

# 「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」

## 事業原簿【公開】

担当部	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
-----	---





## －目次－

・概要	Ａ－１
・用語集	用語集－１
1. 事業の位置付け・必要性について	
1.1 事業の背景・目的・位置づけ	
1.1.1 事業の背景	1.1－１
1.1.2 事業の目的	1.1－４
1.1.3 事業の位置づけ	1.1－５
1.2 NEDO の関与の必要性・制度への適合性	
1.2.1 NEDO が関与することの意義	1.2－１
1.2.2 実施の効果（費用対効果）	1.2－２
2. 研究開発マネジメントについて	
2.1 事業の目標	2.1－１
2.2 事業の計画内容	
2.2.1 研究開発の内容	2.2－１
2.2.2 研究開発の実施体制	2.2－６
2.2.3 研究開発の運営管理	2.2－１０
2.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性	2.2－１５
2.3 情勢変化への対応	2.3－１
2.4 中間評価結果への対応	
2.4.1 2014 年度中間評価	2.4－１
2.4.2 2016 年度中間評価	2.4－２
2.4.3 2019 年度中間評価	2.4－５
2.5 評価に関する事項	2.5－１
3. 研究開発成果について	
3.1 事業全体の成果	3.1－１
3.2 研究開発項目毎の成果	
① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発	3.2－１
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	3.2－３
①-2 Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発	3.2－31
①-3 砂から Q 単位構造を基本とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発	3.2－103
①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発	3.2－110
①-5 その他の反応	3.2－118
② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発	3.2－129
②-1 ケイ素－炭素結合形成技術	3.2－130
②-2 ケイ素－酸素結合形成技術	3.2－228
②-3 ケイ素－ケイ素結合形成技術	3.2－397
②-4 触媒固定化技術	3.2－429
③ プロジェクト成果による地球温暖化ガス(Green House Gas (GHG))削減効果	3.2－443
3.3 知的財産権の取得と成果の普及	
3.3.1 特許出願、論文、外部発表の状況	3.3－１
3.3.2 成果の普及	3.3－２
4. 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて	
4.1 成果の実用化の見通し	4.1－１
4.2 実用化に向けた具体的取り組み	4.2－１
4.3 波及効果	4.3－１

(添付資料)

① プロジェクト実施計画・基本計画

1. 経済産業省「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」実施計画 2012年5月
2. NEDO「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」基本計画  
2014年2月制定、2014年6月改訂、2014年7月改訂、2015年2月改訂、2017年2月改訂、  
2018年5月改訂

② 事前評価及びパブリックコメント関連資料

1. 経済産業省「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発）」事前評価報告書 2011年7月
2. 「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」実施計画（案）に対する意見募集の結果について 2012年5月
3. NEDO POST 2014年度新規/拡充研究開発プロジェクト(案)概要 2014年1月
4. NEDO 事前評価書 2014年1月
5. 「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発 基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について 2014年2月

③ 特許、論文、発表リスト

1. 特許
2. 論文
3. 発表
  - (a) 学会発表・講演
  - (b) 新聞・雑誌等への掲載
  - (c) その他
4. 受賞

概要

最終更新日 2022年11月15日

プログラム名	—		
プロジェクト名	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発	プロジェクト番号	P14003
担当推進部/ PMまたは担当者	<p>担当推進部 2012年10月-2014年3月 経済産業省 製造産業局 化学課機能性化学品室                  2014年4月-2018年3月 環境部 環境化学グループ                  2018年4月-2022年3月 材料・ナノテクノロジー部</p> <p>経済産業省 担当者氏名                  課長補佐(技術担当) 松田 正樹 2012年10月-2013年3月                  課長補佐(技術担当) 五嶋 俊一 2013年4月-2014年3月                  技術係長 山田 智也 2012年10月-2013年5月                  技術企画・調査係長 岡野 泰久 2013年6月-2014年3月</p> <p>環境部 PMまたは担当者氏名                  主任研究員 山野 慎司 2014年4月-2016年4月                  主任研究員 吉澤 由香 2016年5月-2018年3月                  主査 高木 雅敏 2014年4月-2016年3月                  主査(PM) 佐藤 秀治 2016年4月-2018年3月</p> <p>材料・ナノテクノロジー部 PMまたは担当者氏名                  主任研究員 吉澤 由香 2018年4月-2018年4月                  主任研究員 山野 慎司 2018年5月-2020年3月                  主任研究員 尾畑 英格 2020年4月-2022年3月                  主査(PM) 山田 浩 2018年4月-2022年3月                  主査 伊藤 真治 2018年5月-2020年4月                  主査 久保 公弘 2020年4月-2022年3月</p>		
0. 事業の概要	<p>化学産業は我が国の主要産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出しているが、一方では、化石資源を大量に消費するため、二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現によりこうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。</p> <p>シリコンやシランカップリング剤に代表される有機ケイ素部材は、化学品の中でも比較的高機能な部材であり、その優れた物性のため、一般の化学品よりも高価な材料(シリコンオイル原料で¥10,000/kg、流動パラフィンで¥2000/kg程度といわれている)であるにもかかわらず幅広い産業で用いられている。国内の有機ケイ素部材メーカーは、世界的にも一定の競争力を有しているが、国家戦略的な研究開発によってさらに競争力を高めることにより、有機ケイ素工業自体のみならず、それをを用いる幅広い下流産業にも良い影響を与え、日本の産業競争力強化に大きな貢献をすることが期待される。</p> <p>本事業では有機ケイ素部材の生産に用いられる有機ケイ素原料の製造、及び有機ケイ素原料からの有機ケイ素部材の製造について、現在の種々な問題を解決する、新たな技術を研究開発の対象としており、いずれも新たな触媒プロセス及びそれに用いる触媒を開発することにより達成しようとするものである。ここで研究開発した技術の実用化によって、有機ケイ素原料製法の省エネルギー化とそれによる低価格化を達成するとともに、有機ケイ素部材の製法改良による高機能化を達成し、これらにより有機ケイ素部材の新たな用途を開拓していくことによって、有機ケイ素工業の省エネルギー化と日本の産業競争力強化に貢献することを目的としている。</p>		
1. 事業の位置付け・必要性について	<p>本事業は、2014年6月24日に内閣府より発表された「科学技術イノベーション総合戦略2014」の第2章「産業競争力を強化し政策課題を解決するための分野横断技術について」の中で、「(5) 新たな機能を実現する材料の開発」のコア技術の1つである「革新的触媒技術」の要素技術として位置づけられた事業である。その後の「科学技術イノベーション総合戦略2015」(2015年6月19日閣議決定)、「科学技術イノベーション総合戦略2016」(2016年5月24日閣議決定)、及び「科学技術イノベーション総合戦略2017」(2017年6月2日閣議決定)においても、「革新的触媒技術」等の開発は、エネルギーバリューチェーンの最適化に向けて重点的に取り組むべき課題とされており、本事業は産業競争力強化を目的とした国家戦略の中に位置付けられている。</p> <p>その後、2019年6月21日に閣議決定された「統合イノベーション戦略2019」では、「第5章特に取組を強化すべき主要分野(4)環境エネルギー」に、2030年以降の本格的な社会実装に向けて研究開発等を実施することが位置づけられている。</p> <p>また、2016年4月19日に内閣府より発表された「エネルギー・環境イノベーション戦略(NESTI 2050)」の第4章「対象技術分野の特定」において、付加価値の高い化学品を生産するプロセスにおいて、新触媒を利用する「革新的触媒生産プロセス」は、「(2) 本戦略の対象とすべき革新技術分野、</p>		

	<p>[2]省エネルギー分野、①革新的生産プロセス」の要素技術の一つとして位置付けられている。</p> <p>さらに、2010年6月に経済産業省が策定した技術戦略マップの「グリーン・サステナブルケミストリー分野」にも本事業に関連する個別の技術は記載されている。</p> <p>このように、本事業は、国家的な課題解決に貢献するもので、日本の産業競争力強化と省エネルギー化を実現する社会的な必要性が高い研究開発であるが、触媒の基礎探索から、最終的な実用化につなげるまで、10年の長期間の研究開発を必要とするため、企業単独の取り組みでは事業が進展しない懸念がある。さらに、本事業は広範囲で難易度の高い技術の研究開発と実用化を対象にしているため、産学官の英知を結集する必要があるが、このような研究開発の要素が多いプロジェクトマネジメントの難易度は極めて高い。以上から、本事業は、プロジェクトマネジメント経験の豊富なNEDOが国家プロジェクトとして効率的に推進をすべきものである。</p>
<p>2. 研究開発マネジメントについて</p> <p>事業の目標</p>	<p>本事業は、2012年度からの「未来開拓研究プロジェクト」の一つとして経済産業省直執行事業で開始された後、2014年度からはNEDO事業として実施するものである。本事業の研究開発項目は二つに分けられ、それぞれ以下の内容を実施した。</p> <p><b>研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>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</li> <li>①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発</li> <li>①-3 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発(2016年度で終了)</li> <li>①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発(2018年度から中止)</li> <li>①-5 その他の反応(2019年度から中止)</li> </ul> <p><b>研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>②-1 ケイ素-炭素結合形成技術</li> <li>②-2 ケイ素-酸素結合形成技術</li> <li>②-3 ケイ素-ケイ素結合形成技術</li> <li>②-4 触媒固定化基盤技術</li> </ul> <p>本事業は、2014年度(事業開始から通算して3年目、2014年9月26日に実施)、2016年度(同5年目、2016年10月28日に実施)、2019年度(同8年目、2019年8月2日に実施)に中間評価を実施した。また、2022年度(事業終了の翌年度、2022年11月15日)に事後評価を実施した。それぞれの研究開発項目における中間目標及び最終目標を以下のとおり設定している。</p> <p><b>研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」</b></p> <p>【中間目標(2014年度末)】 複数の反応経路とそれぞれの反応における触媒の中心元素の種類や配位子構造等について複数の候補を選定する。</p> <p>【中間目標(2016年度末)】 ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。 反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。</p> <p>【中間目標(2019年度末)】 ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。但し、研究開発のうち①-1については、2019年度前半までに反応率70%及び選択率70%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。 原料に用いるケイ砂の処理方法等を選定する。</p> <p>【最終目標(2021年度末)】 1kgスケールでケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成する。但し、研究開発のうち①-1については、反応率70%及び選択率70%を達成する。 触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的実施可能性を1kgスケールで検証する。</p> <p><b>研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」</b></p> <p>【中間目標(2014年度末)】 複数の高機能有機ケイ素部材を想定した各種反応に用いられる触媒の活性中心元素や配位子構造等について複数の候補を選定する。</p> <p>【中間目標(2016年度末)】 反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。</p> <p>【中間目標(2019年度末)】 有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。</p> <p>【最終目標(2021年度末)】 1kgスケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。 有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。 有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。</p>

事業の計画内容	主な実施事項	2012fy	2013fy	2014fy	2015fy	2016fy	2017fy	2018fy	2019fy	2020fy	2021fy	2022fy
	研究開発項目① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発  研究開発項目② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素素材製造プロセス技術開発				▼ 中間評価 ■ 調査項目の実施		▼ 中間評価 ■ 調査項目の実施			▼ 中間評価		
事業費推移 (単位：百万円)	会計・勘定	2012fy	2013fy	2014fy	2015fy	2016fy	2017fy	2018fy	2019fy	2020fy	2021fy	合計
	一般会計	200	200									400
	特別会計（需給）			200	200	184	200	182	150	240	229	1,985
	開発成果促進財源			10	420	147	15		50	135	221	998
	総 NEDO 負担額	200	200	210	620	331	215	182	200	375	450	2,983
開発体制	経産省担当原課	製造産業局素材産業課										
	プロジェクトリーダー	国立研究開発法人 産業技術総合研究所 触媒化学融合研究センター 研究センター長 佐藤 一彦										
	プロジェクトマネージャー	国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 ・環境部 主査 佐藤 秀治 (2016年4月-2018年3月) ・材料・ナノテクノロジー部 主査 山田 浩 (2018年4月-2022年3月)										
	委託先	委託先 2012年10月-2022年3月 国立研究開発法人産業技術総合研究所 2014年4月-2022年3月 公立大学法人大阪 大阪市立大学 国立大学法人 群馬大学 学校法人 早稲田大学 学校法人 関西大学  再委託先 2012年10月-2014年3月 公立大学法人 大阪市立大学 国立大学法人 群馬大学 学校法人 早稲田大学 学校法人 関西大学  2015年6月-2022年3月 国立大学法人 大阪大学 2017年4月-2022年3月 学校法人 北里研究所(北里大学)										
情勢変化への対応	<ul style="list-style-type: none"> <li>2014年度に本事業を経済産業省直執行からNEDOに移管した。これに伴い、プロジェクトマネジメントを強化する目的で、開発体制の変更を行った。</li> <li>産学官の綿密な連携のもとで効果的・効率的なデータ収集を行い、学術レベルの成果を実用化につなげていくため、2015年度から、製造企業3社（昭和電工株式会社、コルコート株式会社、東レ・ダウコーニング株式会社）を産業技術総合研究所の共同実施先として参画する体制を構築した。（東レ・ダウコーニング株式会社は2017年度に国プロ参画方針の変更で脱退）</li> <li>実用化に向けたNEDOプロジェクトマネジメントとして、研究開発項目の選択集中を実施した。</li> <li>実用化検討ステージの取組みとして、砂から有機ケイ素素材を一気通貫で製造するプロセス検証と有機ケイ素サンプルの顧客提供を加速した。</li> <li>プロジェクト終了後の実用化検討に必要な体制構築を行った。</li> </ul>											
中間評価結果への対応	指摘事項に対しては、基本計画、実施方針及び実施計画書に反映させることにより対応を行った。特に、産学官による研究開発成果の実用化検討とその体制構築に注力した。											
評価に関する事項	事前評価	<ul style="list-style-type: none"> <li>産業構造審議会産業技術分科会 評価小委員会 2011年7月（添付資料②-1）</li> <li>NEDO 環境部 2014年1月22日（添付資料②-4）</li> </ul>										

	中間評価	・2014年度 中間評価実施（2014年9月26日） ・2016年度 中間評価実施（2016年10月28日） ・2019年度 中間評価実施（2019年8月2日）
	事後評価	・2022年度 事後評価実施（2022年11月15日）
3. 研究開発成果について	本事業で研究開発を進めた研究開発項目①と研究開発項目②について、以下の成果を得た。	
	研究開発項目① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発	
	①-1 砂や燃焼灰などの安価なケイ素源から、TPOS*だけでなく市場規模の大きなTEOS*とTMOS*などの有機ケイ素原料に対しても、最終目標となる1kgスケールでの反応率(70%)、選択率(70%)を達成するとともに、触媒反応の実用化に必要なプロセス要素技術を特定した。 *TPOS: Tetrapropoxysilane、TEOS: Tetraethoxysilane、TMOS: Tetramethoxysilane	
	①-2 水素化ホウ素化合物を用いたヒドロシラン合成では、最終目標となる1kgスケールでの反応率(50%)、選択率(50%)を達成するとともに、触媒反応の実用化に必要なプロセス要素技術を特定した。脱炭酸ルートのSi-O→Si-Cは、特定基質やモデル化合物において、反応率(50%)、選択率(50%)の数値目標を達成した。	
	①-3 2017年度にケイ酸塩骨格を部分的に切り出すことに成功した(2018年度以降は中止)。	
	①-4 2016年度に有機ケイ素原料製造法としては不適であると見極めた(2016年度で終了)。	
	①-5 2016年度に大気圧プラズマやフロー反応プロセスを用いたアルコキシシランの水素化反応の可能性を検証した(2018年度以降は中止)。	
研究開発項目② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発		
②-1 金属ナノ粒子を用いた外部刺激応答性触媒、開始剤不要で空気中でも取り扱い可能な鉄錯体触媒*、官能基反応選択性を有するヒドロシリル化触媒の開発に成功した(*錯体触媒は試薬会社から製品販売を開始)。いずれも、有機ケイ素原料の反応率(80%)、有機ケイ素部材の選択率(80%)を1kgスケールで達成するとともに、残留触媒の低減効果を確認した。		
②-2 砂から製造した有機ケイ素原料を用いた1kgスケールのシラノール大量合成を、反応率(80%)、選択率(80%)で達成するとともに、実用化に向けたユーザー企業へのサンプル提供を繰り返し実施した。また、オリゴシロキサン配列をワンポットできる合成技術、反応性官能基を有するポリシロキサンの精密合成技術、規則性構造を有するポリシロキサンの合成技術など、実用的な有機ケイ素部材の精密な構造制御技術を確立した。		
②-3 モノシランからジシランを製造するプロセスを実用化できる生産性能の触媒を大量製造することにより、1kgスケールでの反応率(80%)、選択率(80%)の達成を確認した。		
②-4 高活性で還元剤不要なヒドロシリル化固定化触媒の開発に成功するとともに、1kgスケールでの反応率(80%)、選択率(80%)の達成と反応後の残留触媒の低減(検出限界以下)を確認した。		
	投稿論文	68件(うち査読論文62件)
	特許	特許出願: 228件(うちPCT及び外国出願: 69件)
	その他の外部発表(プレス発表等)	外部発表/講演: 305件 表彰: 10件
4. 成果の実用化に向けた取組及び見通しについて	本事業におけるは基礎的・基盤的研究開発のため、実用化は「当該研究開発で開発された技術によって製造されたサンプルの顧客への提供が開始されることをいう。ここでのサンプルの顧客への提供は、ユーザー企業が要求する機能を発現する同品質のものを繰り返し提供できるものとする。」と定義されている。	
	産業技術総合研究所と大学が主体となっている本事業は、プロジェクト研究開発成果の民間企業への普及が戦略となるため、成果を提供する顧客探索と、成果を顧客提供するため必要な体制構築を取り組みとして行った。顧客探索は、展示会などの広報活動でのビジネスマッチングを継続する。体制構築は、継続研究(自主)をプロジェクト参画機関が実施できる仕組みを導入した。研究開発項目②-2は、高性能新規シリコン材料の市場創出を目的に「NEDO特別講座」を開始している。 信越化学工業株式会社、コルコート株式会社、昭和電工株式会社などの有機ケイ素製造企業は、プロジェクト期間から実用化検討を立案しているため、自社展開による実用化の確率は高い。	
5. 基本計画に関する事項	作成時期	2014年2月制定
	変更履歴	2014年6月、プロジェクトリーダーの委嘱に伴う改訂。 2014年7月、「技術調査の実施」の追記に伴う改訂。 2015年2月、評価制度の見直しに伴う改訂。 2017年2月、アウトプット目標と期限の追記に伴う改訂。 2018年5月、NEDO担当部署の変更及びプロジェクトマネージャー変更に伴う改訂。 2019年2月、(別紙2)研究開発スケジュールの変更に伴う改訂。

プロジェクト用語説明集（五十音順）

用語	英文表記	用語の説明
アミノシリル化	aminosilylation	ジエン、アルケン等の不飽和化合物にアミノ基とシリル基を同時に導入する素反応。
アリアル基	aryl group	芳香族炭化水素から誘導された官能基または置換基の総称。
アルコキシシラン	alkoxysilane	アルコキシ基(-OR, R はアルキル基)を有するケイ素化合物。
一級シラン	primary silane	シラン SiH <sub>4</sub> の 1 個の水素基が置換基により置換されたものを一級シランと称し、2 個、3 個置換されたものをそれぞれ二級シラン (secondary silane)、三級シラン (tertiary silane) と呼ぶ。
イミノビピリジン誘導体	iminobipyridine derivative	イミンとビピリジンが脱水素縮合した化合物の誘導体で、遷移金属に対して 3 座配位するので、有用な配位子となる。
エラストマー	elastmer	ゴム弾性を持った高分子材料。
オリゴマー	oligomer	比較的少数のモノマーが結合した重合体のこと。明確な重合度があるわけではない。分子量 1000 程度までのものを指す場合が多い。
オレフィン	olefin	炭化水素化合物のうち、C=C 二重結合を一つ持つ不飽和炭化水素。
カーボンバランス	carbon balance	国際化学工業協会協議会 (ICCA) が、化学製品を使用した最終製品のライフサイクル全体で排出される GHG 排出量と、当該化学製品以外を用いた場合のライフサイクル全体で排出される GHG 排出量の比較により算定した化学製品による GHG 排出量削減効果。GHG 排出削減貢献量 (アボイデッドエミッション、Avoided emissions) とも呼ばれる。
カーボンフットプリント	carbon footprint of products (CFP)	ある製品のライフサイクル全体(資源採取～製造～流通～廃棄)または特定段階における地球温暖化ガスの排出量。ISO14067 として国際標準化されている。
加水分解	hydrolysis	反応物に水が反応し、分解生成物が得られる反応のこと。
カップリング反応	coupling reaction	2 つの化学物質を選択的に結合させて 1 つの化学物質を作る反応のこと。

官能基	functional group	置換基のうち、物質の特性や化学反応性に注目した場合に特定される置換基。
求核剤	nucleophilic agent	ケイ素、炭素等の原子上にメトキシ基、エトキシ基のように負電荷の化学種になりやすい置換基がある場合、その原子は電子を放出して正電荷を帯びやすくなるが、そのような正電荷性の原子と反応する電子供与性の試剤を指す。
Q 単位構造中間原料	Q unit structure intermediate material	ケイ素原子の周りに 4 つの酸素原子が結合したものを Q 単位構造と呼ぶ。Q 単位構造中間原料は Q 単位構造を持つ有機ケイ素原料を作る際の原料となる化合物であり、加水分解により Q 単位構造を作るテトラアルコキシシラン、およびテトラハロシランのことを指す。
クロスカップリング反応	cross coupling reaction	2 つの異なる化合物を選択的に結合させる反応。
クロロシラン	chlorosilane	ケイ素 - 塩素 (Si-Cl) 結合を有するケイ素化合物。
ケイ石	silica stone	ケイ酸質の鉱物や岩石を資源として扱う時の鉱石名。
硬化技術	hardening technique	柔軟な物質を硬化させる技術で、ポリマー鎖間を架橋分子でつなぐことにより硬化させることができる。ポリヒドロシラン鎖には多くの Si-H 結合を有するため、ポリヒドロシランとジエンの間でヒドロシリル化反応を起こさせて、ポリマー鎖間にアルキル架橋を構築し、硬化ポリシランを生成する手法は有用である。
固定化触媒	catalyst immobilized on solid state	均一系触媒を固定相に化学結合させた触媒で、触媒の除去や再利用が可能となる利点を有する。一方で、その構造が必ずしも明確でないため、触媒活性のチューニングが容易でないという難点もある。
自己縮合	self-condensation	求核部位と求電子部位の両方の反応部位を持つ分子が、それ自身、分子間で縮合反応をすること。



ジシラン	disilane	ジシランとは $\text{Si}_2\text{H}_6$ で示されるケイ素の水素化物である。シランと比較して反応性が圧倒的に早く、熱分解して薄膜シリコンを与える場合に、より低温で熱分解することが可能である。従ってジシランはシランと比較して薄膜シリコンの低温・高速成膜性に優れた原料として期待されているが、シランよりも高価格でまだ普及は進んでいない。
ジメチルアセトアミド (DMAc, DMA)	dimethylacetamide	化学式 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ で表される有機化合物である。N,N-ジメチルアセトアミドとも呼ばれ、DMAc や DMA と略されることがある。無色で水に可溶であり、吸湿性を持つ。
ジメチルホルムアミド (DMF)	dimethylformamide	分子式 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ の構造を持ちアミン臭を有する無色透明の液体。水、エーテル、アルコール、ケトン、エステル等に可溶性有機溶剤である。加熱すると分解し、一酸化炭素を生ずる。
触媒毒	catalyst poison	触媒作用を阻害させる物質。これにより触媒作用の低下や停止が起こる。
触媒被毒	catalyst poisoning	触媒物質に、その触媒作用を阻害する物質（触媒毒）が相互作用することにより、本来の触媒活性が失われることを表す。
水素化反応	hydrogenation reaction	化合物に対して水素を付加させる還元反応。ここでは脱離基を持ったケイ素化合物のケイ素-脱離基の結合を切断して、ケイ素-水素結合を形成する反応。
シラノール	silanol	ケイ素原子に水酸基が結合した化合物の総称。シロキサラン（シリコーン）化合物の中間体。アルコールと異なり、同一原子に水酸基が2個、3個結合した化合物も安定に存在する。
シランカップリング剤	silane coupling agent	トリアルコキシシリル基に種々の炭素置換基が結合した化合物の総称。ハイブリッド材料や、表面修飾など広い用途で用いられている。
シリカ	silica	二酸化ケイ素あるいは二酸化ケイ素によって構成される物質の総称。
シリケート	silicate	ケイ素が4つの酸素と結合している骨格を持つ化合物の総称。

シリコーン	silicone	シロキサン結合 (Si-O-Si) を主骨格に有する有機ケイ素高分子の総称。自然界には存在しない。優れた耐熱性、耐酸化性、電気絶縁性、撥水性、消泡性、生体適合性を持つことから様々な分野で使用されている。
シリコーンレジン	silicone resin	分岐度の高い三次元構造を有するシロキサン類の総称。高分子量化すると樹脂状になるためこのように呼ばれる。耐熱性、耐候性、電気絶縁性、撥水性など数々の特性を有する。
シリルトリフラート	silyl triflate	ケイ素上に 1 つ以上のトリフルオロメタンシルホナート(TfO・CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )が置換した化合物。TfO 基の脱離性が高いため置換反応を起こしやすく、シリルハライドと似た性質を持つ化合物とみることができる。
シロキサン結合	siloxane bond	ケイ素 - 酸素 - ケイ素 (Si-O-Si) 結合。
遷移金属	transition metals	周期表で第 3 属から第 11 属の間に含まれる元素で、すべて金属である。
ゾル・ゲル法	sol-gel method	三官能、四官能のアルコキシシランやクロロシランを原料にして酸または塩基を触媒として用い、水を含む条件下で加水分解を行いながら、脱水縮合させ三次元的に成長する高分子量のシロキサン化合物を作る方法。一般に反応の過程で溶解可能なゾルの状態を経由して溶媒不溶なゲルの状態へと変化するためにこのように呼ばれる。
ターピリジン誘導体	terpyridine derivative	3 つのピリジン誘導体が脱水縮合した化合物で、2-位同士で縮合したターピリジンは遷移金属に対して 3 座で配位するので、有用な配位子となる。
脱水剤	dehydrating agent	ここでは、反応系中に存在する水分子あるいは反応によって生じる水分子と反応して化学的に水を反応系から取り除く物質のことを言う。
脱水縮合	dehydration reaction	縮合する 2 個の分子からそれぞれ水素原子と水酸基 (-OH) を失って水分子が離脱し、新たな化合物をつくる反応。

脱水素カップリング	dehydrogenative coupling	広義には、異なるあるいは同じ物質中の C-H 基から水素が除去されて C-C 結合を生成する反応である。本プロジェクトにおいては、異なるあるいは同じ物質中の 2 個の Si-H 基からあるいは、Si-H 基と C-H 基から水素が除去されて、それぞれ Si-Si あるいは Si-C 結合を生成する反応を意味する。
透過型電子顕微鏡	transmission electron microscope	高電圧で加速された電子線を試料に照射して、試料を透過した電子の干渉像を観測する電子顕微鏡の一つ。
動的光散乱法	dynamic light scattering	液体中の粒子についてブラウン運動により拡散する速度(拡散係数)を計測することで粒子径を測定する方法を動的光散乱法と呼ぶ。
電子線回折	electron diffraction	電子線が光と同じように回折現象をしめすこと。また、この現象を利用して結晶構造を解析することができる。
反応選択性	reaction selectivity	反応によって、2 種類以上の生成物が得られる場合があるにもかかわらず、一つの種類のみが優先的に得られる場合、反応選択性があるという。
ナノ粒子	nanoparticle	ナノメートル(10 <sup>-9</sup> m)サイズの大きさの粒子。通常 1~100 nm。通常の大サイズの粒子に比べて特殊な性質を持つようになる。
Pd/C	palladium on carbon	活性炭を担体として、0 価のパラジウムを分散、担持させたもの。水素化反応の触媒に用いられる。
卑金属	base metal	貴金属に対する対義語であり、一般的にアルカリ金属、アルカリ土類金属、鉄、銅、亜鉛、鉛などの金属がこれに属する。
ヒドリド	hydride	水素の陰イオン。これが求核剤として求電子的な部位に攻撃して水素が付加する反応がヒドリド還元と呼ばれる。
ヒドロシラン	hydrosilane	ケイ素上に 1 つ以上 H が結合した化合物。オレフィンとのヒドロシリル化反応によりケイ素-炭素結合に変換できる。

ヒドロシリル化反応	hydrosilylation reaction	不飽和結合(アルケンやアルキンは炭素間不飽和結合をもつ化合物) 部位にヒドロシランの Si-H 結合が付加し、C-Si 結合ならびに C-H 結合が形成する反応。この反応は通常は触媒を必要とする。代表的な遷移金属触媒として白金錯体である Speier 触媒や Karstedt's 触媒が知られている。
ポリシロキサン	polysiloxane	シロキサンの単位が繰り返し結合して生成した高分子化合物。-(Si-O) <sub>n</sub> -結合をもつ。
末端基	terminal group	鎖状分子の末端にある置換基。
モノアルコキシシラン	monoalkoxysilane	アルコキシ基を一個有するケイ素化合物のことで、ここでは、ケイ素原子上に複数のメトキシ基またはエトキシ基を有する化合物において、メトキシ基またはエトキシ基の一個だけを他のアルコキシ基で置換した構造のケイ素化合物を示す。
モノシラン	silane	SiH <sub>4</sub> で示されるケイ素の水素化物であり、シランとも呼ばれる。熱分解してアモルファスシリコンを与える(化学気相成長法)ことから、太陽電池等の材料、特にシリコンウエハーの製造などに応用されている。
ヤヌスキューブ	Janus cube	立方体状のかご型オクタシルセスキオキサン(T <sub>8</sub> )の対面に4つずつ2種類の置換基を有する化合物。
有機基	organic group	アルキル基やアリール基などの主骨格が炭素により形成されている置換基であり、単純なアルキル基やアリール基以外に官能基を持つものも含んだ総称。
有機マグネシウム試薬	organomagnesium reagent	有機基がマグネシウムに結合した化合物の総称で、Grignard 試薬とも言われる。マグネシウム上の有機基は強い求核性を有するため、有機基導入試薬として広く用いられている。

<p>ライフサイクル分析 ／ライフサイクルア セスメント</p>	<p>life cycle analysis / life cycle assessment (LCA)</p>	<p>ある製品のライフサイクル全体(資源採取～製造～流通～廃棄)または特定段階における環境負荷を定量的に分析する(評価する)手法。LCAについてはISO14040、ISO14044として国際標準化されている。</p>
<p>Lewis 酸</p>	<p>Lewis acid</p>	<p>ルイス酸は、電子対を受容して化学結合を形成するあらゆる化学種(電子対受容体)であり、一方、電子対を与えるあらゆる化学種(電子対供与体)がルイス塩基である。</p>

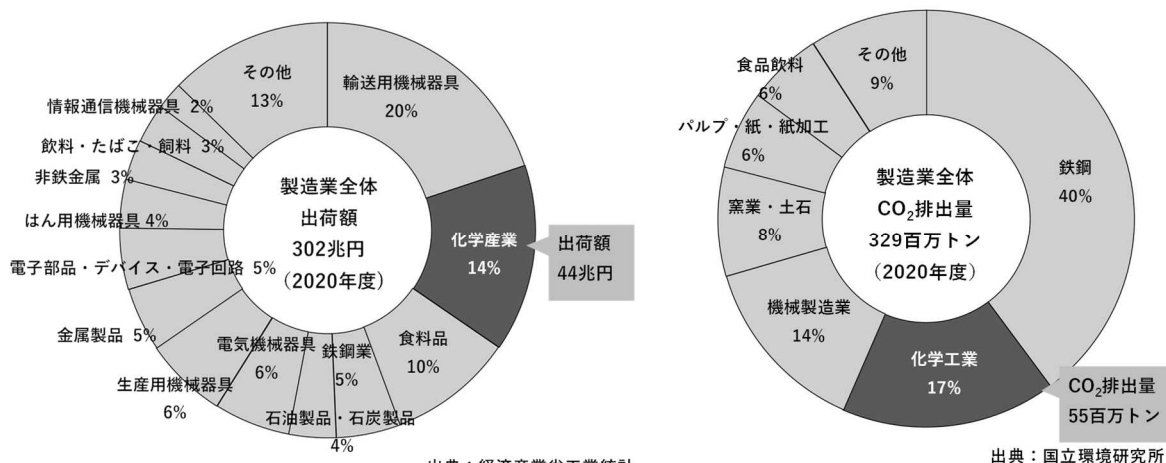


# 1. 事業の位置付け・必要性について

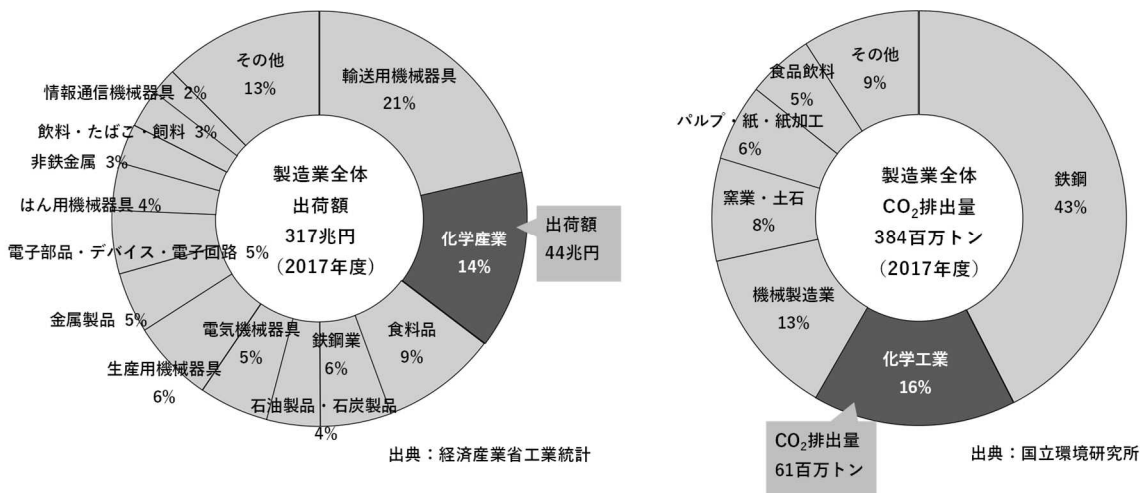
## 1.1 事業の背景・目的・位置づけ

### 1.1.1 事業の背景

日本の化学産業は、出荷額約 44 兆円、従業員数約 95 万人（経済産業省工業統計 2020）を擁する我が国の主要産業の一つであり、基幹化学品から機能性化学品まで、様々な高い国際競争力を誇る製品を多数生み出し、他産業にも幅広く貢献している。しかしながら、化学産業の製造工程では多量のエネルギーを消費しており、化学産業分野における二酸化炭素排出量は、2020 年度において日本の製造業分野の約 17%と大きな割合を占めている。このような背景において、化学品の製造工程の技術革新による省エネルギー化は、日本の CO<sub>2</sub> 排出量削減を進めていくための課題の一つとなっている（図 1.1.1-1）。また、この省エネルギー化を含め、化学産業分野における産業競争力の強化を、技術革新により達成することも、今後の日本の産業を維持していく上で重要な課題である。



出典：経済産業省工業統計 2020、国立環境研究所温室効果ガス排出量 2020



出典：経済産業省工業統計 2017、国立環境研究所温室効果ガス排出量 2017

図 1.1.1-1 日本の製造業における出荷額と二酸化炭素排出量

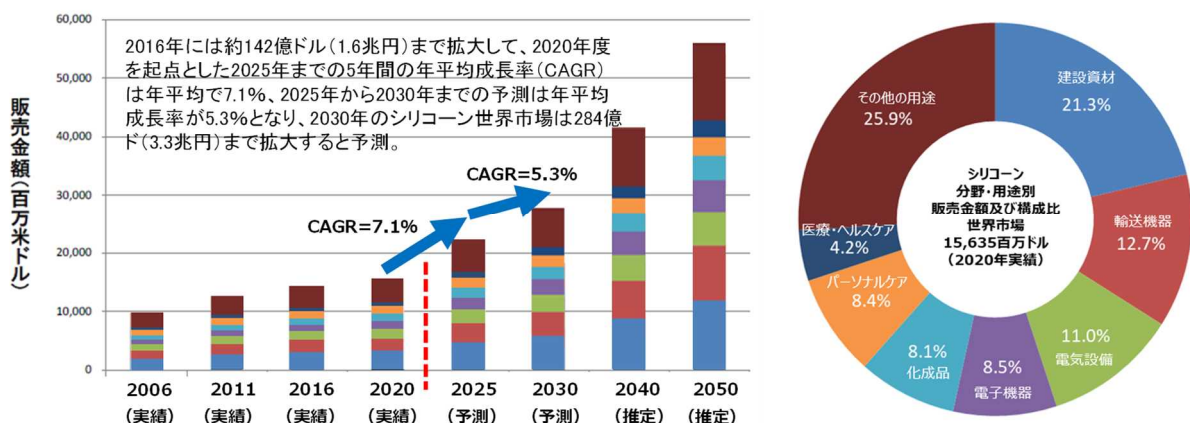
有機ケイ素産業は、化学産業の中でもシリコン、シランカップリング剤、ポリシランなど高性能な機能性化学品を幅広い工業分野に提供する産業であり、シリコンオイルは真空ポンプの潤滑性や真空度維持、シリコンゴムやグリースは真空用パッキングなどの機器構造部材として汎用的に用いられている。また、無機と有機の性能を併せ持つ特徴的な物性(透明性、耐候性、絶縁性、消泡性、高耐熱性など)から、化粧品やシャンプーなどの日用品、コーティング剤、離型剤、さらには化粧品から太陽電池パネルやLEDの封止材料などまで幅広く使用されている(図1.1.1-2)。



シリコン、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

図 1.1.1-2 有機ケイ素産業の概要

このように、幅広い工業分野で使用されている有機ケイ素部材は、一般の炭素(Carbon)を主な構成元素とする化学品と比較すると高価な部材(価格例:シリコン系(シリコンオイル原料>¥10,000/kg)、炭素系(流動パラフィン ¥2,000/kg~))であるが、その工業的利用価値から、世界市場規模は、2006年時点で約98億ドル(1.1兆円:1ドル=112円換算)、2016年には約142億ドル(1.6兆円)まで拡大した。また、2020年を起点とした2025年までの5年間の年平均成長率(CAGR)は7.1%、2025年から2030年までの年平均成長率は5.3%と予測されていることから、2030年のシリコン世界市場は284億ド(3.3兆円)まで拡大すると予測されている(図1.1.1-3)。



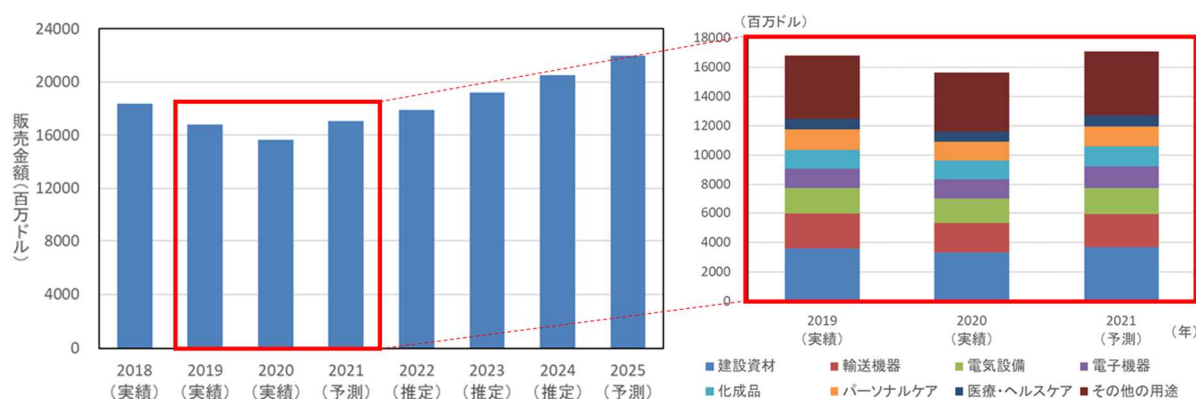
出典: NEDO「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発/有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査 2021年」

図 1.1.1-3 有機ケイ素産業の市場予測 (2021年)



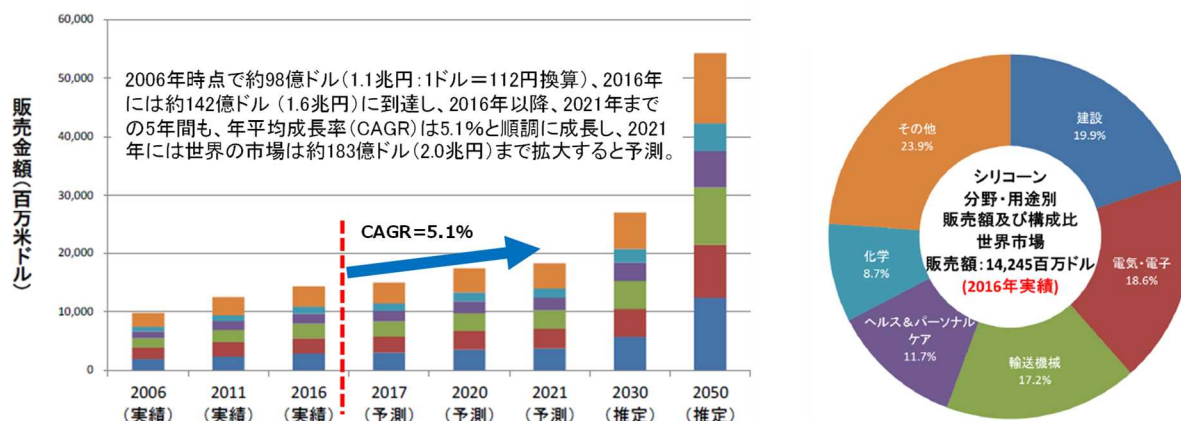
2017年に実施した「有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査の調査」では、世界市場は2016年から2021年の5年間で年率5.1%の成長と予測（Freedonia “Global Silicones Market, 4th Edition”とOECDの各国・地域のGDP予測値から計算）されていたが、2015年から2020年の実績により5年間の市場予測では、年平均成長率（CAGR）は2.4%となり、2017年度の予測値の半分以下であった。これは、2018年から始まった需要減少による市場減退とCOVID-19によるパンデミックの影響と考えられる。

しかしながら、「Freedonia “Global Silicones 2021”」による2020年を起点とした2025年までの5年間の年平均成長率が7.1%、2025年から2030年までの年平均成長率が5.3%との予測から、2030年の世界市場は284億ドル（3.3兆円）になると予測されている。2017年に実施した調査での2030年の市場が268億ドル（3.1兆円）との予測結果と比較すると6%程度大きくなる結果であり今後の世界市場は急速な回復が見込まれている。



出典：NEDO「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発／有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査 2021年」

図 1.1.1-4 有機ケイ素産業（2019年 - 2021年）における市場予測



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 2017年」

図 1.1.1-5 有機ケイ素産業の市場予測（2017年）

### 1.1.2 事業の目的

化学産業は日本の主要産業の一つであり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している一方で、化石資源を大量に消費することから二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的な技術によりこれら課題を解決することが急務となっている。

有機ケイ素部材は、化学品の中でも高機能な部材であり、その優れた物性のため、一般の化学品よりも高価であるにもかかわらず幅広い産業で用いられている。国内の有機ケイ素部材メーカーは、世界的にも一定の競争力を有しているが、国家戦略的に競争力を高めることにより、有機ケイ素の製造企業のみならず、それを用いる幅広い下流産業にも影響を与え、日本の産業競争力強化に大きな貢献をすることが期待されている。

現在の有機ケイ素工業は、1940年代に発明された二酸化ケイ素を金属ケイ素に変換する直接法を主に利用している（図 1.1.2-1）。主原料の二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）は地球上に普遍的に存在し、国内での調達も可能な資源であるが、この工程では  $1800^\circ\text{C}$  程度の多大な還元用エネルギーを必要とするため、経済性の観点から日本国内では事業が成立していない。また、シリコンの硬化や有機ケイ素化合物の製造に広く用いられているヒドロシリル化触媒は、古くから希少金属である白金（Pt）触媒が主に利用されているが、使用量が微量にも関わらず、高価である、供給が不安定である、触媒回収が困難である、触媒残留（コンタミ）による有機ケイ素部材の製品性能が低下するなどの課題があり、これらの課題を解決する代替触媒が求められていた。

また、有機ケイ素部材の主製品であるシリコンは、透明性、耐候性、絶縁性、消泡性、高耐熱性などの特徴的な物性から幅広い工業分野で使用されているが、部材の分子構造がランダムであることに起因する発現性能の限界などの課題があり、目的とする機能を発現できる精密な部材合成が可能な製造プロセスが求められていた。

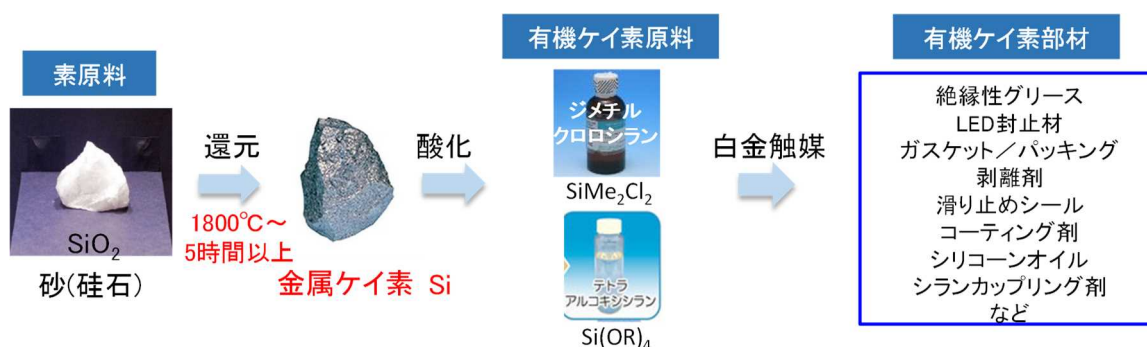


図 1.1.2-1 現在の有機ケイ素工業製品フロー（現行法）

本事業は、有機ケイ素原料の製造と有機ケイ素原料から有機ケイ素部材の製造について、現在の課題を解決する新たな技術の創出を研究開発の対象としており、これを新たな触媒プロセスと、それに用いる触媒を開発することにより実現しようとするものである。また、ここで創出した技術の実用化により、有機ケイ素原料製法の省エネルギー化と有機ケイ素部材の製造プロセス改良による高機能化を達成して、有機ケイ素部材の新たな市場開拓と省エネルギー化、日本の産業競争力強化に貢献することを目的としている。

具体的に本事業では、高機能な有機ケイ素部材を安定的に供給するため、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の研究開発と実用化を実施する（図 1.1.2-2）。

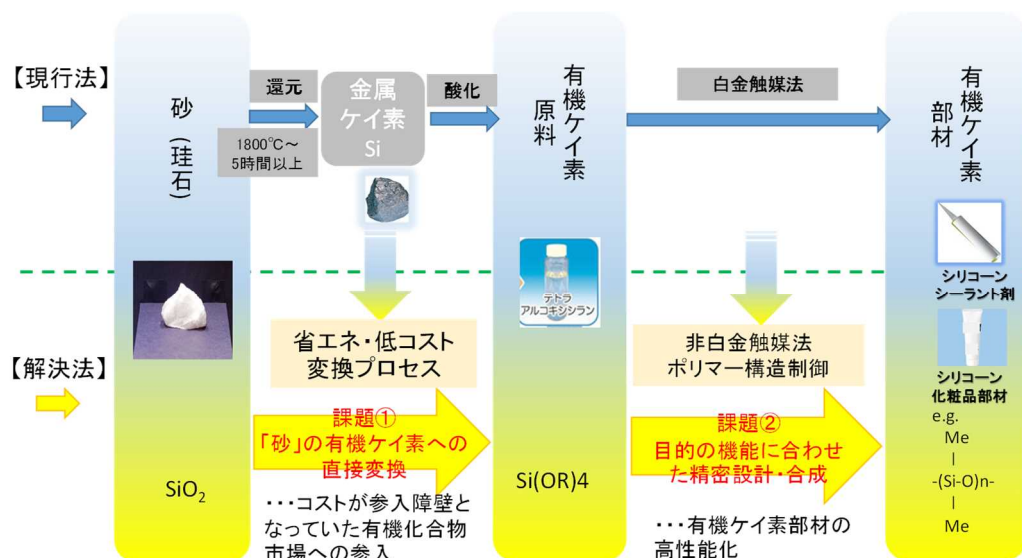


図 1.1.2-2 本事業の概要

### 1.1.3 事業の位置づけ

#### 1.1.3-1 経済産業政策上の位置づけ

本事業は、図 1.1.3-1 に示すように、2014 年 6 月 24 日に内閣府より発表された「科学技術イノベーション総合戦略 2014」の第 2 章「産業競争力を強化し政策課題を解決するための分野横断技術について」の中で、「(5)新たな機能を実現する材料の開発」のコア技術の一つである「革新的触媒技術」の要素技術の中で位置づけられた事業である。

その後の「科学技術イノベーション総合戦略 2015」（2015 年 6 月 19 日閣議決定）、「科学技術イノベーション総合戦略 2016」（2016 年 5 月 24 日閣議決定）、「科学技術イノベーション総合戦略 2017」（2017 年 6 月 2 日閣議決定）においても、「革新的触媒技術」等の開発は、エネルギーバリューチェーンの最適化に向けて重点的に取り組むべき課題とされており、本事業は産業競争力強化を目的とした国家戦略の中に位置付けられている。

さらに、2016 年 4 月 19 日に内閣府より発表された「エネルギー・環境イノベーション戦略 (NESTI 2050)」の第 4 章「対象技術分野の特定」では、付加価値の高い化学品を生産するプロセスにおいて、新触媒を利用する「革新的触媒生産プロセス」は、「(2) 本戦略の対象とすべき革新技術分野、[2]省エネルギー分野、①革新的生産プロセス」の要素技術の一つとして位置付けられている。

また、2019 年 6 月 21 日に閣議決定された「統合イノベーション戦略 2019」では、「第 5 章 特に取り組を強化すべき主要分野 (4)環境エネルギー」に、2030 年以降の本格的な社会実装に向けて研究開発等を実施することが位置付けられている。

なお、2010年6月に経済産業省が策定した「技術戦略マップ2010」の「グリーン・サステイナブルケミストリー分野」においても、技術項目「グリーン製造化学プロセス」の「精密制御高分子製造（高性能機能化学品の製造）」、「低環境負荷型縮合系高分子製造技術（新規触媒等によるプロセス）」、「有機分子触媒」、技術項目「製造工程廃棄物・副生物の大幅削減」の「従来型有機合成のシンプル化（合成ルートの転換、触媒反応化、溶媒転換、生成工程変換等を含む副原料削減）」など、本事業に関連する個別の技術が記載されている。



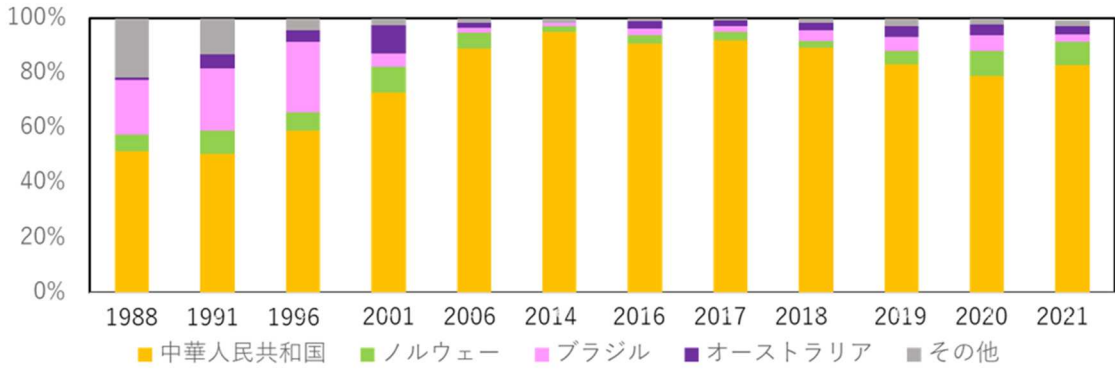
出典：内閣府「科学技術イノベーション総合戦略2014」（2014年6月24日）工程表 p.112

図 1.1.3-1 経済産業政策上の位置づけ

### 1.1.3-2 国内外の研究開発動向とその位置づけ

現在の有機ケイ素工業は、1940年代にGE社が発明した直接法を主に用いており、他の合成法に比較して危険で複雑な工程も少なく、金属ケイ素と少量の触媒から連続的に多量生産できるという点で経済的で優れているため現在も広く用いられている。しかしながら、この方法は、SiO<sub>2</sub>を炭素と混合して1800℃で5時間以上加熱する金属ケイ素の製造工程を経由するため、多大な還元用エネルギー（電気エネルギー）を必要とする。日本は他国と比べてエネルギー価格が高いため、日本国内でこの工程を実施することは経済性の観点からは困難であり、現在では金属ケイ素を全量海外から輸入して使用している（図 1.1.3-2）。





出典：財務省貿易統計をもとに産業技術総合研究所が作成

図 1.1.3-2 金属ケイ素（一般品）輸入国シェアの推移（数量ベース）

これに対して、 $\text{SiO}_2$  は世界的に偏在しないため、日本国内で良質なものが調達できることから、金属ケイ素を経由しない有機ケイ素製造プロセスが確立できれば、金属ケイ素の輸入に頼らない国内での有機ケイ素部材製造が可能となる。さらに、金属ケイ素の製造に必要なエネルギーが大幅削減されるため、金属ケイ素を経由しない有機ケイ素製造プロセスが確立できれば、従来法よりも経済性の高い省エネルギー型の製造プロセスが実現して、我が国の国際産業競争力は格段に高くなる（図 1.1.3-3）。

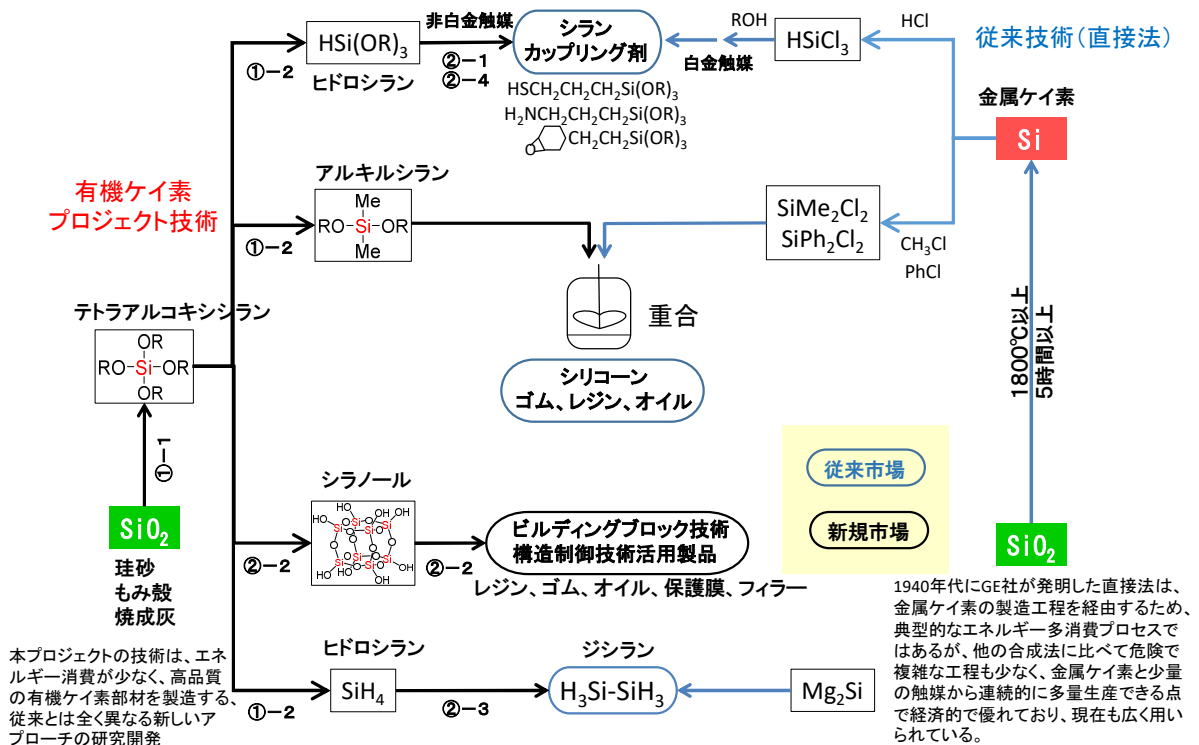


図 1.1.3-3 従来技術と有機ケイ素プロジェクトでの研究開発技術の比較

一方、シリコンの硬化や有機ケイ素化合物の製造に広く用いられているオレフィン類のヒドロシリル化触媒は、塩化白金酸 ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) などの白金化合物が 50 年以上変わらず

触媒として用いられている。Pt系触媒は高活性であるため使用量は微量であるが、高価な希少金属であり供給が不安定であること、シリコーンの硬化工程では製品に残存するため回収が困難であることなどの課題があり、白金（Pt）触媒の代替技術が求められていた。

また、有機ケイ素部材の代表であるシリコーン類の製造方法は、メチルクロロシラン類の加水分解であるが、この製造方法は、目的とする構造化合物以外の副生成物が混在するため、分子量分布や分子構造の制御を行うことが極めて困難な課題があった。分子量分布や分子構造などの制御されたシリコーン類が製造可能になれば、より高機能な物性が発現できるため、有機ケイ素部材の使用分野が大きく広がることが期待される。同時に、この方法では、塩素系の有機ケイ素原料が主に使用されており、塩素系物質の混入による製品の特性劣化だけでなく、有機ケイ素部材に残存する触媒が製品に及ぼす影響も問題となるため、有機ケイ素部材に対する不純物の混入防止技術も課題となっている。

さらに、メチルシラン系よりも耐熱性が高いフェニルシラン系の有機ケイ素部材やその原料製法において、Grignard試薬などの有機金属化合物を用いる場合、製造工程で多量の無機塩が副生されて環境負荷と製造コストが高価になる要因となるため、特殊な有機金属化合物原料を用いない高機能な有機ケイ素部材の製造技術が必要となっていた。

本事業では、上記の課題を、新規の触媒及び触媒プロセスの研究開発によって解決するため、以下の研究開発項目①と研究開発項目②を実施する。これらの技術課題は世界的にも解決が求められており、有機ケイ素部材の製造にかかる触媒については、企業や大学等で主に基礎的レベルでの個別の技術開発が進められている。一方のSiO<sub>2</sub>から金属ケイ素を経由しない有機ケイ素の製造プロセスについては、世界的に見ても例がない状況である。

- ・研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」
- ・研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」

研究開発項目①は、安定なSiO<sub>2</sub>を、金属ケイ素（Si：シリコン）を経由しないで、触媒的化学反应によって有機ケイ素原料に変換しようとするものであり、化学の常識を超えた、極めて「挑戦的」なアプローチである。したがって、成功すれば化学の常識を覆すものであり、これまで、実用化を指向する類似の研究開発は行われていない、世界に先駆けたChallengingな研究開発である。

研究開発項目②は、学術的には触媒研究が精力的に行われている分野である。しかしながら、オレフィンのヒドロシリル化用Pt触媒が50年以上変わらずに使用されているように、新たな触媒が工業化された例はなく、世界に先駆けて新たなプロセスの工業化を目指す研究開発である。

## 1.2 NEDO の関与の必要性・制度への適合性

### 1.2.1 NEDO が関与することの意義

有機ケイ素部材は、化学品の中でも高機能な部材であり、その優れた物性のため、一般の化学品よりも高価であるにもかかわらず幅広い産業で用いられている。国内の有機ケイ素部材メーカーは、世界的にも一定の競争力を有しているが、国家戦略的に競争力を高めることにより、有機ケイ素の製造企業のみならず、それをを用いる幅広い下流産業にも影響を与え、日本の産業競争力強化に大きな貢献をすることが期待されている。

本事業は、経済産業政策上の国家戦略的な課題解決に貢献するもので、日本の産業競争力強化と省エネルギー化を実現する社会的な必要性が高い研究開発である。しかしながら、触媒の基礎探索から、最終的な実用化につなげるまで、10年の長期間の研究開発を必要とするため、企業単独の取り組みでは事業が進展しない懸念がある。

さらに、本事業は、化学的に安定な構造を示すケイ酸を有機ケイ素原料へ変換するなど広範囲で難易度の高い技術の研究開発と実用化を対象にしているため、産学官の英知を結集しながら進める必要がある。このような研究開発の要素が多いプロジェクトマネジメントの難易度は極めて高く、大型のプロジェクトマネジメント経験が少ない場合、その成功確率は大きく減少することが分かっている。

以上から、本事業は、プロジェクトマネジメント経験の豊富な NEDO が、プロジェクトリーダーと指示・協議を繰り返し行いながら、国家プロジェクトとして効率的に推進すべきものである。

### 1.2.2 実施の効果（費用対効果）

#### 1.2.2-1 事業費

本事業の事業費の推移を表 1.2.2-1 に示す。事業期間 10 年間で、総額約 30 億円の規模のプロジェクトである。2014 年度、2017 年度、2021 年度に計上されている調査事業費 10 百万円、15 百万円、15 百万円は、NEDO が実施した有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査に係る費用である。

表 1.2.2-1 事業費の推移

(単位：百万円)

研究開発項目	METI		NEDO								合計
	2012年度	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	
① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発	100	100	100	294	151	86	82	66	216	150	1,345
② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発	100	100	100	326	180	114	100	134	159	285	1,598
有機ケイ素技術動向調査事業	-	-	10	-	-	15	-	-	-	15	40
<b>合計</b>	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>210</b>	<b>620</b>	<b>331</b>	<b>215</b>	<b>182</b>	<b>200</b>	<b>375</b>	<b>450</b>	<b>2,983</b>
合計の内：政府予算	200	200	200	200	184	200	182	150	240	229	1,985
合計の内：開発成果促進財源 加速費／部内流用費	-	-	10	420	147	15	-	50	135	221	998

## 1.2.2-2 実施の効果（費用対効果）

本事業により 2030 年に得られる省エネルギー効果の推定値を示す（図 1.2.2-1）。効果は、2030 年の市場規模と、本事業成果により拡大した市場を加味して試算を行った。新規有機ケイ素原料製造プロセスの実用化により、2030 年には従来プロセスによる製造と比較して原油換算で 44 万 kL/年の使用エネルギーを削減するとともに、101 万 t/年の CO<sub>2</sub> 排出量削減が期待される。但し、現段階では、有機ケイ素原料製造プロセス技術が実用化検討段階（前提条件を設定している）のため、省エネルギー効果の数値は、実用化検討が完了して事業化検討に移行する際に再検査する必要がある。

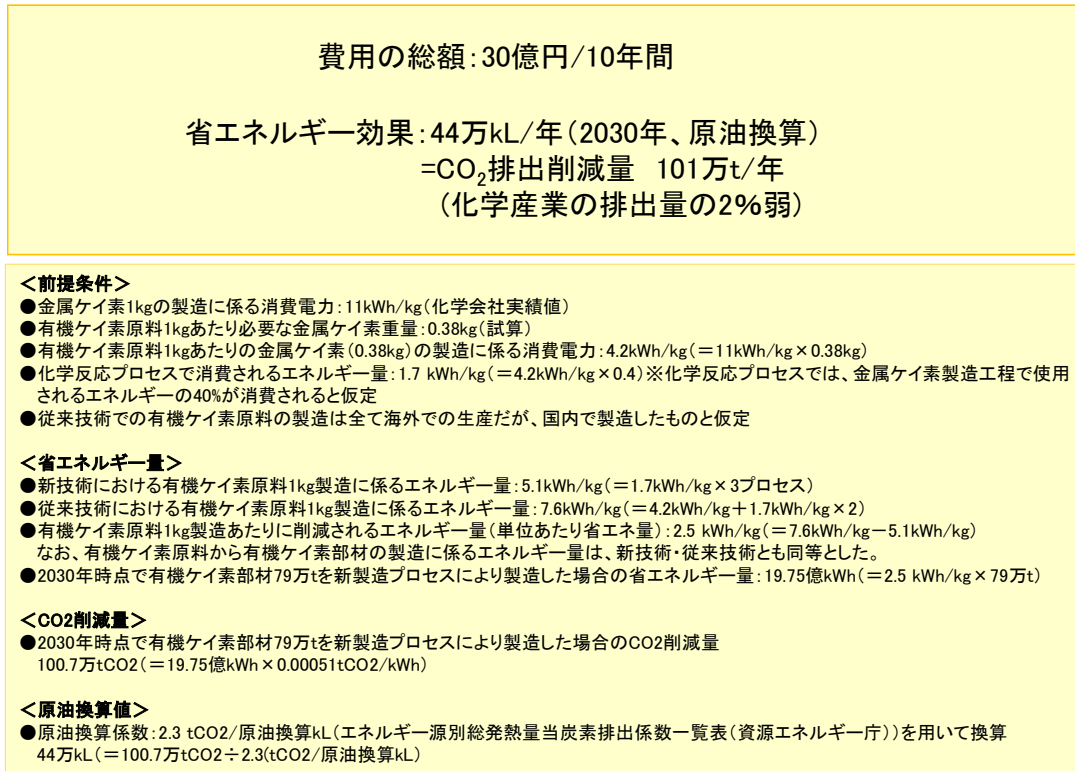


図 1.2.2-1 2030 年(予測)における本事業の効果（省エネルギー効果）

本事業での省エネルギー以外のその他効果は以下の通りである。（図 1.2.2-2）。素原料の SiO<sub>2</sub> は地球上に普遍的に存在しており、珪砂やバイオ由来の燃焼灰も使用可能である（珪砂の日本埋蔵量 2 億 t、もみ殻由来燃焼灰産出量 39 万 t/年）。したがって、金属ケイ素を経由しない有機ケイ素製造プロセスが確立できれば、金属ケイ素の輸入に頼らない国内での有機ケイ素部材製造が可能となるため、有機ケイ素原料・部材の低コスト化により、我が国の国際産業競争力（シェア拡大）は格段に高くなる（図 1.2.2-3）。

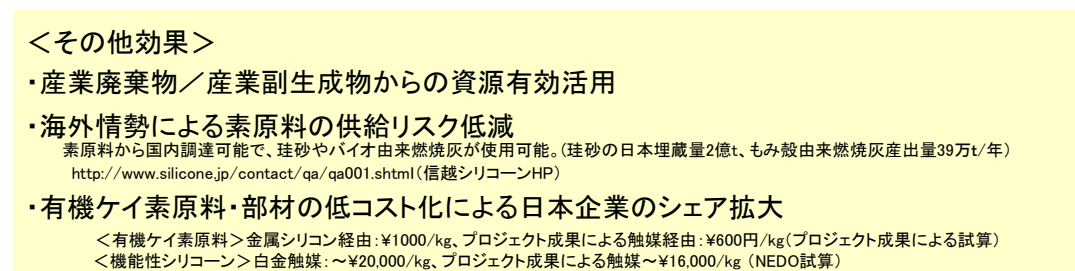
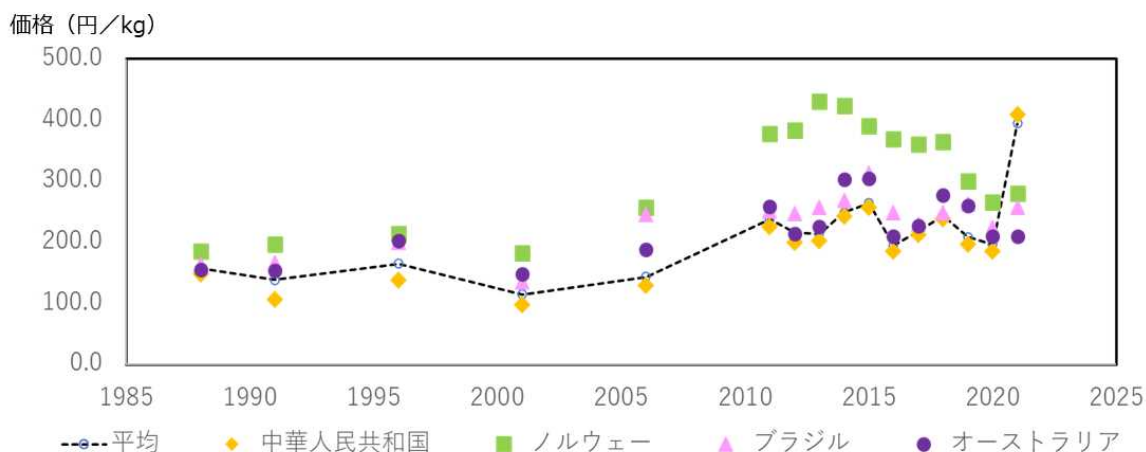


図 1.2.2-2 2030 年(予測)における本事業の効果（省エネルギー効果）





出典：財務省貿易統計をもとに産業技術総合研究所が作成

図 1.2.2-3 金属ケイ素（一般品）輸入価格の推移

有機ケイ素部材の市場は、2006年時点で約98億ドル（1.1兆円：1ドル＝112円換算）であるが、2010年からも増加を続けて2010年時点で約116億ドル（1.3兆円：1ドル＝115円換算）、2020年には約156億ドル（1.8兆円）に到達している。COVID-19による影響を受けた2020年以降でも、2025年までの5年間の年平均成長率（CAGR）は7.1%、2025年から2030年までの年平均成長率は5.3%と順調に回復して、2030年には世界市場は約284億ドル（3.3兆円）まで成長すると予測されている。

日本企業のシェアは出荷額で約20%（2010年時点）を占める（表1.2.2-2）。世界でも屈指の生産規模を有する信越化学工業株式会社、高付加価値用途であるSi系LED封止材でトップシェアを有する東レ・ダウコーニング（ダウ・東レ株式会社）など、この分野の日本企業は高い技術力を有している。有機ケイ素部材の提供価格の低下や性能の向上等によって適用分野を広げることができるため、2030年には、有機ケイ素部材の日本の出荷額を1兆円規模にまで拡大できると期待されている（有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発 基本計画）。

表 1.2.2-2 プロジェクト成果による日本企業の産業競争力強化（シェア拡大）  
(億円)

	2010年	2016年	2020年	2030年
有機ケイ素の世界市場	13,000	16,000	18,000	33,000
日本企業※出荷額（推定） ※信越化学工業、ダウ・東レ 旭化成フッカーシリコン、その他	2,346	2,852	3,253	10,000 ▶ プロジェクト成果
日本企業のシェア比率	18%	18%	18%	30%

出典：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  
2017年、有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査 2021年における企業ヒアリング結果から NEDO で試算

さらに、高機能有機ケイ素部材製造プロセスの実用化により高機能有機ケイ素部材の提供が可能になるため、LED や太陽電池などのさまざまな製品が性能向上して省エネルギー

に貢献することが期待できる。具体的には、有機ケイ素部材は使用段階における CO<sub>2</sub> 削減効果が他部材と比較して大きいことが知られている。日米欧の有機ケイ素団体が、種々の有機ケイ素部材用途における CO<sub>2</sub> 削減効果を調査しており、有機ケイ素部材の使用段階では、生産及び廃棄の際に発生する CO<sub>2</sub> の約 9 倍の CO<sub>2</sub> 削減効果が平均値として示されている（表 1.2.2-3）。たとえば、「複層ガラス窓ユニット用シーラント」には、日米欧で 56,700 トンの有機ケイ素部材の市場用途があり、この用途で有機ケイ素部材を使用すると、他材料を使用した場合と比較して 12,226 千トンの CO<sub>2</sub> 削減効果があるとされている。

同様に、調査対象用途における CO<sub>2</sub> 削減効果を合計すると、有機ケイ素部材は、日米欧での使用段階で年間約 5,420 万トンの CO<sub>2</sub> 排出削減に貢献していることになる。本事業の研究開発により開拓される市場用途でも同程度の CO<sub>2</sub> 削減への貢献があるとすれば、将来的な CO<sub>2</sub> 排出削減への貢献はさらに大きいものとなる。

表 1.2.2-3 有機ケイ素部材の使用用途別 CO<sub>2</sub> 削減効果

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 <sub>2</sub>
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
<b>ケーススタディーの合計</b>	<b>670,900</b>	<b>13.7</b>	<b>-51,208</b>
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
<b>全市場/加重平均</b>	<b>1,141,900</b>	<b>8.9</b>	<b>-54,240</b>

出典：シリコン工業会「シリコンのカーボンバランス」

<http://www.siaj.jp/ja/pdf/pamph/carbonbalance.pdf>

このように、本事業により、省エネルギー効果の高い有機ケイ素原料と高価な希少金属である Pt 触媒を用いない高機能部材の製造プロセスが確立できれば、有機ケイ素部材の新たな市場開拓と省エネルギー化、日本の産業競争力強化に大きく貢献することができる。

## 2. 研究開発マネジメントについて

### 2.1 事業の目標

本事業は、既存の有機ケイ素原料製造プロセスに代わる新たな革新的省エネプロセスと高機能な有機ケイ素部材の新規製造プロセスを実現するための触媒技術及び触媒プロセス技術を開発するもので、有機ケイ素産業のエネルギー制約を克服するために不可欠な研究開発である。本技術の確立は、日本国の有機ケイ素産業の国際的な競争力強化につながる。

本事業は、プロジェクト評価を定期的に行うため、中間評価と事後評価を設定している。具体的には、2014年度（事業開始から通算して3年目、2014年9月26日に実施済）、2016年度（事業開始から通算して5年目、2016年10月28日に実施済）、2019年度（事業開始から通算して8年目、2019年8月2日に実施済）に中間評価（中間目標に対する評価）を実施した。また、2022年度（事業開始から通算して11年目、2022年11月15日に実施予定）には、事後評価（最終目標に対する評価）を設定した。

本事業の研究開発項目は二つに分けられる。第一の実施内容は、研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」であり、以下の内容を実施する。

#### 研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」

- 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
- ①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発
- ①-3 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発
- ①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発
- ①-5 その他の反応

本事業における第二の実施内容は、研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」であり、以下の内容を実施する。

#### 研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」

- ②-1 ケイ素－炭素結合形成技術
- ②-2 ケイ素－酸素結合形成技術
- ②-3 ケイ素－ケイ素結合形成技術
- ②-4 触媒固定化基盤技術

各々の研究開発項目における中間目標及び最終目標を以下のとおり設定している。

#### 研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」

##### 【中間目標(2014年度末)】

- ・複数の反応経路とそれぞれの反応における触媒の中心元素の種類や配位子構造等について複数の候補を選定する。

##### 【中間目標(2016年度末)】

- ・ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。
- ・反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

【中間目標(2019年度末)】

- ・ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。ただし、研究開発項目のうち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）については、2019年度前半までに反応率70%及び選択率70%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。
- ・原料に用いるケイ砂の処理方法等を選定する。

【最終目標(2021年度末)】

- ・1kgスケールでケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成する。ただし、研究開発項目のうち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）については、反応率70%及び選択率70%を達成する。
- ・触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的実施可能性を1kgスケールで検証する。

研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」

【中間目標(2014年度末)】

- ・複数の高機能有機ケイ素部材を想定した各種反応に用いられる触媒の活性中心元素や配位子構造等について複数の候補を選定する。

【中間目標(2016年度末)】

- ・反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

【中間目標(2019年度末)】

- ・有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

【最終目標(2021年度末)】

- ・1kgスケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。
- ・有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。
- ・有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。

最終目標と中間目標の設定の考え方は以下の通りである。

最終目標 (2021年度末)

研究開発項目①は、1kgスケールでの目標数値（ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%）の達成を設定している。これは、1kgスケールあれば、化学工学的な検証も一定程度まで可能であり、その後の実用化に向けたスケールアップに進むのに必要な最低限の反応スケールであることによる。なお、目標数値は実施内容の難易度を考慮して設定した（表2.1-1）。

研究開発項目②についても、最終目標として 1kg スケールでの目標数値（有機ケイ素原料の反応率 80%、有機ケイ素部材の選択率 80%）の達成を設定しているが、その理由は研究開発項目①と同様で、目標数値についても実施内容の難易度を考慮して設定した。さらに、有機ケイ素部材中の残留触媒低減のための技術と、有機ケイ素部材の構造制御技術については、実施計画書にそれぞれ個別に最終目標を設定した（表 2.1-1）。

表 2.1-1 研究開発目標（最終目標）と根拠

**研究開発項目① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発**

研究開発項目	研究開発目標 (最終目標)	根拠(共通)
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	<ul style="list-style-type: none"> <li>・1kgスケールでケイ砂の反応50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成する。</li> <li>ただし、研究開発項目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)については、反応率70%及び選択率70%を達成する。</li> <li>・触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的实施可能性を1kgスケールで検証する。</li> </ul> <p>***** Q単位構造中間原料 Q単位構造(ケイ素原子の周りに4つの酸素原子が結合したもの)を持つ有機ケイ素原料を作る際の原料となる化合物。加水分解によりQ単位構造を作るテトラアルコキシシラン、およびテトラハロシランのこと。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>①-3 天然資源からのビルディングブロック形成</li> <li>①-4 一酸化ケイ素の利用</li> <li>①-5 大気圧プラズマの利用</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・1kgスケールは化学工学的な検証も一定程度可能であり、その後の実用化に向けたスケールアップに進むのに必要な最低限の反応スケールである。</li> <li>目標数値は実施内容の難易度を考慮して設定した。</li> </ul>
①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発		
①-3 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発 (2018年度から中止)		
①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発 (2016年度で終了)		
①-5 その他の反応 (2019年度から中止)		

**研究開発項目② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発**

研究開発項目	研究開発目標 (最終目標)	根拠(共通)
②-1 ケイ素-炭素結合形成技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>・1kgスケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。</li> <li>・有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。</li> <li>・有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・1kgスケールは化学工学的な検証も一定程度可能であり、その後の実用化に向けたスケールアップに進むのに必要な最低限の反応スケールである。</li> <li>目標数値は実施内容の難易度を考慮して設定した。</li> <li>・有機ケイ素部材の残留触媒低減のための技術と、有機ケイ素部材の構造制御技術については、それぞれ個別に最終目標を設定(実施計画書に記載)した。</li> </ul>
②-2 ケイ素-酸素結合形成技術		
②-3 ケイ素-ケイ素結合形成技術		
②-4 触媒固定化基盤技術		

## 中間目標（2019年度末）

研究開発項目①、研究開発項目②とも、目標とする反応率と選択率を達成する反応経路と触媒の開発を継続しながら、1 kgスケールでの最終目標を達成するため、これらを達成するために必要な温度や反応条件等の最適な反応条件を得ることを目標にしている、

研究開発項目①で実施する研究開発内容は難易度が高いものが多く、類似の研究もほとんどなく参考となる知見も限られているため、可能性のある反応とそれに用いる触媒を広く探索した後、順次確度の高いものに絞り込んでいくことにして、この方針により最終目標を達成するために必要なスケジュールを考慮して設定した。また、ケイ砂を原料として用いるには、その処理法や取扱いに関する開発も必要なため、ケイ砂の取扱いに関する研究開発についても、個別の中間目標を設定した（表 2.1-2）。

研究開発項目②で実施する開発内容は触媒開発が精力的に行われているため学術的には参考になる知見は多いが、工業的に使用されている例は知られていない。このため、実用化技術として使用可能な触媒と触媒プロセスの開発は難易度が高いものと考え、最初に触媒の基礎探索を広く実施して触媒の候補を集めて、その後、順次絞り込みを行うことで、1 kgスケールでの最終目標を達成する最適な反応条件の指標を得る方針にしている。また、本研究開発項目で予定している触媒固定化技術の開発についても、実施計画書にそれぞれ個別の中間目標を設定した（表 2.1-2）。

表 2.1-2 研究開発目標（中間目標）と根拠

### 研究開発項目① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

研究開発項目	研究開発目標 (2019年度中間目標)	根拠(共通)
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	<ul style="list-style-type: none"> <li>ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。(1)については、2019年度前半までに反応率70%及び選択率70%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。</li> <li>原料に用いるケイ砂の処理方法等を選定する。</li> </ul> ** (3)天然資源からのビルディングブロック形成 (4)一酸化ケイ素の利用 (5)大気圧プラズマの利用	<ul style="list-style-type: none"> <li>難易度が高く類似の研究がほとんどないことから、参考となる知見も限られているため、可能性のある反応と触媒を広く探索した後に、順次確度の高いものに絞り込んでいくことにした。</li> <li>最終目標を達成するために必要なスケジュールに基づいた中間目標を設定した。</li> <li>ケイ砂を原料として用いる項目に関しては、処理法や取扱いに関する技術開発が必要と考えられるため、ケイ砂の取扱いに関する技術開発について中間目標を設定した。</li> </ul>
①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発		
①-3 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発 (2018年度から中止)		
①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発 (2016年度で終了)		
①-5 その他の反応 (2019年度から中止)		

研究開発項目② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

研究開発項目	研究開発目標 (2019年度中間目標)	根拠(共通)
②-1 ケイ素-炭素結合形成技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>・有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・実用化技術として使用可能な触媒及び触媒プロセスの開発は難度が高いものと考え、2014年度～2016年度の3年間では触媒の基礎探索を広く実施して触媒の候補を集め、その後、順次絞り込みを行った。</li> <li>・絞り込んだ触媒候補に対して、2017年度～2019年度は、1kgスケールでの最終目標を達成するために必要な最適な反応条件の指標を得る方針にしている。</li> </ul>
②-2 ケイ素-酸素結合形成技術		
②-3 ケイ素-ケイ素結合形成技術		
②-4 触媒固定化基盤技術		



## 2.2 事業の計画内容

### 2.2.1 研究開発の内容

#### 2.2.1.1 研究開発スケジュール

本事業の研究開発スケジュールと事業費を示す（図 2.2.1-1）。本事業は、2012 年度～2013 年度は経済産業省直執行事業（未来開拓研究プロジェクト）として実施された後、2014 年度から NEDO 事業として実施している。

事業年度	METI		NEDO								2022～	
	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021		
<b>①砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発</b> 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 ①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発 ①-3 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発 ①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発 ①-5 その他の反応	反応経路と触媒の探索・選定					候補の絞込	選定した反応系の最適反応条件検討		1 kgスケール検証		企業による実用化検討  NEDO特別講座	
					ケイ砂原料使用の課題抽出		ケイ砂処理法の選定		実用化可能性検証			
					①-3 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発							
					①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発							
					①-5 その他の反応							
<b>②有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発</b> ②-1 ケイ素-炭素結合形成技術 ②-2 ケイ素-酸素結合形成技術 ②-3 ケイ素-ケイ素結合形成技術 ②-4 触媒固定化基盤技術	反応経路と触媒の候補選定					候補の絞込	選定した反応系の最適反応条件検討		1 kgスケール検証		NEDO特別講座	
					触媒固定化技術開発		固定化分子触媒の評価、高度化		構造制御技術開発			
									残留触媒低減検証			
			▲		▲			▲			▲	
			中間評価		中間評価			中間評価			事後評価	
事業費（億円）	2.00	2.00	2.10	6.20	3.31	2.15	1.82	2.00	3.75	4.50		
合計:30億円(10年間)												

図 2.2.1-1 研究開発のスケジュールと事業費

研究開発項目①に関しては、2012 年度～2016 年度に、それぞれの反応経路と触媒を探索して有望な反応経路と触媒を選定するとともに、2015 年度～2016 年度には候補の絞込を行った。その後、2017 年度～2019 年度には、選定した反応条件に対して、1kg スケールの合成に必要な最適反応条件の指標を得る検討を行った後、2020 年度～2021 年度には、最終目標となる 1kg スケールでの実用化の可能性検証を行った。また並行して、2015 年度～2016 年度には、ケイ砂原料使用の課題抽出を行った後、2017 年度～2019 年度にケイ砂処理方法の選定を行い、2020 年度～2021 年度には、砂から有機ケイ素原料を製造するための反応条件を含めた総合的な実用化の可能性検証を行った。

なお、2013 年度から開始した「①-3 砂から Q 単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発」については、プロジェクト成果を実用化するまでに、さらなる研究開発リソース（研究開発期間と研究費）が必要と判断されたことから 2018 年度から中止にしている。また、「①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発」については、研究開発を進めた結果、実用化が難しいと判断された



ことから2016年度で終了としている。さらに、「①-5 その他の反応」については、研究開発を確実に遂行する必要がある研究開発項目①-2 と②-2 にリソースを集中するため、2019年度から中止にしている。

研究開発項目②では、研究開発項目①と同様、2012年度～2016年度に、それぞれの反応経路と触媒を探索して有望な反応経路と触媒を選定するとともに、2015年度～2016年度には候補の絞込を行った。その後、2017年度～2019年度に、選定した反応条件に対して、1 kgスケールの合成に必要な最適反応条件の指標を得る検討を行った後、2020年度～2021年度には、最終目標となる1 kgスケールでの可能性検証を行った。

また、2015年度～2016年度には、触媒固定化に必要な基盤技術開発、2017年度～2019年には固定化分子触媒の評価を行い、2020年度～2021年に残留触媒の低減技術の効果を検証した。同時に2020年度～2021年には、2012年度～2019年までの有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発開発の研究成果を用いて、有機ケイ素部材の構造制御技術の確立を行った。

## 2.2.1.2 研究開発項目の内容

研究開発項目①と②の具体的な内容を以下に示す（図 2.2.1-2～図 2.2.1-3）。

### 研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」

#### ①革新的触媒技術(砂から有機ケイ素原料)

砂(シリコンの周りは全て酸素)から金属ケイ素にする(多量のエネルギーをかけて還元する(シリコンから酸素を取る))ことなく、Si-O結合を残したまま有機ケイ素原料を作ることができる触媒の開発が鍵。

(開発項目)

- ①-1、-2 Q単位構造中間原料を経由する有機ケイ素原料製造技術の開発
- ①-3 Q単位構造を基本とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発
- ①-4 高活性ケイ素化学種を経由する有機ケイ素原料製造法の開発

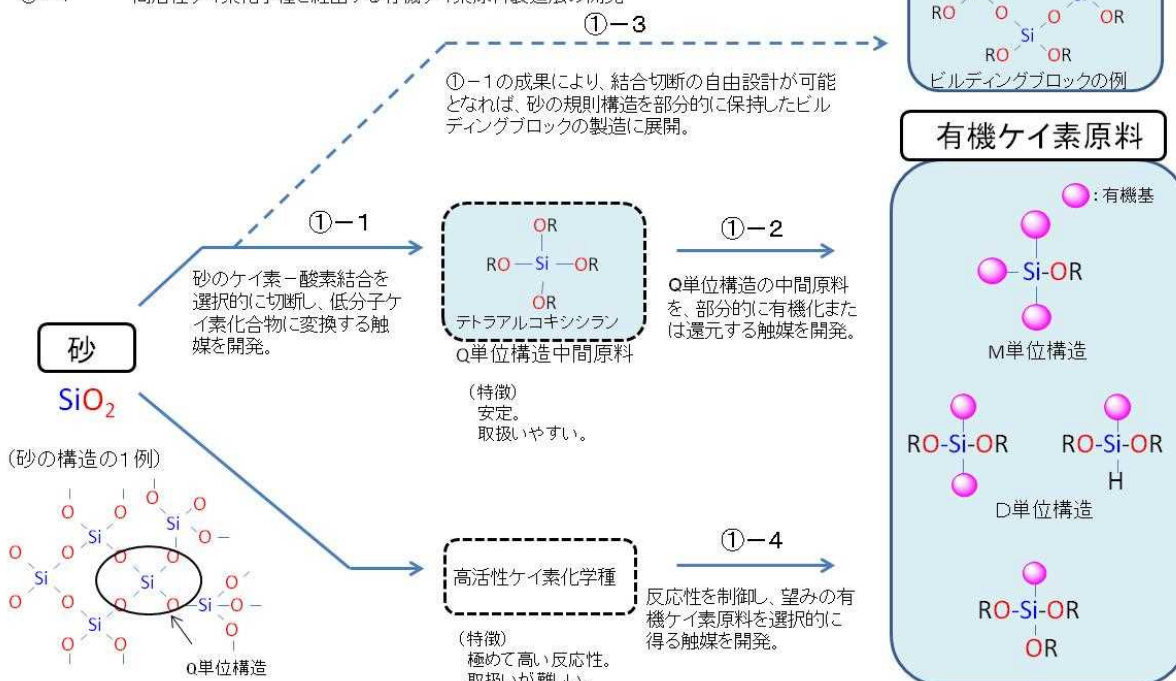


図 2.2.1-2 研究開発項目①の概要

#### 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

砂からの有機ケイ素原料製造に関して、固体原料である「砂」のケイ素-酸素結合を開裂することにより低分子化して、液体または溶媒に可溶なQ単位構造中間原料（テトラアルコキシシランなど）に変換する反応経路に関する触媒技術の研究開発を行う。テトラアルコキシシラン合成は、アルコール、金属アルコキシド、炭酸ジアルキル等をケイ砂（シリカ）と反応させる方法等を検討する。

#### ①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発

テトラアルコキシシラン等のQ単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造として、有機化剤を用いて有機基をケイ素上に導入する方法、酸素原子を還元剤で取り除く方法等に有用な触媒技術の開発を行う。

#### ①-3 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発

砂の規則構造を部分的に保持したQ単位構造を基本構造とするビルディングブロックを選択的に切り出すための触媒技術の開発を行う。（2018年度から休止）

①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発

砂から高活性ケイ素化学種を経由して有機ケイ素原料を製造する方法の開発を行う。  
(2016年度で終了)

①-5 その他の反応

金属ケイ素を経由しない有機ケイ素原料の効率的な製造技術の開発は極めて難易度が高いことから、①-1～①-4以外の方法についても検討する。  
(2019年度から休止)

研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」

②革新的触媒技術(有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材)

高機能有機ケイ素部材を構成する「ケイ素-炭素結合」、「ケイ素-酸素結合」、「ケイ素-ケイ素結合」を自在に形成することを可能にするための触媒を用いた反応の基盤技術を確立することが鍵。

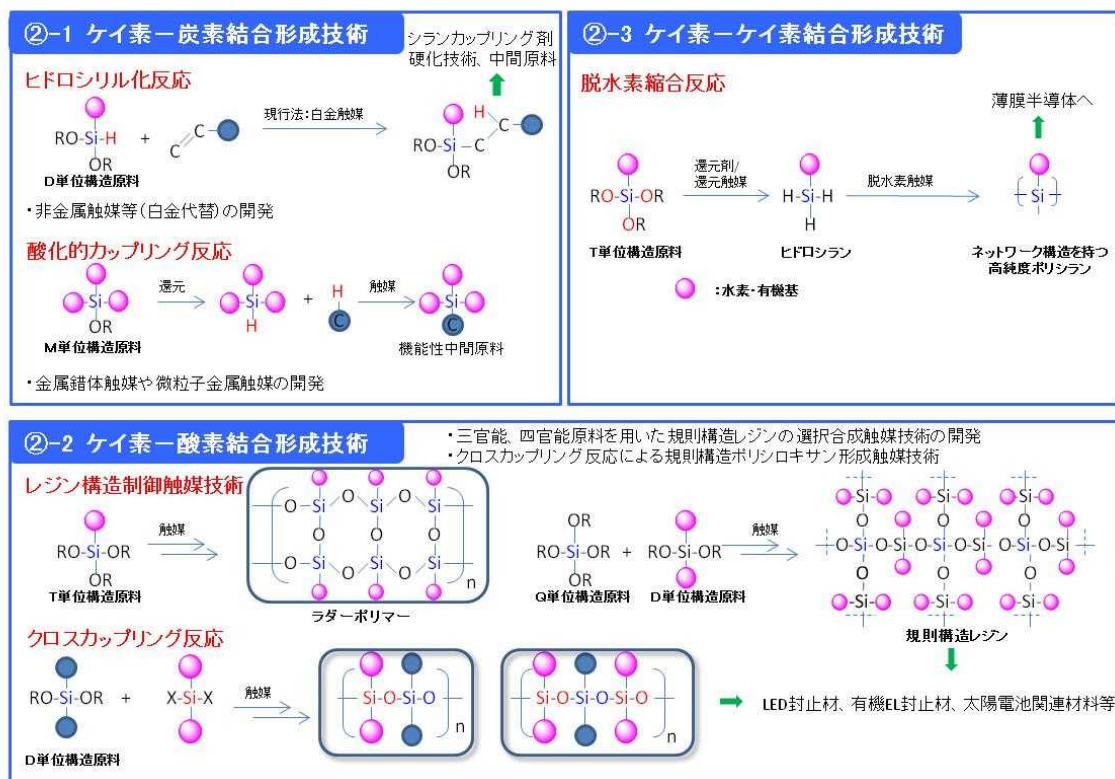


図 2.2.1-3 研究開発項目②の概要

②-1 ケイ素-炭素結合形成技術

ケイ素-炭素結合形成には、白金触媒を用いるヒドロシリル化反応、有機マグネシウム原料を用いる方法などがあるが、前者の白金触媒は触媒コストが高い、触媒が製品中に残存して製品品質に悪影響を及ぼす、反応系によっては白金触媒が使用できないなどの課題がある。また後者の有機マグネシウムは、原料コストが高い、副生マグネシウム塩が多量に発生するなどの課題がある。ここでは、これらの課題を解決するため、ヒドロシリル化反応用の非金属や卑金属触媒の開発、高価な有機マグネシウムなどの有機金属原料を使用しない高効率・高選択的な反応の開発を目指した、新規なケイ素-炭素結合形成技術の開発を行う。

