間までSTY270g(ジシラン)/kg(触媒)×hを維持した。→2倍の200時間以上の寿命を目指して検討を実施

○水素添加の検討: ジシランの反応抑制になるが、劣化原因のポリシランの抑制につながるので寿命改善が期待できる。

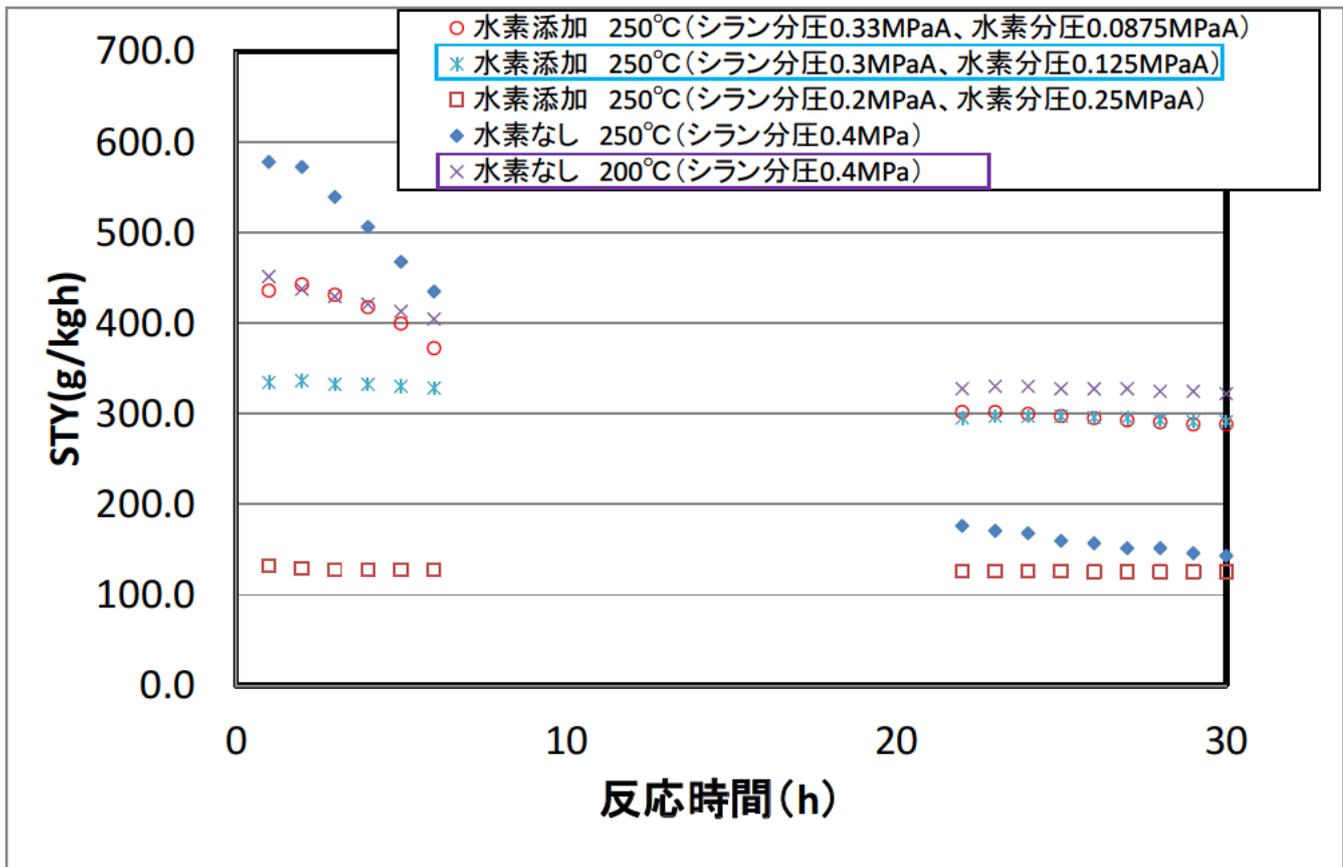
○触媒改良: ジシラン収率の向上による寿命改善

水素添加の検討(ジシラン収率:流速、全圧一定)

