

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

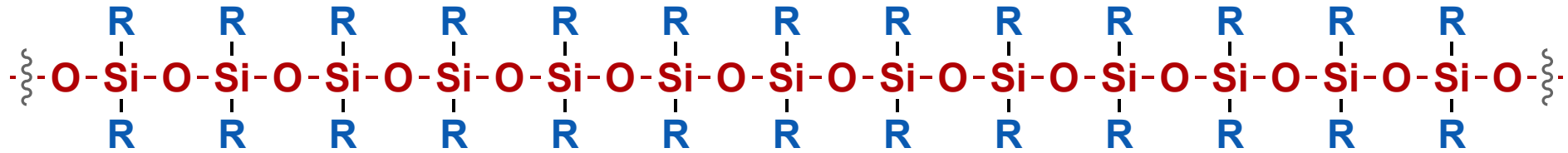
構造制御されたシロキサンの精密合成 と

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

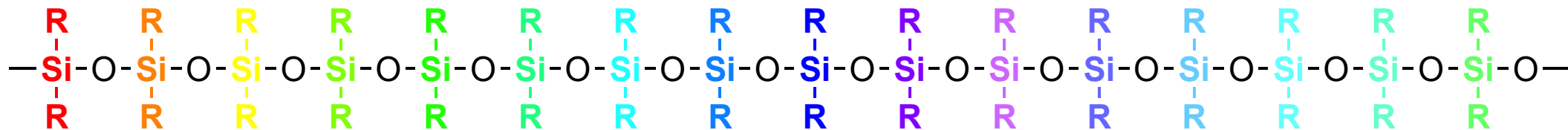
側鎖：有機基 (R)

- 有機基の種類により様々な性質を付与

優れた物性

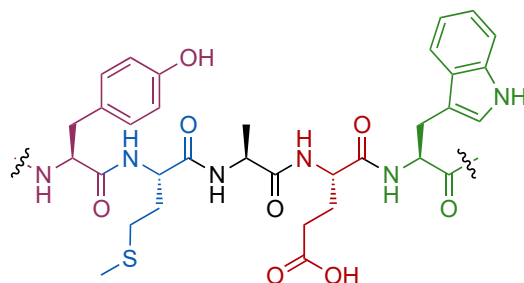
- 耐熱性
- 耐寒性
- 耐候性
- 難燃性
- 耐薬品性
- 熱伝導性
- 電気絶縁性
- ガス透過性
- 撥水性
- 離型性
- 消泡性
- など

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

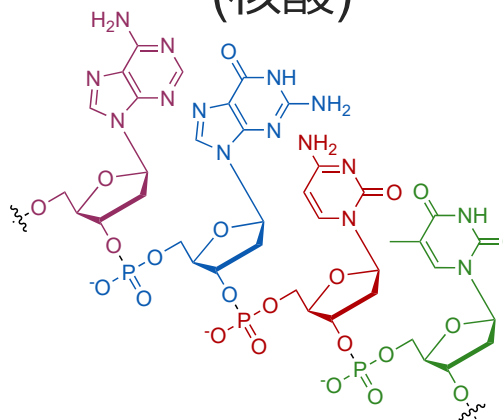


シリコーンの配列制御合成により
シリコーン材料を革新できないか？

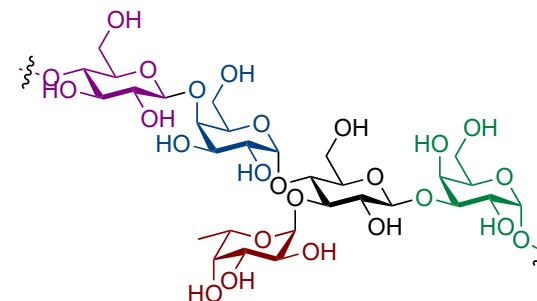
ペプチド
(タンパク質)



オリゴヌクレオチド
(核酸)

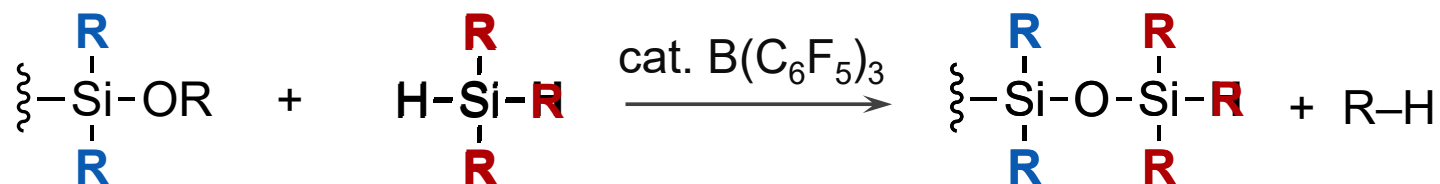


オリゴ糖
(糖鎖)

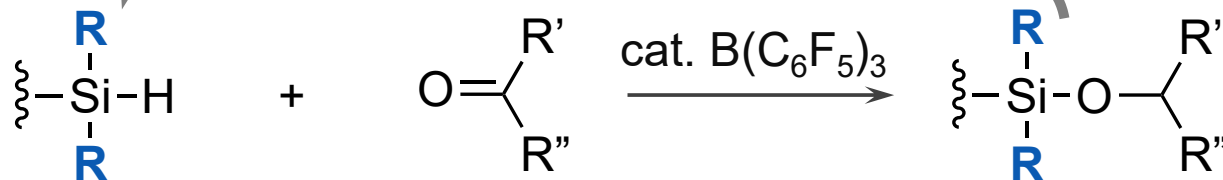


配列制御合成法の確立 → 自動合成化 → } **生命科学**
創薬科学 } **研究の革新**

脱炭化水素縮合 (Piers-Rubinsztajn反応)