## ②-2 ケイ素－酸素結合形成技術

ケイ素－酸素結合形成は、原料のクロロシラン類やアルコキシシラン類の加水分解反応で形成されるのが一般的であるが、ランダムに反応が起こり、結合形成の制御も容易でない課題がある。このため、反応制御しながらも特異的なシリコーン構造を構築するための技術として、ケイ素－酸素結合を選択的に形成できる触媒技術の開発や、シリコーンのクロスカップリング反応技術の開発を行う。また、これら技術を、はしご型ポリシロキサンやかご状シロキサン等の構造が制御されたシリコーンや、異なる単位構造が規則的に配列した規則性シリコーン等、特徴的な物性が期待されるシリコーンの合成の検討に展開しながら、得られるシリコーンの構造解析手法を検討する。

## ②-3 ケイ素－ケイ素結合形成技術

ケイ素－ケイ素結合形成は、通常、クロロシランをナトリウム等の金属を用いて還元的にカップリングさせる方法に限定されているが、構造制御が困難であることと、塩素化合物やナトリウム塩の混入により、生成物を電子機器部材等に用いる場合は腐食性能劣化の原因となる課題がある。このため、これらを用いない、ヒドロシランの脱水素縮合等によるケイ素－ケイ素結合形成法の開発とその製造法の開発を行う。

## ②-4 触媒固定化基盤技術

ケイ素－炭素結合形成やケイ素－酸素結合形成等の有機ケイ素部材合成反応において、高活性・高選択性を示す触媒活性種（分子触媒、金属ナノ粒子など）をシリカなどの担体に固定化することにより、有機ケイ素部材製造プロセスにおける触媒の分離・リサイクルを容易にして、製品純度を高めるだけでなく、連続流通プロセスでの生産性向上を実現させるための基盤技術の開発を行う。具体的には、触媒機能を最大化するための担体の開発、担体への触媒活性種の固定化技術の開発、固定化触媒によるケイ素部材合成技術の開発とプロセス化に向けた実用化について検討する。

なお、②-4は、②-1～②-3で開発した触媒を固定化するための技術であることから、触媒開発が進んでから実施すべき内容であり、2015年度以降に検討を開始して、2016年度末に有効性を見極めることとした。

## 2.2.2 研究開発の実施体制

研究開発の実施体制は、本事業を2014年4月に経済産業省からNEDOに移管したとき、NEDOの意識決定を迅速に実行できるようにプロジェクトマネジメントを強化する目的で変更した。変更前（2012年度～2013年度、経産省直執行事業）の体制（図2.2.2-1）と、変更後（2014年度、NEDO事業）の体制（図2.2.2-2）を示す。

変更前の体制は、独立行政法人（現在は国立研究開発法人）産業技術総合研究所（産総研）を委託先として、大阪市立大学、群馬大学、早稲田大学、関西大学の4機関を産総研からの再委託先とする体制で実施された。有機ケイ素部材の製造企業3社（信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング株式会社、昭和電工株式会社）は、産総研に設置された集中研への研究員出向の形で参画した。

これに対して、変更後の体制は、産総研の再委託先であった大阪市立大学、群馬大学、早稲田大学、関西大学をNEDO委託先として、委託先は産総研を含めてた5機関とした。有機ケイ素部材の製造企業3社は集中研への研究員出向で参画を継続した。

また、本事業は、基礎的・基盤的な研究開発であるが、実用化を進める上では民間企業の関与が必須であることから、民間企業の研究者を「産総研特定集中研究専門員」として産総研（集中研）に登録することで、初期段階から企業視点を入れた研究開発として進めている。企業の研究者が産総研の研究員と日常的に議論を深耕できるため、相互のシナジー効果も発揮されて実用化を指向した成果が効率的に創出されている。

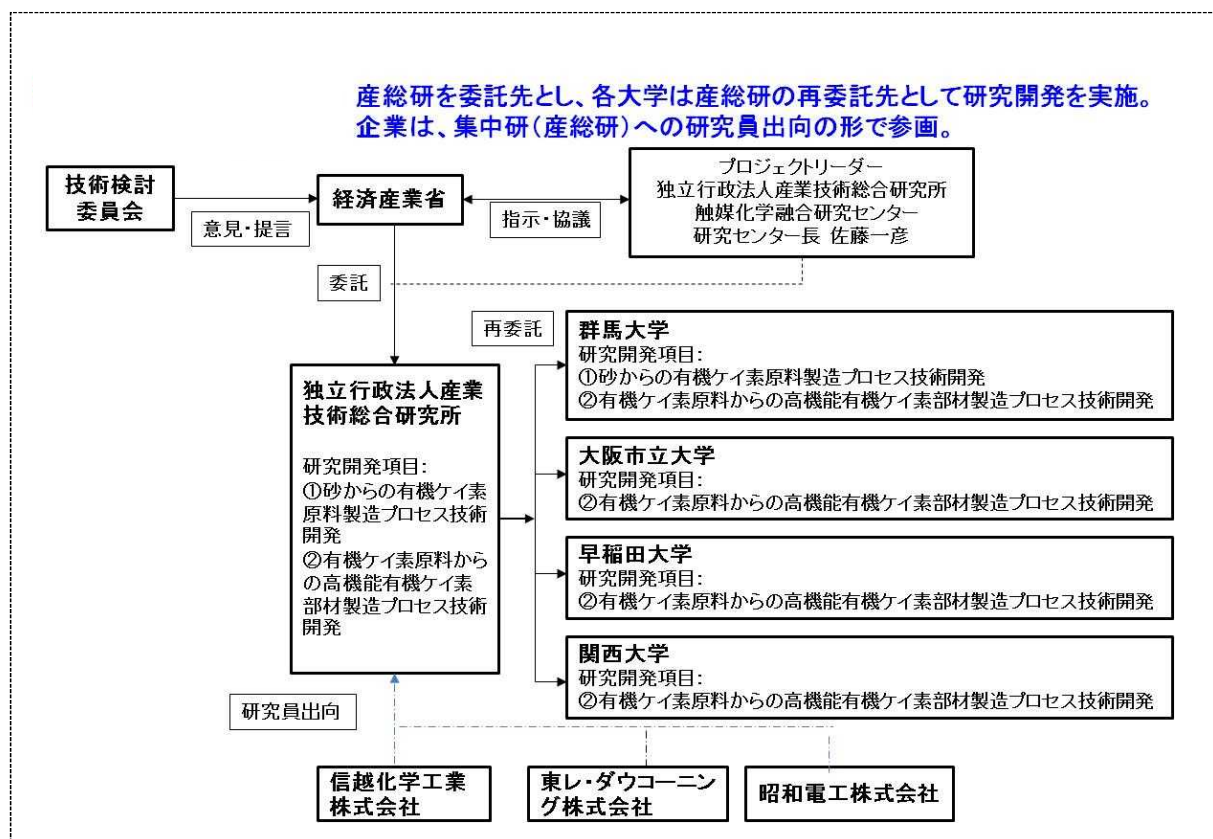


図 2.2.2-1 本事業における研究開発の実施体制（2012年度～2013年度）



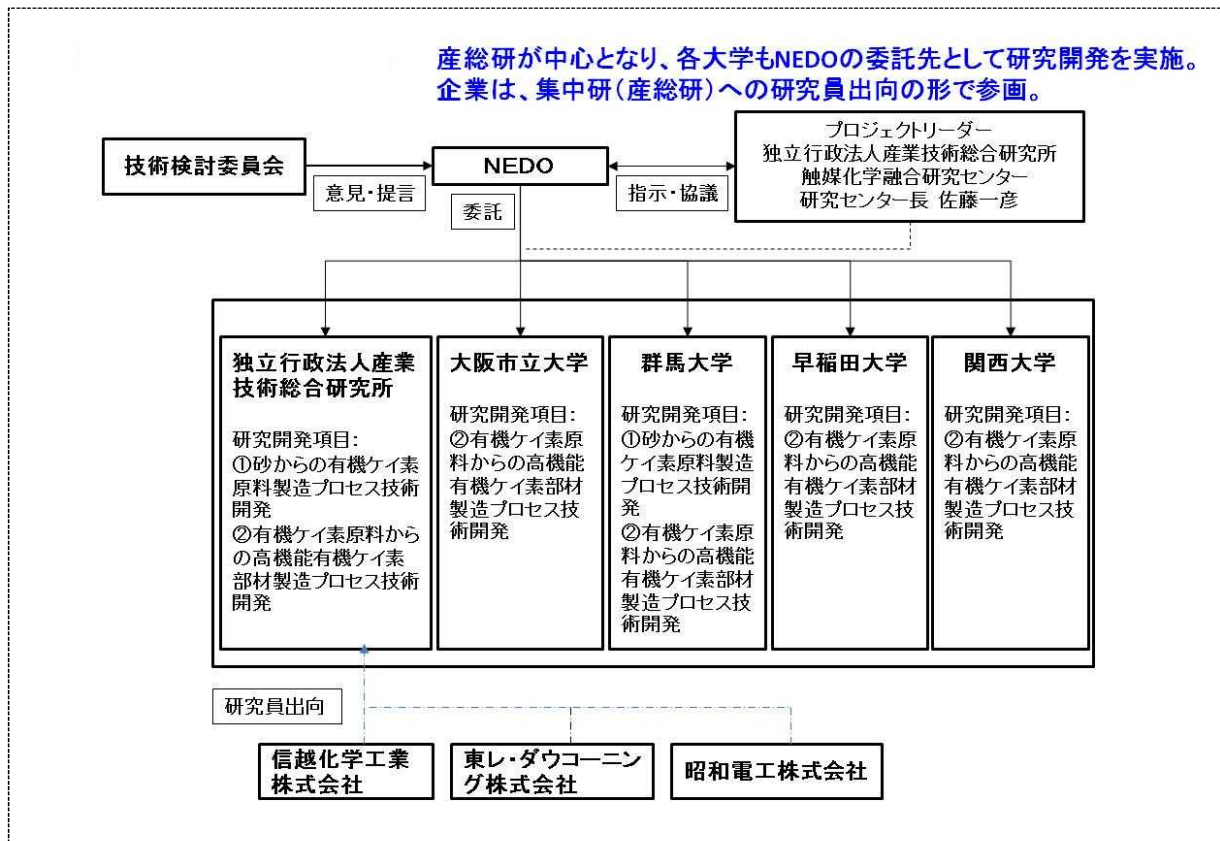


図 2.2.2-2 本事業における研究開発の実施体制（2014 年度）

2015 年度からは、産学官の密接な情報交換の下で効果的・効率的なデータ収集を行い、学術レベルで得られた成果を実用化につなげていく必要（2014 年度の中間評価での指摘）があったことから、製造企業 3 社（昭和電工株式会社、コルコート株式会社、東レ・ダウコーニング株式会社）を共同実施先として参画する体制を構築した（図 2.2.2-3）。

共同実施先におけるプロジェクト参画費用（人件費等を含む研究開発費）は企業側負担（NEDO からの委託費がない自己負担）で実施した。この企業側負担での参画（自己負担での共同実施）は、実用化を担う製造企業にとって本事業が企業の競争力を向上するのに魅力的であることを意味している。特に、研究開発項目①-1（コルコート株式会社）と研究開発項目②-3（昭和電工株式会社）などの実用化の可能性が高い研究開発項目については、産総研からの技術移転を早めるため、民間企業の共同実施者の社内でプロジェクトによる触媒技術を自社（オンサイト）検討できるように、スケールアップ検証に必要な実験装置貸与するなど、公的研究機関の産総研（委託先大学を含む）が民間企業の実用化に向けた研究開発を支援する体制を構築をしている。

なお、2015 年度からは、研究開発の難易度が高い「研究開発項目①-2 Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発」の研究開発体制を強化する目的で、大阪大学を産総研の再委託先（研究開発項目①-2 のうちアルコキシシランの水素化反応を担当）にして要素技術開発を推進した。

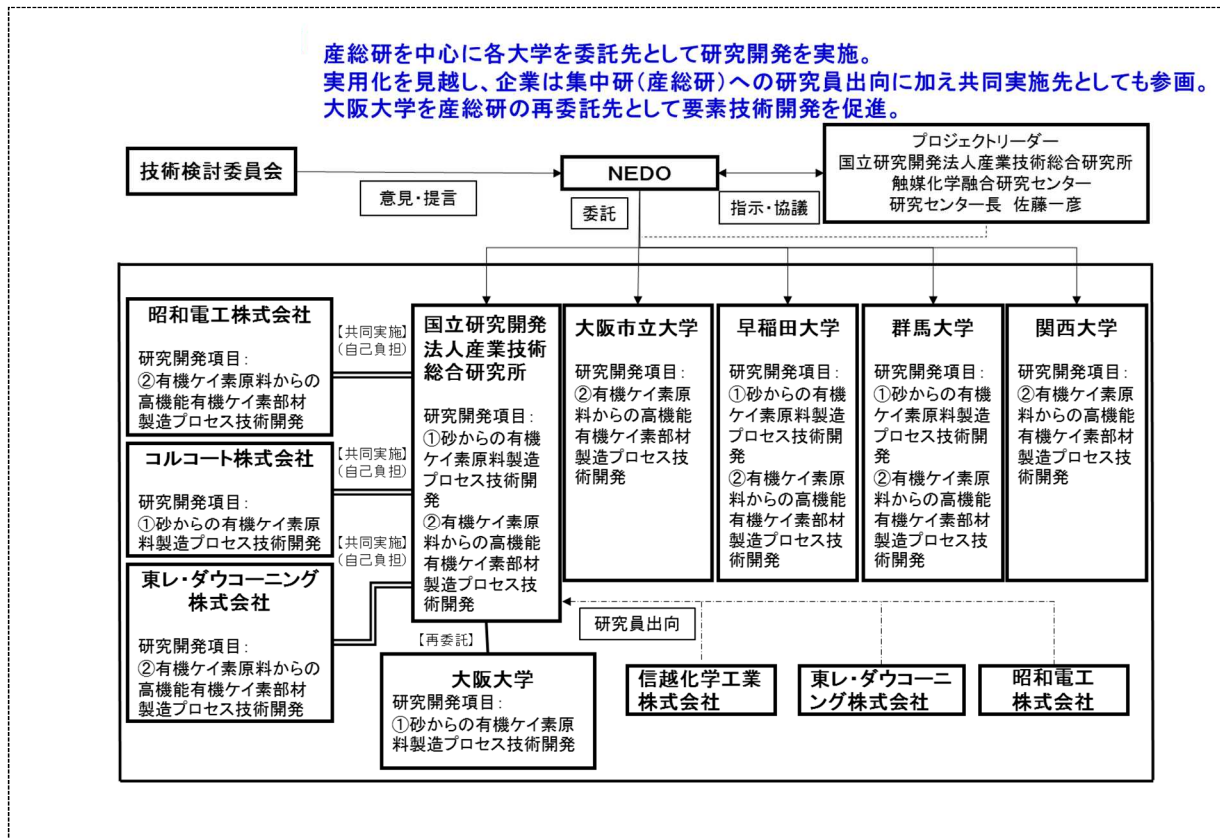


図 2.2.2-3 本事業における研究開発の実施体制 (2015 年度～2016 年度)

2017年度からは、早期の実用化が期待されている「②-1 ケイ素-炭素結合形成技術」の研究開発体制を強化する目的で、北里研究所(北里大学)を大阪市立大学の再委託先(研究開発項目②-1のうち新規な鉄錯体触媒の開発)にして要素技術開発を推進した。

また、2017年度には、東レ・ダウコーニング株式会社が本事業から脱退している。東レ・ダウコーニング株式会社の親会社であるダウコーニング株式会社は、ダウケミカル株式会社とコーニング株式会社の50%ずつ出資する合弁会社であったが、2016年6月に、ダウケミカル社の100%子会社となり、日本の国家プロジェクトへの参加が困難になったことが理由である。ただし、東レ・ダウコーニング株式会社が担当していた内容は、東レ・ダウコーニング株式会社を共同実施先としていた産業技術総合研究所が引き継ぎ、事業遂行上に問題はない実施計画(実施計画書に記載)とした(図2.2.2-4)。

なお、経済産業省直執行、NEDO 事業のいずれの事業においても、産総研・触媒化学融合研究センターの佐藤一彦研究センター長にプロジェクトリーダー委嘱している。佐藤一彦研究センター長は、アカデミア(大学)での触媒開発の経験と、産総研における企業との共同研究による開発技術の実用化の経験を有しており、本事業のような、触媒の基礎探索からプロセス開発や実用化までを見据えて進めていく必要のある技術開発を牽引するのに最適なプロジェクトリーダーである(図2.2.2-1～図2.2.2-4)。

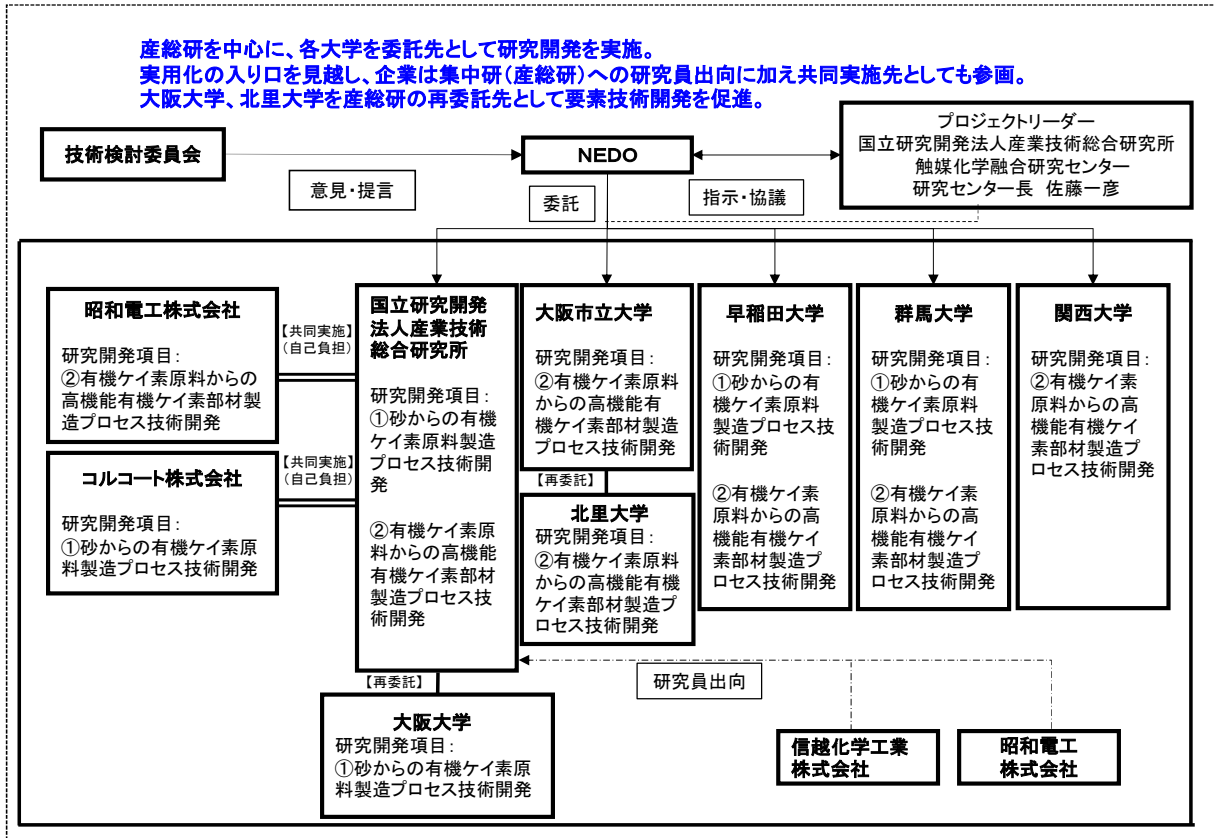


図 2.2.2-4 本事業における研究開発の実施体制 (2017 年度～2021 年度)



## 2.2.3 研究開発の運営管理

### 2.2.3.1 プロジェクト技術検討委員会（NEDO 主催）

プロジェクト進捗管理をするため、NEDO では外部有識者で構成される「技術検討委員会（研究開発の進捗状況把握と実用化に向けたマネジメント）」を設置した。技術検討委員会では、実施者からの進捗報告を受けて、プロジェクト運営に関する方向性の指導をするとともに、研究開発の技術的な内容に関する指導も行った。また、中間評価結果に対する対応方針についての反映も行った。

本事業における技術検討委員会の委員（外部有識者）を示す（表 2.2.3-1）。事業を開始した 2012 年度は、3 名の有識者（持田委員長、寺田委員、室井委員）であったが、2013 年度には 2 名の有識者（辻委員、松川委員）に対して追加委嘱を行い、5 名の委員体制とした。さらに 2018 年度には 1 名の有識者（長瀬委員）、2020 年度には 1 名の有識者（府川委員）に追加委嘱を行い、最終的に 6 名の技術検討委員会体制とした。

技術検討委員の追加委嘱は、事業進捗に応じて行った。具体的には、プロジェクト開始時は学術分野が中心であった委員構成を、プロジェクト後半においては、成果の実用化を視野に産業分野を専門とする委員構成とした。

表 2.2.3-1 技術検討委員会委員

委員名	氏名	所属	専門分野	委員就任
委員長	持田 邦夫	学習院大学 名誉教授	有機ケイ素化学	2012年
委員(委員長代理)	辻 康之	京都大学 名誉教授	有機金属化学	2013年
委員	室井 高城	NEDO技術戦略研究センター フェロー アイシーラボ 代表	工業触媒	2012年
委員	寺田 真浩	東北大学 大学院理学研究科 教授	有機化学	2012年
委員	松川 公洋	京都工芸繊維大学 新素材イノベーションラボ 特任教授	有機ケイ素材料	2013年
委員	長瀬 公一	東レ株式会社 研究本部 嘱託	機能性材料	2018年
委員	府川 伊三郎	NEDO 技術戦略研究センターフェロー 株式会社旭リサーチセンター シニアリサーチャー	工業化学	2020年

※研究技術開発の実用化検討に向けて産業分野の有識者を追加  
 ・2018年度：長瀬公一委員(東レ)を追加  
 ・2020年度：府川伊三郎委員(旭リサーチセンター)を追加

技術検討委員会は、本事業が経済産業省の直執行であった 2012 年度～2013 年度にも NEDO が事務局となり開催（1 回／年）して、経済産業省との連携により外部有識者の意見を運営管理に反映している。2014 年度の NEDO への事業移管後は、研究開発の進捗状況や外部情勢の変化を適切にプロジェクトマネジメントに反映することを目的に、開催頻度を 2 回／年に増加（中間評価の年度は 1 回／年）した（表 2.2.3-2）。

技術検討委員会は、基本的には「実施者からの研究開発の進捗報告」と技術検討委員による「進捗確認」を主としているが、2019 年度の中間評価以降は、研究開発計画への反映を明確にすることを目的に、技術検討委員と実施者（全員）による主題を議論する討議を導入している。2019 年度中間評価以降の技術検討委員会の主題は以下の通りである。

技術検討委員と実施者（全員）による討議主題

- ・ 第 12 回（2019 年 12 月 19 日）  
2019 年度中間評価の指摘事項と最終 2 年間の研究開発計画への反映
- ・ 第 13 回（2020 年 10 月 30 日）  
プロジェクト成果の実用化検討に向けた取り組み
- ・ 第 14 回（2021 年 2 月 9 日）  
最終年度の実施計画の確認とプロジェクト成果の社会実装への取り組み
- ・ 第 15 回（2021 年 9 月 7 日）  
最終目標達成と実用化検討に向けた取り組み
- ・ 第 16 回（2022 年 3 月 2 日）  
有機ケイ素プロジェクト終了後の研究開発の取り組みと実用化検討
- ・ 第 17 回（2022 年 3 月 24 日）…臨時委員会
  - ・ 研究開発項目② - 3 における実用化の取り組み

表 2.2.3-2 技術検討委員会の開催履歴

開催年度	開催日時		場所
2012 年度	第 1 回	2013 年 2 月 27 日	経済産業省
2013 年度	第 2 回	2014 年 1 月 27 日	経済産業省
2014 年度	第 3 回	2014 年 11 月 19 日	産業技術総合研究所
	第 4 回	2015 年 2 月 26 日	NEDO 川崎本部
2015 年度	第 5 回	2015 年 10 月 9 日	NEDO 川崎本部
	第 6 回	2016 年 2 月 4 日	NEDO 川崎本部
2016 年度	第 7 回	2017 年 1 月 6 日	NEDO 川崎本部
2017 年度	第 8 回	2017 年 11 月 16 日	NEDO 川崎本部
	第 9 回	2018 年 3 月 1 日	NEDO 川崎本部
2018 年度	第 10 回	2018 年 10 月 19 日	NEDO 川崎本部
	第 11 回	2019 年 2 月 15 日	NEDO 川崎本部
2019 年度	第 12 回	2019 年 12 月 19 日	NEDO 川崎本部
2020 年度	第 13 回	2020 年 10 月 30 日	NEDO 川崎本部 (対面/オンライン開催)
	第 14 回	2021 年 2 月 9 日	NEDO 川崎本部 (対面/オンライン開催)
2021 年度	第 15 回	2021 年 9 月 7 日	NEDO 川崎本部 (対面/オンライン開催)
	第 16 回	2022 年 3 月 2 日	NEDO 川崎本部 (対面/オンライン開催)
	第 17 回	2022 年 3 月 24 日	NEDO 川崎本部 (対面/オンライン開催)

### 技術検討委員会の参加者（2019年度以降）

経済産業省（素材産業課）、NEDO（技術研究戦略センター、材料・ナノテクノロジー部）

委託先－産業技術総合研究所、大阪市立大学、早稲田大学、群馬大学、関西大学

再委託先－大阪大学、北里大学

共同実施先－コロコート株式会社、昭和電工株式会社

研究員出向－信越化学工業株式会社

#### 2.2.3.2 有機ケイ素プロジェクト全体会（プロジェクトリーダー主催）

事業開始から事業終了に至るまで、産総研 佐藤一彦プロジェクトリーダーが主催する「有機ケイ素プロジェクト全体会」（2回／年）を開催してきた。出席者は有機ケイ素プロジェクト参画機関の登録研究員を主体とする研究者で、NEDOはオブザーバーとして参加した。

有機ケイ素プロジェクト「技術検討委員会」（NEDO主催）が実施者からNEDOへの進捗報告と技術検討委員会から実施者へのフィードバックを主にするのに対して、「全体会」（実施者主催）はプロジェクト参画機関の研究者が研究開発の進捗報告を通して、比較的自由的な議論で情報交換を行うものである

開催は産総研、各大学、NEDO等で行い、2019年度以降の開催実績は以下の通り。

- ・2019年実績 1回（NEDO分室）
- ・2020年実績（COVID19影響で中止）
- ・2021年実績 2回（オンライン開催）

#### 2.2.3.2 NEDO－実施者の相互連携による運営管理

(1) 事業開始から事業終了まで、プロジェクトリーダー／サブプロジェクトリーダー／研究開発項目①②テーマリーダーが出席する進捗確認会議（1回／月）を実施した。

- ・2019年実績 11回（産総研）
- ・2020年実績 7回（産総研2回、オンライン5回）
- ・2021年実績 4回（オンライン）

(2) また、経産省予算要求（概算要求、財務省予算要求）、NEDO加速費（開発促進財源）の応募、プロジェクト成果の実用化方針、技術検討委員会での指摘事項の実施計画書への反映などについて、プロジェクトリーダー／サブプロジェクトリーダーと定期的な議論を行った。

- ・2019年実績 5回
- ・2020年実績 3回
- ・2021年実績 4回

(3) 実施者から提出される「従事日誌／従事月報」（委託先の業務管理者が確認）をNEDOが定期的（1回／月）に確認して、研究開発の進捗と課題を把握した。同時に、NEDOは実施者から提出される予算執行表も定期的（1回／月）に確認して、予算執行状況から研究開発の遅延などについてはも定期的に把握した。

※労務費を請求しない実施者に対しては、予算執行表と同時に簡易月報の提出を依頼。

- (4) NEDO 中間検査（前年度フォローアップ検査と合わせて最低 2 回／年）に合わせて実施者の研究開発拠点を訪問して、新規導入装置、研究開発項目の進捗と課題把握、プロジェクト終了後の実用化検討に向けた方針などを確認した。
- (5) 実施者から提出されるプロジェクト成果（知的財産権、学会発表／論文発表など）をその都度受理（2020 年度からは NEDO が構築した PMS（Project Management System を使用）することで、研究成果の計数把握を行った。なお、プロジェクトとして PR 効果の高い顕著な研究成果については、NEDO と実施者が相互連携して同時プレスリリースするなどの研究管理を行った。

### 2.2.3.2 NEDO におけるプロジェクト進捗管理と課題対応

- (1) NEDO ではプロジェクト進捗をリアルタイムに共有して、プロジェクトマネジメントに反映させるため、以下の報告を NEDO 内部で定常的に実施している。なお、これら進捗管理により、研究開発に遅延が発生する課題については、NEDO 開発促進財源（加速費）を事業進捗に合わせて投入した（2019 年度、2020 年度、2021 年度）。
  - ・ NEDO 四半期報告会（4 回／年）
  - ・ 部内会議（毎週）
  - ・ 事業計画に影響を及ぼす非定常時（地震、事故など）における実施者からの報告事項の共有（随時）
- (2) NEDO では、化学産業と有機ケイ素産業における国内外の技術動向を把握することで、実用化検討に向けたプロジェクトマネジメントを経済産業省とプロジェクトリーダーと連携しながら行った。化学産業と有機ケイ素産業における国内外の技術動向の把握については、プロジェクトリーダー／委託先／業界団体／業界関連企業に対するヒアリングを行うとともに、有機ケイ素に市場調査と技術動向調査を定期的に行い、日本国内外の技術動向、有機ケイ素産業の国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献可能性などを把握した。
  - ・ 2014 年度／有機ケイ素製造プロセスの技術動向及び有機ケイ素部材の開発ニーズに関する検討
  - ・ 2017 年度／有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査
  - ・ 2021 年度／有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査
- (3) NEDO では、プロジェクト終了後の実用化検討の早期開始を視野に、当初の事業計画を前倒しできる部分は経済産業省に予算要求を行い、最終目標の達成に影響を及ぼす新たな課題の解決には NEDO 開発促進財源（加速費）を準備した（表 2.2.3-3）
  - ・ 政府予算（2020 年度）／1kg スケールアップ検証（研究開発項目①-1）
  - ・ 加速予算（2019 年度～2021 年度）／新たな反応系の探索（研究開発項目①-2）と 1kg スケールアップ検証と有機ケイ素部材の物性評価（研究開発項目②）

表 2.2.3-3 NEDO 開発促進財源（加速費）投入実績

件名	年度	金額 (百万円)	目的	成果
有機ケイ素部材の連続精密合成検証	2019年度	50	有機ケイ素部材を連続的に大量合成できる装置導入(100g～1kgオーダー)	反応プロセスを1g～10gから1kgスケールにする場合の課題(反応容器の温度分布/生成物の収率/選択率に与える影響)の解明。
有機ケイ素部材のスケールアップ合成	2020年度	25	250g～1kgスケールの反応条件確立、残留触媒低減と構造制御技術の向上	反応容器の大型化による副生成物量の増加、品質安定性の低下(残留触媒起因)、物性ばらつき(構造のばらつき)が顕著になる課題を解決。
Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発 <sup>(1)</sup>	2020年度	110	研究開発項目①-2における触媒設計の見直し、触媒のスクリーニングによる新触媒や新反応条件の発見	Pd/C触媒を用いた前処理・反応条件の最適化と、NaBH <sub>4</sub> を用いた500gまでのスケールアップの達成。
	2021年度	50		Q単位原料(トリメチルアルコキシシラン)での反応確認と、NaBH <sub>4</sub> を用いた1kgまでのスケールアップ合成の達成。
砂から有機ケイ素部材を製造する一気通貫プロセスの検証 <sup>(2)</sup>	2021年度	156	砂から高機能有機ケイ素部材(シリコン)を一気通貫で製造するプロセスの検証	砂から合成したQ単位構造中間原料を出発物質とする有機ケイ素部材(Q <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )への一気通貫プロセスを検証。
有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査 <sup>(3)</sup>	2021年度	15	市場で受け入れられる材料価格、実用化が有望な技術の社会ニーズを把握	20年後の日本/世界市場が求める有機ケイ素の市場予測と産業構造などに生じる変化を想定した社会ニーズを把握。

**2019年度中間評価指摘事項**

- (1) Q単位中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発については、本事業の中心的課題とも言えるので、ここに研究資源を集中させて、実用化が期待される有益な知見が得られるよう進めていただきたい。
- (2) 珪砂から高機能シリコン材料まで低エネルギー合成プロセスの一気通貫を実現して欲しい。
- (3) 企業サイドが適用分野や市場についてイメージしやすくするために、市場で受け入れられる材料価格を調査し、実行可能性調査(FS)を実施した上で、開発材料の紹介時に概算価格が提示できるような対応が望まれる。

2019年度の「有機ケイ素部材の連続精密合成検証」は、有機ケイ素部材を連続的に大量合成できる装置(100g～1 kgオーダー)を導入することにより、最終目標達成に解決が必要となった、反応プロセスを1g～10gから1kgスケールにする場合の課題(反応容器の温度分布/生成物の収率/選択率に与える影響)の解明を行った。

2020年度の「有機ケイ素部材のスケールアップ合成」は、2019年度に引き続いて、250g～1kgスケールの反応条件確立/残留触媒低減と構造制御技術の向上を行うことにより、最終目標の達成に必要となる、反応容器の大型化による副生成物量の増加、品質安定性の低下(残留触媒起因)、物性ばらつき(構造のばらつき)が顕著になる課題を解決した。

2020年度～2021年度の「Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発」は、2019年度の中間評価の指摘事項に対応して、研究開発項目①-2における触媒設計の見直しと触媒のスクリーニングによる新触媒や新反応条件の発見を行うことにより、2020年度に、Pd/C触媒を用いた前処理・反応条件の最適化とNaBH<sub>4</sub>を用いた500gまでのスケールアップ、2021年度にはQ単位原料(トリメチルアルコキシシラン)での反応確認とNaBH<sub>4</sub>を用いた1kgまでのスケールアップ合成を達成した。。

2021年度の「砂から有機ケイ素部材を製造する一気通貫プロセスの検証」は、2019年度中間評価での指摘事項に対応して、砂から合成したQ単位構造中間原料を出発物質とする有機ケイ素部材(Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)への一気通貫プロセスを検証した。

2021年度の「有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査」は、2019年度中間評価での指摘事項に対応して、20年後の日本/世界市場が求める有機ケイ素の市場予測と産業構造などに生じる変化を想定した社会ニーズを把握した。

## 2.2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

### 2.2.4.1 実用化につなげる戦略

本事業は基礎的・基盤的研究開発のため、実用化の考え方は「当該研究開発で開発された技術によって製造されたサンプルの顧客への提供が開始されることをいう。ここでの「サンプルの顧客への提供」は、ユーザー企業が要求する機能を発現する同品質のものを繰り返し提供できるものとする。」と定義されている。

一方で、公的研究機関（産業技術総合研究所）と大学の参画が主体となっている本事業では、プロジェクト研究開発成果をどのようにして実用化を進める民間企業に提供（移行）するかが戦略ポイントとなる。事業終了時（2021年度末）において、産業技術総合研究所の共同実施先として有機ケイ素製造企業（信越化学工業株式会社、コルコート株式会社、昭和電工株式会社）が研究開発体制として参画しているが、これら有機ケイ素製造以外にもプロジェクトの研究成果を幅広く普及することが実用化検討に向けては必要となる。

以上から、実用化検討に向けた戦略は、プロジェクト成果を提供する顧客探索と、有機ケイ素プロジェクト成果を顧客（ユーザー企業）に提供する体制構築とした（図 2.2.4-1）。

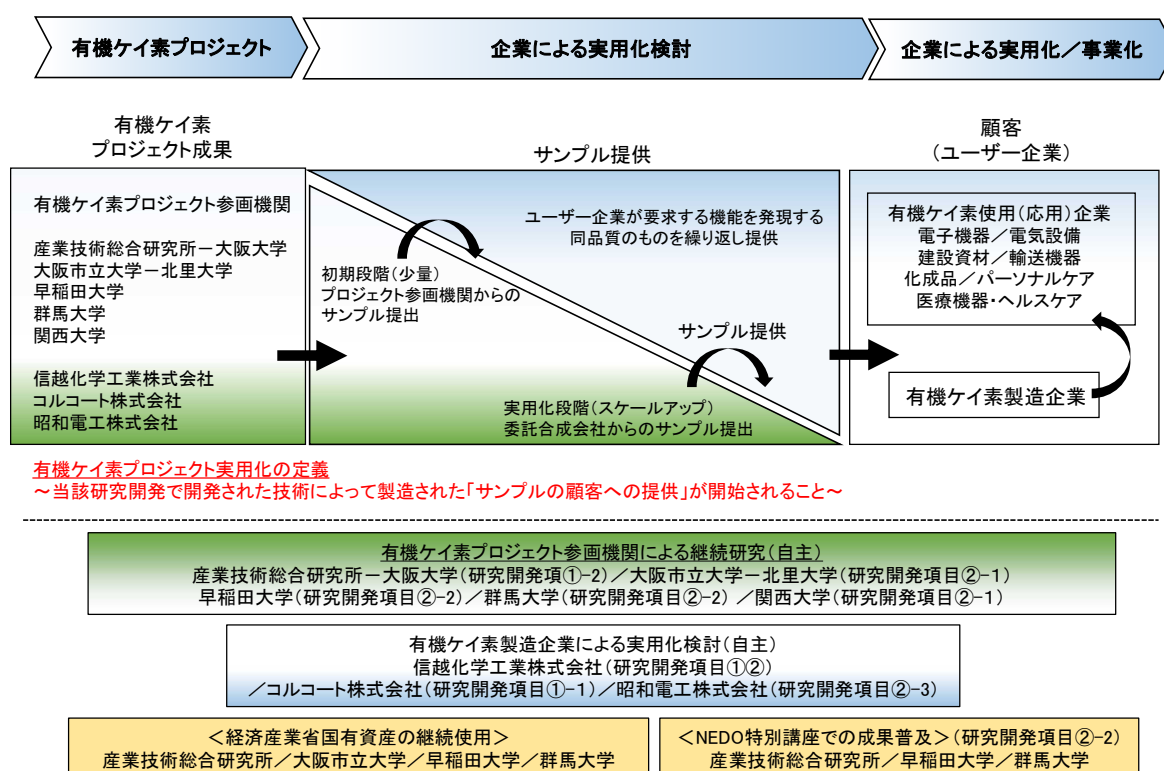


図 2.2.4-1 本事業における実用化につなげる戦略

顧客は有機ケイ素製造企業と有機ケイ素使用（利用）企業に分類整理した。顧客の潜在可能性は、「2021年度/有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査」と「2017年度/有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査」でヒアリング済を行っている。同時に、潜在顧客の探索は、プロジェクト成果を展示会出展する広報活動でもビジネスマッチングとして実施してきた。

2019年度以降の展示会展示の実績は以下の通りである。

- ・ nanotech2019 (2019年1月30日～2月1日)
- ・ NEDO フェスタ in 関西 2019 (2019年12月17日～18日)
- ・ nanotech2020 (2020年1月28日～31日)
- ・ nanotech2021 (2020年12月9日～11日)
- ・ 第1回サステナブルマテリアル展(高機能素材展) (2021年12月8日～10日)、
- ・ nanotech2022 (2022年1月26日～28日)、

プロジェクト成果の顧客提供(サンプル提供)については、初期段階(少量)の場合は、プロジェクト参画機関から直接提供(共同研究)するが、実用化段階(スケールアップ)の場合は、公的研究機関/大学を主とするプロジェクト参画機関では対応できないため、委託合成会社を経由してサンプル提供できる体制をプロジェクト期間に構築している。

一方の体制構築は、プロジェクト成果の実用化に向けた継続研究(自主)を有機ケイ素プロジェクト参画機関が研究を開始している(継続研究に必要な実験装置は、経済産業省国有資産の継続使用を承認済)。同時に、有機ケイ素製造企業における実用化検討(自社展開)も並行して立案されている(民間企業の研究者を「産総研特定集中研究専門員」として産総研に登録することと、プロジェクトの触媒技術を共同実施者の社内(民間企業)で検討する体制をプロジェクト期間に構築済)。また、研究開発項目②-2については、高性能新規シリコン材料の市場創出を視野に、プロジェクト成果の普及と周辺研究の実施を目的とする「NEDO 特別講座」を開始している。

#### 2.2.4.2 知財マネジメント

経済産業省と NEDO の委託事業では、日本の技術競争力の強化や世界的な市場の獲得を目指して、研究開発の成果である知財を創生する知財マネジメントを、各々の事業の特徴を考慮しながら実施している。

本事業は、2012年度に未来開拓研究プロジェクトの一つとして、経済産業省の直執行で開始された。「未来開拓研究プロジェクトの実施に関する基本方針」(経済産業省 平成 24・03・21 産第 5 号)では、「未来開拓研究プロジェクトにおいては、参加者のシナジー効果の発揮等によるプロジェクトの目的(研究開発の成功と成果の事業化による国益の実現)達成を確実にするため、知的財産について適切な管理を行う。」との記載があり、知的財産が原則として参加者に帰属することを前提に、プロジェクトの推進を阻害する要因を防止するため、プロジェクトごとの事情に応じた適切な措置を講ずることが必要とされている。経済産業省直の直執行期間においては、この考え方に基づいて作成された「産業技術研究開発(有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発)知的財産権等取扱規程」を策定の上、「知的財産権の取扱いに関する合意書」を関係者間で取り交わし、これらに従って知財の管理を行っている。

本事業が 2014 年度に NEDO に移管されてからは、経済産業省の定める「未来開拓研究プロジェクトの実施に関する基本方針」に加えて、NEDO の定める「NEDO プロジェクトにおける知財マネジメント基本方針」に基づいた知財マネジメントも実施している。具体的には、



「産業技術研究開発（有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発）知的財産権等取扱規程」の見直しを行い、合意書を実施者間で取り交わした上で、これに基づいた知財管理を2014年度から行っている。なお、この規程の概要は以下の通りである。

- ・ 研究開発結果に基づく知財に関する決定者はプロジェクトリーダー。
- ・ 知財権はプロジェクト参加者に帰属。
- ・ プロジェクト参加者は、非参加者よりも有利な条件で知財権を使用可能。
- ・ 知財権実施等に対する障害の排除。
- ・ 参画機関(大学)への不実施補償はなし。

以上のように、本事業では、日本の技術競争力の強化や世界的な市場の獲得を目指した「知財マネジメント」体制が厳密に整備されており、その効率的な運用も図られている。

本事業における知的財産権等に関する戦略は以下の通りである（図 2.2.2-5）。プロジェクトでの知的財産は、オープン／クローズ戦略に従い、「非競争領域／競争領域」と「公開／非公開」にマトリックス分類する。「非競争領域／公開」（触媒寿命評価等）については、学会論文、講演会等発表などを行い、「競争領域／公開」（新規触媒合成技術、新規有機ケイ素化合物）については、特許出願より積極的に権利化を行う。また、「競争領域／非公開」についてはノウハウとして匿秘する。

一方の戦略的な特許取得は、「基本特許」と「戦略出願（個別重要特許）」に分類して特許出願を行った。基本特許は「金属ケイ素を経由しない中間原料製造技術」「有機ケイ素原料製造技術」「ケイ素－炭素結合形成技術」「ケイ素－酸素結合形成技術」「ケイ素－ケイ素結合形成技術」について出願を行っている。これに対して、戦略特許は図に示すような基本特許の周辺技術となる特許出願を行っている。

	非競争域	競争域			非競争域	競争域
公開	触媒寿命評価等	新規触媒合成技術 新規有機ケイ素化合物 製造方法	積極的に 権利化	公開	学会・論文・ 講演会等発表	特許出願
					373件（総数） 127件 2019年度-2022 年度9月現在	228件（総数） 69件 2019年度-2022 年度9月現在
非公開	—	有機ケイ素・触媒原料の 選択	ノウハウとして 匿秘			

▶ 戦略的出願

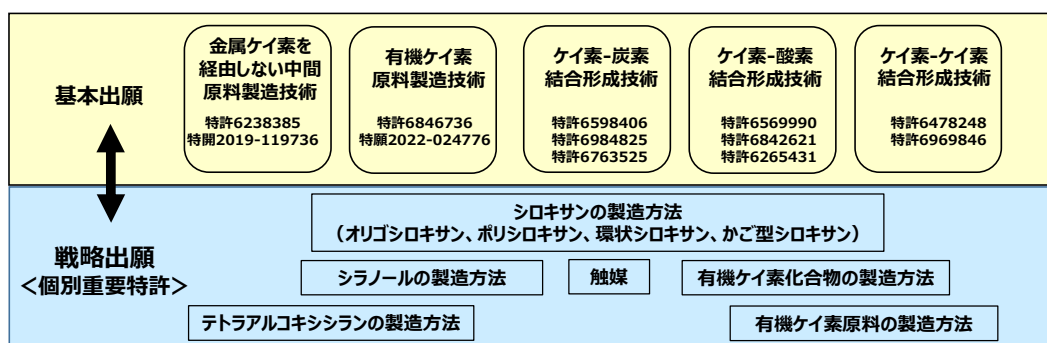


図 2.2.2-5 本事業における実用化につなげる戦略



## 2.3 情勢変化への対応

本事業は 2012 年度に未来開拓研究プロジェクトの一つとして、経済産業省の直轄事業で開始されたが、3 年目となる 2014 年度に経済産業省から移管されて NEDO 事業となった。NEDO 事業として移管された以降の動向・情勢変化の対応実績を示す（表 2.3-1）。

表 2.3-1 動向・情勢変化の対応実績（NEDO 事業移管後）

情勢	対応
<b>&lt;2014年度&gt;</b> 2012年度に経済産業省直轄執行として開始されたが、3年目となる2014年度からNEDOに移管された。	プロジェクトマネジメントを強化する目的で、2013年度まで産業技術総合研究所の再委託先であった4大学にNEDOから直接委託する体制とした。
<b>&lt;2015年度&gt;</b> 産学官の綿密な連携による効果的・効率的なデータ収集を行い、学術レベルで得られた成果を実用化につなげる必要性があった。	有機ケイ素製造企業3社(昭和電工株式会社、コロコート株式会社、東レ・ダウコーニング株式会社)が共同実施先として参画する体制を構築した。 (東レ・ダウコーニング株式会社は国プロ参画方針の変更により2017年に脱退)
<b>&lt;2017年度～2019年度&gt;</b> 実用化に向けたNEDOプロジェクトマネジメントとして、研究開発項目の選択集中が必要になった。	研究開発項目①-3:2018年度から中止。 ⇒実用化には、さらなるコストと時間がかかるため。 研究開発項目①-4:2016年度で終了。 ⇒実用化の見通しが不明のため。 研究開発項目①-5:2019年度から中止。 ⇒実用化には、さらなるコストと時間がかかるため。  **研究開発リソースを研究開発項目①-2(課題解決の加速)と、研究開発項目②-2(新規な市場創出の可能性検証)に集中投資する方針に変更した。
<b>&lt;2020年度～2021年度&gt;</b> NEDOマネジメントとして、実用化検討ステージの取り組みが必要になった。  <b>&lt;2019年度中間評価指摘&gt;</b> ケイ砂から高機能シリコン材料合成プロセスの一貫通貫を実現して欲しい。サンプル提供を行い、ユーザーともにその用途を考えていく必要がある。	砂から有機ケイ素部材を一貫通貫で製造するプロセスの検証と、企業による実用化検討を確実に開始できるようにするため、有機ケイ素サンプルの顧客提供を加速した。
<b>&lt;2022年度～&gt;</b> プロジェクト終了後の実用化検討に向けた体制構築が必要になった。	・有機ケイ素プロジェクト成果普及のためNEDO特別講座を開始。 ・経済産業省国有資産(プロジェクト購入資産)の貸与。

### (1) NEDO 移管時における採択審査<2014 年度>

2012 年度に経済産業省直轄事業（未来開拓プロジェクト）として開始されたが、3 年目となる 2014 年度から NEDO に移管された。プロジェクトマネジメントを強化する目的で、2013 年度まで産業技術総合研究所の再委託先であった 4 大学に NEDO から直接委託する体制とした。NEDO 移管時における体制変更の妥当性は、外部有識者による採択審査委員会に諮問した（表 2.3-2）。

表 2.3-2 NEDO 移管時における採択審査委員会委員

区分	氏名	所属	役職
委員長	御園生 誠	東京大学	名誉教授
委員	染宮 昭義	神鋼リサーチ株式会社	主席研究員
委員	府川 伊三郎	(元)福井工業大学	教授

### (2) 研究開発体制の変更<2015 年度>

本事業を効果的・効率的に推進するには、産学官の綿密な連携によるデータ収集を行い、学術レベルで得られた成果を実用化につなげる必要性があり、2014 年度中間評価でも同様の事項が指摘がされた。このため、民間企業の研究者が産総研に出向することだけでなく、

製造企業 3 社（昭和電工株式会社、コルコート株式会社、東レ・ダウコーニング株式会社）が産総研の共同実施先として参画する体制構築をした。これは、産総研からの技術移転を早めるだけでなく、実用化検証が民間企業の社内でオンサイト検討できるため、実用化の可能性を高確度で判断できる。

#### (3) 研究開発項目の選択集中＜2017 年度～2019 年度＞

事業成果の実用化に向けたプロジェクトマネジメントとして、研究開発項目の選択を 2017 年度から実施した。具体的には、研究開発を進めた結果、実用化が難しいと判断した研究開発項目①-4 を 2016 年度で終了とした。さらに、プロジェクト成果を実用化に移行するまでには、さらなる研究開発リソース（研究開発期間と研究費）が必要と判断された①-3 を 2018 年度から中止にした。また、研究開発項目①-3 と同様、プロジェクト成果を実用化に移行するまでには、さらなる研究開発リソース（研究開発期間と研究費）が必要であることと、限られた予算で研究開発を確実に遂行する必要がある研究開発項目①-2 と②-2 に研究開発リソース（一部は NEDO 開発促進財源（加速費）も投入）を集中するため、研究開発項目①-5 は 2019 年度から中止にした。

#### (4) 実用化検討ステージの取り組み＜2020 年度～2021 年度＞

NEDO マネジメントとして、プロジェクト終了後の実用化検討ステージの取り組み（実用化に向けた事前検討）を 2020 年度から実施した。具体的には、砂から有機ケイ素部材を一気通貫で製造するプロセス検証と、企業による実用化検討を確実に開始できるようにするための有機ケイ素サンプルの顧客提供を加速した。これは、2019 年度中間評価で「ケイ砂から高機能シリコン材料合成プロセスの一気通貫を実現して欲しい。サンプル提供を行い、ユーザーとともにその用途を考えていく必要がある」との指摘事項を背景にしている。

#### (5) 実用化検討に向けた体制構築＜2020 年度～2021 年度＞

有機ケイ素プロジェクト終了後の実用化検討を確実にするための体制構築を実施した。具体的には、高性能新規シリコン材料の市場創出を視野に、研究開発項目②-2 の成果の普及と周辺研究を実施を目的とする「NEDO 特別講座」を開始した。また、成果の実用化に向けた継続研究（自主）を有機ケイ素プロジェクト参画機関が実施できるように、経済産業省国有資産を継続使用できるよう貸与承認した。

## 2.4 中間評価への対応

### 2.4.1 2014年度中間評価

「総合評価」＜肯定的意見＞では、「本テーマは高付加価値材料である有機ケイ素原料の素原料を国内産原料に転換しようとする意欲的なもので、産業の国際競争力強化、雇用確保に貢献する産業戦略上重要なテーマである。有機ケイ素原料の原料供給を、現在海外の技術で海外の企業により生産されている金属ケイ素に頼らず、国内の企業により実施可能な反応・技術を新たに開発することにより実現しようとするプロジェクトであり、これを遂行する意義は極めて大きい。学術的にも産業的にもインパクトがあり、世界に先駆けたチャレンジングなテーマ設定であり大変素晴らしい。これまで多くの研究成果を挙げていることに感激すると共に、ほぼ当初の目標を達成されていると感じた。今後、より大きな成果を挙げられることを多いに期待している。」があった。

「総合評価」改善すべき点＞での指摘事項には、下記の対応をした。

番号	指摘事項＜問題点・改善すべき点＞	対応結果
1	研究項目①においては、エネルギー消費、経済性がポイントであり、従来プロセスに比較してどの程度改善されるか、具体的プロセスを想定しそれに依拠した現実性のある定量的評価を実施すべきである。現在の評価法は早急に改善すべき。研究項目②は機能がポイント。これについても具体的な機能を早い時期に想定することを期待したい。	研究項目①は、民間共同実施者と共に研究開発を進めることで、現行比較での経済優位性を考えたプロセスを開発して現実的な評価を開始した。研究項目②は、民間から共同実施者を募集して、川下で有機ケイ素部材を展開する想定を開始した。
2	当初構想では素原料・中間原料・製品がシリーズになっており、中間原料が定まらないと、製品化へのルートも定まらない。中間原料を数種類の中核的物質に絞り込んで、当初構想の実験室レベルでの一貫通貫の実証を優先的に実施する必要がある。	実験室レベルで実証可能なサンプル量が得られてから実施する (2017年度以降)。
3	商業化を見据えたより明確な目標設定とそれを実現するための開発すべき要素技術の明確化が必要ではないか。研究テーマ全体の資源配分の再検討が必要ではないか。「やるべきこと」ではなく「やれること」に偏っている傾向も見える。	早期の商業化を実現するため、民間企業と共同研究実施体制性を構築して、市場要求のある具体的な化合物製造のための要素技術を開発した。
4	有機ケイ素原料を砂から得るという研究項目①においては、アルコキシシランの合成という大きな成果を上げているものの、産業的なインパクトを念頭に置いて目標とすべきアルキルアルコキシシラン類またはアリールアルコキシシラン類の合成については、要素技術開発の具体的な道筋が未定である。人的、および研究資源を投入してこの課題の解決に注力すべきと思われる。	ナノ金属触媒を使用することで達成した。

5	砂から汎用有機ケイ素原料の製造プロセスに関する開発研究のプロジェクト全体における比重が相当大きいと推定される。しかし実際には、ここへの研究資本の投下が少ないように思われる。	NEDO 加速資金の投入を行い、複数の製造プロセス候補を抽出した。
6	研究開発を担当するメンバーが有機金属化学関係に片寄っており、問題の捉え方が有機化学的な視点に偏る恐れがある。今後、無機化学やプロセス工学等の研究者の参加を積極的に受け入れる必要がある。	無機化学の研究開発の中心となる研究者を2名増強するとともに、共同実施先として事業を持つ民間企業との連携研究を開始した。
7	技術委員会のメンバーに、企業からの参画者を増やすべきと感じる。年に1度一年間の成果に基づいて、その後の取り組み方と開発技術の応用展開について、しっかりとした議論を行うことが望まれる。特に研究項目②で新たに見出された触媒反応および新規化合物など、短期での実用化の可能性の高いサブテーマについては、上記技術委員会での議論を踏まえた上で、研究推進加速予算などを活用して、十分な支援体制を構築すべきと考える。	NEDO 加速資金を利用して、民間企業の複数社と短期実用化の可能性が高いサブテーマの研究開発を集中的に実施した。成果は共同で特許出願されている。

#### 2.4.2 2016年度中間評価

「総合評価」では、「酸化ケイ素を出発物質として一貫通貫でシリコン等を製造する新しい体系と応用を生み出す研究指向は、限られた日本の資源エネルギー環境にあっては望ましい取り組みであり、新産業を生み出す可能性を秘めている点、大変有意義である。エネルギーや環境問題を考えれば取り組みは至極当然の方向であるので、これまで成立してこなかった方が不思議なくらいである。研究計画やマネジメントは、ケイ素化学の広さ、また開拓領域の広さゆえに、比較的広範囲にわたっているが、それぞれにおいて斬新なアイデアと企業ニーズを取り入れ設定させており、中間評価時点においては有効なものになっている。すでに、酸化ケイ素からテトラアルコキシシランの合成に成功し、実用性と工業的実施性を検証しつつあり、最重要項目の第一段階はクリアできている。また、ケイ素化合物合成のため様々な基本要素技術も斬新な形で構築されつつあり、今後の成果が期待される。金属ケイ素の製造を経由せず、シリカから直接テトラアルコキシシランを合成するプロセスが、無機材料を使うことで改善され、比較的低温の条件で、様々な種類の SiO<sub>2</sub> 源から効率よく実現できることが確認されたことで実用化の目途が立ったことは、本事業を実現する上で大きな前進であり、高く評価できる。難問である効率のよい有機基導入法の開発という課題がまだ残されているが、その萌芽となる幾つかの成果が、実験と理論計算の両面からのアプローチで得られて来ており、これには現在行っている萌芽発見と課題解決のどちらにも偏らないバランスのよい方法が功を奏しているものと思われる。ケイ素材料の原料供給を、国産の技術により国内の原料を使って国内の工場で実現させるためにも、是非とも本プロジェクトを成功に導いてもらいたい。」があった。

「総合評価」＜改善すべき点＞での指摘事項には、下記の対応をした。

番号	指摘事項＜問題点・改善すべき点＞	対応結果
1	<p>第一段階の反応に対し 1kg で 50% の反応率で 50% の選択性である必然性は全くない。むしろ、選択性を高める方策の検討と実施、またより工業の実施性を高めるための取り組みを化学工学的な専門家や企業の積極参画を得て実施するなど、レベルをスピーディにアップさせるべきであろう。スケールを上げたときに発生する様々な問題点がプロセス自体の実現可能性を極度に低下させることは多々あるので、かなり早い時期に問題点を洗い出し、対策を具体化させておくことが肝要である。</p>	<p>研究開発項目①-1「2019 年度前半までに反応率 70% 及び選択率 70% を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。」を基本計画と実施方針に明記した。さらに、実用化とコストを意識した化学工学プロセスシミュレーションの実施と、民間の共同実施者の社内で、プロジェクトによる技術検証をオンサイトで検討開始した。</p>
2	<p>①Si-C 結合形成のモデル化合物が何れもアルキル/アリール置換シラン化合物であり、テトラアルコキシシランに应用展開出来るかを早期に確認する必要がある。②テトラアルコキシシランを原料とするジアルキル置換体の社会実装可能性を覗かせる成果は得られていない。当初構想実現の為のキーであるテトラアルコキシシランのジアルキル化技術開発への研究開発資源配分が相対的に低かった。この結果、実験室的な一貫通貫のシナリオ実証に至らなかったと理解する。</p>	<p>アルコキシシラン化合物を用いた検討によって得られた知見を基に、Q 単位構造中間原料（テトラメトキシシラン等）を出発原料として有機ケイ素原料を製造するための触媒種と反応条件の検討を開始した（2017 年実施方針、実施計画書に記載）。また実用化の見込みが低い①-4（高活性ケイ素化学種を經由した有機ケイ素原料製造法の開発）については 2016 年度末で検討を終了した。</p>
3	<p>Si-C 結合技術の開発が停滞している。この点がブレークスルーできないと本プロジェクトの成功はあり得ない。配位子を含めた Fe 触媒設計を進めて現行の Pt 触媒の 1/10 以下の価格で提供できる目処をつかんで欲しい。また Fe 触媒が材料系中に残存した場合の影響を明確にして、触媒設計にフィードバックして欲しい。産総研含めアカデミア側の実施者はシリコン工業を正確に把握し、本プロジェクトが如何にチャレンジングかをよく認識すべき。またシリコン工業からの実施者も、現状の実態を丁寧に説明すべき。Rochow 法は 50 年以上使われ続け高度にリファインされ、プロダクトミックス等のバランス含め高度に最適化・効率化されている。</p>	<p>研究開発項目の選択集中により、リソースを①-2(Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発)に移行した。配位子を含めた Fe 触媒設計は民間企業との共同研究で実用化の可能性を検討開始した。さらに、NEDO による「有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査」、企業との共同研究におけるニーズ説明、プロジェクト成果の広報活動を含めた展示会（エコプロ展、nanotech 展など）出展から、シリコン工業のエンドユーザーを含めたヒアリングと技術動向を継続的に把握している。なお、プロジェクト参画企業は、プロジェクト関連会議、産総研への研究員出向、共同研究を通して、アカデミア側に市場ニーズを継続的に説明もしている。</p>

4	<p>「実用化」の意味するところをプロジェクトとして今一度コンセンサスを取り、今後は、それに向けて力を注いでいく必要がある。そのためには、何をどこまで本プロジェクト内でやり、どこからを企業と共同でやり、どこからを企業にまかせるかの見通しを立てる必要がある。</p>	<p>民間企業による実用化検討は、事業終了後の 2022 年度からとしているが、早期に実用化できるものは、民間企業の社内でオンサイト検証できる見直しを実施した。</p>
5	<p>「ケイ素－炭素結合」を直接形成させるプロセスだけでなく、ケイ素－炭素結合をはじめ様々な結合に容易に変換できる「ケイ素－水素結合」の形成にもっと重点を置き、それを起点として直接法からは得られないケイ素材料を合成する経路を開発するのも一つの方向であるとする。また、企業からの要望を聴き、それを取り入れて行くだけでなく、直接法にはない本プロセスの優れた特徴の発見に力を注ぎ、その特徴を活用したり企業側へ発信したりして行くこともまた重要であるとする。</p>	<p>研究開発項目①-2 において、2019 年度末に「テトラアルコキシシランの水素化反応に有望な触媒種を選定して最適な反応条件についての指標を得る」ことを実施方針に明記した。さらに、企業との共同研究を継続的に実施すると共に、展示会などでの成果 PR を積極的に開始している。</p>
6	<p>テトラアルコキシシランからジメチルあるいはジフェニルジアルコキシシランの合成に道筋を拓く必要がある。原料を砂から得るという研究項目①においては、複数の天然砂からアルコキシシランの合成を行うという成果を上げている。このアルコキシシランのヒドロシランへの変換反応においてもモデル系で萌芽的な成果を得ているものの、産業的なインパクトを念頭に置いて目標とすべきメチルまたはアリールアルコキシシラン類の合成については、要素技術開発の具体的な道筋が未だ不明である。同課題の解決への注力が必須である。現在、世界的にバルクで使われるこれらのシリコン部材の合成が、ケイ素化学工業の低エネルギー化、低炭素化への鍵技術となろう。これに関連して、バルク有機ケイ素材料の低エネルギー合成手法の確立と、未踏機能性有機ケイ素材料の創出の明確な区別が必要と感じる。研究項目②で新たに見出された触媒反応および新規化合物など、短期での実用化の可能性の高いサブテーマについては、上記技術委員会での議論を踏まえた上で、研究推進加速予算などを活用して、前倒しで実用化のための十分な支援体制を NEDO 側で構築すべきとする。</p>	<p>2019 年度末に「Q 単位構造中間原料（テトラメトキシシラン等）を出発原料とした場合の反応条件を精査して、有望な触媒種と反応経路の候補を選定する」ことを目標に、技術検討委員の知見を得ながら研究開発を推進している。アルコキシシランのヒドロシランへの変換反応は、遷移金属ヒドリド錯体触媒を用いる方法の検討において、触媒配位子の更なる改良に重点をおくことにした（実施方針、実施計画に記載済）。バルク有機ケイ素材料の低エネルギー合成手法の確立は、小型ベンチプラントによる検討を予定しており、未踏機能性有機ケイ素材料の創出は、企業との共同研究により推進をしている。なお、有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査を NEDO 事業として実施。ケイ素企業にヒアリングも実施して、外部刺激に応答して活性が変化する触媒系の開発を②-1 に追加した。同時に、事業成果に関心あるユーザーとビジネスマッチングを行い、サンプル提供につながる実用化支援を実施した。</p>

### 2.4.3 2019年度中間評価

「総合評価」＜肯定的意見＞では、「有機ケイ素材料は、今や多様な工業製品や日用品に広範に使われているのみならず、様々な有用な化合物を合成する化学反応の試薬や置換基としても重要な位置を占めており、化学の基礎から応用に至るまであらゆる分野に浸透している基幹的な物質である。その原料となるアルコキシシランを、直接法よりも少ない消費エネルギーで安定的に供給できる方法を確立することは、国家レベルでも地球全体としても非常に重要な課題である。本事業のこれまで数年間の成果により、シリカからテトラアルコキシシランを直接合成するプロセスを、直接法よりも低エネルギーの新プロセスとして実用化できる可能性がさらに高まったことは高く評価できる。製品化までのハードルとして、アルコキシ基の一部を低コストで水素や有機基に変換する方法の確立が課題として残されているが、その実現の萌芽も幾つか見出されてきており、本事業の継続によりこの課題が解決される可能性は十分にある。本事業の成果を生み出している基本姿勢と思われる、基礎研究と応用研究の両方を重視し、また実験と理論計算の両方のアプローチをバランスよく使う姿勢を今後も継続し、残りの期間で実用化のための障害をできるだけ取り除き、本プロジェクトを成功に導いてくれることを期待する。」があった。

「総合評価」＜改善すべき点＞での指摘事項には、下記の対応をした。

番号	指摘事項＜問題点・改善すべき点＞	対応結果
1	本プロジェクトで開発された新しいプロセスを用いて、現在既に実用化されている製品、あるいはそれと同等の性能を持つ製品を実際に製造できること、およびそれを直接法を用いるよりも低コストで実現できる見込みがあることを、早い段階で示していただきたい。この新しい技術が産業界に広く受け入れられるためには、何よりも実例を示すことが重要であると考えます。	プロジェクトで創製したケイ素部材については、ユーザーニーズを捉えながら製造コストの概算値や量産化に必要な触媒性能の目標値などを提示するための調査・検討を引き続き進める。 テトラアルコキシシラン合成、ジシラン合成については、既に実用化に向けた検証を進めている。（2020年度実施方針、実施計画書に反映）
2	ヒドロシリル化から下流の部分は、ある意味どこでも研究することができ、実際にこのプロジェクトと直接関係ない場所でも多くの研究が行われている領域である。もちろん、興味深い成果もいくつかできており高く評価できるが、有機ケイ素化学全体の底上げという意味では、必ずしもNEDOのプロジェクトである必要がない部分もある。	産業利用上重要なターゲットに開発対象を絞りむとともに、従来合成が困難とされた化合物の合成技術の確立等、有機ケイ素化学の基盤技術を拡張するため、NEDOプロジェクトでなければできない挑戦的課題に引き続き取り組む。（2020年度実施方針、実施計画書に反映）
3	プロジェクト残存期間を考慮すると、実用化への可能性が出てきた技術～実用化が期待される技術への資源配分・Go-Stop含めたマネジメント方針の明確化が必要と考える。この辺りの指針（目標に対する達成度に対する判断など）を明確にして頂きたい。	実用化への可能性が出てきた技術～実用化が期待される技術に、引き続き研究資源を集中し、実用化を推進する。既に、課題①-3と①-5は中止、課題①-4は終了にして、課題①-2と課題②-2に研究リソースを集中している。（2020年度実施方針、実施計画書に反映）

4	<p>研究項目②で新たに見出された触媒反応および新規化合物など、短期での実用化の可能性の高いサブテーマについては、上記技術委員会での議論を踏まえた上で、研究推進加速予算などを活用して、前倒し実用化のための十分な支援体制を NEDO 側で構築すべきと考える。</p>	<p>研究開発項目②は、2019年11月に NEDO 加速予算を配賦済。ユーザー企業へのサンプル提供を加速するため、スケールアップ合成や物性値評価のための研究推進に実施しているおり、2020年度も予算加速予算を配賦する。(2019年度実施計画書に反映済。2020年度実施方針、実施計画書にも反映)</p>
5	<p>テトラアルコキシシランからジメチルあるいはジフェニルジアルコキシシランの合成に道筋を拓く必要がある。原料を砂から得るという研究項目①においては、複数の天然砂からアルコキシシランの合成を行うという成果を上げている。このアルコキシシランのヒドロシランへの変換反応においてもモデル系で萌芽的な成果を得ているものの、産業的なインパクトを念頭に置いて目標とすべきメチルまたはアリールアルコキシシラン類の合成については、要素技術開発の具体的な道筋が未だ不明である。同課題の解決への注力が必須である。現在、世界的にバルクで使われるこれらのシリコン部材の合成が、ケイ素化学工業の低エネルギー化、低炭素化への鍵技術となろう。これに関連して、バルク有機ケイ素材料の低エネルギー合成手法の確立と、未踏機能性有機ケイ素材料の創出の明確な区別が必要と感じる。</p>	<p>アルコキシシランの水素化およびアルキル化については、研究開発項目の選択と集中(課題①-3と①-5の中止、課題①-4の終了)により、すでに同課題①-2に研究開発リソースを注力している。引き続き、触媒回転数のさらなる向上に向け、新触媒の発見、新反応条件の発見のためのスクリーニングを継続して行う。(2020年度実施方針、実施計画書に反映)</p>
6	<p>研究項目②で新たに見出された触媒反応および新規化合物など、短期での実用化の可能性の高いサブテーマについては、上記技術委員会での議論を踏まえた上で、研究推進加速予算などを活用して、前倒し実用化のための十分な支援体制を NEDO 側で構築すべきと考える。</p>	<p>研究開発項目②は、2019年11月に NEDO 加速予算を配賦済。ユーザー企業へのサンプル提供を加速するため、スケールアップ合成や物性値評価のための研究推進に実施しているおり、2020年度も予算加速予算を配賦する。(2019年度実施計画書に反映済。2020年度実施方針、実施計画書にも反映)</p>
7	<p>プロジェクトの成果でもある知的財産につき、パテントマップ作成により従来技術と比較した強みと弱みをしっかり認識した上で、攻めの戦略を立案することが必要である。また、戦略を立案する上で、開発材料の市場を知ることが重要であるため、調査会社等を活用した出口の明確化が必須と考える。</p>	<p>パテントマップの充実を図るとともに、2017年度に実施した「有機ケイ素に関する技術動向と市場の調査」結果を参考に、ケイ素部材のユーザーニーズを捉えながら製造コストの概算値や量産化に必要な触媒性能の目標値などを提示するための調査を継続する。(2020年度実施方針、実施計画書に反映)</p>



なお、評価に関する各論（研究開発マネジメント、研究開発成果、成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通し）については、以下のように対応した（表 2.4-1）。

表 2.4-1 2019 年度中間評価の指摘対応事項（各論）

指摘	対応
<p>&lt;研究開発マネジメント&gt;</p> <p>目標達成・効率的実施のための連携やそのマネジメントが不明確に感じられた。 研究開発項目によっては実施者間のコミュニケーションの不足により、機会や研究資源の損失にも繋がるため、共同実施や再委託に係る部分のマネジメントの明確化が望まれる。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>最終目標である1kgスケールでの工業的実施可能性の検証については、スケールアップ実験装置を共同利用して、委託先の各大学と産総研の連携強化と、実施者間のコミュニケーションの深耕することにより、目標達成を協力して進めた。</li> <li>技術検討委員会において研究開発の進捗確認を全員参加で行うとともに、有機ケイ素製造企業からの実用化指針の紹介、プロジェクト終了後の研究開発の取り組みと実用化検討など、実施者間のコミュニケーション機会を増加させた。</li> <li>共同実施や再委託先との研究遂行については、実用化検討に向けた課題とその対処方針をNEDO-委託先-再委託先(共同実施先)が共有することで、研究開発を効率的に進めるマネジメントを実施した。</li> </ul>
<p>実用化を見通した研究開発はもちろん必要であるが、魅力的かつ挑戦的な研究も継続して欲しい。 一方で、研究成果が出ないことを恐れて、触媒、反応剤、反応条件等の制限なく、何を使っても良いという考え方に陥りがちであるが、実用化を見通した技術的要求についても常に意識するべきである。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>従来まで困難とされた化合物の合成技術の確立を目的に、有機ケイ素化学の基盤技術を拡張するための挑戦的課題についての取り組みを行い、新しいシランカップリング剤の合成、シラノール(Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)の大量製造プロセスの確立など、実用化に向けた研究開発を開始した。</li> <li>最終目標達成に向けた触媒プロセスの絞り込みと実用化検討を実施するとともに、実用化に必要な技術的要求を意識した研究開発を行い、開始剤不要で空気中でも取り扱い可能な鉄触媒の開発などに成功して目標を達成した。</li> </ul>
<p>&lt;研究開発成果&gt;</p> <p>アルコキシシランの水素化によるヒドロシラン合成とアルキルシラン合成は収率や選択性、触媒回転数に課題がある。 この2つの反応の改良には根本的なところからの触媒設計の見直しや、スクリーニングによる新触媒発見、新条件の発見などが必要になる。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>触媒回転数や反応効率を向上するため、均一系と不均一系の両面から新触媒の発見、新反応条件の発見に向けたスクリーニングを触媒反応の実用化に必要なプロセス要素技術を特定しながら継続的に行い、ケイ砂の反応率50%、選択率50%以上を実現する反応ルートを見出した。</li> </ul>
指摘	対応
<p>Q単位中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発については、本事業の中心的課題とも言えるので、ここに研究資源を集中させて、実用化が期待される有益な知見が得られるよう進めていただきたい。</p>	<p>Q単位中間原料からの有機ケイ素原料製造技術について、新反応の開拓も含め、引き続き研究資源を集中させて、実用化に向けた研究を行った。 &lt;開発促進財源投入&gt; 2020年度(110百万円)/2021年度(50百万円)</p>
<p>&lt;成果の実用化・事業化に向けた取組及び見通し&gt;</p> <p>実用化に向け具体化した技術であるテトラアルコキシシラン合成においては、モレキュラーシーブ使用プロセスの実用性や未反応シリカの回収方法等、ジシランの合成については、安全性等、プラント設計のためにプロセス技術検証の早期実施・明確化が必要である。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>テトラアルコキシシラン合成については、プロセスの実用性の検証を進めて、未反応シリカと生成物の分離方法などの検討を開始した。これにより、砂や燃焼灰などの安価なケイ素源を用いて反応率・転化率・スケールの数値目標について、TPOSだけでなく、市場規模の大きなTEOS、TMOSでも達成した。</li> <li>ジシラン合成技術については、プラント設計に必要な技術検証を行い、設計指針を明確化した。さらに実用化に向けた具体的で挑戦的な目標値として、ジシランの生産効率についての数値を追加した。これによりモノシランからジシランを製造するプロセスにおいて実用化できる生産性を有する触媒を見いだすことができた。</li> </ul>
<p>企業サイドが適用分野や市場についてイメージしやすくするために、市場で受け入れられる材料価格を調査し、実行可能性調査(FS)を実施した上で、開発材料の紹介時に概算価格が提示できるような対応が望まれる。</p>	<p>新プロセスを用いた生成物やプロジェクトで創製したケイ素部材について、ユーザーニーズを捉えながら製造コストの概算値や量産化に必要な触媒性能の目標値などを提示するための調査・検討を実用化検討のフェーズ必要に応じて進めた。</p> <p>また、実用化段階における課題整理と製品ターゲットを明確して、プロジェクト成果の社会実装を確実にすることを目的に、「有機ケイ素の市場価格と国内外における将来ニーズの調査」を実施した。</p>

## 2.5 評価に関する事項

本事業は、2012年度から経済産業省の直執行事業とする前に、経済産業省での事前評価とパブリックコメントを実施した。さらに2014年度のNEDOに移管時には、NEDO環境部で事前評価とパブリックコメント（NEDO POST）を実施して、NEDO事業としての判断をした。経済産業省とNEDOにおける、事前評価書及びパブリックコメントを「事前評価及びパブリックコメント関連資料（添付資料②-1～②-5）」として別添する。

またNEDOは、技術的及び政策的な観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、外部有識者による中間評価と事後評価を実施する。経済産業省の直執行事業の開始年度（2012年度）から通算して3年目（2014年度（2014年9月9日に実施済））、5年目（2016年度（2016年10月28日実施済））、8年目（2019年度（2019年8月2日実施済））に中間評価を実施した。また、事業終了次年度（2022年度（2022年11月15日実施））に事後評価を実施した。

表 2.5-1 評価種類と実施時期の履歴

評価の種類	評価の実施時期	評価手法	評価事務局	評価項目・基準	評価委員
事前評価 (経済産業省)	2011年7月22日	外部評価	経済産業省	標準的 評価項目・基準	添付資料 ②-1
事前評価 NEDO	2014年1月22日	外部評価	環境部	標準的 評価項目・基準	添付資料 ②-4
中間評価 (2014年度)	2014年9月9日	外部評価	評価部	標準的 評価項目・基準	表 2.5-1
中間評価 (2016年度)	2016年10月28日	外部評価	評価部	標準的 評価項目・基準	表 2.5-2
中間評価 (2019年度)	2019年8月2日	外部評価	評価部	標準的 評価項目・基準	表 2.5-3
事後評価 (2022年度)	2022年11月15日	外部評価	評価部	標準的 評価項目・基準	表 2.5-4

表 2.5-1 中間評価（2014年度）評価委員

区分	氏名	所属	役職
分科会長	御園生 誠	東京大学	名誉教授
分科会長代理	染宮 昭義	(元)神鋼リサーチ株式会社	主席研究員
委員	河内 敦	法政大学	教授
委員	飛田 博実	東北大学	教授
委員	中村 正治	京都大学	教授
委員	昇 忠仁	三井化学株式会社	主席部員
委員	村上 正浩	京都大学	教授

表 2.5-2 中間評価（2016 年度）評価委員

区分	氏名	所属	役職
分科会長	上田 渉	神奈川大学	教授
分科会長代理	染宮 昭義	(元)神鋼リサーチ株式会社	主席研究員
委員	岩原 孝尚	株式会社力ネカ	高度専門研究者
委員	河内 敦	法政大学	教授
委員	飛田 博実	東北大学	教授
委員	中村 正治	京都大学	教授

表 2.5-2 中間評価（2019 年度）評価委員

区分	氏名	所属	役職
分科会長	飛田 博実	東北大学	教授
分科会長代理	中村 正治	京都大学	教授
委員	杉野目 道紀	京都大学	教授
委員	関根 均	DIC株式会社	生産技術開発センター長
委員	田中 規生	日産化学株式会社	専務理事
委員	徳永 信	九州大学	教授
委員	三浦 勝清	埼玉大学	教授

表 2.5-2 事後評価（2022 年度）評価委員

区分	氏名	所属	役職
分科会長	中村 正治	京都大学	教授
分科会長代理	徳永 信	九州大学	教授
委員	関根 均	DIC株式会社	生産技術技術部 部長
委員	仲 章伸	倉敷芸術科学大学	教授
委員	福岡 淳	北海道大学	教授
委員	宮地 克明	日本肥糧株式会社	取締役社長
委員	山口 健一	日本政策投資銀行	化学班課長

### 3. 研究開発成果について

#### 3.1 事業全体の成果

事業全体としては、全ての課題で目標を達成し、かつ一部の課題では目標を上回る成果を得ることができた（表 3.1-1）。

①砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発に関しては、シリカとアルコールからのテトラアルコキシシラン製造において、砂や燃焼灰など安価なケイ素源を用いて反応率・選択率・スケール（1kg）の数値目標について、テトラプロポキシシランだけでなく、市場規模の大きなテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランでも最終目標を達成した。また、最も困難な課題であるテトラアルコキシシランからのアルキルシランやヒドロシラン製造に関しても、安価な水素源を利用したヒドロシラン合成や脱炭酸反応を経由するアルキル化による反応ルートを開拓し、目標を達成した。

②有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素製造プロセス技術開発に関しては、ケイ素-炭素結合形成技術/ヒドロシリル化反応用触媒開発において、反応開始剤が不要でハンドリング性が大幅に向上した鉄錯体触媒の開発に成功した。また温度による外部刺激に応答して活性を制御する事ができる金属微粒子触媒の開発に成功した。さらにアリル系基質やヘテロ原子含有基質のヒドロシリル化に有効な高性能触媒の開発に成功した。これらの触媒について、いずれも最終目標を達成した。ケイ素-酸素結合形成技術においては、シラノールの大量製造プロセスを確立し、反応率・選択率・スケールの数値目標を達成した。さらにユーザー企業へのサンプル提供を複数回行うなど、目標を上回る成果を実現した。またオリゴシロキサンの配列をワンポットで制御可能な合成法開発や反応性官能基を持つポリシロキサンの構造を精密に制御できる実用的な触媒反応開発等に成功し、有機ケイ素部材の構造制御技術を確立した。ケイ素-ケイ素結合形成技術においては、半導体原料として重要なジシランを脱水素カップリングにより製造する触媒技術において、実用に耐えうる収率・選択性・寿命を有する触媒の開発に成功した。触媒固定化基盤技術開発では、高活性なヒドロシリル化用固定化触媒の開発に成功し、反応後の触媒金属成分は検出下限以下であり、残留触媒の低減につながる技術を開発した。

これらの成果は、従来技術に比べ大幅な省エネルギー・低コストプロセスとなるとともに、従来法では製造ができない新規有機ケイ素材料の開発に繋がる技術であり、ケイ素化学産業に留まらず、将来的に様々な産業分野において活用される素材を提供し、市場の拡大につながるものと大きく期待される。

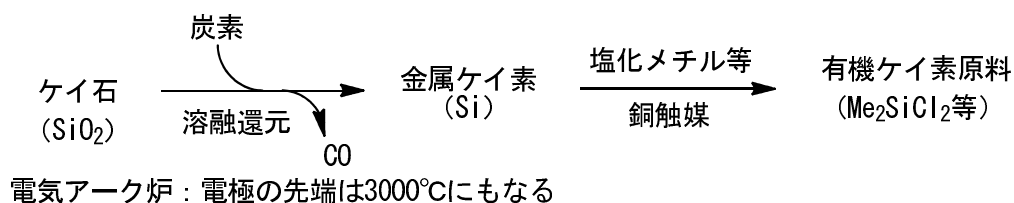
表 3.1-1 事業全体の成果

目 標	研究開発成果	達成度	課題と解決方針 ※未達の場合のみ
<p>①砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発</p> <p>ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%（①-1については反応率70%・選択率70%）を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。（出典：基本計画 p.3）</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・砂や燃焼灰など安価なケイ素源を用いて反応率・選択率・スケールの数値目標について、TPOSだけでなく、市場規模の大きなTEOS、TMOSでも達成。</li> <li>・水素化ホウ素化合物を用いたヒドロシラン合成は反応率・選択率・1kgスケールを達成。</li> <li>脱炭酸ルートのSi-O→Si-Cへの変換反応で、特定の基質やモデル化合物において反応率・選択率の目標を達成。</li> </ul>	達成	
<p>②有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発</p> <p>有機ケイ素原料からの有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。（出典：基本計画 p.3）</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・金属ナノ粒子触媒において外部刺激応答性ヒドロシリル化用触媒の開発に成功。</li> <li>・開始剤不要で空気中でも取り扱い可能なヒドロシリル化用鉄触媒の開発等に成功し、目標を達成。</li> <li>・シラノールの大量製造プロセスを確立し、反応率・選択率・スケールの数値目標を達成。ユーザー企業へのサンプル提供を複数回行うなど、目標を上回る成果を達成。</li> <li>・オリゴシロキサン配列をワンポットで制御可能な合成法開発や反応性官能基を持つポリシロキサンの構造を精密に制御できる実用的な触媒反応開発等に成功し、有機ケイ素部材の構造制御技術を確立。</li> <li>・モノシランからのジシラン製造において実用化に耐えうる生産性を有する触媒を見いだした。</li> <li>・還元剤が不要で高活性なヒドロシリル化用固定化触媒の開発に成功。反応後の触媒金属成分は検出下限以下。</li> </ul>	大幅達成	

### 3.2 研究開発項目毎の成果

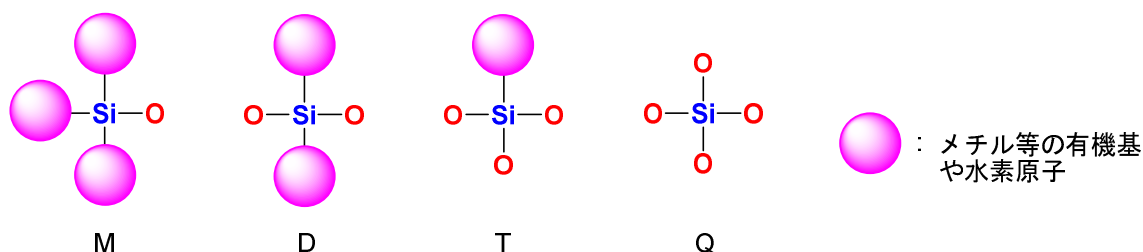
#### ① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

シリコンの原料である有機ケイ素原料は、1940年代に General Electric 社の研究員であった Rochow 博士により開発された直接法と呼ばれる方法により現在でも生産されている。この方法は、単体ケイ素（金属ケイ素）に塩化メチル等を銅触媒存在下で反応させる方法である。ここで用いられる単体ケイ素は、高純度なケイ石を電気アーク炉で、炭素を還元剤として熔融還元して製造される（図①-1）。



図①-1 現行の有機ケイ素原料製造法

一方、シリコンは主に以下に示す M、D、T、Q と呼ばれる 4 つの基本単位構造の組み合わせからなる高分子化合物である（図①-2）。上記の直接法で製造されるクロロシラン類を加水分解すると、下記の基本単位構造が形成されることになる。Q 単位構造を持つテトラアルコキシシラン ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) は、シリコンレジン等の重要な原料であるが、やはり金属ケイ素を経由して製造されるのが一般的である。原料であるケイ石の組成式は  $\text{SiO}_2$  で示されるが、実際には無限の構造を持つ高分子物質であり、一つのケイ素原子は 4 つの酸素原子と結合を形成している（Q 単位と同じ）。ケイ素-酸素結合は大変強い結合（結合エネルギー：約  $450\text{kJ/mol}$ ）であり、その結合を切断するには多くのエネルギーを要する。下記のシリコンの基本構造を見れば明らかのように、いずれもケイ素-酸素結合を有している。したがって、シリコンの原料（基本単位）を製造する際、 $\text{SiO}_2$  から一旦すべての酸素を取り除くのではなく、選択的に必要な分だけ有機基に置換する触媒技術を開発することができれば、大きな省エネルギー効果が見込まれる。



図①-2 シリコンの骨格を形成する単位構造

このような試みとして、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  を原料とする反応が General Electric 社より報告されている (Organometallics **2004**, 23, 6202; US Patent 6258971 (2001) など)。この反応では、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  などの生成が確認されているが、触媒反応ではなく水素化ナトリウムを過剰

量用いる必要があり実用的ではない。このように、直接法を開発した General Electric 社においても、直接法を代替する方法の重要性が認識されており、シリコンに関連する企業においてはその開発が試みられているものと推察されるが、これまで成功例は全く報告されていない。直接法の代替技術の開発は重要な課題である一方、極めて難しい課題である。

このような課題を解決するため、本開発項目では、下記に詳細を示す①-1、①-2、①-3、①-5 の各課題に取り組んだ。なお①-4 は 2016 年度までで検討を終了している。表①-1 には、これら開発項目の成果をまとめて示した。

表①-1 研究開発項目①の成果

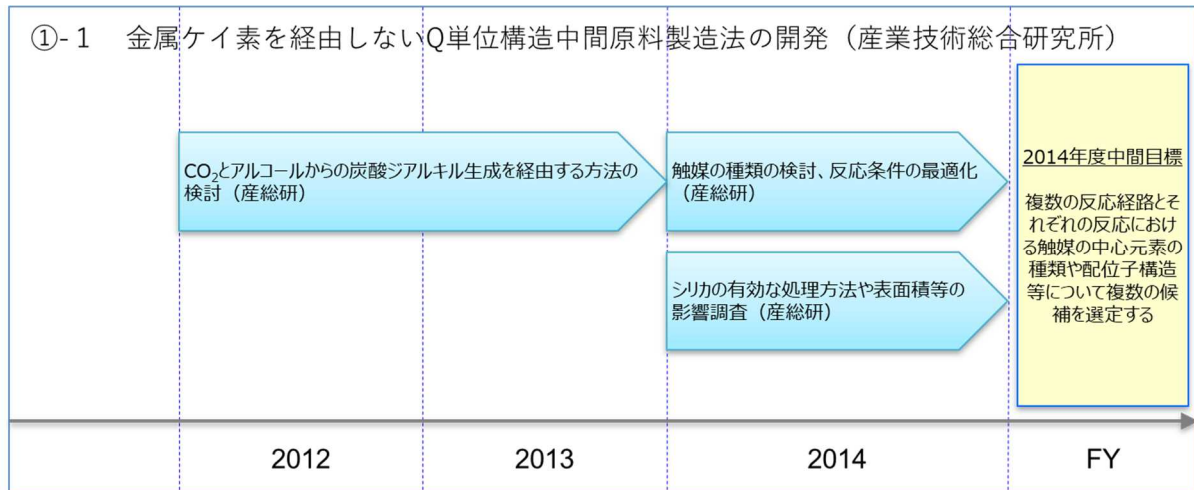
	目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発	・1kgスケールでケイ砂の反応率70%、有機ケイ素原料の選択率70%を達成する。 ・触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的实施可能性を1kgスケールで検証する。	砂や燃焼灰など安価なケイ素源を用いて反応率・反応率・スケールの数値目標について、TPOSだけでなく、市場規模の大きなTEOS、TMOSでも達成。	○	-
①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発	・1kgスケールでケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成する。 ・触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的实施可能性を1kgスケールで検証する。	水素化ホウ素化合物を用いたヒドロシラン合成は反応率・選択率・1kgスケールを達成。 脱炭酸ルートのSi-O→Si-Cへの変換反応で、特定の基質やモデル化合物において反応率・選択率の目標を達成。	○	-
①-3 砂からQ単位構造を基本とするビルディングブロック型有機ケイ素原料製造法の開発		2017年度までにケイ酸塩骨格を部分的に切り出すことに成功した。	-	2018年度以降は本項目を中止し、②-2に研究資源を集中した。
①-4 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発		2016年度末に有機ケイ素原料製造法としては不適であると見極めた。	-	2017年度以降は本項目を中止し、①-2に研究資源を集中した。
①-5 その他の反応		2016年度までに大気圧プラズマやフロー反応プロセスを用いたアルコキシシランの水素化反応の可能性を検証した。	-	2019年度以降は本項目を中止し、①-2に研究資源を集中した。

◎ 大幅達成、○達成、△部分的達成、×未達

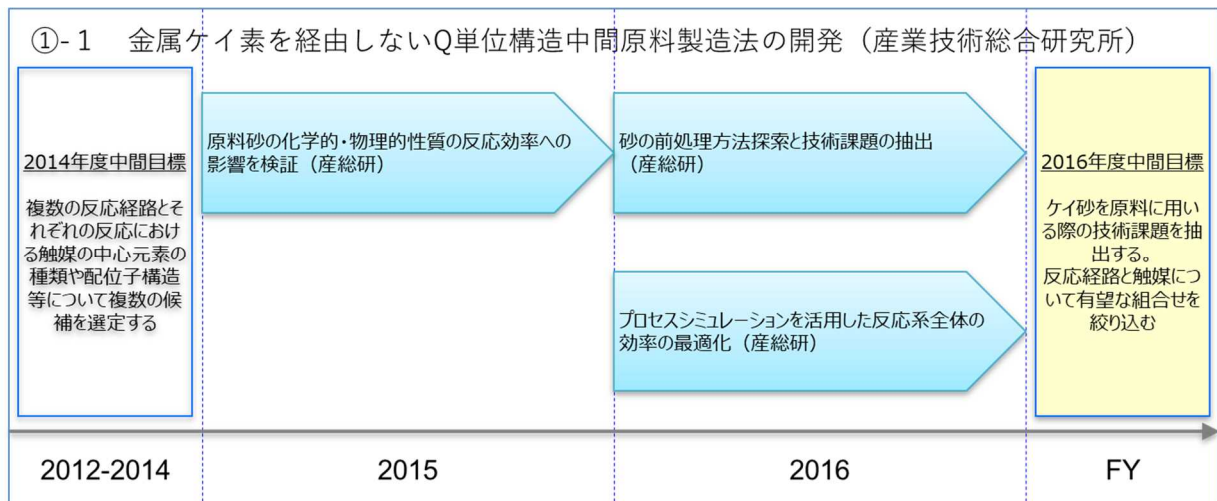


①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発（産業技術総合研究所－（共同実施先）コルコート株式会社、群馬大学）