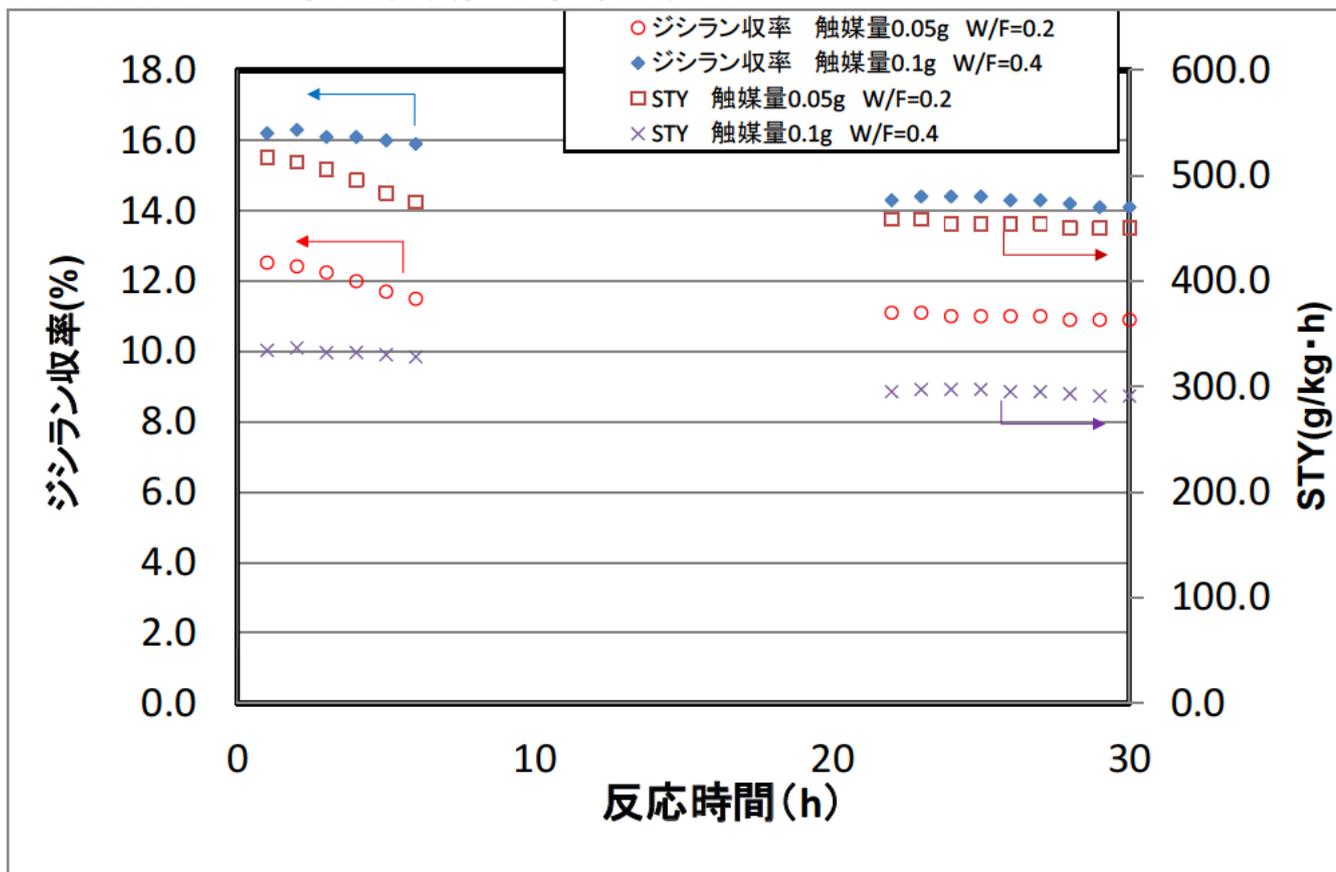


250°Cでは水素が多いほど、収率は低下するが、収率の低下は緩やかになった。少量の水素添加であれば、水素なし(200°C)よりも20時間以降はジシラン収率は高かった。