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

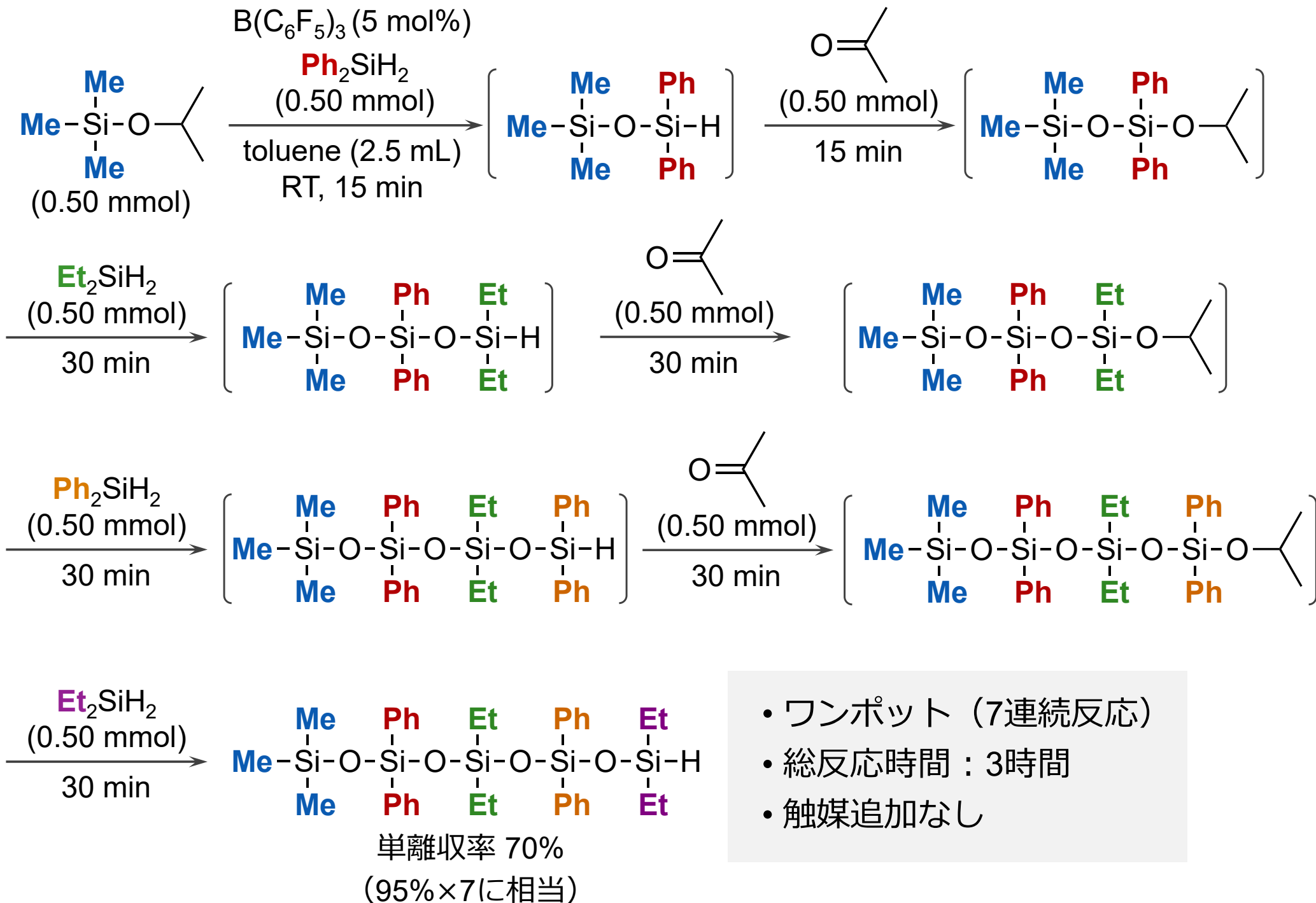
ヒドロシリル化

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

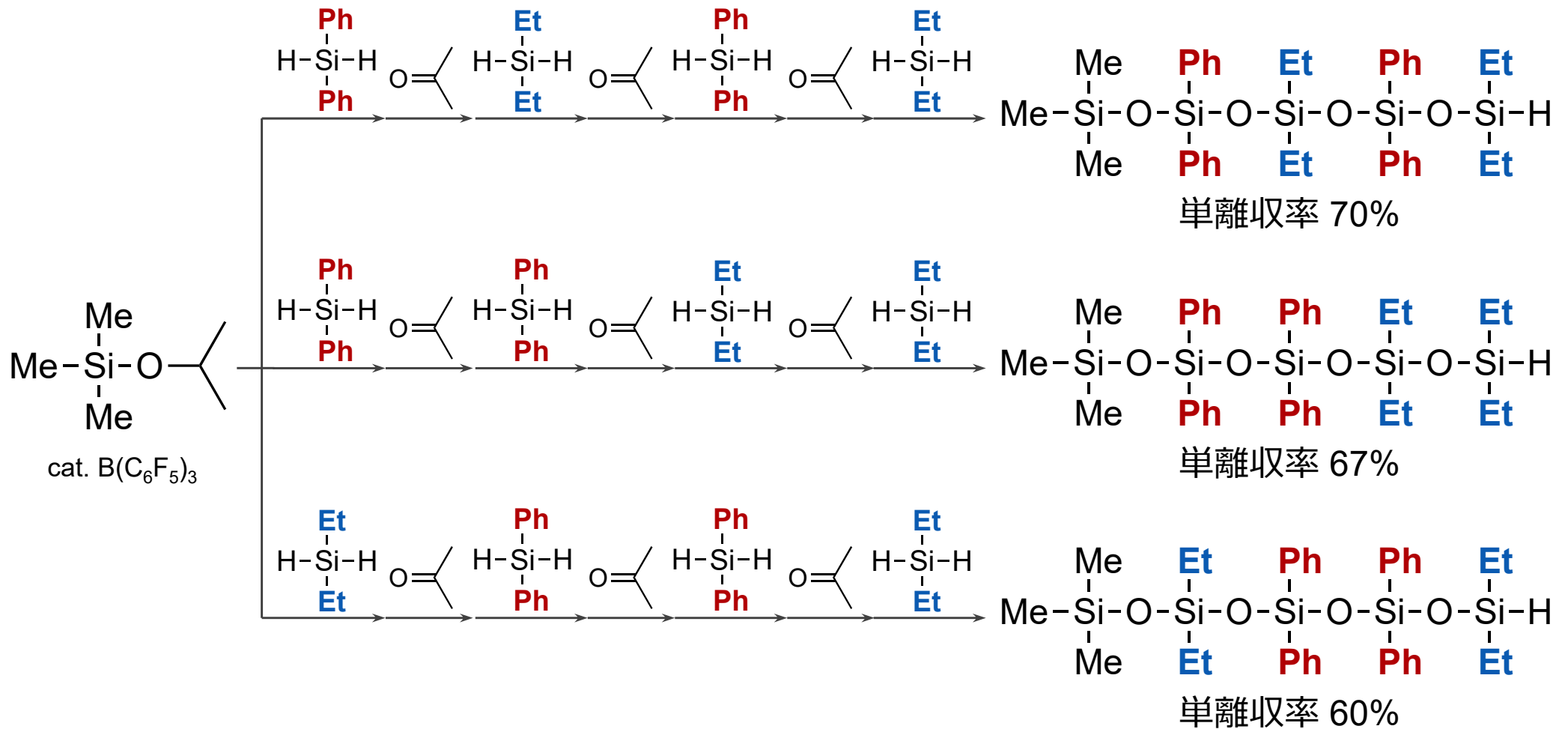
- 同一触媒 $\text{B(C}_6\text{F}_5)_3$
- 無害な副生成物