研究開発項目①-1の年度計画（2012-2013年度は経済産業省事業）を以下に示す（図①-1-1～図①-1-4）。

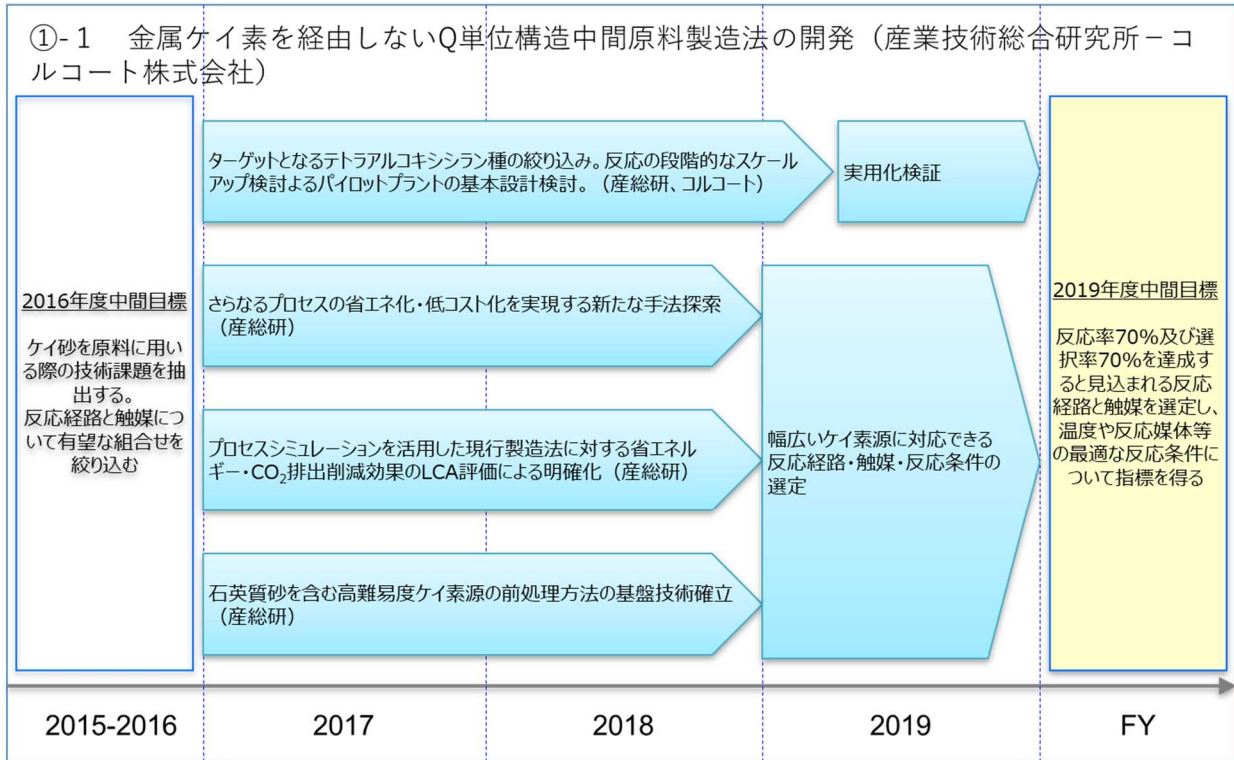


図①-1-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発に関する2012～2014年度計画

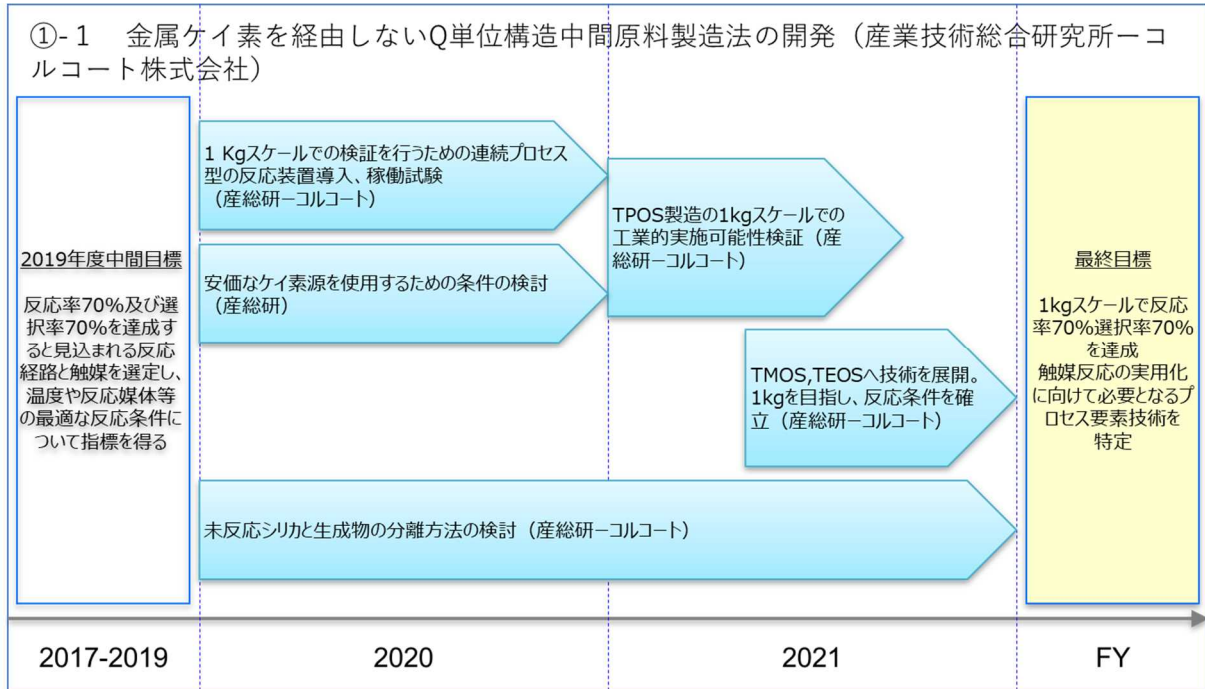


図①-1-2 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発に関する2015～2016年度計画





図①-1-3 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に関する2017～2019年度計画



図①-1-4 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に関する2020～2021年度計画

## (1) 成果の概要

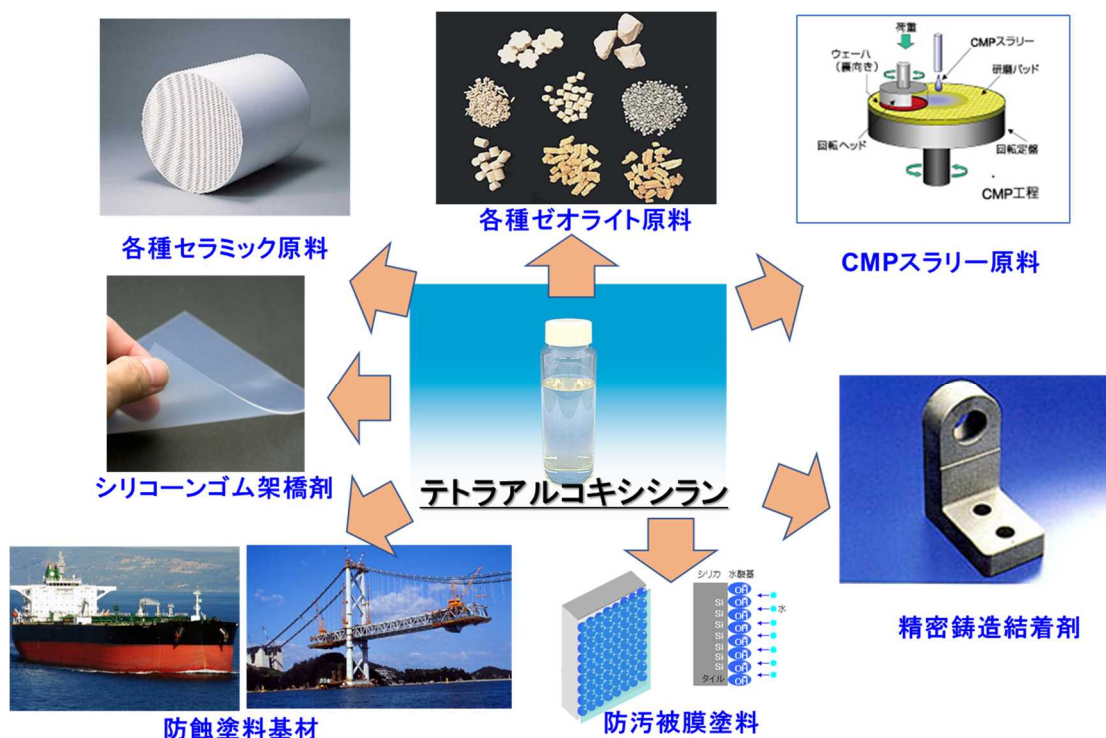
産業技術総合研究所（産総研）では、砂の主成分であるシリカ（ $\text{SiO}_2$ ）のケイ素－酸素結合を開裂させることによる、低分子有機ケイ素原料の合成検討を行った。具体的には、ケイ素化学産業の基幹原料の一つであり、シリコンなどさまざまな有機ケイ素材料の原料としても重要なテトラアルコキシシランを、金属ケイ素を経由することなく、シリカとアルコールとの反応により一段階で効率的に合成するための触媒及び反応条件の検討を行った。

砂や燃焼灰などの安価で豊富に存在するケイ素源を原料として、1 kg スケールで反応率70%・選択率70%を上回る触媒や反応条件の指標を得るとともに、現行製造法に対するコスト優位性や  $\text{CO}_2$  排出削減効果を明確化した。また触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、最終目標を達成した。

今回開発した技術では、シリカとアルコールという安価でありふれた原料から金属ケイ素を経由せず、テトラアルコキシシランを高効率で合成できるため、有機ケイ素原料の省エネルギー・低コスト製造に繋がり、今後の有機ケイ素材料の利用拡大が期待される。

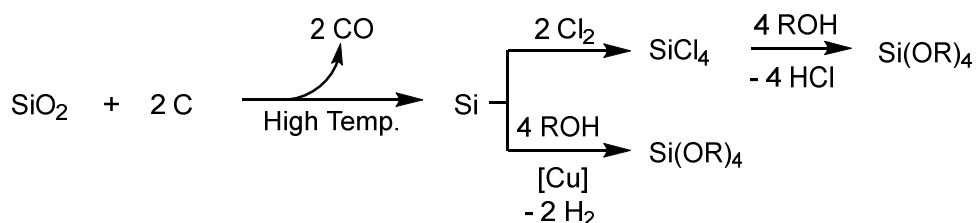
## (2) 目的・背景

本開発項目では、砂からの有機ケイ素原料製造にあたり、固体原料であるシリカを液体または溶媒に可溶な Q 単位構造中間原料（テトラアルコキシシランなど）に変換するルートに関する触媒技術の開発を行った。テトラアルコキシシランは、シリコン樹脂の原料として重要であるとともに<sup>1)</sup>、各種セラミック・ゼオライト原料・シリコンゴムの架橋剤、CMP スラリー原料・防蝕塗料基材・防汚被膜塗料・精密鑄造結着剤として、幅広い産業分野で使用されているケイ素化学産業の基幹原料の一つである（図①-1-5）。



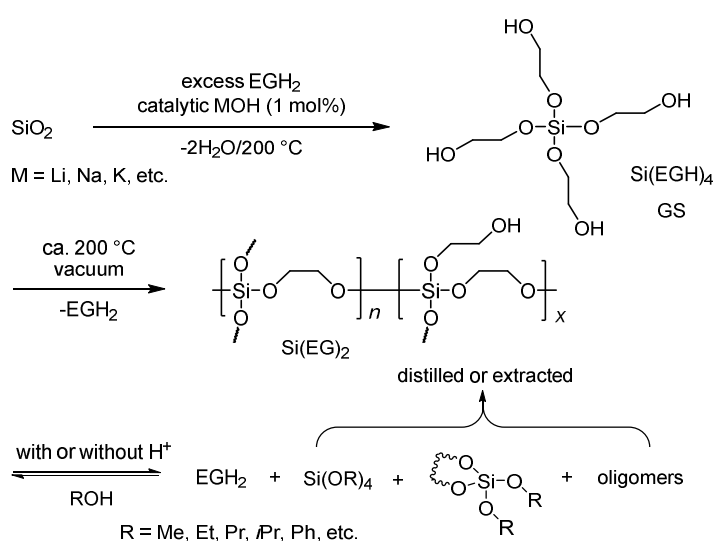
図①-1-5 テトラアルコキシシランの現行製造法

テトラアルコキシシランは、現状の工業的生産では、天然のケイ石（シリカが主成分）を出発原料に、大量の電気エネルギーを用いて高温で熔融し炭素と反応させることで、一旦、金属ケイ素に還元したのち、これを塩素と反応させて四塩化ケイ素とし、さらにアルコールと反応させる方法、又は金属ケイ素を直接アルコールと反応させる方法により製造されている（図①-1-6）。しかし、いずれの方法も、高温を要する金属ケイ素の製造工程を経るため、典型的なエネルギー多消費プロセスである。またこれが、金属ケイ素から製造されるテトラアルコキシシランなどさまざまなケイ素原料のコスト高の一因ともなっている<sup>2)</sup>。そのため金属ケイ素を経由しないテトラアルコキシシランの製造法が注目を集めている<sup>3)</sup>。



図①-1-6 テトラアルコキシシランの現行製造法

金属ケイ素を経由せず、シリカから直接テトラアルコキシシランを得る方法として、アルカリ金属水酸化物などの触媒を用いてシリカとジアルキルカーボネートとを反応させる方法が知られている。この方法は、金属ケイ素を原料としないため、エネルギー効率的に有利である。しかし、比較的高価な化合物であるジアルキルカーボネートを、シリカに対して少なくとも2倍量投入する必要があるため、テトラアルコキシシランの工業的製法としては経済性に課題がある。また、2016年に Laine らは、シリカとエチレングリコールとの反応生成物を中間体として用いる TROS 合成を報告した（図①-1-7）<sup>4)</sup>。この反応ではテトラアルコキシシランを生成するのに複数のステップを経る必要があるため、より直接的な反応の開発が望まれる。



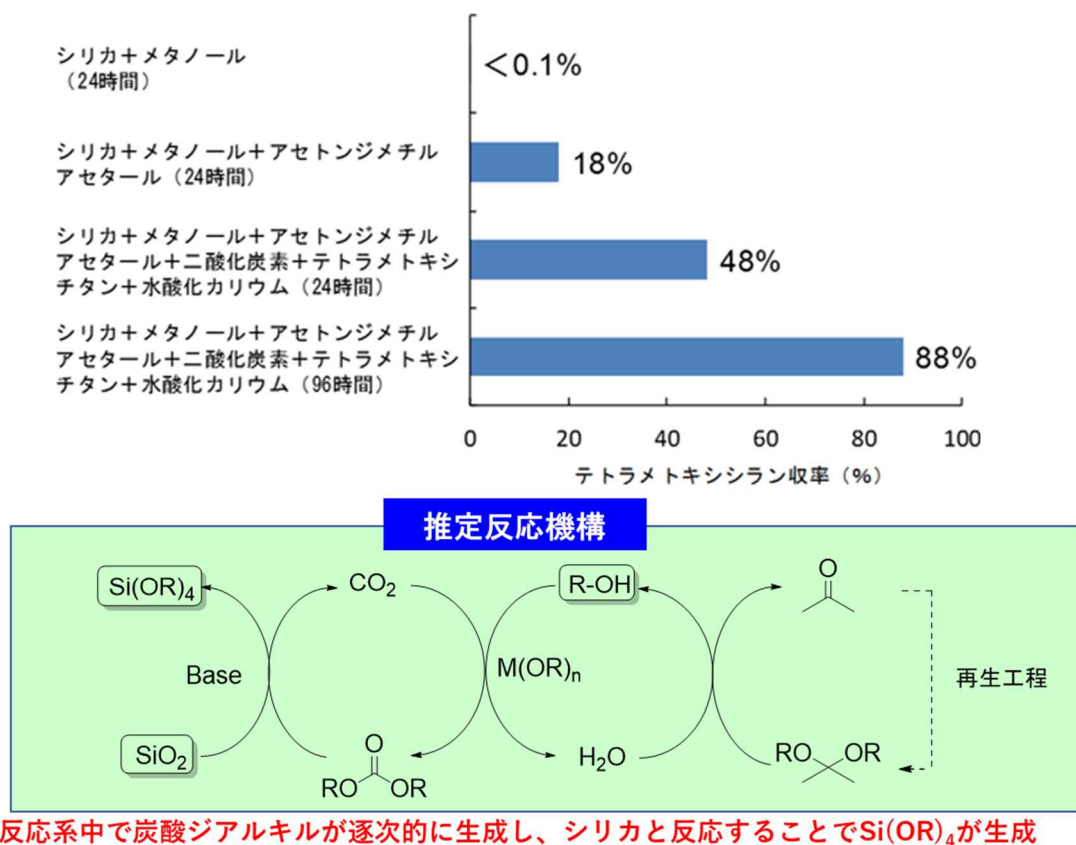
図①-1-7 ジオールを用いるテトラアルコキシシラン合成<sup>4)</sup>

本研究開発項目では一段階の効率の良い反応で、かつ金属ケイ素を経由することなく、ケイ砂等の豊富で安価に存在するケイ素源から直接テトラアルコキシシランを合成するプロセスの開発を目的として検討を行った。

### (3) 成果

#### (3)-1 有機脱水剤を利用した炭酸ジアルキルを経由するテトラアルコキシシランの合成<sup>5)</sup>

2012年度～2014年度は、CO<sub>2</sub>とアルコールからの炭酸ジアルキル生成を経由する方法の検討に取り組んだ。金属ケイ素を経由せず、シリカから直接テトラアルコキシシランを得る方法として、アルカリ金属水酸化物などの触媒を用いてシリカとジアルキルカーボネートとを反応させる方法が知られている。<sup>3)</sup>この方法は、金属ケイ素を原料としないため、エネルギー効率的に有利である。しかしながら、比較的高価な化合物であるジアルキルカーボネートを、シリカに対して少なくとも2倍量投入する必要があるため、テトラアルコキシシランの工業的製法としては経済性に課題がある。そこで本事業における2014年度までの取り組みでは、二酸化炭素とアルコール、回収再利用可能な有機脱水剤から反応系中で炭酸ジアルキルを発生させることで、シリカからテトラアルコキシシランを合成する反応系の開発を行い、高効率にテトラメトキシシランを合成することに成功した(図①-1-8)。<sup>5)</sup>



図①-1-8 炭酸ジアルキルを経由したシリカからのテトラアルコキシシラン合成

炭酸ジアルキルを経由するテトラアルコキシシラン合成反応について、二酸化炭素を活性化する触媒である Ti(OMe)<sub>4</sub> の添加量と導入する CO<sub>2</sub> の圧力の条件について最適化する検討を行った(表①-1-1)。CO<sub>2</sub> 圧力を高めると Ti 触媒の量を減らしてもテトラメトキシシランを

収率良く得られ、最終的に CO<sub>2</sub> 導入圧 2 MPa においては、Ti 触媒無添加の条件でも触媒を用いた系と同程度の収率を実現できることがわかった。

表①-1-1 CO<sub>2</sub> 圧力および Ti(OMe)<sub>4</sub> 添加量の検討

**CO<sub>2</sub> 圧力及び Ti(OMe)<sub>4</sub> 添加量検討**

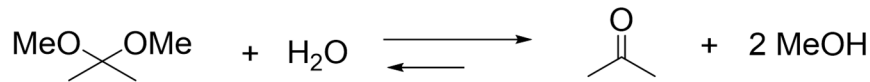
$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{SiO}_2 & + & \text{CO}_2 & + & \text{MeOH} & + & \text{MeO} \begin{array}{c} \diagup \text{OMe} \\ \diagdown \end{array} \\
 3.3 \text{ mmol} & & 0 \sim 2 \text{ MPa} & & 100 \text{ mmol} & & 50 \text{ mmol}
 \end{array}
 \xrightarrow[240 \text{ }^\circ\text{C}, 24 \text{ h}]{\text{Ti(OMe)}_4 \text{ } 0 \sim 1.5 \text{ mmol} \\ \text{KOH } 0.33 \text{ mmol}}
 \text{Si(OMe)}_4$$

Si(OMe) <sub>4</sub> 収率(%) <sup>a</sup>	CO <sub>2</sub> 導入圧力(室温) / MPa							
		0	0.4	0.8	1.2	2	3	4.8
Ti(OMe) <sub>4</sub> 投入量 (mmol)	1.5	33		43				
	1.0	29	32	51	44	37	18	8
	0.5	15	31	54	56	51	40	12
	0.25	6	18	35	49	47	39	12
	0.17	3	24	29	45	44	36	27
	0.10	3	18	33	42	48	46	25
		0	2	7	27	40	47	46

この 2014 年度までに検討した有機脱水剤であるアセトンジメチルアセタールを用いる経路については、反応系中で均一に作用する脱水剤であるため高効率な反応が実現でき、かつ対応するケトンから再生・再利用することが可能であるため、低コスト化の余地が高いことが利点として挙げられる。一方で、現状では高収率に得られるのはメトキシ系（テトラメトキシシラン）に留まっており、再生・再利用についてもラボスケールでは大きな問題はないが、実用化・工業化まで見通した際には不透明な点も多い。そこでさらなる有望な反応経路を見出すべく、2015 年度からは、無機脱水剤を用いる新しい合成法の探索を開始した（図①-1-9）。



## 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

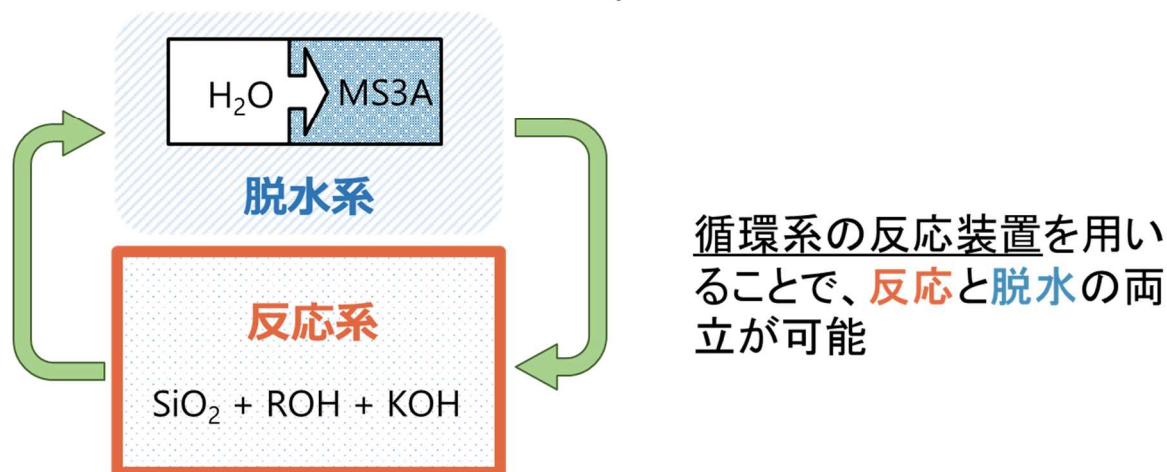
図①-1-9 有機脱水剤由来生成物の物質収支を考慮した反応条件探索

### (3)-2 無機脱水剤を利用するテトラアルコキシシランの合成<sup>6)</sup>

2015～2016年度の検討によって、無機脱水剤（モレキュラーシーブ）を用いるテトラアルコキシシラン合成方法の開発に成功した<sup>6)</sup>。本技術の特徴は、非常に安定な酸化物で通常は化学変換を行うことが困難な物質であるSiO<sub>2</sub>に対して、反応システムの中に継続的に水を除去できるプロセスを設計し、直接反応で有用化学品に変換できるようにしたことである。使用する無機脱水剤であるモレキュラーシーブは固体状であり、反応後には容易に回収して、加熱や減圧で再生して繰り返し使用できるため、製造コスト低減にもメリットがある。一方、モレキュラーシーブは結晶性の「アルカリ金属アルミノシリケート」（アルミナとシリカの複合物のアルカリ金属塩）であり、その構造中にシリカのユニットを持つ。従って本研究のようにシリカを分解することを目的とする反応系に直接投入すると、モレキュラーシーブの構造自体が崩壊するため、通常はそのまま利用することは難しい。この問題を解決するため、2016年度の間評価までに、新たな反応システムを構築した（図①-1-10）。具体的には、水酸化カリウム触媒存在下で、シリカとアルコール反応させる容器（下部）とモレキュラーシーブが脱水剤として機能する容器（上部）を分離した。この反応装置では、下部容器からアルコールと水が気化して、上部のモレキュラーシーブに移行し、水のみが吸着除去されながら還流する。従って、シリカのSi-O-Siの結合を切断する働きをする水酸化カリウム触媒とモレキュラーシーブは接触することがないので、構造崩壊することなく反応中に継続的に水を除去することができるようになった。



N. Fukaya et al. *New. J. Chem.*, **2017**, 41, 2224-2226.

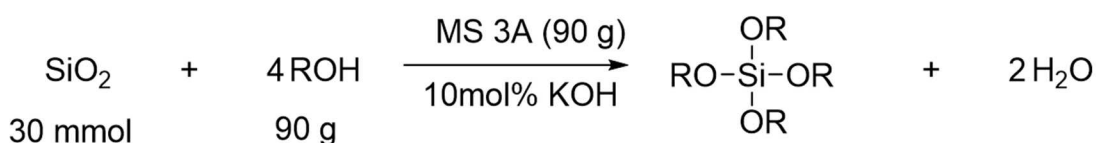


図①-1-10 テトラアルコキシシランの現行製造法

表①-1-2 に概念図を示した反応容器を用いて、下部反応容器内にシリカ、アルコール、触媒として KOH (10 mol%) を入れ、上部に無機脱水剤であるモレキュラーシーブ 3A (MS 3A) を入れて、副生成物である水をより効率的に脱水剤に吸着できるように装置設計を行った。さらに反応温度・反応圧力を最適化して、反応効率の向上を検討した (表①-1-2)。反応の効率化の度合いが明瞭になるように、モレキュラーシーブを用いない場合 (Entries 1-1, 2-1, 3-1, 4-1) の実験結果を比較の例として掲載した。脱水剤として反応系中にモレキュラーシーブを用いない場合、目的物の収率はいずれも 10% 未満であるのに対し、反応システムにモレキュラーシーブ (MS3A) を組み込んだ場合には目的物の収率は大幅に向上した (Entries 1-2, 2-2, 3-2, 4-2)。



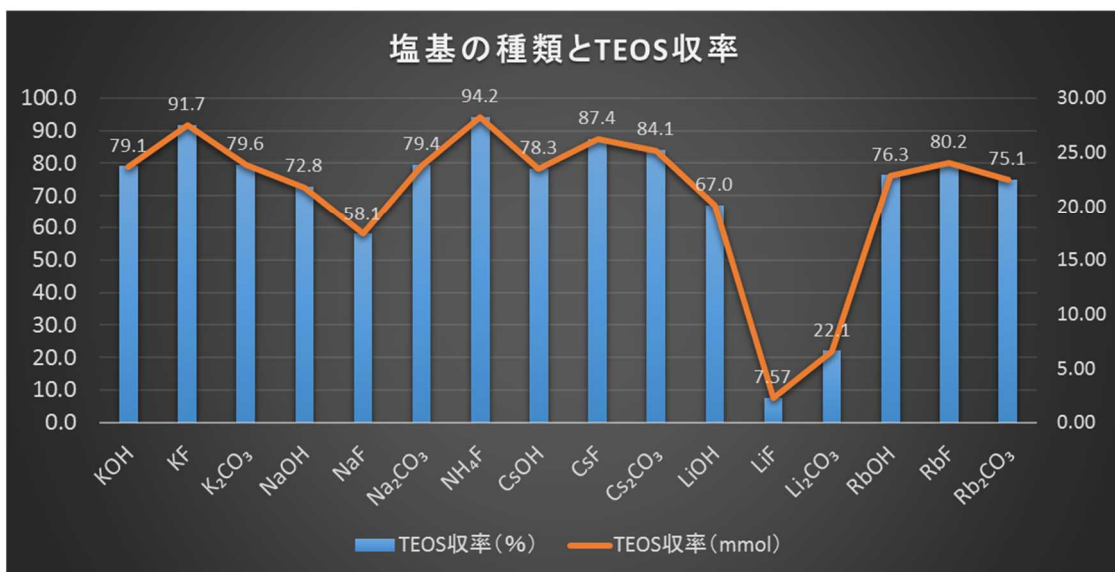
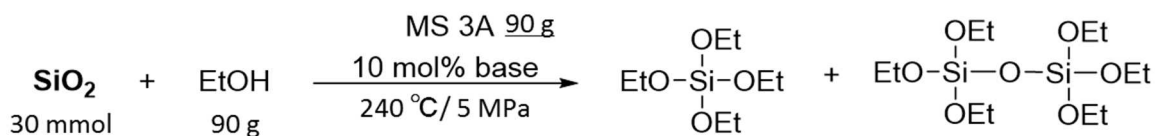
表①-1-2 テトラアルコキシシラン類の合成／脱水剤の有無の効果検証




Entry	アルコール	反応時間	反応温度	モレキュ ラーシー ブ	TROS 収率
1-1	MeOH	3h	230 °C	無し	7%
1-2	MeOH	3h	230 °C	有り	<b>51%</b>
2-1	EtOH	3h	240 °C	無し	9%
2-2	EtOH	3h	240 °C	有り	<b>77%</b>
3-1	nPrOH	3h	240 °C	無し	9%
3-2	nPrOH	3h	240 °C	有り	<b>80%</b>
4-1	nBuOH	3h	240 °C	無し	9%
4-2	nBuOH	3h	240 °C	有り	<b>78%</b>

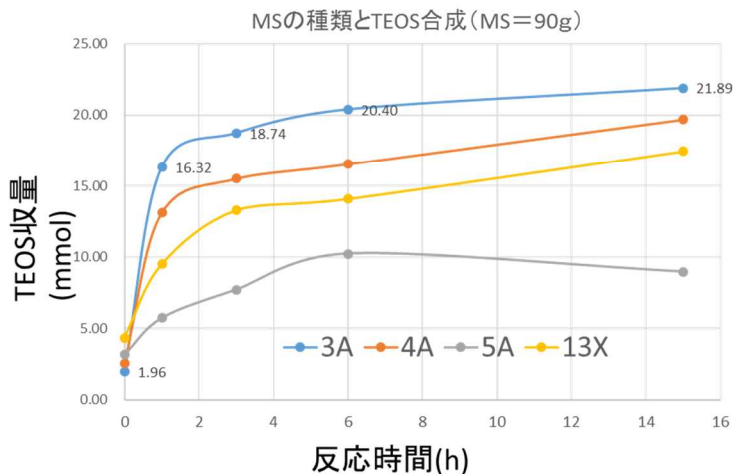
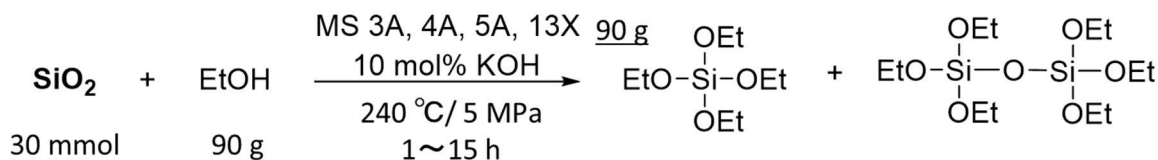
脱水剤によりSiO<sub>2</sub>を原料としたTROS合成収率が大幅向上。

次に、反応のさらなる効率化や低コスト化を図るための条件検討として、TEOSの合成反応における塩基触媒種の検討を行った（図①-1-11）。リチウム塩を用いた場合において、低収率の傾向があるが、その他のナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属塩、およびフッ化アンモニウムにおいてはいずれも高い収率でTEOSが生成することがわかった。フッ化カリウム（KF）やフッ化アンモニウム（NH<sub>4</sub>F）などのフッ化物では収率90%を超え、非常に高収率であったが、製造コストと性能のバランスを考慮すると、有望な触媒種は、水酸化ナトリウム（NaOH）、水酸化カリウム（KOH）、炭酸ナトリウム（Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）、炭酸カリウム（K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）などが考えられ、その候補を絞り込むことができた。



図①-1-11 TEOS 合成における触媒種の検討

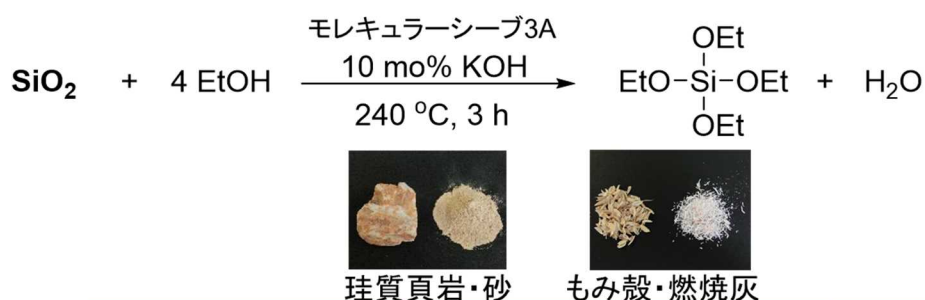
用いる触媒種に加えて、本反応を効率的に進行させるにあたって鍵となるのは、脱水剤の種類である。TEOS 合成に対して、用いるモレキュラーブ (MS) の種類を、3A、4A、5A、13X (それぞれゼオライトの平均細孔径として 0.3 nm、0.4 nm、0.5 nm、1.0 nm) と変化させ、反応収率の経時変化を追跡した。その結果、もっとも優れた反応速度および収率を与えるのはモレキュラーブ 3A であることがわかった。これらの結果は、含水エタノールについて、より高い脱水効率を探索すべく様々な乾燥剤を比較した結果と整合している。従って本反応においては、細孔容積に起因した最大脱水容量としての乾燥性能ではなく、細孔が小さく水に対する「吸着の選択性」の高さから、ゼオライトが反応の効率的な進行に重要であることを示している (図①-1-12)。



図①-1-12 有機脱水剤由来生成物の物質収支を考慮した反応条件探索

さらに純度の高い合成シリカだけでなく、様々な安価で豊富に存在するケイ素源 ( $\text{SiO}_2$ ) への適用可能性を検討した。ケイ素源として、青森県産の硬質頁岩を粉砕した「砂」、農業副生物であるもみ殻を燃焼させた「もみ殻燃焼灰」、その他表①-1-3に示した灰や産業副産物を用い、TEOS合成を行った(表①-1-3)。ケイ素源の物性と反応性の相関を調べるため、比表面積測定と組成分析も併せて行った。その結果、約  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積を有する天然鉱物である硬質頁岩由来の砂を用いても、反応時間3時間で51%の収率でTEOSを合成できた。もみ殻燃焼灰は、大きな比表面積( $224 \text{ m}^2/\text{g}$ )を持ち、反応時間3時間で78%の収率でTEOSを得ることができた。そのほかにも稲わら、笹などの植物な燃焼灰なども原料として利用可能であることを確認した。また産業副生物として合成石英製造時に副生するシリカについても検討し、高収率でTEOSを合成することができた。今回用いた天然ケイ素源はいずれの場合でも $\text{SiO}_2$ 純度は最大で90%強程度であり、不純物として数%のアルミ成分やカリウム成分を含むが、反応収率および選択率の低下は見られず、触媒や脱水系への悪影響は認められなかった。

表①-1-3 さまざまなケイ素源の反応性検討（砂・灰・産業副産物）

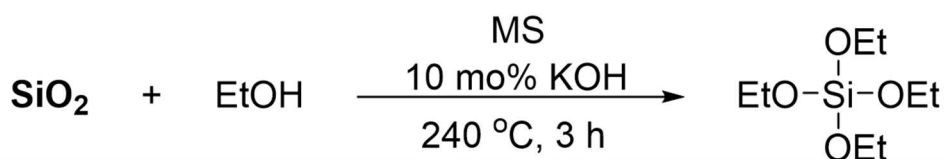


SiO <sub>2</sub>	TEOS (% <sub>Si</sub> )	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	原料SiO <sub>2</sub> 純度
珪質頁岩を粉碎した砂 <sup>a</sup>	51	63	90%
もみ殻(500 °C焼成) <sup>b</sup>	78	224	93%
稲わら(500 °C焼成) <sup>b</sup>	72	107	84%
笹(500 °C焼成) <sup>c</sup>	69	203	73%
ススキ(500 °C焼成) <sup>c</sup>	75	210	85%
産業副産物 <sup>c</sup>	72	39	97%

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

SiO<sub>2</sub>原料の前処理条件や物性と反応性の検討を調査することを目的とし、もみ殻燃焼灰について焼成温度と比表面積、テトラエトキシシラン合成収率についての検証を行った（表①-1-4）。

表①-1-4 もみ殻燃焼灰処理条件と TEOS 収率の検討

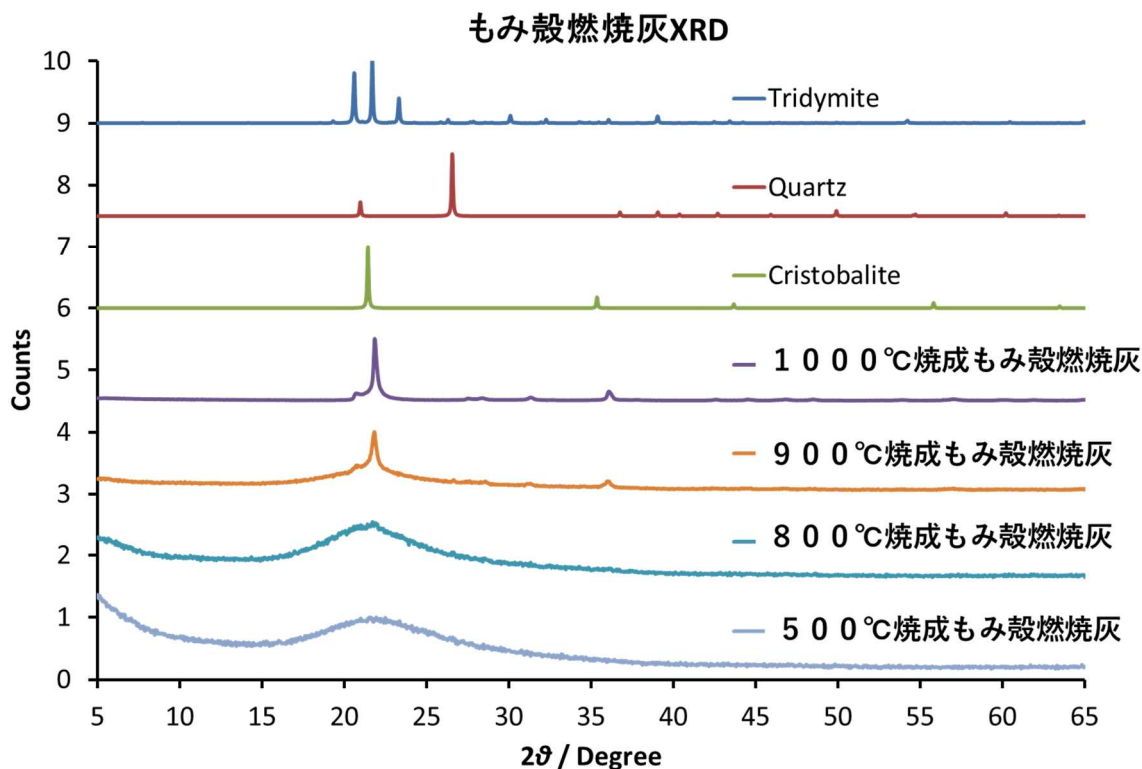


SiO <sub>2</sub>	TEOS (% <sub>Si</sub> )	比表面積 <sup>a</sup> a <sub>s,BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	組成 <sup>b</sup>
もみ殻(500 °C焼成)	78	224	SiO <sub>2</sub> 92.9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.9% K <sub>2</sub> O 1.9%, etc
もみ殻(800 °C焼成)	73	28	SiO <sub>2</sub> 92.1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.4% K <sub>2</sub> O 2.0%, etc
もみ殻(900 °C焼成)	42	3	SiO <sub>2</sub> 91.3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.7% K <sub>2</sub> O 2.6%, etc
もみ殻(1000 °C焼成)	7	1	SiO <sub>2</sub> 90.6% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.7% K <sub>2</sub> O 2.7%, etc

<sup>a</sup> 窒素吸脱着法

<sup>b</sup> EDX（エネルギー分散型X線分析）による組成分析（1.5%以上の成分を示す）

もみ殻燃焼灰を作成する際の焼成温度を 500 °C から 800 °C にすると、比表面積は 224 m<sup>2</sup>/g から 28 m<sup>2</sup>/g へと大きく減少するが、TEOS 収率には大きな影響はない。このことは、本製造法の原料のシリカの比表面積は数十 m<sup>2</sup>/g あれば十分に高効率に反応できることを示している。一方、焼成温度を 900 °C、1000 °C とすると、TEOS 収率はそれぞれ 42%、7% と大きく低減することがわかった。これらのもみ殻燃焼灰について、粉末エックス線回折 (XRD) により、結晶化状態の評価を行った (図①-1-13)。



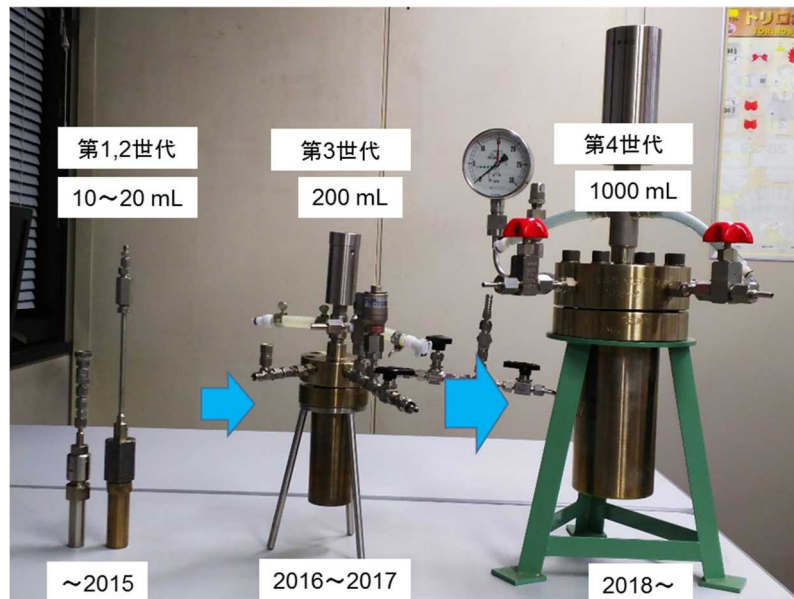
図①-1-13 もみ殻燃焼灰のエックス線回折測定結果

焼成温度が 500 °C ~ 800 °C までは明瞭なピークが観測されず、燃焼灰はアモルファス状態であることがわかる。一方、900 °C 以上では、温度の上昇に伴ってクリストバライト構造へと徐々に結晶化が進行していることがわかり、この結晶化の進行は TEOS 収率の低減と強く相関していることが認められる。従って、本反応プロセスのシリカの処理条件として、シリカが結晶状態になるような高温での焼成履歴 (例えば石炭灰や火山灰等) は好ましくなく、本プロセスの高効率化をする上での要素の一つとして、原料はアモルファス構造のシリカ源を選択するということを特定した。

### (3)-3 テトラアルコキシシラン反応のスケールアップ検討と、プロセスシミュレーションによるコストと CO<sub>2</sub> 排出量の定量化<sup>7)</sup>

本事業の最終目標 (2021 年度目標) である 1 kg での「実施可能性の検証」を目指して、反応の段階的なスケールアップについて検討を行った。本事業の中で実際に使用してきた反応容器について以下に示す (図①-1-14)。スケールアップの時系列にそって、10~20 mL の容器を第 1, 2 世代、200 mL 容器を第 3 世代、1000 mL 容器を第 4 世代と呼称する。

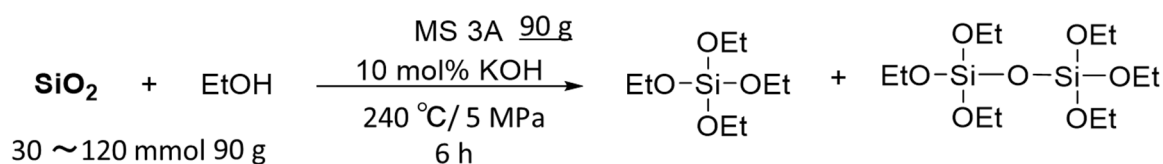




図①-1-14 テトラアルコキシシラン合成のスケールアップ検討

第3世代反応器(200 mL)と第4世代反応器を用いたTEOS合成について、反応条件を精密化した後の検討結果をそれぞれ示す(表①-1-5と表①-1-6)。第3世代では使用する脱水剤MS3Aは90 g、第4世代では400 gとした。後述するプロセスシュミレーションの手法によるコスト評価のため、原料であるシリカとアルコールの量論比を変えた実験を行いTEOSの合成収率を求めた。アルコール当量がシリカに対して比較的過剰に存在する領域(第3世代では11~16当量、第4世代では18当量)では、70%を超える収率でTEOSが生成した。本反応で生じる副生成物は、TEOSが加水分解を経て二量化したジシロキサンであった。またシリカ投入量を増加させ、アルコール当量が少ない領域においても見かけの収率は仕込み量に応じて数値が小さくなるものの、モル量ベースの収量で見れば5当量付近まではTEOS生成量と副生成物であるジシロキサン生成量がともに増加しており、 $\text{SiO}_2$ がアルコキシシランに転化する反応が効率良く進んでいることがわかる。また第3世代と第4世代を比較すると、ほぼ同等の反応率を実現しており、スケールアップしても有効に機能しうる反応プロセスであることを実証した。

表①-1-5 第3世代反応器(200 mL)を用いた TEOS 合成結果



### 第3世代(200 mLスケール)

SiO <sub>2</sub> 量[mmol]	30	45	60	75	90	105	120
EtOH/SiO <sub>2</sub>	16当量	11当量	8.2当量	6.5当量	5.4当量	4.7当量	4.1当量

#### 第3世代(6h)

Yield of TEOS (%)	79.1	70.8	62.6	57.1	43.6	37.7	31.1
Yield of TEOS (mmol)	23.1	31.8	37.5	42.8	39.2	39.5	37.3
Yield of Disiloxane (mmol)	1.15	3.97	6.48	9.97	12.3	13.2	12.7

表①-1-6 第4世代反応器(1000 mL)を用いた TEOS 合成結果

### 第4世代(1000 mLスケール/MS3A 400g)

SiO <sub>2</sub> 量[mmol]	150	225	300	375	450	525	600
EtOH/SiO <sub>2</sub>	18当量	12当量	9当量	7.2当量	6当量	5.2当量	4.5当量

#### 第4世代(6h)

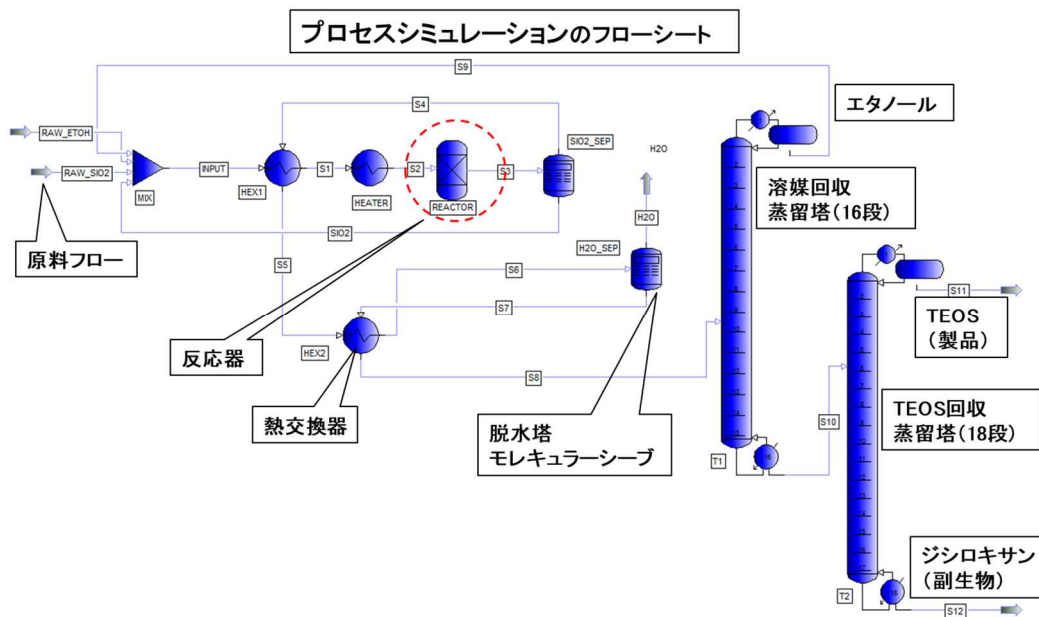
Yield of TEOS (%)	80.6	62.5	60.3	56.6	52.9	40.0	32.9
Yield of TEOS (mmol)	120.9	140.5	179.9	212.2	237.3	209.7	196.4
Yield of Disiloxane (mmol)	6.77	15.62	27.43	45.43	58.68	67.17	68.55

2015~2019年度の検討において、Q単位構造中間原料の一つであるテトラエトキシシラン (TEOS) 合成の製造プロセスのプロセスシミュレーションを実施することで、金属ケイ素を経由した従来法に比べて経済面やCO<sub>2</sub>排出量での優位性を示した。特に、プロジェクト初期では10~20 mLの小スケール(第1~2世代)の実験結果を用いてきたが、200 mLスケール(第3世代)や1 Lスケール(第4世代)とスケールアップしても、モレキュラーシーブを必要量添加することで、収率が低下することなく反応が進行することを明らかにした。これらの成果について説明する。

各世代の反応器の実験結果を基に、化学プロセスシミュレーション用ソフトウェアである



PRO/II（インベンシス・プロセスシステムズ社）を使用して、プロセスシミュレーションを行った。当該シミュレーションに用いたプロセスフローシートを以下に示す（図①-1-15）。



図①-1-15 シリカから TEOS 合成の PRO/II フローシート

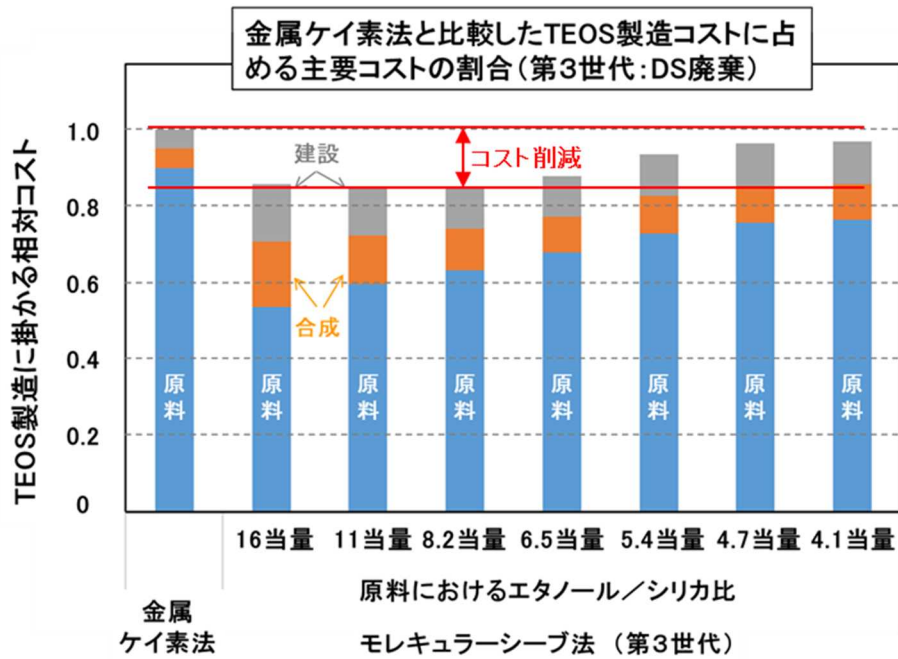
本合成プロセスは、反応器、熱交換器、脱水塔、溶媒回収や製品精製に必要な蒸留塔などから構成される。プロセスシミュレーションでは、それぞれの装置における原料消費や製品生産などの物質収支と、それに必要な熱量を算出することができる。また、脱水剤であるモレキュラーシーブの再生に必要な熱量についても計算に加えた。これらの計算結果を基に、原料価格と必要なユーティリティ（電気、重油、スチームなど）の量から、TEOS 製品に必要なランニングコストを試算した。TEOS を年 1000 トン生産するものと仮定して行ったプロセスシミュレーションの結果を基に、それに必要な規模の反応器や蒸留塔を設計して必要な装置の建設費を計算した。その建設費の減価償却を 10 年として TEOS 製造プロセスの建設コストとし、ランニングコストと建設コストを合わせたものを製造コストとした。従来法である金属ケイ素法に関しても、関連する文献を基に、生産量などは同じ条件でプロセスシミュレーションを行い、製造コストを計算した。

200mL スケールの反応器によって得られた実験結果（第 3 世代）を基に計算した結果を示す。本製造プロセスでは、製品である TEOS を合成する際に副生物としてジシロキサンが生成する。プロセスシミュレーションでは、ジシロキサンを廃棄した場合（図①-1-16）と、ジシロキサンを原料として再利用した場合（図①-1-17）の計算結果を示す。なお同条件で、原料としてジシロキサンを反応器に入れると TEOS に転換し、再利用が可能であることは実験で確認済みである。また図では、従来法である金属ケイ素法と比較した相対コストを示し、それに掛かる主要コストとして、原料費、合成に必要なユーティリティ費（電気代、スチームや重油などの費用）、建設費に分けて表記した。エタノール／シリカが 4.1 当量から 16 当量の全てのケースにおいて、金属ケイ素法よりも本研究項目で開発したモレキュラーシーブ法を用いた方が製造コストが低くなることが分かった。その中で、シリカに対してエタノールが 16

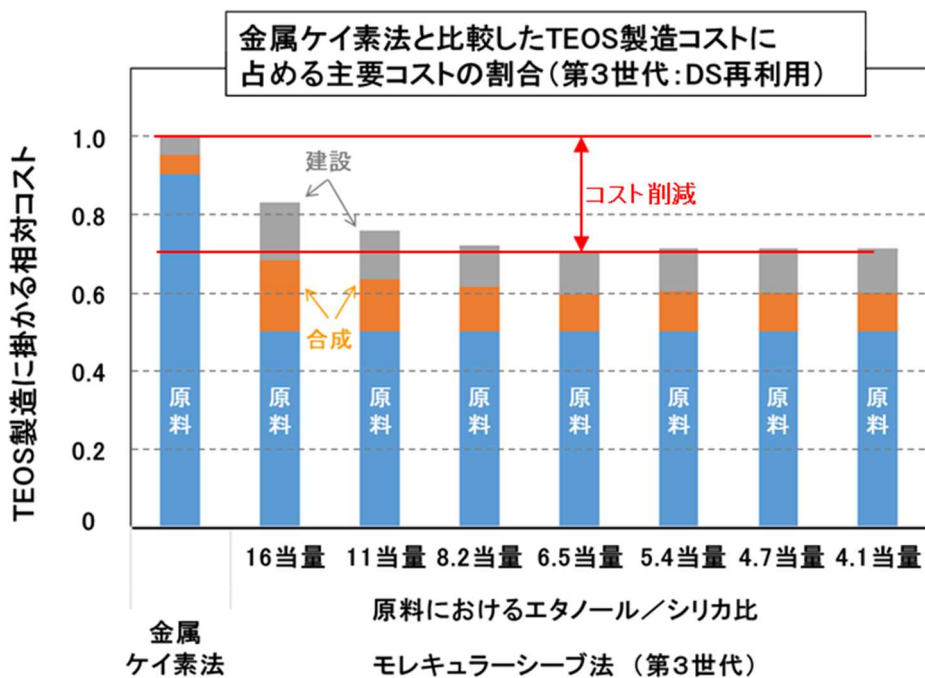
当量、11 当量と少なくなると製造コストが小さくなり、8.2 当量で製造コストが最小となる。エタノール／シリカ比が減ることで、エタノールを回収する蒸留塔への熱の供給が減り、それに掛かる費用が少なくなる。一方、エタノール／シリカ比が更に低くなると、表①-1-5 に示したように副生物であるジシロキサンの量が増えるため、逆に製造コストが大きくなることが分かった。副生物のジシロキサンの廃棄量が増える場合、その合成に使われたシリカとエタノールを廃棄することに繋がり、原料コストの増加に繋がるためである。

一方、蒸留塔から缶出液として出てくるジシロキサンを廃棄せずに、原料として再利用した結果を以下に示す（図①-1-17）。その場合、エタノール／シリカ比が小さくなると製造コストが小さくなりし、6.5 当量で製造コストが最小となるが、更に小さくしても製造コストはほぼ一定である。これは、エタノール／シリカ比が小さくなることにより、溶剤回収に掛かる製造コストが下がるためである。また、ジシロキサンの収率が増えても、廃棄しないためコストへの影響は小さいが、エタノール／シリカ比が一定以上になると TEOS の収量が減るため、この範囲でコストは一定となる。

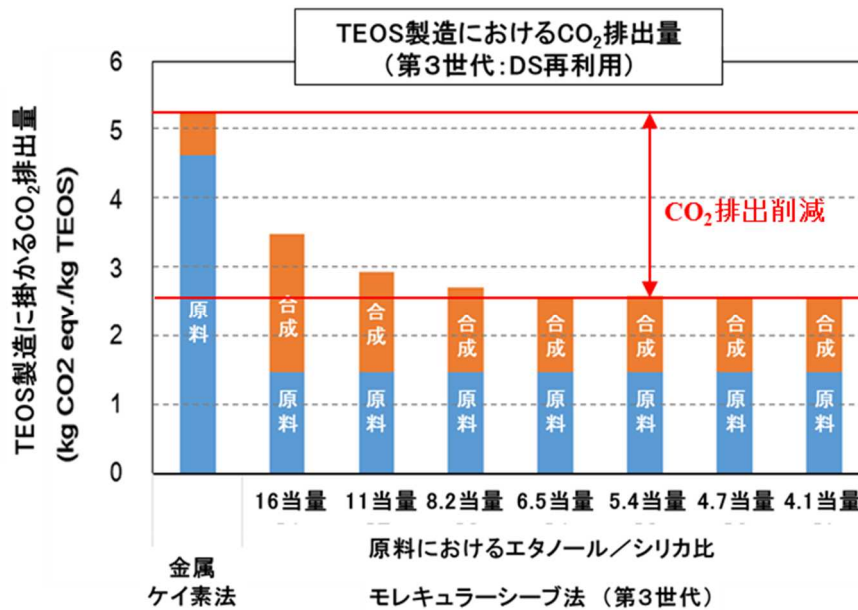
更に、本プロセスシミュレーションの結果から、使用した原料、ユーティリティ（電気、スチーム、重油など）量などをもとに LCA による評価を行った。LCA は、原料調達—運搬—生産—流通—使用・廃棄までの間に製品が環境に与える影響を定量的に評価する評価手法である。CO<sub>2</sub> 排出原単位のデータを基に、本研究開発のモレキュラーシーブ法により TEOS を合成する過程で排出した CO<sub>2</sub> 量を評価することができる。ここでは TEOS 1 kg 当たりの製造で排出される CO<sub>2</sub> 量を算出し、金属ケイ素法とジシロキサンを再利用するモレキュラーシーブ法の比較を行った（図①-1-18）。その結果、従来法である金属ケイ素法と比較すると、CO<sub>2</sub> 排出量は大幅に削減されており、特にエタノール／シリカ比が 6.5 当量以下の場合、半分程度になることが分かった。特に、金属ケイ素法とモレキュラーシーブ法では、原料由来の CO<sub>2</sub> 排出量の差が顕著である。これは、原料である金属ケイ素の合成において、1900 °C で電気還元を行う際に多量の CO<sub>2</sub> を排出することに起因する。一方、本研究開発のモレキュラーシーブ法は、金属ケイ素法と比較すると、合成時における CO<sub>2</sub> 排出量が多い。これは、TEOS 合成時の反応器とエタノール回収のための蒸留塔に掛かるエネルギーが多いためである。いずれにしても、本研究項目で開発したモレキュラーシーブ法を使用することにより、CO<sub>2</sub> の排出量を大幅に削減できることが明確に示された。



図①-1-16 金属ケイ素法と比較した本プロセスの製造コスト (第3世代:ジシロキサン廃棄)

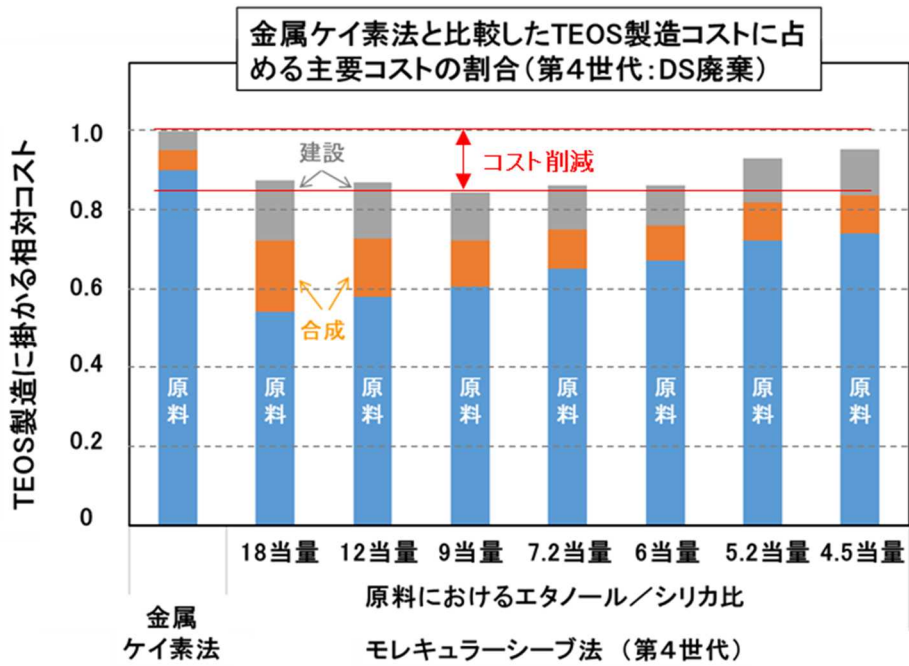


図①-1-17 金属ケイ素法と比較した本プロセスの製造コスト (第3世代:ジシロキサン再利用)

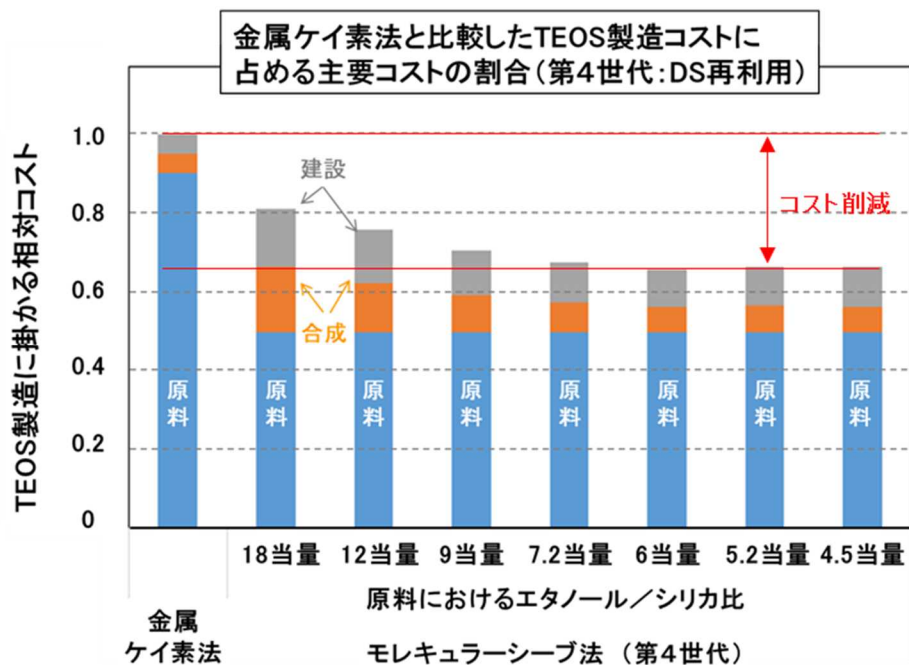


図①-1-18 金属ケイ素法と比較した本プロセスのTEOS製造におけるCO<sub>2</sub>排出量 (第3世代:ジシロキサン再利用)

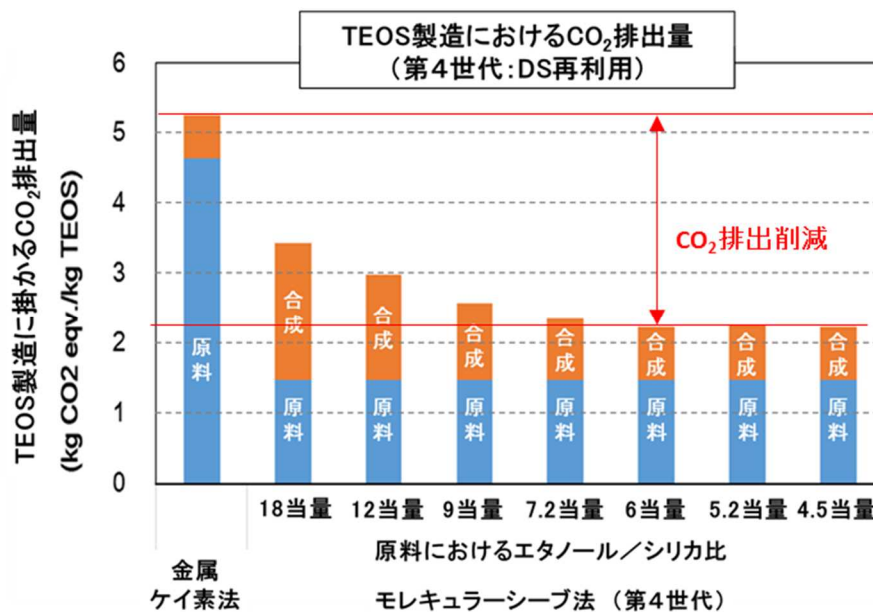
1Lスケールの反応器によって得られた実験結果(第4世代)に関しても、第3世代と同様にプロセスシミュレーションを行い、TEOSの製造コストの評価とCO<sub>2</sub>排出量の評価を行った(図①-1-19~21)。TEOS製造コストに関して、ジシロキサン廃棄を仮定した場合、全てのケースで製造コストが金属ケイ素法よりも低い。モレキュラーシーブ法で最も製造コストが低い場合、金属ケイ素法と比較して7割以下である。またエタノール/シリカ比が低くなると、エタノール回収にかかるコストが下げられ、製造コストが低くなる。しかし、エタノール/シリカ比が9当量より低くなると、ジシロキサンの量が増えるため、製造コストが大きくなった。一方、ジシロキサン再利用を仮定した場合、エタノール/シリカ比が低くなるとエタノール回収に掛かるコストが下げられ、エタノール/シリカ比が6当量で製造コストが最小となった。エタノール/シリカ比が更に低い場合、TEOSの収率が下がるためコスト低減には繋がらない。TEOS製造に係わるCO<sub>2</sub>排出量に関しても、金属ケイ素法と比較して、モレキュラーシーブ法のCO<sub>2</sub>排出量は半分以下である。以上のように、実験での反応器サイズを1Lスケールと大きくしても200mLスケールの評価結果と全く同じ傾向が確認できた。その結果、スケールアップした場合においても、TEOS 1kg当たりの製造コストやCO<sub>2</sub>排出量は金属ケイ素法と比較して大幅に低減することが明らかになった。



図①-1-19 金属ケイ素法と比較した本プロセスの製造コスト (第4世代:ジシロキサン廃棄)



図①-1-20 金属ケイ素法と比較した本プロセスの製造コスト (第4世代:ジシロキサン再利用)



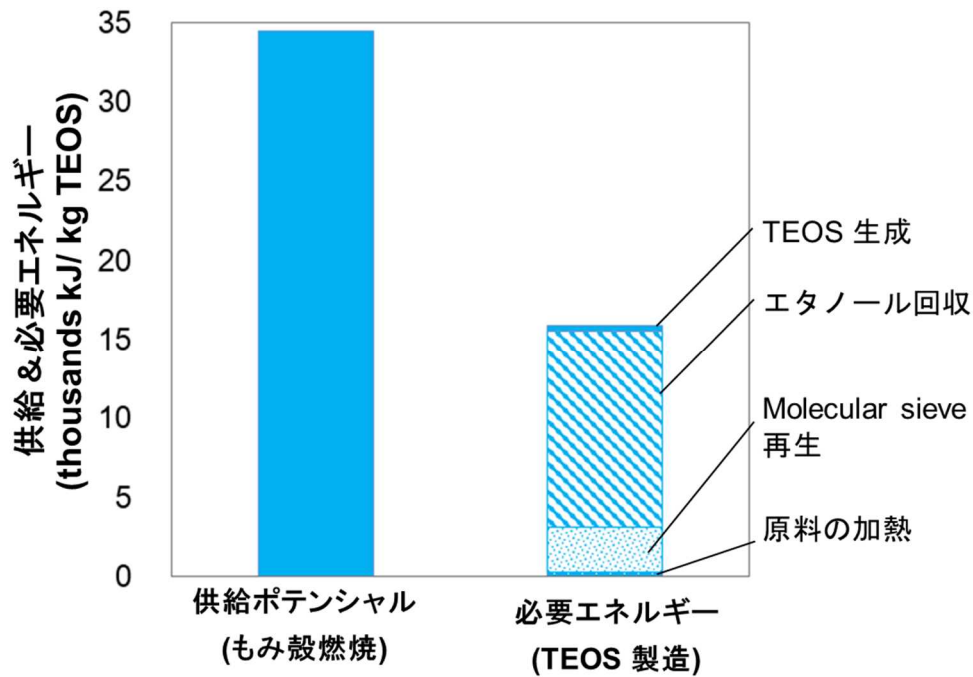
図①-1-21 金属ケイ素法と比較した本プロセスのTEOS製造におけるCO<sub>2</sub>排出量 (第4世代:ジシロキサン再利用)

2020～2021年度の検討において、テトラアルコキシシラン合成に必要なケイ素源としてもみ殻燃焼灰を使用すると仮定して、もみ殻を燃焼した際に発生する熱量をTEOS合成に利用する統合的なプロセスを設計した。これらの成果について説明する。

テトラアルコキシシラン合成に必要なケイ素源として、プロジェクト初期段階では市販シリカゲルを使用していたが、国内で入手容易なケイ素源として産業廃棄物、砂、燃焼灰などが利用可能であることを実験的に示してきた。その中でも、もみ殻を500℃程度で燃焼した時に得られる燃焼灰に含まれるシリカが、テトラアルコキシシラン合成に好適であることが示された。もみ殻にはセルロースなどの炭水化物、水分の他に、燃焼灰となるシリカが15%程度含まれる。また、もみ殻は炭水化物の豊富な熱量を有しているため、バイオマス資源として発電等へ利用する方法はこれまでも提唱されていた。その一方で、シリカが主成分である燃焼灰の利用法は乏しく、肥料に混ぜるなどしかなかった。そこで、もみ殻燃焼灰をテトラアルコキシシラン合成 (TEOSを想定) に使用するとともに、燃焼時に得られる熱をTEOS合成に利用する統合的なプロセスを仮想的に設計して評価を行った。

まず、実験結果からTEOSを1kg合成するのに必要なシリカ量を決定したうえで、もみ殻に13.3%シリカが含まれるとしてもみ殻の必要量を決定した。そのもみ殻が持つ熱量とTEOS 1kgを製造するのに必要な熱量を以下に示す (図①-1-22)。これより、余分なもみ殻を燃焼することなく、必要量のもみ殻を燃焼するだけで、TEOS合成に必要な熱量を全て賄うことができることが分かった。

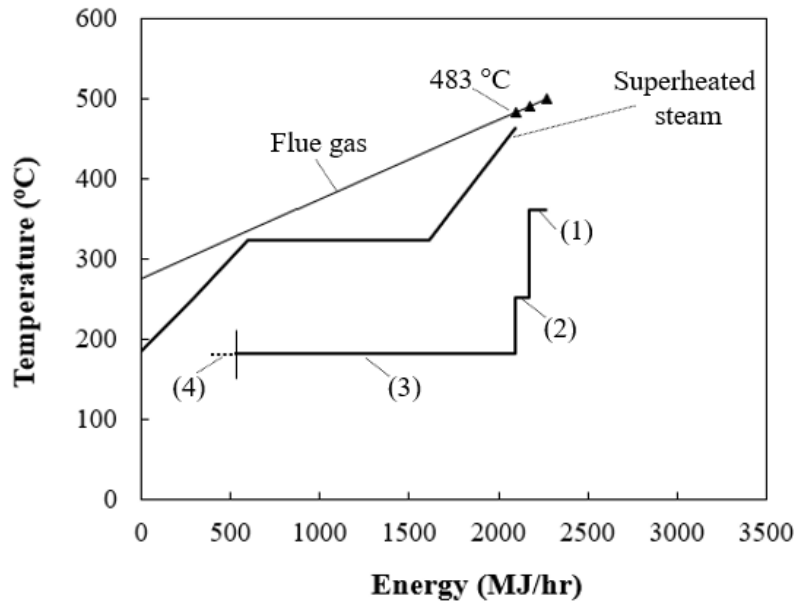




図①-1-22 TEOS 合成に必要なもみ殻が有する熱量と TEOS 製造に必要なエネルギーの比較

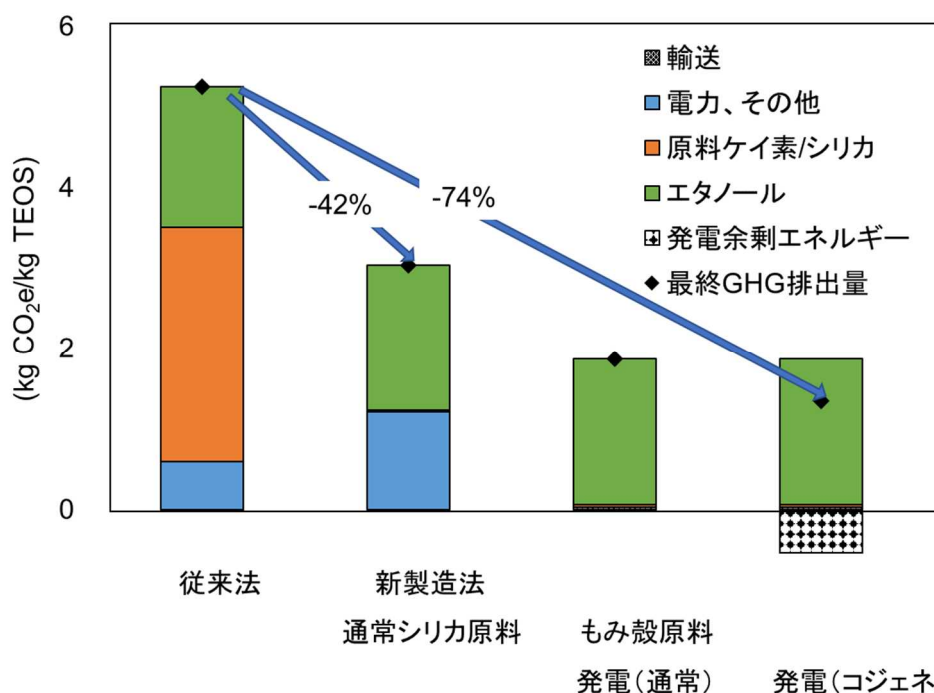
もみ殻の燃焼によって TEOS 製造に必要な熱量は賄うことができることは明らかになったが、TEOS 合成の中には、TEOS 合成反応器に使われる熱 (240 °C)、エタノール回収用の蒸留塔に使われる熱 (170 °C)、脱水用モレキュラーシーブの再生に使われる熱 (350 °C) がそれぞれ異なる温度帯にある。さらに、通常のもみ殻発電では 800 °C 以上の温度で燃焼することで効率的に電力を得るが、TEOS 合成に好適なもみ殻の燃焼温度は 500 °C と比較的低温での燃焼に限定されるため、その中から効率的に TEOS 合成に必要な熱を回収しなければならない。これらの必要な温度と、もみ殻燃焼によって回収できる熱量の関係を熱複合線図として以下に示す (図①-1-23)。500 °C で燃焼したもみ殻より得られる熱量は高圧水蒸気として回収し、熱交換器によりそれぞれ必要な温度で回収できることを明らかにした。さらに、熱複合線図より熱は余っていることも明らかとなったため、剰余の高圧スチームに関しては発電して系統電源に供給すると仮定した。





図①-1-23 もみ殻燃焼による熱と TEOS 合成に必要な熱の関係を表した熱複合線図：(1)モレキュラーシーブ再生用 (350 °C)、(2)TEOS 合成反応器用 (240 °C)、(3)エタノール回収用 (170 °C)、(4)余剰分

これらのプロセスシミュレーションの結果である物質収支、熱収支をもとに、LCA に基づく CO<sub>2</sub> 排出量の評価を行った結果を以下に示す (図①-1-24)。市販シリカゲルを原料とした本プロジェクトによる TEOS 合成では、金属ケイ素法による TEOS 合成より CO<sub>2</sub> 排出量は 40% 程度の削減効果があるが、もみ殻燃焼灰を使った方法では 70% 程度の CO<sub>2</sub> 排出量を削減することができる。さらに、もみ殻燃焼灰の燃焼による熱により TEOS 合成に必要な熱を全て賄うことができるため、実際に CO<sub>2</sub> 排出に寄与しているのは TEOS 合成に必要なエタノールによるものだけである。さらに発電による効果を加味すると、さらに CO<sub>2</sub> 排出量は少ないものであることがわかる。以上から、本プロジェクトで開発した Q 単位原料中間体であるテトラアルコキシシラン (この場合、TEOS) 合成が競争力を持ちながら、CO<sub>2</sub> 排出量を削減できることを明らかにした。



図①-1-24 TEOS 製造に伴う Greenhouse Gas (GHG) 排出量について  
もみ殻を発電原料とした場合の比較

### (3)-4 1 kg スケールでの工業的実施可能性の検証

2020 年～2021 年度は、本事業の最終目標である 1 kg スケールでの工業的実施可能性の検証を行うためのプロセスの連続化が可能な装置 (Continuous Stirred Tank Reactor:CSTR) を導入して実証を行った。CSTR 装置の写真を以下に示す (図①-1-25)。装置は、容器サイズ 3 L の反応部、原料である SiO<sub>2</sub> とアルコールを反応容器に注入できるスラリー注入器部、モレキュラーシーブを充填した塔を 2 基備えた脱水塔部と制御盤から構成されている。反応中は、目的物であるテトラアルコキシシランを含むアルコール溶液が、反応容器から脱水塔を経由して循環しているが、脱水塔の下部にサンプリングバルブを設け、この目的物溶液を取り出せるように設計した。これにより、目的物の取り出しと、スラリー注入器からの原料の投入をバランスさせて、反応プロセスの連続化が可能となり、反応容器自体を大幅に大型化しなくても、1 kg スケールでのテトラアルコキシシラン合成の実証が可能となった。また本プロセスでは、この脱水塔下部からの取り出しの時点で、目的物と未反応シリカが分離されており、その後の蒸留精製工程に進むことが可能である。

## 1 kgスケール実証用 合成装置

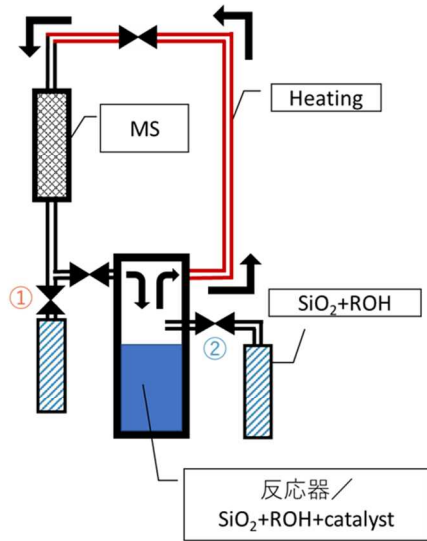


図①-1-25 1 kg スケール実証用 3 L スケール合成 CSTR 装置

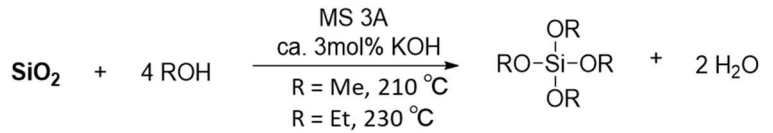
この CSTR 装置を用いて TPOS、TEOS、TMOS の合成を行った結果を以下に示す (図①-1-26)。本プロセスで比較的合成しやすい TPOS に留まらず、テトラアルコキシシラン類のなかで最も市場規模の大きい TEOS や、シリカからの直接合成では技術的難易度の高い TMOS においても、1 kg スケールでの合成に成功することができ、最終目標を達成した。

さらに、合成品を蒸留精製によって単離した (図①-1-27)。その GC 純度は現在の工業プロセスである金属ケイ素法で製造されている製品と同等であった。また ICP-MS により、アルミ、カルシウム、鉄、カリウム (テトラアルコキシシラン類の微量不純物として注意の必要な元素群) の定量を行ったが、これらもいずれも現行製品と有意差がなく、SiO<sub>2</sub> から合成したテトラアルコキシシランにおいても、その精製手段は既存技術の蒸留精製が流用可能であることを確認できた。

TROS合成CSTR装置概念図



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(SiO<sub>2</sub>/アルコールスラリー)



		総運転時間 (うち取り出し時間)	全TROS生成量	SiO <sub>2</sub> 転化率 (目標70%)	選択率 (目標70%)	TROS収率
TPOS	もみ殻燃焼灰	669 h (160 h)	2.18kg	71.5%	95.8%	68.5%
TEOS	もみ殻燃焼灰 <sup>a</sup>	290 h (96 h)	1.64 kg	78.0%	83.8%	65.4%
	珪質頁岩粉砕物 (4 mol/L塩酸処理品)	299 h (96 h)	1.49 kg	50.3%	88.3%	44.4%
		645 h (200 h)	1.88 kg	74.1%	86.5%	64.1%
TMOS	もみ殻燃焼灰	590 h (130 h)	1.24 kg	90.4%	92.1%	83.3%

図①-1-26 1 kg スケールでの TROS 合成検討結果

TPOS合成品



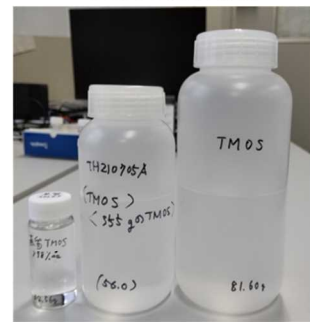
GC純度、99%以上  
(コルコート社で蒸留)

TEOS合成品



GC純度、99%  
(コルコート社で蒸留)

TMOS合成品



GC純度、98%

**\* TROSは現行製造方法でも蒸留精製されており、精製は既存技術が流用可能であることを確認**

蒸留精製後の微量金属分析結果(ICP-MS)

	アルミ (μg/g)	カルシウム (μg/g)	鉄 (μg/g)	カリウム (μg/g)
TPOS 合成品	<5	<5	<2	<2
TEOS 合成品	<0.5	<2	<0.5	<0.5
TMOS 合成品	<0.5	<2	<0.5	<0.5

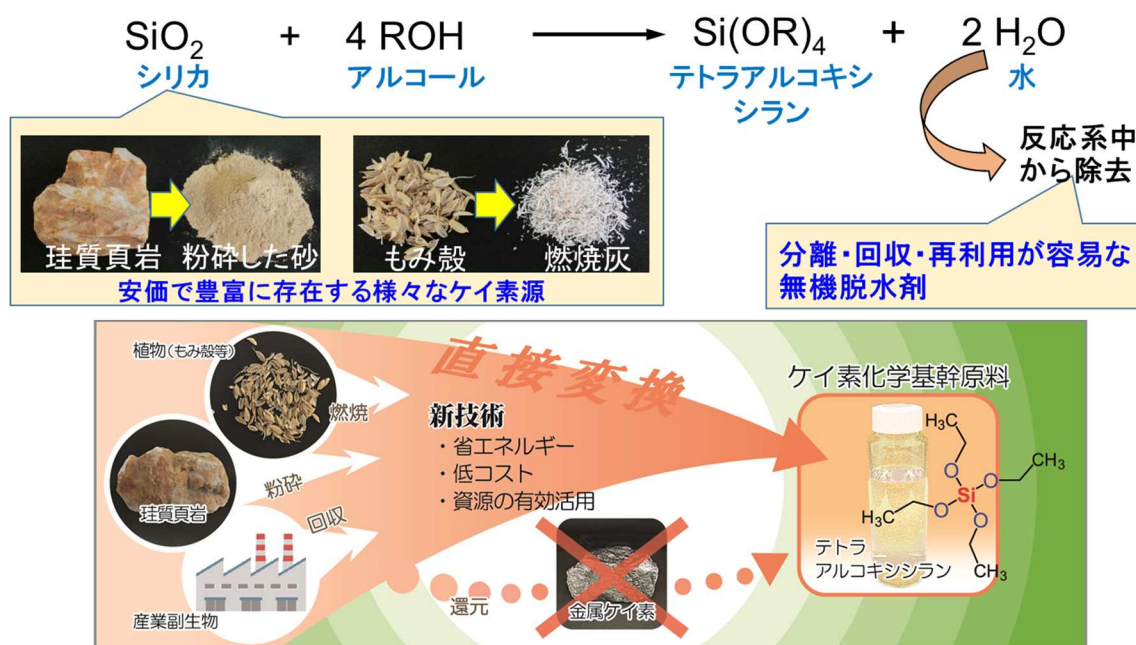
いずれも検出下限以下で、現行製品との有意差無し

図①-1-27 TROS の蒸留精製と微量不純物分析



(4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

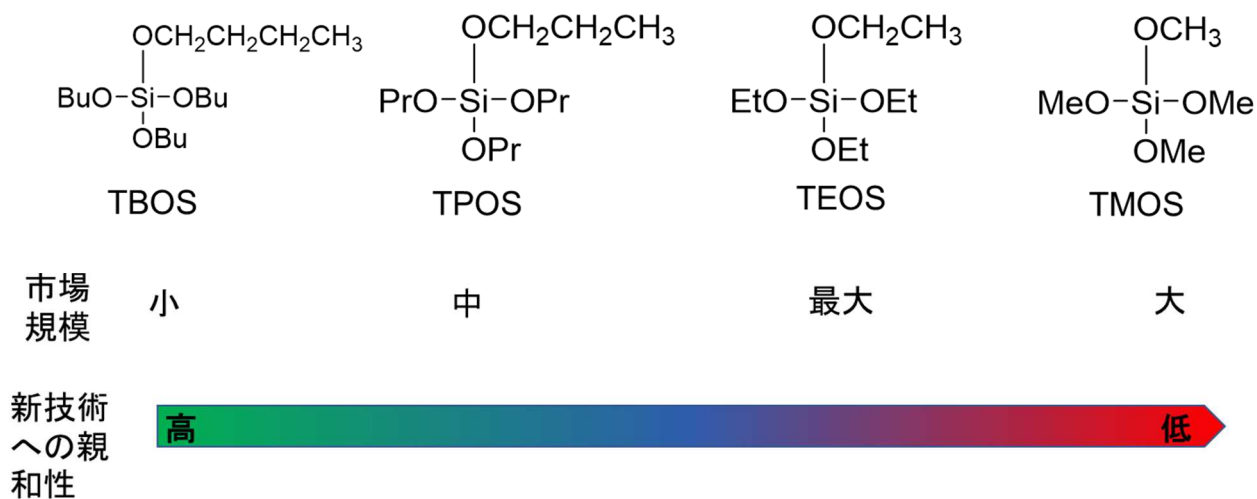
本研究項目では、モレキュラーシーブ法によるテトラアルコキシ製造プロセスを開発し、11 kg スケールでケイ砂の反応率 70%、及び選択率 70%を達成するとともに、触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定して最終目標を達成した。この方法は回収・再利用が容易な無機脱水剤を用いることが特徴であり、事業化に向けて有望な反応経路である。またこの無機脱水剤によるテトラアルコキシシラン合成については、純度の高い合成シリカだけでなく、砂や燃焼灰を含む安価で豊富に存在する各種天然ケイ素源にも適用可能であることを示してきた（図①-1-28）。さらに実験結果を基に化学プロセスシミュレーションを行うことで、従来法である金属ケイ素法と比較して製造コストが安く、CO<sub>2</sub>排出量も大幅に少ないことが分かり、本製造プロセスが経済性と環境負荷の両面で優れたプロセスであることを明示した。



図①-1-28 各種ケイ素源でのテトラアルコキシシラン合成

ターゲットとなるテトラアルコキシシラン類について、その市場規模と本新製造技術への親和性（合成の容易性）についてまとめた（図①-1-29）。これまでの検討において、副生成物である水との気液平衡組成の観点から、メタノールやエタノールなどの炭素数が短いアルコールを用いて合成されるテトラメトキシシラン（TMOS）やテトラエトキシシラン（TEOS）は、比較的合成の難易度が高く、炭素数の鎖長が長くなるに従ってシリカからの直接合成が容易になる傾向があることが解っている。テトラプロポキシシランは現状金属ケイ素から直接製造することができず、他のテトラアルコキシシランを経由して製造されているため、シリカから直接製造が実現できれば、コストおよびエネルギー消費低減の観点でメリットは大きい。一方で、テトラアルコキシシラン類の中で最も大きな市場規模を持つのは TEOS であり、TMOS も主として半導体産業原料用途として今後の市場規模の伸びが予測されているため、重要なターゲットである。従って TPPOS を先行して実用化検討を進め、本製造技術の市場の認知度を

高めつつ、同時並行で基盤技術を高度化して TMOS、TEOS の実用化に繋げていく計画である。本研究開発項目を担当した産総研—コルコートの連携体制で、本事業終了後も継続してパイロットレベルでの実証等を含む実用化検討を継続する計画である。



「TPOS」をシリカ原料TROS製造技術の最初の実用化ターゲットとする  
 →継続的なユーザー評価がサンプル供給可能な状態とし、市場に認知させる

TPOS:シリコンゴム架橋速度調整剤として一定のニーズ。現状金属ケイ素からも直接製造できず、コストや省エネルギー性の相対的メリットは大

大きな市場規模をもつ「TEOS」、市場拡大の予想される「TMOS」製造プロセスの基盤技術を磨き、随時プロセスの置き換えを進めていく

図①-1-29 ターゲットのテトラアルコキシシラン類

#### (5) 参考文献

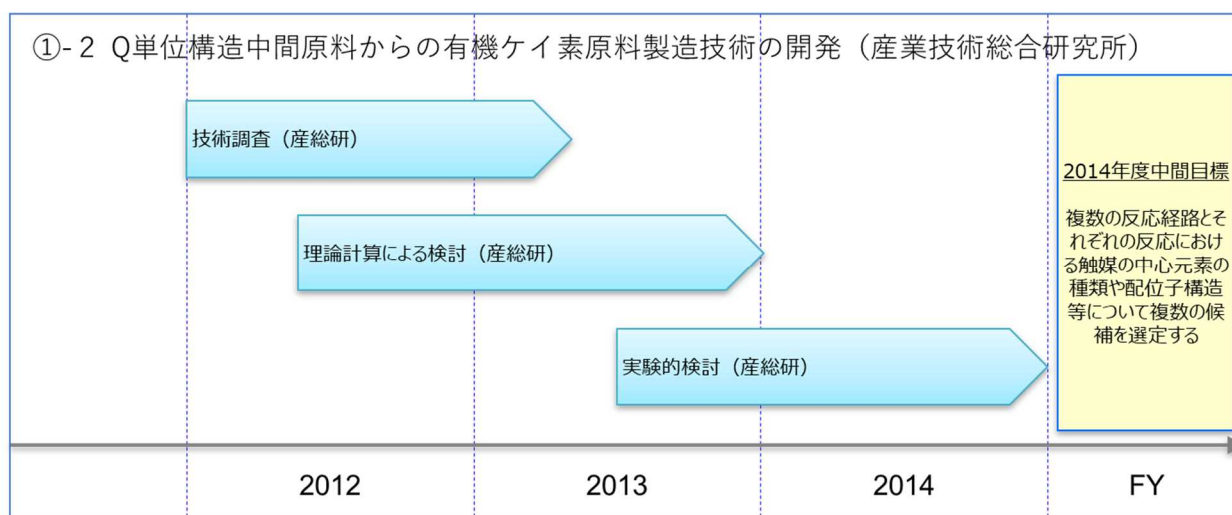
- 1) Rösch, L; John, P; Reitmeier, R. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 32 637.
- 2) Jones, T. S. *Silicon, Minerals Yearbook*, U.S. Geological Survey, **2000**, 1.
- 3) Ono, Y.; Akiyama M; Suzuki E. *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 442.
- 4) Laine R. M.; Furgal J. C.; Doan P.; Pan D.; Popova V.; Zhang X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 1065.
- 5) (a) Fukaya N.; Choi S. J.; Horikoshi T.; Kumai H.; Hasegawa M.; Yasuda H.; Sato K.; Choi J. - C. *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 828-830. (b) Putro, W. S.; Fukaya, K.; Choi, J. C.; Choi, S. J.; Horikoshi, T.; Sato, K.; Fukaya, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 958.
- 6) Fukaya N.; Choi S. J.; Horikoshi T.; Kataoka S.; Endo A.; Kumai H.; Hasegawa M.; Sato K.; Choi J. -C., *New J. Chem.*, **2017**, 41, 2224.
- 7) Nguyen, T. T. H.; Fukaya, N.; Sato, K.; Choi, J. -C.; Kataoka, S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 2192. (b) Nguyen, T. T. H.; Fukaya, N.; Sato, K.; Choi, J. C.; Kataoka, S. *Bioresour. Technol.* **2022**, 344.