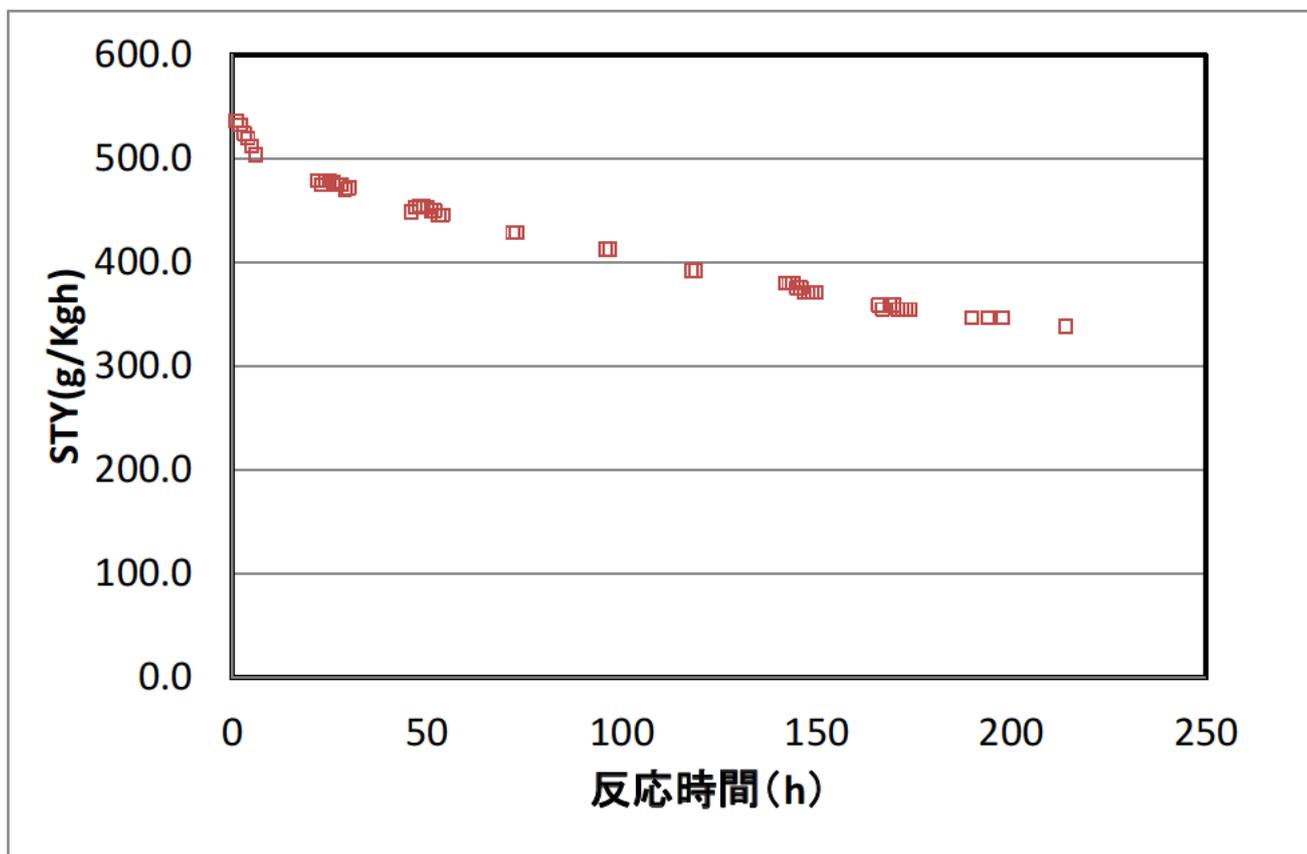
水素添加の検討(STY:流速、全圧一定)



少量の水素添加であれば、水素なし(200°C)とSTYは近く触媒劣化は抑制された。
→触媒量を半分で評価



少量の水素添加の条件で触媒量を半分にすることでジシラン収率は低下するものの触媒劣化を抑制でき、高STYを実現した。



少量の水素添加の条件でSTY 300g/kg以上、200時間以上を達成。

触媒調製

ZSM-5 粉(シリカ/アルミナ=23)