この2つの反応の融合？

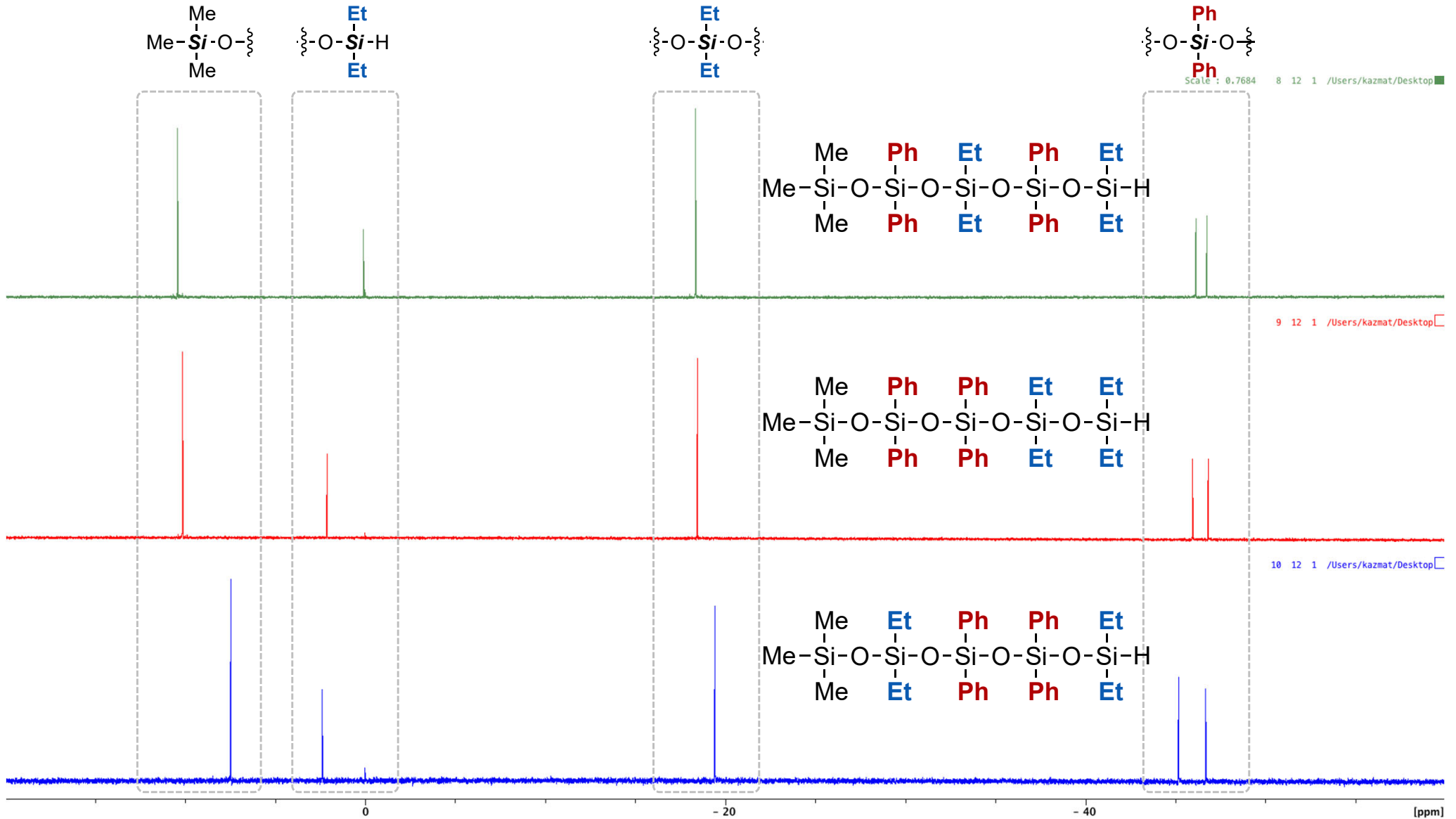


- ワンポット (7連続反応)
- 総反応時間 : 3時間
- 触媒追加なし

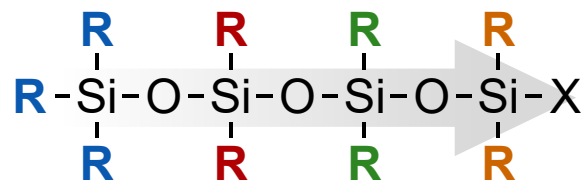


配列異性体の選択的合成が可能

加えるヒドロシランの順番通りのシロキサン配列

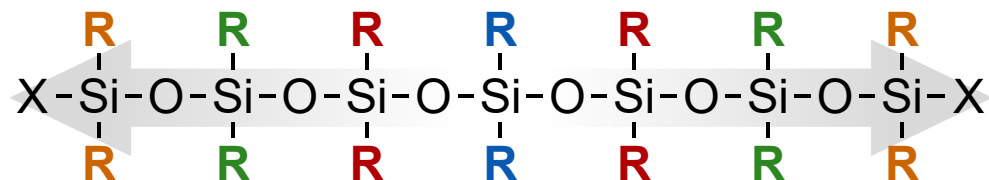


シロキサン配列 = ジヒドロシランを加えた順



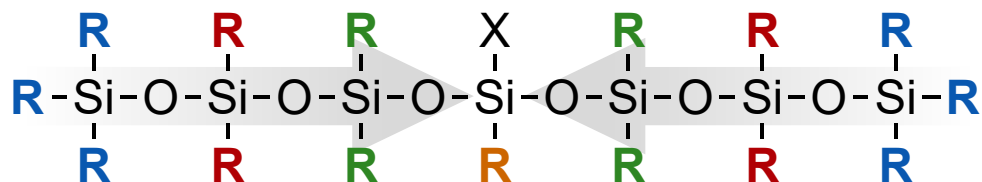
単一方向型伸長

片末端にSi-X基を有する直鎖状オリゴシロキサン



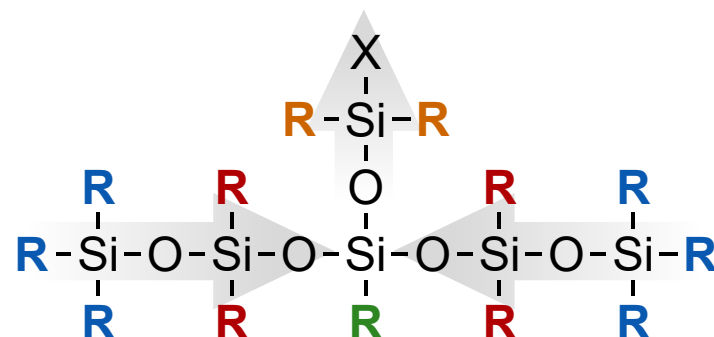
複数方向型伸長

両末端にSi-X基を有する直鎖状オリゴシロキサン



収束型伸長

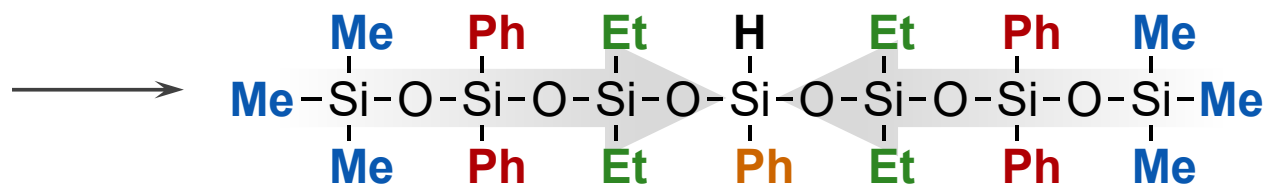
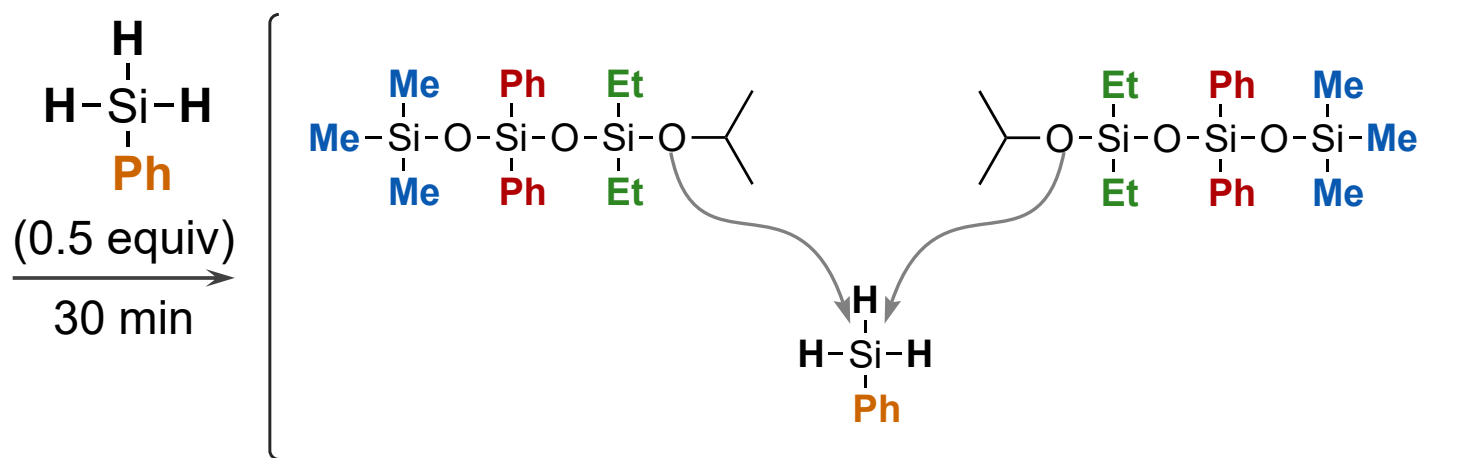
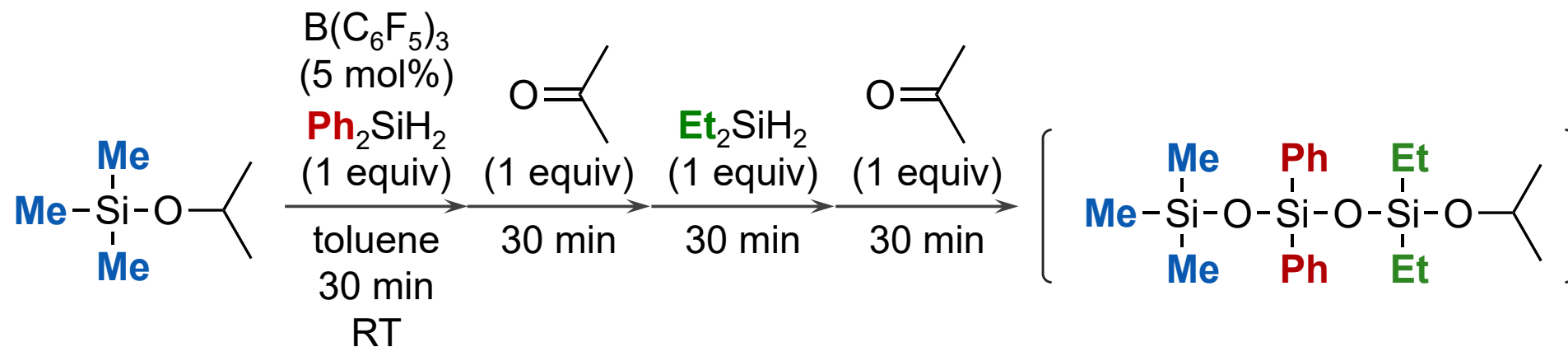
中央にSi-X基を有する直鎖状オリゴシロキサン



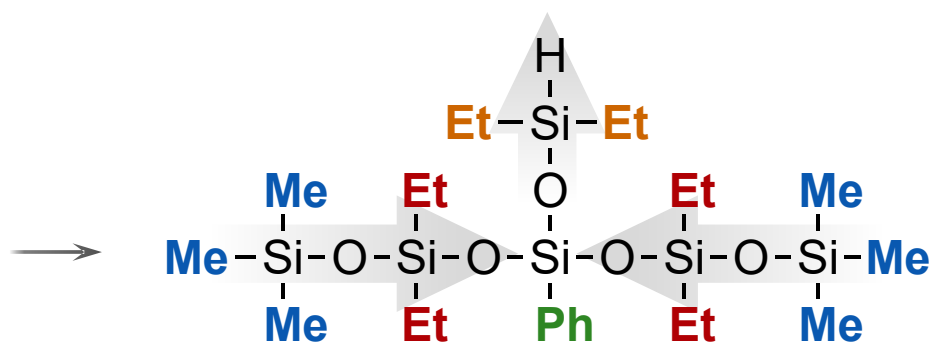
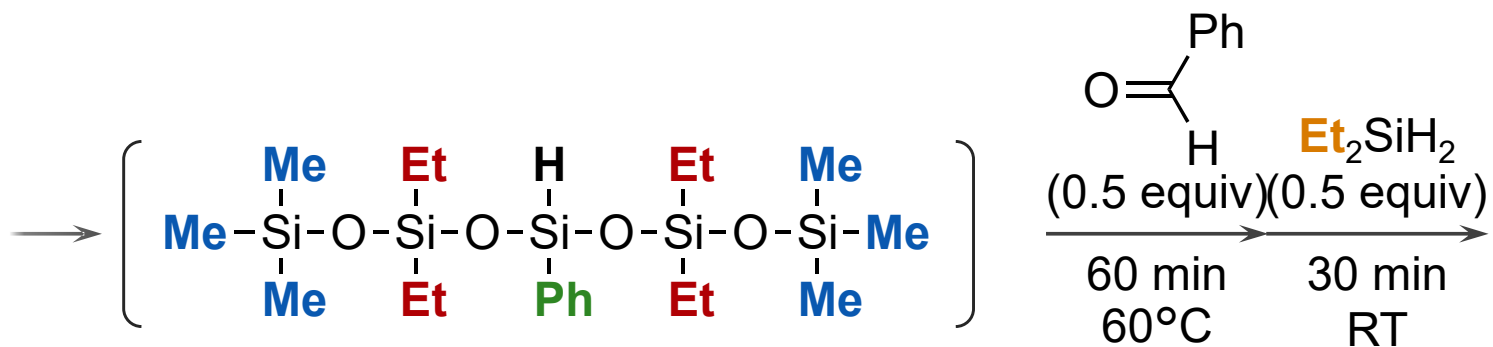
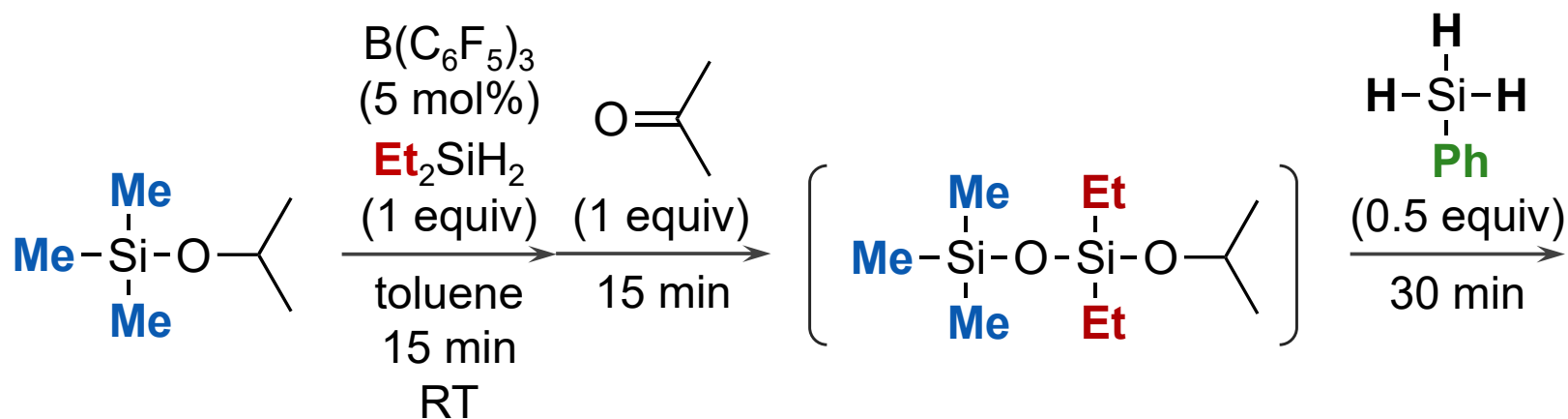
収束→単一方向型伸長

末端にSi-X基を有する分枝状オリゴシロキサン

4つの伸長方法が可能



単離収率 61%

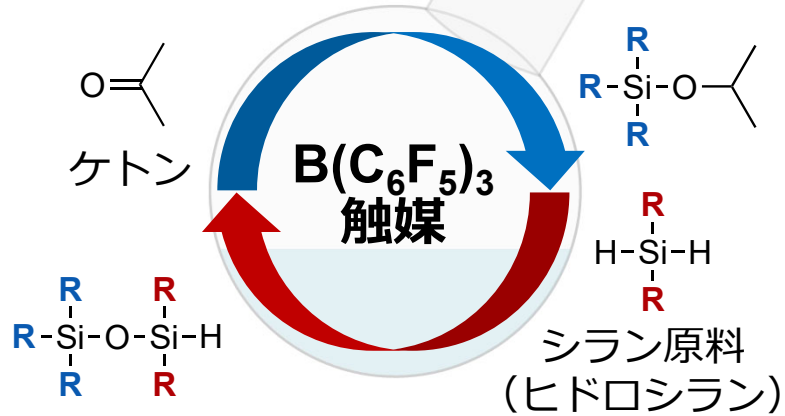


単離収率 44%

分枝状シロキサン

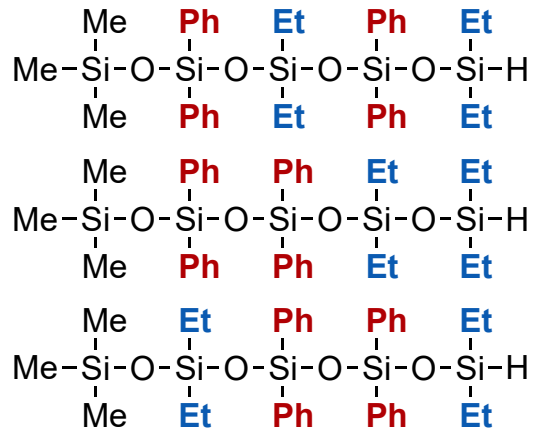
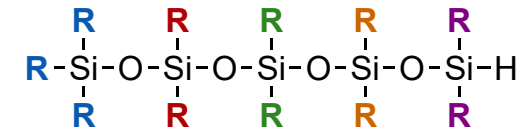
ワンポット配列制御合成法

カルボニル化合物のヒドロシリル化

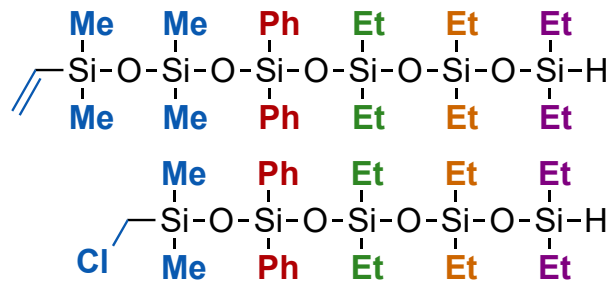
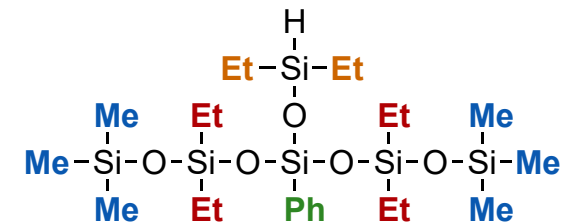