## ①-2 Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発

(産業技術総合研究所－(再委託先)大阪大学)

本開発項目では、砂からの直接製造が可能と考えられる Q 単位構造中間原料であるテトラアルコキシシランのケイ素－酸素や、四塩化ケイ素等のケイ素－塩素等の結合を切断し、ケイ素原子上にアルキル基、アリール基、水素原子等を持つ化合物を製造するための触媒技術を開発することを目的としている均一系触媒による安価な水素源を用いた水素化反応の検討を行うとともに、固体触媒によるテトラアルコキシシラン等の変換を検討した。さらに、テトラアルコキシシラン等から容易に合成が可能なアシロキシシランの脱炭酸反応による有機シランの製造法についても検討を行った。

研究開発項目①-2 の年度計画 (2012-2013 年度は経済産業省事業) を以下に示す (図①-2-1~4)。



図①-2-1 Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発に関する  
2012~2014 年度計画

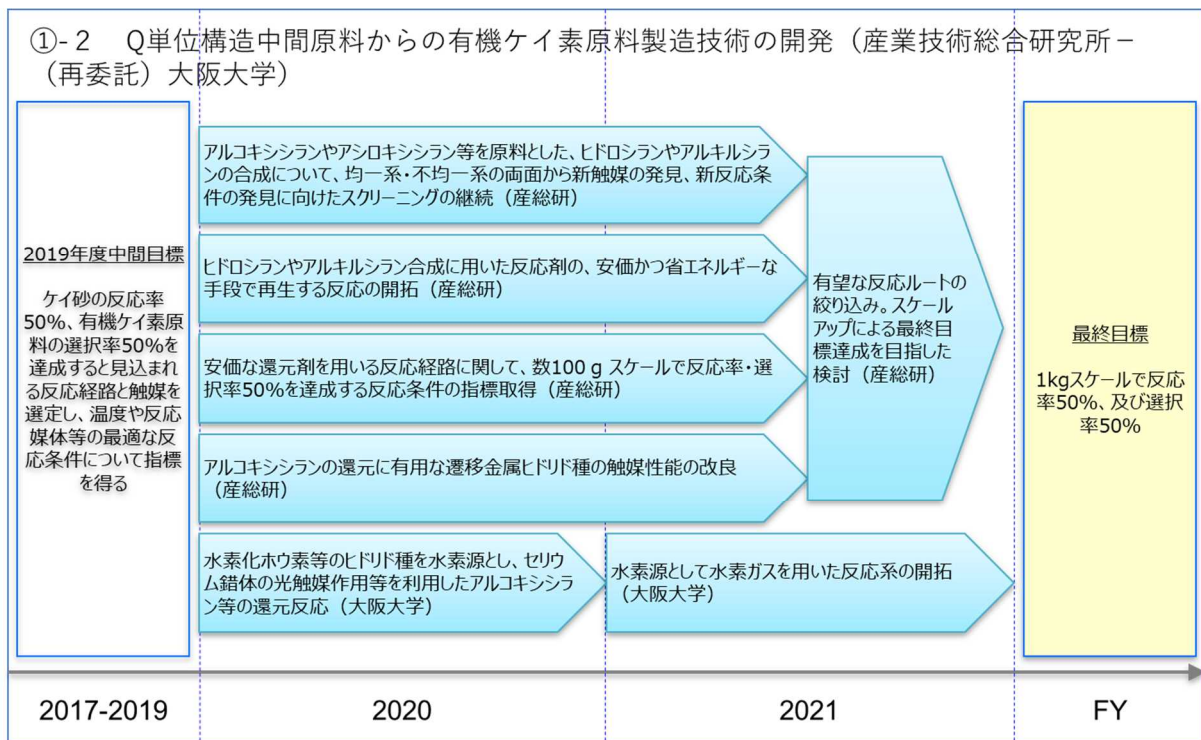




図①-2-2 Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発に関する  
2015～2016 年度計画



図①-2-3 Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発に関する  
2017～2019 年度計画



図①-2-4 Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発に関する2020～2021年度計画

## ①-2-1 遷移金属錯体触媒を用いたアルコキシシラン等の変換反応開発（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

産総研では、ケイ砂等の  $\text{SiO}_2$  原料から直接製造が可能であると期待されるテトラアルコキシシランなどの Q 単位構造中間原料やそこから誘導可能な四塩化ケイ素から、水素ガスを水素源として温和な条件で水素化することによりヒドロシランを製造する触媒反応を開発することを目的に研究開発を行った。ヒドロシランは、ヒドロシリル化反応をはじめとする様々な反応に利用されており、有機ケイ素産業において重要な原料の一つである。ヒドロシランは、現在、金属ケイ素を経由するエネルギー多消費プロセス又は高価な金属水素化物を一当量以上必要とするプロセスにより製造されている。

2016 年度までの取り組みで、新しくイリジウムおよびコバルト触媒を開発し、モデル基質として、反応点が一カ所だけである  $\text{Me}_3\text{SiX}$  (X はアルコキシ基やハロゲンなど) を用いて、水素ガスを水素源としてヒドロシランを生成することに成功した。本反応を足掛かりに、さらなる反応効率化を目指し、触媒構造および添加物効果を検討した。また、Q 単位構造中間原料からのビニルシラン類合成に関しては、クロロシランとオレフィンとを原料とし、ビニルシラン類の効率合成を可能とするニッケル/アルミニウム触媒系の開発に成功した。また、クロロシラン類のアルキルアルミによる選択的モノアルキル化触媒の開発にも成功した。以上の取り組みを通じて、Q 単位構造中間原料の効率的分子変換に向けた、触媒構造設計に関して知見を得ることが出来た。

### (2) 目的・背景

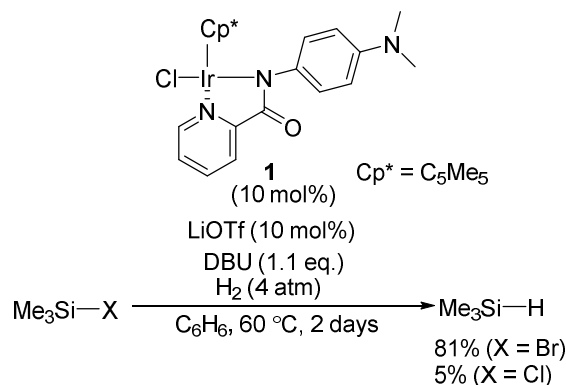
ヒドロシランは、ヒドロシリル化反応をはじめとする様々な反応に利用されており、シリコン産業において重要な原料の一つである。メチルジクロロシランやトリクロロシランなどの一部のヒドロシランは金属ケイ素を経由する方法により製造されているが、その他の多くのヒドロシランは、対応するクロロシランやアルコキシシランを金属水素化物で還元することにより製造されている。前者は金属ケイ素を経由することからエネルギー多消費プロセスであり、後者は高価な金属水素化物を一当量以上必要とするとともに金属塩等の廃棄物が多量に発生する問題がある。また、ビニルシランは、ヒドロシラン同様にヒドロシリル化反応に利用されており、様々な有機ケイ素化合物の原料およびシリコンの硬化反応に利用される重要な原料である。これらビニルシラン類は、一般にヒドロシランとアセチレンとのヒドロシリル化反応により製造されており、原料が比較的高価であるとともに、取り扱いの難しいアセチレンガスが利用されている。

本研究開発項目では、ケイ砂等の  $\text{SiO}_2$  原料から直接製造が可能であると期待されるテトラアルコキシシランなどの Q 単位構造中間原料やそこから誘導可能な四塩化ケイ素から、水素ガスを水素源として温和な条件で水素化し、ヒドロシランを製造する方法、および安価な原料であるオレフィン類と反応させてビニルシラン類を製造する方法を開発することを目的としている。本反応が達成できれば、省エネルギーかつ低コストで、廃棄物量の少ないプロセスを実現可能と期待される。

(3) 成果

(3)-1. イリジウムヒドリド錯体触媒を用いたヒドロシラン製造法の開発

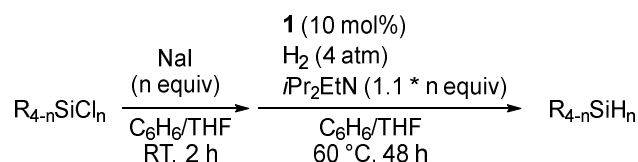
2016 年度までの検討において、イリジウム錯体 **1** を触媒前駆体として用いると、種々の Me<sub>3</sub>SiX の水素化が進行することを明らかにした (図①-2-1-1)<sup>1)</sup>。



図①-2-1-1 2016 年度までの検討において見出した水素ガスを用いたヒドロシラン合成反応

本反応では、クロロシランの水素化に対して反応性が低いことが問題であった。そこで、NaI を添加し、クロロシランを前処理することで、種々のクロロシランの水素化が効率よく進行することを見出した(表①-2-1-1)。

表①-2-1-1 触媒 **1** を用いたクロロシラン類の水素化反応<sup>a</sup>



Entry	Substrate	Product: Yield/ % <sup>b</sup>
1	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>3</sub> SiH: 84 <sup>d</sup>
2	( <i>n</i> Oct)Me <sub>2</sub> SiCl	( <i>n</i> Oct)Me <sub>2</sub> SiH: 78 (71) <sup>d</sup>
3	Et <sub>3</sub> SiCl	Et <sub>3</sub> SiH: 61 (54) <sup>d</sup>
4	Me <sub>2</sub> PhSiCl	Me <sub>2</sub> PhSiH: 65 (58) <sup>d</sup>
5	MePh <sub>2</sub> SiCl	MePh <sub>2</sub> SiH: 49 (42) <sup>d</sup>
6 <sup>c</sup>	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub> : 58 <sup>d</sup>

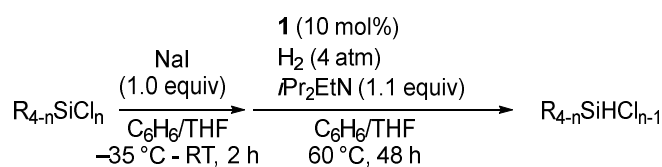
<sup>a</sup>Reaction conditions: chlorosilane (0.5 mmol), NaI (0.5 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/THF at RT for 2 h, and then *i*Pr<sub>2</sub>EtN (0.55 mmol), **1** (0.05 mmol), and H<sub>2</sub> (4 atm) at 60 °C for 48 h. <sup>b</sup>NMR yield (isolated yield). <sup>c</sup>NaI (1.0 mmol) and *i*Pr<sub>2</sub>EtN (1.1 mmol) were used. <sup>d</sup>Unreacted chlorosilanes remained in the yields of 11 % (entry 1), 13 % (entry 2), 27 % (entry 3), 14 % (entry 4), 25 % (entry 5) and 8 % (entry 6).

ベンゼン/THF 混合溶媒中、トリメチルクロロシランおよびオクチルジメチルクロロシラ

ンを1倍モル量のNaIと混合し、室温で2時間攪拌した後、錯体**1**(10 mol%)を添加し、水素4気圧雰囲気下において60℃で24時間攪拌した。その結果、対応するヒドロシランがそれぞれ84%、71%の収率で得られた(entries 1, 2)。かさ高い置換基を有する、トリエチルシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシランの水素化反応も同様に進行し、中程度の収率で対応するシランが得られた(entries 2-5)。本手法はジクロロシランにも適用可能であった。ジメチルジクロロシランの水素化は、2倍モル量のNaIを用いることで、ジメチルシランが58%の収率で生成した(entry 6)。

以上の反応を応用すると、ポリクロロシランの選択的モノ水素化が達成された。すなわち、各種ポリクロロシランに対し、1倍モル量のNaIを作用させたのち、水素化を検討することで、高選択的に種々のモノヒドロクロロシランを合成することに成功した(表①-2-1-2)。

表①-2-1-2 錯体**1**を触媒とするジクロロシランおよびトリクロロシランの選択的モノ水素化反応<sup>a</sup>

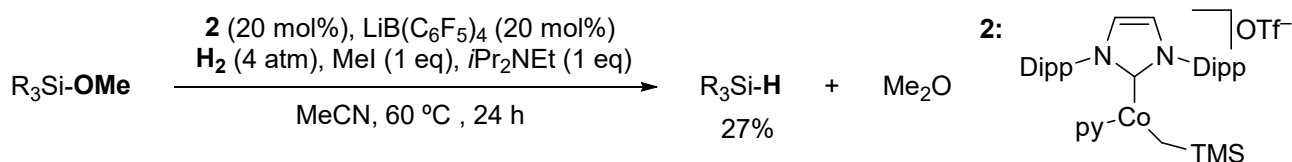


Entry	Substrate	Product: Yield/ % <sup>b</sup>
1	Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> SiHCl: 61 <sup>e</sup>
2	( <i>n</i> Hex)MeSiCl <sub>2</sub>	( <i>n</i> Hex)MeSiHCl: 57 (51) <sup>d, e</sup>
3	Ph <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	Ph <sub>2</sub> SiHCl: 61 (54) <sup>d, e</sup>
4 <sup>c</sup>	PhSiCl <sub>3</sub>	PhSiHCl <sub>2</sub> : 64 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Reaction conditions: chlorosilane (0.5 mmol), NaI (0.5 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/THF at -35 °C for 2 h, and then *i*Pr<sub>2</sub>EtN (0.55 mmol), **2** (0.05 mmol), and H<sub>2</sub> (4 atm) at 60 °C for 48 h. <sup>b</sup>NMR yield (isolated yield). <sup>c</sup>NaI was added at -78 °C. <sup>d</sup>Isolated as ethoxysilane. <sup>e</sup>Unreacted chlorosilanes remained in 22 % (entry 1), 26 % (entry 2), 12 % (entry 3), and 21 % (entry 4).

### (3)-2. コバルトヒドリド錯体触媒を用いたヒドロシラン製造法の開発

以上の取り組みと並行して、Q単位構造であるテトラアルコキシシランの水素化にも取り組んだ。これまでに、本事業内において、かさ高く、強い電子供与性を有する*N*-ヘテロ環状カルベンIPr [1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]を支持配位子とするコバルトアルキル錯体**2**を触媒前駆体として、ジメチルフェニルメトキシシランの触媒的水素化が進行することを見出している(図①-2-1-2)。しかしながら、本反応で得られるヒドロシランの収率は27%と極めて低い。そこで、反応効率の向上をねらい、添加剤の効果を検討した(表①-2-1-3)。



図①-2-1-2 コバルト触媒 **2** を用いたアルコキシシランの水素化分解反応

まず、ルイス酸の添加効果を検討した。後述のビニルシラン合成において、強固なケイ素-塩素結合切断反応でルイス酸が求電子的に結合を活性化することが示唆されている。そこで、本反応でも、ルイス酸がケイ素-酸素結合を活性化することを期待した。CuI を 20 mol% 添加した場合、ヒドロシランの収率は 5% にまで減少した (entry 2)。本反応では、少量のヨードシランの副生が確認された。その他、ZnCl<sub>2</sub>、GaCl<sub>3</sub>、B(OMe)<sub>3</sub> を添加した場合にも、ヒドロシランの収率向上は観察されなかった (entries 3, 4, 5)。

次に、ルイス塩基の添加効果を検討した。2016 年度までの検討では、ハロゲン化シランの水素化において、ルイス塩基がケイ素と複合体としてオニウム塩を形成することで反応が促進されることを見出している。そこで、本反応でも類似の効果の発現を期待した。N,N-ジメチル-4-アミノピリジン (DMAP)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) を添加し、ジメチルフェニルメトキシシランの水素化反応を検討したが、この場合もヒドロシランの収率向上は確認されなかった (entries 6, 7, 8)。

表①-2-1-3 コバルト触媒を用いたアルコキシシランの水素化における添加物効果の検討

$$Me_2PhSi-OMe \xrightarrow[\text{MeCN, 60 } ^\circ\text{C, 24 h}]{\substack{\mathbf{2} \text{ (20 mol\%)}, \\ \text{H}_2 \text{ (4 atm)}, \\ \text{MeI (1 equiv)}, \\ i\text{Pr}_2\text{NEt (1 equiv)}, \\ \text{additive (20 mol\%)}}} Me_2PhSi-H + (Me_2PhSi)_2O$$

Entry	Additive	Me <sub>2</sub> PhSiH (%) <sup>a</sup>	(Me <sub>2</sub> PhSi) <sub>2</sub> O (%) <sup>a</sup>
1	-	27	7
2	CuI	5	3
3	ZnCl <sub>2</sub>	22	6
4	GaCl <sub>3</sub>	13	16
5	B(OMe) <sub>3</sub>	17	11
6	DMAP	15	34
7	HMPA	11	38
8	DMI	25	24

<sup>a</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR with cyclohexane as an internal standard.

以上の取り組みでは、モデル化合物で確認された添加効果は本反応系では確認されなかった。今後、触媒構造の検討等を重ね、さらなる反応効率向上の鍵を探る予定である。

(3)-3. クロロシランとオレフィンとの反応によるビニルシラン類製造法の開発

Q 単位構造中間原料からの直接的有機ケイ素原料合成の一つとして、ビニルシラン類の製造法開発にも取り組んでいる。2016年度までの取り組みにおいて、工業的に意味のある原料であるクロロシランの直接的な分子変換反応により、ビニルシランを中程度の収率で合成することに成功している。本件等では、反応条件の検討を重ねることにより、クロロシランとスチレン類から効率よく種々のビニルシランを合成する手法の開発に成功した<sup>2)</sup>。

予備検討において、電子豊富なニッケル触媒として 10 mol%の Ni(cod)<sub>2</sub> および添加物として PCy<sub>3</sub> (20 mol%)、Zn(OTf)<sub>2</sub> (20 mol%)、Et<sub>3</sub>N (5 当量)を用いることで、スチレン類とクロロシランを直接的に反応させ、対応するスチリルシランを中程度の収率で合成することに成功している(シリル-ヘック反応)<sup>3)</sup>。本取り組みでは、反応効率のさらなる改善を図るべく、スチレン **1a** とジクロロジメチルシラン **2a** をモデル基質とし、1,4-ジオキサン溶液中、90 °C、18 時間の反応条件下で、ルイス酸触媒の最適化を実施した(表①-2-1-4)。

表①-2-1-4 ニッケル触媒を用いたシリル-ヘック反応におけるルイス酸触媒の最適化

entry	x (mol%)	Lewis acid	y (mol%)	yield (%) <sup>a</sup>
1	10	none	-	4
2	10	Zn(OTf) <sub>2</sub>	20	19
3	10	ZnCl <sub>2</sub>	20	5
4	10	AlCl <sub>3</sub>	20	17
5	10	Me <sub>2</sub> AlCl	20	32
6	10	Me <sub>3</sub> Al	20	58
7	10	Me <sub>3</sub> Al	50	88
8	1	Me <sub>3</sub> Al	50	91
9 <sup>b</sup>	1	Me <sub>3</sub> Al	50	90

<sup>a</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis in the presence of mesitylene as internal standard. <sup>b</sup>NiCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> instead of Ni(cod)<sub>2</sub>/2PCy<sub>3</sub> was used.

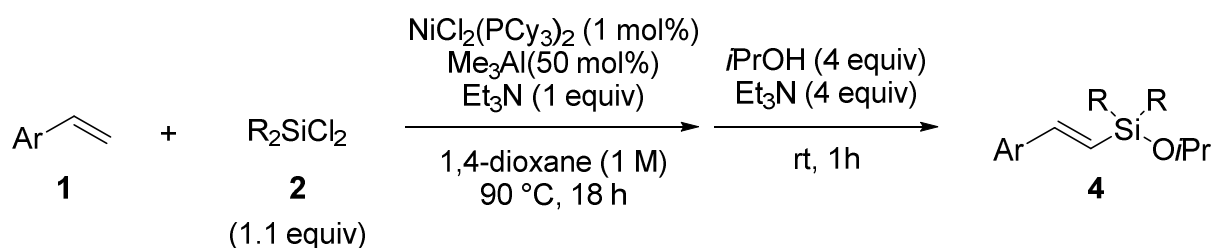
まず、ルイス酸触媒を全く添加しない場合、微量のアルケニルシラン **3aa** が <sup>1</sup>H NMR 分析によって観測された (entry 1)。続いて、いくつかのルイス酸を検討した結果、Zn(OTf)<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、および AlCl<sub>3</sub> が収率改善に対し効果を示すことを見出した (entries 2-4)。さらにアルミニウムルイス酸を検討したところ、Me<sub>2</sub>AlCl および Me<sub>3</sub>Al のようなアルキルアルミニウム種がより効果的であり、**3aa** の収率がそれぞれ 32% および 58% と改善された (entries 5 and 6)。最も効果的であった Me<sub>3</sub>Al の添加量を 20 mol% から 50 mol% と増やすことによって、88% ときわめて高い収率で目的物 **3aa** を合成することができた (entry 7)。この最適化した条件におい



て、目的物の収率を損なうことなく、ニッケルの触媒量を 10 mol% から 1 mol% に低減させることもできた (entry 8)。最後に、空気下でも安定に取り扱うことができるニッケル触媒である  $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  がシリル-ヘック反応にも有効であり、収率を損なうことなく目的物 **3aa** が合成できることを見出した (entry 9)。

本反応では、モノアルケニル化生成物 **3aa** がほぼ選択的に得られ、過剰反応であるジアルケニル化体はほとんど観測されなかった。本シリル-ヘック反応で得られるアルケニルクロロシラン生成物は、さまざまな分子変換が可能であるアルケニルおよびクロロ基の両方を有しており、合成的にも利用価値が高いといえる。

表①-2-1-5 ジクロロシラン類のシリル-ヘック反応



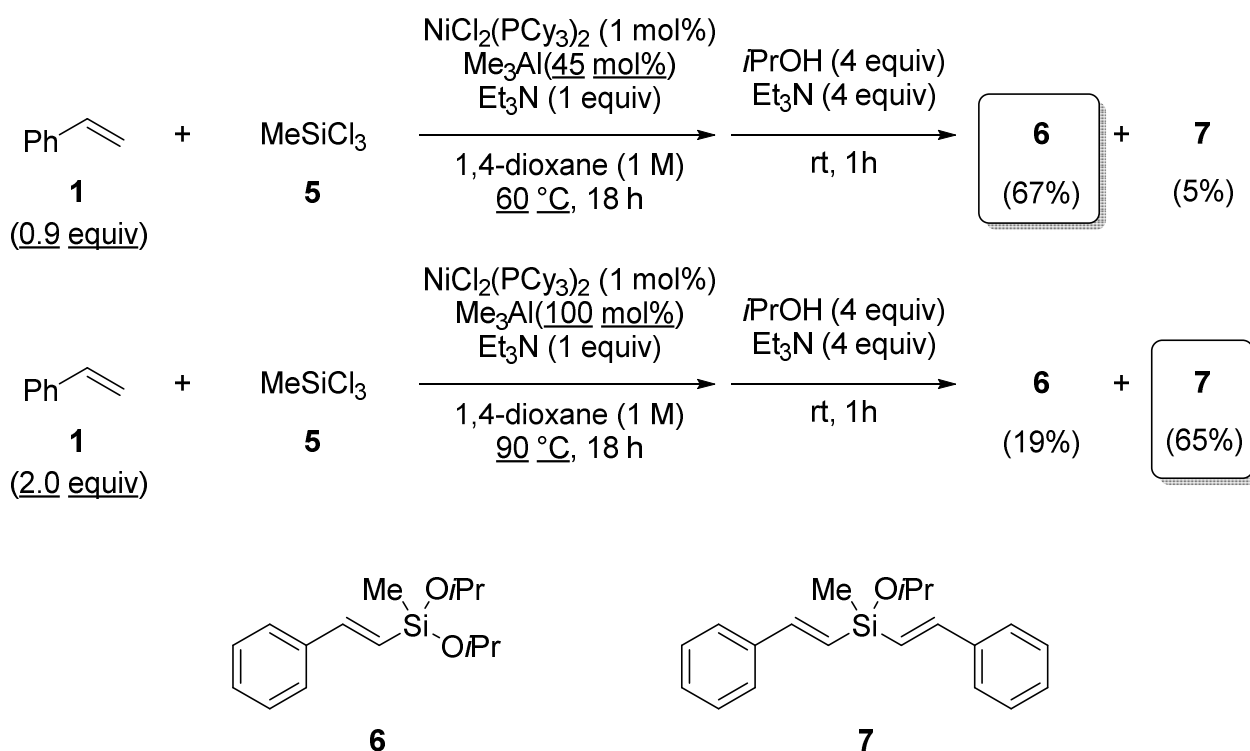
entry	Ar (1)	R (2)	yield (%) (4) <sup>a</sup>
1	Ph ( <b>1a</b> )	Me ( <b>2a</b> )	83 ( <b>4aa</b> )
2	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1b</b> )	Me ( <b>2a</b> )	73 ( <b>4ba</b> )
3	4- <i>t</i> Bu-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1c</b> )	Me ( <b>2a</b> )	76 ( <b>4ca</b> )
4	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1d</b> )	Me ( <b>2a</b> )	31 ( <b>4da</b> )
5	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1e</b> )	Me ( <b>2a</b> )	73 ( <b>4ea</b> )
6	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ( <b>1f</b> )	Me ( <b>2a</b> )	None ( <b>4fa</b> ) / 54 ( <b>4ba</b> ) <sup>a</sup>
7	2,4-Me <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>1g</b> )	Me ( <b>2a</b> )	81 ( <b>4ga</b> )
8	2-Naphthyl ( <b>1h</b> )	Me ( <b>2a</b> )	60 ( <b>4ha</b> )
9	Ph ( <b>1a</b> )	Ph ( <b>2b</b> )	92 ( <b>4ab</b> )
10	Ph ( <b>1a</b> )	MePhSiCl <sub>2</sub> ( <b>2c</b> )	66 ( <b>4ac</b> )

<sup>a</sup> 4-Methylstyrylsilane **2b** was obtained in the reaction of 4-chlorostyrene with 100 mol% Me<sub>3</sub>Al.

続いて、 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2/\text{Me}_3\text{Al}$  複合触媒系を用いる様々なスチレン誘導体のシリル-ヘック反応の基質適用範囲を検討した (表①-2-1-5)。アルケニルクロロシラン生成物を、対応する安定なアルケニルイソプロポキシシラン **4** に変換したのちそれぞれの単離収率を算出した。各種スチレン類 **1** の基質適用範囲を検討したところ、パラ位に電子供与性基であるメチル基および *tert*-ブチル基、または電子求引性基であるフッ素原子を有するスチレン誘導体のシリル-ヘック反応について、対応するアルケニルシラン **4ba**、**4ca**、および **4ea** を良好な収率で得た (entries 2, 3 and 5)。しかしながら、4-メトキシスチレン **1d** の使用では、31%と中程度の収率にとどまった (entry 4)。これはおそらく、メトキシ基に対する Me<sub>3</sub>Al への配位による阻害効果が原因ではないかと考察している。また、4-クロロスチレン **1f** の反応では、ニッケル触媒による芳香族塩化物と Me<sub>3</sub>Al とのクロスカップリング<sup>4)</sup>が、目的のシリル-ヘック反応と同時に起こることが判明した。すなわち、炭素-塩素結合のメチル化が進行し、目的

とした 4-クロロスチリルシラン **4fa** の代わりにメチルスチリルシラン **4ba** が 54% 収率で生成した (entry 6)。立体的にかさ高いオルト位置換基を有するスチレン類 **1g** の反応は問題なく進行し、対応するアルケニルシラン **4ga** を高収率で合成できた (entry 7)。2-ビニルナフタレン **1h** の反応も、60% と良好な収率で目的物 **4ha** が得られた (entry 8)。ジクロロシランの基質適用範囲を検討したところ、 $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$  **2b** および  $\text{MePhSiCl}_2$  **2c** もスチレン **1a** と反応し、それぞれアルケニルシラン **4ab** (92% 収率) および **4ac** (66% 収率) を与えた (entries 9, 10)。一方、本手法を用いては 1-オクテンのような脂肪族オレフィンおよびトランス- $\beta$ -メチルスチレンのような内部オレフィンはいずれもシリル-ヘック反応に適用することができておらず、今後のさらなる検討によって改善したい。

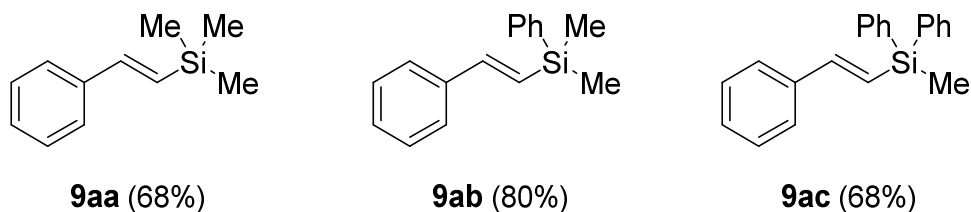
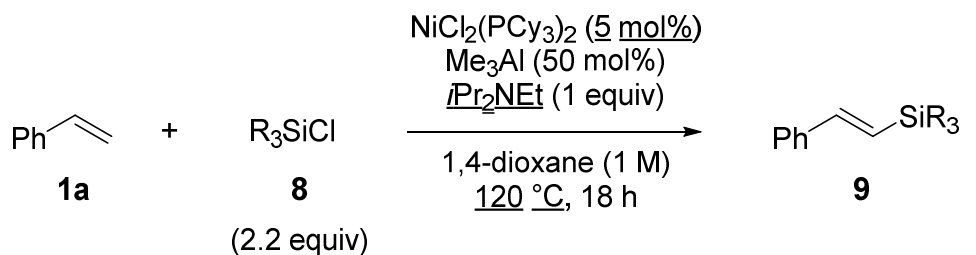
ジクロロシランに限らず、トリクロロシランもこのシリル-ヘック反応に適用可能であった (図①-2-1-3)。トリクロロシランの場合、反応温度や試薬の当量を調整することでモノアルケニル化体とジアルケニル化体それぞれの選択的な合成が可能であることを見出した。たとえば、 $\text{MeSiCl}_3$  **5** と 0.9 当量のスチレン **1a** とを 60 °C と標準条件よりも低温で反応させると、モノアルケニル化シラン **6** が良好な選択率で得られた。一方、90 °C で 2.0 当量と過剰のスチレン **1a** を反応に用いた場合、主生成物としてジアルケニル化シラン **7** が得られた。



図①-2-1-3 トリクロロシラン類のシリル-ヘック反応

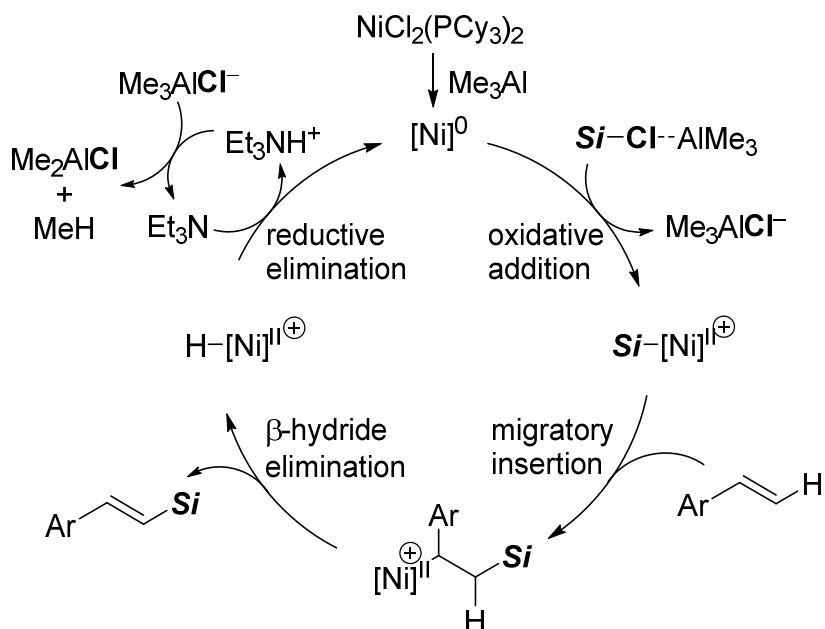
一方モノクロロシランの場合、例えば  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  の反応は標準条件下では非常に緩慢であったが、条件を再度精査したところ反応性を改善することに成功した (図①-2-1-4)。標準条件よりも高温である 120 °C で 5 mol% の  $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  と  $\text{Et}_3\text{N}$  の代わりに  $i\text{Pr}_2\text{NEt}$  を用いることにより、 $\text{Me}_3\text{SiCl}$ 、 $\text{MePh}_2\text{SiCl}$  および  $\text{Me}_2\text{PhSiCl}$  とスチレン **1a** のシリル-ヘック反応は円滑に進行し、対応するアルケニルシラン **9aa** (68% 収率)、**9ab** (80% 収率)、**9ac** (68% 収率) を生成し

た。



図①-2-1-4 モノクロロシラン類のシリル-ヘック反応

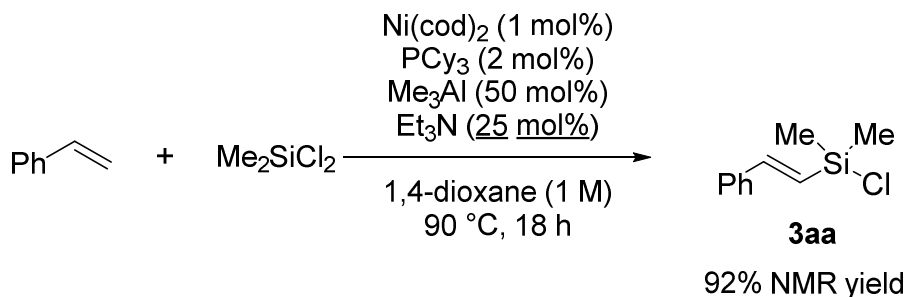
Watson によって提案された反応メカニズム<sup>5)</sup>と今回我々の検討から得られた実験的知見に基づいて、ニッケル触媒を用いるクロロシランとスチレンとの直接的なシリル-ヘック反応の触媒サイクルについては、現在のところ以下のように想定している (図①-2-1-5)。



図①-2-1-5 シリル-ヘック反応の想定される触媒サイクル

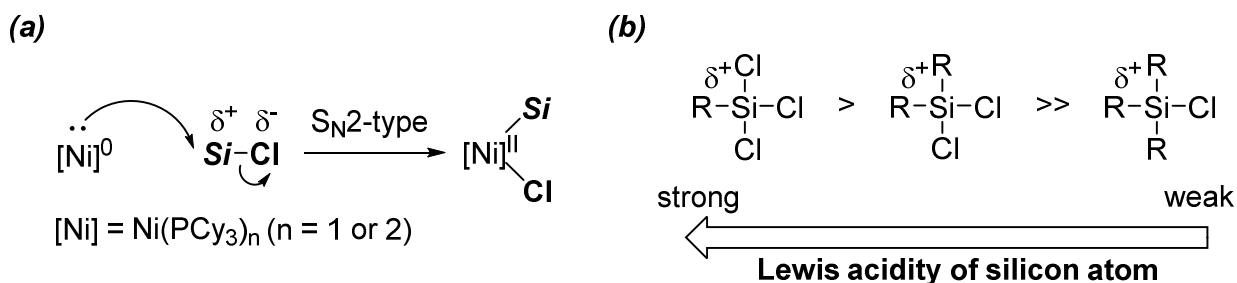
まず、触媒前駆体である  $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$  が  $\text{Me}_3\text{Al}$  によって還元されてニッケル 0 価活性種が生成する。続いて、ニッケル 0 価種はルイス酸である  $\text{Me}_3\text{Al}$  によって求電子的に活性化されたクロロシランのケイ素中心を求核的に攻撃し、カチオン性シリルニッケル中間体を与える。さらに、スチレンのカチオン性シリルニッケル種への配位が起こり、それに続いて挿入およ

びβ-ヒドリド脱離が行われてアルケニルシラン生成物およびカチオン性ヒドリドニッケル種が得られる。最後に、ヒドリドニッケルからの脱プロトン化が起こり、トリエチルアミン塩酸塩の生成を伴うニッケル0価種の再生が起こる。トリメチルアルミニウムクロリドがトリエチルアミン塩酸塩と反応して、メタンCH<sub>4</sub>とMe<sub>2</sub>AlClを生成し、同時にEt<sub>3</sub>Nが再生する。実際に、スチレンおよびMe<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>のシラール-ヘック反応では、Et<sub>3</sub>Nを触媒量である0.25当量を用いた際であってもアルケニルシラン**3aa**を同程度の収率で得ることができ(図①-2-1-6)、<sup>1</sup>H NMRによる分析ではメタンの生成が観測された。



図①-2-1-6 触媒量のトリエチルアミンを用いるシラール-ヘック反応

また図①-2-1-3 および図①-2-1-4 で示したとおり、本シラール-ヘック反応ではクロロシランが有するクロロ基が多くなるほど反応性が高くなる傾向がある。このことについては、以下に示す図①-2-1-7のように考えている。

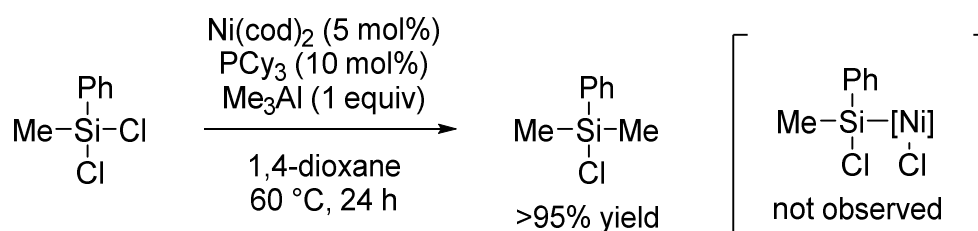


図①-2-1-7 (a)ケイ素-塩素結合の酸化的付加の推定機構、(b)クロロシラン類の反応性

(a)に示すとおり、本反応では強固なケイ素-塩素結合の切断が、電子豊富なニッケル0価種のクロロシランへのS<sub>N</sub>2型の求核攻撃によって進行しているものと考えている。また、この際にルイス酸触媒であるアルミニウムはケイ素-塩素結合を求電子的に活性化することで反応の促進に寄与しているものと考えている。したがって、ケイ素中心のルイス酸性が高ければ高いほど、本機構を経由するクロロシランの活性化は速やかに進行するものと推測できる。(b)に示すとおり、クロロシランの有するクロロ基の数が多いほど、ケイ素中心のルイス酸性は強くなるため<sup>6)</sup>、クロロシラン類の反応性の順列はトリクロロシラン>ジクロロシラン>モノクロロシランの順となる。このようにクロロ基の数に応じて反応性が顕著に異なることが、生成物選択性に大きく寄与する要因となっている。

### (3)-4. クロロシランのアルキルアルミニウムによる選択的アルキル化法の開発

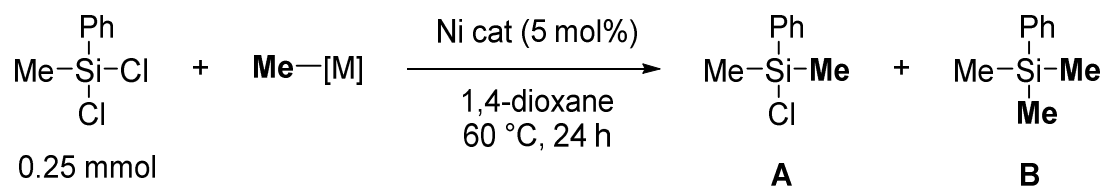
(3)-3 において開発したシリル-ヘック反応において、図①-2-1-7(a)に示した強固なケイ素-塩素結合切断の素過程を実験的に捕捉することを目的として、反応剤であるスチレン類を加えず、メチルフェニルジクロロシランに対してニッケル触媒とトリメチルアルミニウムを作用させた。その結果、図①-2-1-8 に示すとおり、期待したニッケルへの酸化的付加体は得られなかったが、ケイ素-塩素結合がメチル基へと変換されたジメチルフェニルクロロシランの生成を 95%以上の収率で確認した。本反応を詳しく検討したところ、クロロシラン類の選択的アルキル化反応の開発について成功した<sup>7)</sup>。



図①-2-1-8 トリメチルアルミニウムによるメチル化反応

本メチル化反応について、反応条件を精査した(表①-2-1-6)。まず、メチルフェニルジクロロシランとメチルアルミニウムとの反応を検討した。Ni(cod)<sub>2</sub> (5 mol%) と PCy<sub>3</sub> (10 mol%) から調製した Ni(0)触媒の存在下、これまでのシリル-ヘック反応に使用したトリメチルアルミニウムを用いた反応では、対応するモノメチル化生成物 **A** が主に生成し(収率 95%以上)、ジメチル化生成物 **B** が副生成物としてわずかに生じた(entry 1)。興味深いことに、2当量のトリメチルアルミニウムを用いても、ジメチル化生成物 **B** の生成は 5%未満とほぼ完全に抑制された(entry 2)。一方、塩化ジメチルアルミニウムはメチル化剤として利用できないこと、ならびにトリフェニルホスフィンを配位子として持つ Ni(0)種は本反応の触媒として機能しないことを確認した(entries 3 and 4)。また比較実験として、メチルフェニルジクロロシランと等モル量の反応性の高い有機金属試薬、例えばメチルリチウムや臭化メチルマグネシウムとの反応を行った結果、**A** および **B** が混合物として得られた(entries 5 and 6)。最後に、無触媒条件では一切メチル化反応が進行しないことも確認した(entry 7)。

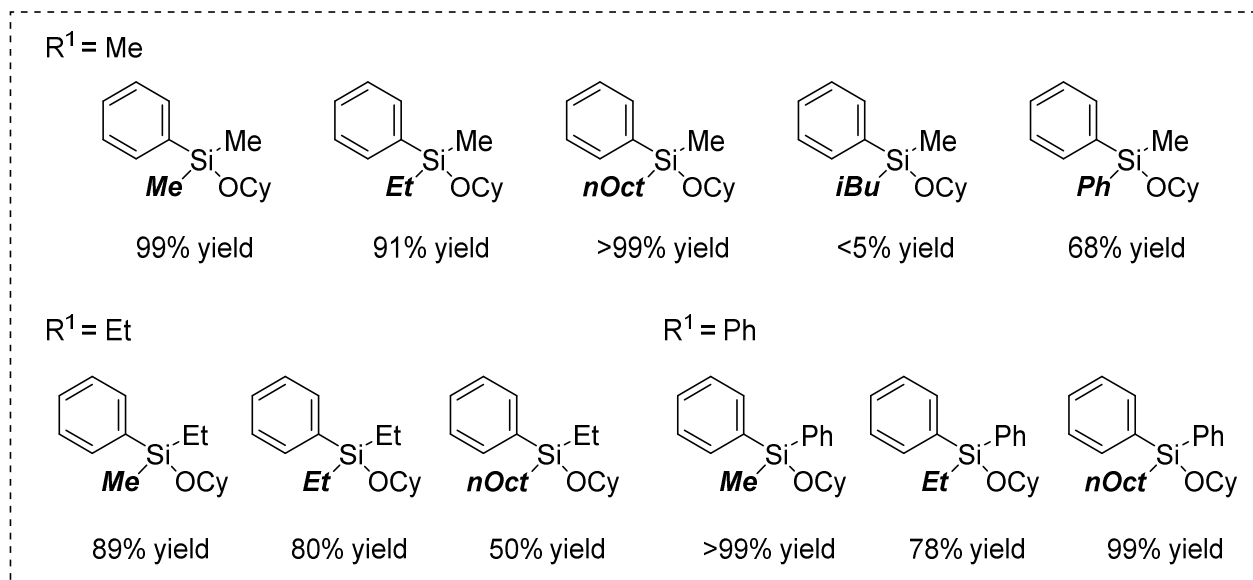
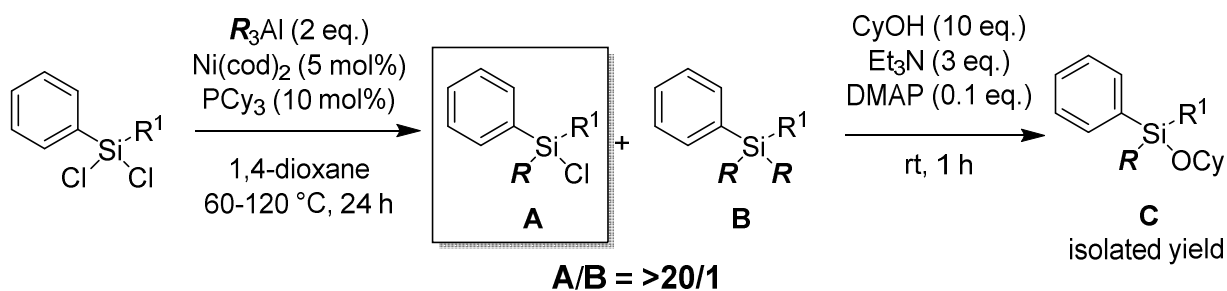
表①-2-1-6 メチル化反応の反応条件検討



entry	Me-[M] equiv)	(x Ni cat	conv	(%)	Yield (%)	(A/B) <sup>a</sup>
			(PhMeSiCl <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>			
1	Me <sub>3</sub> Al (1)	Ni(cod) <sub>2</sub> /2PCy <sub>3</sub>	>95	>95	<5	>95/<5
2	Me <sub>3</sub> Al (2)	Ni(cod) <sub>2</sub> /2PCy <sub>3</sub>	>95	>95	<5	>95/<5
3	Me <sub>2</sub> AlCl (2)	Ni(cod) <sub>2</sub> /2PCy <sub>3</sub>	<5	<5	trace	<5/trace
4	Me <sub>3</sub> Al (2)	Ni(cod) <sub>2</sub> /2PCy <sub>3</sub>	<5	<5	trace	<5/trace
5	MeLi (1)	None	76	33	43	33/43
6	MeMgBr (1)	None	90	78	12	78/12
7	Me <sub>3</sub> Al (2)	None	No reaction	-	-	-

<sup>a</sup> Based on <sup>1</sup>H NMR spectroscopic analysis with mesitylene (0.25 mmol) as internal standard.

本ニッケル触媒によるジクロロシラン類の選択的モノアルキル化反応の基質適用範囲について以下に示す(図①-2-1-9)。選択的に得られたモノクロロシラン **A** は、対応するアルコキシシラン **C** へと導いたのち、シリカゲルクロマトグラフィーによる単離精製をし、収率を算出した。トリアルキルアルミニウムの置換基効果について(図①-2-1-9 上段)は、メチル化、エチル化、オクチル化が定量的に進行することがわかった。一方で、立体的にかさ高いイソブチル化はほとんど進行しなかった。さらに、トリフェニルアルミニウムを用いることでモノフェニル化も可能であった。ジクロロシラン側の置換基 R<sup>1</sup> について(図①-2-1-9 下段)、エチル基やフェニル基を含んだ基質を検討しメチル基の時と同様に反応が進行することを確認した。



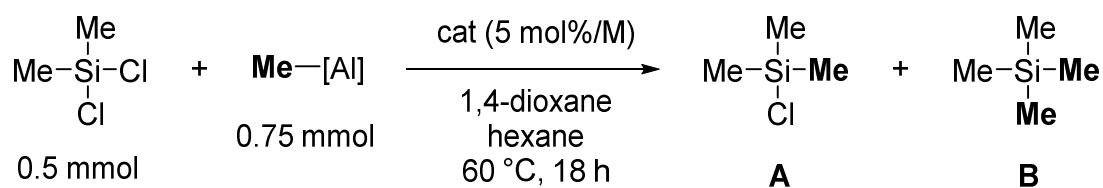
図①-2-1-9 ニッケル触媒によるジクロロシラン類のモノアルキル化

上記の反応は従来法では得難い、ジクロロシラン類の選択的なモノアルキル化を行うことができる手法として合成的に価値がある一方、理由は定かではないが、上図に示すように選択性の獲得のためには、ケイ素上に芳香族置換基の導入が必須であった。そこで、さらに検討を行ったところ、ニッケル触媒の代わりにパラジウム触媒を用いることによってより幅広いジ、トリ、テトラクロロシランの適用が可能となった<sup>8)</sup>。

代表的なシリコンモノマーであり、きわめて安価なジメチルジクロロシランとメチルアルミニウム試薬を用いるモデル反応における条件最適化を検討した(表①-2-1-7)。上述したニッケル触媒とトリメチルアルミニウムを用いると、メチル化は進行するものの過剰反応であるジメチル化が進行し B が相当量生じた(entry 1)。また、塩化ジメチルアルミニウムをアルキル化剤とした反応はほとんど進まない(entry 2)。一方、この条件でニッケル触媒の代わりにパラジウム触媒を用いると、トリメチルアルミニウムを反応剤とすると望まない B が主生成物であったが(entry 3)、塩化ジメチルアルミニウムを用いることで選択的にモノメチル化が進行し A が良好な収率で得られ、B の生成は確認されなかった(entry 4)。さらに [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl]<sub>2</sub> をパラジウム前駆体として用いて種々の配位子検討をしたところ(entries 5-12)、Buchwald 配位子が効果的であり、特に DavePhos 配位子を用いると定量的に A が生成した(entry 12)。



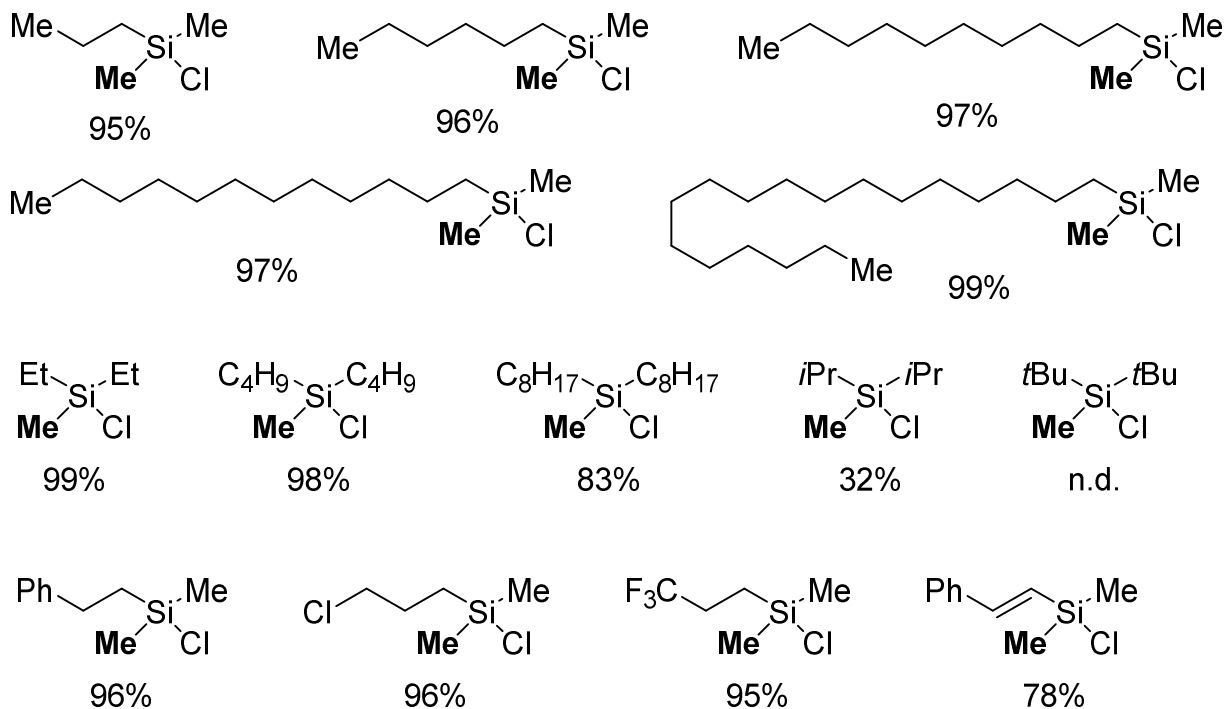
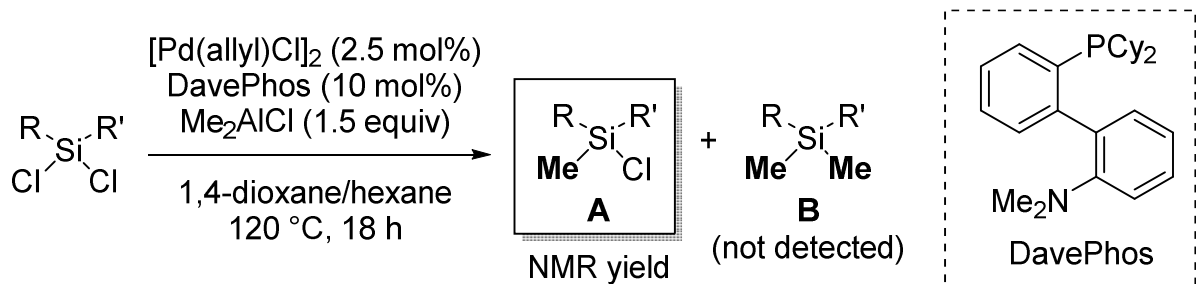
表①-2-1-7 ジメチルジクロロシランに対する反応条件検討



entry	catalyst	ligand	Me-[Al]	% conv (Me <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub> ) <sup>a</sup>	% yield (A/B) <sup>a</sup>
1	NiCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	none	Me <sub>3</sub> Al	78	22/43
2	NiCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	none	Me <sub>2</sub> AlCl	<5	<5/<5
3	PdCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	none	Me <sub>3</sub> Al	>99	50/35
4	PdCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	none	Me <sub>2</sub> AlCl	>99	85/n. d.
5	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	PCy <sub>3</sub>	Me <sub>2</sub> AlCl	>99	85/n. d.
6	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub>	Me <sub>2</sub> AlCl	28	28/n. d.
7	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	P <i>t</i> Bu <sub>3</sub>	Me <sub>2</sub> AlCl	<5	<5/<5
8	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	dcpe <sup>d</sup>	Me <sub>2</sub> AlCl	59	9/32
9	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	IPr	Me <sub>2</sub> AlCl	35	16/5
10	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	XPhos	Me <sub>2</sub> AlCl	>99	95/n. d.
11	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	SPhos	Me <sub>2</sub> AlCl	92	82/n. d.
12	[Pd(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )Cl] <sub>2</sub>	DavePhos	Me <sub>2</sub> AlCl	>99	>99/n. d.

<sup>a</sup> Determined by <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopic analysis with trimethyl(phenyl)silane (0.5 mmol) as an internal standard.

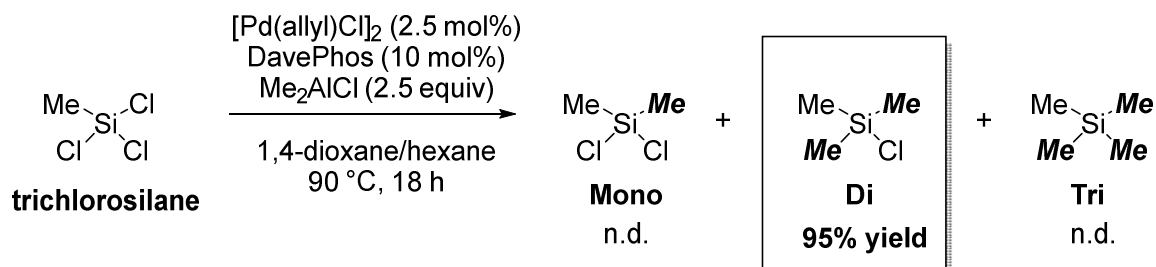
本反応の基質適用範囲は広く、さまざまなジアルキルジクロロシランに対して選択的にモノメチル化を行うことができた (図①-2-1-10)。ただし、置換基の立体的要因については、2級、3級とかさ高いアルキル基を持つ場合に反応性の低下がみられた。また、フェニル基やハロゲン、オレフィンなどの官能基があっても問題なく反応進行した。



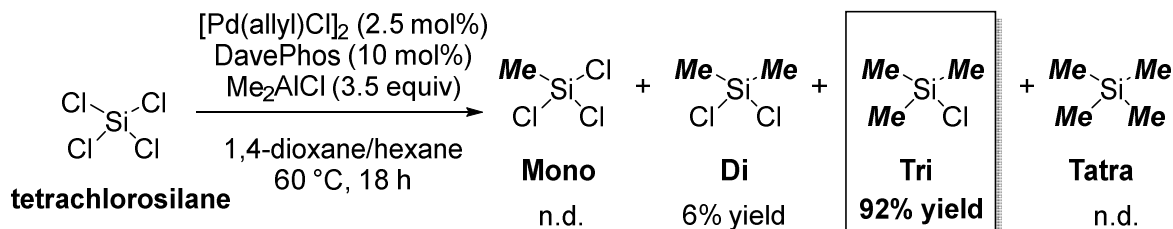
図①-2-1-10 パラジウム触媒によるジクロロシラン類のモノメチル化

さらに本反応では、トリクロロシラン類を基質として用いることでジメチル化反応が進行し、テトラクロロシランを用いることでトリメチル化が進行するため、ジ、トリ、テトラクロロシラン類いずれから出発しても選択的にモノクロロシランを合成する手法として利用できる。例えば、メチルモノクロロシランを用いて反応を行うと、トリメチルクロロシランが唯一の生成物として95%の収率で得られる（図①-2-1-11、式A）。また、テトラクロロシランを出発原料としても同じくトリメチルクロロシランが主生成物として92%収率で得られた（図①-2-1-11、式B）。とくに、テトラクロロシランについては、本反応が初の触媒的分子変換の例となった。

### (A) Dimethylation of trichlorosilane



### (B) Trimethylation of tetrachlorosilane



図①-2-1-11 (a)トリクロロシランのジメチル化、  
(b)テトラクロロシラン類のトリメチル化

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本研究では、Irヒドリド錯体を触媒として用いることにより、水素ガスによるクロロシラン類の水素化が可能であることを明らかにした。さらに本反応では、従来法では多段階の製造工程を要したクロロヒドロシランの選択的合成が可能となった。Q 単位構造中間原料のモデル化合物において水素を利用した触媒的水素化では、反応条件検討による反応効率の改善は達成できていない。ニッケルおよびパラジウム触媒を用いて、ハロシランとオレフィン類、もしくは塩化アルミニウムを原料に、ビニルシラン、アルキルシラン類の効率合成法を開発した。本成果は、ケイ素化学産業界で大量に2次資源として生成するテトラクロロシランの分子変換にも有用となる技術である。今後、産業界においてさらに高まることが予想される、有機ケイ素化合物の精密合成に関わるニーズに応える形で、企業連携を実施し、技術の実用化へと展開を図る。

#### (5) 参考文献

- 1) Beppu, T.; Sakamoto, K.; Nakajima, Y.; Matsumoto, K.; Sato, K.; Shimada, S. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 869, 75-80.
- 2) Matsumoto, K.; Huang, J.; Naganawa, Y.; Guo, H.; Beppu, T.; Sato, K.; Shimada, S.; Nakajima, Y. *Org. Lett.*, **2018**, 20, 2481-2484.
- 3) 総説: Vulovic, B.; Watson, D. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 34, 4996-5009.  
原著論文: (a) McAtee, J. R.; Martin, S. E. S.; Ahneman, D. T.; Johnson, K. A.; Watson, D. A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 3663-3667. (b) Martin, S. E. S.; Watson, D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 13330-13333. (c) McAtee, J. R.; Yap, G. P. A.; Watson, D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 10166-10172. (d) McAtee, J. R.; Martin, S. E. S.; Cinderella, A. P.; Reid, W. B.; Johnson, K. A.; Watson, D. A.

- Tetrahedron*, **2014**, *70*, 4250-4256. (e) McAtee, J. R.; Krause, S. B.; Watson, D. A. *Adv. Synth. Catal.*, **2015**, *357*, 2317-2321. (f) Krause, S. B.; McAtee, J. R.; Yap, G. P. A.; Watson, D. A. *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 5641-5644.
- 4) Negishi, E.; Takahashi, T.; Baba, S.; Van Horn, D. E.; Okukado, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 2393-2401.
- 5) (a) Wakabayashi, R.; Kawahara, K.; Kuroda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5273-5277. (b) Wakabayashi, R.; Sugiura, Y.; Shibue, T.; Kuroda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 10708-10711.
- 6) Fleischer, H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 393-404.
- 7) Naganawa, Y.; Guo, H.; Sakamoto, K.; Nakajima, Y. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3756-3759.
- 8) Naganawa, Y.; Sakamoto, K.; Nakajima, Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 601-606.

## ①-2-2 安価な還元剤を用いたアルコキシシラン等の変換反応開発（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

産総研では、アルコキシシランの触媒的なヒドロシランへの返還反応において、取り扱い容易で温和な還元剤としてボランを用いた検討を行った。ボランを還元剤とする検討は2016年度までの取り組みにおいて、希土類金属錯体を触媒とする反応を見出している。一方で、本反応では副生するアルコキシボランが触媒を被毒するため、目的とするヒドロシランの収率が中程度にとどまるという問題点を有する。しかし、今回ルイス塩基を触媒とすることで、ボランを還元剤とするアルコキシシランの効率的な水素化反応を達成した。さらに、 $\text{NaBH}_4$ はアルキルハライドと反応してボランを生成することに着目し、これを組み合わせることで、形式的に安価な  $\text{NaBH}_4$  を還元剤とするアルコキシシランからのヒドロシラン合成を達成した。

### (2) 目的・背景

研究目的は、アルコキシシランのケイ素-酸素結合を切断して、ケイ素原子上にヒドリドやアルキル基を導入する触媒反応を開発することである。一方で、すでに2016年度までの取り組みにおいて、希土類金属錯体を触媒としてアルコキシシランのボラン還元反応を見出している。本反応では、希土類金属が電気陽性であることから、炭素および水素と分極した結合を形成し、希土類金属に結合した水素が、ケイ素上置換基の求核置換反応により、 $\text{Si-O}$ 結合を切断し、ヒドロシランが生成する。しかしながら、酸素に強い親和性を有する希土類錯体は、反応系中で副生するアルコキシシランにより被毒され、反応が完結しないという問題点があった。そこで本研究では、ルイス塩基触媒に着目した。ルイス塩基は、ケイ素と相互作用することで高配位ケイ素種を形成し、ケイ素-酸素結合の活性化に寄与するものと期待した。以下に検討結果を示す。

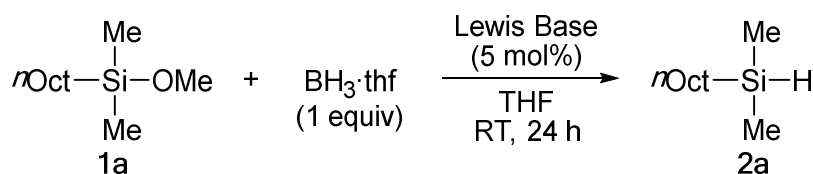
### (3) 成果

#### (3)-1. アルコキシシランの $\text{BH}_3$ による還元反応によるヒドロシラン類製造法の開発

Q 単位構造中間原料からの直接的有機ケイ素原料合成の一つとして、イットリウム触媒存在下におけるアルコキシシランのピナコールボラン (HBPi) による還元反応をこれまでに報告している。本研究では、Q 単位構造中間原料のボランによる還元が触媒量のルイス塩基存在下で進行することを見出した。

様々なルイス塩基を触媒 (5 mol%) として用い、モデル化合物であるオクチルジメチルメトキシシラン ( $\text{Me}_2(n\text{Oct})\text{SiOMe}$ ) (**1a**) のボラン還元を検討した(表①-2-2-1)。

表①-2-2-1 BH<sub>3</sub>·thf による Me<sub>2</sub>(*n*Oct)SiOMe (1a) の還元反応におけるルイス塩基の検討<sup>a</sup>



Entry	Lewis Base	alkoxy silane (conv. in %) <sup>b</sup>	hydrosilane (yield in%) <sup>b</sup>
1	-	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (3)	<b>2a</b> (2)
2	Pyridine	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (3)	<b>2a</b> (3)
3	NEt <sub>3</sub>	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (3)	<b>2a</b> (2)
4	CsF	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (9)	<b>2a</b> (4)
5	DMSO	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (11)	<b>2a</b> (5)
6	Me <sub>3</sub> NO	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (8)	<b>2a</b> (8)
7	DMPU	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (8)	<b>2a</b> (8)
8	Tetramethylurea	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (9)	<b>2a</b> (8)
9	(MeO) <sub>3</sub> PO	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (7)	<b>2a</b> (6)
10	Ph <sub>3</sub> PO	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (73)	<b>2a</b> (72)
11	HMPA	Me <sub>2</sub> ( <i>n</i> Oct)SiOMe ( <b>1a</b> ) (91)	<b>2a</b> (91)
12	HMPA	Et <sub>3</sub> SiOMe ( <b>1b</b> ) (80)	<b>2b</b> (75)
13	HMPA	Me <sub>2</sub> PhSiOMe ( <b>1c</b> ) (91)	<b>2c</b> (88)
14	HMPA	MePh <sub>2</sub> SiOMe ( <b>1d</b> ) (75)	<b>2d</b> (75)

<sup>a</sup>Reaction conditions: Me<sub>2</sub>(*n*Oct)SiOMe (0.20 mmol), 1M BH<sub>3</sub>·thf solution (0.20 mmol) and Lewis base (0.010 mmol) in THF (0.5 mL) at RT for 24 h. <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR using mesitylene as an internal standard.

化合物 **1a** とボランとの反応を THF 中で検討すると(表①-2-2-1)、痕跡量のオクチルジメチルシラン(Me<sub>2</sub>(*n*Oct)SiH) (**2a**) が得られた(entry 1)。ピリジンおよびトリエチルアミンなどの有機アミンを触媒として用いても収率の向上は見られなかった(entries 2-4)。一方で、ケイ素元素に高い親和性を示す、フッ素原子、酸素原子を有するルイス酸である、CsF、dimethylsulfoxide (DMSO)、Me<sub>3</sub>NO、*N,N'*-dimethylpropyleneurea (DMPU)、テトラメチル尿素を触媒として用いた場合には、若干量の収率の向上が認められた(entries 4-8)。ホスフィンオキシドを用いた場合にはさらなる収率の向上が確認された。リン酸トリメチル(MeO)<sub>3</sub>PO を触媒とする場合には、対応するヒドロシランの生成収率は6%に留まったものの、トリフェニルホスフィンオキシドを用いた場合には、ヒドロシランの収率は72%にまで向上した。さらに、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPA)を用いた場合には、対応するヒドロシランの収率は91%にまで向上した。そこで、同様の条件でアルコキシシランの基質適用範囲を調べると、Et<sub>3</sub>SiOMe、Me<sub>2</sub>PhSiOMe、MePh<sub>2</sub>SiOMe の還元も進行し、良好な収率で対応するヒドロシランが生成することが見出された(entries 12-14)。

### (3)-2. アルコキシシランの NaBH<sub>4</sub>による還元反応によるヒドロシラン類製造法の開発

先のアルコキシシランのボランによる還元を応用することで、安価な NaBH<sub>4</sub> を還元剤とするアルコキシシラン類の還元に取り組んだ。NaBH<sub>4</sub>は、種々のハロゲン化アルキルを還元することが知られており、これに伴ってボランが副生することが報告されている<sup>1)</sup>。そこで、犠牲試薬としてハロゲン化アルキルを用いることで、NaBH<sub>4</sub>によるアルコキシシランの水素化反応が達成されるものと期待した。

ハロゲン化アルキルとして EtBr を用い、反応条件探索を行った(表①-2-2-2)。0.5 mol%の HMPA および基質に対して1倍モル量の EtBr 存在下、**1a** と NaBH<sub>4</sub>の反応を検討した。0.5 mL の THF 溶媒中で反応を行うと、**2a** は16%の収率で得られたにとどまった(entry 1)。反応効率は溶媒量を減ざると徐々に向上し、THF 0.05 mL 中では、**2a** の収率は70%にまで向上した(entries 2-4)。一方で、無溶媒条件では、**2a** の収率は67%であった(entry 5)。溶媒の効果を検討するため、0.5 mL のジクロロメタン(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)およびベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)中で反応を行うと、**2a** の収率はそれぞれ50%, 27%であった(entries 7, 9)。次に添加剤として *n*Oct<sub>4</sub>NBr の効果を検討した。*n*Oct<sub>4</sub>NBr は相関移動触媒として NaBH<sub>4</sub>の溶解性を向上させるものと期待した。5 mol% HMPA および1倍モル量の EtBr に加え、5 mol%の *n*Oct<sub>4</sub>NBr の存在下、**1a** と NaBH<sub>4</sub>との反応を THF 中に行うと、**2a** の収率は56%と減少したのに対し(entry 6)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、ベンゼン中では、**2a** の収率は89%、93%と大幅に改善された(entries 8, 10)。

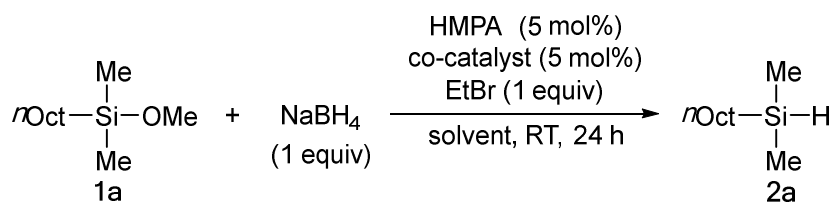
そこで、entry 10 の反応条件において、種々のハロゲン化アルキルを用いて反応を行った。PhCH<sub>2</sub>Cl、1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>、MeI を用いたいずれの場合においても良好な収率で **2a** が生成した(entries 11-13)。相関移動触媒として *n*Bu<sub>4</sub>NBr を用いると、**2a** の収率は34%にとどまった(entry 14)。また、HMPA および EtBr が存在しないと反応が進行しないことを確認した(entries 15, 16)。

最も高収率で **2a** が得られた表①-2-2-2 entry 10 の条件を用いて、基質適用範囲を調べた(表①-2-2-3)。トリエチルメトキシシラン **1b**、ジメチルフェニルメトキシシラン **1c**、ジフェニルメチルメトキシシラン **1d** は、効率よく水素化を受け、対応するヒドロシランを良好な収率で生成した(entries 1, 2, 7)。トリフェニルメトキシシラン **1f** の水素化は20 mol%の HMPA 存在下で進行し94%の収率で対応するシラン **2f** が生成した(entry 8)。

アルコキシ基のかさ高さは、反応の進行に影響を及ぼすことが分かった。表①-2-2-3 entry 2 に示す **1c** の水素化に比べて、よりかさ高いアルコキシ基を有する **1c**-Et, **1c**-*i*Pr は同様の反応条件化においてゆっくりと水素化を受け、それぞれ対応するヒドロシランの生成収率は86%, 78%であった(entries 3, 4)。さらにかさ高い置換基を持つ **1c**-*t*Bu は、水素化反応がほとんど進行しなかった(entry 5)。



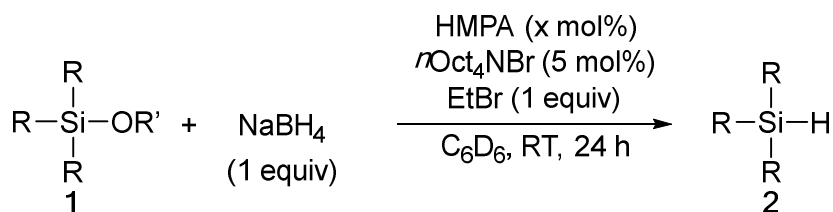
表①-2-2-3 NaBH<sub>4</sub>による Me<sub>2</sub>(*n*Oct)SiOMe (**1a**) 還元反応条件の最適化<sup>a</sup>



Entry	co-catalyst	alkyl halide	solvent (mL)	<b>1a</b> conv. (%) <sup>b</sup>	<b>2a</b> yield (%) <sup>b</sup>
1	-	EtBr	THF (0.5)	17	16
2	-	EtBr	THF (0.3)	32	29
3	-	EtBr	THF (0.1)	65	61
4	-	EtBr	THF (0.05)	74	70
5	-	EtBr	-	67	67
6	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	EtBr	THF (0.05)	56	56
7	-	EtBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.05)	51	50
8	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	EtBr	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (0.05)	92	89
9	-	EtBr	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	31	27
10	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	EtBr	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	93	93 (93) <sup>c</sup>
11	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	PhCH <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	74	63
12	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	87	87
13	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	MeI	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	90	88
14	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> NBr	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	35	34
15 <sup>d</sup>	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	N. R. <sup>e</sup>	-
16 <sup>f</sup>	<i>n</i> Oct <sub>4</sub> NBr	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> (0.05)	< 1	< 1

<sup>a</sup>Reaction conditions: Me<sub>2</sub>(*n*Oct)SiOMe (0.20 mmol), NaBH<sub>4</sub> (0.20 mmol), HMPA (0.010 mmol) and co-catalyst (0.010 mmol) in solvent at RT for 24 h. <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR using mesitylene as an internal standard. <sup>c</sup>Isolated yield of **2a** in a larger scale reaction. Reaction conditions: Me<sub>2</sub>(*n*Oct)SiOMe (2.0 mmol), NaBH<sub>4</sub> (2.0 mmol), HMPA (0.10 mmol) and *n*Oct<sub>4</sub>NBr (0.10 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (0.5 mL) at RT for 24 h. <sup>d</sup>Without EtBr, <sup>e</sup>No reaction., <sup>f</sup>Without HMPA.

また、フェノキシ基を有する **1c-Ph** も水素化を受けづらく、**2c-Ph** の生成量は 22%にとどまった (entry 6)。これは、フェニル基の電子的影響によるものと考えている。ケイ素上に電子吸引性置換基を有する **1f-Et** およびケイ素上にかさ高い置換基を有する **1g**, **1h** の水素化は遅く、HMPA の添加量を 20 - 100 mol%に増加することで、いずれの反応においても対応するヒドロシランが中程度の収率で得られた (entries 9, 10)。

表①-2-2-3 HMPA 触媒によるモノアルコキシシラン還元反応の最適化<sup>a</sup>

Entry	alkoxy silanes	HMPA (mol%)	conv. (%) <sup>b</sup>	yield (%) <sup>b</sup>
1	Et <sub>3</sub> SiOMe ( <b>1b</b> )	5	96	<b>2b</b> : 96
2	Me <sub>2</sub> PhSiOMe ( <b>1c</b> )	5	91	<b>2c</b> : 90 (83) <sup>c</sup>
3	Me <sub>2</sub> PhSiOEt ( <b>1c-Et</b> )	5	86	<b>2c</b> : 86
4	Me <sub>2</sub> PhSiOiPr ( <b>1c-iPr</b> )	20	80	<b>2c</b> : 78
5	Me <sub>2</sub> PhSiOtBu ( <b>1c-tBu</b> )	20	N. R. <sup>d</sup>	<b>2c</b> : -
6	Me <sub>2</sub> PhSiOPh ( <b>1c-Ph</b> )	20	23	<b>2c</b> : 22
7	MePh <sub>2</sub> SiOMe ( <b>1d</b> )	5	92	<b>2d</b> : 92
8 <sup>e</sup>	Ph <sub>3</sub> SiOMe ( <b>1e</b> )	20	94	<b>2e</b> : 94 (91) <sup>f</sup>
9	Me <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiOEt ( <b>1f-Et</b> )	20	95	<b>2f</b> : 69
10 <sup>g</sup>	Me <sub>2</sub> (tBu)SiOMe ( <b>1g</b> )	100	85	<b>2g</b> : 64
11 <sup>g</sup>	iPr <sub>3</sub> SiOMe ( <b>1h</b> )	100	58	<b>2h</b> : 32

<sup>a</sup>Reaction conditions: R<sub>3</sub>SiOR' (0.20 mmol), NaBH<sub>4</sub> (0.20 mmol), EtBr (0.20 mmol), HMPA (entries 1-3: 0.010 mmol; entries 4-9: 0.040 mol; entries 10, 11: 0.20 mmol) and *n*Oct<sub>4</sub>NBr (0.010 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.05 mL) at RT for 24 h. <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR using mesitylene as an internal standard. <sup>c</sup>Isolated yield in a larger scale reaction. Reaction conditions: R<sub>3</sub>SiOR' (2.0 mmol), NaBH<sub>4</sub> (2.0 mmol), EtBr (2.0 mmol), HMPA (0.10 mmol) and *n*Oct<sub>4</sub>NBr (0.10 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (0.5 mL) at RT for 24 h. <sup>d</sup>No Reaction. <sup>e</sup>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.05 mL) was used instead of C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> due to the low solubility of **1e**. <sup>f</sup>Isolated yield in a larger scale reaction. Reaction conditions: **1e** (2.0 mmol), NaBH<sub>4</sub> (2.0 mmol), EtBr (2.0 mmol), HMPA (0.40 mol) and *n*Oct<sub>4</sub>NBr (0.10 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) at RT for 24 h. <sup>g</sup>NaBH<sub>4</sub> (0.4 mmol) and EtBr (0.4 mmol) were used.

次いで、ジアルコキシシランの還元を検討した(表①-2-2-4)。メチルシクロヘキシルジメトキシシラン **1i**, メチルフェニルジメトキシシラン **1j** の水素化は 5 mol% の HMPA 存在下で進行し、対応するジヒドロシランが良い選択性および良好な収率で生成した (entries 1, 2)。ジフェニルジメトキシシラン **1k** の水素化は 20 mol% の HMPA 存在下で進行し、ジヒドロシラン **3k** が 72% の収率で得られた (entry 3)。かさ高いジシクロペンチルジメトキシシラン **1l** の水素化には、HMPA を 100 mol% 添加することで反応が良好に進行し、**3l** が 77% の収率で得られた (entry 4)。興味深いことに、シランカップリング剤として有用性が知られる **1m**, **1n** も、水素化を達成した (entries 5, 6)。以上の結果は、シランカップリング剤の分子返還によるさらなる高機能化が可能となることを示す興味深い結果である。

トリアルコキシシランの水素化結果をまとめて示した (図①-2-2-1)。種々の置換基を有するトリアルコキシシランは、20 mol% HMPA 存在下において進行し、良好な収率で対応するト

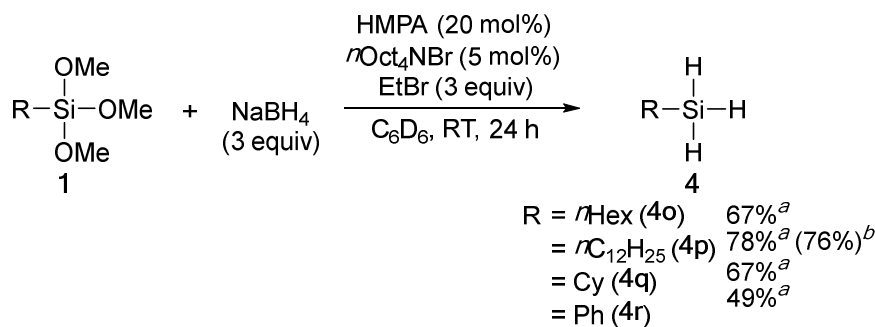
リヒドロシランを高選択的に生成することがわかった。

表①-2-2-5 HMPA 触媒によるジアルコキシシラン還元反応の最適化<sup>a</sup>

$$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1\text{-Si-OMe} \\ | \\ \text{OMe} \\ \mathbf{1} \end{array} + \text{NaBH}_4 \xrightarrow[\text{C}_6\text{D}_6, \text{RT}, 24 \text{ h}]{\begin{array}{c} \text{HMPA (x mol\%)} \\ n\text{Oct}_4\text{NBr (5 mol\%)} \\ \text{EtBr (2 equiv)} \end{array}} \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1\text{-Si-H} \\ | \\ \text{H} \\ \mathbf{3} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}^2 \\ | \\ \text{R}^1\text{-Si-H} \\ | \\ \text{OMe} \\ \mathbf{2} \end{array}$$

Entry	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> ( <b>1</b> )	HMPA (mol%)	conv (%) <sup>b</sup>	yield in % <sup>b</sup>
1	Me, Cy ( <b>1i</b> )	5	81	<b>3i</b> : 76 (73) <sup>c</sup> <b>2i</b> : 5
2	Me, Ph ( <b>1j</b> )	5	75	<b>3j</b> : 71 (66) <sup>c</sup> <b>2j</b> : 5
3	Ph, Ph ( <b>1k</b> )	20	73	<b>3k</b> : 72 (72) <sup>c</sup> <b>2k</b> : 3
4	Cyp, Cyp ( <b>1l</b> )	100	86	<b>3l</b> : 77 (72) <sup>c</sup> <b>2l</b> : 5
5	Me, Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( <b>1m</b> )	5	78	<b>3m</b> : 70
6	Me, F <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>1n</b> )	20	78	<b>3n</b> : 64

<sup>a</sup>Reaction conditions: R<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub> (0.20 mmol), NaBH<sub>4</sub> (0.40 mmol), EtBr (0.40 mmol), HMPA (entries 1, 2, 5: 0.010 mmol; entries 3, 6: 0.040 mol; entry 4: 0.20 mmol) and nOct<sub>4</sub>NBr (0.010 mmol) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.05 mL) at RT for 24 h. <sup>b</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR using mesitylene as an internal standard. <sup>c</sup>Isolated yield in a larger scale reaction. Reaction conditions: R<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub> (2.0 mmol), NaBH<sub>4</sub> (4.0 mmol), EtBr (4.0 mmol), HMPA (entries 1, 2: 0.10 mmol; entry 3: 0.40 mmol, entry 4: 2.0 mmol) and nOct<sub>4</sub>NBr (0.10 mmol) in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (0.5 mL) at RT for 24 h.

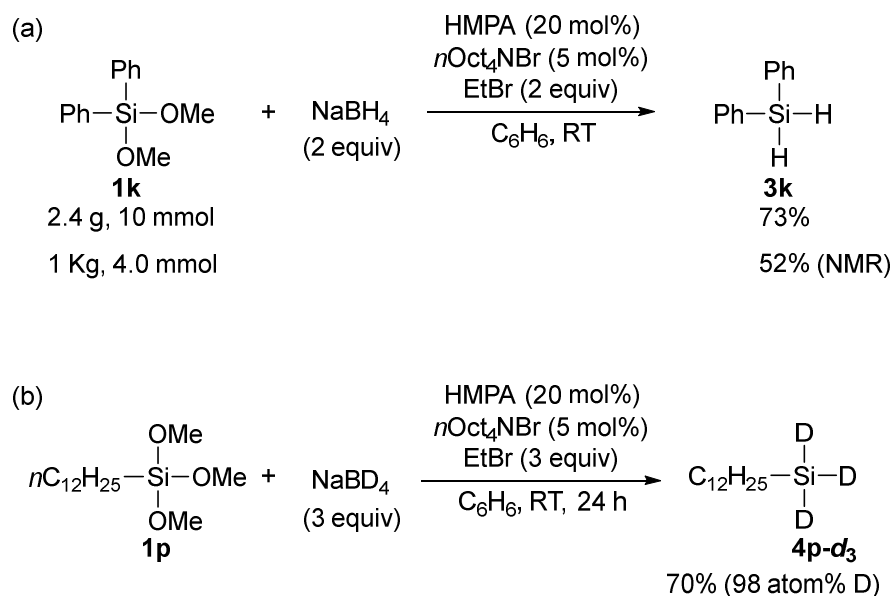


図①-2-2-1 HMPA 触媒によるトリアルコキシシラン還元反応。<sup>a</sup>NMR 収率、<sup>b</sup>単離収率

以上の反応は、Q 単位原料からの簡便なヒドロシラン合成手法として極めて興味深い。本反応は、グラムスケール量のヒドロシラン合成に有用であることも以下の実験により分かった。すなわち、20 mol% HMPA 存在下、2.4 g のジフェニルジメトキシシランに NaBH<sub>4</sub> を作用させ

た。反応後の溶液をろ過後、揮発成分を留去することによりジフェニルシラン **3k** を 1.3 g (73% yield) 得ることができた (図①-2-2-2(a))。さらに、本反応スケールを 1 kg にまでスケールアップを行った。同様の反応条件では、反応溶液を室温で 8 日間攪拌することで、52% の NMR 収率で **3k** を得ることが出来た。最終的には、蒸留により生成することで、45% の単離収率で **3k** が得られた。

さらに、還元剤として NaBD<sub>4</sub> を用いることで、重水素化されたヒドロシランも簡便に合成が可能であった (図①-2-2-2(b))。



図①-2-2-2(a) ジフェニルシランのグラムスケール合成 ; (b) 重水素化ヒドロシランの合成

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本研究では、ルイス塩基触媒を用いてアルコキシシランのボラン還元を達成した。さらに、NaBH<sub>4</sub> とアルキルハライドとの反応によるボラン生成反応を組み合わせることにより、アルコキシシランと NaBH<sub>4</sub> との反応によるヒドロシラン合成に成功した。本反応は、ポリアルコキシシランの還元にも適用可能であり、Q 単位構造中間原料であるテトラアルコキシシランへも適用可能であることが示唆された。

#### (5) 参考文献

- (a) A. Brändström, U. Junggren and B. Lamm, *Tetrahedron Lett.*, 1972, **13**, 3173;
- (b) R. O. Hutshins, D. Kandasamy, F. Dux III, C. A. Maryanoff, D. Rotstein, G. Goldsmith, W. Burgoyne, F. Cistone, J. Dalessandro and J. Puglis, *J. Org. Chem.*, 1978, **43**, 2259;
- (c) F. Rolla, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 3909.