↓
500°C、900°C1時間焼成

↓
Mo2%、4%含浸

↓
乾燥

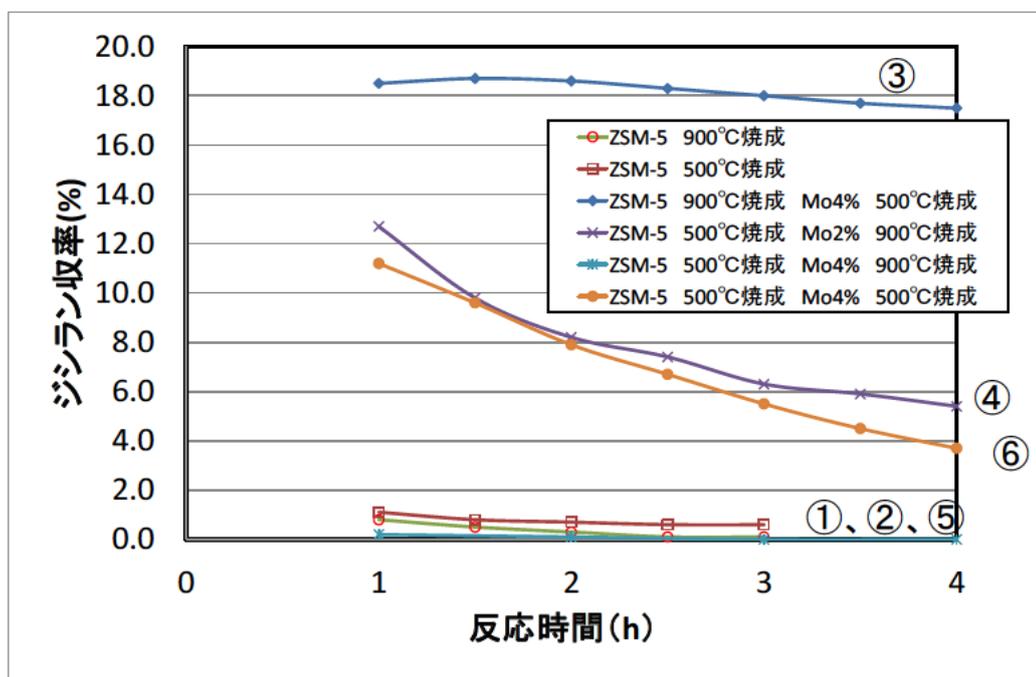
↓
500°C、900°C1時間焼成

	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900°C	500°C	900°C	500°C	500°C	500°C
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500°C	900°C	900°C	500°C

6サンプルを作成し、反応評価、NMR、XRD分析を実施

触媒の性能評価

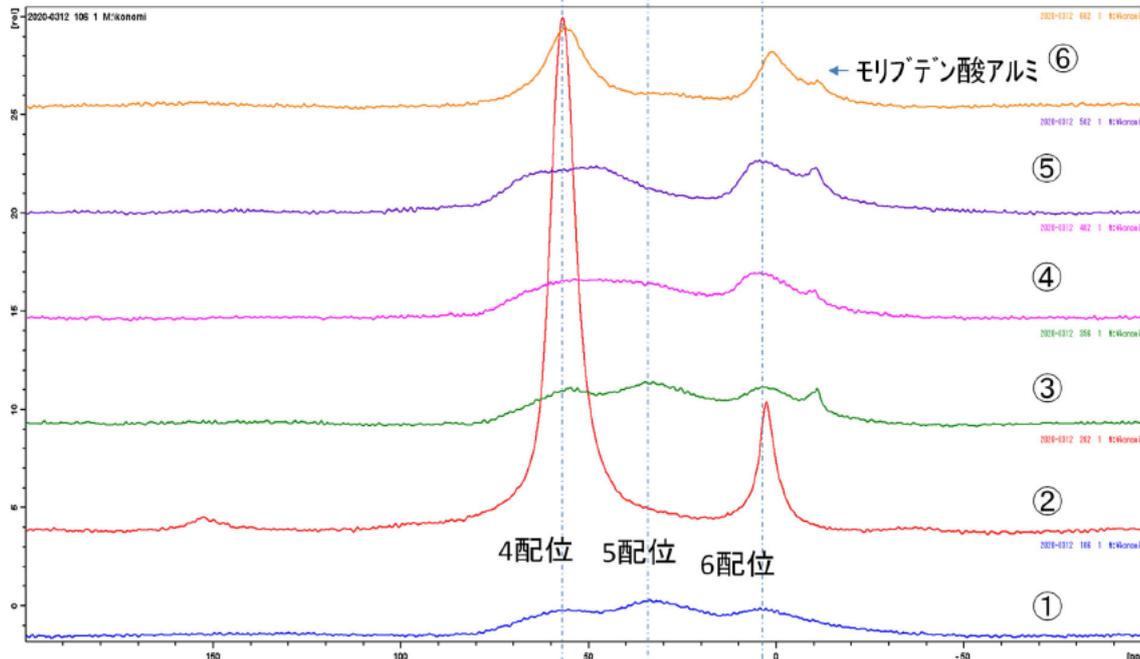
	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900°C	500°C	900°C	500°C	500°C	500°C
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500°C	900°C	900°C	500°C
ジシラン収率(3時間後)	0.1%	0.6%	18%	6.3%	0%	5.5%