Si ⇒ Si ⇒ Si ⇒ Si ⇒ Si の順に原料投入

順番通りにシロキサン結合伸長



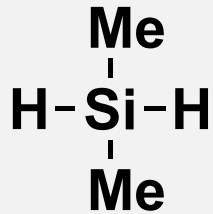
配列異性体の作り分け

官能基許容性
(オレフィン・クロロアルキル基)

分枝構造制御

多種多様な配列制御シロキサンを短時間で簡便に合成可能

ジメチルシラン

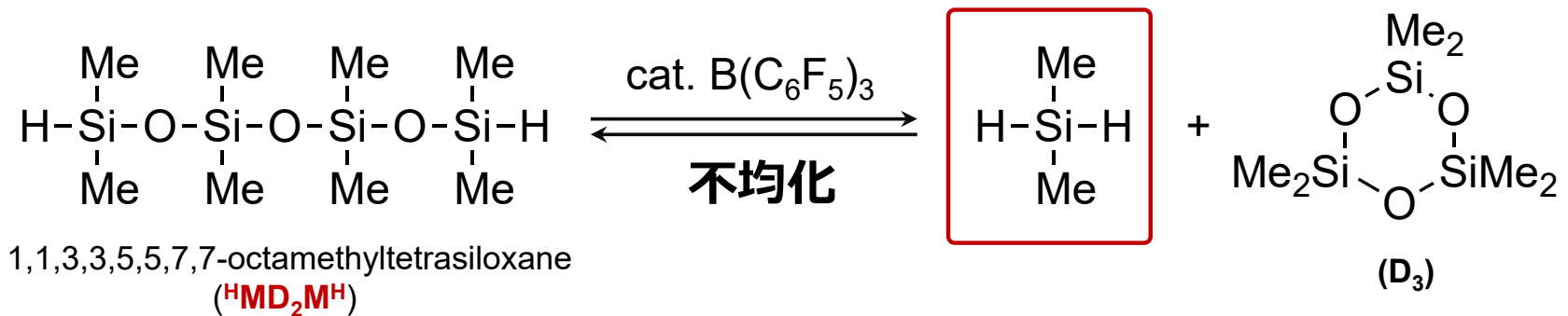


常温常圧で**気体**
(沸点 -20°C)

反応液中への
所定量の
正確な導入が
困難

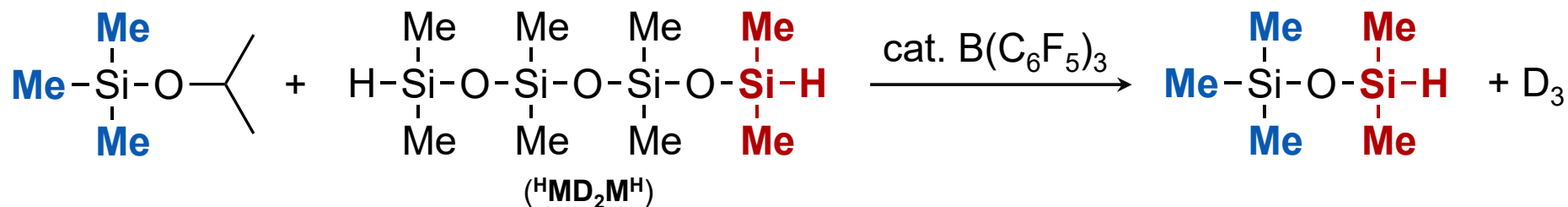
反応系中で
Me₂SiH₂を生じる
前駆体の利用

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

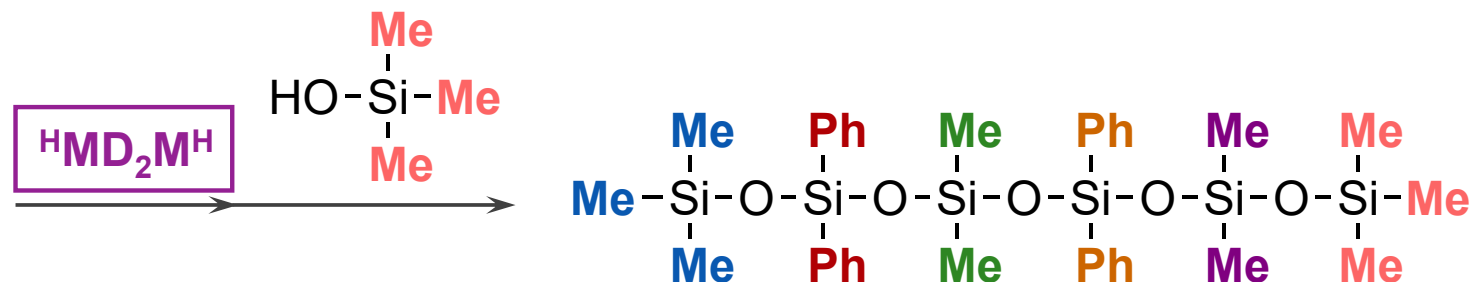
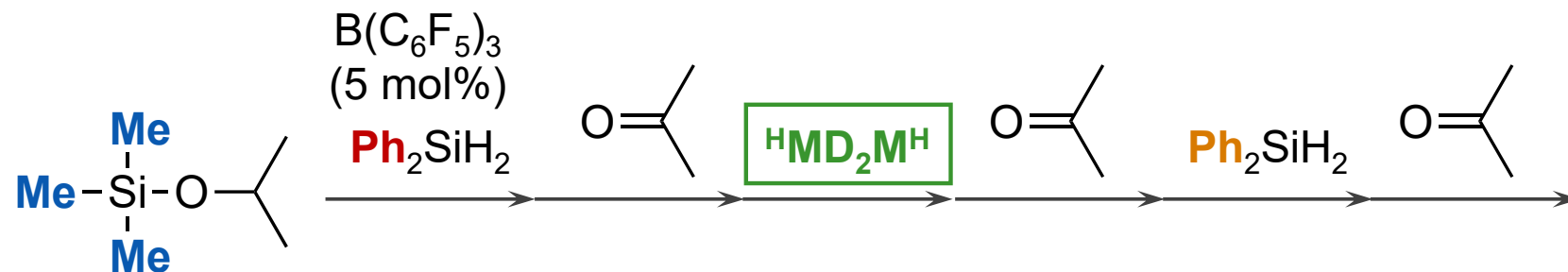