### ①-2-3 アシロキシシランからの脱炭酸を経由するカルボシラン合成 (産業技術総合研究所)

#### (1) 成果の概要

産総研では、Si-O 結合を Si-C 結合に変換する新たな反応経路として、アシロキシシランの脱炭酸反応による Si-C 結合生成反応について検討を行った。アシロキシシランからの脱炭酸により、Si-O 結合を Si-C 結合に変換する反応プロセスに関して理論的検討を進めた結果、アシロキシ基がハロゲン原子等の電子吸引性の原子や置換基を有する場合、脱炭酸反応が起きやすい傾向があることがわかった。

また、その結果に基づいた実験的検討では、2016 年度までに見出した効果的な塩基触媒 (ABCO、BTPP 等) よりも、さらに高活性なホスファゼン触媒系 (P2-t-Bu、P4-t-Bu) を見出すことができた。

それらの高活性塩基触媒を用い、アシロキシシランとして、 $\text{Me}_3\text{SiOCOR}$  ( $\text{R} = \text{CCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3$ 、2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ 、2,6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3$ 、2,4,6- $\text{F}_3\text{C}_6\text{H}_2$ 、2- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ 、 $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ) 等からの脱炭酸反応により、 $\text{Me}_3\text{SiR}$  等の有機シラン類を生成させることが可能になった。

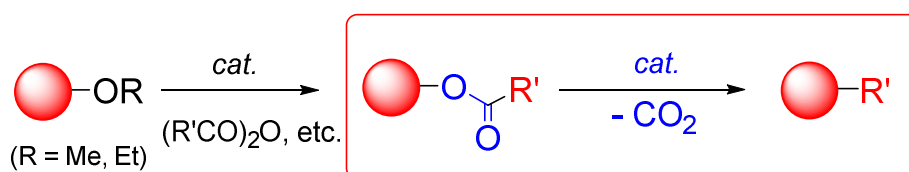
さらに、活性炭触媒を用いた高温 (600~700 °C) でのフロー系気相反応により、アセトキシシランからの脱炭酸によりメチルシランが生成することがわかった (生成物の組成比に基づく収率として最高で 70%程度)。

これらの理論的および実験的検討により、適用可能な基質の拡張を行うことができ、脱炭酸過程を経由した Si-O 結合の Si-C 結合への変換プロセスについて、実用化の可能性を高めることができた。

Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造に関連した一つの有望な経路を提示できたことから、当初の目標はある程度達成できたと考えられる。今後は、反応条件の改良等の検討を通じて、実用的な反応系の開発に繋げていく。

#### (2) 目的・背景

アルコキシシラン等の Si-O 結合を Si-C 結合に変換する反応は難度が高く、さまざまな可能性について検討を行っている。本事業では、メトキシシランやエトキシシランとカルボン酸無水物の反応などによりアシロキシシランが容易に合成できることを見出している。したがって、アシロキシシランの脱炭酸反応が効率よく進行すれば、アルコキシシラン (Si-OR) の Si-O 結合を、アシロキシシラン (Si-OCOR') を経由して、有機シラン (Si-R'、アルキルシランやアリールシラン等) の Si-C 結合に変換できると考えられる (図①-2-3-1)。そこで、この反応を実現するために、2016 年度までの検討では、アシロキシシランのモデル化合物において、脱炭酸反応のエネルギー計算を行い、アシロキシシランの構造が脱炭酸の起きやすさに与える影響に関する理論的検討と実験的検討を行った。

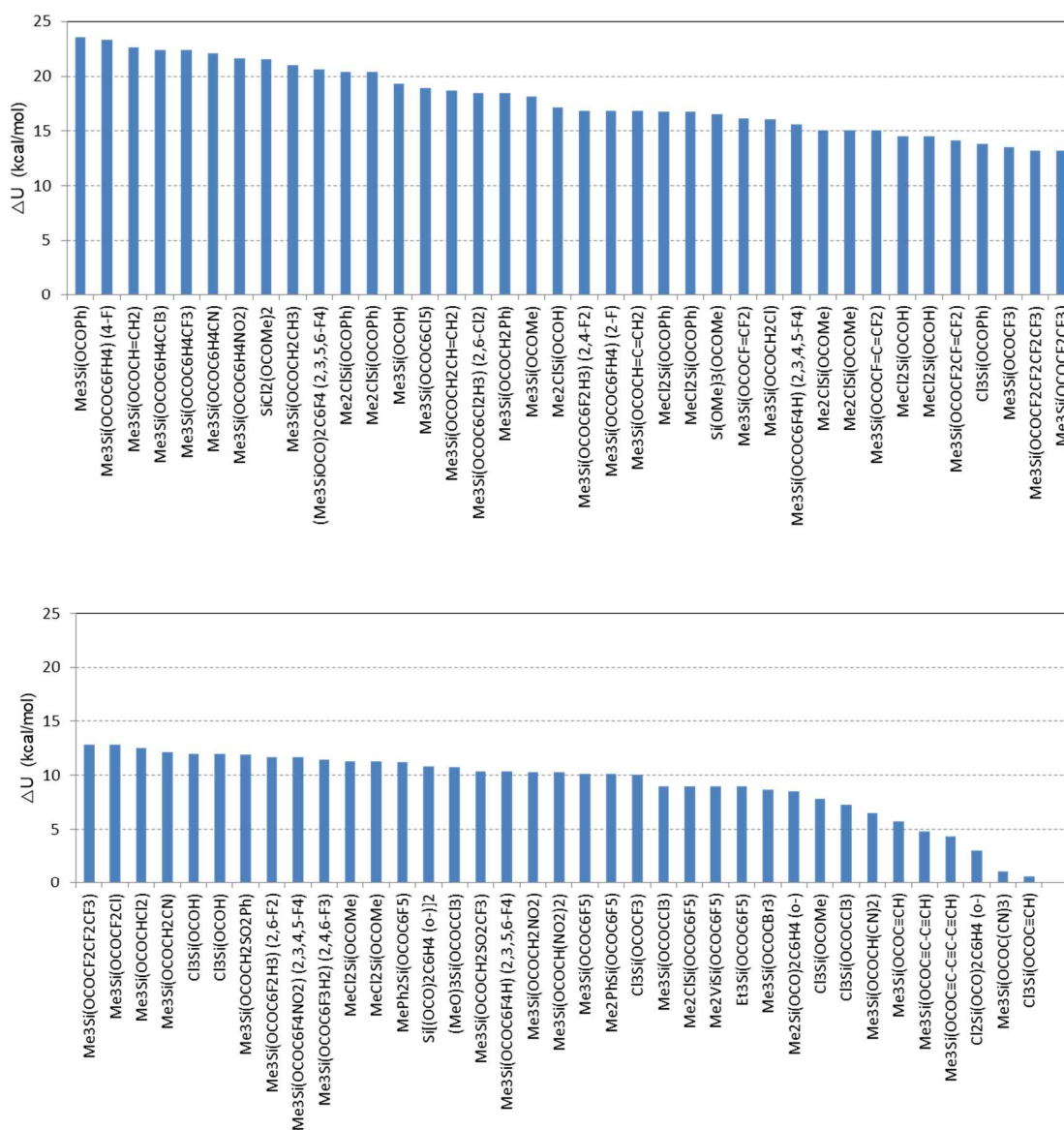
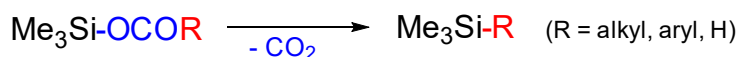


図①-2-3-1 脱炭酸を経由する Si-O 結合の Si-C 結合への変換

そこで2017年度以降は、この検討を進めて、ケイ素上の置換基等の影響に関して詳細な検討を行った。それらの検討結果に基づき実験的検討を進めるとともに、脱炭酸を促進するためのより効果的な塩基触媒についても検討を行った。さらに、コスト的側面から、脱炭酸を利用する基幹原料化合物の製造に関する考察も行った。

### (3) 成果

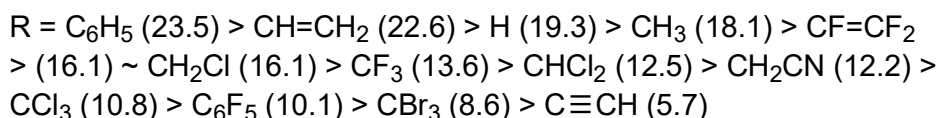
モデル化合物として  $\text{Me}_3\text{Si-OCOR}$  型および  $\text{X}_3\text{Si-OCOMe}$  型の化合物を想定して、脱炭酸による  $\text{Me}_3\text{Si-R}$  化合物および  $\text{X}_3\text{Si-Me}$  化合物への変換反応における反応前後のエネルギー差 ( $\Delta U$ ) を、密度汎関数法 (DFT 法、B3LYP/6-31G\*) により推定した (図①-2-3-2)。



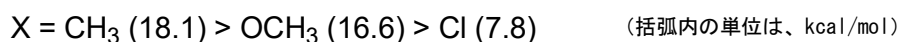
図①-2-3-2 アシロキシシランからの脱炭酸反応のエネルギー計算 (B3LYP/6-31G\*)

その結果、脱炭酸反応は基本的にはかなり大きい吸熱反応であるが、反応前後のエネルギー差 ( $\Delta U$ ) は、置換基 R の種類によって大きく変化することがわかった。一般的には、R が電子求引性になるほど、エネルギー差も小さくなる傾向が見られ、たとえば、 $\text{Me}_3\text{SiOCOR}$  においては、 $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}=\text{CH}_2 > \text{H} > \text{CH}_3 > \text{CF}_3 > \text{CHCl}_2 > \text{CH}_2\text{CN} > \text{CCl}_3 > \text{C}_6\text{F}_5 > \text{CBr}_3 > \text{C}\equiv\text{CH}$  の順序でエネルギー差は低下し、 $\text{R}=\text{CH}_3$  では 18 kcal/mol のエネルギー差が、 $\text{R}=\text{CCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{CBr}_3$ 、 $\text{C}\equiv\text{CH}$  などでは約 10 kcal/mol 以下に低下する (図①-2-3-3)。この結果より、R がトリクロロメチル基やペンタフルオロフェニル基、エチニル基などの場合には、脱炭酸による有機シラン生成が起きやすくなることが示唆された。また、アセトキシシランの  $\text{X}_3\text{SiOCOMe}$  においては、 $\text{X}=\text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{Cl}$  の順序でエネルギー差は低下し、 $\text{X}=\text{Cl}$  では約 8 kcal/mol に低下する。このことは、ケイ素上に塩素原子を有するアシロキシシランからの脱炭酸反応はエネルギー的に有利で、ケイ素化学工業における基幹原料の一つである  $\text{Cl}_3\text{SiMe}$  を  $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{OCOMe})$  からの脱炭酸で製造する反応は、熱力学的に十分可能性があることを示唆している。

### $\text{Me}_3\text{SiOCOR}$



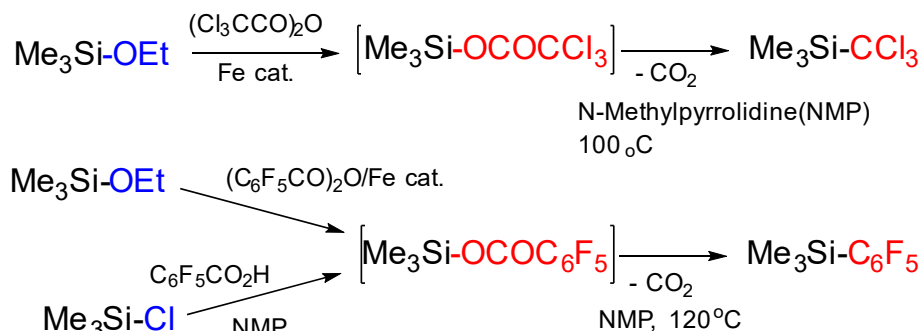
### $\text{X}_3\text{SiOCOMe}$



図①-2-3-3 脱炭酸反応のエネルギー変化に対するケイ素上の置換基の影響

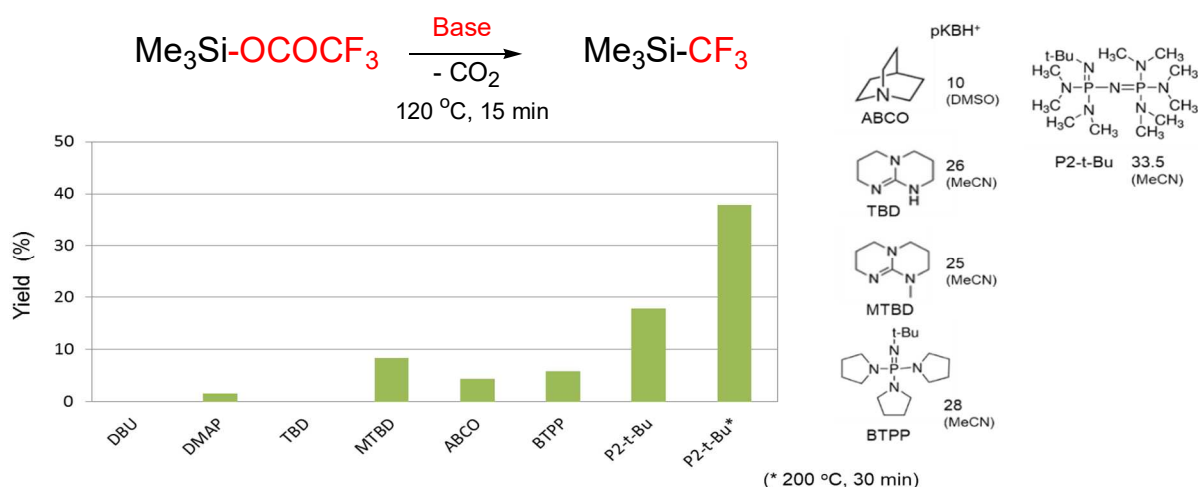
関連するアシロキシシランの脱炭酸に関する実験的検討はまだ非常に少なく、文献的には  $\text{Me}_3\text{SiOCOC}_3$  からの脱炭酸反応が報告されている程度である<sup>1)</sup>。そこで、本事業では、上記のエネルギー計算の結果も参考にして、実験的検討を行った結果、2016年度までに、(1)有機塩基存在下の脱炭酸反応により、アシロキシシラン  $\text{Me}_3\text{SiOCOR}$  ( $\text{R}=\text{CCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{CF}_3$ )、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OCOC}_6\text{F}_5)_2$  等から、有機シラン  $\text{Me}_3\text{SiR}$ 、 $\text{Me}_2\text{SiR}_2$  等が生成すること、(2)塩基については、N-メチルピロリジン (NMP) だけでなく、2環式構造を有する脂肪族塩基の1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン (ABC0) やホスファゼン系塩基の *tert*-ブチルイミノトリ (ピロリジノ)ホスホラン (BTPP) がより効果的であること、などを見出した (図①-2-3-4)。また、原料シラン類としては、ビニル基やシアノアルキル基を有するシラン類にも適用できた。特に、 $\text{Me}_3\text{SiOEt}$  からのアシロキシ化とそれに続く脱炭酸反応は、アシロキシ体を単離することなく、連続して行うことができることから、エトキシシランの Si-O 結合を (トリクロロメチル)シランの Si-C 結合へと、ワンポットの反応操作で変換できることを示している。





図①-2-3-4 含塩素系または含フッ素系アシロキシシランからの脱炭酸反応の例

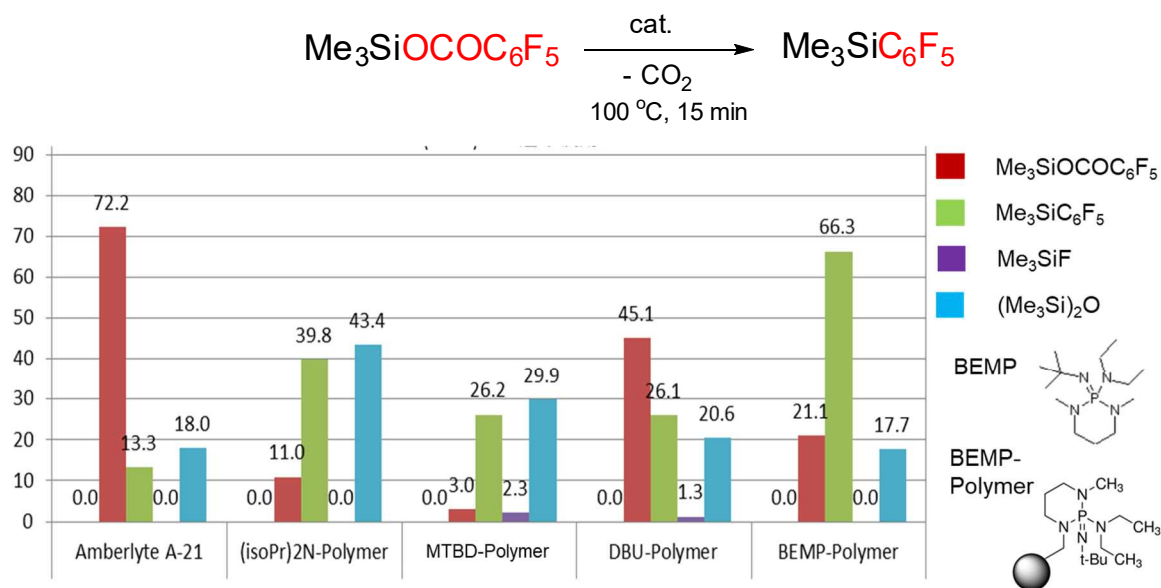
そこで、2017年度以降の検討では、より効果的な塩基触媒の探索と基質の拡張について検討を行った。まず、効果的な塩基に関しては、NMP等の通常の塩基では脱炭酸がほとんど進行しなかった  $\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$  の反応系において、塩基の種類を替えて脱炭酸反応を検討した (図①-2-3-5)。その結果、200 °C、15分の条件では、 $\text{pKBH}^+$ が28程度までの塩基では目的生成物の収率は10%未満であったが、 $\text{pKBH}^+$ が約34のホスファゼン系塩基 P2-t-Bu を用いることにより、脱炭酸反応が比較的効率よく進行することがわかり、200 °C、30分の条件では、40%程度の収率で目的物が生成することがわかった。



図①-2-3-5  $\text{Me}_3\text{SiOCOCF}_3$ からの脱炭酸反応における塩基の影響

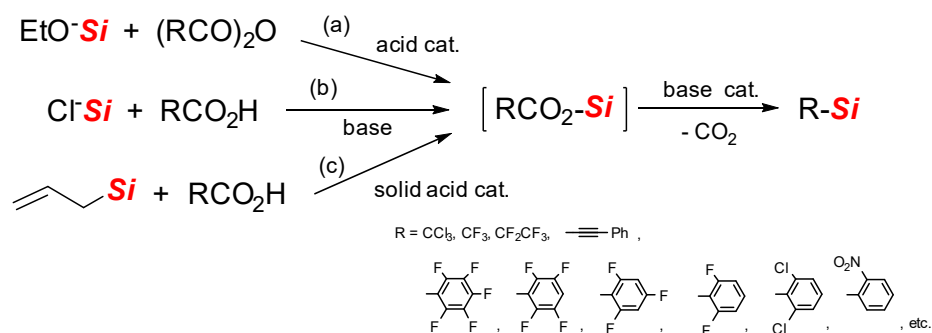
さらに、有機系固体塩基を用いた反応系についても検討を行った。有機系固体塩基としては、ジアルキルアミノ基、あるいは、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン (TBD)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU)、または 2-tert-ブチルイミノ-2-ジエチルアミノ-1,3-ジメチルペルヒドロ-1,3,2-ジアザホスホリン (BEMP) の塩基性ユニットを有するポリスチレンゲルを用いて、 $\text{Me}_3\text{SiOCOC}_6\text{F}_5$ からの脱炭酸を検討した。その結果、ホスファゼン系の BEMP ユニットを有する有機系固体塩基 (BEMP-Po1) を用いると、100 °C、15分程度の温和な反応条件でも、目的物が70%程度の収率で得られることがわかった (図①-2-3-6)。100 °C、15分の条件で、この BEMP-Po1 の反応系を、均一系の BEMP の反応系と比較すると、生成物の収率は、均一系では37%であったが、固

体塩基の不均一系では 62%であった。このことは、塩基性固体表面からの脱炭酸が効率よく進行していることを示している。



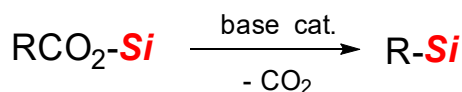
図①-2-3-6 Me<sub>3</sub>SiOCOC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>からの脱炭酸反応における有機系固体塩基の影響

一方、さまざまなアシロキシ基を有する Me<sub>3</sub>SiOCOR について、塩基触媒存在下での脱炭酸反応を検討した。アシロキシシランの合成は、(a)エトキシシランとカルボン酸無水物の酸触媒存在下での反応、(b)クロロシランとカルボン酸の塩基存在下での反応、または、(c)アリルシランとカルボン酸の固体酸触媒存在下での反応により調製し、反応液をそのまま次の脱炭酸反応に用いた(図①-2-3-7)。その結果、塩基として、NMPに加えて、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、BTPP、BEMP、1-tert-ブチル-2,2,4,4,4-ペンタキス(ジメチルアミノ)-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-カテナジ(ホスファゼン)(P2-t-Bu)、あるいは、pKBH<sup>+</sup>が約43で非常に強力な塩基性を有する1-tert-ブチル-4,4,4-トリス(ジメチルアミノ)-2,2-ビス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-カテナジ(ホスファゼン)(P4-t-Bu)<sup>2)</sup>等を用いることにより、Rの種類として、CCl<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>、CF<sub>3</sub>以外に、2,6-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>、2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>、2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>、2-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>、C≡CPhのようなさまざまなアリール基、アルキニル基を有するアシロキシシランにおいても、60~220℃程度の比較的温和な条件下で脱炭酸反応が進行し、アシロキシシランの種類によっては、15分~1時間程度の反応時間で、目的とする有機シラン類が良好な収率で生成することがわかった(表①-2-3-1)。



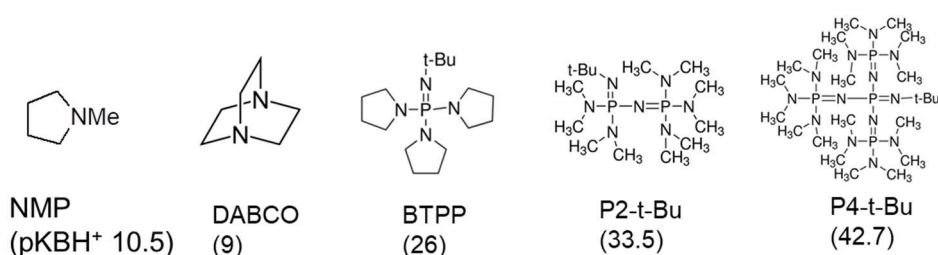
図①-2-3-7 アシロキシシランの調製法と脱炭酸反応

表①-2-3-1 アシロキシシランからの脱炭酸反応による有機シラン生成



Acyloxysilane (preparation <sup>a)</sup> )	Base (eq.)	Reaction conditions	Product	Yield (%) <sup>b)</sup>
(CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (a)	NMP (0.1)	100 °C, 15 min	(CCl <sub>3</sub> )SiMe <sub>3</sub>	80
(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (d)	P2-t-Bu (0.2)	200 °C, 0.5 h	(CF <sub>3</sub> )SiMe <sub>3</sub>	43
(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (c)	P2-t-Bu (0.2)	200 °C, 0.5 h	(CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub>	60
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (b)	NMP (1.3)	140 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>3</sub>	86
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (b)	DABCO (1.2)	140 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>3</sub>	93
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (b)	BTPP (1.2)	60 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>3</sub>	86
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (b)	BEMP-Pol (0.2)	100 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>3</sub>	90
(2,3,5,6-F <sub>4</sub> C <sub>6</sub> HCO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (c)	P2-t-Bu (0.3)	120 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H)SiMe <sub>3</sub>	86
(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (c)	P4-t-Bu (0.2)	160 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub>	80
(2,6-F <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (c)	P4-t-Bu (0.2)	200 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )SiMe <sub>3</sub>	58
(2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>3</sub> (c)	P4-t-Bu (0.2)	200 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>3</sub> )SiMe <sub>3</sub>	62
[3,4,5,6-F <sub>4</sub> -2-(O <sub>2</sub> N)C <sub>6</sub> CO <sub>2</sub> ]SiMe <sub>3</sub> (b)	NMP (20)	90 °C, 15 min	[C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )]SiMe <sub>3</sub>	40
[2-(O <sub>2</sub> N)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> ]SiMe <sub>3</sub> (c)	P2-t-Bu (0.2)	220 °C, 1 h	[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )]SiMe <sub>3</sub>	10
(PhC≡C)CO <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> (c)	P4-t-Bu (0.2)	120 °C, 15 min	(PhC≡C)SiMe <sub>3</sub>	76
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>2</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) (b)	NMP (20)	130 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>2</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )	87
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN] (b)	NMP (20)	140 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>2</sub> [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN]	94
(CCl <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>2</sub> (OEt) (a)	NMP (0.1)	100 °C, 10 min	(CCl <sub>3</sub> )SiMe <sub>2</sub> (OEt)	47
1,3-(Me <sub>3</sub> SiOCO) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> (b)	NMP (20)	170 °C, 15 min	1-(Me <sub>3</sub> Si)-3-(Me <sub>3</sub> SiOCO)C <sub>6</sub> F <sub>4</sub>	89
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> (b)	NMP (20)	120 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	≥95
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> (OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) (b)	NMP (24)	140 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	94
(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> )SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) (b)	NMP (24)	150 °C, 15 min	(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	76

<sup>a)</sup> Preparation methods: (a) from ethoxysilanes, (b) from chlorosilanes, (c) from allylsilanes, (d) as purchased; <sup>b)</sup> NMR yields.

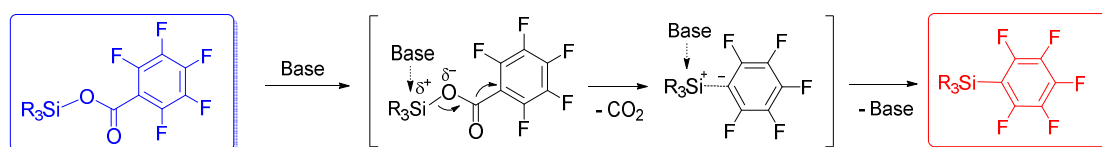


また、アシロキシ基以外のケイ素上の置換基として、エトキシ基、ビニル基、シアノプロピル基のような置換基を有するアシロキシシランでも、脱炭酸反応が進行した。さらに、分子内に複数のアシロキシ基を有する、モノシラン、ジシラン、ジシロキサンの場合でも、複数の脱炭酸反応が進行して、対応する Si-C 結合生成物が得られた。したがって、今後の検討が必要であるが、塩基触媒の種類や温度等の反応条件を適切に設定すれば、アシロキシシランからの脱炭酸を経由してさまざまな有機シラン類を合成できる可能性があると考えられる。

アシロキシシランは、本事業での検討により、適当な固体酸触媒存在下、エトキシシランまたはメトキシシランとカルボン酸無水物との反応で容易に合成できる。また、ク

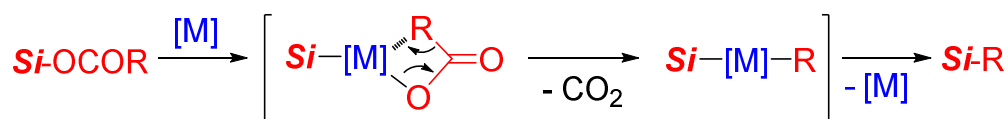
ロロシランとカルボン酸無水物の反応でも合成可能である。カルボン酸無水物の一つである無水酢酸の国内市場価格は現在 40 円/kg 程度であることから、 $\text{SiX}_4$  ( $\text{X} = \text{OEt}, \text{Cl}$ ) より、 $(\text{MeCO}_2)\text{SiX}_3$  あるいは  $(\text{MeCO}_2)_2\text{SiX}_2$  を経由して、有機ケイ素化学工業の基幹原料である  $\text{MeSiX}_3$  あるいは  $\text{Me}_2\text{SiX}_2$  を合成する場合の原料コストを試算すると、 $\text{SiX}_4$  が 100 円/kg (または 50 円/kg) であれば、 $\text{MeSiX}_3$  は 140 円/kg (または 85 円/kg) 程度、 $\text{Me}_2\text{SiX}_2$  は 195 円/kg (または 130 円/kg) 程度である。したがって、 $\text{SiX}_4$  の価格が十分安ければ、脱炭酸法による  $\text{MeSiX}_3$  あるいは  $\text{Me}_2\text{SiX}_2$  の製造も、原料コスト的には実現可能性があると考えられる。また、Si-O 結合を Si-C 結合に変換する実験室レベルでの反応系でも、グリニャール試薬や有機リチウム試薬を製造するための臭化物よりもカルボン酸の方が安価な場合も多い。たとえば、脱炭酸反応が確認されている 2,6-ジフルオロフェニル基や 2,6-ジクロロフェニル基では、それらのカルボン酸のモル当たりの価格は、対応する臭化物の半額以下である。

脱炭酸の反応機構に関しては、Si-O 結合の開裂によるシリルカチオンのような中間体を経由している可能性があるが、塩基性が強い P2-t-Bu や P4-t-Bu などのホスファンゼン系塩基は、カチオン性中間体の生成と安定化に寄与することによって反応を促進している可能性がある (図①-2-3-8)。



図①-2-3-8  $\text{Me}_3\text{SiOCOC}_6\text{F}_5$  からの脱炭酸反応の推定機構

関連する有機系化合物の反応として、ハロゲン化アリール化合物とフッ素置換安息香酸カリウムを、Pd 触媒存在下で反応させ、脱炭酸を伴うカップリング反応によりジアリール化合物を生成させる方法が知られている<sup>3)</sup>。ケイ素系化合物においても、同様の反応機構により脱炭酸反応を実現できれば、基質適用範囲をさらに拡大できる可能性がある (図①-2-3-9)。



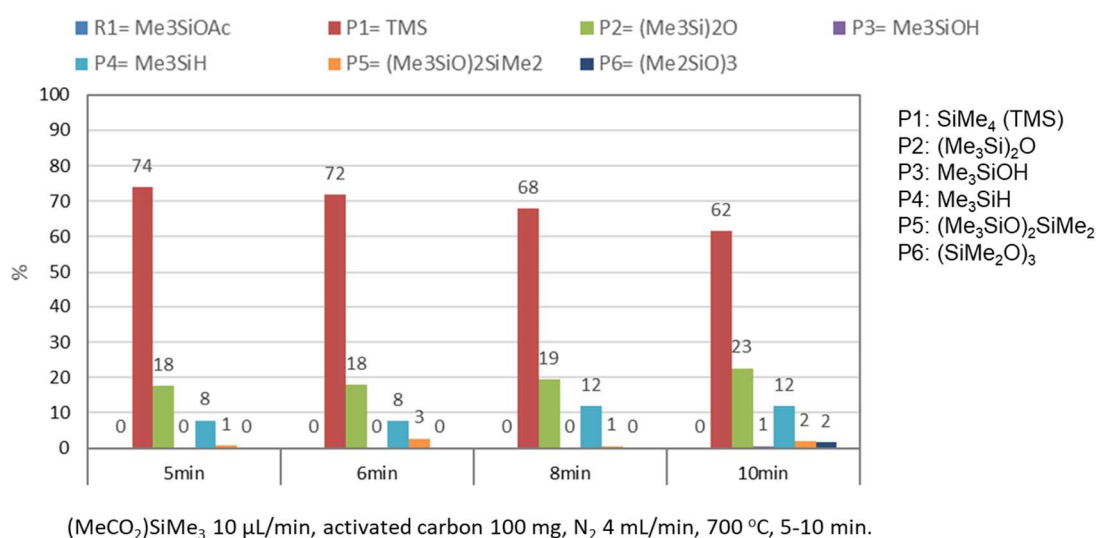
図①-2-3-9 金属触媒を用いるアシロキシシランからの脱炭酸反応の可能性

さらに、この脱炭酸反応は、エンタルピー的には吸熱反応で、エントロピー的には分子数が増大する反応であることから、熱力学的には、高温かつ低圧 (あるいは減圧下) で反応を行うことが望ましいと考えられる。適当な固体触媒の利用や気相系あるいはフロー系条件による反応の高効率化等も期待される。

そこで、 $(\text{MeCO}_2)\text{SiMe}_3$  を用いて、固体触媒によるフロー系システムの反応を検討した。

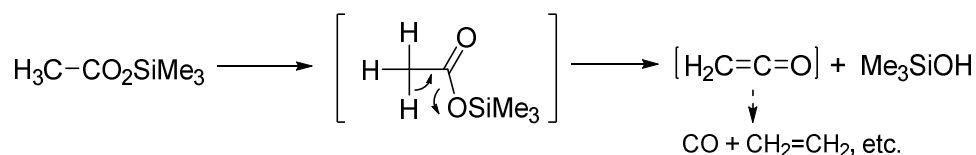
反応装置としては、小型電気炉を使用し、窒素をキャリアガスとして、シリンジポンプで原料を電気炉内に注入する方式で行った。また、生成物の回収効率を高めるため、生成物を含むキャリアガスを、-40 °Cに冷却した溶液中にバブリングさせて、生成物を回収した。

その結果、活性炭等の多孔質炭素系触媒を用いて、650~700 °Cの温度で反応を行うことにより、脱炭酸反応によるカルボシラン (SiMe<sub>4</sub>) とヒドロシラン (HSiMe<sub>3</sub>) の生成が観察された。それらの収率 (生成物の組成比に基づく NMR 収率) は、たとえば、原料注入速度 10 μL/min、活性炭触媒 100 mg、反応温度 700 °C、キャリアガス流速 4 mL/min の場合、反応開始後 5 分の条件では、それぞれ、74%および 8%であった (図①-2-3-10)。触媒としては、Pd、Ru、Rh 等の遷移金属を担持させた活性炭触媒やグラフェン系の炭素系触媒も活性を示したが、無担持の活性炭触媒が最も高活性であった。



図①-2-3-10 (MeCO<sub>2</sub>)SiMe<sub>3</sub> の脱炭酸による SiMe<sub>4</sub> と HSiMe<sub>3</sub> の生成

この反応系では、ジシロキサン (Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>)、シラノール (Me<sub>3</sub>SiOH) の副生が認められる場合もあったが、Me<sub>3</sub>SiOH の生成経路としては、ケテンの生成を伴う経路が考えられる (図①-2-3-11)。

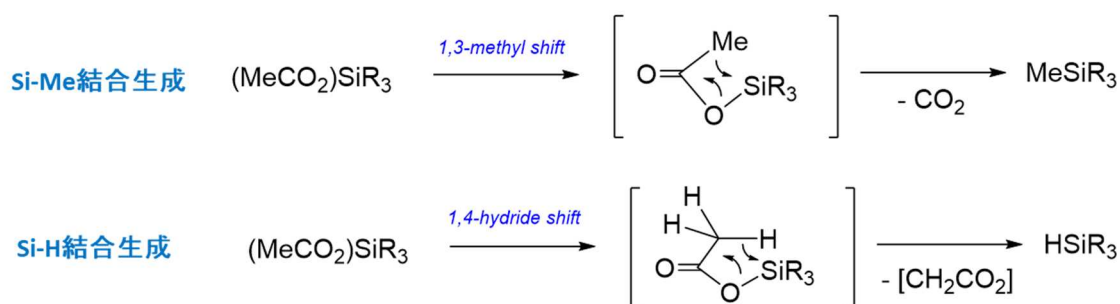


図①-2-3-11 (MeCO<sub>2</sub>)SiMe<sub>3</sub> の熱分解反応による Me<sub>3</sub>SiOH 生成

さらに、(MeCO<sub>2</sub>)SiMe<sub>3</sub> の代わりに (MeCO<sub>2</sub>)SiEt<sub>3</sub> を原料とした場合は、脱炭酸によるカルボシラン (MeSiEt<sub>3</sub>) よりもヒドロシラン (HSiMe<sub>3</sub>) の生成割合の方が多かった (たとえば、(MeCO<sub>2</sub>)SiEt<sub>3</sub> 注入速度 10 μL/min、活性炭触媒 100 mg、反応温度 600 °C、キャリ



アガス流速 4 mL/min の場合、反応時間 10 分の条件では、 $\text{MeSiEt}_3$  および  $\text{HSiMe}_3$  の NMR 収率は、それぞれ、4% および 17%。カルボシランとヒドロシランの生成機構としては、たとえば、以下に示すような、メチル基または水素原子の移動を伴う機構が考えられる（図①-2-3-12 に）。原料として  $(\text{MeCO}_2)\text{SiEt}_3$  を使用した場合、ケイ素原子周りの立体障害がやや大きくなるため、メチル基の移動よりも水素原子の移動が起きやすくなり、ヒドロシランの生成割合が多くなった可能性が考えられる。



図①-2-3-12  $(\text{MeCO}_2)\text{SiEt}_3$  の反応経路

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

以上、適用可能性等にまだ課題は残るものの、入手容易なエトキシシラン、クロロシラン等より得られるアシロキシシランからの脱炭酸反応が、適当な塩基触媒を用いることにより、効率的に進行することがわかった。また、高温での気相系反応では、活性炭を触媒として用いることにより、アセトキシシランよりメチルシランが生成することがわかった。

上記の結果は、(1)塩基を用いる方法では、有機リチウム試薬やグリニャール試薬等の有機金属化合物を用いずに、比較的温和な反応条件で、Si-O結合を有するシロキサン系化合物を Si-C結合を有する有機シラン系化合物にワンポットの操作で変換できることを示した点、(2)脱炭酸可能なアシロキシシランの種類を拡張できた点、(3)脱炭酸を効率的に促進する新しい塩基触媒や活性炭触媒を見出した点などで、大きな意義があると考えられる。

さらに、実用化に向けた取り組みに関しては、安価な活性炭触媒を用いたフロー系システムによるメチルシラン製造が可能であることを確認し、1 kg以上の製造を行うための基礎データを得ることができた。今後、適用可能な原料の拡張や反応条件の改良等の検討を通じて、成果の実用化を目指していきたい。

#### (5) 参考文献

- 1) Hergott H. H.; Simchen G. *Synthesis*, **1980**, 626.
- 2) Schwesinger R.; Schlemper H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167.
- 3) Shan R.; Xu Q.; Jiang Y.-Y.; Wang Y.; Liu L. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1000.

## ①-2-4 アシロキシシランの脱炭酸によるアルキニルシラン合成技術(産業技術総合研究所)

### (1) 成果の概要

産総研では、アシロキシシラン類の一つであるシリルアルキノエート類の脱炭酸によるアルキニルシラン類の合成を検討した。その結果、塩化銅(I)とトリシクロヘキシルホスフィンからなる銅/ホスフィン触媒系と 5 配位ケイ素種の形成を鍵とするジフルオロトリフェニルケイ酸テトラブチルアンモニウム (TBAT) 系の 2 つの触媒系が本脱炭酸に有効であることを見出した。特に TBAT 系は、銅/ホスフィン触媒系の適用が困難なかき高いシリルアルキノエート類の脱炭酸にも有効であった。以上により、Si-O 結合を Si-C 結合へと変換する技術の開発という目的に対して一定の成果を得ることができた。

### (2) 目的・背景

本事業では、アルコキシシラン類からアシロキシシラン類を効率的に合成できることを見出している。そこで、Si-O 結合を Si-C 結合へと変換する技術の開発を目的として、本研究開発項目では、アシロキシシラン類の一つであるシリルアルキノエート類の脱炭酸によるアルキニルシラン類の合成を検討した。一般に、結合エネルギー的により強固な Si-O 結合をより弱い Si-C 結合へと変換することは、エンタルピー的に不利となることが予想される。そこで、シリルアルキノエート 1 分子からアルキニルシランと二酸化酸素の 2 分子が生成する脱炭酸を利用することで、エントロピー的に有利な反応となることを期待した。ここで得られるアルキニルシラン類は、有機合成上有用な中間体であるほか、シリコンカーバイドの合成中間体や耐熱性ポリマー材料の部分構造であり、その有用性が知られている。シリルアルキノエート類の脱炭酸によるアルキニルシラン類の合成法として、トリエチルアミンを用いる反応が報告されているが、特殊な基質の一例のみであり<sup>1)</sup>、幅広いシリルアルキノエート類の脱炭酸に適用可能な反応系は報告されていなかった。

### (3) 成果

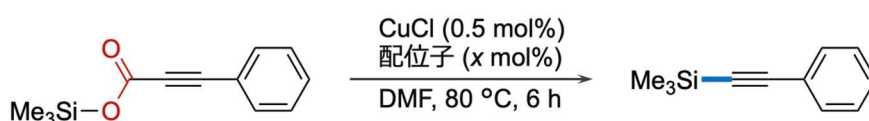
シリルアルキノエート類の脱炭酸によりアルキニルシラン類を合成するための触媒として、まず塩化銅(I)に着目した<sup>2)</sup>。塩化銅(I)はアルキン酸の脱炭酸の触媒となることが報告されており、このことは銅アルキノエート種からの脱炭酸が起こりうることを示唆している<sup>3)</sup>。加えて、塩化銅(I)はクロシランを求電子剤に用いた末端アルキンのシリル化の触媒となることも報告されている<sup>4)</sup>。すなわち、反応系中にて生成する銅アセチリド種がクロシランを求核攻撃することで Si-C 結合が形成されることを示唆している。以上の 2 つの報告例から、塩化銅(I)がシリルアルキノエートと反応することで銅アルキノエート種が生成すれば、脱炭酸が起こって銅アセチリド種が生じ、これが基質であるシリルアルキノエートのケイ素原子を求核攻撃することができれば、目的とするアルキニルシランが得られるものと期待した。

0.5 mol%の塩化銅(I)存在下、*N,N*-ジメチルホルムアミド溶媒中 80℃にて 3-フェニルプロピオン酸トリメチルシリルの脱炭酸を検討した。その結果、目的とおりに脱炭酸が進行して、23%の低収率ながら目的とするトリメチル(フェニルエチニル)シランが見出された(表①-2-4-1)。そこで、触媒活性を改善するために、ホスフィン系配位子の添加を検討した。塩化銅(I)に対して 1 当量のトリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィ



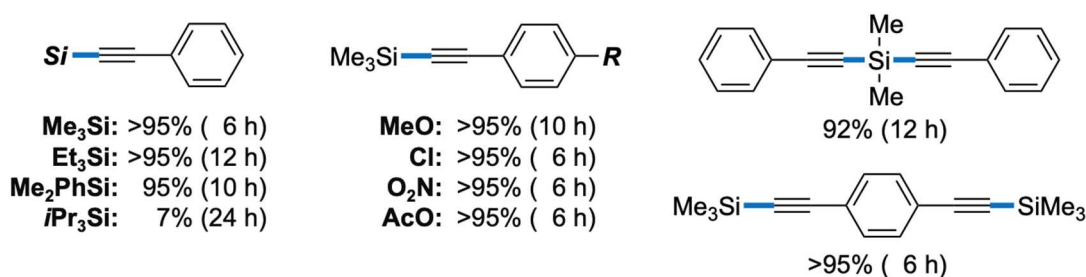
ン、トリ (*tert*-ブチル) ホスフィンを添加したところ、それぞれ 30%、64%、40% 収率で目的物を与えた。最も収率の良かったトリシクロヘキシルホスフィンを銅に対して 2 当量加えたところ、劇的に収率が向上し、ほぼ定量的に目的物を得ることができた。塩化銅(I)と 2 当量のトリシクロヘキシルホスフィンを混合することにより、反応系中では  $[\text{CuCl}(\text{PCy}_3)_2]$  が生成しているものと考えられる。そこで、 $[\text{CuCl}(\text{PCy}_3)_2]$  を別途合成して、これを触媒として用いたところ、系中調製した際と同様にほぼ定量的に目的物が得られた。この銅/ホスフィン触媒系はさまざまなシリルアルキノエート類の脱炭酸に有効であり、メトキシ基やクロロ基、ニトロ基、アセトキシ基といった官能基の存在下でも収率よく対応するアルキニルシランを与えた (図①-2-4-1)。

表①-2-4-1 配位子検討



Entry	配位子	$x$ (mol%)	収率 (%)
1	なし	-	23
2	$\text{PPh}_3$	0.5	30
3	$\text{PCy}_3$	0.5	64
4	$\text{P}t\text{Bu}_3$	0.5	40
5	$\text{PCy}_3$	1.0	>95
6 <sup>a</sup>	-	-	>95

<sup>a</sup>0.5 mol% of  $[\text{CuCl}(\text{PCy}_3)_2]$ .



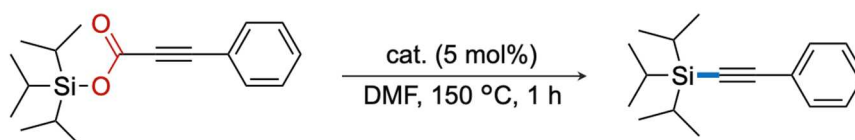
図①-2-4-1 基質適用範囲の検討

一方で、銅/ホスフィン触媒系はシリルアルキノエートのケイ素原子上の置換基がかさ高くなるにつれて反応が遅くなり、トリイソプロピルシリル基の場合には、反応時間を 24 時間まで延長しても、その収率はわずか 7%にとどまった。そこで、ケイ素原子上の置換基がかさ高いシリルアルキノエート類の脱炭酸にも有効な触媒を再度探索した。この際に着目したのがフッ化物イオンである<sup>5)</sup>。立体的に小さく、ケイ素との高い親和性を有するフッ化物イオンは、5 配位ケイ素種を形成することによりケイ素化合物を活性化できることが広く知られている。銅/ホスフィン触媒系で想定した反応機構とは異なり、シリルアルキノエートにフッ化物イオンが配位することで 5 配位ケイ素種を形成し、ここから脱炭酸が起こることで、目的

とするアルキニルシランが生成することを期待した。

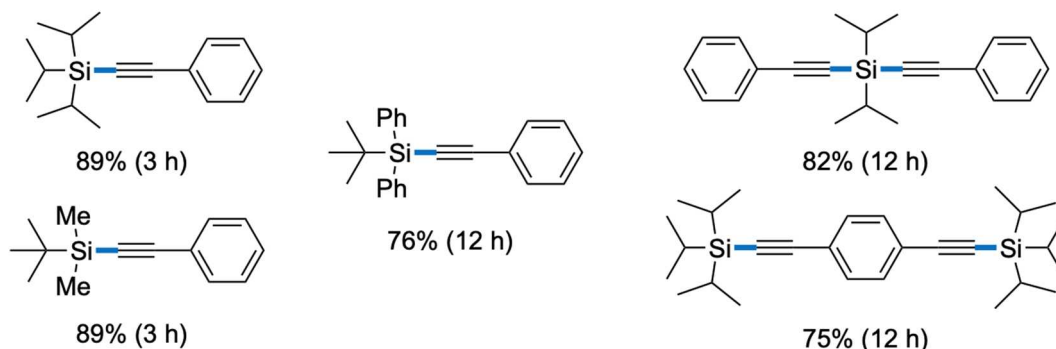
銅/ホスフィン触媒系の適用が困難であった 3-フェニルプロピオン酸トリイソプロピルシリルを基質に選定し、5 mol%のフッ化カリウムを用いて、*N,N*-ジメチルホルムアミド中 150 °Cにて脱炭酸を検討したところ、NMR 収率 42%で目的物を得た（表①-2-4-2）。塩化カリウムや臭化カリウムを用いた場合には、収率はそれぞれ 19%と 2%であったことから、フッ化物イオンの効果を確認した。金属フッ化物として、フッ化ナトリウムやフッ化セシウムも脱炭酸に活性を示したが、フッ化マグネシウムを用いた場合には痕跡量でしか目的物は得られなかった。一方で、代表的な有機フッ化物であるフッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム（TBAF）を用いたところ、基質は定量的に消費されるものの収率は 50%にとどまった。フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムは 3 水和物であることから、水和水による基質の加水分解が疑われた。そこで、無水の有機フッ化物であるジフルオロトリフェニルケイ酸テトラブチルアンモニウム（TBAT）を用いたところ、75%収率で目的物が得られた。さらに、反応容器をガラス製から PTFE 製に変更したところ、反応率と収率の開きが小さくなり、反応時間を 3 時間とすることで、93%（単離収率 89%）で目的物を得ることに成功した。ガラス表面に吸着した水もしくはガラス表面の水酸基との反応を防ぐことで、収率が改善したものと想定している。TBAT 触媒はかさ高い基質を含むさまざまなシリルアルキノエートの脱炭酸に有効であり、*tert*-ブチルジフェニルシリル基を有する基質でも良好な収率で対応するアルキニルシランを与えることができた。

表①-2-4-2 フッ化物源の検討



Entry	フッ化物源	反応率 (mol%) <sup>a</sup>	収率 (%) <sup>a</sup>
1	KF	46	42
2	KCl	23	19
3	KBr	11	2
4	NaF	27	22
5	CsF	65	55
6	MgF <sub>2</sub>	<5	trace
7	TBAF	>95	50
8	TBAT	94	75
9 <sup>b</sup>	TBAT	71	65
10 <sup>b, c</sup>	TBAT	>95	93 (89) <sup>d</sup>

<sup>a</sup>NMR にて決定. <sup>b</sup>PTFE 製反応容器を使用. <sup>c</sup>反応時間：3 時間. <sup>d</sup>単離収率.



図①-2-4-2 かさ高い基質への適用

TBAT を用いた脱炭酸の反応機構を調査するために、TBAT と 3-フェニルプロピオン酸トリイソプロピルシリルの当量反応を追跡したところ、瞬時にシリルアルキノエート由来のトリイソプロピルフルオロシランと TBAT 由来のトリフェニルフルオロシランが生成することを  $^{29}\text{Si}$  NMR にて確認した。このことは、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムアルキノエートが生成していることを意味する。そこで、別途合成したテトラ-*n*-ブチルアンモニウムアルキノエートを触媒量用いて、3-フェニルプロピオン酸トリイソプロピルシリルの脱炭酸を検討したところ、収率よく目的とするアルキニルシランが得られた。この結果から、TBAT のフッ化物イオンが触媒として機能しているのではなく、TBAT と基質が反応して生じるアルキノエート（カルボキシレートイオン）が触媒として働いていることが示唆された。実際に、TBAT の代わりにテトラ-*n*-ブチルアンモニウムアセテート ( $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$ ) を用いた場合にも、収率よく目的物を得ることができており、TBAT よりも安価な  $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$  を触媒として用いることが可能であることを見出した。カルボキシレートイオンが 5 配位ケイ素種を形成し、ここから脱炭酸が進行しているものと考えられる。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

アシロキシシラン類の一つであるシリルアルキノエート類の脱炭酸によるアルキニルシラン類の合成について、銅/ホスフィン触媒系と TBAT 系の 2 つの触媒反応系を見出すことができており、Si-O 結合を Si-C 結合へと変換する技術の開発という目的に対して一定の成果を得ることができた。特に、TBAT 系は、かさ高いシリルアルキノエート類の脱炭酸にも有効であり、より安価な  $n\text{Bu}_4\text{NOAc}$  が触媒として機能することも見出すことができた。その一方で、銅/ホスフィン触媒系、TBAT 系の双方について、シリルアルキノエート類以外のアシロキシシラン類の脱炭酸を達成することはできていない。フェニルシラン類を与える安息香酸シリルの脱炭酸を中心に銅/ホスフィン触媒系、TBAT 系の検討を行ったが、目的とするフェニルシラン類を得ることはできなかった。脱炭酸自体の進行は一部の系で観測されたが、目的とするシリル化体は得られず、生成したのは極少量のプロトン化体のみであった。安息香酸シリル類の脱炭酸によるフェニルシラン類の形成は、シリルアルキノエート類の脱炭酸に比べて、熱力学的にかなり不利な反応であるため、目的物を得ることができなかったと想定される。今後は、このような熱力学的に不利な反応系を克服できる反応システムの構築が必要と考える。

(5) 参考文献

- 1) Simchen G.; Hergott H. H. *CHIMIA*, **1985**, *39*, 53.
- 2) Kawatsu T.; Aoyagi K.; Nakajima Y.; Choi J.-C.; Sato K.; Matsumoto K. *Organometallics* **2020**, *39*, 2947.
- 3) Kolarovič A.; Fáberová Z. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7199.
- 4) Taniguchi Y.; Inanaga J.; Yamaguchi M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3229.
- 5) Kawatsu T.; Kataoka S.; Fukaya N.; Choi J.-C.; Sato K.; Matsumoto K. *ACS Omega* **2021**, *6*, 12853.

## ①-2-5 固体触媒を用いた有機ケイ素原料合成反応（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

産総研では、テトラメトキシシラン(TMOS)からトリメトキシメチルシラン( $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ )を合成するための有効な触媒の探索を行った。具体的には、TMOS から既知の触媒を用いて高収率で得られるトリメトキシアセトキシシラン( $\text{MeCOOSi}(\text{OMe})_3$ )（実際には、モデル原料であるトリメチルアセトキシシラン( $\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$ )）の脱炭酸反応に対する触媒開発を行った。金属酸化物やゼオライトを担体として種々の金属種を担持した触媒のスクリーニング、有効な担持金属触媒に対する触媒調製法や金属担持量などの影響および反応温度や接触時間等の反応条件の最適化など数多くの検討を重ねた結果、本反応に対して、活性炭担持 Pd 触媒（700 °C 程度の高温条件下では、活性炭やグラフェンのみでも同等な性能）が有効であることを明らかにした。具体的には、グラフェン触媒を用いた 700 °C 反応において、24% のテトラメチルシラン ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ) 収率を得ることができた。本反応の実用化に向けた取り組みを検討するためには、実原料におけるさらなる活性向上や触媒の耐久性向上などの問題点を克服する必要があるが、本課題における最終的な数値目標である「アルキルシラン収率 25%以上（反応率 50%、選択率 50%以上）」をほぼ達成することができた。これまでに、NaH との反応によりアルキル化が進行する報告があるだけで、TMOS のアルキル化触媒反応に関する報告例は全くない状況下において、有効な触媒を開発できたことは顕著な成果である。

### (2) 目的・背景

本研究では、テトラアルコキシシラン等の Q 単位構造原料から、T 単位もしくは D 単位構造を有する有機ケイ素原料を製造するための触媒技術を開発することを目的としている。具体的には、TMOS またはテトラエトキシシランのアルキル化反応により、シリコーンの原料（基本単位）となる  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  やジメトキシジメチルシランまたはトリエトキシエチルシランやジエトキシジエチルシランを合成するための高性能な固体触媒の開発を目指している。一旦金属ケイ素に還元することなく、 $\text{SiO}_2$  から直接作られたテトラアルコキシシランに対して、選択的にアルキル基へと置換する触媒技術を開発できれば、金属ケイ素原料の製造過程で必要な Si-O 結合の切断に要する大きなエネルギーを削減することが可能となる。

これまでに、TMOS に関して、NaH との反応により、 $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  が生成することが知られている<sup>1)</sup>。しかし、この反応では、反応の進行とともに、NaH が消費され続け、触媒反応とはならないため実用的ではない。そのため、テトラアルコキシシランのアルキル化反応に対する触媒開発研究が、シリコーン製造に関連する様々な企業等で行われていると考えられるが、非常に難易度の高い触媒反応であるため、現在のところ、その成果に関する報告例は全く見当たらない。

### (3) 成果

本研究ではまず始めに、NaH 反応剤により TMOS のアルキル化が進行するという報告<sup>1)</sup>を基に、Na 種を含む様々な種類の触媒調製や反応条件の最適化等の検討を重ねた結果、Na/Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒が TMOS からの  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  生成に対して活性を示すことを見いだした。NaH 反応剤と Na/Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒による  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  生成速度を比較した（①-2-5-1）。NaH 反応剤を用いた場合の生成速度は、Na/Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒に比べて 2 倍であったが、Na 原子当た

りの速度で比較すると、Na/Pd/CeO<sub>2</sub>触媒の方が5倍高かった。これまでに報告されたNaH反応剤に比べて、ここで開発された触媒は高いNa原子効率を有することが示された。しかしながら、Na/Pd/CeO<sub>2</sub>触媒におけるMeSi(OMe)<sub>3</sub>収率は0.7%（反応率：71%、選択率：1.1%）と低く、さらに副生するNaCeSiO<sub>4</sub>種の蓄積が原因となって著しい触媒劣化が進行することが示された。したがって、このままの触媒改良では工業レベル（MeSi(OMe)<sub>3</sub>収率25%以上）まで活性を向上させることは困難であると考え、直接的なTMOSのアルキル化ではなく、2段から成る新たな反応経路によりアルキル化を行うことを次に検討した。

表①-2-5-1 MeSi(OMe)<sub>3</sub>生成に対するNaH反応剤とNa/Pd/CeO<sub>2</sub>触媒の比較

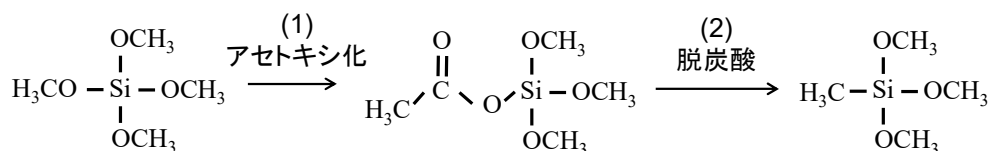
反応剤または触媒	MeSi(OMe) <sub>3</sub> 生成速度 (10 <sup>-6</sup> mol/min)	Na原子当たりの MeSi(OMe) <sub>3</sub> 生成速度 (10 <sup>-6</sup> mol/min/Na-mol)
NaH	1.93	46
Na/Pd/CeO <sub>2</sub>	0.96	221

反応剤: NaH = 1.0 g, 反応: 400°C, TMOS/N<sub>2</sub> = 5.4/24.8 ml/min, 回収時間: 20 min

触媒: Na/1 wt%Pd/CeO<sub>2</sub>(共沈法) = 1.0 g, 還元: 550°C, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80 ml/min

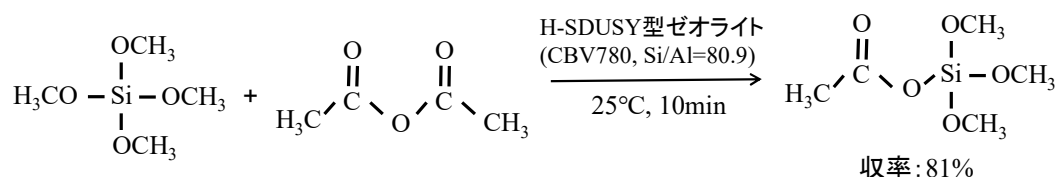
反応: 500°C, TMOS/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 5.4/21.6/3.2 ml/min, 回収時間: 20 min

提案する新たな反応経路（図①-2-5-1）では、まず始めに、(1)TMOSのアセトキシ化によりMeCOOSi(OMe)<sub>3</sub>を生成させ、続いて、(2)MeCOOSi(OMe)<sub>3</sub>の脱炭酸反応によりMeSi(OMe)<sub>3</sub>を合成することにより、TMOSのアルキル化を完成させる。



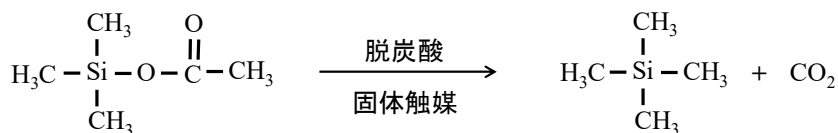
図①-2-5-1 TMOSのアセトキシ化および脱炭酸によるMeSi(OMe)<sub>3</sub>生成の反応スキーム

ここで、(1)のアセトキシ化反応に関しては、以下に示すように（図①-2-5-2）、無水酢酸を用いて、Y型ゼオライト触媒上で容易に進行（MeCOOSi(OMe)<sub>3</sub>収率：81%）することが報告されている。したがって、本研究では、(2)の脱炭酸反応を進行させる触媒の開発を目的として研究を実施した。具体的には、MeCOOSi(OMe)<sub>3</sub>のモデル原料として、Me<sub>3</sub>SiOCOMEを用いて、脱炭酸反応によりMe<sub>4</sub>Siを合成（図①-2-5-3）する高性能触媒の開発を行った。



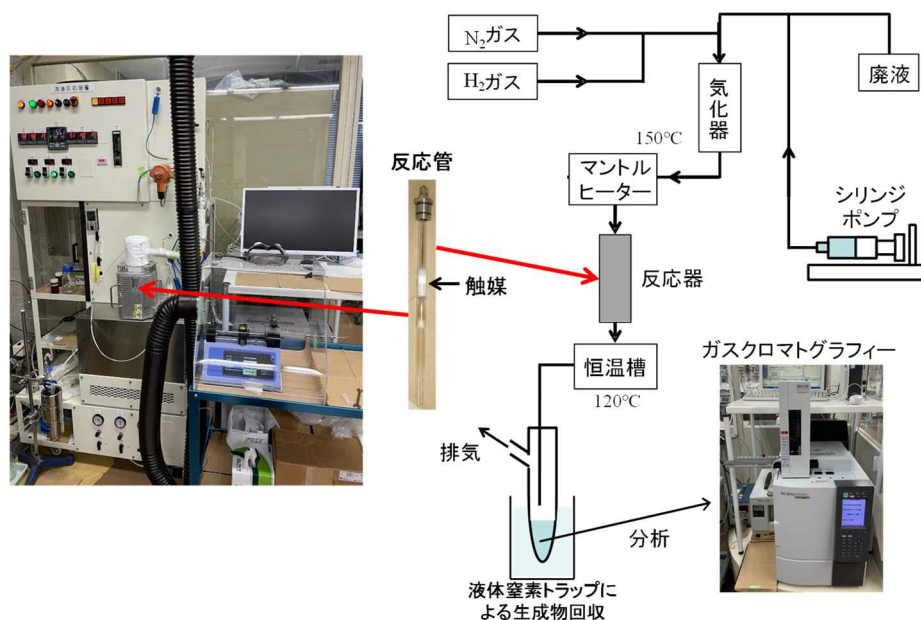
国立研究開発法人産業技術総合研究所. 山下 浩. WO2016143835. 15.09.2016

図①-2-5-2 TMOSと無水酢酸の反応によるMeCOOSi(OMe)<sub>3</sub>生成



図①-2-5-3 Me<sub>3</sub>SiOCOMe の脱炭酸による Me<sub>4</sub>Si の生成

触媒活性評価に用いた反応装置の写真および概略を以下に示すように（図①-2-5-4）、マスフローコントローラで流量を制御した N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> ガス流通下で、シリンジポンプを用いて液体原料を送液し、気化器でガス化した後、触媒層に導入した。反応後の生成ガスは恒温槽を通過し、液体窒素を用いてトラップした後、ガスクロマトグラフィーにより反応生成物の定性・定量分析を行った。



図①-2-5-4 固定床流通式触媒反応装置の概略図

まず始めに、様々な金属酸化物を用いて、Me<sub>3</sub>SiOCOMe の脱炭酸反応による Me<sub>4</sub>Si 生成活性を調べた（表①-2-5-2）。CaO, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒において、80%以上の高い反応率を示したが、トリメチルシラノール（Me<sub>3</sub>SiOH）およびジシロキサン（Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>）の副生成物が主に認められ、目的の Me<sub>4</sub>Si はほとんど生成しなかった。最も高い Me<sub>4</sub>Si 生成活性は ZrO<sub>2</sub> 触媒で得られたが、収率は 1.1%にとどまり、金属酸化物上では Me<sub>4</sub>Si 生成反応はほとんど進行しないことが示された。次に、各種ゼオライトを用いて、Me<sub>3</sub>SiOCOMe の反応を調べた（表①-2-5-3、()内の数字は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の値）。活性はゼオライトの種類に大きく依存し、FER, Y, Beta ゼオライトで Me<sub>4</sub>Si の生成が観察された。特に、FER ゼオライト触媒の活性が最も高く、ZrO<sub>2</sub> 触媒の活性を大きく上回る 6.1%の収率が得られた。そこで、FER を用いて、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の影響を調べた結果（表①-2-5-4）、FER(20)の活性が最も高く、FER(100)が最も低かった。SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が小さい方ほど活性が高いことから、FER の酸点で反応が進行していると示唆された。そこで次に、NH<sub>3</sub>-TPD 分析により、酸量と酸強度を調べた。図①-



2-5-5 に NH<sub>3</sub> の TPD スペクトルおよび酸強度または酸量と Me<sub>4</sub>Si 収率の関係を示す。ここで、NH<sub>3</sub> の脱離温度および脱離量が、各々酸強度および酸量を表している。酸点の強度と量が高いほど、活性が高いことが明らかに示され、FER の酸点で Me<sub>4</sub>Si の生成反応が進行することがわかった。

表①-2-5-2 種々の金属酸化物上での Me<sub>3</sub>SiOCOMe の脱炭酸反応による Me<sub>4</sub>Si 生成

触媒	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類*
ZrO <sub>2</sub>	23.2	1.1	11.1	9.8	1.3
CeO <sub>2</sub>	53.1	0.9	27.6	24.1	0.5
CaO	99.7	0.7	12.7	85.0	1.3
TiO <sub>2</sub>	23.8	0.6	10.5	12.0	0.7
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45.1	0.2	26.2	18.1	0.6
MoO <sub>3</sub>	49.3	0.2	27.1	21.8	0.2
SiO <sub>2</sub>	82.9	0.2	45.7	36.5	0.6
ZnO	22.0	0.1	9.2	10.3	2.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.7	0.1	33.3	14.1	0.2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.1	0.1	29.7	64.2	1.1

反応条件: 反応温度 = 600°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
原料ガス供給速度 = 6.5 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)、触媒重量 = 1 g

表①-2-5-3 種々のゼオライト上での Me<sub>3</sub>SiOCOMe の脱炭酸反応による Me<sub>4</sub>Si 生成

触媒	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
FER(55)	68.0	6.1	20.4	36.5	6.7
Y(4.8)	99.9	4.0	0.4	89.3	6.2
Beta(25)	100	3.7	0.2	83.3	12.8
ZSM-5(23)	30.8	0.5	22.6	5.4	2.5
MOR(15)	31.5	0.3	26.0	5.0	0.2

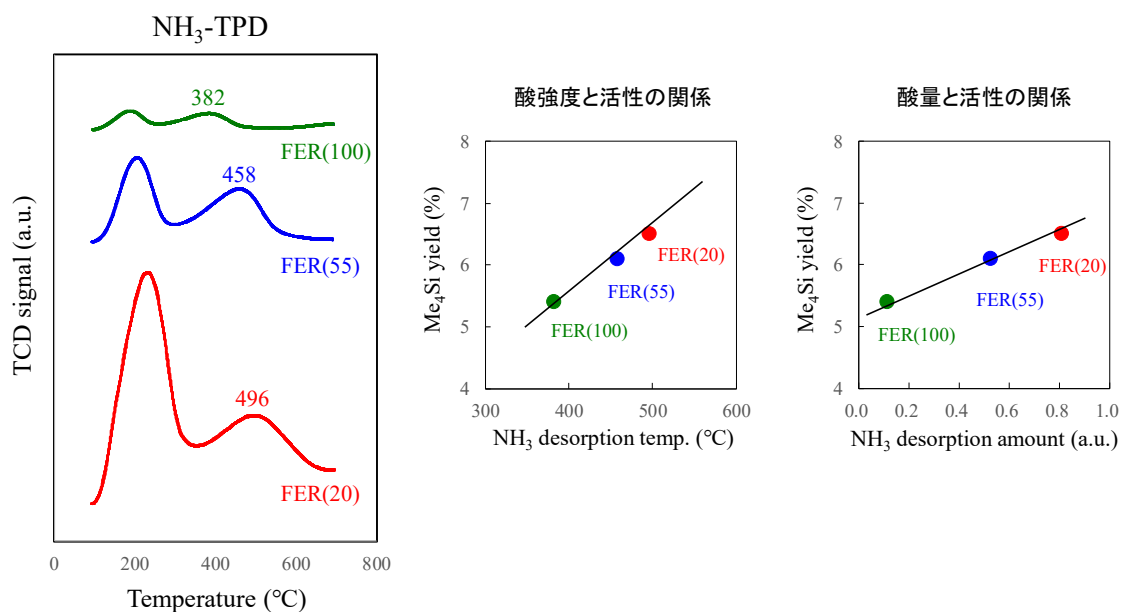
反応条件: 反応温度 = 600°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
原料ガス供給速度 = 6.5 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)、触媒重量 = 1 g

表①-2-5-4 FER 上での Me<sub>3</sub>SiOCOMe 脱炭酸反応における SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の影響

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> モル比	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
20	28.5	6.5	10.0	8.3	3.7
55	68.0	6.1	20.4	36.5	6.7
100	99.9	5.4	0.4	88.5	5.6

反応条件: 反応温度 = 600°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
原料ガス供給速度 = 6.5 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)、触媒重量 = 1 g

FERゼオライト触媒のさらなる活性向上を目指し、FER(20)への金属添加効果について検討した(表①-2-5-5)。金属を添加することにより、添加前に比べて $\text{Me}_4\text{Si}$ 収率は低下したが、Coを添加したときのみ、活性が若干増加した。活性の低下は、酸点の被覆によるものと考えられる。そこで、Coを様々な担体上に担持した触媒を用いて、 $\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$ に対する脱炭酸反応を調べた(表①-2-5-6)。その結果、Co/FER(20)に比べて活性は低かったが、Co/Cが比較的高い活性を示したことから、炭素担体が有効である可能性が示唆された。



図①-2-5-5  $\text{NH}_3$ のTPDスペクトルおよび酸強度または酸量と $\text{Me}_4\text{Si}$ 収率の関係

表①-2-5-5 FER(20)上での $\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$ 脱炭酸反応における金属添加の影響

担持金属種	反応率 (%)	収率 (%)			
		$\text{Me}_4\text{Si}$	$\text{Me}_3\text{SiOH}$	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	$\text{Si}_3$ 類
None	28.5	6.5	10.0	8.3	3.7
Co	49.2	6.9	25.2	14.9	2.6
Ni	58.2	6.1	35.9	12.9	3.4
Re	47.1	5.4	17.0	18.8	5.9
Rh	42.9	4.7	17.6	16.1	4.5
Cu	42.0	4.5	22.5	11.7	3.2
Ir	43.9	4.5	18.1	16.3	4.9
Pt	40.3	4.4	17.4	14.5	4.0
Pd	66.1	4.4	36.1	23.2	2.5
Fe	42.1	4.1	20.0	14.4	3.6
Au	32.9	4.0	15.7	10.0	3.1
Ru	44.7	4.0	20.0	16.2	4.5
Ag	35.3	3.6	17.7	11.0	3.9
Mo	72.0	2.8	25.6	35.3	8.3

- ・触媒調製: 含浸法、110°C、15 h乾燥 + 600°C、2 h焼成
- ・反応前処理還元条件: 200-400°C for 2 hr in  $\text{H}_2$  (40 cc/min)
- ・反応条件: 金属担持量 = 5wt%、反応温度 = 600°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
原料ガス供給速度 = 6.5 ml/min、キャリアガス =  $\text{N}_2$  (40 ml/min)、触媒重量 = 1 g

表①-2-5-6 担持 Co 触媒上での Me<sub>3</sub>SiOCOME 脱炭酸反応における担体の影響

触媒	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
Co/ZrO <sub>2</sub>	49.7	4.1	14.4	29.5	1.8
Co/CeO <sub>2</sub>	61.5	2.4	28.1	30.1	0.9
Co/CaO	95.0	2.7	12.5	78.6	1.2
Co/C	79.8	5.7	11.8	58.7	3.6
Co/TiO <sub>2</sub>	37.8	1.5	13.4	22.1	0.8

・触媒調製: 含浸法、110°C、15 h 乾燥 + 600°C、2 h 焼成 (Co/Cのみ: 600°C、2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min))  
 ・反応前処理還元条件: 200-400°C、2 hr in H<sub>2</sub> (40 cc/min)  
 ・反応条件: Co担持量 = 5wt%、反応温度 = 600°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
 原料ガス供給速度 = 6.5 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)、触媒重量 = 1 g

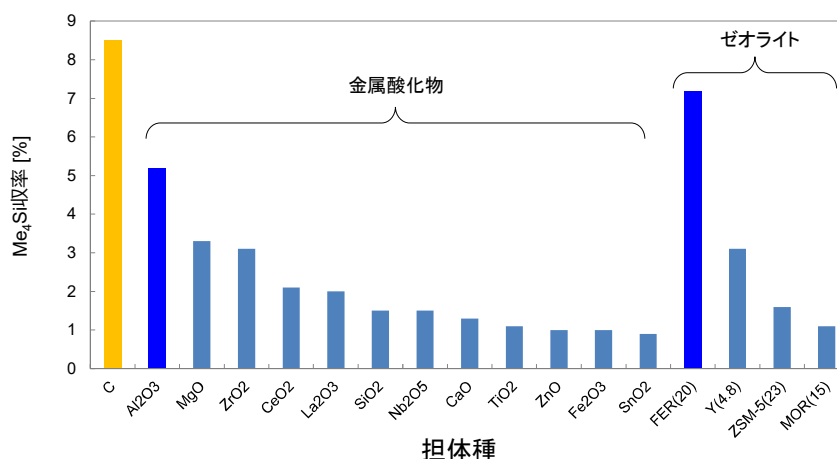
この可能性に基づいて、キシダ製の活性炭を担体として、種々の金属を含浸担持した触媒を調製し、Me<sub>3</sub>SiOCOME の脱炭酸反応を調べた (表①-2-5-7)。その結果、Co よりも Pd において、高い活性が認められた。Pd/C 触媒において、反応率が約 80%、Me<sub>4</sub>Si 収率は 8.5% に達した。一方、Pd, Co 以外の金属では、反応率は高いものの、特に、ジシロキサンへの副反応が顕著に進行し、目的生成物である Me<sub>4</sub>Si の収率は 1~4%程度にとどまった。したがって、Pd が有効な担持金属種として抽出された。

表①-2-5-7 炭素担持触媒上での Me<sub>3</sub>SiOCOME 脱炭酸反応における金属種 (M/C) の影響

担持金属 (M)	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
Pd	78.3	8.5	29.3	39.0	1.5
Co	79.8	5.7	11.8	58.7	3.6
Fe	77.2	4.1	23.4	48.0	1.6
Pt	66.1	3.9	23.2	38.1	0.8
Ni	78.5	3.6	32.3	40.6	2.1
Rh	89.7	3.5	17.3	66.4	2.6
Ag	65.9	2.3	14.5	47.0	2.1
Cu	79.9	1.0	11.4	61.8	5.8

・活性炭担体: Kishida製  
 ・触媒調製: 含浸法 (担持金属量=5wt%)、110°C、15 h 乾燥 + 600°C、2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min)  
 ・前処理還元: 400°C、2 hr in H<sub>2</sub> (40 cc/min)  
 ・反応条件: 反応温度=600°C、W/F=0.022 (g-cat min/ml)、原料ガス供給速度=6.5 ml/min、キャリアガス=N<sub>2</sub> (40 ml/min)、触媒=1 g

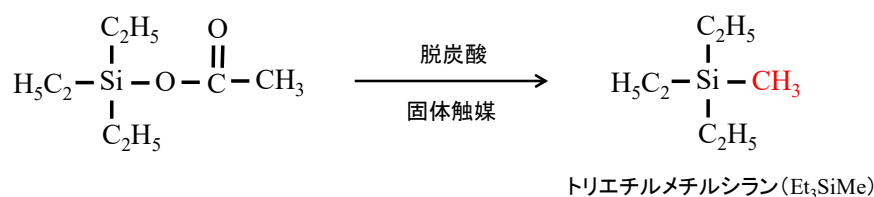
そこで、Pd を様々な金属酸化物、ゼオライトおよび活性炭に担持した触媒を用いて活性評価を行った (図①-2-5-6)。ここでは、Pd の担持量を 5wt% とし、含浸法により調製した。触媒の反応前処理および反応条件は、表①-2-5-7 で示したものと同一である。金属酸化物担体では Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ゼオライト担体では FER(20) が高い活性を示したが、いずれの担体においても、活性炭担体よりも低い活性であった。したがって、活性炭に Pd を担持した、Pd/C が本反応に対して有効な担持金属触媒であることが見いだされた。表面積の大きな活性炭上に分散した金属状態の Pd が活性点であることが示唆されるが、活性点の本質解明には詳細なキャラクタリゼーションが必要である。



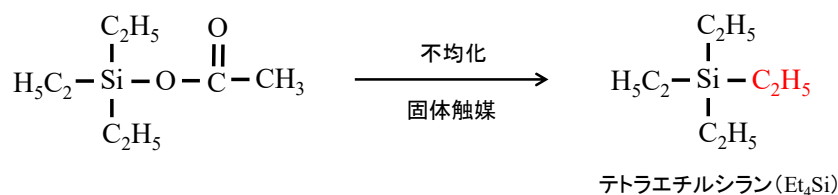
図①-2-5-6 担持 Pd 触媒における担体（金属酸化物・ゼオライト）の影響

有効であることが見いだされた Pd/C 触媒の最適な調製条件や反応条件を調べる前に、脱炭酸反応により、目的生成物である Me<sub>4</sub>Si が生成していることの確認をまず始めに行った。なぜなら、Me<sub>3</sub>SiOCOME からの Me<sub>4</sub>Si 生成は、脱炭酸に加えて不均化反応でも生成する可能性があり、不均化反応により Me<sub>4</sub>Si が生成している場合には、実原料ではメチル化は進行しないことになるためである。そこで、トリエチルアセトキシシランを供給原料に用いた反応を行い、トリエチルメチルシラン (Et<sub>3</sub>SiMe、脱炭酸反応により生成、図①-2-5-7(a)) とテトラエチルシラン (Et<sub>4</sub>Si、不均化反応により生成、図①-2-5-7(b)) の生成特性を調べた。Et<sub>4</sub>Si に対して、Et<sub>3</sub>SiMe が優先的に生成していれば、Pd/C 上での Me<sub>3</sub>SiOCOME からの Me<sub>4</sub>Si の生成は主に脱炭酸反応で生成していることが証明できる。Pd/C 触媒上でのトリエチルアセトキシシランの反応を 600 および 650°C で行ったときの反応結果を以下に示す (表①-2-5-8)。どちらの反応温度においても不均化反応 (Et<sub>4</sub>Si 生成) に比べ、脱炭酸反応 (Et<sub>3</sub>SiMe 生成) が主に進行 (80%以上) していることが確認された。したがって、Pd/C 上での Me<sub>3</sub>SiOCOME からの Me<sub>4</sub>Si 合成においても、主に脱炭酸反応により生成していることが明らかとなった。

(a) トリエチルアセトキシシランの脱炭酸反応



(b) トリエチルアセトキシシランの不均化反応



図①-2-5-7 トリエチルアセトキシシランの脱炭酸および不均化反応

表①-2-5-8 Pd/C 触媒上でのトリエチルアセトキシシランの反応結果

反応温度	反応率 (%)	収率 (%)				
		Et <sub>3</sub> SiMe	Et <sub>4</sub> Si	Et <sub>3</sub> SiH	Et <sub>3</sub> SiOH	Et <sub>3</sub> SiOSiEt <sub>3</sub>
600°C	9.1	0.5	0.1	0.6	1.0	6.9
650°C	22.1	4.9	1.2	2.1	1.8	12.2

・触媒: 5wt% Pd/C (Aldrich)  
 ・反応前処理還元条件: 200°C, 2 hr in H<sub>2</sub> (40 cc/min)  
 ・反応条件: 反応温度 = 600-650°C, W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
 原料ガス供給速度 = 5.0 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)、触媒重量 = 1 g

Pd/C 触媒における調製条件および反応条件の最適化を行った。まず始めに、調製条件に関して、次の3つの項目について調べた。(1)Pd 前駆体の影響、(2)Pd 担持量の影響、(3)活性炭担体の種類の影響。(1)に関しては、Pd 前駆体として、塩化パラジウム・酢酸パラジウム・硝酸パラジウムの3種類を用いて検討を行った(表①-2-5-9)。比較のため、アルドリッチ市販品の5wt% Pd/Cの反応結果も載せた。どのPd 前駆体を用いてもMe<sub>4</sub>Siの生成は認められたが、硝酸パラジウムを用いて調製した触媒が、収率8.5%と最も高かった。この値は、5wt% Pd/C市販品の収率、9.1%とほぼ同じであることが示された。一方、塩化パラジウムを用いて調製した場合には、4.8%と活性は最も低く、触媒表面に残存している塩化物が活性を阻害している可能性が示唆される。

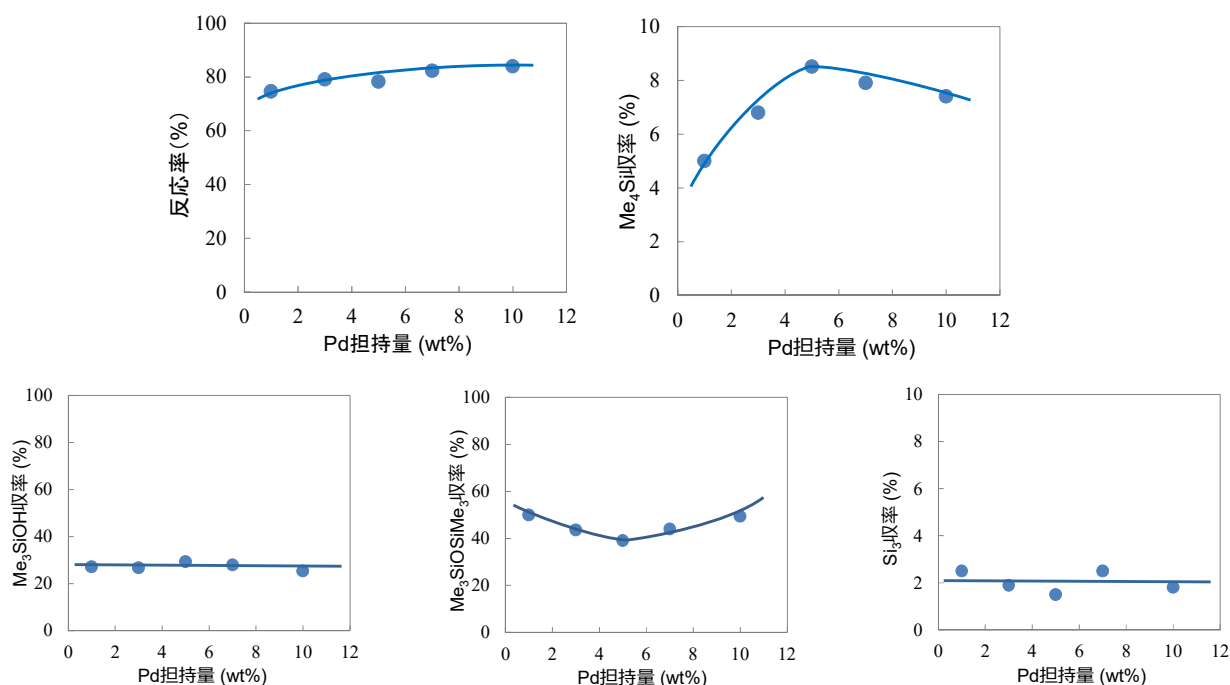
表①-2-5-9 Pd/C 触媒における Pd 前駆体の影響

Pd前駆体	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
(Aldrich市販品)	57.0	9.1	21.0	25.9	1.1
塩化パラジウム	87.9	4.8	10.3	70.4	2.4
酢酸パラジウム	82.2	6.4	32.4	42.2	1.3
硝酸パラジウム	78.3	8.5	29.3	39.0	1.5

・触媒調製: Pd担持量 = 5wt%、含浸法(C:Kishida)、110°C, 15 h乾燥 + 600°C, 2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min)  
 ・反応前処理還元条件: 200°C, 2 hr in H<sub>2</sub> (40 cc/min)  
 ・反応条件: 反応温度 = 600°C, W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
 原料ガス供給速度 = 6.5 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)、触媒重量 = 1 g

(2)に関しては、Pd 担持量に対して、反応率および各生成物の収率をプロットしたものを以下に示す(図①-2-5-8)。触媒調製・反応前処理・反応条件は、表①-2-5-9で示したものと同一である。反応率は、Pd 担持量の増加とともに若干増加する傾向にあった。一方、目的生成物であるMe<sub>4</sub>Siの生成は、5wt%まではPd量の増加に伴って、ほぼ直線的に増加し、5wt%以上では緩やかに減少した。したがって、5wt%がMe<sub>3</sub>SiOCOMEの脱炭酸に対して最も有効であることが示された。一方、副生成物については、Me<sub>3</sub>SiOHおよびSi<sub>3</sub>類はPd担持量に関わらずほぼ一定であったが、Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>の生成は5wt%を最小値とする谷型の関係が認められた。すなわち、Me<sub>4</sub>Siの生成とは逆の関係であった。Pd量に依存してMe<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>への副反応が抑制されることにより、目的生成物のMe<sub>4</sub>Siの収率が向上したものと考えられる。(3)に関しては、Sigma-Aldrich社製の活性炭(Activated charcoal powder)に担持したときに最も高い収率(9.4%)が得られたが、どの活性炭を用いてもMe<sub>4</sub>Siの収率は8-9%程

度と顕著な違いは認められず、Pd/C 触媒の活性は活性炭の種類にはあまり影響されないことがわかった（表①-2-5-10）。以上の Pd 担持触媒の最適化に関する検討から、硝酸パラジウムを前駆体として調製した、活性炭担持 5wt%Pd 触媒が Me<sub>3</sub>SiOCOMe の脱炭酸反応による Me<sub>4</sub>Si 生成に対して有効であることが明らかとなった。



図①-2-5-8 Pd/C 触媒における Pd 担持量の影響

表①-2-5-10 Pd/C 触媒における活性炭担体の種類の影響

活性炭担体	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
5wt%Pd/C 購入品 (Sigma-Aldrich)	57.0	9.1	21.0	25.9	1.1
活性炭 (KISHIDA)	78.3	8.5	29.3	39.0	1.5
ECP (Lion Specialty Chemicals)	52.2	8.1	18.0	27.6	0.4
Cnovel (TOYO TANSO)	76.9	8.3	20.7	46.1	1.9
Charcoal, Activated, Powder (和光)	78.9	6.9	18.7	48.6	4.8
活性炭 (Strem Chemicals, Inc.)	80.2	7.6	19.0	51.5	2.0
Activated Charcoal DARCO (Sigma-Aldrich)	63.5	8.9	16.5	37.4	0.7
Activated charcoal powder (Sigma-Aldrich)	58.4	9.4	21.1	26.8	1.2

- ・触媒調製: Pd担持量 = 5wt%、含浸法(硝酸Pd)、110°C、15 h乾燥 + 700°C、2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min)
- ・前処理還元: 400°C、2 hr in H<sub>2</sub> (40 cc/min)
- ・反応条件: 反応温度 = 600°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)、原料ガス = 6.5 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)
- ・触媒重量: 1 g

続いて、Pd/C 触媒における反応条件の最適化を行った。具体的には、次の 3 つの項目について調べた。(1)反応ガスへの水素の添加効果、(2)反応温度の影響、(3)W/F の影響。(1)に関しては、水素により Si-O 結合の切断が促進され、Me<sub>4</sub>Si の生成活性の向上およびトリメチルシランが新たに生成することを期待して検討を行った。水素共存の影響を調べたところ、水

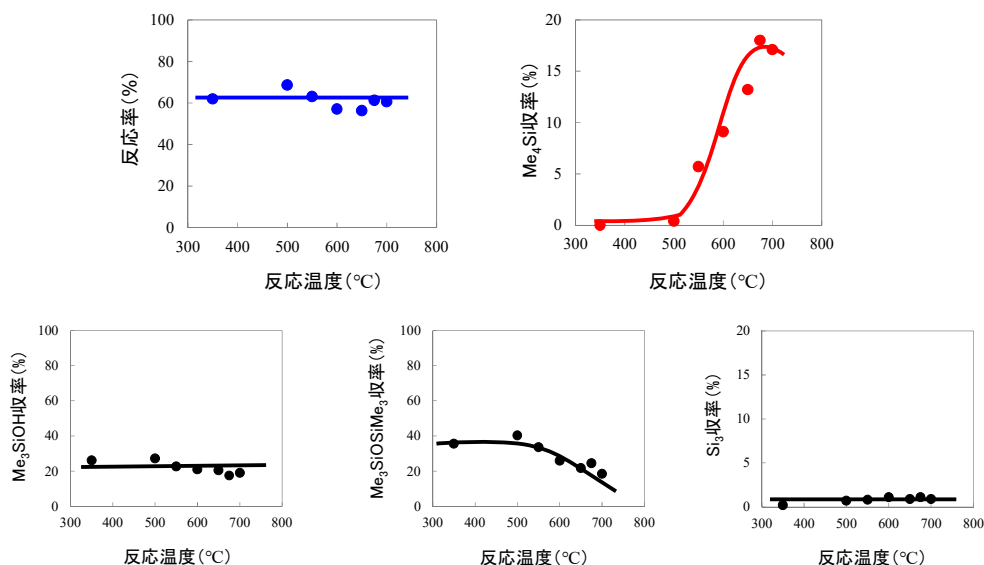
素を添加すると、反応率は向上するが、 $\text{Me}_4\text{Si}$  の収率は若干下がり、 $\text{Me}_3\text{SiOH}$  および  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  の副生成物が増加した (表①-2-5-11)。このことから、水素により C-O 結合の切断が促進されたことが示唆される。また、シラン化合物 ( $\text{Me}_x\text{SiH}_y$ ) は確認されないことから、原料である  $\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$  および副生成物 ( $\text{Me}_3\text{SiOH}$  および  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  など) の水素化反応は進行しないものと考えられた。念のため、 $^1\text{H}$  NMR および  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR を用いてトリメチルシラン生成の有無を確認したが、その生成は認められなかった。(2)に関して、反応率は反応温度に対して一定であったが、 $\text{Me}_4\text{Si}$  の生成は  $500^\circ\text{C}$  付近から観察され始め、反応温度の上昇とともに急激に増加し、 $675\sim 700^\circ\text{C}$  付近で最大となった ( $675^\circ\text{C}$  において、反応率: 61%、選択率: 29%、収率: 18%) (図①-2-5-9)。一方、副反応に関しては、 $\text{Me}_3\text{SiOH}$  および  $\text{Si}_3$  類は反応温度によらず一定であったが、 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  が  $500^\circ\text{C}$  以上で減少した。この減少量と  $\text{Me}_4\text{Si}$  の増加量には相関がみられたことから、高温域での反応では  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  生成への副反応のルートが抑制され、その分だけ  $\text{Me}_4\text{Si}$  生成の増加につながったものと考えられる。

表①-2-5-11 反応ガスへの水素の添加効果

反応ガス	反応率 (%)	収率 (%)			
		$\text{Me}_4\text{Si}$	$\text{Me}_3\text{SiOH}$	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	$\text{Si}_3$ 類
水素なし	57.0	9.1	21.0	25.9	1.1
水素あり	88.6	7.5	33.4	46.0	1.7

・触媒: 5wt% Pd/C (Aldrich)  
 ・反応前処理還元条件:  $200^\circ\text{C}$ , 2 hr in  $\text{H}_2$  (40 cc/min)  
 ・反応条件: 反応温度 =  $600^\circ\text{C}$ 、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)  
 原料ガス供給速度 = 6.5 ml/min、キャリアガス =  $\text{N}_2$  (40 ml/min) or  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (20/20 ml/min)、触媒重量 = 1 g

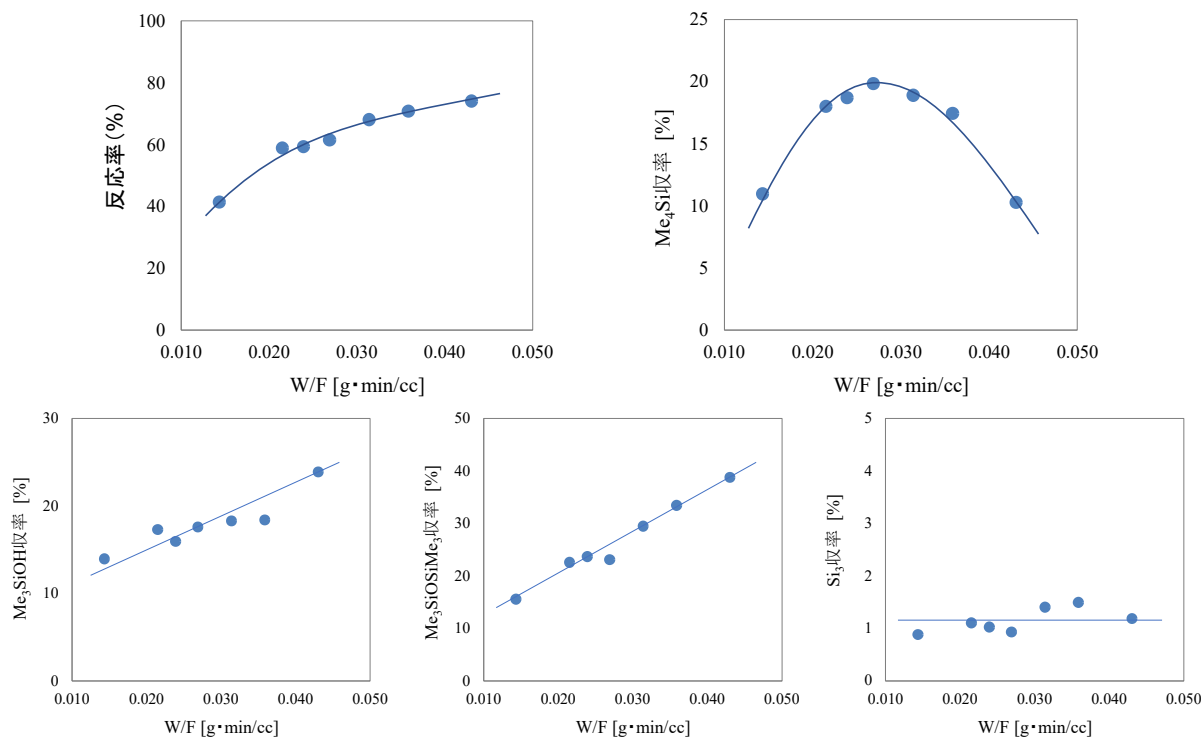
図①-2-5-9 Pd/C 触媒における反応温度の影響



(3)に関しては、 $675^\circ\text{C}$  の反応温度における反応率と収率の W/F 依存性をプロットした (図①-2-5-10)。W/F の増加に伴って反応率は増加したが、副反応 ( $\text{Me}_3\text{SiOH}$  および  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ ) も増加した。これらのバランスで最適な  $\text{Me}_4\text{Si}$  活性が決定され、W/F=0.027 を最大とする山型の関係となった。W/F=0.027 における活性は、反応率が 62%で、 $\text{Me}_4\text{Si}$  の選択率および収

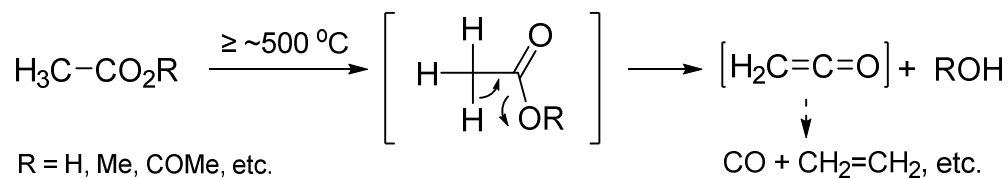


率は各々32%および20%となった。この結果は、本テーマにおける最終年度の活性到達目標（アルキルシラン収率25%以上（反応率50%、選択率50%以上））に近く、これまでで最も高いMe<sub>4</sub>Si生成活性を得ることに成功した。

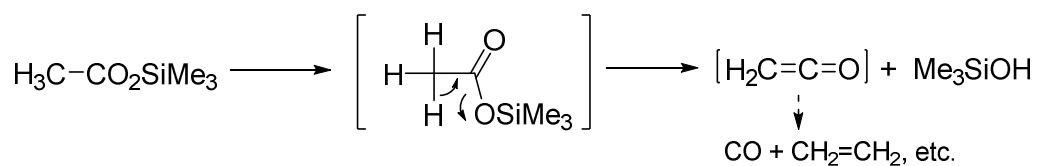


図①-2-5-10 Pd/C 触媒における W/F の影響 (675°C)