③が最もジシラン収率が高い。

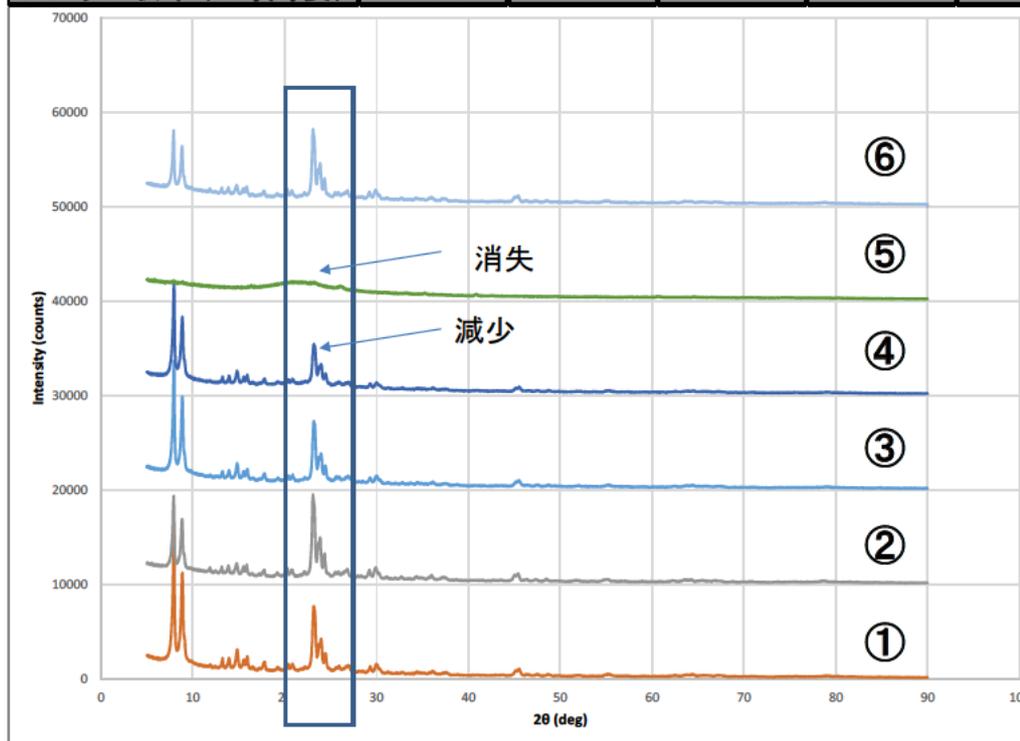
前焼成と後焼成の順序を変えた⑤はジシランはほとんど生成しない。

	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900℃	500℃	900℃	500℃	500℃	500℃
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500℃	900℃	900℃	500℃
ジシラン収率(3時間後)	0.1%	0.6%	18%	6.3%	0%	5.5%