J. Chojnowski et al. *Macromolecules* **2006**, 39, 3802.

^HMD₂M^H = Me₂SiH₂前駆体

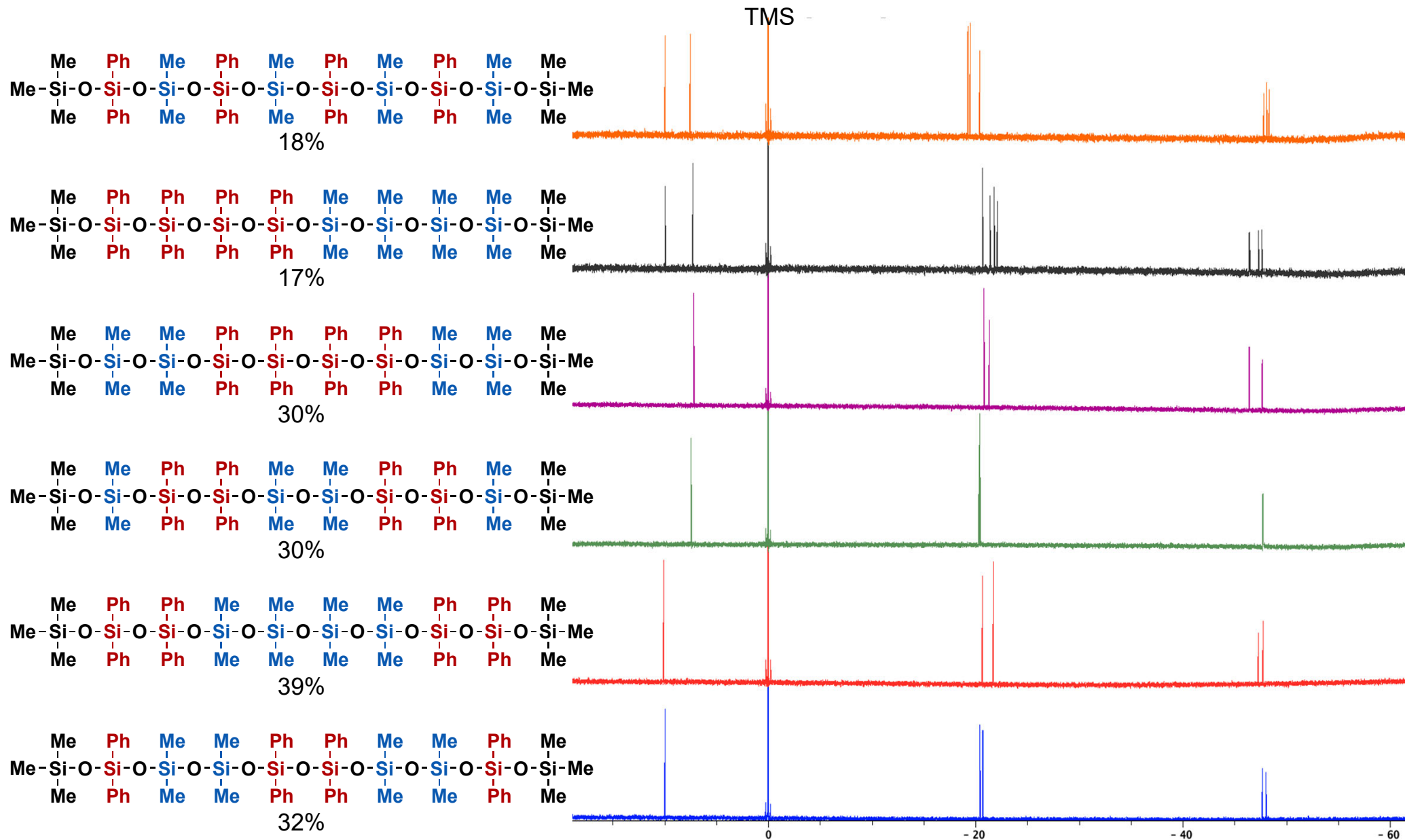


Me₂SiH₂前駆体として脱炭化水素縮合に利用可能

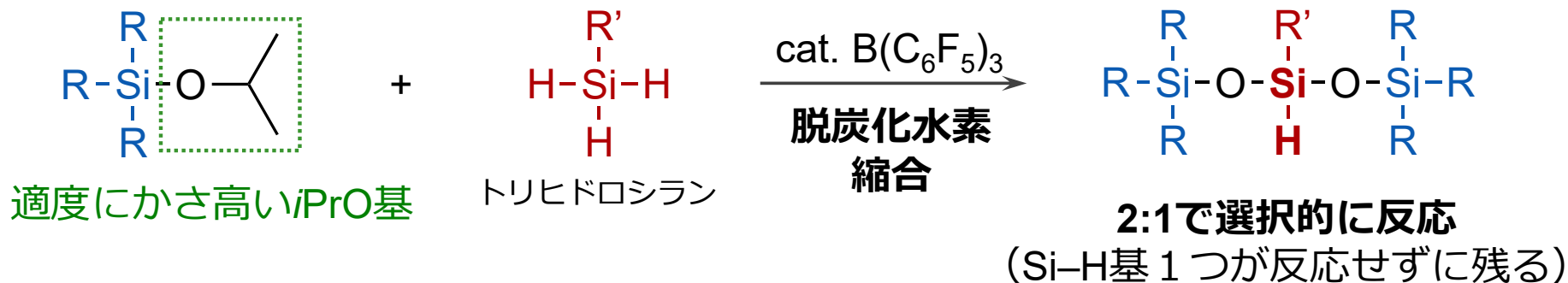


単離収率 47%

ワンポット合成にも適用可能

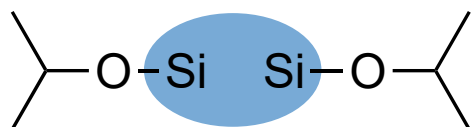


多様な配列構造をワンポットで選択的に合成

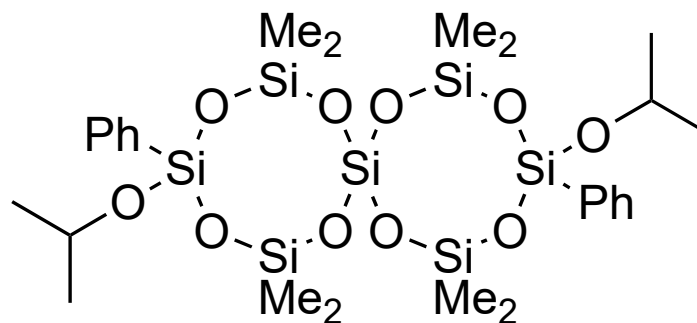


定序性ポリシロキサン合成に応用

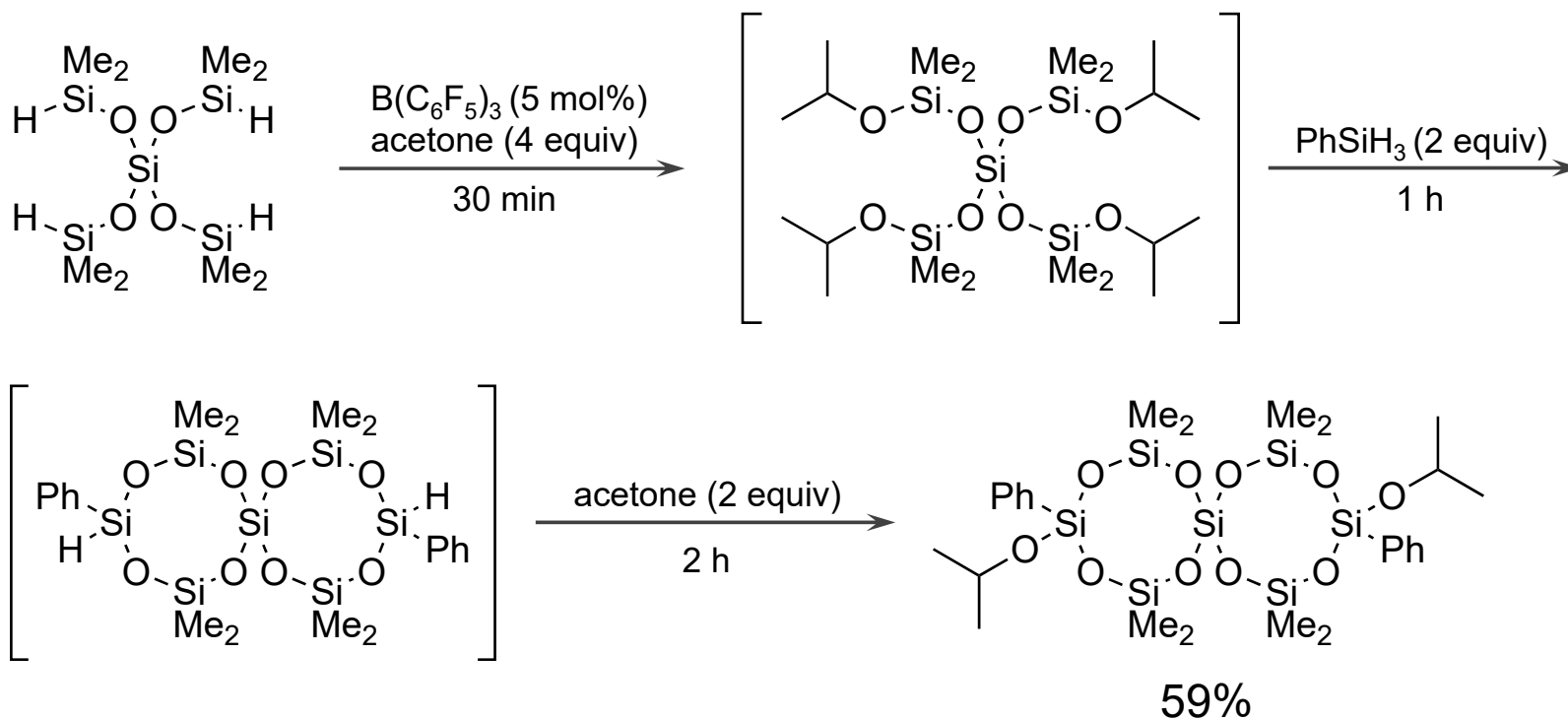




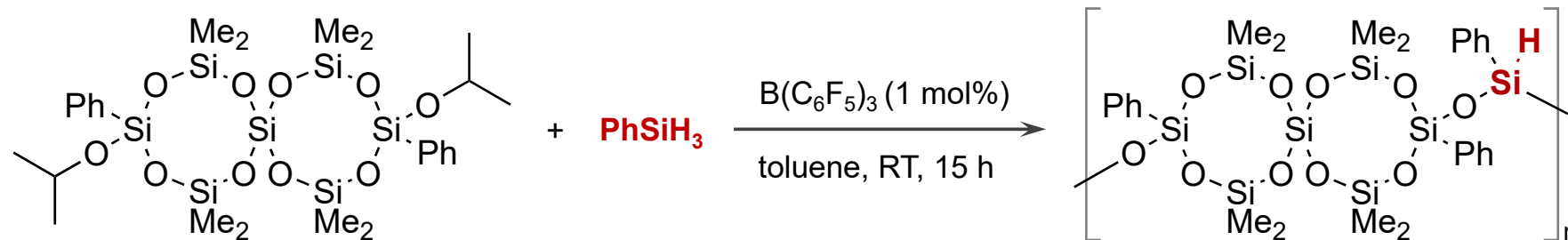
*i*PrO基を2つ有する
シロキサン化合物



新規なスピロシロキサンをモノマーとして選択

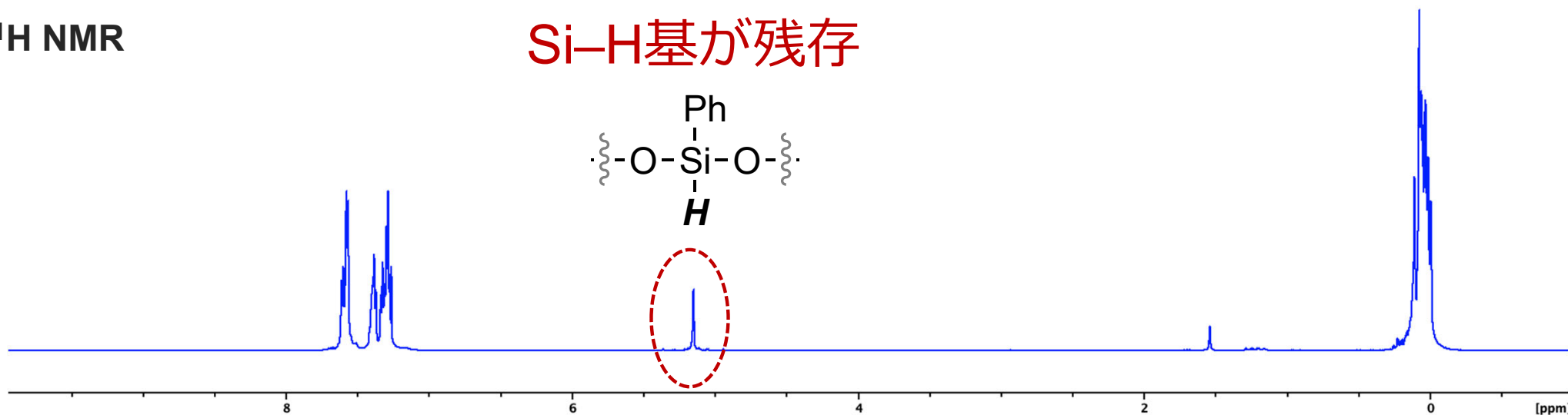


ワンポット合成法により市販品から簡便に供給可能