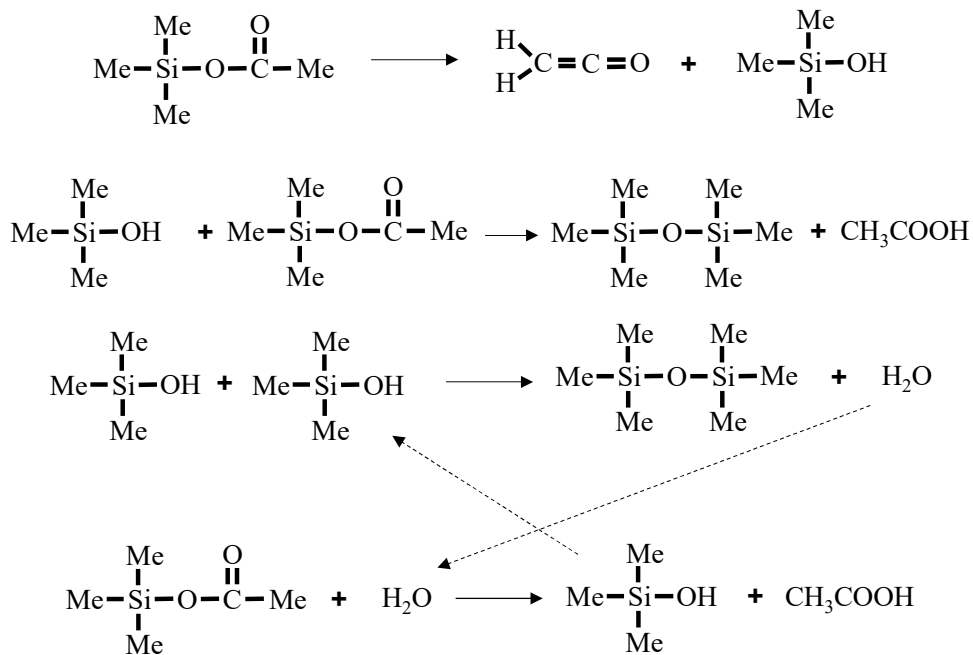
ここで、Pd/C 上での Me<sub>3</sub>SiOCOME の脱炭酸反応における副反応を抑え、さらなる活性向上に向けた検討を行うための情報を得ることを目的として、副反応で主に観察される Me<sub>3</sub>SiOH および Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> が生成する反応機構について考察した。酢酸またはその誘導体から、高温条件下での気相反応により、ケテンが生成する反応が知られている (図①-2-5-11)<sup>2-5)</sup>。そのため、同様の反応機構により、Me<sub>3</sub>SiOCOME からケテンと Me<sub>3</sub>SiOH が生成している可能性を考えた (図①-2-5-12)。この反応により生成した Me<sub>3</sub>SiOH は、(i)Me<sub>3</sub>SiOH 同士 (2Me<sub>3</sub>SiOH → Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O)、または(ii)原料である Me<sub>3</sub>SiOCOME とのカップリング (Me<sub>3</sub>SiOH + Me<sub>3</sub>SiOCOME → Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> + MeCOOH) により、Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> を生成させることが考えられる。(i)の Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> が生成する反応が進行し、H<sub>2</sub>O が生成すると、Me<sub>3</sub>SiOCOME 原料との反応により、Me<sub>3</sub>SiOH が生成 (Me<sub>3</sub>SiOCOME + H<sub>2</sub>O → Me<sub>3</sub>SiOH + MeCOOH) する。以上の推察された副反応のメカニズムを図①-2-5-13 にまとめた。生成した Me<sub>3</sub>SiOH 同士の反応から水が生成すると、副反応の連鎖反応が進行することがわかる。したがって、初期に進行する原料からのケテン生成反応を抑制することが副反応を抑えることに繋がるものと考えられる。さらに、反応ガス中に混入する可能性のある水分成分を完全に除去することも重要である。



図①-2-5-11 酢酸誘導体からのケテン (H<sub>2</sub>C=C=O) 生成反応



図①-2-5-12 Me<sub>3</sub>SiOCOMe からのケテン (H<sub>2</sub>C=C=O) と Me<sub>3</sub>SiOH の生成反応



図①-2-5-13 推定される副反応のメカニズム

次に、700℃以上の高温で反応させた場合、Pd を担持していない活性炭のみでも Pd/C と同等の活性を示すことを見いだした。アルドリッチ市販品および含浸法で調製した Pd/C、およびアルドリッチ製活性炭（製品番号：05105）を用いて 600℃または 700℃で反応を行った

(表①-2-5-12)。600°Cの反応では、どちらの Pd/C も約 9%の Me<sub>4</sub>Si 収率を示したが、活性炭のみの場合には、反応はするものの目的生成物の収率は 1.2%と著しく低い活性であった。したがって、600°Cの反応では、活性炭上に担持された Pd が Me<sub>3</sub>SiOCOME の脱炭酸反応に対して有効に働いていることがわかる。700°Cに反応温度を上げると、どちらの Pd/C も約 17%の Me<sub>4</sub>Si 収率に活性が上昇した。これに対して、600°Cではほとんど活性を示さなかった活性炭のみの場合でも、700°Cでは 16.9%の Me<sub>4</sub>Si 収率を示し、反応温度の上昇に伴う大幅な活性向上が認められた。この活性は、Pd/C と同等の活性であり、高温反応条件下では活性炭のみでも反応が効果的に進行することが明らかとなった。ここで、活性炭のみでの顕著な活性の増加は活性炭中に含まれる不純物の金属種の影響が示唆されるが、製品不純物リストからは有効量の金属種は含有していないこと、さらには、X 線光電子分光法を用いた分析から、Pd, Pt, Co, Fe などの各種金属種が活性炭表面上に存在しないことが確認されていることから、高温反応における活性炭の活性発現は、活性炭自身の特性によるものであると考えられる。

表①-2-5-12 Pd/C および C(活性炭)上での活性の比較

触媒	反応温度 (°C)	反応率 (%)	収率 (%)			
			Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
Pd/C (市販品, Sigma-Aldrich)	600	57.0	9.1	21.0	25.9	1.1
	700	60.5	17.1	19.0	18.5	0.9
Pd/C (含浸調製)	600	58.4	9.4	21.1	26.8	1.2
	700	62.6	16.2	23.5	21.3	1.5
C (05105, Sigma-Aldrich)	600	65.6	1.2	34.4	29.3	0.7
	700	66.2	16.9	24.9	22.9	1.5

- ・触媒調製: Pd担持量 = 5 wt%、含浸法(硝酸Pd)、110°C、15 h乾燥 + 700°C、2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min)
- ・活性炭: Activated Charcoal Powder (05105, Sigma-Aldrich)
- ・触媒重量: 1 g
- ・反応温度 = 600 or 700°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml)、原料ガス=6.5 ml/min、キャリアガス=N<sub>2</sub> (40 ml/min)

そこで、カーボンの種類の影響を調べるために、和光やアルドリッチ等から入手した様々な種類の活性炭およびグラフェンを用いて反応を行った(表①-2-5-13)。活性炭の種類によって大きく活性が異なることがわかる。同じ種類の活性炭でもロットの異なる A-1 と A-1' 活性炭では活性が変化し、活性炭表面の面積や構造、水などの不純物量等に非常に敏感であると考えられる。一方、グラフェンでも Me<sub>3</sub>SiOCOME の脱炭酸反応は進行し、活性炭同様、種類によって活性は変化する。最も高い活性を示した G-4 グラフェンの Me<sub>4</sub>Si 収率は、活性の高かった活性炭と同程度であることが示された。製品情報から、G-2, G-3, G-4 の順に表面積が高く、この順序で活性も高くなっていったことから、グラフェンの表面積と活性の間には相関があるように見える。そこで次に、活性炭およびグラフェンにおける反応活性点に関する知見を得ることを目的として、表面積および細孔容積や細孔径と Me<sub>4</sub>Si 生成活性との相関性を調べた。Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法により求めた表面積および細孔容積・細孔径の結果を以下に示す(表①-2-5-14)。ここで、BET 測定の前処理として、350°Cで 3 時間の

脱気を行った。活性との相関性を明らかにするために、これらの値を  $\text{Me}_4\text{Si}$  収率に対してプロットした。まず、グラフェンの触媒活性と表面積・細孔容積・細孔径の関係を以下に示す(図①-2-5-14)。活性は、細孔径にはまったく依存しなかったが、表面積および細孔容積とは明らかな比例関係が認められた。したがって、グラフェンでは、表面に露出しているカーボンサイトが一様に活性サイトとなっていることが示唆される。これに対して、活性炭では、表面積・細孔容積・細孔径のいずれに対しても明確な相関は認められなかった(図①-2-5-15)。グラフェンと異なり、規則的な長周期構造を持っていない活性炭では、特異的な表面活性サイトが活性を有する可能性が考えられ、活性支配因子のさらなる検討が必要である。

表①-2-5-13 高温反応における活性炭およびグラフェンの種類の影響

活性炭・グラフェンの種類	反応率 (%)	収率 (%)			
		$\text{Me}_4\text{Si}$	$\text{Me}_3\text{SiOH}$	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	$\text{Si}_3$ 類
A-1	66.2	16.9	24.9	22.9	1.5
A-1'	82.9	19.4	16.8	40.5	6.1
A-2	65.9	7.7	33.3	23.3	1.7
A-3	62.4	8.7	27.4	25.4	0.8
A-4	57.6	12.6	17.7	25.2	2.0
A-5	70.1	18.5	18.6	30.7	2.3
G-1	49.1	0.4	32.6	14.7	1.4
G-2	62.3	6.5	33.3	21.5	1.0
G-3	68.6	10.9	29.8	26.8	1.1
G-4	70.0	15.8	27.8	24.4	2.0

・前処理: 700°C, 2 h in  $\text{N}_2$  (40 cc/min)

・反応条件: 700°C, W/F = 0.022 (g-cat min/ml)、原料ガス=6.5 ml/min、キャリアガス= $\text{N}_2$  (40 ml/min)、触媒重量: 1 g

・A-1: Sigma-Aldrich (Activated Charcoal Powder (05105)) Rot A

・A-1': Sigma-Aldrich (Activated Charcoal Powder (05105)) Rot B

・A-2: Sigma-Aldrich (Activated Charcoal DARCO (242276))

・A-3: Kishida (Activated Carbon)

・A-4: Wako (Charcoal, Activated, Powder)

・A-5: Wako (Strem Chemicals)

・G-1: Graphene Nanoplatelets 6-8nm(thick), 5 $\mu\text{m}$ (wide)

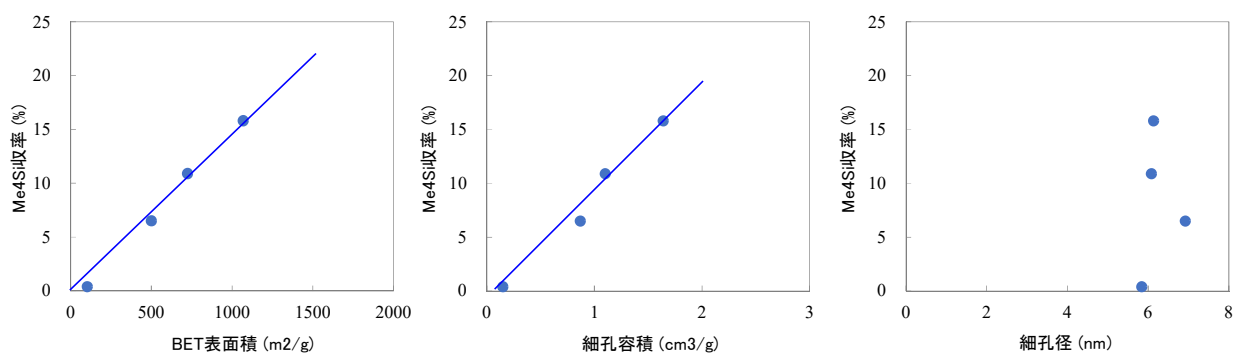
・G-2: Graphene Nanoplatelets (sub-micron particles, SA 300m<sup>2</sup>/g)

・G-3: Graphene Nanoplatelets (sub-micron particles, SA 500m<sup>2</sup>/g)

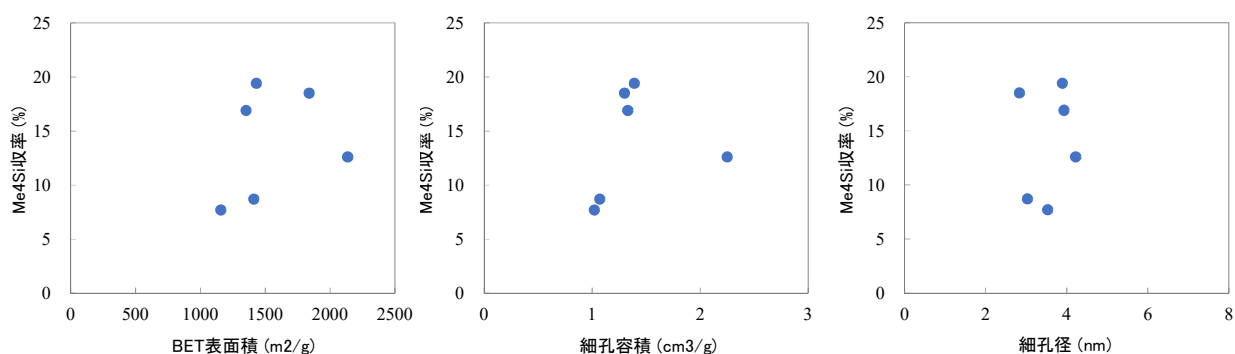
・G-4: Graphene Nanoplatelets (sub-micron particles, SA 750m<sup>2</sup>/g)

表①-2-5-14 活性炭およびグラフェンの表面積・細孔容積・細孔径

活性炭・グラフェンの種類	BET表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積(cm <sup>3</sup> /g)	細孔径(nm)
A-1	1351.7	1.33	3.93
A-1'	1431.3	1.39	3.89
A-2	1157.9	1.02	3.53
A-3	1411.2	1.07	3.03
A-4	2135.5	2.25	4.22
A-5	1838.5	1.30	2.83
G-1	103.6	0.15	5.84
G-2	500.7	0.87	6.92
G-3	724.5	1.10	6.08
G-4	1068.9	1.64	6.13



図①-2-5-14 グラフェンの触媒活性と表面積・細孔容積・細孔径の関係



図①-2-5-15 活性炭の触媒活性と表面積・細孔容積・細孔径の関係

次に、活性炭の中で活性の高かった A-1 を用いて、さらなる活性の向上を目指し、触媒の改良を検討した。活性炭を  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  など処理すると、表面積の増加・細孔容積の増加・表面酸素基（カルボニル基、カルボキシ基、フェノール基など）の増加などが認められ、フィッシャー・トロプシュ合成やカルボニル化などの様々な反応に対して活性が向上することが知られている。そこで、本反応においても同様な処理により、活性促進効果が得られるかどうか調べた（表①-2-5-15）。反応条件は、表①-2-5-13 に記載の条件と同じである。その結果、 $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  のいずれの前処理においても活性は低下した。活性炭の各前処理前後で表面積・細孔容積・細孔径に顕著な変化はみられなかったことから、活性の低下はおそらく表面の酸化が原因と考えられる。

表①-2-5-15 活性炭の表面修飾処理の効果

活性炭処理	反応率 (%)	収率 (%)			
		$\text{Me}_4\text{Si}$	$\text{Me}_3\text{SiOH}$	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	$\text{Si}_3$ 類
None	66.2	16.9	24.9	22.9	1.5
$\text{HNO}_3$ treatment <sup>a)</sup>	57.3	10.9	28.7	16.7	1.1
$\text{KOH}$ treatment <sup>b)</sup>	68.1	13.1	29.1	24.2	1.8
$\text{NaOH}$ treatment <sup>c)</sup>	62.5	11.3	21.7	27.1	2.1

a) 2mol/L  $\text{HNO}_3$  at RT for 24h + filtered and washed with distilled water + dried at 120°C overnight.

b) 1mol/L  $\text{KOH}$  at 80°C for 3h + filtered and washed with distilled water + dried at 120°C overnight.

c) 5mol/L  $\text{NaOH}$  at 80°C for 24h + filtered and washed with distilled water + dried at 120°C overnight.

そこで次に、表面を還元状態にすることを目的として、A-1'活性炭を用いて、水素還元前処理および水素共存効果について検討した（表①-2-5-16）。その結果、水素還元前処理においては、反応率および Me<sub>4</sub>Si 収率に対する効果は全く認められなかった。一方、水素共存の影響については、反応率および Me<sub>4</sub>Si 収率がともに低下し、特に、Me<sub>4</sub>Si 収率に関しては、半分以下の活性に大幅に低下した。したがって、いずれの処理においても活性の向上は認められなかった。

表①-2-5-16 水素還元前処理および水素共存の影響

(1) 水素還元前処理の影響

触媒	前処理ガス	反応率 (%)	収率 (%)			
			Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
C (A-1')	N <sub>2</sub>	82.9	19.4	16.8	40.5	6.1
	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	79.5	18.6	17.0	38.5	5.4

(2) 水素共存の影響

触媒	キャリアガス	反応率 (%)	収率 (%)			
			Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
C (A-1')	N <sub>2</sub>	82.9	19.4	16.8	40.5	6.1
	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (=1/1)	61.1	7.6	24.3	25.0	4.2

- ・触媒: 活性炭 A-1' (Sigma-Aldrich, Activated Charcoal Powder (05105) Rot.B)
- ・前処理: 700°C, 2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min) or in 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (40 cc/min)
- ・反応条件: 反応温度 = 700°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml), 原料ガス = 6.5 ml/min、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min) or H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (=1/1) (40 cc/min)
- ・触媒重量: 1 g

脱炭酸のメカニズムとは異なるが、単に Me<sub>4</sub>Si 収率向上を目指し、アルキル化剤の添加により活性が促進されるかどうかを検討した。DMC、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンをアルキル化剤として反応ガスに添加した結果（表①-2-5-17）、反応率および Me<sub>4</sub>Si 収率に対して活性の向上は認められなかった。

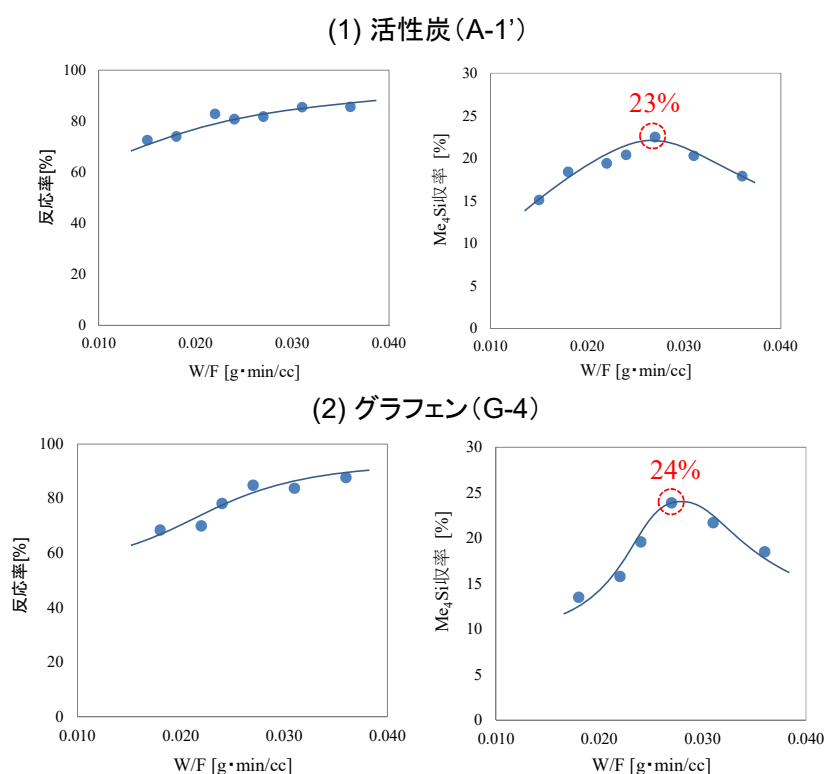
表①-2-5-17 アルキル化剤の添加効果

アルキル化剤	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
None	82.9	19.4	16.8	40.5	6.1
DMC	83.3	7.3	28.6	38.1	9.3
Toluene	75.4	15.6	27.2	30.5	2.2
<i>o</i> -Xylene	78.8	11.3	26.5	37.7	3.3
1,2,3-Trimethylbenzene	77.2	13.4	26.8	31.9	5.1

- ・触媒: 活性炭 A-1' (Sigma-Aldrich, Activated Charcoal Powder (05105) Rot.B)
- ・前処理: 700°C, 2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min)
- ・反応条件: 反応温度 = 700°C、W/F = 0.022 (g-cat min/ml), 原料ガス = 6.5 ml/min (原料/アルキル化剤 = 4/1 mol ratio)、キャリアガス = N<sub>2</sub> (40 ml/min)
- ・触媒重量: 1 g

最後に、反応ガスの触媒との接触時間（W/F：W=触媒重量(g)、F=反応ガス流速(cc/min)）の影響を調べた。触媒として、活性炭およびグラフェンで最も活性の高かった、A-1'および

G-4 を用いて、触媒量 (1 g) 一定で、原料 (3.9-9.1 cc/min) と N<sub>2</sub> キャリアガス (24-56 cc/min) の流速を制御することで W/F の値を変化させた。W/F に対して、700°C で反応させたときの Me<sub>3</sub>SiOCOME の反応率および Me<sub>4</sub>Si の収率をプロットしたものを以下に示す (図①-2-5-16)。反応率は、どちらの触媒においても W/F の増加とともに緩やかに増加した。一方、Me<sub>4</sub>Si 収率に関しては、W/F = 0.027 (g・min/cc) までは増加し、その後減少した。W/F > 0.027 では、副反応が優先的に進行していることがわかる。したがって、Me<sub>4</sub>Si 収率はどちらの触媒においても W/F = 0.027 を最大とする山型の関係が認められた。W/F = 0.027 の最適な接触時間において、活性炭およびグラフェンは、各々 23% および 24% の収率を達成した。このグラフェンの活性は、モデル原料ではあるが、本課題での最終年度における数値目標、「アルキルシラン収率 25% 以上 (反応率 50%、選択率 50% 以上) を可能とする反応経路を明らかにする」に対してほぼ達成することができた。

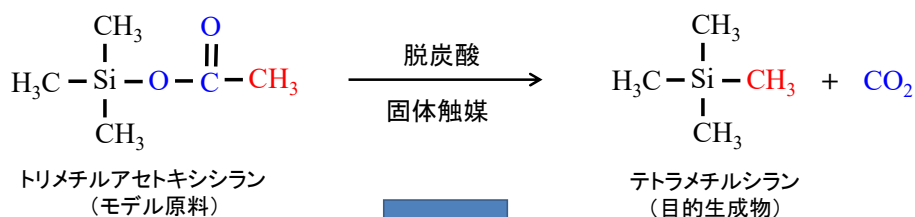


図①-2-5-16 W/F の影響

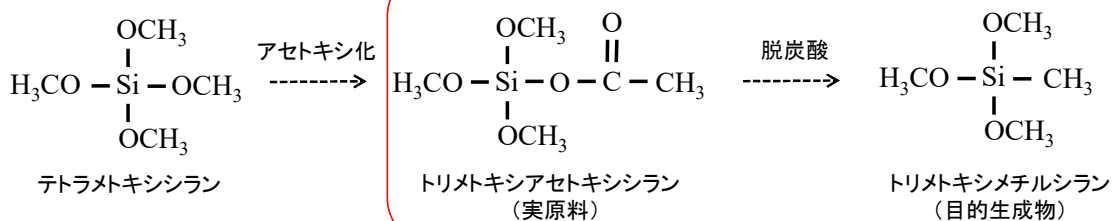
そこで、見いだされた有効な触媒を用いて、Me<sub>3</sub>SiOCOME のモデル原料を用いた反応から、赤枠で示した MeCOOSi(OMe)<sub>3</sub> の実原料を用いた脱炭酸反応による MeSi(OMe)<sub>3</sub> 生成に対する活性を調べた (図①-2-5-17)。Pd/C、活性炭、グラフェンを用いて検討した結果、どの触媒においても MeSi(OMe)<sub>3</sub> の生成が認められたが、最も活性が高かった Pd/C の結果を以下に示す (表①-2-5-18)。比較のため、モデル原料での結果も載せた。その結果、モデル反応に比べて活性は 1/2~1/3 に低下するが、実原料でも明らかに反応が進行することを確認した。さらに、GC-MS および NMR でもトリメトキシメチルシランが生成していることを確認できた。



<モデル反応>



<実際の反応>



図①-2-5-17 実原料での反応

表①-2-5-18 実原料を用いた Pd/C 触媒上での反応活性 (モデル原料と実原料の比較)

<モデル反応>					
原料	反応率 (%)	収率 (%)			
		Me <sub>4</sub> Si	Me <sub>3</sub> SiOH	Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
トリメチルアセトキシシラン (モデル原料)	57.0	9.1	21.0	25.9	1.1

<実際の反応>					
原料	反応率 (%)	収率 (%)			
		(MeO) <sub>3</sub> SiMe	TMOS	(MeO) <sub>3</sub> SiOSi(MeO) <sub>3</sub>	Si <sub>3</sub> 類
トリメトキシアセトキシシラン (実原料)	77.3 (75.1)	3.7 (4.0)	27.4 (20.2)	46.2 (50.7)	-

・( )の値は、実原料中に含まれる不純物のジメトキシアセトキシシランからもTMOSが生成している場合

・触媒: 5wt% Pd/C (1 g)

・前処理: 700°C, 2 h in N<sub>2</sub> (40 cc/min)

・反応条件: 600°C, W/F = 0.022 (g-cat min/ml)、原料ガス供給速度=6.5 ml/min、キャリアガス=N<sub>2</sub> (40 ml/min)

(4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

TMOS から MeSi(OMe)<sub>3</sub> を生成させるための触媒開発を行った。具体的には、TMOS の直接メチル化反応は難易度が非常に高かったため、TMOS のアセトキシ化と脱炭酸を組み合わせ、MeSi(OMe)<sub>3</sub> へと変換する反応の触媒開発を行った。TMOS のアセトキシ化に対しては、これまでに有効な触媒が報告されているため、TMOS のアセトキシ化で生成する

$\text{MeSiOCO}(\text{MeO})_3$  (実際には、 $\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$  モデル原料を用いて検討) の脱炭酸反応に対する高性能触媒の開発を行った。様々な種類の触媒や反応条件の最適化等の検討を重ねた結果、 $\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$  の脱炭酸反応による  $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$  生成に対して、Pd/C 触媒 (700°C 程度の高温条件下では、活性炭やグラフェンでも同等な性能) が有効であることを見いだした。700°C の反応温度におけるグラフェン触媒では、24%の  $\text{Me}_4\text{Si}$  収率 ( $\text{Me}_3\text{SiOCOMe}$  反応率 : 85%、 $\text{Me}_4\text{Si}$  選択率 : 28%) を得ることができた。したがって、実原料では活性がやや低下するものの、本テーマでの数値目標である「アルキルシラン収率 25%以上 (反応率 50%、選択率 50%以上)」をほぼ達成することができた。これまでに、NaH との反応によりアルキル化が進行する報告があるだけで、TMOS のアルキル化触媒反応に関する報告例が、全くないような状況下において、有効な触媒を開発できたことは顕著な成果であると考えられる。しかしながら、本反応の実用化に向けた取り組みを検討するためには、実原料におけるさらなる活性向上や触媒の耐久性向上など様々な問題点を克服する必要がある。

#### (5) 参考文献

- 1) Schattenmann F.J. et al., *Organometallics* **2004**, 23, 6202.
- 2) Hurd C.D. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2419.
- 3) Georgieff K.K., *Can. J. Chem.* **1952**, 332.
- 4) Fisher G.J. et al., *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1055.
- 5) Akao M. et al., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1237.

## ①-2-6 アルコキシシランの分子変換 (大阪大学)

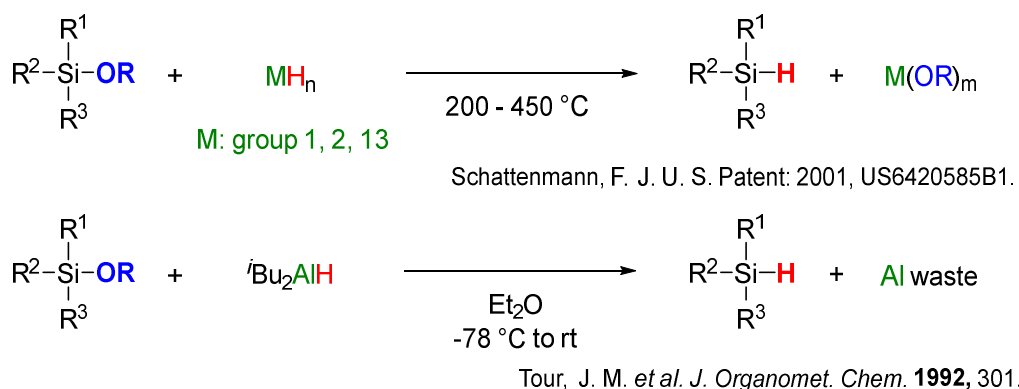
### (1) 成果の概要

産総研の再委託先である大阪大学では、ハフニウムトリフラートやトリフルオロメタンスルホン酸無水物を用いてアルコキシシランをシリルトリフラートへと容易に変換可能であることを見出した。また、上述の反応系に対し、ヒドリド源としてアミンボラン、もしくは嵩高いリン化合物や含窒素化合物とホウ素化合物、水素から生じるヒドリドボレートを加えると、速やかに水素化が進行することを明らかにした。すなわち、反応中でアルコキシシランからシリルトリフラートへと変換し、そのままヒドリド源を加えることで、ワンポットでヒドロシランを生成することに成功した。また、クロロシランからヒドロシランへの変換が既に知られていることから、アルコキシシランからクロロシランへの選択的な変換法について検討を行い、クロロメチルエーテルをクロロ源とすることで、温和な条件下での選択的なモノクロロ化反応が進行することを明らかにした。

以上の取り組みと並行して、前周期遷移金属錯体の還元反応により生成した低酸化数の化学種やシリカ表面上に担持した前周期遷移金属錯体、希土類金属錯体をルイス酸として、安価な水素ガスを水素源とするアルコキシシランの水素化にも取り組んだものの、目的とする反応の達成に至らず、ルイス酸としては求電子性に富む金属錯体ではなく、ホウ素化合物を用いることが最適であることが明確となった。

### (2) 目的・背景

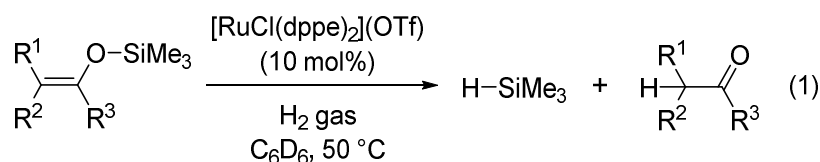
テトラアルコキシシランを原料とする有機ケイ素原料合成が困難である理由として、強固な Si-O 結合切断が挙げられる。例えば、ケイ素-酸素結合からケイ素-水素結合への直接的な変換は、固体の典型元素水素化物を用いて高温条件下、又は、水素化アルキルアルミニウムを用いた反応が報告されてきた (図①-2-6-1)<sup>1,2)</sup>。



図①-2-6-1 典型元素水素化物を用いたケイ素-酸素結合の還元反応<sup>1,2)</sup>

本研究開発項目では、一旦アルコキシシランを同じケイ素-酸素結合を有するシリルトリフラートに変更し、これを原料として分子変換することでヒドロシランおよび有機シラン化合物を合成することを狙った。なお、再現性の点で問題はあるが、反応溶液中でアルコキシシランからシリルトリフラートの生成を経る遷移金属触媒によるヒドロシランの合成が干鯛らにより報告されている (図①-2-6-2)<sup>3)</sup>。すなわち、アルコキシシランから反応性の高いケ

イ素化学種へと変換することが可能になれば、水素ガスを用いるヒドロシランへの変換が可能であることを示唆する結果であり、アルコキシシランを直接水素化還元するのではなく、アルコキシシランの分子変換を経て水素化還元を行う反応開発を対象として、次項目に示す研究成果を得た。

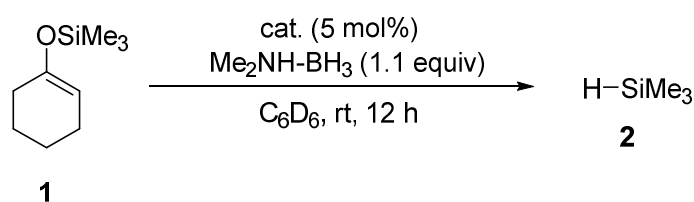


図①-2-6-2 干鯛らにより報告されたシリルエノラートの水素化分解<sup>3)</sup>

### (3) 成果

初期検討として、上述の図①-2-6-2 にならい、アルコキシシランの中でも反応性が高いシリルエノラートを基質として用いて、後周期遷移金属、希土類金属、前周期遷移金属のいくつかの金属トリフラーととの反応によるシリルトリフラー合成とヒドリド試薬であるジメチルアミンボランとの反応を行った。多くの場合に、金属トリフラーがルイス酸として作用し、シリルエノラートの分解反応が進行して複雑な生成物を与える一方、ハフニウムトリフラーを触媒として用いた場合に、18%収率でヒドロシランが生じることを見出した（表①-2-6-1）。また、ハフニウムトリフラーの添加量を 25 mol%（トリフラーアニオンの換算で 100 mol%分）としたところ、最大 74%収率でヒドロシランを得た。なお、ハフニウムトリフラーを加えず、ジメチルアミンボランのみを用いた場合にはヒドロシランは全く得られなかった。また、用いるハフニウムの量を触媒量とする目的で、 $\text{HfCl}_4$  に対して 1 当量の  $\text{NaOTf}$  を添加して反応を行った場合には、基質はほぼすべて消費される一方、ヒドロシランの収率はわずか 11%にとどまった。

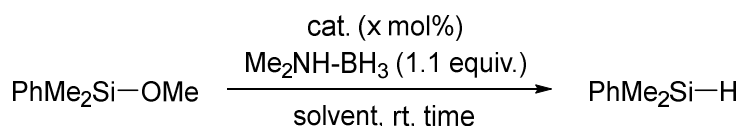
表①-2-6-1 金属トリフレートを用いた検討



entry	cat.	conv. of 1	yield of 2 (%)
1	Zn(OTf) <sub>2</sub>	no reaction	-
2	Cu(OTf) <sub>2</sub>	16	-
3	Yb(OTf) <sub>3</sub>	no reaction	-
4	Sc(OTf) <sub>3</sub>	<10	-
5	Hf(OTf) <sub>4</sub>	54	18
6	Hf(OTf) <sub>4</sub> (25 mol%)	>99	74
7	HfCl <sub>4</sub> (10 mol%) + NaOTf (1 equiv)	>99	11

続いて、単純なアルコキシシランを用いるトリフレート化反応の検討を行った。PhMe<sub>2</sub>SiOMeをモデル基質として、金属トリフレートを用いるトリフレート化反応と続くジメチルアミンボランを用いるヒドロシラン合成の検討結果を示した（表①-2-6-2）。上述のシリルエノラートを用いる反応検討の際と同様に、Hf(OTf)<sub>4</sub>を25 mol%用いることで速やかにトリフレート化が進行するとともに、続くMe<sub>2</sub>NH-BH<sub>3</sub>との反応により、PhMe<sub>2</sub>SiHが高収率で得られることが分かった。一方、各種トリフレート錯体やNaOTfを用いた場合には全く生成物が得られない。これは、単純なアルコキシシランにおいても、ハフニウム錯体を用いた場合にのみ、特異的にケイ素上のアルコキシ基との交換反応が進行するためである。なお、ハフニウムに対する配位子の添加効果の検討として、典型的な窒素系配位子である2,2'-ビピリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、ならびに典型的なホスフィン配位子としてPPh<sub>3</sub>を用いた検討を行ったが、いずれの場合にも収率は大幅に低下し、Hf中心に対するドナー性分子の配位が反応を阻害する傾向にあることが明らかとなった。ドナー性配位子の影響は、THF溶媒中で本反応の収率が低下することと一致する結果である。なお、本反応ではケイ素-酸素結合に対して当量以上のトリフレートアニオンの添加が必須であり、トリフレートアニオンを触媒的に用いることは困難であることが分かった。

表①-2-6-2 金属トリフレートを用いたアルコキシシランの還元反応検討



Entry	catalyst	cat. amount	Ligand	solvent	Time (h)	Conv. (%)	Yield (%)
1	Hf(OTf) <sub>4</sub>	25 mol%	–	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	72	69	45
2 <sup>a</sup>	Hf(OTf) <sub>4</sub>	25 mol%	–	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	72	71	50
3	Hf(OTf) <sub>4</sub>	25 mol%	–	THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	24	3	Trace
4	Hf(OTf) <sub>4</sub>	25 mol%	–	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	90	83
5	Ce(OTf) <sub>4</sub>	25 mol%	–	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	–	n. d.
6	Sc(OTf) <sub>3</sub>	33 mol%	–	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	–	n. d.
7	Zn(OTf) <sub>2</sub>	50 mol%	–	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	–	n. d.
8	Na(OTf)	100 mol%	–	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	–	n. d.
9	Hf(OTf) <sub>4</sub>	25 mol%	2, 2' -bpy	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	6	Trace
10	Hf(OTf) <sub>4</sub>	25 mol%	Tmeda	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	8	4
11	Hf(OTf) <sub>4</sub>	50 mol%	PPh <sub>3</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	24	24	14

<sup>a</sup> Me<sub>2</sub>NH-BH<sub>3</sub> (3 equiv.) was used.

上記の結果を受けて、トリフレート化反応の反応効率を確認すべく、Hf(OTf)<sub>4</sub>の使用量や溶媒を変えて検討を行った。Me<sub>2</sub>PhSiOMeを基質とするHf(OTf)<sub>4</sub>によるトリフレート化反応では(表①-2-6-3)、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>中、室温でHf(OTf)<sub>4</sub>(0.35 equiv.)との反応を30分間行うことにより、トリフレート化生成物を収率37%で得た。さらにHf(OTf)<sub>4</sub>の当量を0.60、0.85、1.10当量に順次増やしたところ、使用量に対応して収率が向上し、Hf(OTf)<sub>4</sub>を0.85当量、1.10当量用いた場合には3時間後に定量的にトリフレート化生成物が得られた。ここで、C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>を溶媒に用いた条件ではHf(OTf)<sub>4-n</sub>(OMe)<sub>n</sub>と考えられる多量の白色沈殿が生成し、数時間の反応ではHf(OTf)<sub>4</sub>の4つのトリフレート基のうち1つしか反応しなかったと考えられる。一方、溶媒としてCD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いたところ、Hf(OTf)<sub>4</sub>を0.35、0.60、0.85、1.10当量加えて30分後には、それぞれ53%、90%、93%、94%でトリフレート化体を得た。0.60当量のHf(OTf)<sub>4</sub>でも90%程度の収率で得られることから、溶解度を挙げることで複数のトリフレートアニオンが短時間でも使用可能であることが分かった。表①-2-6-2でHf(OTf)<sub>4</sub>の使用量を25 mol%に抑えられている要因は、ジメチルアミンボランから生じるアミンがハフニウム由来の沈殿の溶解度に影響し、効率的にトリフレートアニオンが使われた結果である。

表①-2-6-3 ハフニウムトリフラートを用いるアルコキシシランのトリフラート化

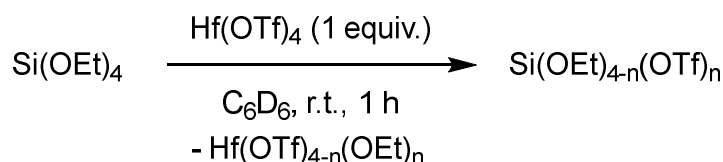
$$\text{PhMe}_2\text{Si-OMe} \xrightarrow[\text{- Hf(OTf)}_n(\text{OMe})_{4-n}]{\text{Hf(OTf)}_4 \text{ (x equiv.)}} \text{PhMe}_2\text{Si-OTf}$$

solvent, rt, 30 min

entry	x equiv.	NMR yield of PhMe <sub>2</sub> Si-OTf (%) <sup>a</sup>	
		C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1	0.35	37	53
2	0.60	57	90
3	0.85	63 (95) <sup>b</sup>	93
4	1.10	87 (96) <sup>b</sup>	94

<sup>a</sup>Yield was calculated based on the ratio of the substrate and product signals in the <sup>1</sup>H NMR spectrum. <sup>b</sup> 3 h

さらに、本トリフラート化反応を Q 単位構造である Si(OEt)<sub>4</sub> に対して適用した。重ベンゼン中、Si(OEt)<sub>4</sub> と 1 当量の Hf(OTf)<sub>4</sub> を室温で 18 時間反応させたところ、すべての基質の消費が確認された一方、複数の生成物に由来するエトキシ基のシグナルが NMR 測定により観測され、トリフラート化は進行する一方で、置換数の制御が困難である結果となった (図①-2-6-3)。なお、ケイ素中心のトリフラート化反応の観点では、Palomo らは、トリフルオロメタンスルホン酸無水物とビス (トリメチルシリル) エーテルの反応によりトリメチルシリルトリフラートが生成することを報告している<sup>4)</sup>。



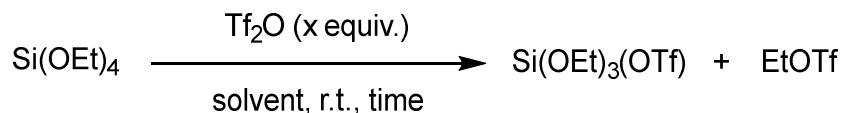
図①-2-6-3 ハフニウムトリフラートを用いる Si(OEt)<sub>4</sub> の変換反応

トリフルオロメタンスルホン酸は Hf(OTf)<sub>4</sub> と比べて安価であり (Tf<sub>2</sub>O : ¥660/g, Hf(OTf)<sub>4</sub> : ¥5600/g)、反応後に副生する EtOTf は減圧除去が可能である。そこで、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を用いて Si(OEt)<sub>4</sub> のトリフラート化反応を行った (表①-2-6-4)。重プロモベンゼン中、Si(OEt)<sub>4</sub> と 1 当量のトリフルオロメタンスルホン酸無水物の反応を室温で追跡したところ、1 時間後に 4 つのエトキシ基のうち 1 つだけがトリフラート化された Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) を収率 36% で得られ、4 時間後には収率が 53% まで向上した。さらに反応時間を延長することで、収率は 63% に達したが、反応溶液の加熱等での収率の向上は確認されなかった。また、溶媒としてアセトニトリルを用いると若干の収率の向上が観測された。なお、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を 4 当量用いて 2 時間反応させた場合にも、モノトリフラート化生成物である Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) が観測されたのみであり、複数のアルコキシ基が置換された Si(OEt)<sub>4-n</sub>(OTf)<sub>n</sub> (n = 2, 3, 4) は確認されず、高選択的にモノトリフラート化反応が進むことが分かった。重ベンゼン中では 2.5 当量の Tf<sub>2</sub>O を用いることで定量的に Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) が得られ、トリフルオロメタンスルホン酸無水物をトリフラート化剤に用いることで、Si(OEt)<sub>4</sub> から Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) への選



択的なトリフラート化反応を達成した。

表①-2-6-4 トリフルオロメタンスルホン酸無水物を用いる  
アルコキシシランのトリフラート化

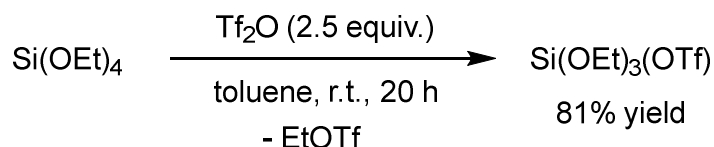


entry	Tf <sub>2</sub> O (x equiv.)	solvent	time [h]	Si(OEt) <sub>3</sub> (OTf) [%] <sup>a</sup>
1	1	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br	1	36
2	1	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br	4	53
3	1	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br	27	63
4	1	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br	74 <sup>b</sup>	63
5	1	CD <sub>3</sub> CN	23	78
6	4	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> Br	2	>99
7	2.5	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	25	>99

<sup>a</sup> Yield was calculated based on the ratio of the substrate and product signals in the <sup>1</sup>H NMR spectrum.

<sup>b</sup> Room temperature for 73 h and 70 °C for 1 hour.

上記の結果を元に、トリフルオロメタンスルホン酸無水物を 2.5 当量用いて反応のスケールアップと Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) の単離検討を行った。Si(OEt)<sub>4</sub> を 500.0 mg 用いる条件にて反応を行い、反応後の溶液を減圧濃縮するのみで、薄い黄色オイルとして Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) を 81%収率で得た。なお、原料である Si(OEt)<sub>4</sub> や Tf<sub>2</sub>O、副生成物である EtOTf に由来するシグナルは減圧濃縮後には観測されず、Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) を簡便に単離できることが分かった (図①-2-6-4)。一方、合成した Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) は C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 溶液として室温下、もしくは -30 °C で保管したところ、4 日後にはいずれのサンプルにおいても複雑な混合物へと分解し、Si(OEt)<sub>3</sub>(OTf) を基質として水素化還元を用いるためには、合成後速やかに次の反応を開始する必要がある。



図①-2-6-4 トリフルオロメタンスルホン酸無水物を用いる Si(OEt)<sub>4</sub> の変換反応

水素ガスを水素源とする観点から、ヒドリドボレート合成可能な嵩高いルイス酸と嵩高いルイス塩基から成るフラストレートペアを用いて、遷移金属触媒を用いない反応条件下でのシリルトリフラートの水素化還元を検討した (表①-2-6-5)。最初にフラストレートペアと水素ガスから生じるヒドリドボレート塩そのものを用いるヒドロシラン合成を検討したところ、塩基として 2,2,6,6-tetramethylpiperidine (TMP, 2.0 equiv.) の存在下、[HP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>][HB(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] と

の反応により Me<sub>3</sub>Si-H を 52% 収率で得た。一方、ルイス酸とルイス塩基が異なる [HPMe<sub>3</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] を用いると生成物は全く得られなかった。さらに、[HP<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>][HB(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] と NEt<sub>3</sub> を用いた場合や塩基を添加しない条件ではヒドロシランは全く得られなかった。実際に、TMP を加えずに反応を行うと、反応の進行につれて生成するトリフルオロメタンスルホン酸によりヒドリドボレート塩が分解し、水素ガスが生成した。

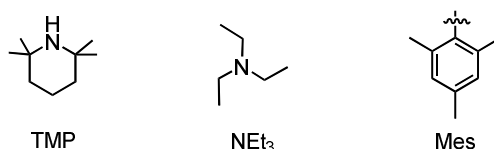
表①-2-6-5 ヒドリドボレート塩によるシリルトリフラートの水素化反応

$$\text{Me}_3\text{Si-OTf} \xrightarrow[\text{- [H-base][OTf] \quad - PR}_3, \text{- BAr}_3]{\text{[HPR}_3\text{][HBAr}_3\text{] (1.1 equiv.) \quad base (2.0 equiv.)}} \text{Me}_3\text{Si-H}$$

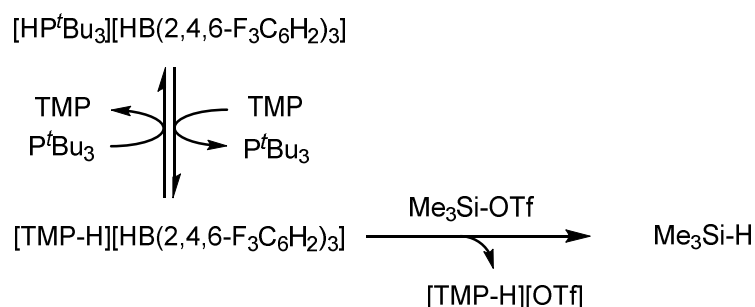
C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, r.t., 2 h

entry	[HPR <sub>3</sub> ][HBAr <sub>3</sub> ]	base	NMR yield of Me <sub>3</sub> SiH (%) <sup>a</sup>
1	[HP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ][HB(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	TMP	52
2	[HPMe <sub>3</sub> ][HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	TMP	n. d.
3	[HP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ][HB(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	NEt <sub>3</sub>	n. d.
4	[HP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ][HB(2,4,6-F <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	-	n. d.

<sup>a</sup>Yields are determined based on the ratio of the substrate and product signals in the <sup>1</sup>H NMR measurement.

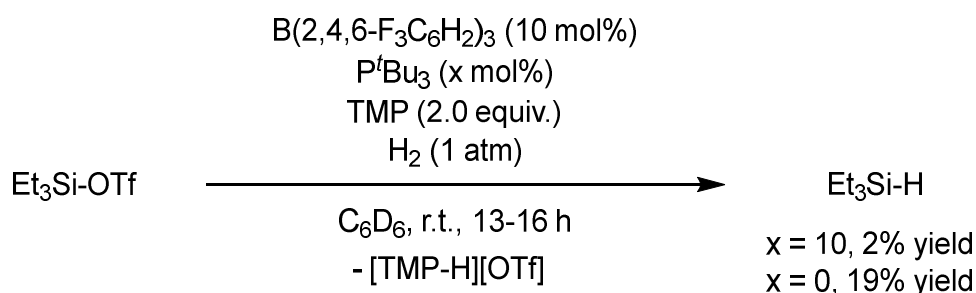


なお、塩基として加えた TMP は、塩基として反応後に生じる副生成物である TfOH を中和し、[TMP-H][OTf] として系中より除去する役割と、TMP は嵩高いルイス塩基としてホウ素化合物との反応によりヒドリドボレート試薬 [TMP-H][HBAr<sub>3</sub>] を与える反応を促進する役割を担っている (図①-2-6-5)。上記の検討において NEt<sub>3</sub> の添加効果が見られなかったことから、ヒドリドボレート試薬の生成に関与している可能性が大きいことが考えられる。



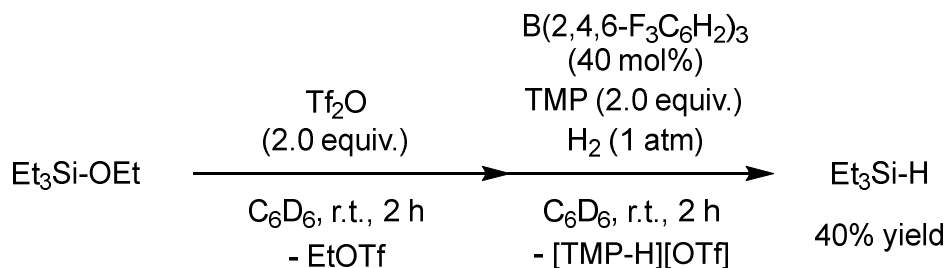
図①-2-6-5 ヒドリドボレート塩を用いる Si-OTf の変換反応

フラストレートペアから得られるヒドリドボレートがシリルトリフラーの水素化還元活性を示す上記の知見を元に、重ベンゼン中、1 気圧の水素ガス雰囲気下、触媒量のホウ素化合物を用いて、塩基として TMP (2 equiv.) を添加した条件で Et<sub>3</sub>Si-OTf の水素化反応を検討した。B(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> と P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> を触媒として用いたところ、収率 2% ではあるが Et<sub>3</sub>Si-H を得た。さらに、P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> を添加しない条件での検討を行ったところ、収率 19% で Et<sub>3</sub>Si-H が得られ、触媒的に進行しうることを示す結果を得た (図①-2-6-6)。なお、本条件では基質の反応率と生成物の収率に大きな差があり、反応の進行につれて副生する [TMP-H][OTf] が基質を分解するなどの副反応を起こした可能性が考えられる。



図①-2-6-6 水素ガスを用いる Et<sub>3</sub>Si-OTf の変換反応

上記の検討結果に基づき、Et<sub>3</sub>SiOEt を基質としてワンポットでのトリフラー化と水素化還元を検討した。重ベンゼン溶媒中、Et<sub>3</sub>SiOEt に対して 2.0 当量のトリフルオロメタンスルホン無水物を加え、2 時間後に Et<sub>3</sub>SiOEt が定量的に Et<sub>3</sub>SiOTf に変換されたのを NMR で確認した後、重ベンゼンと EtOTf、および未反応のトリフルオロメタンスルホン無水物を除いた。続いて、同じ反応容器に B(2,4,6-F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (40 mol%) と TMP (2.0 equiv.) の重ベンゼン溶液を加え、水素ガス雰囲気下で 22 時間反応させたところ、Et<sub>3</sub>SiH を 40% 収率で得た (図①-2-6-7)。本反応により、水素ガスをヒドリド源としてアルコキシシランからヒドロシランを得ることが原理的に可能であることを見出した。この反応と関連して、ごく最近、Université Paris-Saclay の T. Cantat らにより、TMP と類似のホウ素化合物である B(2,6-F<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を用いて 10 気圧の水素雰囲気下、触媒的なシリルトリフラーの水素化還元が報告されている<sup>5)</sup>。



図①-2-6-7 ワンポットでのアルコキシシランから Et<sub>3</sub>Si-H への変換反応

シリルトリフラー形成を経るヒドロシラン合成に加え、以前に検討していたアルコキシシランのクロロ化の触媒検討についても継続的に実施した。アルコキシメチルクロリド (ROCH<sub>2</sub>Cl) を塩素源として、安価で入手可能な金属酸化物を触媒とした場合にもクロロ化反

応は効率的に進行することを見出した。具体的には、PhMe<sub>2</sub>Si(OEt)を基質として、5 mol%の金属酸化物、塩素源としてEtOCH<sub>2</sub>Clを2当量用いて、クロロホルム中、室温で4時間の反応を行ったところ、塩素化体であるPhMe<sub>2</sub>SiClが80%程度の収率で得られた。また、ケイ素化合物の主な副生成物としてジシロキサン ([PhMe<sub>2</sub>Si]<sub>2</sub>O) が生成するが、その生成量は触媒により異なり、アルミニウムやニッケル、コバルトの酸化物を触媒とした場合には、80%程度での塩素化反応の進行、ならびに副生成物の抑制に成功した (表①-2-6-6)。

表①-2-6-6 金属酸化物を触媒とするアルコキシシランの塩素化反応

PhMe <sub>2</sub> Si(OEt)		$\xrightarrow[\text{CHCl}_3, \text{rt, 4 h}]{\text{cat. (5 mol\%) EtOCH}_2\text{Cl (2 equiv)}}$	PhMe <sub>2</sub> SiCl + [PhMe <sub>2</sub> Si] <sub>2</sub> O + EtOCH <sub>2</sub> OEt		
<b>1a</b>			<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>
Entry	Cat.		Yield of <b>2a</b> (%)	Yield of <b>3a</b> (%)	
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		80	<1	
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		81	24	
3	NiO		76	1	
4	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		80	4	
5	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		79	26	
6	MnO <sub>2</sub>		59	10	
7	Cu <sub>2</sub> O		75	5	
8	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		82	<1	
9	ZrO <sub>2</sub>		62	<1	
10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		75	<1	

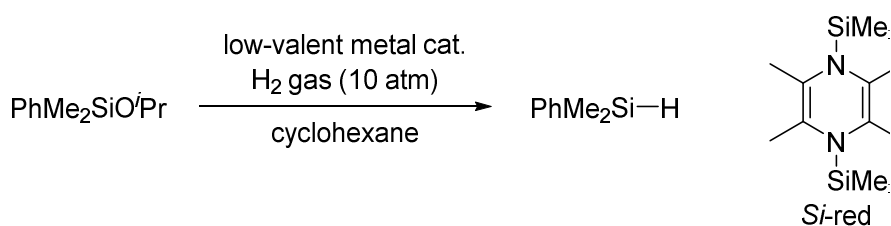
続いて、ジアルコキシシランであるPhMeSi(OEt)<sub>2</sub>を基質として用いて塩素化反応を検討した (表①-2-6-7)。モノアルコキシシランに比べて、ジアルコキシシランは反応性が低く、モノクロ化体の収率は60%程度にとどまった。また、二つのアルコキシ基が塩素化されたPhMeSiCl<sub>2</sub>は確認されず、一つのアルコキシ基のみを選択的に塩素化する触媒系であることが分かった。

表①-2-6-7 金属酸化物を触媒とするジアルコキシシランの塩素化反応

$\text{PhMeSi(OEt)}_2$ <b>1b</b>		$\xrightarrow[\text{CHCl}_3, \text{rt, 4 h}]{\text{cat. (5 mol\%)} \text{EtOCH}_2\text{Cl (2 equiv)}}$	$\text{PhMeSi(OEt)Cl} + [\text{PhMeSi(OEt)}]_2\text{O} + \text{EtOCH}_2\text{OEt}$ <b>2b</b> <b>3b</b> <b>4b</b>		
Entry	Cat.	Yield of <b>2b</b> (%)	Yield of <b>3b</b> (%)		
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	53	30		
2	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8	-		
3	$\text{Co}_3\text{O}_4$	57	32		
4	$\text{ZrO}_2$	67	32		
5	$\text{Y}_2\text{O}_3$	66	33		
6	$\text{TiO}_2$	62	36		
7	$\text{V}_2\text{O}_5$	48	18		
8	$\text{Fe}_3\text{O(OAc)}_6\text{Py}_3$	34	-		
9	$\text{Co}_4\text{O}_4(\text{OAc})_6\text{Py}_4$	45	34		

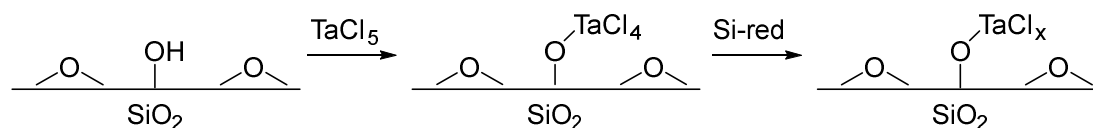
続いて、アルコキシシランを直接ヒドロシランへと変換するための触媒検討を行った。低原子価の前周期遷移金属種は、その強い還元力から、水素分子との反応により直接ヒドリド金属種を生成する。また、前周期遷移金属のヒドリド錯体は、背景に示した典型元素のヒドリド化合物に類似した反応性を示し、ケイ素-酸素結合との交換反応が進行し、ヒドロシランを与えることが知られている。そこで、各種前周期遷移金属の塩化物を還元して得られる低原子価の金属種を触媒として、アルコキシシランの水素化還元を検討した。なお、前周期遷移金属の低原子価種は、還元作用を示す有機ケイ素化合物(Si-red)を用いて調製している。表①-2-6-8にはいくつかの前周期遷移金属塩化物を用いて、Si-redとの反応により生じる低原子価種を用いた水素ガス下での反応を示している。しかし、いずれの場合にも低原子価の金属種は得られるものの、ヒドロシランの生成は確認されなかった。

表①-2-6-8 ワンポットでのケイ素—酸素結合の還元反応



entry	cat.	additive	yield (%)	entry	cat.	additive	yield (%)
1	TaCl <sub>5</sub> /Si-red	-	0	5	VCl <sub>2</sub> /Si-red	-	0
2	NbCl <sub>5</sub> /Si-red	-	0	6	CrCl <sub>3</sub> /Si-red	-	0
3	WCl <sub>6</sub> /Si-red	-	0	7	NbCl <sub>5</sub> /Si-red	PPh <sub>3</sub>	0
4	VCl <sub>3</sub> /Si-red	-	0	8	WCl <sub>6</sub> /Si-red	PPh <sub>3</sub>	0

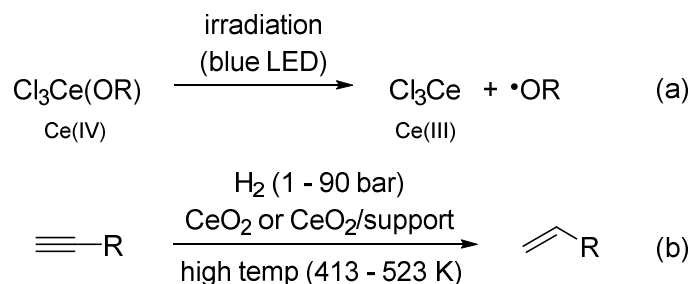
前述の低原子価種を用いた反応では、還元反応で生じる化学種の会合による溶媒に不溶性化学種の形成が問題となり、水素ガスに不活性な化学種が生成したと考えられる。そこで、シリカ表面上に金属錯体を分散担持し、その還元反応により生成する低原子価種を触媒として利用することを検討した。加熱下、シリカを真空乾燥するとシリカ表面上に孤立水酸基が生じる。そこで、乾燥後のシリカをトルエン中に懸濁させ、続いて五塩化タンタルのトルエン溶液を加えることで、シリカ表面上に分散担持された担持型タンタル触媒を調製した。続いて、表①-2-6-8 の検討でも用いた Si-red を加えて、シリカ表面上のタンタル種を還元することで、担持型低原子価タンタル触媒を得た (図①-2-6-8)。この反応で得られた触媒を用いて、水素ガス雰囲気下、アルコキシシランの還元反応を検討したが、ケイ素—酸素結合の水素化分解は進行しなかった。



図①-2-6-8 担持型低原子価タンタル触媒の調製

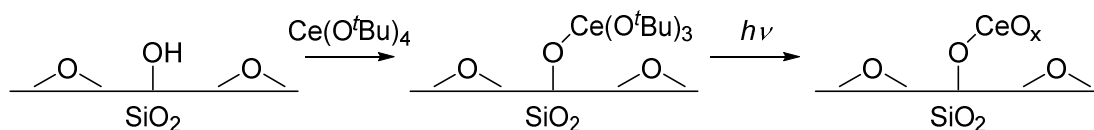
前周期遷移金属や希土類金属のヒドリド錯体はアルコキシシランと反応しうる一方、その結果生じる金属アルコキシド錯体から水素ガスによりヒドリド錯体を再生する段階が困難であるため、触媒化することが原理的に困難である。金属に結合するアルコキシ基を除去することが必要であるが、様々な金属アルコキシド錯体の中でもセリウムアルコキシド錯体が青色 LED 光の照射により分解し、アルコキシド基を放出することが Zuo らにより報告されている (図①-2-6-9(a))<sup>6)</sup>。また、海外の研究グループにより、セリウム酸化物と水素ガスとの反応によりセリウム上にセリウムヒドリド種が生じ、アルキンの水素化反応に対して活性を

示すこと（図①-2-6-9(b)）が報告されている<sup>7)</sup>。そこで、これらの反応を組み合わせ、セリウム触媒を用いたアルコキシシランの水素化還元を着想した。



図①-2-6-9 セリウム錯体の特異な反応性<sup>6,7)</sup>

前述の図①-2-6-4 に示す方法により、セリウムアルコキシド錯体を真空乾燥したシリカ表面に担持したところ黄色粉末が得られ、引き続いて青色 LED 光の照射による光還元により、白色粉末である担持型セリウム触媒が得られた。従って、シリカ表面においてもセリウム錯体と同様に光還元反応によるセリウム酸化物形成の進行が確認された。この担持型セリウム触媒を用いて 10 気圧の水素雰囲気下、アルコキシシランとの反応を行ったが、反応の進行は確認されなかった（図①-2-6-10）。



図①-2-6-10 シリカ表面上でのセリウム酸化物形成

このように、アルコキシシラン類のケイ素－酸素結合をケイ素－水素結合へと変換する手法として、ケイ素－トリフラート、もしくはケイ素－塩素結合の形成を経て、続いてアミンボラン化合物や水素ガスから合成可能なヒドリドボレートとの反応により、ケイ素－水素結合へとワンポットで変換可能であることを明らかにした。また、アミンボラン等の典型元素－水素結合を有する試薬と類似した反応性を示す前周期遷移金属や希土類金属のヒドリド錯体の発見法として、低原子価の化学種やシリカ表面に担持した化学種の利用を検討したが、反応中で生成すると考えられる金属ヒドリド種ではアルコキシシランの直接変換が進行しないことが分かった

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

Q 単位構造原料であるアルコキシシランからの有機ケイ素原料合成に関して、前周期遷移金属触媒を用いてアルコキシシランを一旦シリルトリフラートやシリルハライドへと変換することで、ヒドロシランの触媒的合成が容易になることを見出した。さらに、ヒドリド源としてアミンボラン化合物を用いるのみならず、水素ガスから調製可能なヒドリドボレート塩を用いることでもヒドロシランが得られ、嵩高いホウ素化合物が触媒的に利用可能であるこ



とを示す結果を得た。さらに、本事業で開発した水素化触媒と合わせることで、アルコキシシランの水素化の効率化を図れるものと期待する。

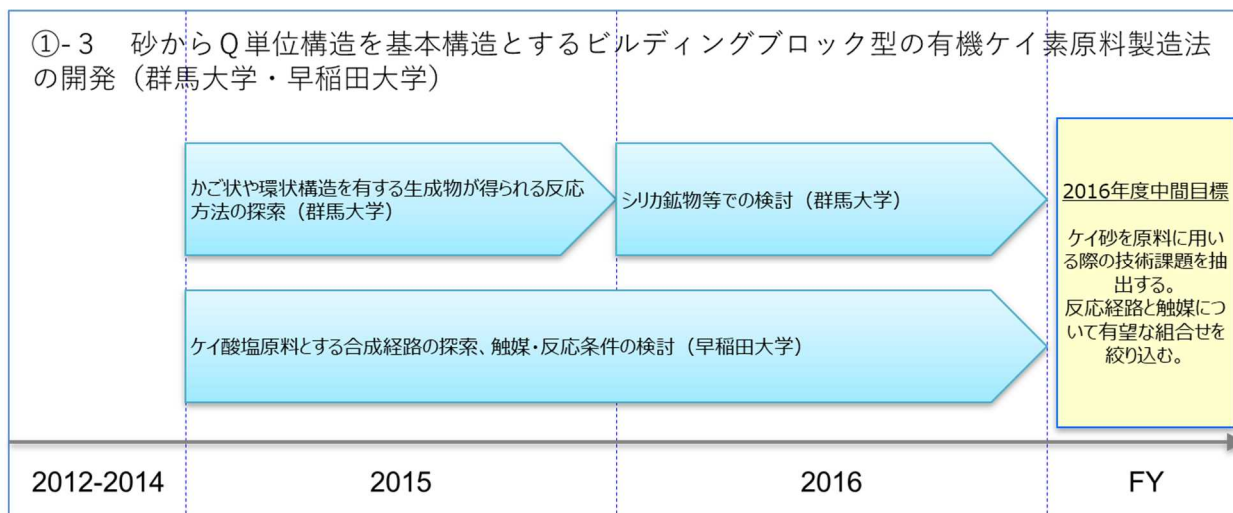
(5) 参考文献

- 1) Schattenmann F. J.; *U. S. Patent*:2001, US6420585B1
- 2) Tour J. M.; John J. A.; Stephens E. B. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, 301-310.
- 3) (a) Nishibayashi Y.; Takei I.; Hidai M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3047-3050. (b) Takei I.; Nishibayashi Y.; Ishii Y.; Mizobe Y.; Uemura S.; Hidai M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 32-42.
- 4) Aizpurua J. M.; Palomo C. *Synthesis* **1985**, 206-207.
- 5) Durin G.; Fontaine A.; Berthet J.-C.; Nicolas E.; Thuery P.; Cantat T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200911.
- 6) Hu A.; Guo, J.; Pan, H.; Zuo, Z. *Science* **2018**, *361*, 668-672.
- 7) (a) Vilé G.; Bridier B.; Wichert J.; Pérez-Ramírez J. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8620-8623. (b) Vilé G.; Wrabetz S.; Floryan L.; Schuster M. E.; Girgsdies F.; Teschner D.; Pérez-Ramírez J. *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 1928-1934.

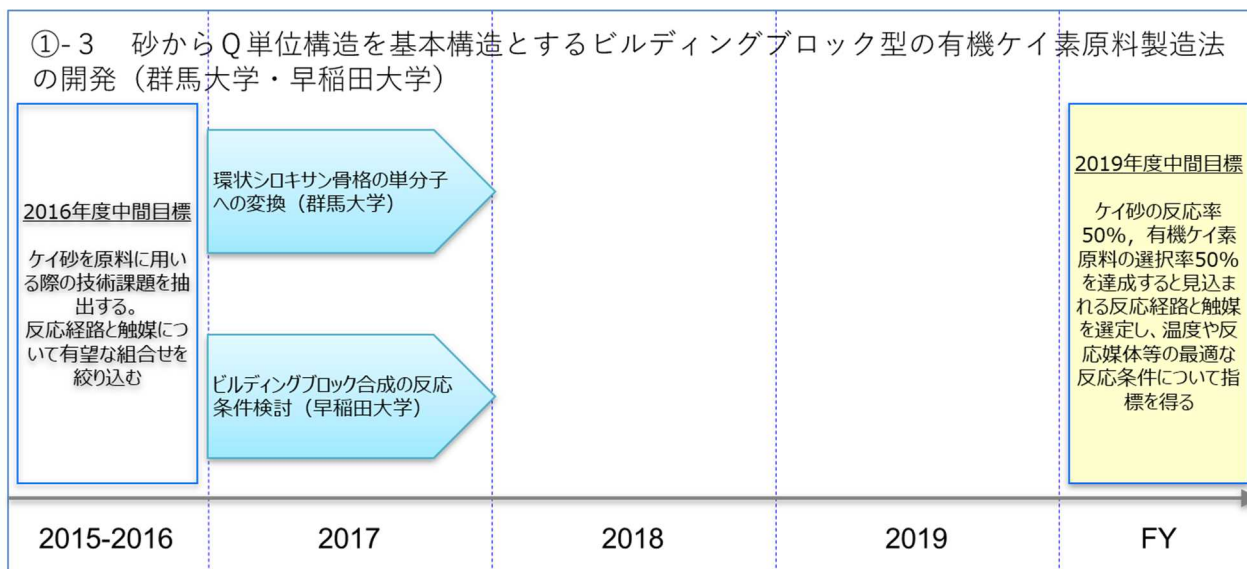
### ①-3 砂から Q 単位構造を基本とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発

(群馬大学、早稲田大学)

研究開発項目①-3 の年度計画を以下に示す (図①-3-1～図①-3-2)。



図①-3-1 砂から Q 単位構造を基本とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発に関する 2015～2016 年度計画



図①-3-2 砂から Q 単位構造を基本とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発に関する 2017～2019 年度計画

### ①-3-1 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発（群馬大学）

#### (1) 成果の概要

群馬大学では、シロキサン環状構造を含むとされている鉱物ウラストナイト（wollastnite）を用いて、温和な条件でケイ素モノマーへ変換する方法を試みた。鉱物の状態で得たものを粉碎し用いたが、試みた条件では鉱物の骨格変換を起こすことができず、現在のところ有意な生成物はまだ得られていない。また、本テーマに関連し、シリカから直接シロキサン骨格化合物が合成できれば有用であると考え、それについても試みた。検討の結果シリカからQ骨格を有するかご型シロキサンの合成に成功した。さらに、ケイ素材料の合成においては、副生物も必ず生成する。これまではそのような副生物は廃棄されていたが、これらの化合物をリサイクルし原料へ戻すことができれば、砂からケイ素材料と同等の一気通貫プロセスになりうると考えた。そこで、既存の材料を用い、低分子シロキサンへと変換する反応も検討した。

#### (2) 目的・背景

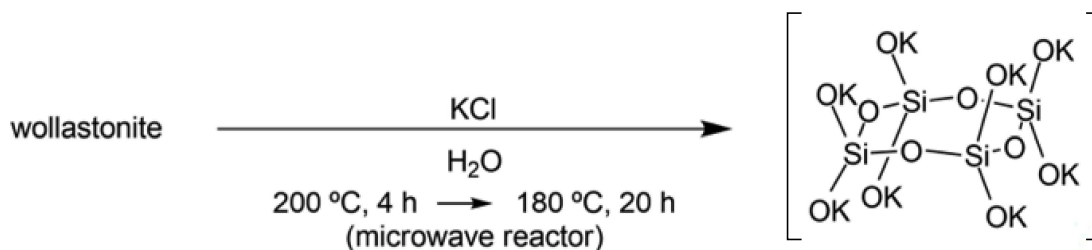
ケイ素と酸素を有する化合物は、地殻中に重量比で60%以上含まれており、これを資源として有効に活用することは本事業のメインテーマとなっている。地殻中には水晶を始め、いろいろな構造を持つケイ素-酸素無機物が存在するが、その中には、ケイ素-酸素環状構造を有する鉱物もある。ケイ素単体は、このように様々な骨格を有する無機物から酸素を還元的に取り除くことにより得られる。一方で、すでに岩石として存在するケイ素-酸素骨格を壊さずにそのまま利用できれば、「砂からケイ素材料」「ケイ素材料から有用な機能性材料」の2つのステップを一段階で行うことも可能であり、また、開裂させるケイ素-酸素結合の数も減ることから、エネルギー的にも有用な反応になることが期待される。2015年度からのテーマとして、ビルディングブロック型有機ケイ素原料製造法の検討を開始した。まずは、反応条件の検討によりかご状構造や環状構造を有するビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の検討を行った。シリカとアミン塩やフッ化セシウムなどの反応試剤からどのような骨格が得られるかを検討した。さらに反応条件を検討し、かご状や環状構造を有する生成物がより高収率で得られる方法を探索した。並行して、シリカからかご型構造を有するビルディングブロックの合成、シリコンポリマーから、環状シロキサンの変換についても検討した。いずれも単体ケイ素を経ないでケイ素材料を新たに得ることになり、本プロジェクトの目的にも沿う。

#### (3) 成果

原料としてケイ素と酸素を4つずつ含むシクロテトラシロキサン構造を含むと言われているウラストナイト（wollastnite）を用いた。

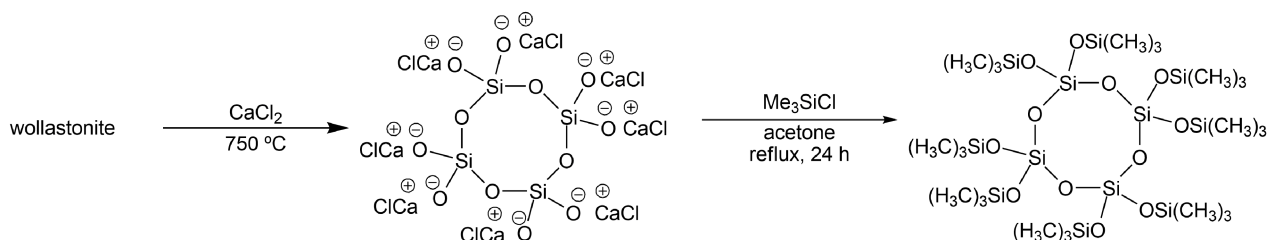
当研究室では環状シラノールのカリウム塩及びナトリウム塩を市販原料から高収率で合成する方法を見出しており、それらが構造規制シロキサンのよい前駆体となっていることを踏まえ、生成物をシラノールのカリウム塩として取り出すことを考え、ウラストナイトを塩化カリウム、水と混合し、マイクロウェーブ反応装置で180℃、20時間反応させた（図①-3-1-1）。得られた固体のスペクトルを解析したが、回収された塩化カリウ

ムに加え新たな赤外 (IR) 吸収を持つ化合物の存在が確認できた。2017 年度に分離操作、ならびに条件検討を行ったが、ケイ素を含む単分子またはオリゴマーは確認できず、原料とは異なるものの無機塩骨格がまだ残っており、有機溶媒に溶解しない生成物であることを確認した。



図①-3-1-1 ウラストナイト (wollastonite) を用いた反応

ウラストナイトについては、文献で一例だけが直接変換が報告されており (図①-3-1-2)<sup>1)</sup>、高い温度を必要としているため、マイクロウェーブ反応装置、ボールミル混合装置などの装置を活用し、できるだけ低温で反応を進行させる検討を行ったが、いずれの場合も効率よく開裂反応を起こすことはできなかった。原料が固体のため、詳細な原料消失を追跡できることはできず、反応物を処理し環状骨格の分子量に該当する化合物を検索したが、目的物は確認できなかった。



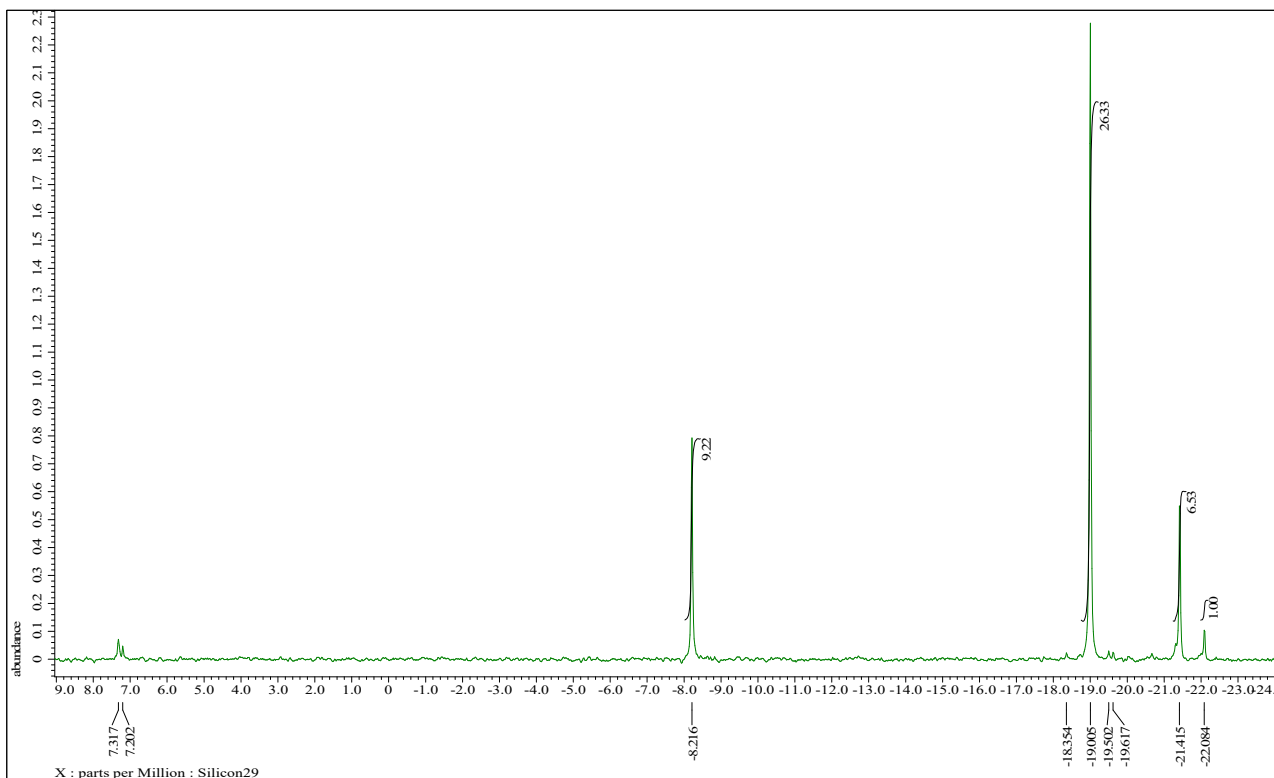
図①-3-1-2 ウラストナイトを用いた反応の報告例

鉱物からの直接変換が行えなかったため、視点を変え、シリカからかご型構造化合物が得られないかの検討を行った。下記に示したかご型 Q<sub>8</sub>アミン塩は、テトラエトキシシランから水酸化テトラメチルアンモニウムとの反応で得られることが知られており、更にアミン塩はケイ素-酸素結合の開裂を起こすことがあることが報告されていることから、シリカでも同様な反応が起こるのではないかと考え、反応を行った。

一般的な市販シリカを用い、水酸化テトラメチルアンモニウムと反応させたところ反応が進行し (図①-3-1-3)、アミン塩の状態では溶解性が低く同定が難しいため、過剰量のトリメチルクロロシランと反応させ、シロキシ体として同定をおこなった。収率は 27%であった。同じくケイ素-酸素結合開裂が知られているテトラブチルアンモニウムフロリド、原料として産業廃棄物の焼却灰 (シリカ成分を 80%以上含む) を用いたが、これらの場合はいずれも未反応であった。

現在のところ十分な収率は得られていないが、反応が起こったことで条件検討によりさら





$D_3 : D_4 : D_5 : D_6 = 28 : 58 : 12 : 2$ , conversion 74%

図①-3-1-5 得られた環状シロキサンの $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル

微量の直鎖状シロキサンの末端ケイ素 (7.3 ppm) のピークが観測されているが (図①-3-1-5)、ほぼ  $D_3$  (-8.2 ppm)、 $D_4$  (-19.0 ppm)、 $D_5$  (-21.4 ppm)、 $D_6$  (-22.1 ppm) のみのピークで、それぞれの積分比から求められた生成比は 28 : 58 : 12 : 2 であった。これにより、少なくともオイル上の化合物においては、低分子量のシロキサンへと変換できることが明らかとなった。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

鉍物からの直接変換については、実験室で試みることができる条件下では目的とする反応を起こすことができなかった。一方で、メタノール中でのシリカからかご型骨格への変換、シリコンオイルから環状シロキサンへの変換は成功した。鉍物の場合、溶媒を用いたとしても溶解性が皆無で、そのため、一部溶解が始まる高温における反応を用いないと、骨格開裂が起こらないことがわかった。今後、低温で効率よくケイ素酸素結合を開裂できる触媒が見出されたときは、本鉍物に適用し目的の反応が起こるかの確認を行う予定である。

#### (5) 参考文献

1) Cai G.; Sargent J. R.; Weber W. P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 689-693.