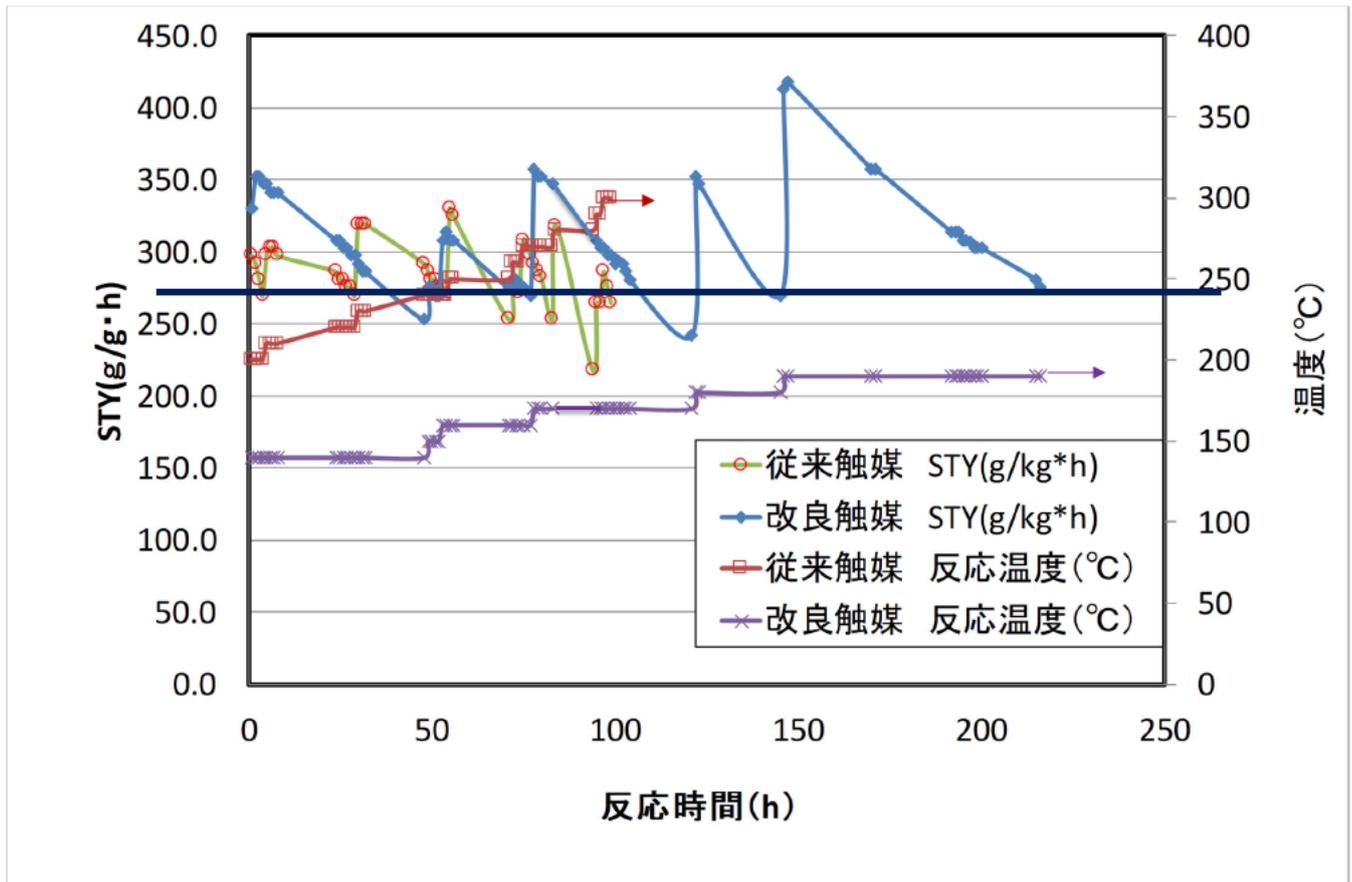
高温焼成することで4配位のAlの割合が低下する。→Mo-O-Alが形成されやすくなる

	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900℃	500℃	900℃	500℃	500℃	500℃
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500℃	900℃	900℃	500℃
ジシラン収率(3時間後)	0.1%	0.6%	18%	6.3%	0%	5.5%



⑤のみZSM-5構造由来ピークが消失。

→触媒活性がほとんどなくなったと推測。



**改良触媒は216時間以上の寿命を有し、従来触媒の2倍以上であった。
昇温余地も十分残っている。**

まとめ

- 特定の遷移金属を特定のゼオライトした触媒がジシラン生成に有効であった。特にMo担持ZSM-5の性能が優れていた。
- 反応条件を最適化することでトリシランを高収率で得られた。
- 水素を少量添加することでSTY300g/kg以上を保ったまま、触媒寿命を2倍以上にすることができた。
- 触媒調製方法を改良することで、触媒あたりのジシラン収率を向上でき、触媒寿命を2倍以上にすることができた。

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。