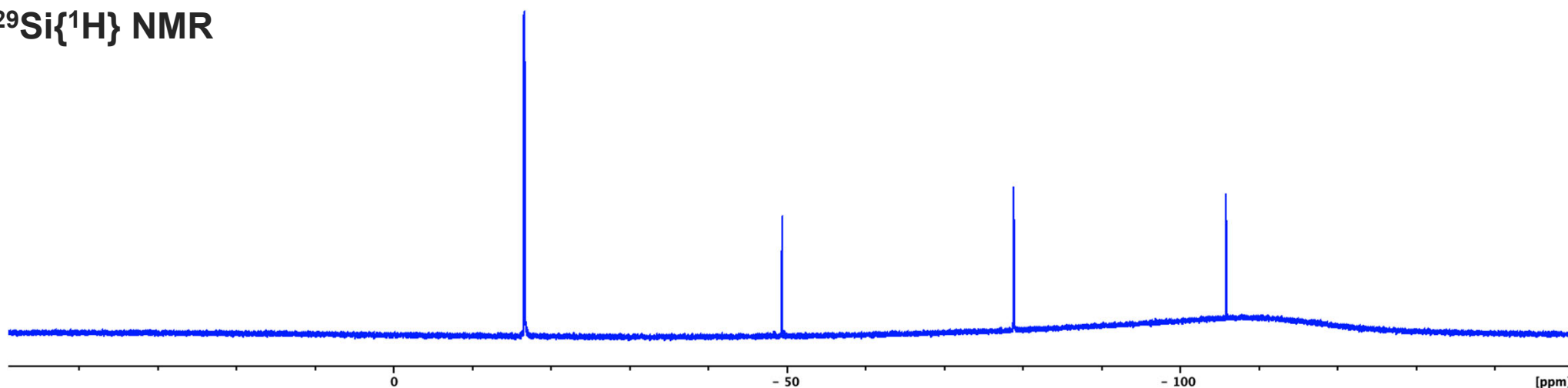


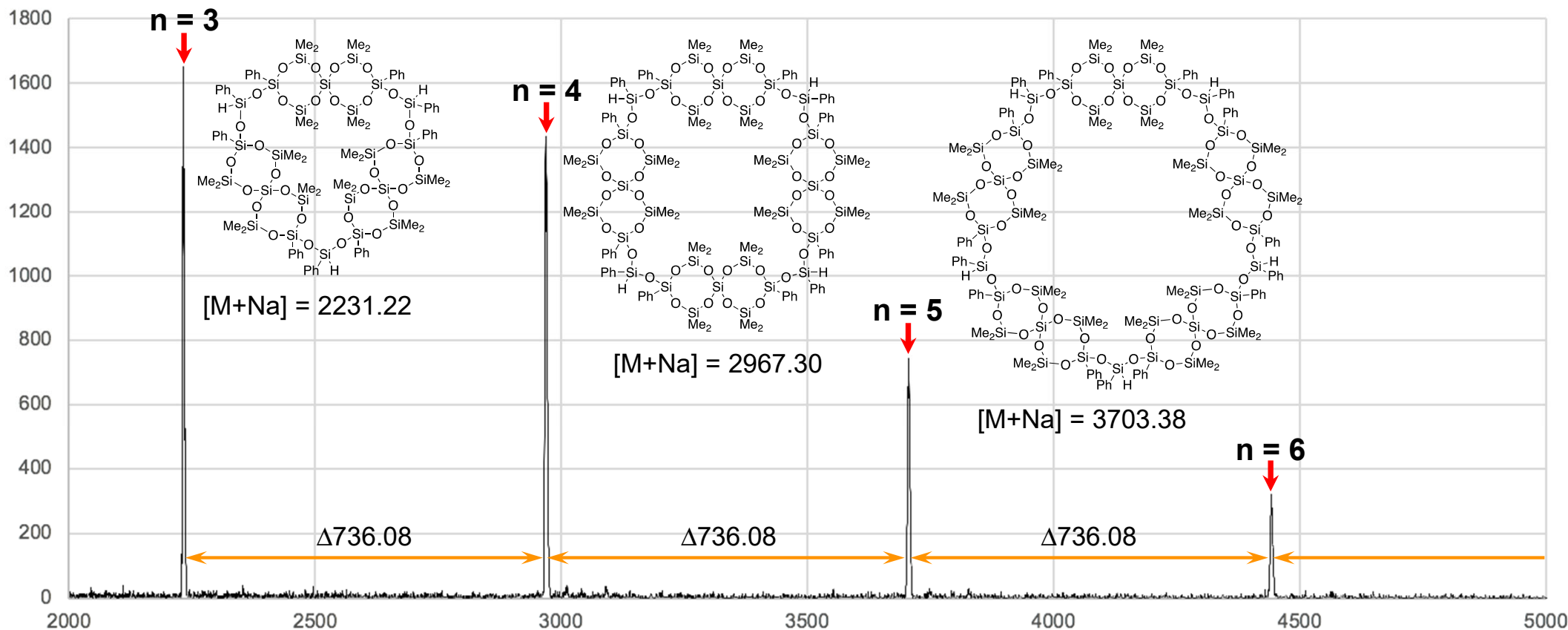
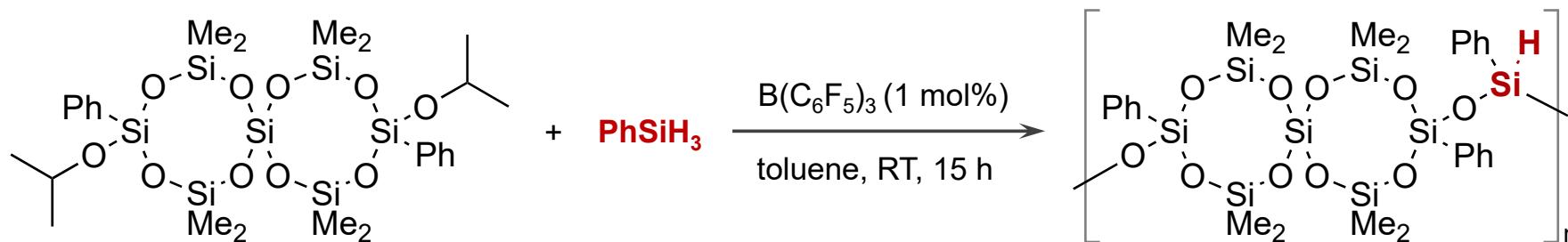
^1H NMR

Si-H基が残存

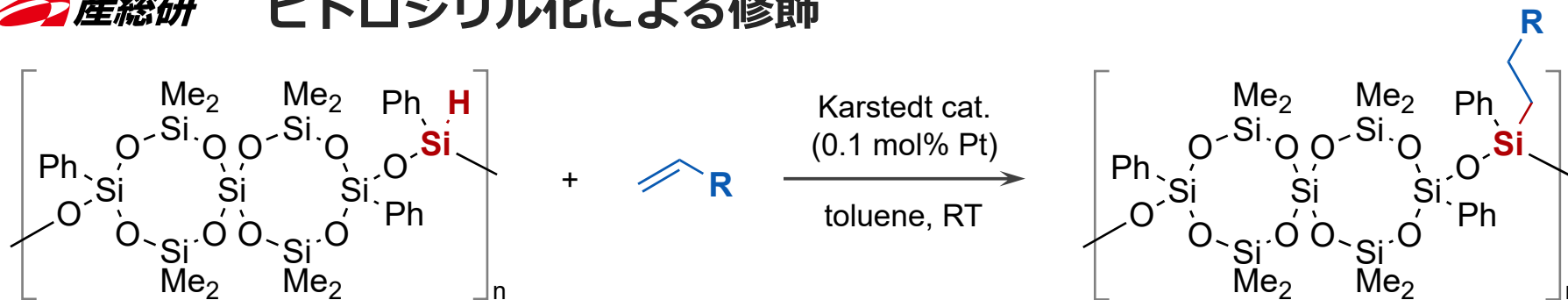


$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR





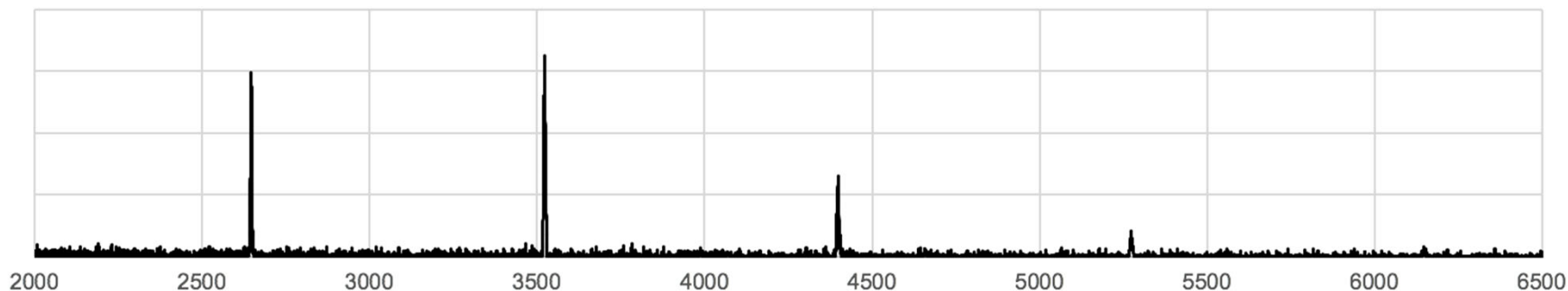
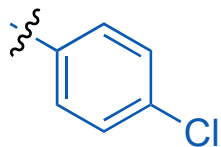
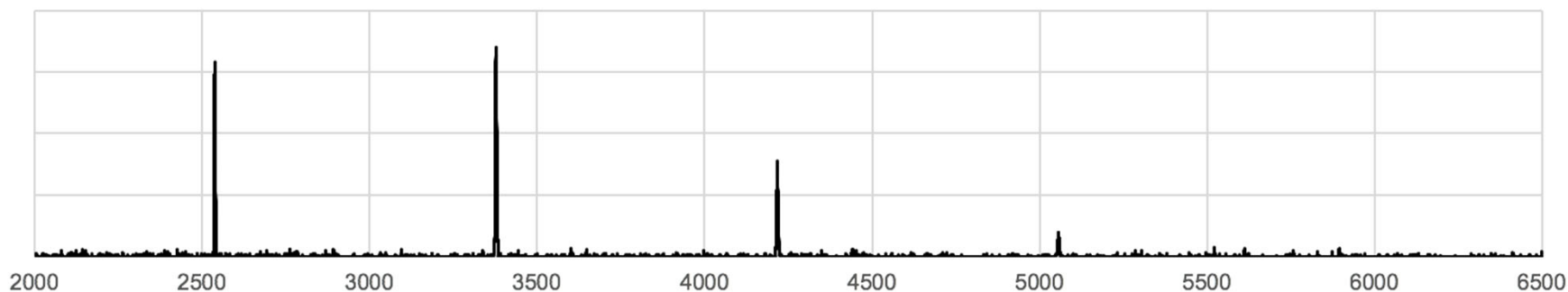
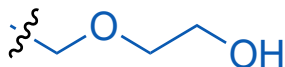
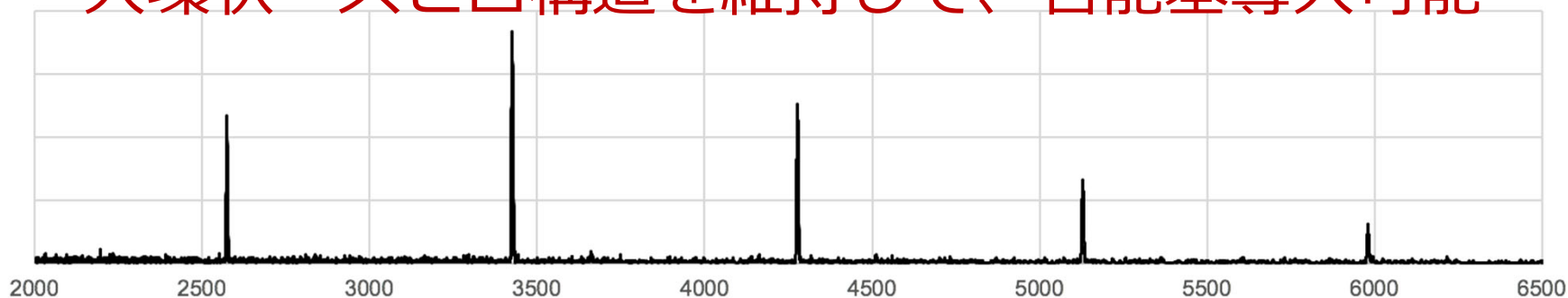
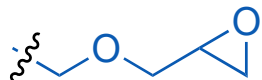
- 大環状ポリシロキサンのみを選択的に形成
- スピロシロキサン構造を保持