### ①-3-2 ケイ酸塩を原料としたビルディングブロック型有機ケイ素原料製造法の開発（早稲田大学）

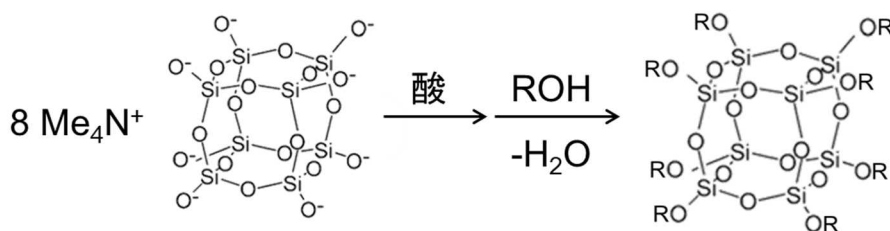
#### (1) 成果の概要

早稲田大学では、かご型の  $Q_8$  骨格を有するケイ酸塩を原料に、有用な合成原料であるアルコキシシロキサンオリゴマーへ転換することを目的とし、かご型ケイ酸塩のアルコキシ化の条件を検討した。かご型ケイ酸塩を硫酸処理後、塩析により有機溶媒に抽出し、アルコール存在下で加熱することで、低収率ながらかご型アルコキシシロキサンの合成に成功した。また、副生成物としてかご型構造の一部が開裂したシロキサンオリゴマーの存在も示唆されたが、この副生成物はゲル浸透クロマトグラフィーにより除去可能であることが見出された。

#### (2) 目的・背景

本研究開発項目では有機カチオンを対イオンとして合成されたかご型ケイ酸塩を出発物質とした、アルコキシオリゴシロキサンの合成を目的とする。出発物質のかご型構造を保持したままアルコキシ基を導入することにより、得られる分子は  $Q$  単位ケイ素 8 つを頂点とするかご状であり、かつその全ての頂点に反応性のアルコキシ基を有する。この構造から、得られる分子は 3 次元ネットワーク構造を持つシロキサン材料の合成原料として有用であると考えられる。

ケイ酸塩をアルコキシ化する手法として、本研究開発項目では 2016 年度に、モノケイ酸塩の酸処理により得られたケイ酸をアルコールとともに加熱することでケイ酸のアルコキシ化を行った。またこの際、副生する水を水蒸気として系外へ誘導することにより逆反応を制限し、アルコキシ化を収率よく行うという手法を開発した。そこでこの手法をオリゴシロキサンへ拡張し、かご型ケイ酸塩のアルコキシ化を検討した(図①-3-2-1)。



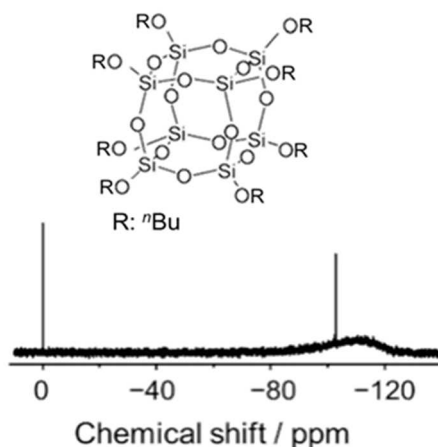
図①-3-2-1 かご型ケイ酸塩のアルコキシ化

#### (3) 成果

2017 年度では反応条件を種々検討した結果、テトラメチルアンモニウムカチオンを対イオンとするかご状ケイ酸塩に対し 1-ブタノール存在下で硫酸、イオン交換樹脂を作用させ、ケイ酸アルコール溶液を作製した。次に得られた溶液を共沸蒸留することでケイ酸塩のアルコキシ化を実行し、透明な粘性液体としてかご状アルコキシケイ酸塩を得た。

得られた液体をゲル浸透クロマトグラフィーによって分離した結果、目的物と副生成物が分離可能であることが示された。分離された目的物の <sup>29</sup>Si NMR スペクトルを以下に示す(図①-3-2-2)。この物質の質量スペクトルの結果からも、すべての頂点がブトキシ化されたか

ご型ケイ酸化合物が得られることを明らかにした。



図①-3-2-2 分離された目的物の <sup>29</sup>Si NMR スペクトル

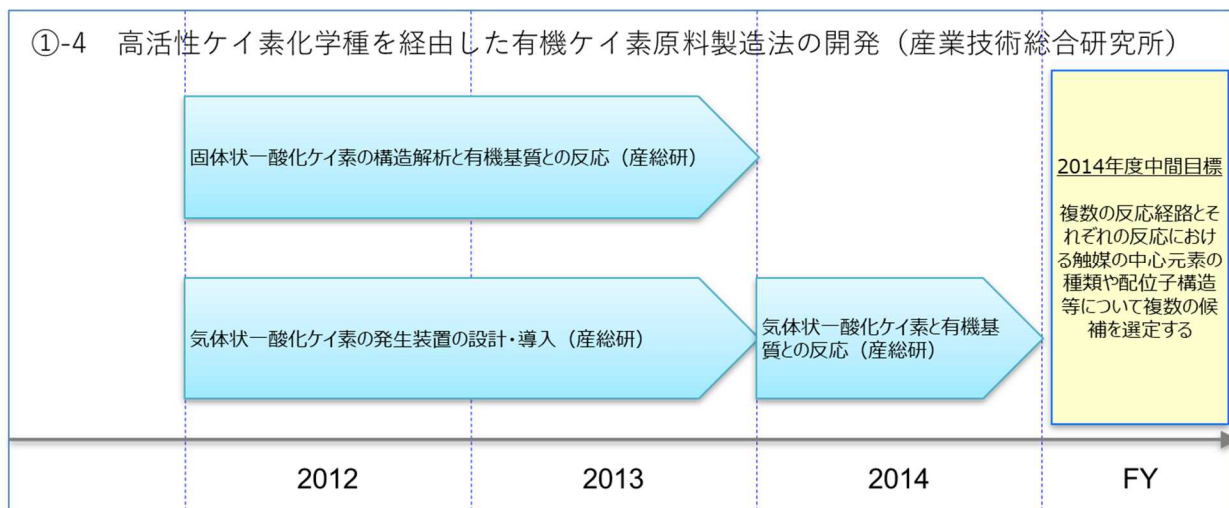
#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

かご状ケイ酸塩の骨格を維持したまま、すべての頂点をアルコキシ化することによりかご状オリゴシロキサンを得ることに成功した。一部では結合の開裂によるかご状構造の崩壊が観測されたが、ゲル浸透クロマトグラフィーにより目的物の単離が可能であることも示された。ただしその収率は最大でも64%程度と十分ではなく、収率改善のために反応条件のより詳細な検討ならびにシロキサン結合の開裂を抑制するための触媒の選択が必要となる。当初の目的は達成したが、収率、反応条件等の検討が残り、他項目に集中する必要もあり、当該項目はこの成果をもって終了とした。

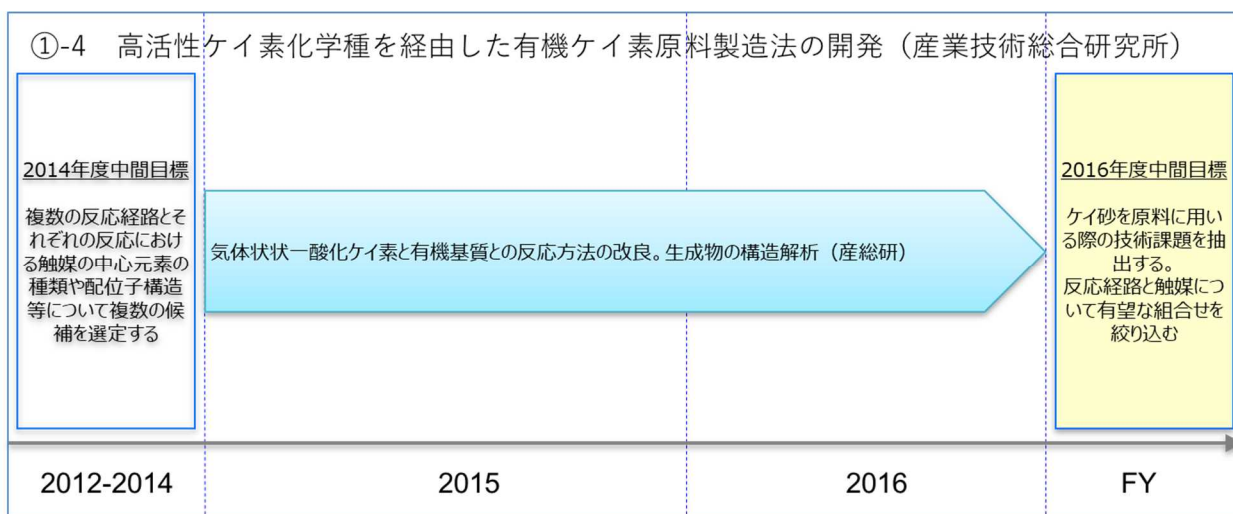


①-4 高活性ケイ素化学種を經由した有機ケイ素原料製造法の開発  
(産業技術総合研究所)

研究開発項目①-4の年度計画(2012-2013年度は経済産業省事業)を以下に示す(図①-4-1~図①-4-2)。



図①-4-1 高活性ケイ素化学種を經由した有機ケイ素原料製造法の開発に関する2012~2014年度計画



図①-4-2 高活性ケイ素化学種を經由した有機ケイ素原料製造法の開発に関する2015~2016年度計画

### (1) 成果の概要

産総研では、高い反応性を有する高活性ケイ素化学種である一酸化ケイ素に着目し、これを原料とするケイ素原料製造法を開発することを目的に検討を行った。一酸化ケイ素は取り扱いの難しい物質であることから、これまでに一酸化ケイ素を発生させ、反応基質との反応を効率的に行えるような反応装置を設計・作製した。今回、さらに各種反応基質との反応を検討した。その結果、クロロベンゼンとの反応において、痕跡量の有機ケイ素化合物と思われる生成物の生成が、IR スペクトルにより確認された。しかしながら、本化合物は極めて微量であり、また有機溶媒に不溶であるため、同定には至っていない。以上の取り組みと並行し、一酸化ケイ素の反応性など基礎データ収集のため、一酸化ケイ素ユニットを有する化合物の合成化学的手法を用いた別途合成にも取り組んだ。本研究における成果は、反応前駆体の合成に留まり、一酸化ケイ素自身の性質に関する知見を得るには至らなかった。

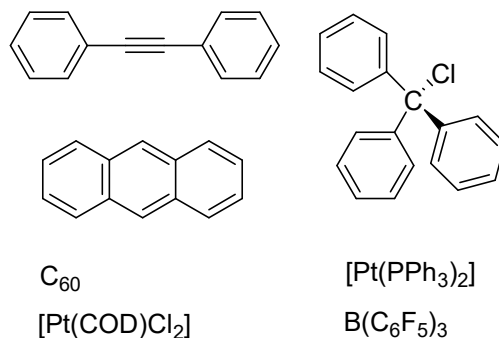
### (2) 目的・背景

本研究開発項目では、高活性ケイ素化学種として一酸化ケイ素を原料として用いる方法の利用可能性について検討を行った。一酸化ケイ素は、二酸化ケイ素の部分還元体であり、金属ケイ素製造の際に副生することも知られている。一酸化ケイ素単量体は極めて高い反応性を持つと考えられ、また、シリコーンのD単位構造と同じケイ素/酸素比を持つことから、有用な原料をなる可能性を持っている。

技術調査を行った結果、一酸化ケイ素を用いた反応開発に関する研究は極めて限定されていることが分かった。ガス状の一酸化ケイ素を用いた研究としては、唯一、Timms らによる報告が参考になるものであり、各種有機化合物と極低温で反応させることにより種々の生成物を得ている<sup>1)</sup>。生成物の加水分解物を中心に構造解析を行っているため、直接の生成物の構造は明らかではないが、一酸化ケイ素の炭素-炭素二重結合への付加や炭素-水素単結合への挿入が示唆されている。一方、固体状の一酸化ケイ素を用いた反応開発については、ダウコーニング社より 1991-1992 年にかけて 3 件の特許出願がなされている<sup>2)</sup>。有機ハロゲン化物やハロゲン化水素との反応で、有機シランやヒドロシラン類を得ている。しかし、特許の記載によれば、用いた固体状の一酸化ケイ素は金属ケイ素と二酸化ケイ素の混合物のようなものであり、そのうちの金属ケイ素部分が反応に関与しているものと想定されている。従って、基本的には現行の直接法と同様の反応が進行しているものと考えられる。

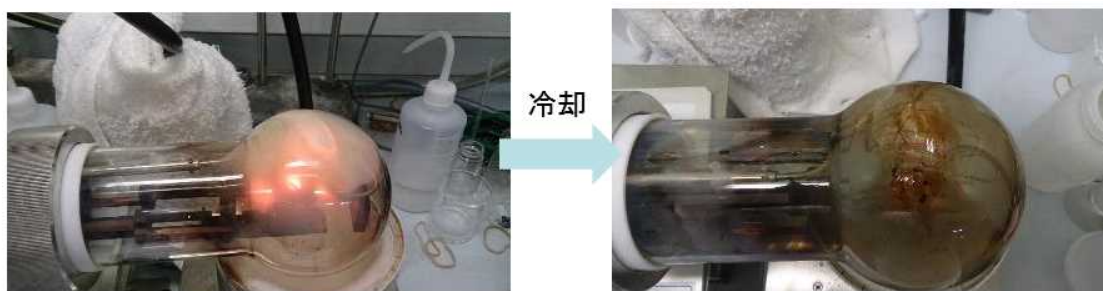
### (3) 成果

本プロジェクトで設計・作成した、気体状の一酸化ケイ素を発生させ、そのまま各種基質との反応に利用するための装置を用いて、アントラセン、フラレーン、1, 2-ジフェニルアセチレンなどの不飽和炭化水素、トリフェニルクロロメタン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、および種々の白金錯体を含む固体状基質（図①-4-3）との反応を検討した。



図①-4-3 SiO との反応を検討した基質の例

具体的な操作は次のとおりである。反応容器上部に反応基質の固体を付着させ、反応容器を減圧に保ちながら 1200 °C まで徐々に加熱することにより SiO を発生させた。SiO の発生が終了したことを目視により確認し、反応容器が室温になった後、グローブボックス内に移動させ、窒素雰囲気下でフラスコ内部に存在する物質を回収した (図①-4-4)。反応後に得られた固体を、IR スペクトル、飛行時間型質量分析 (TOFMS)、NMR を用いて分析することで、全ての反応が未反応であり、原料回収に留まったことを確認した。これは、固体状の反応基質に接触する時点で、SiO が不活性な固体へと変化しているためと考えている。



図①-4-4 反応中の反応装置(左)および反応後の反応装置(右)の外観

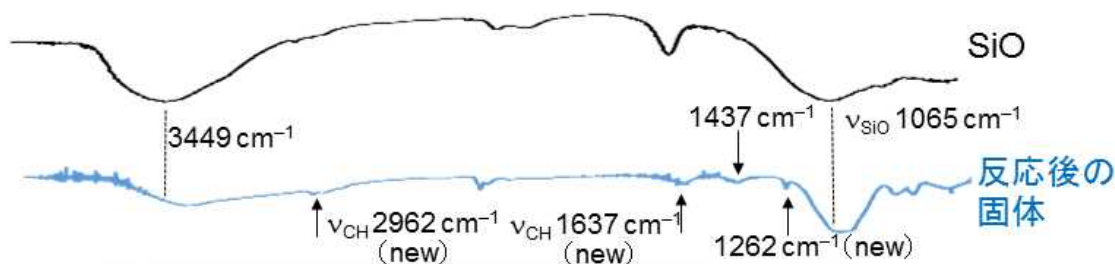
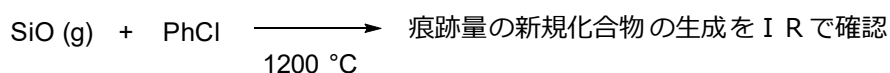
そこで、気体状 SiO と直接反応させることを目的とし、気体状基質である水素との反応を検討した。減圧下、反応容器を 1200 °C まで加熱することで気体状 SiO を発生させた。同時に、反応容器の減圧度を適度に保ちながら、徐々に水素ガスを容器内部に導入した。反応終了後、先と同様の手順に従い固体を回収し分析を行うことで、反応は進行しなかったことを確認した。本反応では、気体状 SiO の発生に減圧度を保つ必要があるため、水素の導入量が極めて少なく、また導入後の水素はすぐに排気口から反応容器外へと排出されるため、発生した気体状 SiO と接触することが困難であることによるものと考えた。以上の結果に基づき、気体状基質との反応の効率向上のため、装置のさらなる改良に取り組んだ。

新しく改良した装置を以下に示す (図①-4-5)。改良した装置では、従来の気体導入口をさらに伸長することで、SiO を発生させる電気炉の横に導入口を設置した。その結果、導入された気体が、反応装置の排出口を通して系外に排出される経路において SiO 発生部が存在するため、SiO との接触が容易になるものと期待した。



図①-4-5. 改良した気体状一酸化ケイ素発生・反応装置

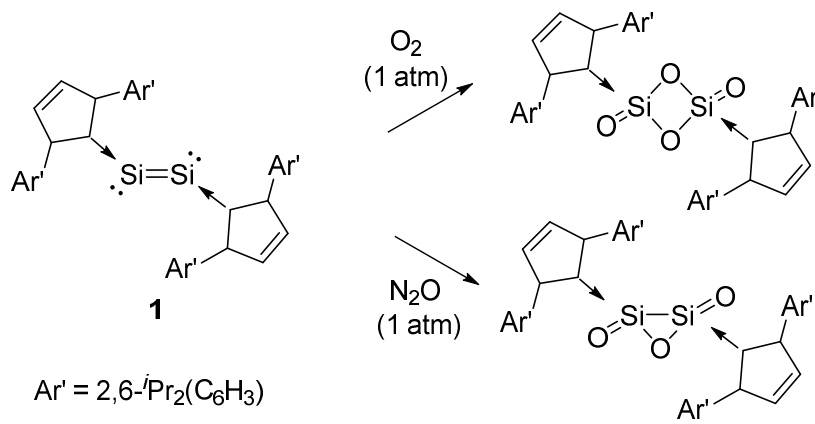
本装置を用いて、SiO とクロロベンゼンとの反応を検討した。減圧下、SiO を 1200 °C で発生させ、同時に徐々にクロロベンゼン蒸気を反応容器に導入した。反応後に得られた粗生成物を IR により分析すると、C-H 結合に由来する吸収が 2962  $\text{cm}^{-1}$ , 1637  $\text{cm}^{-1}$  に観察されたことから、SiO とクロロベンゼンとの反応生成物の存在が示唆された(図①-4-6)。しかしながら、本反応で得られた粗生成物は大部分が未反応の SiO であり、極めて少量の反応生成物を同定するには至っていない。



図①-4-6 SiO と PhCl との反応で得られた固体の IR スペクトル

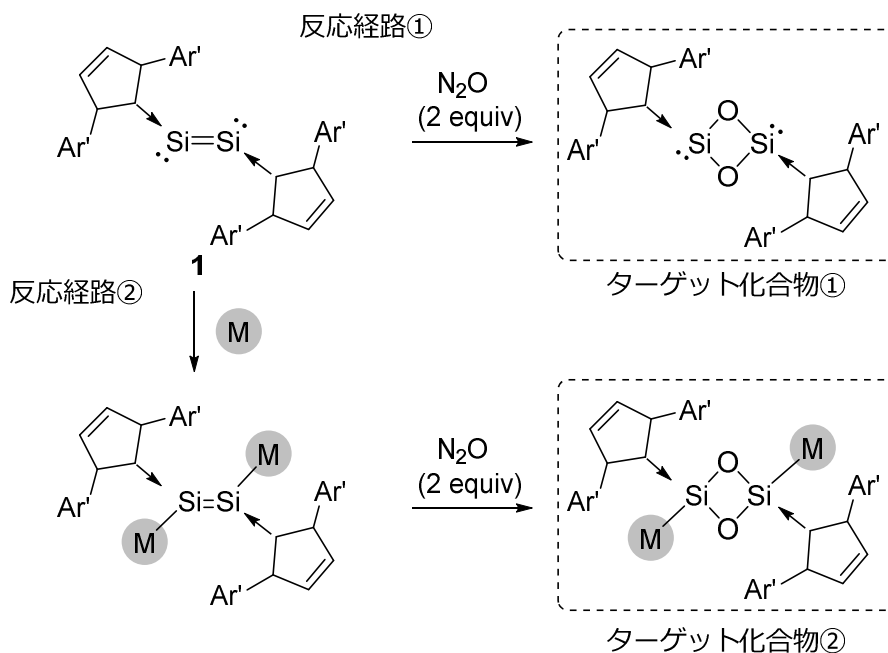
以上の取り組みで検討した反応では、気体状一酸化ケイ素の反応性制御が難しく、かつ反応の効率が低いため、生成物の同定が極めて困難であった。そこで、合成的手法により別途一酸化ケイ素ユニットを合成し、それを用いて一酸化ケイ素の性質解明にも取り組むこととした。

一酸化ケイ素ユニット合成の原料として、まず *N*-ヘテロ環状カルベンによって支持されたジシレン **1** に着目した<sup>3)</sup>。ロビンソンらの報告により、化合物 **1** は酸素または亜酸化窒素により部分還元を受け、それぞれ二酸化ケイ素の二量化体およびその部分還元体を形成することが知られている(図①-4-7)。



図①-4-7 ジシレンの酸化反応

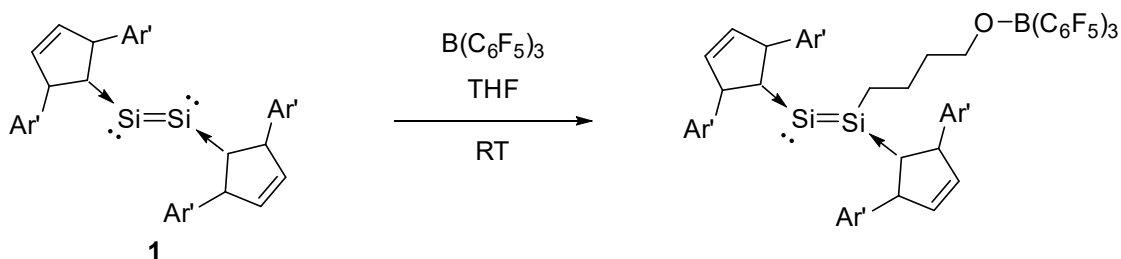
本反応において、酸化過程を制御することで、一酸化ケイ素ユニットの合成が可能となると期待した(図①-4-8)。



図①-4-8 化合物 **1** を原料とする一酸化ケイ素ユニット想定合成経路  
(一酸化ケイ素二量体を含む化合物の例)

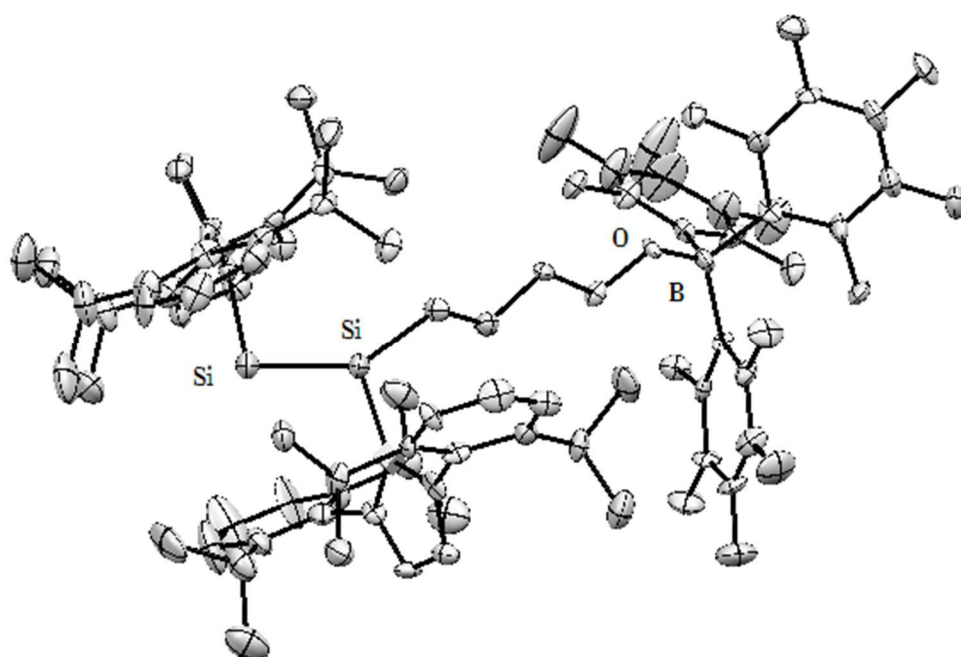
種々検討を行ったが、化合物 **1** は大量合成が困難であり、かつそれ自身反応性が高いため、その酸化反応の制御は極めて難しく、反応経路①による目的化合物の合成は断念せざるを得なかった。次に、反応経路②を検討した。本経路では、まず化合物 **1** を金属へ配位させることにより適度な安定化を図ってから、部分酸化を行う。しかしながら、化合物 **1** は

[IrCl(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Mo(CO)<sub>5</sub>], [W(CO)<sub>5</sub>], [CoCp(CO)<sub>2</sub>], [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [Pt(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] など、種々の配位不飽和錯体前駆体とは室温では全く反応しなかった。これは、化合物 1 のケイ素周りが立体的に込み合っているためと考えている。以上の結果に基づき、経路②による目的化合物の合成も困難であると判断した。以上の取り組みにおいて、THF 存在下、ジシレン 1 がボラン B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> と反応することを見出した (図①-4-9)。



図①-4-9 ジシレン 1 とボラン B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> との反応

本反応で得られた化合物は、過去に報告されたジシレニルカチオン化合物<sup>4)</sup>と同様の構造であることを X 線構造解析により確認した (図①-4-10)。

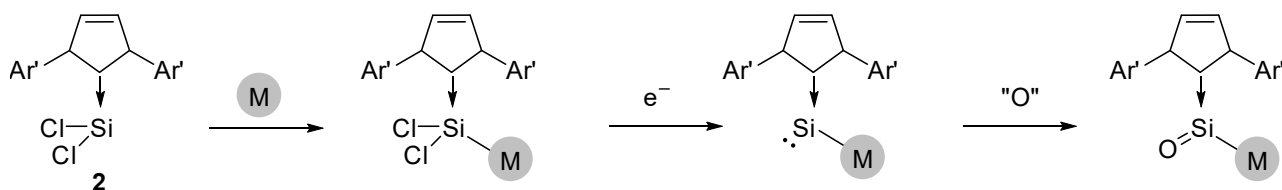


図①-4-10 新規ジシレニルカチオン化合物

本化合物は、ルイス酸であるボランにより活性化された THF が、ジシレンと反応することで、THF の開環を伴い生成したものと考えられる。以上の反応からも、化合物 1 の極めて高い反応性が伺える。

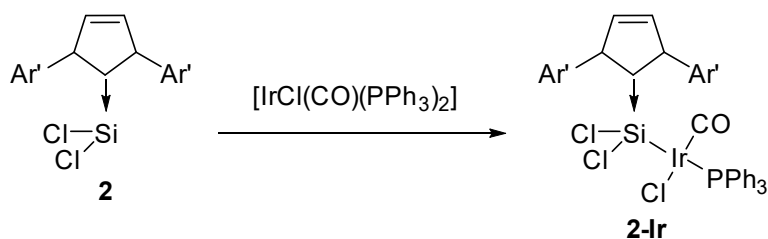
次に、ジクロロシリレン 2<sup>5)</sup>を原料とする一酸化ケイ素ユニットの合成に取り組んだ。想定した合成経路を以下に示す (図①-4-11)。ジクロロシリレンを金属に配位させることで準安定化し、引き続き還元、酸化によりカルベン配位子および金属錯体に支持された一酸化ケイ

素を合成するというものである。

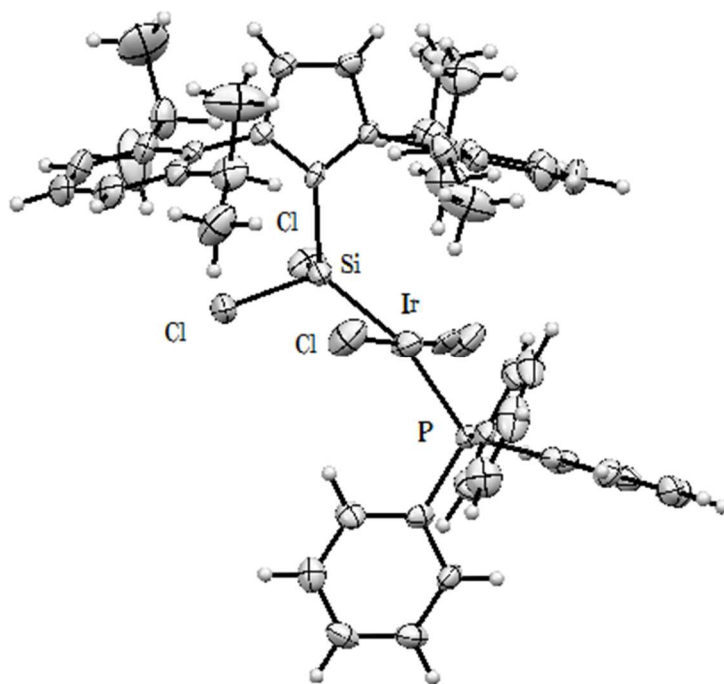


図①-4-11 ジクロロシリレン **2** を原料とする一酸化ケイ素ユニットの合成経路

化合物 **2** は  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  との反応により比較的安定な  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2\text{IPr})]$  が得られることが知られている<sup>5a)</sup>。そこで、まず  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2\text{IPr})]$  の還元に取り組んだ。 $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SiCl}_2\text{IPr})]$  と  $\text{KC}_8$  の反応を室温で検討すると、複雑な生成物の混合物が得られたのみであった。以上の取り組みと並行して、化合物 **2** と  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  との反応により新規錯体 **2-Ir** が得られた(図①-4-12)。



図①-4-12 ジクロロシリレン **2** と  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  との反応



図①-4-13 ジクロロシリレンイリジウム錯体 **2-Ir**



錯体 **2-Ir** の構造はX線構造解析により確認した(図①-4-13)。錯体 **2-Ir** の還元を検討したところ、本反応においても複雑な反応生成物の混合物を得るに至った。これは、ケイ素原子およびイリジウムと、酸化還元活性な原子が分子内に複数存在することで、反応が複雑化したことによるものと考えられる。

以上、合成化学的手法を用いた一酸化ケイ素ユニットの合成に関しては、現時点で反応前駆体の合成の段階にあり、一酸化ケイ素自身の性質に関する知見は未だ得られていない。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本プロジェクトで設計・作成した気体状一酸化ケイ素の発生・反応装置を用いて、種々基質との反応を検討した。その結果、一旦気体となった一酸化ケイ素は、固体状基質と接触する際に、再び瞬時に固体へと変化し、その反応性を著しく低下させることが示唆された。気体状基質との反応は、一酸化ケイ素発生に減圧条件が必要であり、反応容器への基質導入量が制限されるため、反応効率の確保が困難であった。一方、装置に改良を重ね、一酸化ケイ素と気体状クロロベンゼンとの反応を検討することで、痕跡量の反応生成物を確認した。また、一酸化ケイ素の基本的性質解明のため、合成化学的手法による一酸化ケイ素ユニットの別途合成にも取り組んだが、前駆体合成にとどまっている。以上の検討の結果、気体状一酸化ケイ素は、発生条件下において反応性が極めて高く反応制御が困難であり、一酸化ケイ素を有機ケイ素原料製造の原料として利用することは困難であると判断した。

#### (5) 参考文献

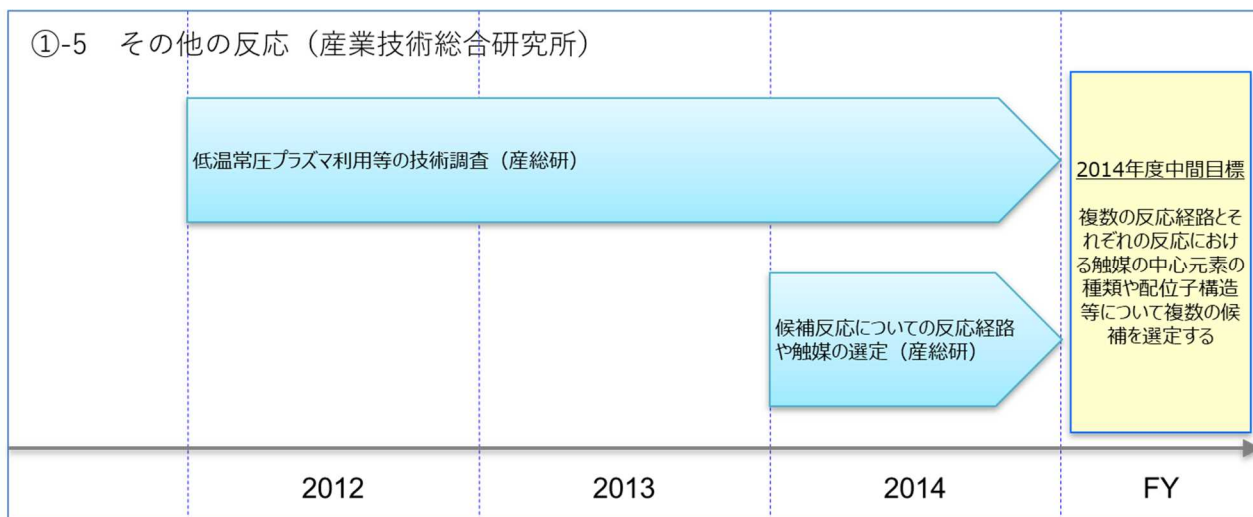
- 1) Schaschel E. T.; Gray D. N.; Timms P. L. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, 69.
- 2) (a) "Silane Products from Reaction of Solid Silicon Monoxide with Organic Halides", US Patent 5051247, Sep 24, 1991; (b) "Silane Products from Reaction of Solid Silicon Monoxide with Hydrogen Halides", US Patent 5051248, Sep 21, 1991; (c) "Silane Products from Reaction of Solid Silicon Monoxide with Aromatic Halides", US Patent 5120520, Jun 9, 1992.
- 3) (a) Robinson G. H.; et al. *Science* **2008**, *321*, 1069-1071; (b) Robinson G. H.; et al. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 509-513.
- 4) Yamaguchi T.; Asay M.; Sekiguchi A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 886-889.
- 5) (a) Roesky H. W.; et al. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8502-8508; (b) Stalke D.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683-5686; (c) Filippou A. C.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 576-570.



①-5 その他の反応

(産業技術総合研究所)

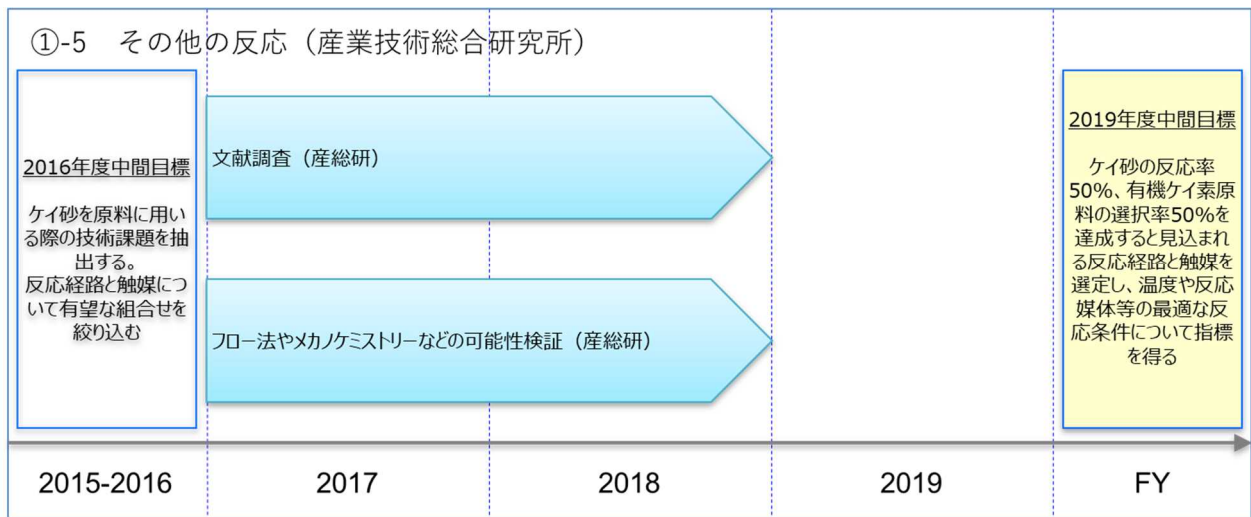
研究開発項目①-5の年度計画(2012-2013年度は経済産業省事業)を以下に示す(図①-5-1~図①-5-3)。



図①-5-1 その他の反応に関する 2012~2014 年度計画



図①-5-2 その他の反応に関する 2015~2016 年度計画



図①-5-3 その他の反応に関する 2017～2019 年度計画

## ①-5-1 フロー反応装置を利用した有機ケイ素原料製造の可能性検討(産業技術総合研究所)

### (1) 成果の概要

産総研では、安定な Q 単位構造中間原料からの有機ケイ素化合物合成反応において、フロー反応装置の利用に着目し、2017 年度から 2018 年度にかけて検討を重ねた。しかしながら、本反応装置の有用性は認められなかったため、本項目は 2019 年度以降休止することとした。

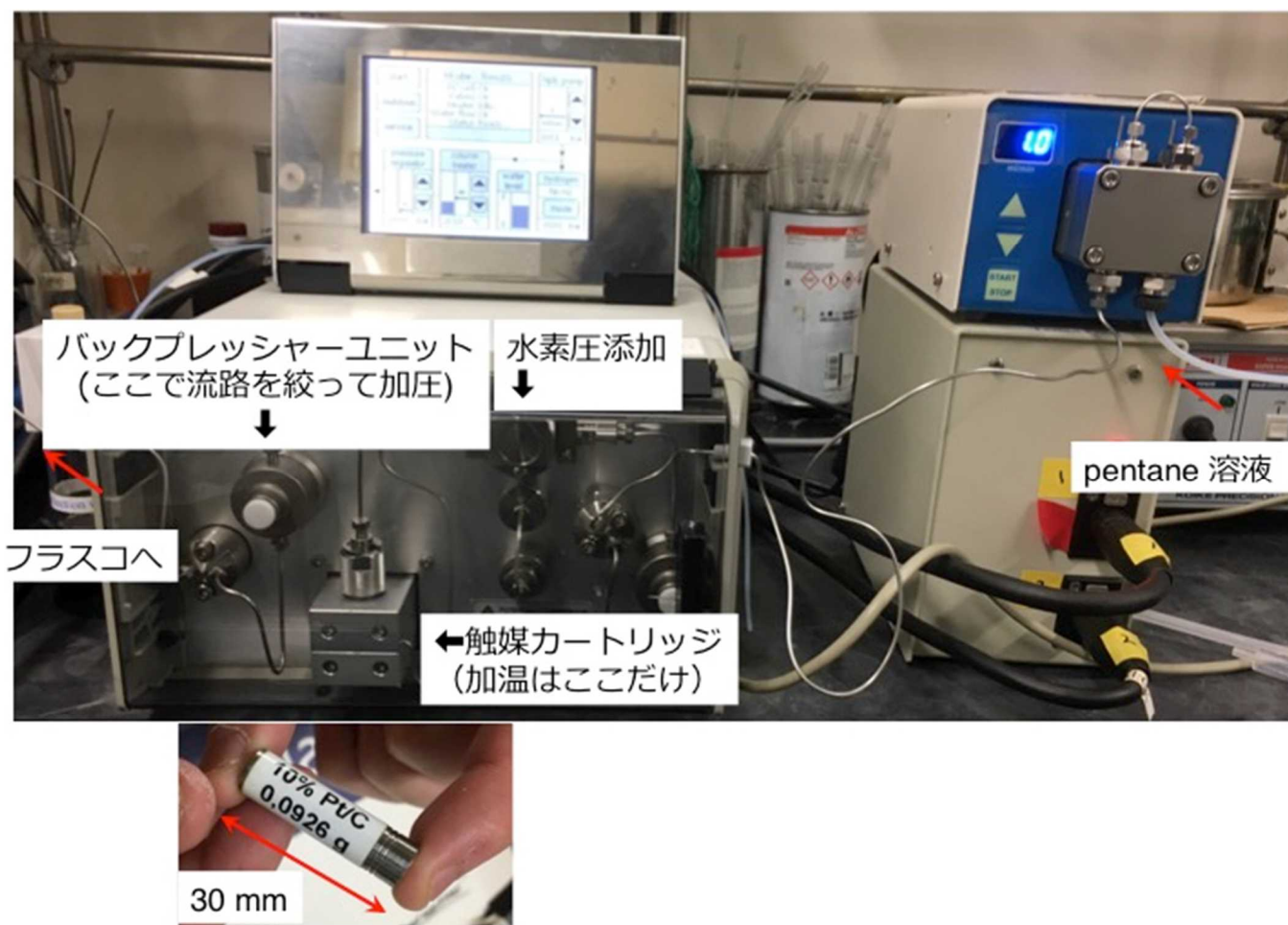
### (2) 目的・背景

本研究開発項目は、砂からの有機ケイ素原料製造における反応経路の一つである「テトラアルコキシシラン等の Q 単位構造中間原料」を「有機ケイ素原料」に変換する反応に、フロー反応装置が利用可能かどうかを検討することを目的としている。具体的には、テトラアルコキシシラン中の Si-O 結合の一部を、Si-H 結合に変換する水素化反応に、フロー装置が適用可能かどうかを検討することが第一の目的である。本反応の最も困難な点の一つは強固な Si-O 結合の切断である。文献によると、エトキシトリメチルシランのケイ素-酸素結合の結合解離エネルギーは約 116 kcal/mol である。これにより、目的とする反応は吸熱反応となり、触媒反応の達成は原理的に困難であることが想定される。一方、フロー装置を用いて、生成物を直ちに反応系中から除去すれば反応の平衡を生成物側に偏らせ、アルコキシシランからヒドロシランの生成が可能となるものと期待した。

### (3) 成果

#### (3)-1. 反応装置の設計開発

図①-5-1-1 に記したような反応装置を組み立てた。反応流路には水素添加ユニットおよび加圧ユニットを取り付け、加圧された水素雰囲気下アルコキシシランを含む反応溶液が触媒カートリッジを通過する。これにより、系中で生成することが想定されるヒドロシランは、新たに走液されるアルコキシシランを含む反応溶液と接触する可能性が排除される。触媒としては、芳香族塩素等を水素化することが知られる炭素担持金属触媒を用いた<sup>1)</sup>。

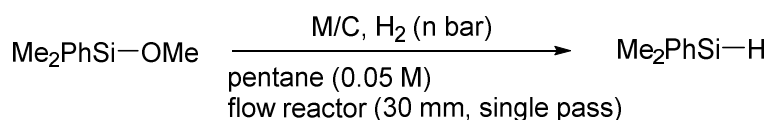


図①-5-1-1 アルコキシシランの水素化に用いたフロー反応装置

### (3)-2. 炭素担持遷移金属触媒によるアルコキシシランの水素化反応

触媒として、種々の不飽和炭化水素類の水素化触媒として機能することが知られる炭素担持遷移金属を使用し、Q 単位構造中間原料のモデル化合物であるジメチルフェニルメトキシシランと 100 kPa の水素との反応を検討した(表①-5-1-1)。パラジウム触媒を用いた場合には、40 °C および 80 °C の反応条件で若干の原料の転化が観測された(entries 1, 2)。一方で、白金、ロジウム、ルテニウムを触媒として用いた場合には、反応は全く進行せず、原料が全量回収された(entries 3-5)。そこで、パラジウム触媒を用い、ジメチルフェニルメトキシシランと 1000 kPa の水素との反応を検討すると、若干量のジメチルフェニルシラノールの生成が観測された(entry 6)。さらに水素圧を 5000 kPa にまで上昇させると、基質の反応率は 36% にまで増加し、シラノールおよびジシロキサンがそれぞれ 8%, 9% の収率で生成した(entry 7)。反応温度を 100 °C としても、基質反応率の向上は見られなかった(entry 8)。また、触媒無しの反応条件では、シラノールやジシロキサンの生成は見られないことを確認した。以上の実験において、アルコキシシランの水素化反応によりシラノールの生成が確認されたことから、本反応ではケイ素-酸素結合ではなく、結合エネルギーの小さな炭素-酸素結合の切断が優先して進行することが示唆された。

表①-5-1-1. ジメチルフェニルメトキシシランの水素化反応

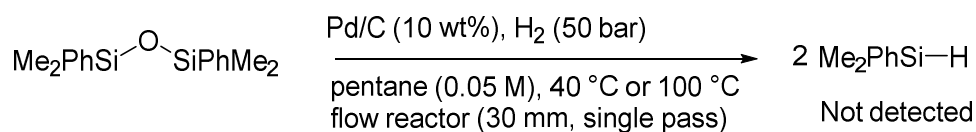


Entry	10 wt% M/C	temp. [°C]	H <sub>2</sub> [kPa]	Conv. [%] <sup>a</sup>	Yield [%] <sup>a</sup>	Remarks
1	Pd	40	100	8	-	Me <sub>2</sub> PhSiOH : trace
2	Pd	80	100	5	-	Me <sub>2</sub> PhSiOH : trace
3	Pt	40	100	0	-	
4	Rh	40	100	0	-	
5	Ru	40	100	0	-	
6	Pd	40	1000	<5	-	Me <sub>2</sub> PhSiOH : 3%
7	Pd	40	5000	36	-	Me <sub>2</sub> PhSiOH : 8%, (Me <sub>2</sub> PhSi) <sub>2</sub> O : 9%
8	Pd	100	5000	20	-	Me <sub>2</sub> PhSiOH : 8%, (Me <sub>2</sub> PhSi) <sub>2</sub> O : 4%
9	-	40	5000	0	-	

<sup>a</sup> NMR yields.

### (3)-3. シロキサン

(3)-2. に示した、ジメチルフェニルメトキシシランの水素化反応の結果を受け、炭素-酸素結合をもたないジシロキサンの水素化を検討することにした。炭素担持パラジウム触媒を用い、テトラメチルジフェニルジシロキサンと 5000 kPa の水素との反応を検討した (図①-5-1-2)。反応温度 40 °C および 100 °C において、反応は全く進行せず、原料基質がほぼ全量回収された。



図①-5-1-2 ジシロキサンの水素化反応

### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本研究では、砂からの有機ケイ素原料製造における反応経路の一つである「テトラアルコキシシラン等の Q 単位構造中間原料」を「有機ケイ素原料」に変換する反応に、フロー反応装置が利用可能であるかどうかを検討した。テトラアルコキシシランの水素化反応にフロー反応装置を用いたところ、炭素-酸素結合切断が選択的に進行することが分かった。一方で、炭素-酸素結合をもたないシロキサン化合物を原料とする水素化反応は原料回収にとどまった。以上の実験により、アルコキシシランの水素化反応へのフロー反応装置の応用は困難で

あると判断した。

(5) 参考文献

1) Sajiki H.; Kume A.; Hattori K.; Hirota K. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 7247;  
Sajiki H.; Kume A.; Hattori K.; Nagase H.; Hirota K.; *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*,  
7251; Monguchi Y.; Kume A.; Hattori K.; Maegawa T.; Sajiki H. *Tetrahedron*, **2006**,  
*62*, 7926; Monguchi Y.; Kume A.; Sajiki H.; *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 8384; Kume K.;  
Monguchi Y.; Hattori K.; Nagase H.; Sajiki H. *Appl. Catal. B Environ.*, **2008**, *81*,  
274.

## ①-5-2 大気圧プラズマを利用した有機ケイ素原料製造の可能性検討（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

産総研では、化学結合の解離や、高い反応性を有するラジカルやイオンの生成、それら同士の反応をはじめ、各種素反応を含む一連の操作を比較的効率よく実施できる可能性を持つプラズマプロセスに着目し、大気圧プラズマを利用した有機ケイ素原料製造の可能性について検討した。具体的には、大気圧プラズマを中核とした反応装置を設計・作製し、テトラメトキシシラン（TMOS）との反応を検討した。その結果、僅かながら Si-CH<sub>3</sub> 結合の生成が確認され、大気圧プラズマが利用できる可能性を示唆する結果が得られた。

### (2) 目的・背景

本研究開発項目は、砂からの有機ケイ素原料製造における反応経路の一つである「テトラアルコキシシラン等の Q 単位構造中間原料」を「有機ケイ素原料」に変換する反応に、大気圧プラズマが利用可能であるかどうかを検討することを目的としている。具体的には、テトラアルコキシシラン中の Si-O 結合の一部を、Si-C 結合や Si-H 結合に変換する反応に、大気圧プラズマが適用可能かどうかを検討することが第一の目的である。

大気圧、低圧を問わず、テトラアルコキシシランを用いたプラズマプロセスに関する技術調査では、報告の大半が SiO<sub>2</sub> 系薄膜堆積への適用であったが、当該研究と関連するものに、水素化反応に関する報告が 1 件なされている<sup>1)</sup>。これは、真空ポンプ等を装備した大型の減圧チャンバー内（圧力=約 15 Pa）で発生させたプラズマ中に、気化させた TEOS ならびに水素ガスを導入し、シラン化合物を合成する手法である。

この既報により、本研究で目的とする反応が低圧プラズマでは実現できることが示唆されているが、本事業では、あくまでも大気圧プラズマでの実現を目指している。これは、大量生産への対応を含む将来的な産業展開を考えた上での戦略に基づいており、減圧装置を用いるプロセスが、スケールアップなどの点で困難が想定される一方で、大気圧プラズマは、装置の改良やスケールアップに対して比較的柔軟に対応できると考えたからである。

しかしながら、低圧プラズマと比較して、大気圧プラズマでは、原料を分解（解離や電離）する役割を担う電子温度が低いため、テトラアルコキシシラン中で約 5 eV 程度の結合エネルギーを有する Si-O 結合解離の可能性から検証する必要があると考えた。

本研究開発項目では、大気圧プラズマを中核とする 2 種類の反応装置を設計・開発し、テトラメトキシシラン（TMOS）の分子変換反応を検証した。

### (3) 成果

#### (3)-1. 反応装置の設計開発

現在までに、図①-5-2-1、図①-5-2-2 に記したような 2 種類の反応装置を開発した。図①-5-2-1 は、テトラアルコキシシランに、メチルラジカルや水素ラジカル等を含む大気圧プラズマを直接照射し、テトラアルコキシシラン内の結合を解離させ、上記ラジカルとの反応を検証するための装置である。ここでは気液界面での反応を想定している。図①-5-2-2 は、気化させたテトラアルコキシシランを大気圧プラズマ中に導入・分解し、メチルラジカルや水素ラジカルとの反応を検証するための装置である。ここでは、プラズマ（気相）中での反応を

想定しており、反応成分は、プラズマの下流域に設けた冷却機構で凝縮され、液体として回収される。

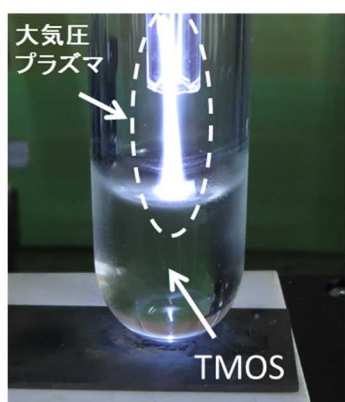
### (3)-2. TMOS からの変換反応の検討

図①-5-2-1、図①-5-2-2 の装置を用い、TMOS からの変換反応を検討した。ここでは、各装置での代表的な実施例と結果を記す。

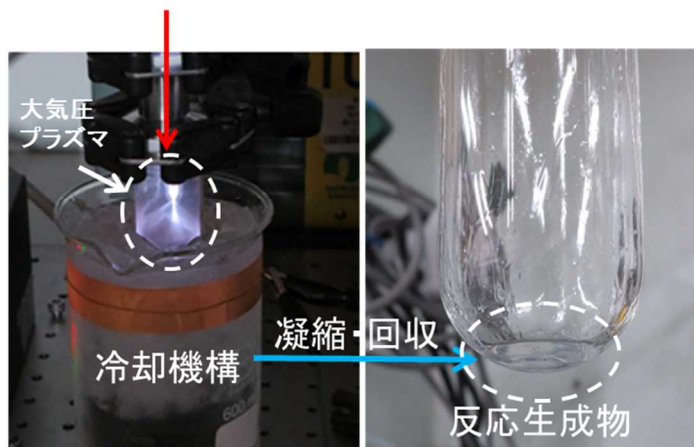
図①-5-2-1 の装置による変換反応では、メタン/アルゴン大気圧プラズマを TMOS に直接照射した。これは、TMOS にプラズマ中の電子を衝突させ、分子内の Si-O 結合を解離し、更にメタンガス由来のメチルラジカルを付加させる反応を狙ったものである。反応溶液を NMR および GC-MS により分析すると、極僅かに Si-O-CH<sub>3</sub> から Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> への変換が確認されたが、目的とする Si-C 結合を有する単位構造への変換は確認されず、また、大部分の TMOS は未反応のままであった。

一方で、図①-5-2-2 の装置を用いた変換反応では、気化させた TMOS を、メタン/アルゴン大気圧プラズマ中に供給し、下流で凝縮・回収した液体サンプルを解析した。その結果、図①-5-2-1 の場合と比較して、TMOS がなんらかに変換された生成物の割合増加が確認された。変換成分の多くは Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 結合を有する化合物であったが、ごく一部、目的とする Si-C 結合を含む有機ケイ素化合物への変換が示唆された(図①-5-2-3)。

#### TMOS(気体)供給



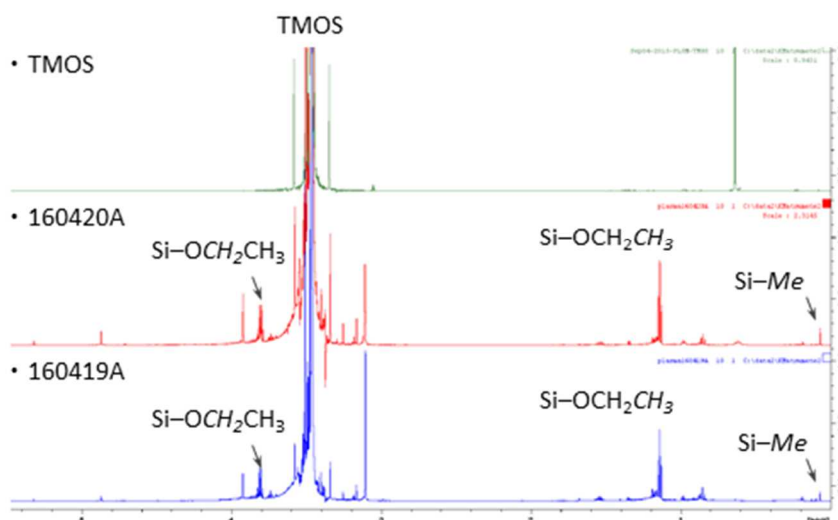
図①-5-2-1 TMOS への大気圧プラズマ直接照射法



図①-5-2-2 大気圧プラズマ中への気化 TMOS 供給、反応、凝縮法



## Y軸方向を拡大



図①-5-2-3 TMOSの<sup>1</sup>H NMRスペクトル(上段)およびTMOSと大気圧メタン/アルゴンプラズマの反応生成物の<sup>1</sup>H NMRスペクトル(中・下段)

### (4) 目標の達成状況と成果の意義、課題と今後の予定

以上のように、大気圧プラズマによるSi-O結合からSi-C結合への変換が確認されたことで、大気圧プラズマ利用による有機ケイ素原料製造の可能性が見出された。目標の達成状況を考えると、可能性の検証という視点では、目的とする変換反応を示唆する結果が得られたこと、また、その変換を実現するためのプロトタイプ装置が開発できたことで、現段階における目標は達成できたと思われる。しかしながら、実用可能な手法であるとは言い難く、本研究項目に関して、実用化に向けたさらなる展開は見込めないため、本研究に関して今後行う予定の課題はない。

### (5) 参考文献

- 1) "Method for hydrogenating silane compound", KR Patent 0057098, May 28, 2015.

### ①-5-3 メカノケミカル反応を利用した有機ケイ素原料製造の可能性検討（産業技術総合研究所）

#### (1) 成果の概要

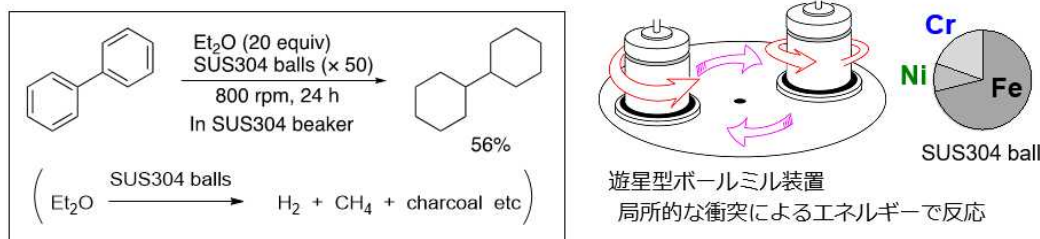
産総研では、強固な化学結合の解離を比較的効率よく実施できる可能性を持つメカノケミカル反応に着目し、これを利用した有機ケイ素原料製造の可能性について検討した。具体的には、アルコキシシランの水素化を、メカノケミカル反応装置を用いて検討した。その結果、僅かながら Si-C 結合の生成が確認され、メカノケミカル反応が利用できる可能性を示唆する結果が得られた。

#### (2) 目的・背景

本研究開発項目は、砂からの有機ケイ素原料製造における反応経路の一つである「テトラアルコキシシラン等の Q 単位構造中間原料」を「有機ケイ素原料」に変換する反応に、メカノケミカル反応が利用可能であるかどうかを検討することを目的としている。具体的には、テトラアルコキシシラン中の Si-O 結合の一部を、Si-C 結合や Si-H 結合に変換する反応に、メカノケミカル反応が適用可能かどうかを検討することが第一の目的である。

強固な結合切断が進行するメカノケミカル反応では、ジエチルエーテルから水素が発生する<sup>1)</sup>。これを利用して、芳香族化合物など、種々の安定な有機基質の水素化分解が室温で進行することが見いだされている（図①-5-3-1）<sup>2)</sup>。以上の既報により、本研究で目的とする反応がメカノケミカル反応は実現できると考えた。

#### メカノケミカル反応 : 常温・常圧で芳香族化合物の水素添加反応が進行

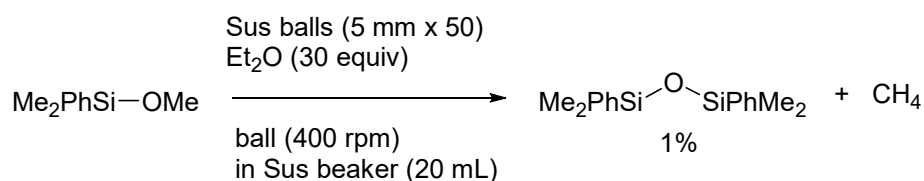


図①-5-3-1 メカノケミカル反応によるビフェニルの水素化反応(左)および メカノケミカル反応装置 (右)

#### (3) 成果

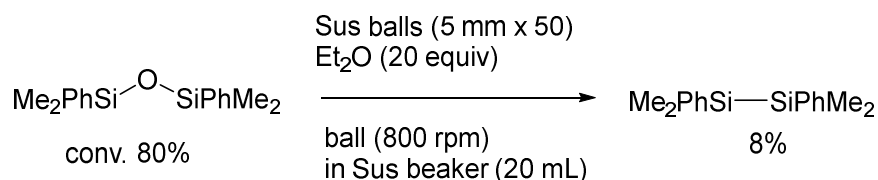
##### (3)-1. アルコキシシランからの変換反応の検討

図①-5-3-1 右の装置を用い、ジメチルフェニルメトキシシランの変換反応を検討した。結果を図①-5-3-2 に記す。原料であるジメチルフェニルメトキシシランはほぼ消失した。また、目的とするヒドロシランの生成は確認できなかった。一方で、ジシロキサンが少量 (1%) 生成した。したがって、目的とする Si-O 結合の切断ではなく、より結合エネルギーの小さな O-C 結合の切断が進行したことによりジシロキサンが生成したものと考えた。



図①-5-3-2 メカノケミカル反応を利用したアルコキシシランの水素化分解

そこで、O-C 結合を有さない、ジシロキサンの水素化を検討した。図①-5-3-2 と同様の条件で、テトラメチルジフェニルジシロキサンとジエチルエーテルの反応を検討すると、本反応でも所望とするヒドロシランの生成は確認できなかった(図①-5-3-3)。一方で、若干量のジシランの生成が確認された。これにより、Si-O 結合の切断が進行したことが示唆された。現段階では、一旦ヒドロシランが生成した後に、これが 2 分子で脱水素することでジシランが生成したものと考えている。



図①-5-3-3 メカノケミカル反応を利用したジシロキサンの水素化分解

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、課題と今後の予定

以上のように、メカノケミカル反応による Si-O 結合から Si-C 結合への変換が確認されたことで、反応手法の利用による有機ケイ素原料製造の可能性が見出された。しかしながら、実用可能な手法であるとは言い難く、本研究項目に関して、実用化に向けたさらなる展開は見込めないため、本研究に関して今後行う予定の課題はない。

#### (5) 参考文献

- 1) Sawamura, Y.; Nikawa, M.; Yabe, Y.; Goto, R.; Kawajiri, T.; Marumoto, T.; Takahashi, T.; Itoh, M.; Kimura, Y.; Sasai, Y.; Yamaguchi, Y.; Kondo, S.; Kuzuya, M.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *ACS Sus. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 683-689.
- 2) Sawamura, Y.; Kawajiri, T.; Niikawa, M.; Goto, R.; Yabe, Y.; Takahashi, T.; Marumoto, T.; Itoh, M.; Kimura, Y.; Monguchi, Y.; Kondo, S.-I.; Sajiki, H. *ChemSusChem* **2015**, *22*, 3773-3776.

## ② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

シリコーンは、主としてケイ素－炭素結合およびケイ素－酸素結合から形成されており、この2種類の結合形成を自在に制御できるようになれば、様々な高機能有機ケイ素部材の製造が可能となる。しかし、これらの結合を形成する触媒技術は極めて限定されているのが現状である。また、オリゴシランやポリシランは、特異な電子・光物性を持つケイ素系材料として、又は薄膜シリコン半導体の低温形成・塗布形成用材料として注目を集めている。オリゴシランやポリシランはケイ素－ケイ素結合を主体とする材料であり、これらを高効率・高純度・高選択的に製造するためには、ケイ素－ケイ素結合の高度な形成技術が重要となる。本研究では、以上のように高機能有機ケイ素部材製造に欠かせない、3つの基本的な含ケイ素結合であるケイ素－炭素（研究開発項目②-1）、ケイ素－酸素（研究開発項目②-2）およびケイ素－ケイ素（研究開発項目②-3）結合形成のための触媒技術開発を行う。また、開発された触媒の除去・再利用等を容易にするための触媒固定化技術（研究開発項目②-4）の開発も行う。表②-1には、これら研究開発項目の成果について一覧としてまとめて示した。なお、研究開発項目②-3は、2019年度までは研究開発項目②-1や②-2と同じ最終目標であったが、当該目標値は十分に達成できる見通しが立ったため、2020年から開発触媒が実際に生産プロセスに適用される際に求められる生産性の指標に変更した。

表②-1 研究開発項目②の成果

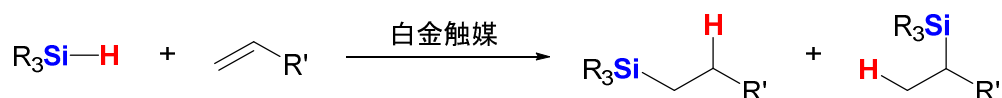
	目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
②-1 ケイ素-炭素 結合形成技 術		1) 金属ナノ粒子触媒において外部刺激応答性触媒の開発に成功。 2) 開始剤不要で空気中でも取り扱い可能な鉄触媒の開発、等に成功し、目標を達成した。	○	—
②-2 ケイ素-酸素 結合形成技 術	・1kgスケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。 ・有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。 ・有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。	1) シラノールの大量製造プロセスを確立し、反応率・選択率・スケールの数値目標を達成。ユーザー企業へのサンプル提供を複数回行うなど、目標を上回る成果を達成。2) オリゴシロキサンをワンポットで制御可能な合成法開発や反応性官能基を持つポリシロキサンの構造を精密に制御できる実用的な触媒反応開発等に成功し、有機ケイ素部材の構造制御技術を確立。	◎ 最終目標を達成し、かつ砂からケイ素部材への一貫プロセス検証まで実施	—
②-3 ケイ素-ケイ 素結合形成 技術	工業的な有用性の観点も含めて生産性の高い触媒を開発。	モノシランからのジシラン製造において実用化に耐える生産性を有する触媒を見いだした。	○	—
②-4 触媒固定化 基盤技術	触媒固定化の有効性見極める。有機ケイ素部材中の残留触媒の低減。	還元剤が不要で高活性なヒドロシリル化用固定化触媒の開発に成功。反応後の触媒金属成分は検出下限以下。	○	—

◎ 大幅達成、○ 達成、△ 部分的達成、× 未達

## ②-1 ケイ素－炭素結合形成技術

(産業技術総合研究所－(共同実施先) 東レ・ダウコーニング株式会社、  
大阪市立大学、群馬大学、関西大学)

ケイ素上に有機基を導入するためのケイ素－炭素結合形成反応は、有機ケイ素材料製造のための基幹反応の一つである。初めて有機ケイ素化合物が合成された際に用いられたのが、有機金属化合物とクロシランとの反応であり、この反応は有機マグネシウム試薬の開発とともに広く用いられるようになった。直接法が開発されてからは、主原料は直接法で製造されるものの、様々な有機基の導入に利用出来ることから、この方法は現在に至るまで工業レベルでも利用されている。一方、1940年代にヒドロシランとオレフィンまたはアルキン類との反応であるヒドロシリル化反応が見出され、有機ケイ素部材製造において最も重要なケイ素－炭素結合形成反応の一つとなっている(図②-1-1)。このように、重要なケイ素－炭素結合形成反応はいずれも60年以上前に開発された反応であり、現在重要となっている省エネルギー・省資源の観点や、より高性能な部材開発といった観点に立つと多くの問題点を抱えている。



図②-1-1 ヒドロシリル化反応

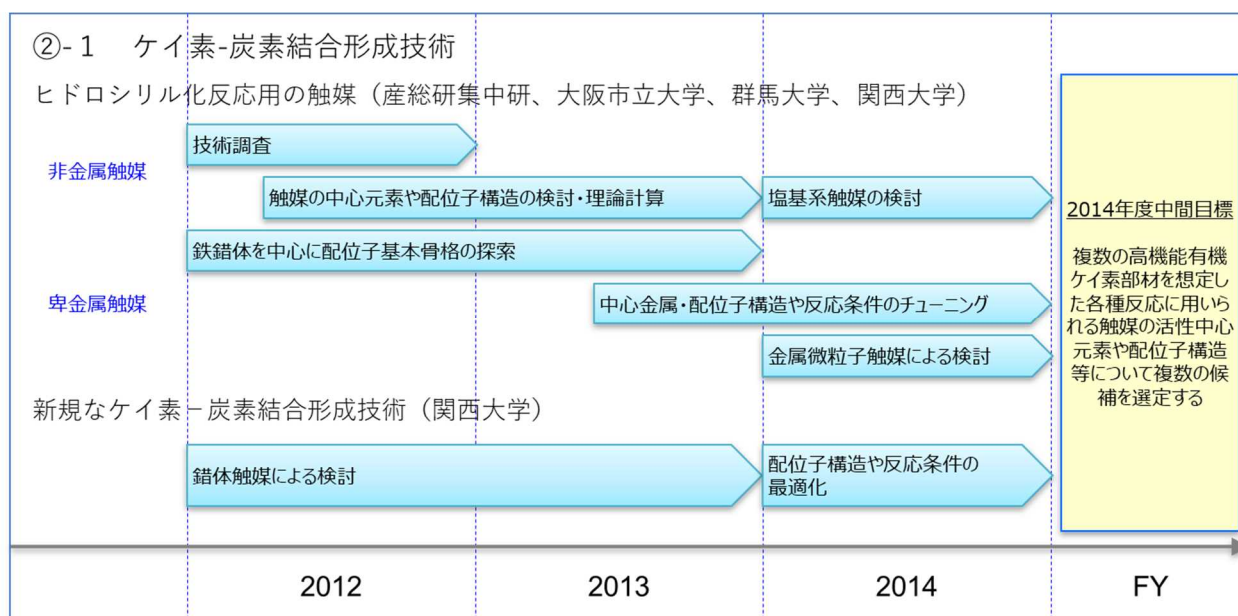
有機マグネシウム試薬を用いる反応は、様々な有機基の導入に幅広く対応できる有用な反応であるが、有機マグネシウム試薬は有機ハロゲン化合物と当量以上の金属マグネシウムから調製され、反応後多量のマグネシウム塩が発生する、また、エーテル系溶媒中で行う必要があるなど、高コストな製造法である。さらに、有機マグネシウム試薬は反応性が高いために、共存不可能な官能基があることや副反応の問題なども知られている。

ヒドロシランの不飽和炭素－炭素結合への付加反応であるヒドロシリル化反応は、有機ケイ素部材製造およびその硬化技術(硬化は、シリコーンを封止材、ゴム、接着剤などとして利用するために必要な重要技術である)として最も重要なケイ素－炭素結合形成反応であり、遷移金属錯体が触媒として利用されてきた。1950年代に白金触媒がこの反応に極めて有効であることが示されて以来、工業的には白金触媒が専ら用いられている。白金触媒は極めて高い触媒活性を示すが、ヒドロシリル化反応がシリコーンの硬化反応として多用されるため、多くの場合最終製品に白金が残留し回収することができない。最近のデータでは、世界の白金産出量200トンのうち約3%がヒドロシリル化反応に利用され、その大部分が回収できていない(A. J. Holwell, *Platinum Metal Review*, 2008, 52, 243.)。

また、白金の使用は、コストや資源の問題以外にも、硫黄化合物、リン化合物、窒素化合物などの共存により触媒被毒を受けやすいことや着色の原因となること、電子材料用途などでは残留白金が製品性能低下につながる場合があることなどの問題点も抱えている。以下に示すように、ヒドロシリル化反応では、ケイ素と水素が付加する位置の異なる2種類の物質が生成する可能性があり、その選択性の制御も課題となっている(図②-1)。さらに、アリ

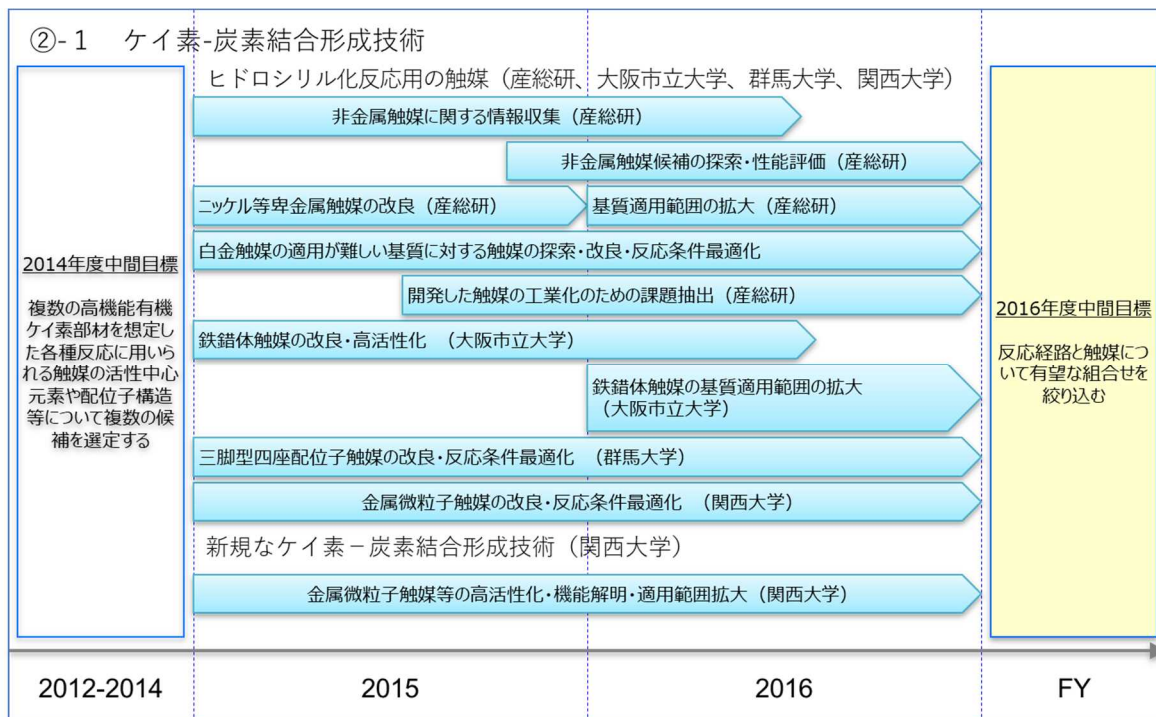
ル系化合物など一部の工業的に重要な化合物では、白金触媒では副反応が多く実用的でないことも知られている。以上のように白金を代替するヒドロシリル化触媒の開発は喫緊の課題となっている。

これらの問題点を克服し、さらに高効率・高選択的な反応開発を目指し、本開発項目では、ヒドロシリル化反応用の白金を代替する非金属又は卑金属触媒の開発、配位性官能基を有するなど白金触媒では対応が難しい工業的に重要な基質に対するヒドロシリル化触媒の開発及びヒドロシリル化や有機マグネシウム試薬を用いる方法以外の新規ケイ素－炭素結合生成反応技術について検討を行っている。以下に研究開発項目②-1の年度計画（2012-2013年度は経済産業省事業）を示す（図②-1-2～図②-1-7）。



図②-1-2 ケイ素－炭素結合形成技術に関する 2012～2014 年度計画

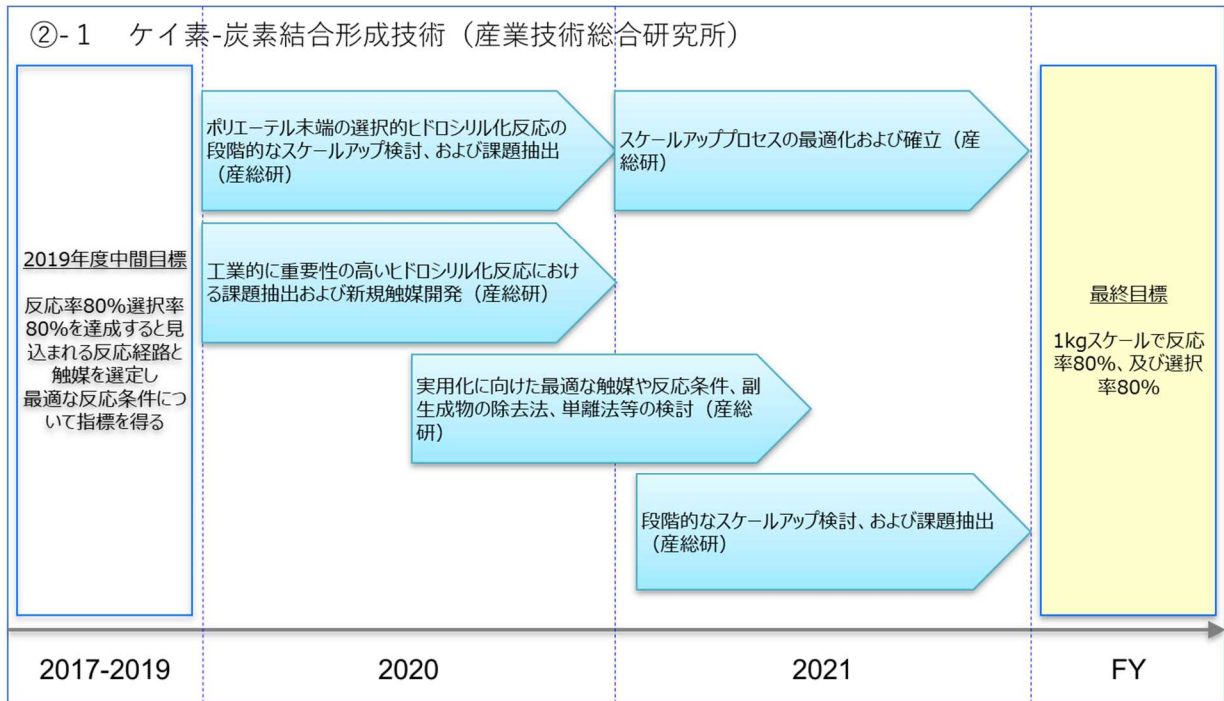




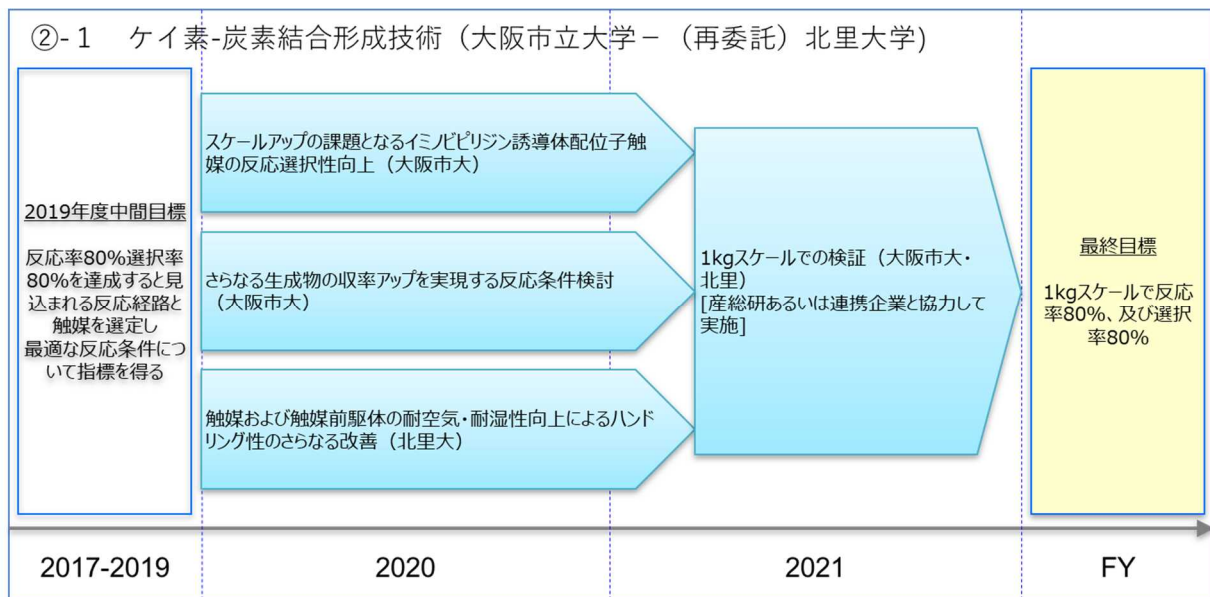
図②-1-3 ケイ素-炭素結合形成技術に関する 2015～2016 年度計画



図②-1-4 ケイ素-炭素結合形成技術に関する 2017～2018 年度計画

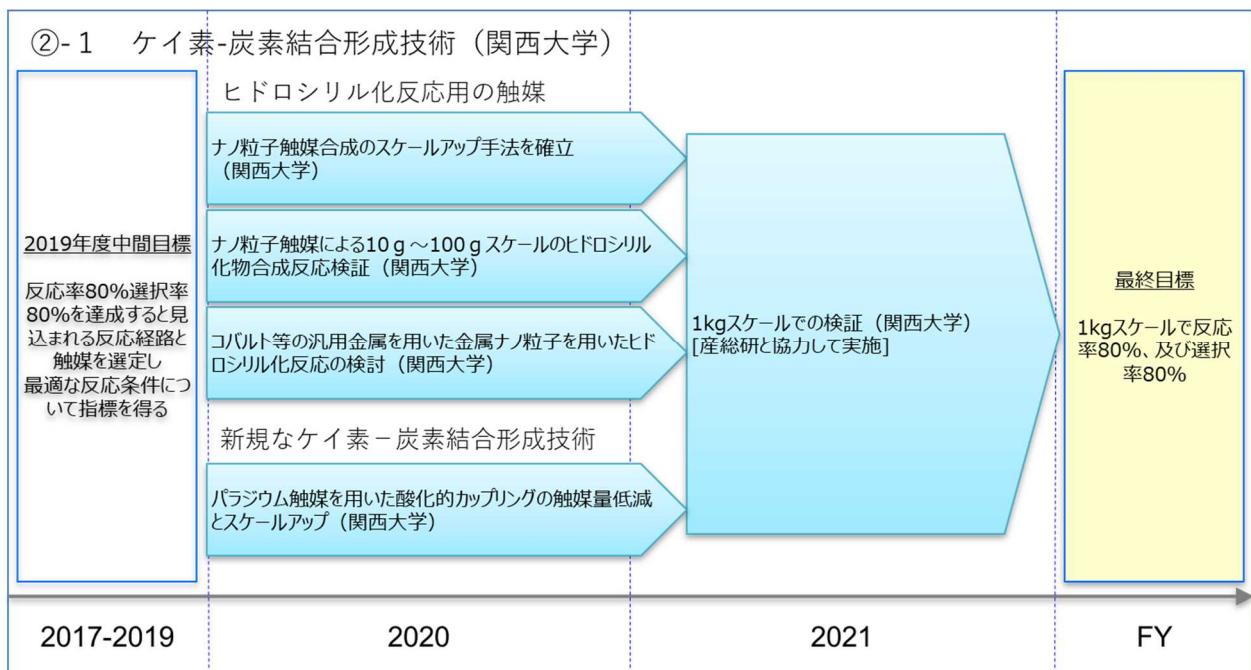


図②-1-5 ケイ素-炭素結合形成技術に関する 2020～2021 年度計画  
（産業技術総合研究所）



図②-1-6 ケイ素-炭素結合形成技術に関する 2020～2021 年度計画  
（大阪市立大学－（再委託）北里大学）





図②-1-7 ケイ素-炭素結合形成技術に関する 2020～2021 年度計画（関西大学）

## ②-1-1 ヒドロシリル化反応用触媒の開発

(産業技術総合研究所－(共同実施先) 東レ・ダウコーニング株式会社、  
大阪市立大学－(再委託先) 北里大学、関西大学)

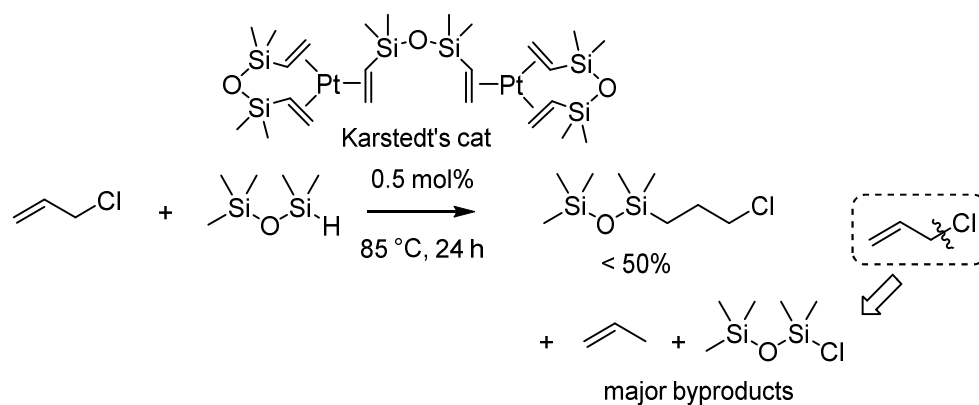
### ②-1-1-1 塩化アリルのヒドロシリル化触媒の開発 (産業技術総合研究所)

#### (1) 成果の概要

産総研では、白金触媒の適用が困難とされる塩化アリルのトリクロロシランによるヒドロシリル化に取り組んだ。その結果、塩化アリルのヒドロシリル化に極めて高い触媒活性を示すロジウム触媒を見出すことに成功した。また、この触媒系を用いた反応では、遷移金属触媒を用いた塩化アリルの反応で一般的に見られる、プロペンの副生がほとんど進行しないことを明らかにした。

#### (2) 目的・背景

アリル化合物のヒドロシリル化は、シランカップリング剤を代表とする有機ケイ素材料の合成に重要な反応である。本反応は、従来の工業用白金触媒を用いると、副反応が併発するため反応選択性が低いことが知られている(図②-1-1-1-1)<sup>1)</sup>。また、白金触媒の代替としてイリジウム<sup>2)</sup>およびルテニウム触媒<sup>3)</sup>が開発されているものの、いずれも反応には加熱を要し、またシランカップリング剤の機能低下につながる脱塩素反応が競争的に進行することが知られている(図②-1-1-1-2)。

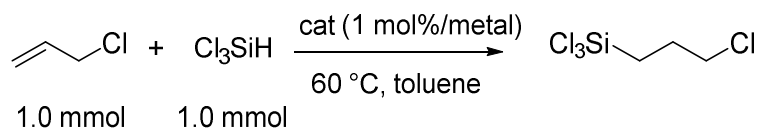


図②-1-1-1-1 Karstedt's 触媒を用いた塩化アリルのヒドロシリル化反応



ドロシリル化体の生成は極めて少量に留まった (entries 1-3)。次に、工業用白金触媒である Speir's 触媒および Karsted's 触媒を用いて同様に反応を検討すると、対応するドロシリル化体がそれぞれ 32% および 13% の収率で得られた (entries 4, 5)。次に、種々のロジウム錯体を用いてドロシリル化反応を検討した。多くの場合、ドロシリル化体の生成量は 10% 以下であったのに対し (entries 6-15)、 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  を触媒として用いた場合には収率 54% でドロシリル化体が得られた (entry 16)。ルテニウム触媒を用いた場合には、ほとんど原料回収にとどまった (entry 17)。

表②-1-1-1-1. 塩化アリルとトリクロロシランの反応における触媒スクリーニング



entry	金属	cat.	Time/h	yield/%*
1	Ir	[IrCl(cod)] <sub>2</sub>	2.5	12
2		[(Et <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> IrH <sub>2</sub> (Cl)] <sub>2</sub>	3	<1
3		[(Et <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> IrH <sub>2</sub> (SiEt <sub>3</sub> )] <sub>2</sub>	3	<1
4	Pt	Speire' s catalyst	3	32
5		Karsted' s catalyst	3	13
6		[RhCl(coe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3	8
7		[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	3	8
8		[RhOH(cod)] <sub>2</sub>	3	7
9		[Rh(cod)(NCMe) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	2.5	6
10		[Rh(cod) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	2.5	11
11	Rh	[Rh(nbd)]BF <sub>4</sub>	2.5	<5
12		Rh(acac)(cod)	2.5	<5
13		Rh(acac)(ethylene) <sub>2</sub>	2.5	5
14		Rh(allyl)(cod)	2.5	<5
15		[Cp*RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	2.5	ND
16		[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	3	54
17	Ru	[Cp*RuCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3	ND

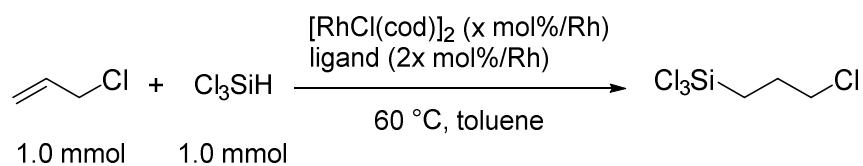
\* NMR により決定した

### (3)-2. ロジウム触媒におけるリン配位子の効果

先の実験結果から、ロジウムおよびリン配位子の組み合わせが、塩化アリルの選択的ヒドロシリル化に有効であることが分かった。そこで、本反応におけるリン配位子のスクリーニ

ングを行った。ロジウム触媒を用いた塩化アリルのヒドロシリル化における、リン配位子の効果を示した(表②-1-1-1-2)。種々のリン配位子の触媒活性を検討したところ、前項の反応では1 mol%という多くの触媒量を用いていたが、検討を重ねることにより、最大0.01 mol%と、前項の1/100の触媒量で反応が進行することが明らかになった。それらの検討の中で、アルキル鎖で架橋された二座のリン配位子はその架橋の長さでヒドロシリル化体の収率に違いがあることが分かった。架橋部位にエチル基、プロピル基、およびブチル基を用いたビス(ジフェニルホスフィノ)アルカンではプロピル基が最も高い収率を示した(entries 1-4)。最終的にはロジウム金属換算で0.05 mol%の[RhCl(cod)]<sub>2</sub>と0.1 mol%のdpppを用い、トルエン中、60 °Cで20.5時間攪拌することによって、ヒドロシリル化体を95%の収率で得ることに成功した(entry 3)。さらに、リン上の置換基をシクロヘキシル基に変更し、先程と同様に架橋部位のアルキル基の影響を観察した。すると、ジフェニルホスフィンがリン上に置換されたものと同様にプロピル基の時にもっとも高い収率を与えたが、全体的にその収率はジフェニルホスフィンのもものと比べて低下した(entries 5-7)。これは(3)-5にて後述するが、ロジウムを用いる場合のヒドロシリル化反応の律速段階がアルケンのRh-Si結合への挿入であり<sup>4)</sup>、電子供与性置換基であるシクロヘキシル基がこの反応速度を低下させていると考えている。架橋部位にフェニル基が含まれているリン二座配位子がヒドロシリル化反応に与える影響も検討した。配位狭角の大きな配位子を用いた場合には反応はほとんど進行しなかったが(entries 8-10)、フェニレン鎖で架橋されたリン二座配位子であるdppbzでは、収率93%で目的とするヒドロシリル化体が得られた(entry 11)。

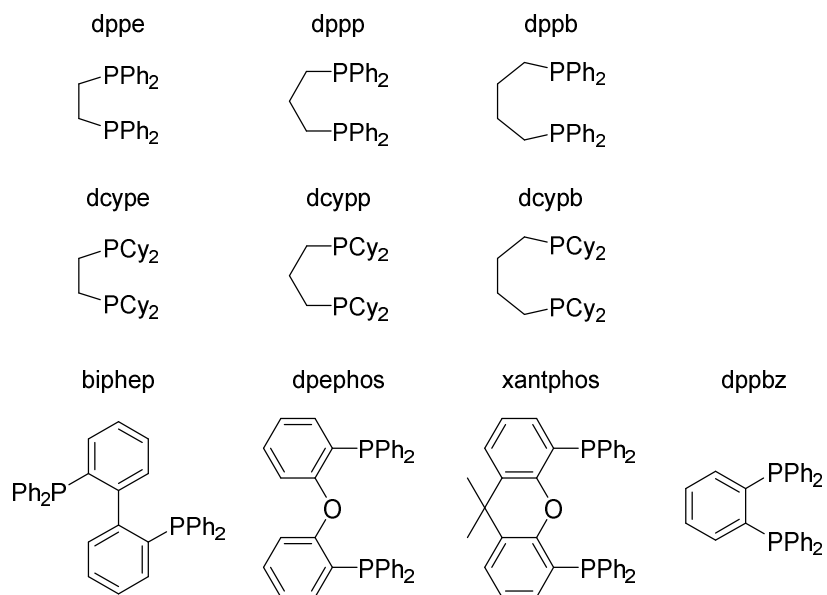
表②-1-1-1-2. ロジウム/リン配位子を触媒とする塩化アリのヒドロシリル化反応



entry	ligand	x mol%	time/h	yield/%*
1	dppe	0.01	16	20
2	dppp	0.01	19.5	31
3	dppp	0.05	20.5	95
4	dppb	0.01	16	10
5	dcype	0.01	2	NR
6	dcypp	0.005	15	26
7	dcypb	0.01	2	4
8	biphep	1	2.5	<5
9	dpephos	1	3	<5
10	xantphos	1	3	<5
11	dppbz	1	3	93

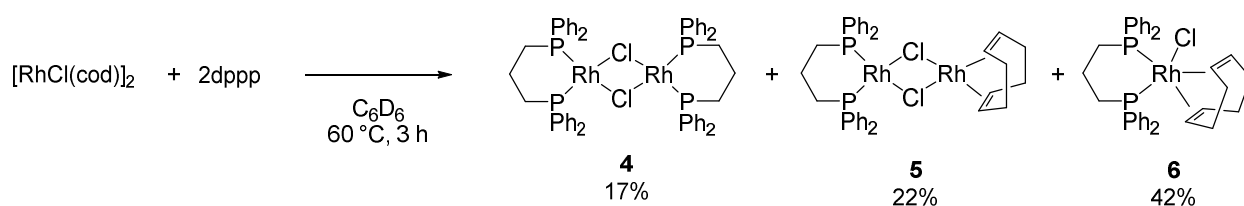
\* NMR により決定した

略語一覧



### (3)-3. ロジウム錯体における活性種の同定

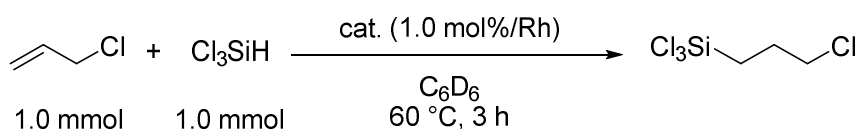
(3)-2 において  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  と dppp の組み合わせが塩化アリルのヒドロシリル化において有効であることが明らかになった。本反応における活性種を知ることは、反応機構が明らかになるからだけではなく、新たなヒドロシリル化の触媒を設計するためにも非常に重要である。そこで、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  と dppp との量論反応を行い、活性種の特定を試みた(図②-1-1-1-4)。重ベンゼン中、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  と 2 当量の dppp とを 60 °C で 3 時間反応させたところ、 $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dppp})]_2$  (**4**)、 $[\{(\text{cod})\text{Rh}\}(\mu\text{-Cl})_2\{\text{Rh}(\text{dppp})\}]$  (**5**)、および  $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{dppp})]$  (**6**) がそれぞれ NMR 収率 17%、22%、および 42% で得られた。これらの錯体は既法に基づき別途合成し、NMR にて帰属をした<sup>5)</sup>。



図②-1-1-1-4  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  と dppp との反応

単離した錯体 **4-6** を用いて塩化アリルのヒドロシリル化を行った(表②-1-1-1-3)。重ベンゼン中、1.0 mmol の塩化アリルとトリクロロシランとを 1.0 mol% の触媒 **4-6** の存在下、60 °C で 3 時間反応させた。錯体 **4** と **6** を用いたヒドロシリル化反応では、ヒドロシリル化体を 84% および 82% と、ほぼ同じ収率を与えることが分かった(entries 1, 3)。一方で、錯体 **5** を用いた場合、ヒドロシリル化体の収率は 17% と低収率に留まった。このことから、錯体 **4** および **6** は塩化アリルのヒドロシリル化反応において、中間体の一つであることが推定できる。

表②-1-1-1-3. ロジウム錯体を触媒とする塩化アリルのヒドロシリル化反応



entry	cat.	yield/%*
1	$[\text{RhCl}(\text{dppp})]_2$ ( <b>4</b> )	84
2	$(\text{dppp})\text{RhCl}_2(\text{cod})$ ( <b>5</b> )	17
3	$\text{RhCl}(\text{dppp})(\text{cod})$ ( <b>6</b> )	82

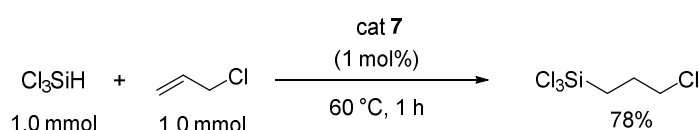
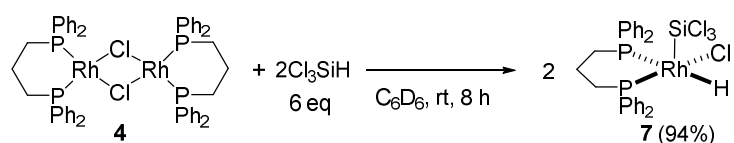
\* NMR により決定した

### (3)-4. ロジウム錯体 **4** のトリクロロシランおよび塩化アリルとの反応

(3)-3 にて錯体 **4** が塩化アリルのヒドロシリル化を高効率で行うことを見出した。そこで、より詳細な反応機構を調べるため **4** とトリクロロシランおよび塩化アリルとの反応を検討し

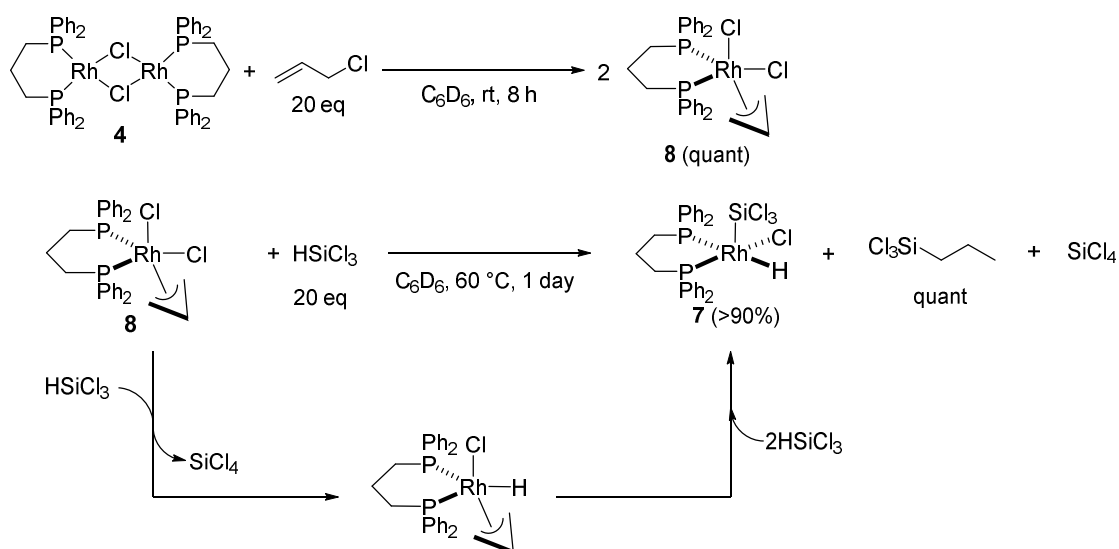


錯体 **4** とトリクロロシランとを重ベンゼン中、室温で反応させたところ、シリル錯体 **7** が収率良く生成した(図②-1-1-1-5 上)。錯体 **7** は新規の錯体であり、各種 NMR にて同定を行った。錯体 **7** を触媒として 1 mol% 用い、塩化アリルのヒドロシリル化を検討したところ、60 °C、1 時間という短時間でヒドロシリル化体が収率 78% で生成した(図①-1-1-1-5 下)。このことからシリル錯体 **7** はヒドロシリル化反応において触媒として機能することが示された。



図②-1-1-1-5 錯体 **4** とトリクロロシランとの反応および触媒反応への応用

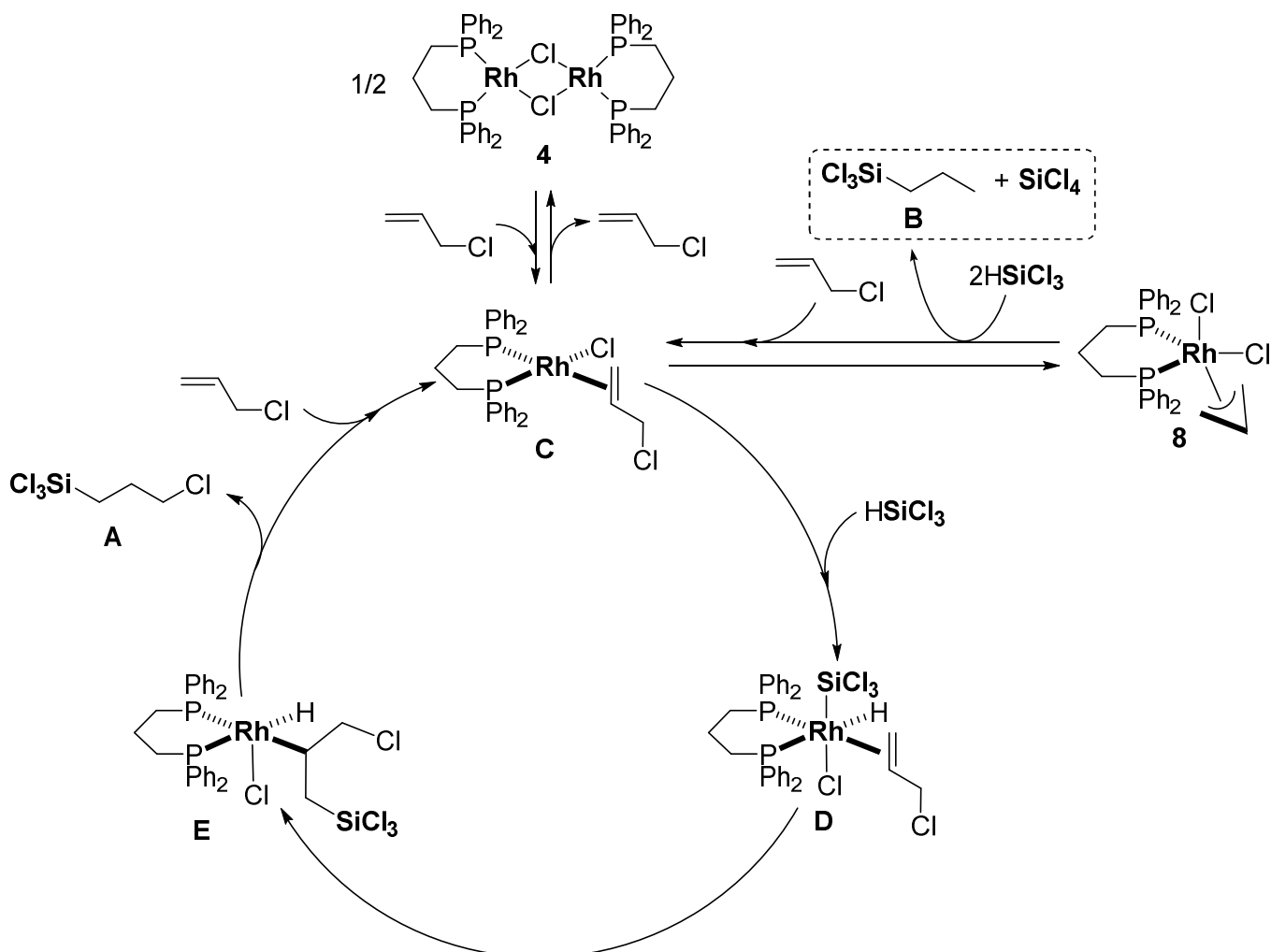
錯体 **4** と塩化アリルを反応させたところ、 $\pi$ アリル錯体 **8** が定量的に生成した(図②-1-1-1-6 上)。錯体 **8** も **7** と同様にヒドロシリル化反応を試したところ、興味深いことに目的のヒドロシリル化体は全く観測されず、代わりにトリクロロプロピルシランが定量的に生成することがわかった(図②-1-1-1-6 下)。また、同時に  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR によって  $\text{SiCl}_4$  も生成していることを確認した。これは、 $\pi$ アリル錯体が  $\text{HSiCl}_3$  と反応することにより  $\text{SiCl}_4$  の放出を伴いヒドリド錯体が生成し、これの還元的脱離を経て生成するプロペンが、さらにヒドロシリル化されることにより反応が進行したものと考えられる(図②-1-1-1-6 下)。



図②-1-1-1-6 錯体 **4** と塩化アリルの反応および  $\pi$ アリル錯体 **8** とトリクロロシランの反応

### (3)-5. ヒドロシリル化反応の反応機構

(3)-4にてロジウム二核錯体 **4** のトリクロロシランと塩化アリルに対する反応性を明らかにした。これらの結果から反応機構を推定した (図②-1-1-1-7)。まず、錯体 **4** と塩化アリルが反応して錯体 **C** が生成する。次に錯体 **C** とトリクロロシランが反応し、塩化アリルが配位したシリル錯体 **D** が生成する。これは反応系中においてシリル錯体 **7** に塩化アリルが配位し、錯体 **D** が生成するとも考えられる。錯体 **D** からは塩化アリルの Rh-H 結合や Rh-Si 結合への挿入が考えられるが、ロジウムを用いるヒドロシリル化反応においては Rh-Si 結合へ挿入することが知られているため (modified Chalk-Harrod 機構)<sup>4)</sup>、本反応においても Rh-Si 結合への挿入反応が進行し、錯体 **E** が生成していると考えている。最後に錯体 **E** からヒドロシリル化生成物 **A** が脱離し、塩化アリルの再配位により錯体 **C** が再生すると考えられる。また、錯体 **C** にトリクロロシランが反応する前に、塩化アリルの C-Cl 結合切断が起こると、 $\pi$  アリル錯体 **8** が生成する。これが、再びヒドロシランと反応すると副生成物としてプロピルシランとテトラクロロシランを副生するとともに、ロジウム(I)種を再生する。