MALDI-TOF MS

大環状・スピロ構造を維持して、官能基導入可能

R =



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

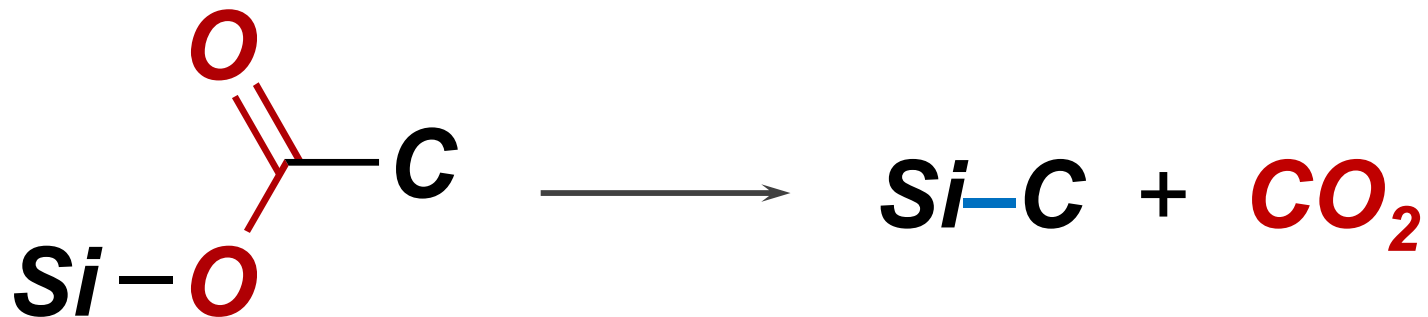
松本 和弘

産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター

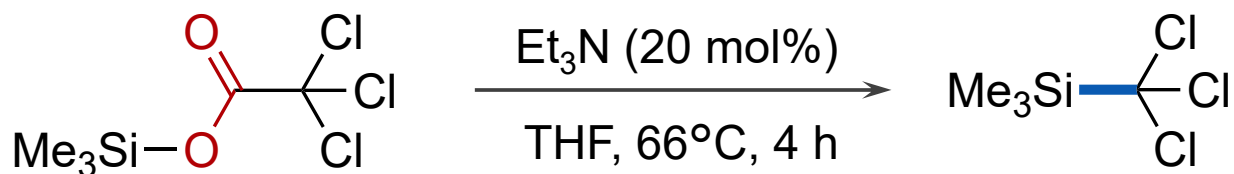


- ・ 熱力学的に不安定な方向への反応
- ・ 高エネルギー反応剤を用いることはできない
- ・ どのような反応系を組むか

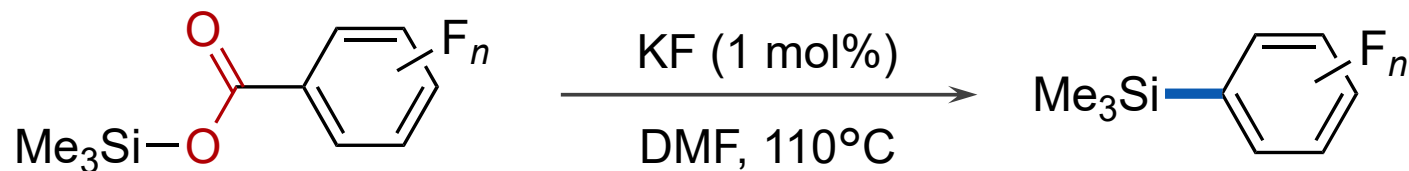
安定なSi-Oを切断して、より不安定なSi-Cを形成するには？



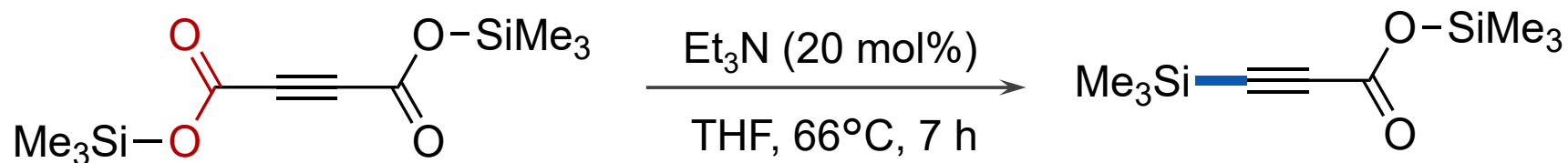
脱炭酸によりエントロピー的に有利にできないか？



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

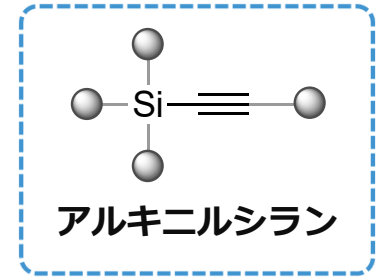


I. S. Mikhajlovich, B. B. Ehdvardovich, D. V. Vovna, RU 20130111741.

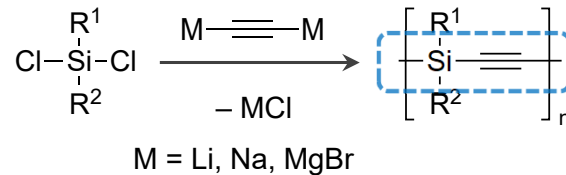
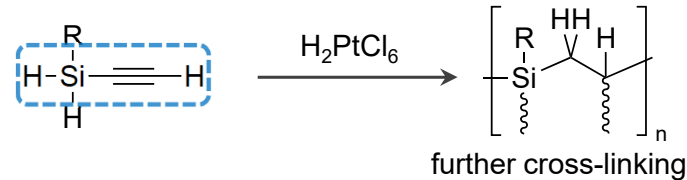
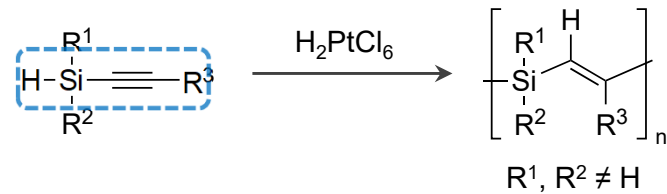


G. Simchen, H. H. Hergott, *CHIMIA*, **1985**, 39, 53.

用途 1 : ポリマー由来セラミックス (SiCの原料)



ポリマー由来セラミックスの製造フロー

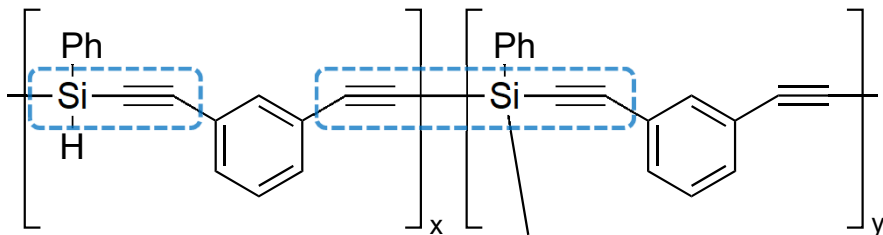


Cross-linked Products

- Functionalization by
- Hydrosilylation
- Hydroboration
- Complex formation

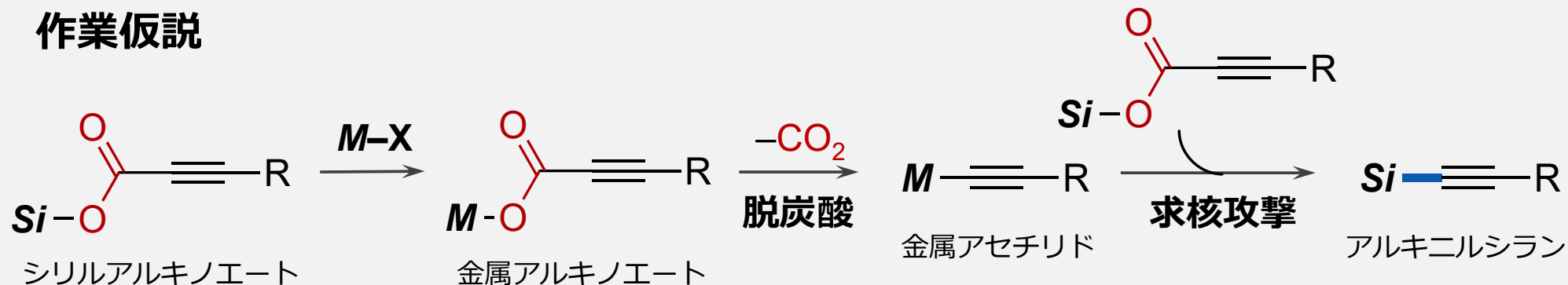
Handbook of Advanced Ceramics 2013, 1103.

用途 2 : 耐熱性ポリマー (NEDO委託事業とのこと)

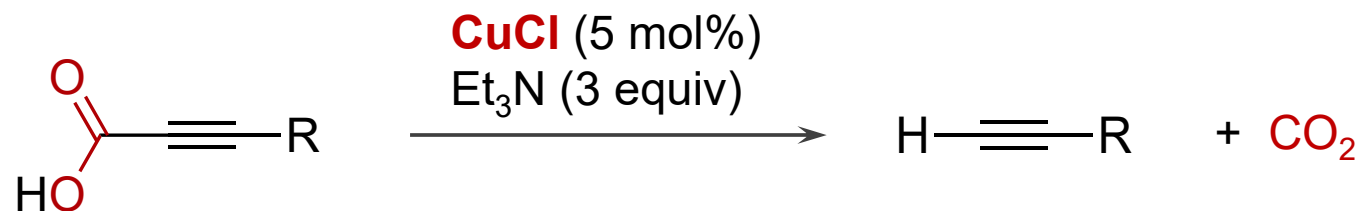


- 5%重量減少温度 : 860°C
- 1000°Cでの重量減少 : 6%
→ ポリマー由来セラミックス

作業仮説



- ・ **カルボン酸の脱炭酸**：銅アルキノエートからの脱炭酸を示唆



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

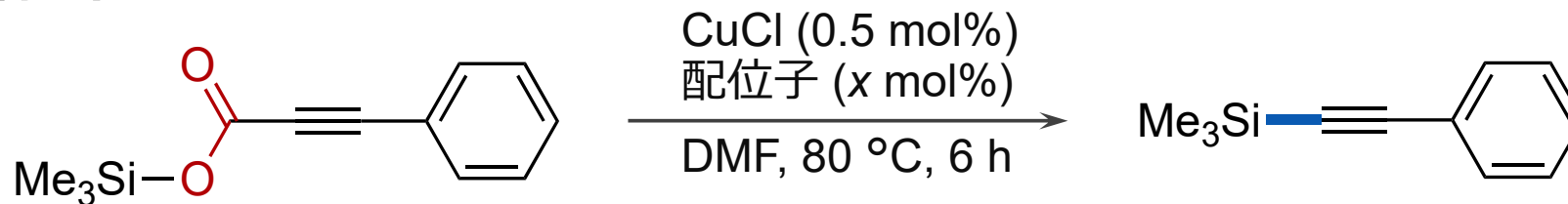
- ・ **末端アルキンのシリル化**：銅アセチリドの求核攻撃を示唆



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

▶ 銅を中心に触媒探索

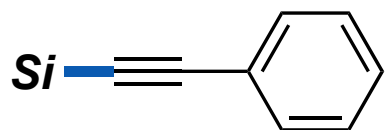
触媒探索



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

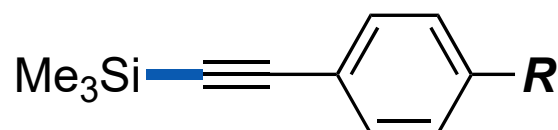


Me₃Si: >95% (6 h)

Et₃Si: >95% (12 h)

Me₂PhSi: 95% (10 h)

iPr₃Si: 7% (24 h)

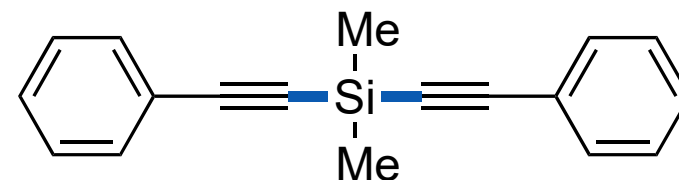


MeO: >95% (10 h)

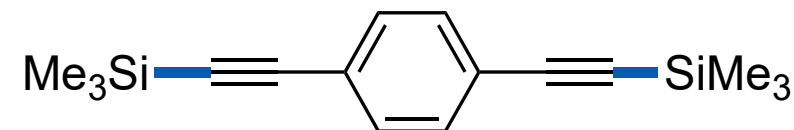
Cl: >95% (6 h)

O₂N: >95% (6 h)

AcO: >95% (6 h)

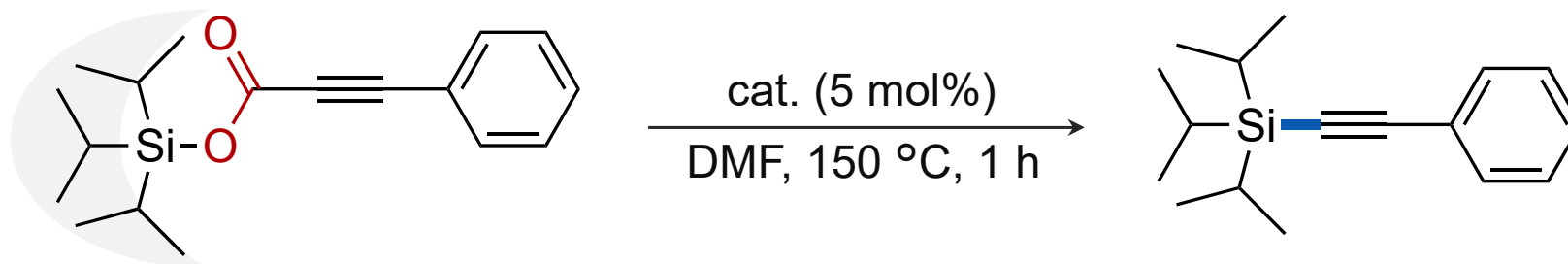


92% (12 h)



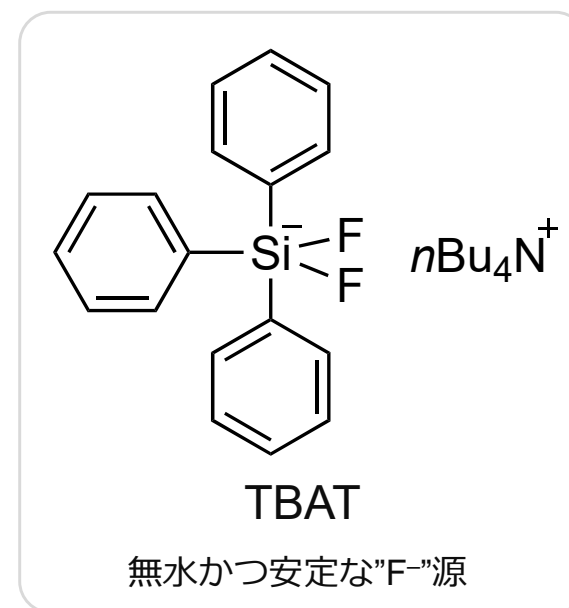
>95% (6 h)

課題：ケイ素上がかさ高いと収率激減

“F⁻”（小さく、ハードな求核種）に着目ref. Russian Patent:
RU 20130111741 20130318.

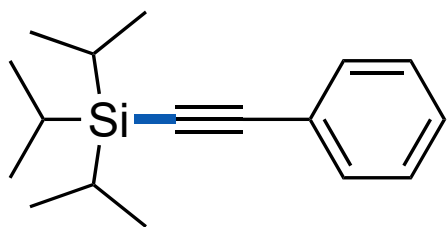
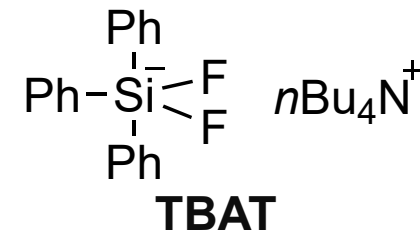
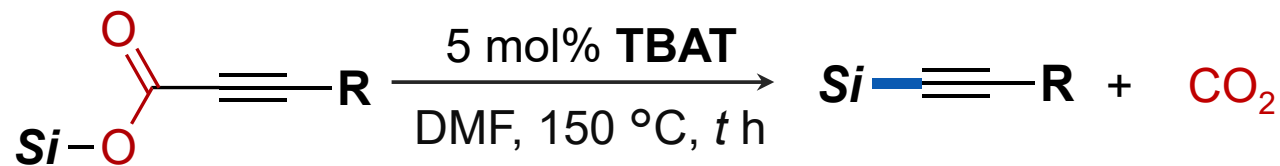
かさ高い基質

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

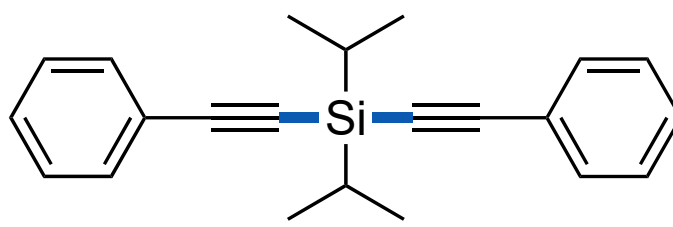
TBAF中の
水分により
基質が加水分解加水分解を
ほぼ抑制

*PTFE製反応容器

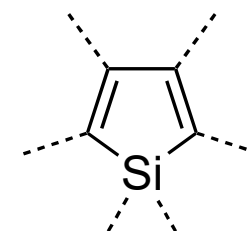
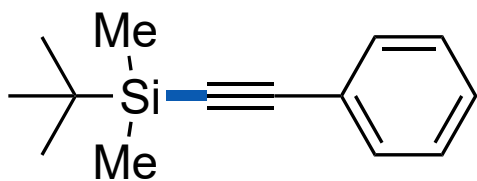
TBAT (F⁻) はかさ高い基質の脱炭酸にも有効



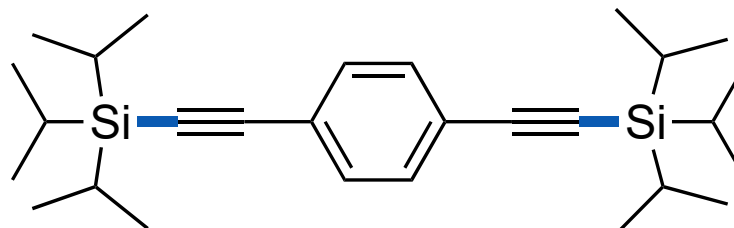
89% (3 h)*



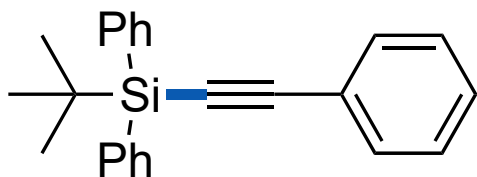
82% (12 h)

シロール類（有機電子材料）への
変換が可能

89% (3 h)*



75% (12 h)



76% (12 h)*

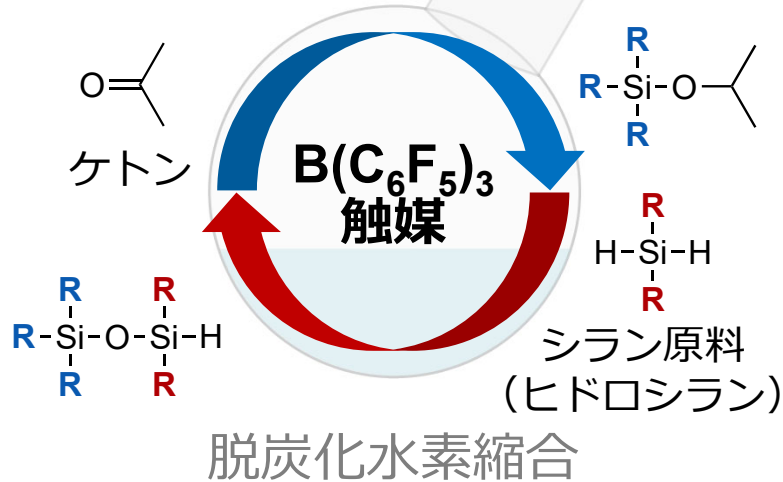
種々のかさ高い基質に適用可能

*本PJで開発したCuCl/PCy₃触媒を用いると収率10%以下

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

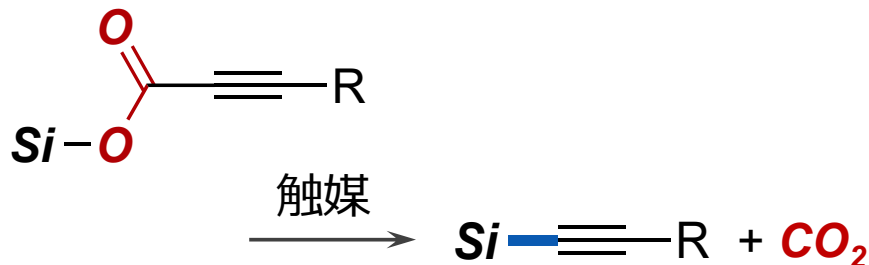
既存手法では合成できなかった
配列制御シロキサンの簡便合成を実現

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。