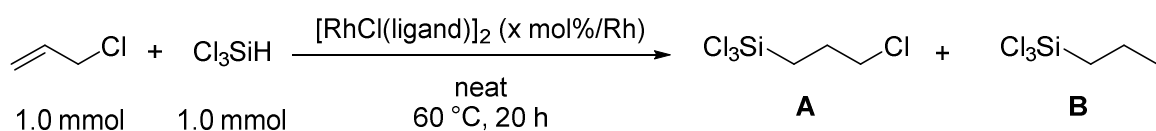
図②-1-1-1-7 推定反応機構

### (3)-6. ロジウム二核錯体の合成と触媒反応への応用

(3)-3 では [RhCl(dppp)]<sub>2</sub> (**4**) が塩化アリルのヒドロシリル化において最も活性が高いこと

を示した。前項で提案された、modified Chalk-Harrod 機構の律速段階は Rh-Si 結合へのアルケンの挿入であり、これは金属中心が電子不足の状態であれば反応が加速する。よって、様々な配位子を持つロジウム二核錯体を合成し、その触媒活性を評価した(表②-1-1-1-4)。アルキル鎖でつながったリン二座配位子では、収率は最大でも 22%と低収率であった(entries 1-3)。一方で、フェニレン鎖で架橋したリン二座配位子である dppbz の場合、95%という高収率でヒドロシリル化生成物を与えることが明らかとなった(entry 4)。そこで、触媒量の低減を行ったところ、0.005 mol%では 95%でヒドロシリル化生成物を与えたが、0.0005 mol%での収率は 11%であった(entries 5, 6)。そこで、dppbz に様々な置換基を導入して、収率の比較を行った。まず、フェニレン鎖に電子求引基であるフッ素を導入した dppbz<sup>F</sup>を用いてヒドロシリル化を検討した。すると、0.05 mol%においては定量的にヒドロシリル化生成物を与え、0.0005 mol%の触媒量においても dppbz よりも高い収率(32%)でヒドロシリル化生成物を与えた(entry 8)。そこで、0.0005 mol%の触媒量での最適条件を検討したところ、トリクロロシランを 3 当量用いることで、収率 70%まで向上させることに成功した。さらに、これらの反応において、副生成物の収率を他の反応条件同様に 1%以下に抑えることに成功している。次に、フェニレン鎖に電子供与基を導入した dppbzOMe や、リン上のフェニル基に電子求引基や電子供与基を持つ CF<sub>3</sub>-dppbz や MeO-dppbz でも同様の反応を検討したが、その収率はどれも 10%を上回らなかった(entries 10-12)。

表②-1-1-1-4. ロジウム二核錯体を触媒とする塩化アリのヒドロシリル化反応

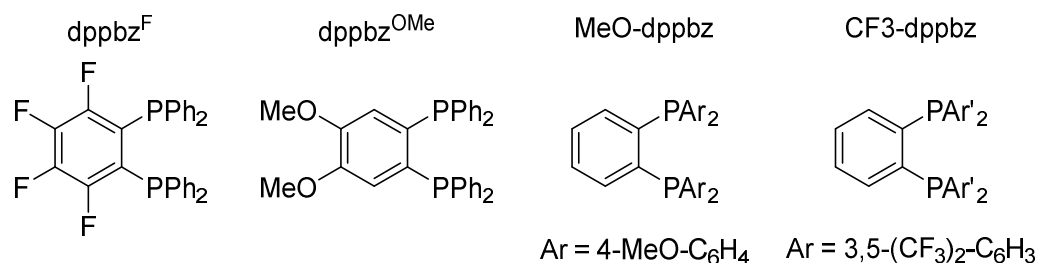


entry	ligand	X mol%	A yield/%*	B yield/%*
1	dppe	0.05	3	0.6
2	dppp	0.05	13	0.3
3	dppb	0.05	22	0.4
4	dppbz	0.05	>95	5
5	dppbz	0.005	95	0.5
6	dppbz	0.0005	11	0.2
7	dppbz <sup>F</sup>	0.05	>99	1.6
8	dppbz <sup>F</sup>	0.0005	32	0.6
9**	dppbz <sup>F</sup>	0.0005	70	0.3
10	dppbz <sup>OMe</sup>	0.0005	9.4	0.3
11	CF <sub>3</sub> -dppbz	0.0005	2.4	0.2
12	MeO-dppbz	0.0005	1.2	0.2

\* NMR により決定した

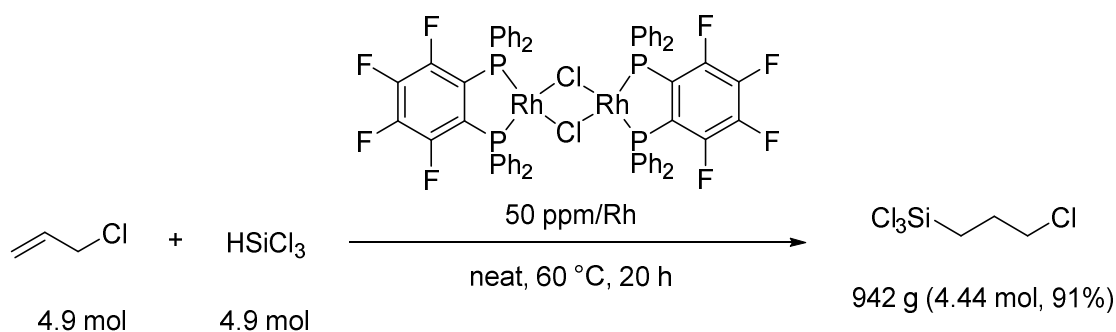
\*\* 3 当量のトリクロロシランを使用

略語一覧



本反応の工業的有用性を示す目的で、反応スケールを 1 kg にまでスケールアップを行った。dppbz<sup>F</sup>を指示配位子とするロジウム(I)触媒を 50 ppm 存在下、塩化アリル(4.9 mmol)とヒドロシラン(4.9 mmol)からなる反応溶液を 60 °Cで 20 時間攪拌することで、最終的には

91%の単離収率(942 g)で目的とするクロロプロピルシランを得ることが出来た(図②-1-1-1-8)。



図②-1-1-1-8 クロロプロピルシランのキログラムスケール合成

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

白金触媒では適用困難とされる塩化アリルの高効率ヒドロシリル化反応を達成した。本反応により、極めて少ない触媒量で選択性良く目的とするヒドロシリル化体を生成することが可能となった。今後は、活性種の構造決定に取り組むと同時に、さらなる反応活性の向上に取り組む。また、本反応に関しては工業化に向けてスケールアップ等に取り組む。

#### (5) 参考文献

- 1) Sabourault N.; Mignani G.; Wagner A.; Mioskowski C. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2117; Jankowiak M.; Maciejewski H.; Gulinski J. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 4478.
- 2) Tanaka M.; Hayashi T.; Mi Z.-H. *J. Mol. Catal.*, **1993**, *81*, 207; Igarashi M.; Shimada S.; et al. *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *752*, 141-146.
- 3) 信越化学工業株式会社, 特開平 10-85605.
- 4) Sasaki S.; Sumimoto M.; Fukuhara M.; Sugimoto M.; Fujimoto H.; Matsuzaki S. *Organometallics*, **2002**, *21*, 3788; Hua Y.; Nguyen H. H.; Trog G.; Berlin A. S.; Jeon J. *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 5890.
- 5) Meissner A.; Koenig A.; Drexler H.-J.; Thede R.; Baumann W.; Heller D. *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 14721.
- 6) NEDO プレスリリース「有機ケイ素原料を効率的に合成できるロジウム錯体触媒を開発」  
2021/5/11

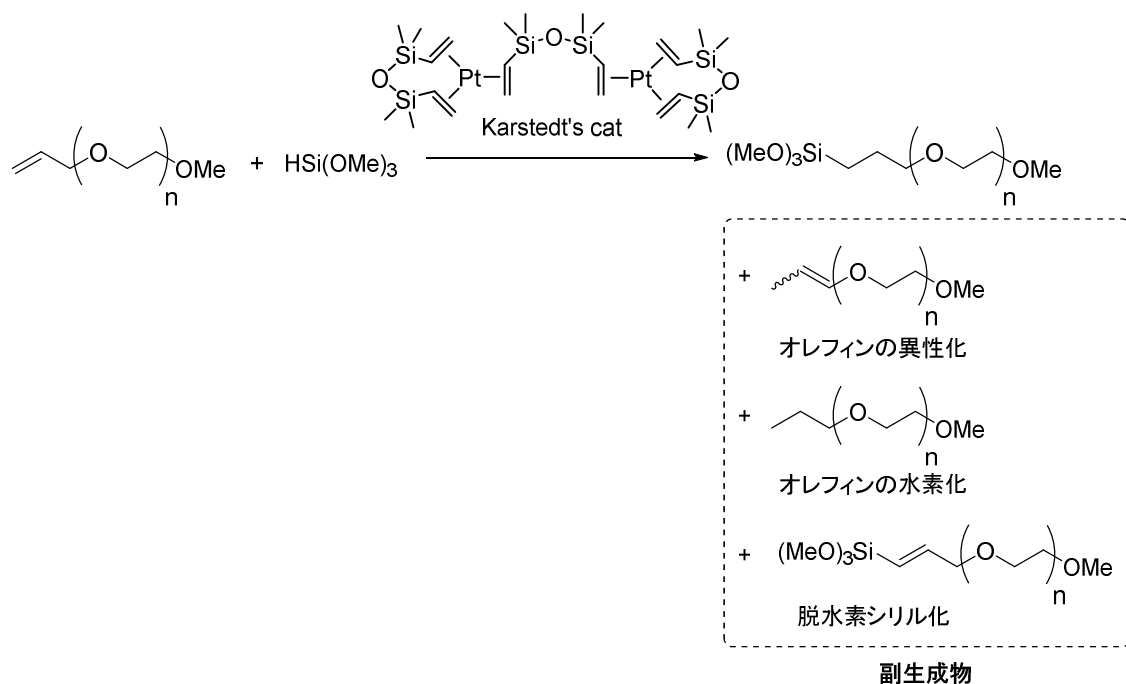
## ②-1-1-2 アリルエーテルのヒドロシリル化触媒の開発 (産業技術総合研究所)

### (1) 成果の概要

産総研では、白金触媒では困難であるポリエチレングリコールモノアリルエーテルの選択的ヒドロシリル化に取り組んだ。その結果、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルに極めて高い触媒活性および選択性を示すルテニウム触媒を見出すことに成功した。

### (2) 目的・背景

高い生体適合性と低い毒性のため、ポリエチレングリコール (PEG) 由来の機能性ポリマーは多くの生体関連物質、表面修飾、マイクロコンタクトプリンティング、高分子電解質の重要な原料として広く用いられている。白金触媒を用いたヒドロシリル化反応は、様々な官能性ポリエチレングリコールを合成するための重要な反応の一つである。しかし、これまでの白金触媒、特に Karstedt's 触媒を用いた反応ではオレフィンの異性化や、水素化、脱水素シリル化などの副反応が進行することが知られている (図②-1-1-2-1)<sup>1,2)</sup>。そこで、本研究では白金触媒に代わるポリエチレングリコールモノアリルエーテルの高選択的ヒドロシリル化反応を開発することを目的とした。



図②-1-1-2-1 Karstedt's 触媒を用いたポリエチレングリコールアリルエーテルのヒドロシリル化反応

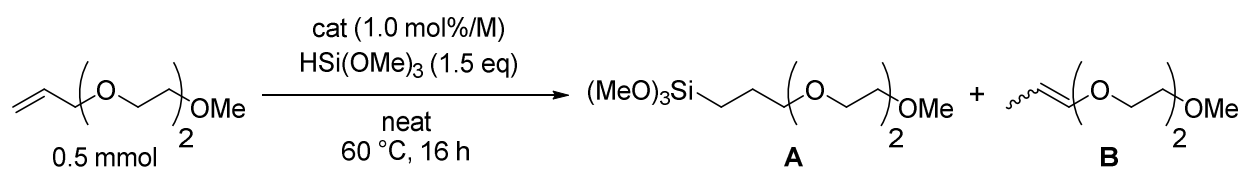
### (3) 成果

#### (3)-1. アリル化合物のヒドロシリル化反応

種々の遷移金属錯体をスクリーニングした (表②-1-1-2-1)。モデル基質としてジエチレングリコールの末端にメチル基とアリル基が置換したアリルエーテルを用いた。そのアリルエーテルに対して、1.5 当量のトリメトキシシランと触媒を 1.0 mol% 加え、60 °C で 16 時間攪拌し、反応終了後に NMR にて収率を計算した。まず、ポリエチレングリコールアリルエーテ

ルのヒドロシリル化反応に用いられる白金触媒である Karstedt's 触媒の触媒活性を評価した。原料はすべて消費し、目的のヒドロシリル化生成物を 62%の収率で得た (entry 1)。しかし、この反応では同時に *E/Z* 異性体 **B** も 20%の収率で得られており、Karstedt's 触媒の選択性が高くないことが分かった。そこで、他の金属を用いて同様の反応を検討した。アルコキシシランを用いたヒドロシリル化に有用である  $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$  (cod = 1,5-cyclooctadiene) や<sup>3)</sup>、その同族金属であるロジウム錯体として  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  を用いたが、どの場合においても目的のヒドロシリル化生成物の収率は中程度であった (entries 2, 3)。一方で、ルテニウム触媒である  $[\text{RuCl}_2(\text{cod})_2]_n$  を用いたところ、ヒドロシリル化生成物を 84%の収率と、これまでの金属の中で最も高収率で得られ、また、*E/Z* 異性体も 5%と高選択的にヒドロシリル化生成物が得られることが分かった。そこで、種々のルテニウム錯体を用いてヒドロシリル化反応を検討した。cod 配位子の代わりに *p*-cymene やベンゼン、メシチレン、DMSO (dimethyl sulfoxide) などの配位子を用いたが、いずれの場合においても収率は 61%から 80%と、cod 配位子の場合よりも低収率となった (entries 4-8)。ところが、ノルボルナジエン配位子 (nbd) を持つ  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$  を同反応に用いた場合、*E/Z* 異性体がほとんど観測されず、ヒドロシリル化生成物がほぼ定量的に得られることが分かった (entry 9)。

表②-1-1-2-1. アリルエーテルのヒドロシリル化反応における触媒スクリーニング



entry	cat.	% conv.	% yield(A/B)*
1	Karstedt's catalyst	>99	62/20
2	$[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$	>99	71/14
3	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	>99	68/n. d.
4	$[\text{RuCl}_2(\text{cod})_2]_n$	>99	84/5
5	$[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$	>99	80/6
6	$[\text{RuCl}_2(\text{benzene})]_n$	>99	72/11
7	$[\text{RuCl}_2(\text{mesitylene})]_2$	>99	76/15
8	$\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4$	>99	61/18
9	$[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$	>99	99/<1

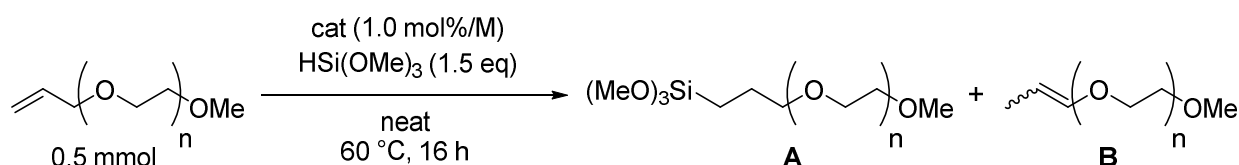
\* NMR により決定した

このように、ルテニウム錯体である  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$  がモデル基質のアリルエーテルのヒドロシリル化において有用な触媒であることが分かったため、次にこの触媒の基質一般性を調べることにした。

### (3)-2. $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$ のヒドロシリル化反応における基質一般性

(3)-1 において  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$  が高効率でアリルエーテルのヒドロシリル化反応を促進することが分かったので、その基質一般性を検討した。具体的にはエチレングリコール鎖の炭素数を 1 から 3 までのものを用いて、Karstedt's 触媒との比較を行った (表②-1-1-2-2)。反応は (3)-1 と同条件で行っており、0.5 mmol のアリルエーテルに 1.5 当量のトリメトキシシランと対応する触媒を 1.0 mol% 加え、60 °C で 16 時間攪拌し、反応終了後に NMR にてヒドロシリル化生成物と *E/Z* 異性体の収率を計算した。Karstedt's 触媒の場合は、エチレングリコール鎖が伸びるにつれて *E/Z* 異性体の収率が増加した。一方で、 $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$  を用いた場合にはエチレングリコール鎖が伸びても、*E/Z* 異性体はほとんど観測されず、ほぼ定量的にヒドロシリル化生成物を与えることが分かった。

表②-1-1-2-2 異なる長さのエチレングリコール鎖を持つアリルエーテルのヒドロシリル化反応



entry	n	cat.	% conv.	% yield(A/B)*
1	1	Karstedt's catalyst	>99	76/19
2	1	$[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$	>99	99/<1
3	2	Karstedt's catalyst	>99	62/20
4	2	$[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$	>99	99/<1
5	3	Karstedt's catalyst	>99	69/27
6	3	$[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$	>99	99/<1

\* NMR により決定した

### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

白金触媒では選択性の低いポリエチレングリコールアリルエーテルのヒドロシリル化反応を改善すべく、様々な触媒を検討した。その結果、ルテニウム触媒である  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})]_n$  を用いることでポリエチレングリコールアリルエーテルの高効率ヒドロシリル化を達成した。本反応は少ない触媒量で、かつ高選択的に目的とするヒドロシリル化体を生成することが可能と



なった。本成果は、得られた基盤技術を基に企業連携へと発展し、新しい有機ケイ素材料の開発につながった。今後多様な企業ニーズに応える形で、本技術の深化が期待される。

(5) 参考文献

- 1) Roy A. K. *Adv. Organomet. Chem.*, **2007**, *55*, 1.
- 2) Nakajima Y.; Shimada S. *RSC. Adv.*, **2015**, *5*, 20603.
- 3) Quirk J. M.; Kanner B. US4658050.

②-1-1-3 アリルアミンのヒドロシリル化触媒の開発（産業技術総合研究所）

(1) 成果の概要

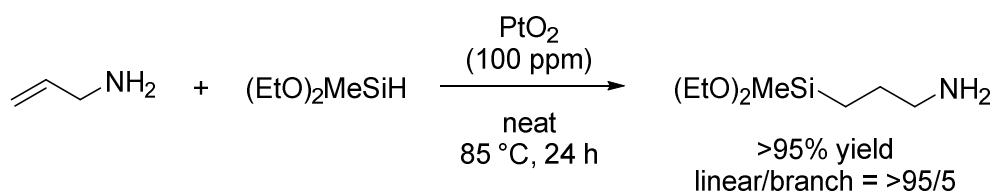
産総研では、効果的な触媒が現状ではほとんど見出されていないアリルアミンのヒドロシリル化に取り組んだ。その結果、アリルアミンのヒドロシリル化に極めて高い触媒活性を示すロジウム触媒を見出すことに成功した。

(2) 目的・背景

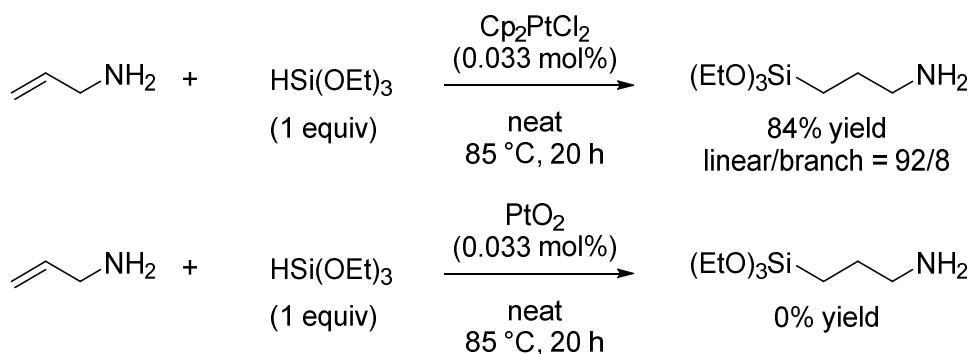
シランカップリング剤の簡便供給を指向して、反応性官能基を含んだアリル化合物の中でとくにアリルアミンのヒドロシリル化に注目した。アリルアミンは配位性の窒素原子と活性プロトンをも有しており触媒毒となりやすいため、これまでにアリルアミンとアルコキシシランのヒドロシリル化反応に関する論文は白金を触媒とする 2 例が知られるのみである（図②-1-1-3-1）。例えば、式(a)に示すように、Mioskowski らは PtO<sub>2</sub> 触媒を用いたアリルアミンとジエトキシメチルシランとのヒドロシリル化が収率よく進行することを報告している<sup>1)</sup>。また、式(b)に示すように、Gao らは Cp<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (Cp = cyclopentadienyl) 触媒を用いたアリルアミンとトリエトキシシランのヒドロシリル化が進行すること、また Mioskowski らの PtO<sub>2</sub> 触媒はトリエトキシシランの反応に利用することができないことを報告している<sup>2)</sup>。

このように、アリルアミンのヒドロシリル化における基質適用範囲については不明瞭な部分が多く残されている。そこで、ヒドロシリル化触媒として汎用される白金触媒以外の遷移金属触媒を検討することとした。アリルアミンのヒドロシリル化は挑戦的な課題であるため、初期検討として取り扱い容易な貴金属触媒を用いることで課題達成へ向けた知見を収集した。具体的には本事業での取り組みにおいて、塩化アリルのヒドロシリル化に有効であることが見出されているロジウムやイリジウムの利用に着目した。

(a) Mioskowski et al.



(b) Gao et al.



図②-1-1-3-1 白金触媒を用いたアリルアミンのヒドロシリル化

## (3) 成果

表②-1-1-3-1 塩化アリルとトリクロロシランの反応における触媒スクリーニング

		allyl amine	silane % conv. <sup>a</sup>	product % yield <sup>a</sup> (linear/branch)	n-PA % yield <sup>a</sup>	TMOS % yield <sup>a</sup>	
entr y	metal	ligand	% conv. <sup>a</sup>				
1	[IrCl(cod)] <sub>2</sub>	none	>95	>95	trace	13	33
2	[IrCl(cod)] <sub>2</sub>	2PPh <sub>3</sub>	>95	>95	trace	17	35
3	[IrCl(cod)] <sub>2</sub>	dppp	>95	>95	trace	19	36
4	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	none	>95	>95	27/4	14	24
5	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2PPh <sub>3</sub>	>95	>95	78/4	8	5
6	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2P(o-Tol) <sub>3</sub>	>95	>95	24/7	17	19
7	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2P(p-Tol) <sub>3</sub>	>95	>95	74/5	6	7
8	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2P(p-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	>95	>95	73/3	5	6
9	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	>95	>95	21/2	18	35
10	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2P(2-furyl) <sub>3</sub>	>95	>95	76/2	4	5
11	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2PCy <sub>3</sub>	>95	>95	50/5	19	17
12	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	2P(benzyl) <sub>3</sub>	>95	>95	82/2	5	7
13	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	dppp	>95	>95	58/3	12	13
14	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	dppe	>95	>95	50/6	15	16
15	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	dppb	>95	>95	64/2	7	12
16	[RhCl(cod)] <sub>2</sub>	dppf	>95	>95	28/4	17	24

17	$[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$	dcpb	>95	>95	61/3	21	14
18	$[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$	2IPr	94	>95	24/n. d.	17	20
19	$[\text{RhOH}(\text{cod})]_2$	None	>95	>95	19/n. d.	18	22
20	$[\text{RhOH}(\text{cod})]_2$	2PPh <sub>3</sub>	>95	>95	81/2	3	7
21	$[\text{RhOH}(\text{cod})]_2$	2P(benzyl) <sub>3</sub>	>95	>95	80/1	3	9
22	$[\text{RhOMe}(\text{cod})]_2$	None	>95	>95	26/n. d.	12	21
23	$[\text{RhOMe}(\text{cod})]_2$	2PPh <sub>3</sub>	>95	>95	74/2	3	7
24	$[\text{RhOMe}(\text{cod})]_2$	2P(benzyl) <sub>3</sub>	>95	>95	79/1	4	6
25	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	None	>95	>95	21/3	12	23
26	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	2PPh <sub>3</sub>	>95	>95	72/5	5	6
27	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$	2P(benzyl) <sub>3</sub>	>95	>95	69/1	3	6
28	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	none	>95	>95	83/3	6	8
29	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (r. t.)	none	>95	>95	64/3	8	14
30	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (110 ° C)	none	>95	>95	64/3	7	8

\* Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis in the presence of mesitylene as internal standard.

アリルアミンとトリメトキシシランをモデル基質として、1 M トルエン溶媒中、80 °C、16 時間の条件において、各種遷移金属塩と配位子のスクリーニングを行った(表②-1-1-3-1)。塩化アリルとアルコキシシランのヒドロシリル化に有効であった $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ は、配位子の添加にかかわらず、本反応において目的のヒドロシリル化体を与えなかった(entries 1-3)。そこで、イリジウムと同族元素であるロジウムに着目し、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ を用いて反応を検討したところ、中程度の収率(27%)で目的とするヒドロシリル化体を得られた(entry 4)。また、副生成物として位置異性体であるブランチ体の生成物が4%、還元体であるノルマルプロピルアミン(n-PA)が14%、ヒドロシランの不均化体であるTMOSが24%生じた。本条件に対して、単座のリン配位子であるトリフェニルホスフィンを添加したところ、生成物の収率が78%まで向上し、n-PAおよびTMOSの生成も抑制された(entry 5)。この結果を得て、さまざまな電子的効果および立体的効果を期待して、各種単座のリン配位子を検討したところ、トリベンジルホスフィンがトリフェニルホスフィンよりもわずかに目的物収率の改善が見られた以外は、良好な結果は得られなかった(entries 6-12)。同様に、各種二座のリン配

位子や NHC 配位子を用いた検討を行ったが、単座のリン配位子の収率を上回る結果は得られなかった (entries 13-18)。続いて、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  を用いた検討で良好な結果が得られたトリフェニルホスフィンとトリベンジルホスフィンを用いて、前駆体であるロジウム塩の検討を行った。中性ロジウム塩である  $[\text{RhOH}(\text{cod})]_2$  および  $[\text{RhOMe}(\text{cod})]_2$ 、カチオン性ロジウム塩である  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  をそれぞれ用いて検討した結果、配位子を添加した際にヒドロシリル化体の収率が改善される傾向は共通していたが、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$  を大幅に上回る結果は得られなかった (entries 19-27)。以上の結果から、最後に最も汎用性の高いロジウム触媒のひとつとして知られている Wilkinson 錯体 ( $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ) を用いて検討したところ、目的のヒドロシリル化体が 83%、ブランチ体が 3% で得られ、n-PA (6%)、TMOS (8%) の生成を大幅に抑制することができた。 (entry 28)。80 °C で反応を実施することが、良好な収率の実現に必要なことも明らかとなった (entries 29 and 30)。

表②-1-1-3-2 アルコキシシランの基質適用範囲

entr y	HSiR <sub>3</sub>	allyl amine % conv. <sup>a</sup>	silane % conv. <sup>a</sup>	product % yield <sup>a</sup> (linear/branch)	n-PA % yield <sup>a</sup>	R <sub>4</sub> Si % yield <sup>a</sup>
1	HSi(OMe) <sub>3</sub>	>95	>95	83/3	6	8
2	HSi(OEt) <sub>3</sub>	>95	>95	92/4	5	5
3	HSiMe(OMe) <sub>2</sub>	>95	>95	50/3	18	6
4	HSiMe(OEt) <sub>2</sub>	>95	>95	48/4	20	20

\* Determined by <sup>1</sup>H NMR analysis in the presence of mesitylene as internal standard.

続いて、Wilkinson 錯体を用いたアリルアミンのヒドロシリル化反応における、アルコキシヒドロシランの基質適用範囲を検討した (表②-1-1-3-2)。トリエトキシシランを用いることで、ヒドロシリル化体の収率は 92% (ブランチ体 4%) まで改善した一方、メチルジアルコキシシランを用いた場合は収率が中程度となった (entries 2-4)。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

配位性の窒素原子および活性プロトンを含み、困難な基質とされるアリルアミンとトリアルコキシシランのヒドロシリル化反応を汎用性のロジウム触媒である Wilkinson 錯体を用いることで達成した。今後は、産業界ニーズに即して企業連携を展開することで実用化を狙う。

(5) 参考文献

- 1) Sabourault N.; Mignani G.; Wagner A.; Mioskowski C. *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2117.
- 2) Wua H.; Zheng C.; Chen N.; Zhu J.; Gao D. *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 1576.

## ②-1-1-4 リン含有オレフィンのヒドロシリル化触媒の開発（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

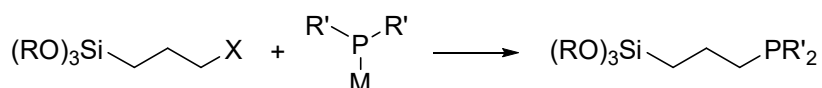
産総研では、白金触媒では困難であるヘテロ官能基化オレフィン類の選択的ヒドロシリル化に取り組んだ。その結果、ホスフィン・ボラン錯体によって保護されたリン含有オレフィンを基質として選択して各種検討を行ったところ、イリジウム触媒を用いることで効率的にヒドロシリル化が進行することを見出した。

### (2) 目的・背景

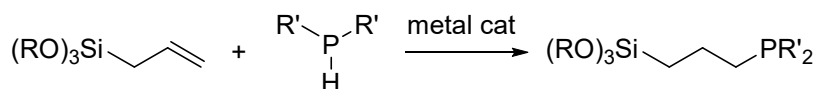
有機合成において、リン化合物は金属配位子や還元剤などとして広く活用されており、リン官能基をゼオライトなどの固体材料に担持することで、不均一系触媒や金属捕捉剤としての応用も可能となる。無機表面にリン官能基を固定化するためには、アルコキシシリル基とリン官能基を持つシランカップリング剤を利用する方法が主に取られてきた。このようなシランカップリング剤の典型的な合成法として、アルキルハライドの金属リン化合物による求核置換（図②-1-1-4-1、式 a）<sup>1)</sup>や C-C 不飽和結合の触媒的ヒドロホスホリル化（図②-1-1-4-1、式 b）<sup>2)</sup>など、リン化学種と有機シランとの様々な C-P 結合形成反応が開発されている。これに対し、産総研ではオレフィンのヒドロシリル化による C-Si 結合形成を基盤とした本化合物群の合成法を検討した。しかし、3 価のリン原子を含んだオレフィン類のヒドロシリル化反応は、金属触媒への配位能が高く、また 3 価から 5 価への酸化に対する安定性が低いことから、これまでにほとんど報告されていない。

今回、リン含有オレフィンのヒドロシリル化を実現するために、反応性の高い 3 価リン原子に対する適切な保護基を活用することを考案した。本研究では、ホスフィン・ボラン錯体<sup>3)</sup>によって保護されたリン含有オレフィンを基質として選択し、各種検討を行ったところ、イリジウム触媒<sup>4)</sup>を用いることで、効率的にヒドロシリル化が進行することを見出した（図②-1-1-4-1、式 c）。生成物はシリカゲルクロマトグラフィーにて容易に精製でき、空気下でも十分に安定に取り扱うことが可能である。また、配位したボランの脱保護を行うことで、フリーの 3 価リンを持つ化合物を得ることもできた。

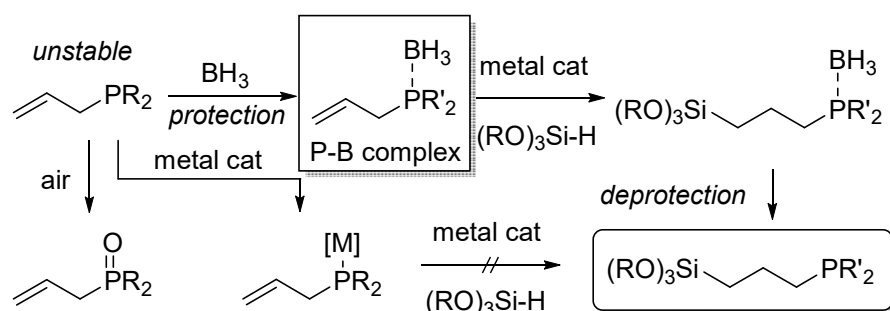
(a) Nucleophilic substitution of alkyl halide with metal phosphide



(b) Hydrophosphination of C-C unsaturated bonds



(c) **This work:** Hydrosilylation of olefins with phosphorus-borane complex



図②-1-1-4-1 (a) (b) リン含有シランカップリング剤の従来合成法、(c) 本研究

### (3) 成果

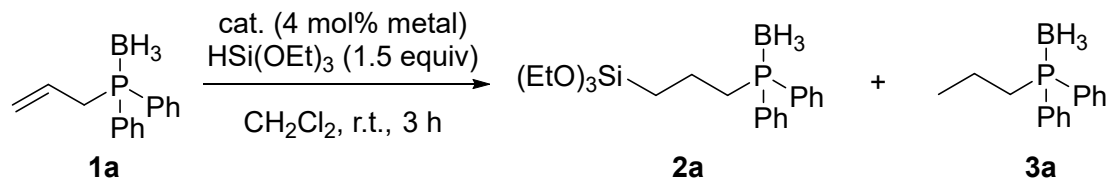
#### (3)-1. リン含有オレフィンのヒドロシリル化反応の条件検討

まず、アリルジフェニルホスフィンボラン錯体 (**1a**) とトリエトキシシランのヒドロシリル化をモデル反応として、4 mol%/M の遷移金属触媒を用いてスクリーニングを行った (表②-1-1-4-1)。なお、**1a** の合成については、アリルジフェニルホスフィンが空气中で比較的不安定であったことから、クロロジフェニルホスフィンをボランジメチルスルフィド錯体で保護し、その後 Grignard 試薬によりアリル基を導入するワンポット反応によって行った。**1a** を Speier 触媒や Karstedt 触媒など従来の白金触媒で反応させたところ、低収率ながら目的化合物 **2a** を得ることができた (entries 1 and 2)。しかし同時に、主要な副反応としてオレフィンの還元による **3a** の生成が確認されたことから、他の遷移金属触媒の検討へと移った。これまでに、産総研でオレフィンのヒドロシリル化触媒として検討を行ってきた  $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  または  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  との反応を試みた結果、ロジウム触媒を用いた反応では目的の生成物を得ることができなかつたものの (entry 3)、イリジウム触媒を用いた反応では、**3a** の生成を抑制しながら 88% の収率で **2a** を得ることができた (entry 4)。また、シリカゲルクロマトグラフィーにより分解することなく、**2a** を 74% 収率で単離することができた。その他のイリジウム触媒を検討したところ、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{OMe}]_2$  または  $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  を用いる反応は収率と選択性がともに低下した (entries 5 and 6)。また、ボラン錯体の必要性を確認するため、市販のアリルジフェニルホスフィン (純度 95%) とカルステッド触媒または  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  との反応をアルゴン雰囲気下のグローブボックスにて行ったところ、いずれの場合にも所望の生成物は観測されなかつた (entries 7 and 8)。また、最も一般的なホスフィン配位子の一つであるトリフェニルホスフィンの存在下では、 $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  の触媒活性が



大幅に抑制された (entry 9)。したがって、イリジウム触媒によるアリルリン化合物のヒドロシリル化反応において、ボランによるリンの保護が重要であることが示された。

表②-1-1-4-1 リン含有オレフィンのヒドロシリル化反応における条件検討

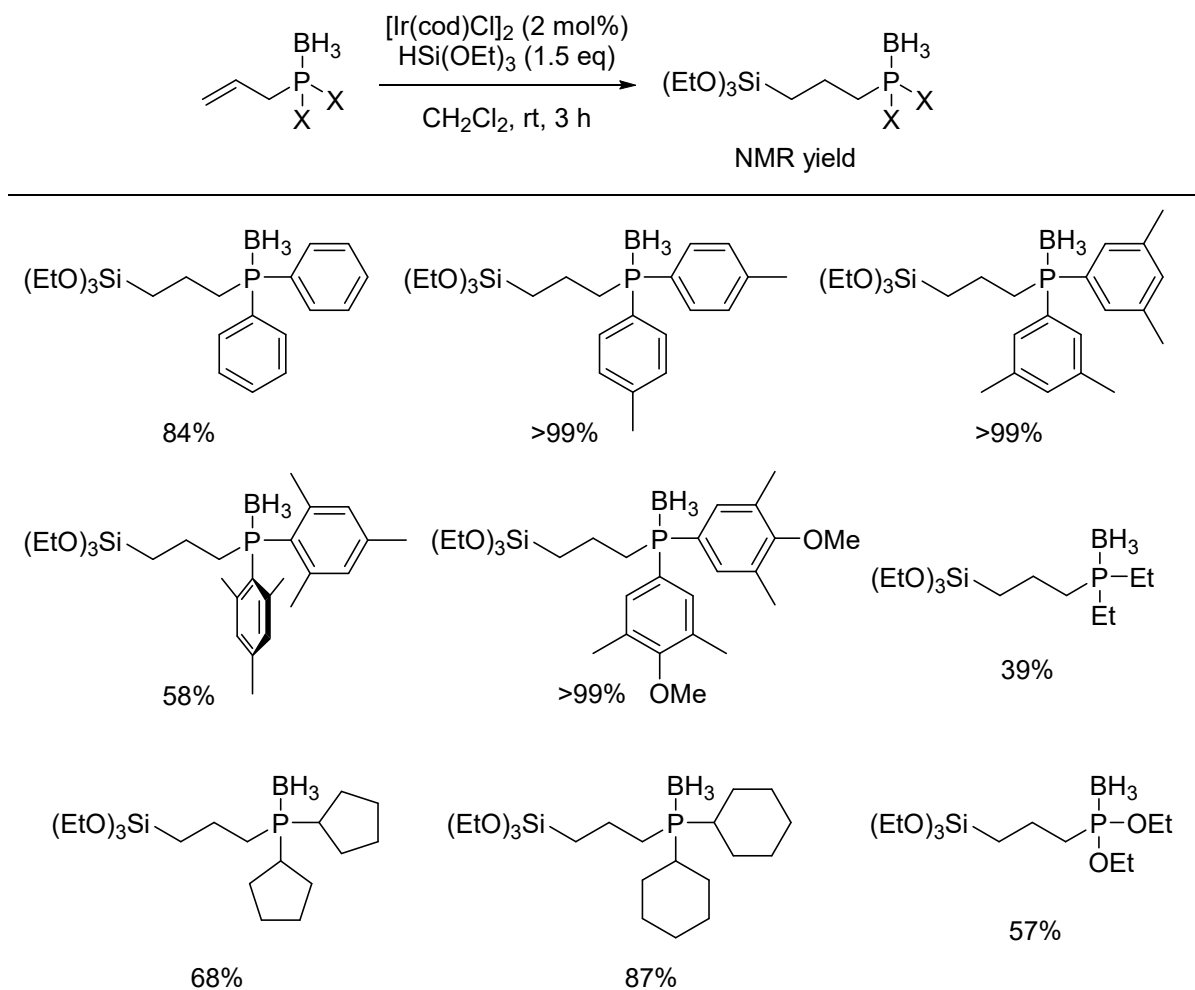


entry	cat.	% conv. (1a) <sup>a</sup>	% yield (2a) <sup>a</sup>	% yield (3a) <sup>b</sup>
1	Speier's cat	15	7	7
2	Karstedt's cat	54	14	12
3	[Rh(cod)Cl] <sub>2</sub>	6	n. d.	<5
4	[Ir(cod)Cl] <sub>2</sub>	>99	88 (74) <sup>c</sup>	<5
5	[Ir(cod)OMe] <sub>2</sub>	25	4	10
6	[Ir(cod) <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	18	n. d.	7
7 <sup>d</sup>	Karstedt's cat	5	n. d.	n. d.
8 <sup>d</sup>	[Ir(cod)Cl] <sub>2</sub>	18	n. d.	<5
9 <sup>e</sup>	[Ir(cod)Cl] <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	7	n. d.	n. d.

<sup>a</sup> Determined by <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR spectroscopic analysis with trimethyl(phenyl)silane as an internal standard. <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopic analysis with trimethyl(phenyl)silane as an internal standard. <sup>c</sup> Isolated yield. <sup>d</sup> Allyldiphenylphosphine was used instead of **1a**. The products **2a** and **3a** should be without borane protection. <sup>e</sup> Performed with triphenylphosphine (20 mol%).

### (3)-2. リン含有オレフィンのヒドロシリル化反応における基質適用範囲

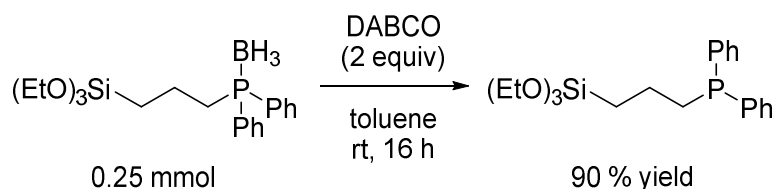
(3)-1 において [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> が高効率でリン含有オレフィンのヒドロシリル化反応を促進することが分かったので、その基質適用範囲を検討した。具体的にはアリルホスフィンボランのリン上の置換基を各種検討した (図②-1-1-4-2)。反応は (3)-1 と同条件で行っており、0.5 mmol のアリルホスフィンボランに 1.5 当量のトリメトキシシランと [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> を 2.0 mol% 加え、室温で 3 時間攪拌し、反応終了後に NMR にてヒドロシリル化生成物の収率を計算した。リン上の置換基については、芳香族置換基、脂肪族置換基、アルコキシ基のいずれにおいても反応は進行し、中程度から定量的な収率にて対応するヒドロシリル化体が生成した。



図②-1-1-4-2 リン含有オレフィンのヒドロシリル化における基質適用範囲

### (3)-3. ホスフィン・ボランの脱保護

最後に、生成物中のリンに配位したボランの脱保護について検討を行った(図②-1-1-4-3)。既知の手法<sup>5)</sup>に従い、求核性の高いDABCO(1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン)を用いた脱保護をトルエン中室温で行ったところ、アルコキシシリル基を損なうことなく、90%単離収率にて脱保護体を得ることに成功した。



図②-1-1-4-3 ホスフィン・ボランのDABCOによる脱保護

### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

白金触媒では選択性の低いアリルホスフィンボラン類のヒドロシリル化反応を改善すべく、様々な触媒を検討した。その結果、イリジウム触媒である[Ir(cod)Cl]<sub>2</sub>を用いることでア

リルホスフィンボラン類の高効率ヒドロシリル化を達成した。リンを含んだオレフィン類のヒドロシリル化が達成されたことにより、得られた各種リン官能基系シランカップリング剤を基盤とした、固体配位子や金属抽出剤などの様々な用途における応用が期待できる。

(5) 参考文献

- 1) Gao, H.; Angelici, R. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *149*, 63-74.
- 2) Glueck, D. S. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 14276-14285.
- 3) (a) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4023-4078. (b) Brunel, J. M.; Faure, B.; Maffei, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 665-698.
- 4) (a) Srinivas, V.; Nakajima, Y.; Sato, K. Shimada, S. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 12-15. (b) Gao, W.; Ding, S. *Synthesis* **2020**, *52*, 3549-3563. (c) Xie, X.; Zhang, X.; Yang, H.; Ji, X.; Li, J.; Ding, S. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 1085-1093.
- 5) Lloyd-Jones, G. C.; Taylor, N. P. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5423-5428.

## ②-1-1-5 ヒドロシリル化反応用鉄錯体触媒の開発（大阪市立大学）

### (1) 成果の概要

大阪市立大学およびその再委託先である北里大学は、ケイ素化学で重要であるヒドロシリル化反応に着目し、安価で安定した供給が可能であり、また極めて毒性の低い鉄およびコバルトを中心金属とする錯体触媒の開発を目指して研究を行った。

大阪市立大学においては、非対称ターピリジン、ジイミン、ジカルベンピリジン、イミノピピリジン等を配位子とする鉄錯体を合成し、その触媒能を検討した。その結果、イミノピピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体が反応基質であるオレフィンならびにケトンのいずれに対しても高いヒドロシリル化触媒能を示すことを明らかにした。また同配位子を有するコバルト錯体もこの両基質に対して、非常に高い基質選択的ヒドロシリル化触媒作用を示すことを見出し、またこの基質選択性のスイッチングも容易に行えることを明らかにした。精巧にデザインされた配位子を有する卑金属錯体触媒の開発と並行して、市販されている無置換ターピリジン等を配位子とする卑金属錯体触媒の開発も行い、 $[\text{Co}(\text{tpy})\text{Br}_2]/\text{K}_2\text{CO}_3$  触媒系においては、従来反応活性化剤として使用してきた取扱いの難しい  $\text{NaNHET}_3$  を使用することなく触媒活性を発現できることを見出した。これにより、市販の配位子、安価な卑金属、汎用性の高い  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を組み合わせた触媒系が構築でき、実用化に大きく前進した。加えて、この触媒系では反応終了後に反応液を少量のシリカゲルカラムを通すだけで  $\text{Co}$  を完全に除去（検出下限以下に）できることを実験的に確認した。また 1.6 kg スケールでのヒドロシリル化反応実験を行い、目的生成物の収率が 98%、反応選択性が 95%であることを確認した。

### (2) 目的・背景

炭素間不飽和結合へのヒドロシリル化反応は、ケイ素-炭素結合を生成する反応として工業界でよく利用されている。この反応には触媒が必要ではあるものの、理想的には副生成物を伴わない原子効率の良い反応である。触媒としては Speire's 触媒や Karstedt's 触媒に代表される白金触媒などの貴金属の錯体が工業的にはよく用いられている。しかし白金は高価で産出地が限られている。そのような貴金属に依存している産業は、世界情勢の変化により危機に直面する危険性をはらんでいる。そのため安定的かつ持続的に産業が発展するためには、代替金属による錯体触媒の開発が必要である。

本研究開発項目では、入手の容易な卑金属に注目し、高い触媒活性を示す錯体を開発することを目的の一つとしている。なかでも、安価で、採掘地に限定がなく、そのため安定的に供給され、さらに毒性も極めて低い鉄およびコバルトに注目して研究を行った。

### (3) 成果

#### (3)-1. 非対称ターピリジン、ジイミン、ジカルベンピリジン等を配位子とする鉄錯体の触媒能

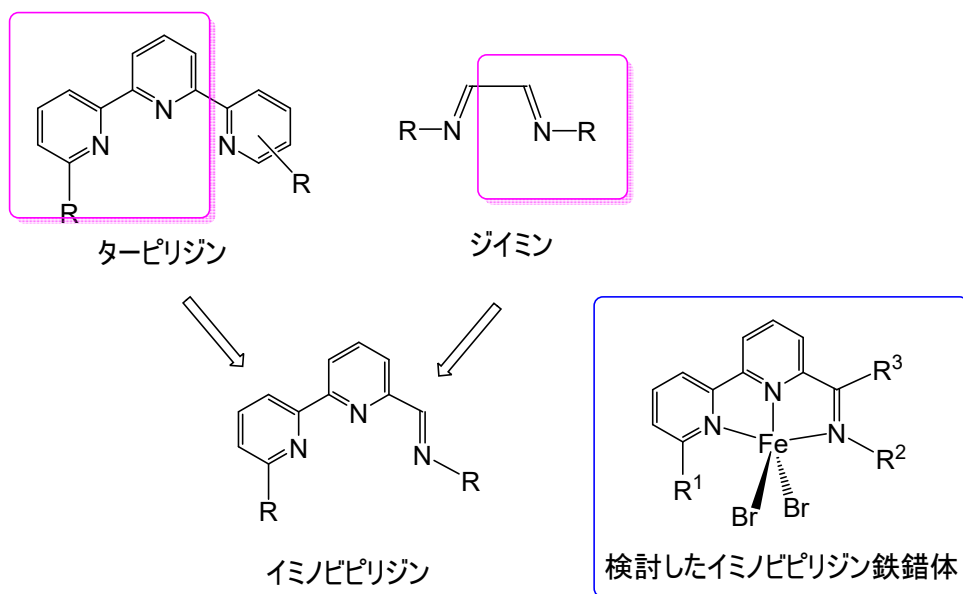
ヒドロシリル化反応を行う鉄錯体触媒は既にいくつか報告されている<sup>1,2)</sup>。本プロジェクトでは非対称ターピリジン配位子を有する鉄錯体<sup>3)</sup>、ジイミン配位子を有する鉄錯体<sup>4)</sup>、ジカルベンピリジン配位子を有する鉄錯体を触媒とするヒドロシリル化反応を検討し、それぞれ一級シラン、二級シラン、三級シランに特徴的に触媒活性を示すことを見出した（表②-1-1-5-1）。

表②-1-1-5-1 非対称ターピリジン、ジイミン、ジカルベンピリジンを用いた配位子とする鉄錯体とヒドロシリル化触媒能

$\text{HSiR}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Fe cat.}} \text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$			
Fe cat. =			
	非対称ターピリジン鉄錯体	ジイミン鉄錯体	ジカルベンピリジン鉄錯体
対象シラン	一級シラン	二級シラン	三級シラン
触媒活性(TON)	1533	4200	40

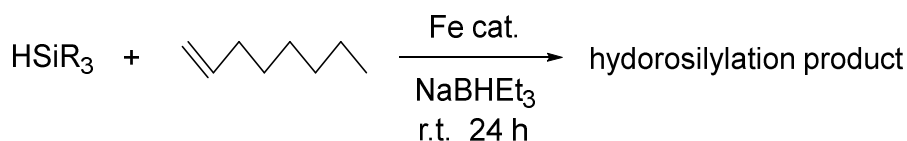
(3)-2. イミノビピリジンを用いた配位子とする鉄錯体の触媒能

より高い触媒活性を有する鉄錯体の開発に向けて、ターピリジンとジイミンの部分構造をもつイミノビピリジンに着目し、このイミノビピリジン誘導体を配位子とする種々の鉄錯体の合成を行った(図②-1-1-5-1)。そしてこれらの錯体のヒドロシリル化触媒能の検討を行い、一級～三級シランに対してさらに高い触媒活性を示すことを見出した(表②-1-1-5-2)<sup>5,6)</sup>。



図②-1-1-5-1 ターピリジンとジイミンの部分構造を有するイミノビピリジン、および検討したイミノビピリジン鉄錯体の構造

表②-1-1-5-2 イミノビピリジン配位子を有する鉄錯体を触媒とした  
オレフィンのヒドロシリル化反応

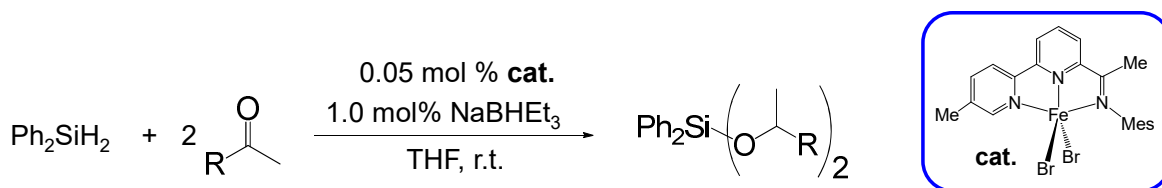














Fe cat.			Fe cat. mol%	HSiR <sub>3</sub>	Product (yield, TON)		total TON
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>					
H	Mes	H	0.01	H <sub>3</sub> SiPh	Ph(octyl)SiH <sub>2</sub> (64%, 6390)	Ph(octyl) <sub>2</sub> SiH (8.6%, 860)	8110
H	Mes	H	0.01	H <sub>2</sub> SiPhMe	PhMe(octyl)SiH (87%, 8700)	PhMe(octyl) <sub>2</sub> Si (0%, 0)	8700
H	Mes	H	0.1	HSiPh <sub>2</sub> Me	Ph <sub>2</sub> Me(octyl)Si (67.4%, 674)	—	674

イミノビピリジン誘導体配位子中のイミノ炭素上にメチル基 (R<sup>3</sup> = Me) を導入すると触媒活性がより向上することも見出した<sup>7)</sup>。この錯体を用いてさらに触媒量を減少させて活性を調べたところ、鉄錯体をオレフィンに対して 0.001 mol% 用いた場合の TON は 42000 となり、極めて高い触媒活性を示すことが分かった。

2016年度まではオレフィンのヒドロシリル化に対して高い触媒活性を示す鉄錯体に注目して開発を行ってきた。2017年度以降は今までの研究をさらに発展させることに加えて、ケトンのヒドロシリル化に有効な触媒活性を示す卑金属錯体の開発も行った。ケトンのヒドロシリル化反応はオレフィンのヒドロシリル化反応と同様に重要な反応であり、これにより得られるアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物は、コーティング剤やシリコーンの原料として有用な化合物である。ケトン化合物の触媒的ヒドロシリル化反応の検討を行い、示す鉄錯体を触媒としたジフェニルシランとケトンとの反応において、対応するジアルコキシシランがほぼ定量的に生成することを明らかにした(表②-1-1-5-3)。表中の時間は、反応が 90%以上進行するのに要した時間を示している。これより、カルボニル炭素に電子供与性置換基が付いているケトンほど、ヒドロシリル化反応が速く進行することが分かった<sup>8,9)</sup>。

表②-1-1-5-3 鉄錯体を触媒としたジフェニルシランとケトンとのヒドロシリル化反応

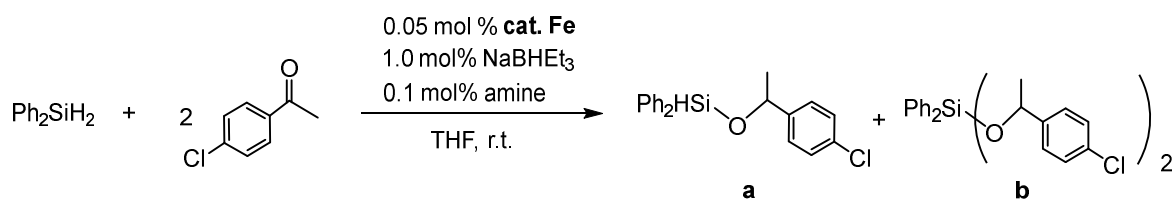


	ケトン	時間 <sup>a</sup>	生成物	収率 TON		ケトン	時間 <sup>a</sup>	生成物	収率 TON
1		2		90% 3600	4		0.5		90% 3900
2		24		90% 3600	5		48		91% 3600
3		0.5		90% 3600	6		2		94% 3800

<sup>a</sup>反応が90%以上完結する時間

鉄錯体触媒を用いたケトンのヒドロシリル化反応では、触媒量のアミンを共存させることにより反応が大きく促進されることを見出した。表②-1-1-5-4 中に示した反応において、アミンを共存させない場合、2 分後は全く生成物が観測されず、24 時間後にある程度の生成物が認められたが、そのときの TOF は  $7.6 \text{ min}^{-1}$  であった。これに対して、触媒量のアミンを共存させると反応が大きく促進され、特にピリジンを共存させた場合には反応が劇的に促進され TOF が  $3600 \text{ min}^{-1}$  となることが分かった。種々のアミンの添加効果を調べたところ、この反応促進には pKa よりむしろ立体的要因が大きく関係していることが分かった (表②-1-1-5-4)。

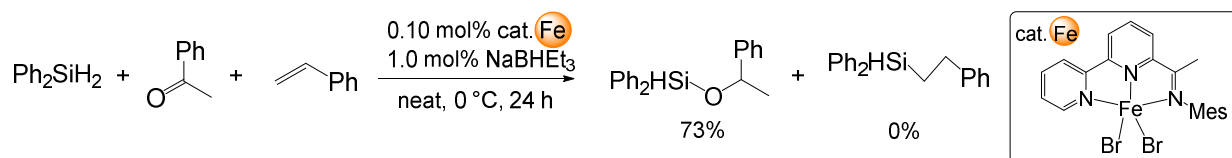
表②-1-1-5-4 ケトンのヒドロシリル化反応におけるアミンの添加効果



	Amine	pKa	時間	収率		TOF ( $\text{min}^{-1}$ )
				a	b	
1	none		2 min	0%	0%	0
2			24 h	36%	37%	7.6
3	Pyridine	5.17	2 min	55%	8%	3600
4	HNPr <sub>2</sub>	11	10 min	26%	2%	300
5	NEt <sub>3</sub>	10.72	10 min	42%	3%	480
6	2,6-luidine	6.7	24 h	28%	49%	8.8

### (3)-3. ヒドロシリル化反応の選択性に関する検討

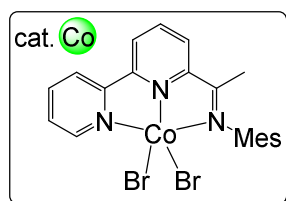
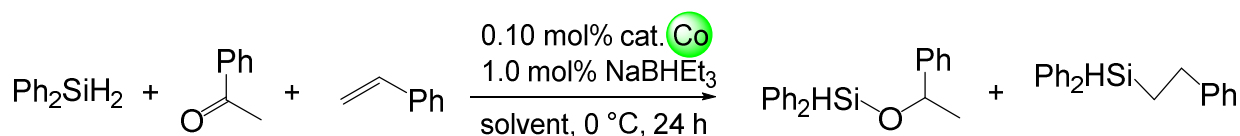
代表的ヒドロシリル化反応として、オレフィンとケトンへのヒドロシリル化反応が挙げられる。そこでこの2つの官能基に対して選択的にヒドロシリル化を行う反応系の構築を行った。イミノピピリジンを配位子とする鉄錯体を触媒として、アセトフェノンとスチレンを共存させた系にジフェニルシランを反応させたところ、ケトン選択的に反応が進行することが分った (図②-1-1-5-2)。



図②-1-1-5-2 鉄錯体触媒を用いたオレフィンとケトン共存下でのヒドロシリル化反応

オレフィン選択的にヒドロシリル化反応が進行する触媒系の探索も行い、その結果中心金属をコバルトとしたイミノピピリジン錯体が塩基性溶媒非共存下 (反応基質を溶媒とする反応) では、オレフィン選択的にヒドロシリル化触媒能を示すことを明らかにした。さらに、ピリジン等の塩基性溶媒を共存させることにより選択性の逆転を引き起こし、ケトン選択的ヒドロシリル化触媒能を示すことも見出した (表②-1-1-5-5)<sup>10)</sup>。

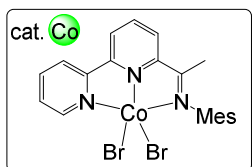
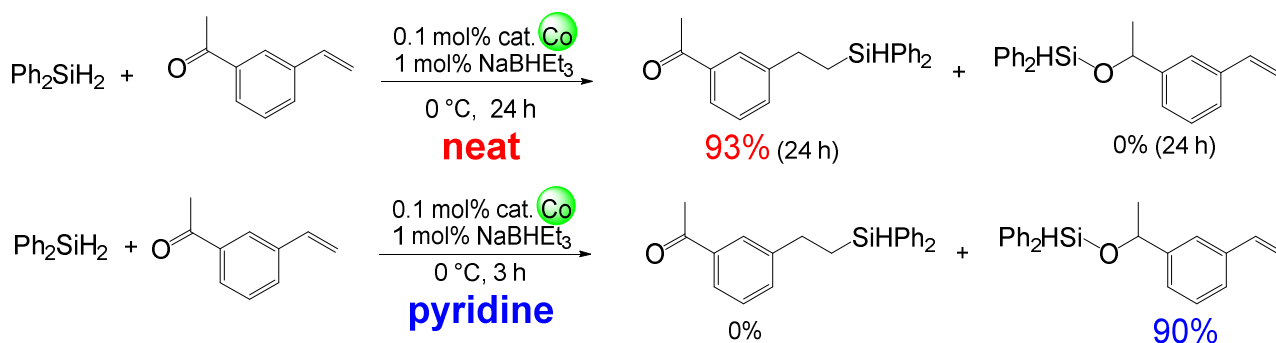
表②-1-1-5-5 コバルト錯体触媒を用いたオレフィンとケトン共存下でのヒドロシリル化反応



オレフィン選択的	solvent = neat	5%	90%
ケトン選択的	solvent = ピリジン	72%	6%

さらに、同一分子内にオレフィン部位とケトン部位の両方を有する化合物である 3-アセチルスチレンのヒドロシリル化反応に対して、イミノピピリジンコバルト錯体は際立った選択性を示すことを見出した。すなわち有機溶媒を用いない反応では完全選択的にオレフィンがヒドロシリル化され、ピリジン共存下では完全選択的にケトンがヒドロシリル化された (図②-1-1-5-3)。この反応は単一の錯体触媒を用いて、反応溶媒を変化させるだけでオレフィン・ケトンのヒドロシリル化反応の選択性を切り替えた初めての例である<sup>10,11)</sup>。



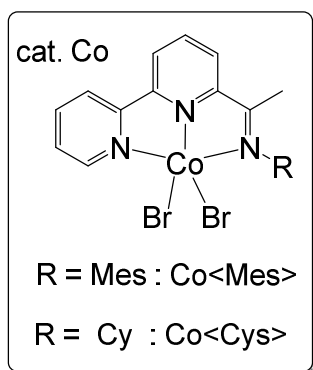
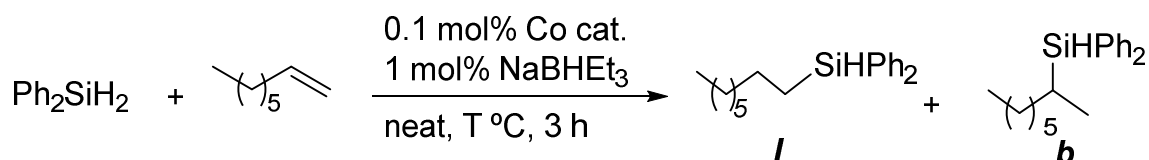


単一の錯体触媒をもちいて、反応溶媒を変化させるだけでケトン・オレフィンのヒドロシリル化選択性を切り替えた初めての例

図②-1-1-5-3 コバルト錯体触媒を用いたオレフィン部位とケトン部位の両方を有する分子へのヒドロシリル化反応と選択性の逆転

イミノピピリジンコバルト錯体を用いてオレフィンのヒドロシリル化反応を行うと、主生成物は直鎖型ヒドロシリル化生成物であるが、枝分かれ生成物も副生する。この選択性の向上を検討したところ、イミノピピリジン配位子の窒素置換基をメシチル基とした錯体 (Co<Mes>) からシクロヘキシル基とした錯体 (Co<Cy>) にすることにより、99%以上の選択性で直鎖型ヒドロシリル化生成物が得られることが分かった (表②-1-1-5-6)<sup>12)</sup>。収率と選択性の両方を良くするための最適反応温度は 50°C であった。

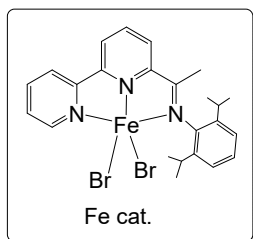
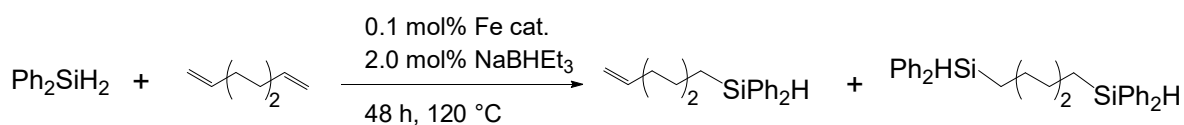
表②-1-1-5-6 イミノピピリジンコバルト錯体触媒のヒドロシリル化反応の選択性



Entry	Co cat.	Temp. (°C)	Yields (%)		Selectivity
			<i>I</i>	<i>b</i>	
1	Co<Mes>	25	51	27	65:35
2	Co<Mes>	50	60	27	69:31
3	Co<Mes>	80	68	24	74:26
4	Co<Cy>	25	68	trace	>99 : <1
5	Co<Cy>	50	>99	trace	>99 : <1
6	Co<Cy>	80	85	trace	>99 : <1

イミノピリジン鉄錯体はオレフィンとケトンの基質選択的ヒドロシリル化触媒として作用することに加えて、両末端ジオレフィン化合物に対して、一方のオレフィンのみを選択的にヒドロシリル化する触媒能を有していることを見出した。表②-1-1-5-7 に示したイミノピリジン鉄錯体を触媒とした 1,7-オクタジエンと  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  の反応において、若干のジヒドロシリル化生成物（収率 5%）が認められたものの、主生成物はモノヒドロシリル化生成物（収率 77%）であった。つまり、この反応ではヒドロシリル化生成物の全収率は 82%で、モノヒドロシリル化生成物の選択性率が 94%であった<sup>13)</sup>。この反応は、シランカップリング剤の原料として有用であるシリル基を有するオレフィンを、ジオレフィンから鉄錯体を触媒として用いたヒドロシリル化反応により 1 段階で合成できるルートとして有用である。

表②-1-1-5-7 イミノピリジン鉄錯体触媒による両末端ジオレフィンのヒドロシリル化反応



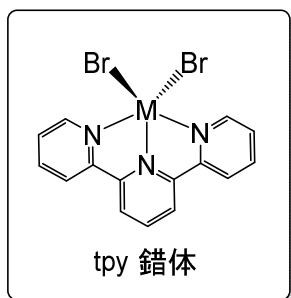
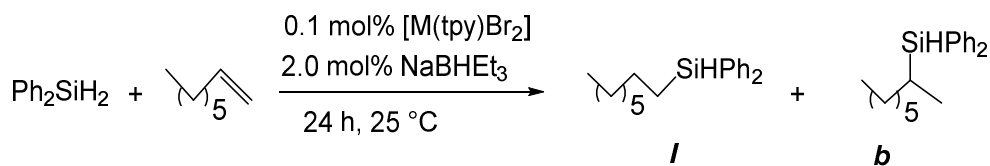
	モノヒドロシリル化生成物	ジヒドロシリル化生成物
収率 (TON)	77% (860)	5% (20)

全収率 82%、モノヒドロシリル化生成物選択率 94%

### (3)-4. ターピリジン配位子とするコバルト錯体の検討

精巧にデザインされた配位子は、それを合成するのに時間と労力を要する。配位子がシンプルで市販されていて、その配位子を有する卑金属錯体が高い触媒活性を示す系が開発できれば、実用化に大きく貢献することになる。そこで精巧にデザインされた配位子を有する卑金属錯体触媒の開発と並行して、市販されている無置換ターピリジンを配位子とする卑金属（第一遷移系金属）の錯体の触媒作用を調べた（表②-1-1-5-8）<sup>14)</sup>。この表に  $[\text{Fe}(\text{tpy})\text{Br}_2]$  の記載がないのは、この錯体はすぐに  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  と  $[\text{FeBr}_4]^{2-}$  に不均化して単離できず、また両者ともヒドロシリル化触媒活性を示さなかったためである。検討の結果  $[\text{Co}(\text{tpy})\text{Br}_2]$  が高い触媒活性を示すことが分かった。

表②-1-1-5-8 無置換ターピリジン配位子を有する卑金属錯体とヒドロシリル化触媒能

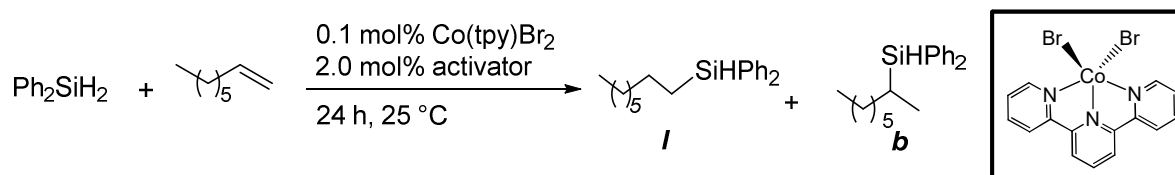


Entry	tpy 錯体	Yield of <i>I</i>
1	[Mn(tpy)Br <sub>2</sub> ]	No reaction
2	[Co(tpy)Br <sub>2</sub> ]	84%
3	[Ni(tpy)Br <sub>2</sub> ]	40%
4	[Cu(tpy)Br <sub>2</sub> ]	No reaction

### (3)-5. 触媒活性化剤の検討<sup>15)</sup>

[Co(tpy)Br<sub>2</sub>] 錯体は市販のターピリジン(tpy) と CoBr<sub>2</sub> から容易に合成でき、またヒドロシリル化触媒能を有する。しかしこの錯体のみでは触媒作用を示さず、NaBHET<sub>3</sub> を活性化剤として使用する必要がある。NaBHET<sub>3</sub> は空気に不安定で、また反応性が高いため取扱いが難しく、また官能基を有する基質と直接反応してしまうなどの欠点があるため、実用化には不向きである。そこで取扱いが容易で、反応性がマイルドで、さらに [Co(tpy)Br<sub>2</sub>] に触媒作用を発現させる活性化剤の探索を行った。その結果、Li や Na の炭酸塩は活性化剤として有効に働かないのに対して、K や Cs の炭酸塩は優れた活性化剤となることを見出した (表②-1-1-5-9)。

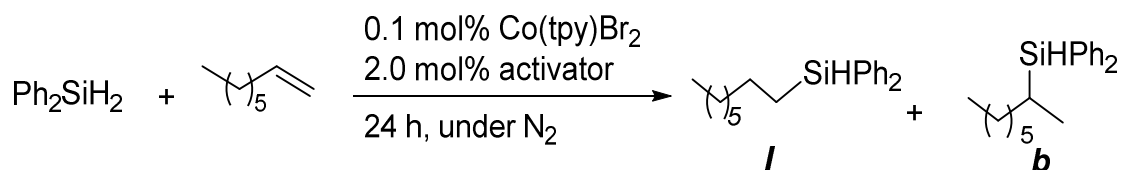
表②-1-1-5-9 各種炭酸塩を[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]錯体の活性化剤としたヒドロシリル化反応



entry	activator	yield (%)		
		<i>I</i>	<i>b</i>	Total
1	none	N.D.	N.D.	N.D.
2	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	N.D.	N.D.	N.D.
3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	56	3	59
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95	4	99
5	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96	4	100

有機溶媒に難溶である炭酸塩が[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]錯体のヒドロシリル化触媒能を誘発する活性化剤として使用できることが分かったので、次に他の無機塩の活性化剤としての効用を調べた(表②-1-1-5-10)。これより、KO<sup>t</sup>Bu および KOPv も高い活性化剤効果があることが分かった。しかし、空気に対する耐性という観点から K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が最適な活性化剤と言える。

表②-1-1-5-10 [Co(tpy)Br<sub>2</sub>] に触媒作用を発現させる活性化剤の検討結果




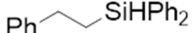

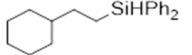


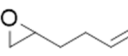
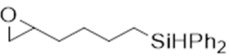
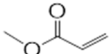
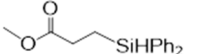
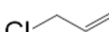

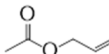
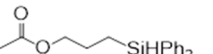

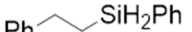









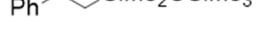
entry	activator	temp. (°C)	yield (%)	
			I	b
1	—	25	N.D.	N.D.
2	—	100	N.D.	N.D.
3	KO <sup>t</sup> Bu	25	99	N.D.
4	KO <sup>t</sup> Bu	100	96	1.8
5	KOPv	25	93	4.0
6	KOPv	100	95	4.2
7	KOAc	25	42	1.5
8	KOAc	100	95	4.6
9	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	94	4.5
10	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	95	4.8
11	KHCO <sub>3</sub>	25	67	3.0
12	KHCO <sub>3</sub>	100	95	4.7
13	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	N.D.	N.D.
14	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	14	N.D.
15	KNO <sub>3</sub>	25	N.D.	N.D.
16	KNO <sub>3</sub>	100	95	4.5
17	KF	25	49	2.1
18	KF	100	90	3.6

### (3)-6. [Co(tpy)Br<sub>2</sub>]/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>触媒系の適応範囲

[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の系が高い触媒作用を示すことが分かったので、この触媒系のオレフィン及びヒドロシランへの適応範囲を調べた (表②-1-1-5-11)<sup>16)</sup>。オレフィンとしてスチレンおよびビニルシクロヘキサンを用いた場合 (entries 1, 2) は、高い触媒作用を示した。アミノ基を有するオレフィン (entry 3) およびエポキシ基を有するオレフィン (entry 4) のヒドロシリル化に対しては、活性化剤に NaBHET<sub>3</sub> を用いた場合は目的生成物の収率はそれぞれ 53%および 5%であったのに対して、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を活性化剤とした本触媒系では 73%および 99%と極めて高い触媒作用を示した。アルコキシカルボニル基を有するオレフィン (entry 5) に対しては、NaBHET<sub>3</sub> を活性化剤とした場合には目的生成物は得られなかったが、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を活性化剤とした本触媒系では 41%の収率ながら得ることができた。Entry 6 と entry 7 では目的生成物は得られなかった。ヒドロシランに関しては、1 級シラン (PhSiH<sub>3</sub>)、2 級シラン (Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>)、および 3 級シラン ((EtO)<sub>3</sub>SiH, (EtO)<sub>2</sub>MeSiH, Ph<sub>2</sub>MeSiH)、さらにシロキサン誘

導体 (entry 12, 13) のいずれに対しても本触媒系が極めて有効であることが分かった。

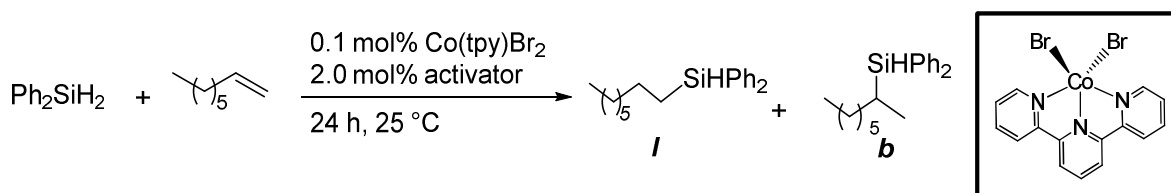
表②-1-1-5-11 [Co(tpy)Br<sub>2</sub>]/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 触媒系のオレフィンおよびヒドロシランへの適応範囲

entry	olefin	Si-H compound	Product	Yield
1		Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		98%
2		Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		98%
3		Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		73%
4		Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		99%
5		Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		41%
6		Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		0%
7		Ph <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>		0%
8		PhSiH <sub>3</sub>		99%
9		(EtO) <sub>3</sub> SiH		97%
10		(EtO) <sub>2</sub> MeSiH		97%
11		PhMe <sub>2</sub> SiH		83%
12		Me <sub>3</sub> SiOSiHMe <sub>2</sub> (PMDS)		96%
13		Me <sub>3</sub> SiOSiHMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>3</sub> (MD' M)		99%

### (3)-7. 残留触媒量の検討

触媒反応において、生成物中にどれだけの触媒が残留するかは、実用化に向けて重要な課題となる。そこで、[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 触媒反応における残留触媒の検討を行った。表②-1-1-5-12 に示す反応を 25°C で 24 時間行い、反応終了後に反応溶液を 0.6 g のドライシリカゲルを通し、溶出液の ICP (Inductively Coupled Plasma) (発光分光) 分析を行った。活性化剤として K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を用いた場合も NaBHET<sub>3</sub> を用いた場合も、高い収率でヒドロシリル化生成物が得られ、残留コバルトは検出されなかった (検出下限の 0.5 μg/g 以下であった)。

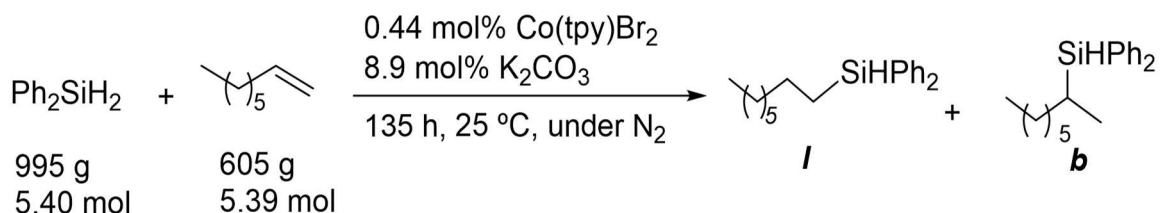
表②-1-1-5-12 残留コバルト量の検討



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

### (3)-8. キログラムスケール実験

ヒドロシリル化触媒反応の実用化に向けて、[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系を用いたヒドロシリル化反応のキログラムスケール実験を行った。図②-1-1-5-4に示した条件（仕込み量 1.6 kg）で反応を行った。[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、1-オクテンを含む暗緑色懸濁液に Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>を滴下していくと溶液は暗赤色に変化した。135 時間攪拌後に単蒸留を行い、ヒドロシリル化生成物を単離した。生成物重量は 1.574 kg であり、収率は 98%，また直線形ヒドロシリル化生成物と枝分かれヒドロシリル化生成物の生成比は 95 : 5 であり、選択性は 95%であった。これより、本研究で開発した触媒系が実用化に耐え得ることが示された。



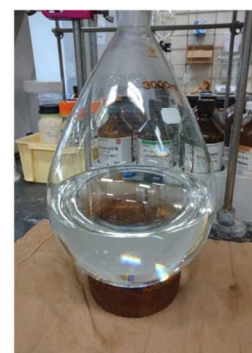
Co(tpy)Br<sub>2</sub>  
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



1-octene 懸濁液に  
Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>を滴下



滴下後の様子



単蒸留後の生成物

図②-1-1-5-4 [Co(tpy)Br<sub>2</sub>]/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>触媒系を用いたキログラムスケールヒドロシリル化反応

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本事業ではオレフィンのヒドロシリル化反応に触媒活性を示す卑金属錯体触媒の開発に向けて、非対称ターピリジン、ジイミン、ジカルベンピリジン、イミノピリジンを配位子とする鉄およびコバルト錯体を合成し、その触媒能を検討した。その結果、イミノピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体及びコバルト錯体が、オレフィンならびにケトン化合物のいずれに対しても高いヒドロシリル化触媒活性を示すことを見出した。さらにこの両基質に対して、非常に高い基質選択的ヒドロシリル化反応を行う系を見出し、選択性のスイッチングも容易に行えることを明らかにした。精巧にデザインされた配位子を有する卑金属錯体触媒の開発と並行して、市販されている無置換ターピリジンを配位子とする卑金属錯体触媒の開発も行い、[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>触媒系が高活性を発現することを見出した。これにより、従来反応開始剤として使用してきた NaBHET<sub>3</sub>等の活性化剤を使用することなく触媒活性を発現できる点で実用化に大きく近づいたと言える。加えて、この触媒系では反応終了後の生成物中には Co は残留していない（検出下限以下である）ことを実験的に確認し、また 1.6 kg スケール実験を行い、目的ヒドロシリル化生成物の単離収率が 98%、反応選択性が 95%であることを確認した。本研究成果により、卑金属錯体触媒を用いたヒドロシリル化反応の実用化は大きく前進したと言える。

今後は、必要に応じて触媒反応の更なる条件検討および適応範囲を調べ、高活性ならびに高選択性を有する錯体触媒の探索を行い、この技術の実用化に向けて改良を行っていく。

#### (5) 参考文献

- 1) (a) Nesmeyanov A. N.; Freidlina R. Kh.; Chukovskaya, E. C.; Petrova, R. G.; Belyavsky, A. B. *Tetrahedron*, **1962**, *17*, 61; (b) Schroeder, M. A.; Wrighton, M. S. *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *128*, 345; (c) Randolph, C. L.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 3366; (d) Naumov, R. N.; Itasaki, M.; Nakazawa, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 804; (e) Kakiuchi, F.; Tanaka, Y.; Chatani, N.; Murai, S. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *456*, 45; (f) Adams, R. D.; Bunz, U.; Captain, B.; Fu, W.; Steffen, W. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *614–615*, 75; (g) Marciniak, B.; Majchrzak, M. *Inorg. Chem. Commun.*, **2000**, *3*, 371.
- 2) (a) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13794; (b) Archer, A. M.; Bouwkamp, M. W.; Cortez, M.-P.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics*, **2006**, *25*, 4269; (c) Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science*, **2012**, *335*, 567.
- 3) Kamata, K.; Suzuki, A.; Nakai, Y.; Nakazawa, H. *Organometallics*, **2012**, *31*, 3825.
- 4) 中沢浩, 五十嵐正安, 中島裕美子, 島田茂, 佐藤一彦, 特願2014-030412, 特許登録6308547 (登録日2018-3-23) .
- 5) Hayasaka, K.; Kamata, K.; Nakazawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 394.
- 6) 中沢浩, 早坂和将, 佐藤一彦, 島田茂, 特願2017-524904, 特許登録6763525 (登録日2020-9-14)
- 7) Toya, Y.; Hayasaka, K.; Nakaawa, H. *Organometallics*, **2017**, *36*, 1727.
- 8) Kobayashi, K.; Izumori, Y.; Taguchi, D.; Nakazawa, H. *ChemPlusChem*, **2019**, *84*, 1094.

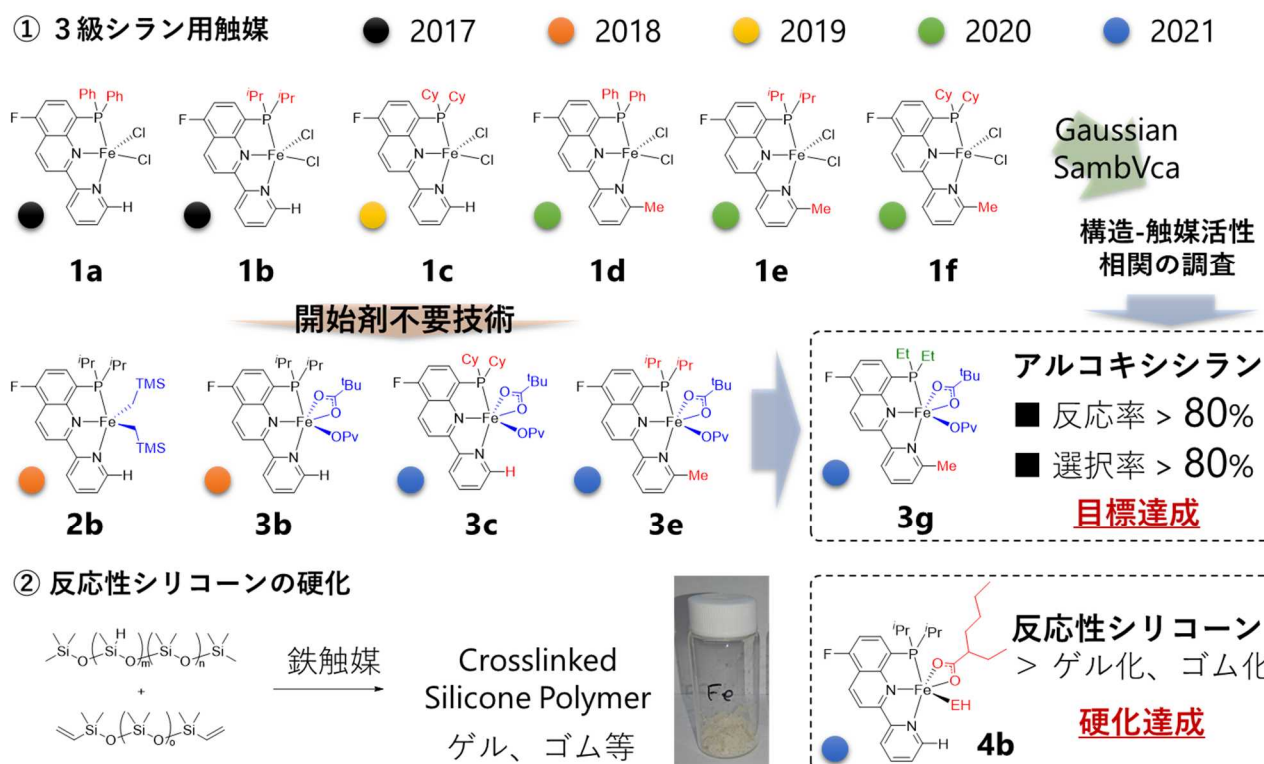


- 9) 中沢浩, 早坂和将, 泉森陽介, 島田茂, 佐藤一彦, 特願2017-011219、特許登録6933835 (登録日2021-8-24) .
- 10) Kobayashi, K.; Taguchi, D.; Moriuchi, T.; Nakazawa, H. *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 736.
- 11) 中沢浩、小林克彰、田口大輔、中島裕美子、佐藤一彦、特願2019-113966.
- 12) Taguchi, D.; Kobayashi, K., Moriuchi, T., Nakazawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, *93*, 1086.
- 13) Kobayashi, K., Teratani, S.; Izumori, Y.; Hayasaka, K; Nakazawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, *92*, 105.
- 14) Kobayashi, K.; Nakazawa, H. *Inorg. Chim. Acta*, **2021**, *523*, 120403.
- 15) 中沢浩、小林克彰、中島裕美子、佐藤一彦、特願2021-164450.
- 16) Kobayashi, K; Nakazawa, H. *Dalton Trans.*, **2022**, Submitted.

②-1-1-6 ヒドロシリル化反応用鉄錯体触媒の開発（北里大学）

(1) 成果の概要

北里大学では、安価で豊富な資源である鉄を中心金属とした錯体触媒の開発を目的として、大阪市立大学からの再委託を受けて鉄触媒の開発を行った。初年度（2017年度）は種々の鉄塩や配位子との組み合わせについて検討を重ね、PNN型の配位子を有する鉄錯体をケイ素-炭素結合形成反応の実用化に有望な触媒として選定した（図②-1-1-6-1）。同配位子を有するジクロリド錯体は  $\text{NaHBEt}_3$  のかわりに塩基等を開始剤として利用可能であり、1級シランのヒドロシリル化反応において高い反応率と選択率を示した。2018年度は開始剤不要触媒としてアルキル錯体 **2b** およびカルボキシラト錯体 **3b** を第二世代鉄錯体触媒として開発した。また、錯体 **2b** が、貴金属触媒に匹敵する極めて高い活性（最大 TON 480,000, TOF 10,000/h）および生成物選択性を示すことを明らかにした。2019年度以降は種々の構造を有する PNN 配位子およびその鉄錯体を合成し（**1c-1f**）、ヒドロシラン化合物に対する反応性の違いを調査することで鉄錯体触媒の構造と反応率および生成物選択率との相関関係を明らかにした。最終年度は過年度までに得られた実験および計算結果から有望な触媒候補を導くモデルを構築し、P 上にエチル基、ピリジン環状にメチル基を有する PNN 鉄錯体 **3g** を第三世代触媒として開発した。第三世代触媒はテトラアルコキシシランから誘導可能なヒドロシラン原料であるアルコキシシランを用いたヒドロシリル化に対して反応率（90%以上）と選択率（90%以上）を示し、研究開発目標を達成した。また、高溶解性の鉄触媒を別途開発し、反応性シリコンのヒドロシリル化による硬化（ゲル化、ゴム化）に有効な第四世代触媒 **4b** を開発した。

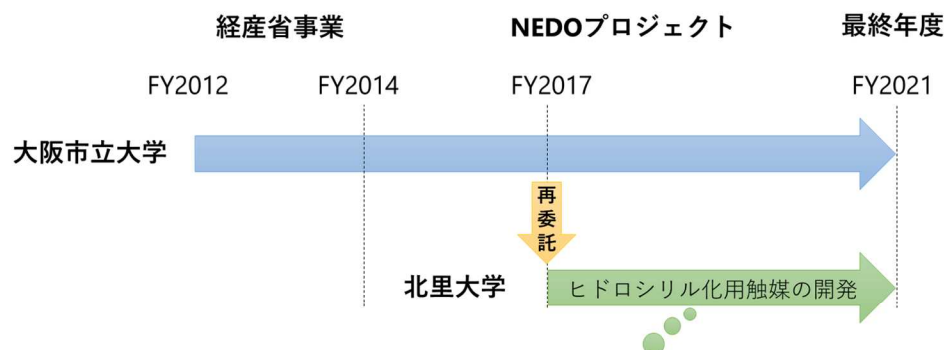


図②-1-1-6-1. 研究成果概要図

## (2) 目的・背景

高価かつ希少な白金の使用および生成物選択性の改善を目的として、鉄を含む 3d 遷移金属触媒によるアルケンのヒドロシリル化が本プロジェクト内外で検討されてきたが<sup>1)</sup>、その活性は未だ実用的な水準には達していない。加えて、その反応例の多くは開始剤として  $\text{NaHBEt}_3$  等のヒドリド化剤（開始剤）が必須である。ヒドリド化剤は空気に敏感で取り扱いが難しいことに加え、基質によってはヒドリド化剤自体が錯体ではなくシランやアルケンと反応し、副生成物を生じる。ヒドリド化剤を必要としない鉄触媒についても報告例があるが<sup>2)</sup>、触媒前駆体が空気との接触により直ちに分解するため、実用性の面でも課題が残されている。

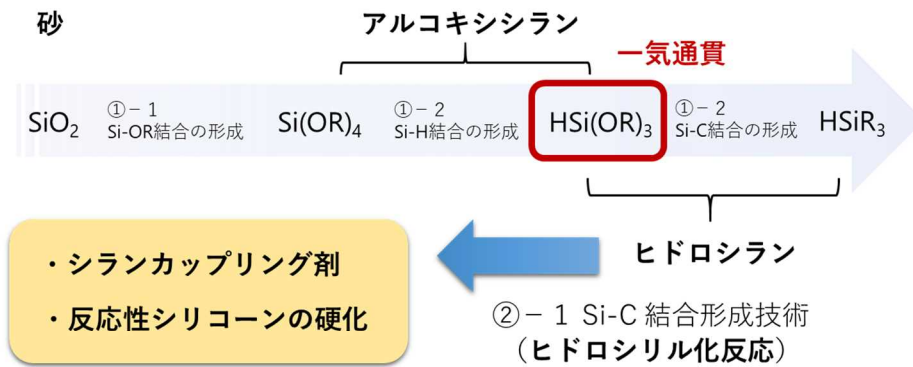
上記の研究背景のもと、北里大学ではプロジェクト参画時（2017年度）に課題となっていた ①「貴金属触媒に匹敵する高活性卑金属錯体触媒の開発」②「卑金属触媒の開始剤として汎用されている  $\text{NaHBEt}_3$  を使用しない」③「触媒（前駆体）が耐空気、耐湿性等の実用的性質を備える（ハンドリング性）」の3点の克服を目指し、鉄触媒の探索、最適化を開始した（図②-1-1-6-2）。なお、研究初期段階では1級や2級シランおよび3級シランのモデル化合物に対する研究を実施し、中間成果報告以後はプロジェクトとしての一気通貫のため、テトラアルコキシシランから誘導可能なヒドロシラン原料（ $\text{HSi(OR)}_3$  など）を基質としたシランカップリング剤の合成について、反応率80%以上、選択率80%以上を目標として開発を行った。また、派生技術として、シリコーン硬化用触媒についても開発を行った（図②-1-1-6-3）。



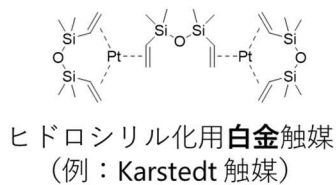
■ 2017年度より大阪市立大学からの再委託のもと研究開始

- |   |                              |   |                                   |
|---|------------------------------|---|-----------------------------------|
| { | ① 活性の向上（残留触媒低減）              | } | 2017年時点の実用化に向けた課題<br>3点の克服を重点的に検討 |
|   | ② $\text{NaHBEt}_3$ 非存在下での反応 |   |                                   |
|   | ③ ハンドリング性（耐空気）               |   |                                   |

図②-1-1-6-2. 研究背景概要



■ 現在利用されている触媒



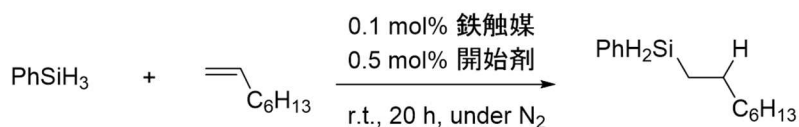
■ 本研究

- 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)

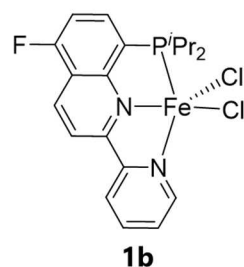
図②-1-1-6-3. 研究目的概要

(3) 成果

研究初年度は様々な鉄化合物、配位子、ヒドリド化剤以外の開始剤との組合せについて、スクリーニングを行った。その結果、PNN 型のピンサー配位子を有するクロリド鉄錯体 **1b** が特に有効な鉄触媒であることを見出した。反応最適化の結果、フェニルシランと 1-オクテンに対するヒドロシリル化反応において、0.1 mol% の鉄触媒とアルキル化剤 (LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)、金属アルコキシド (KO<sup>t</sup>Bu) もしくはカルボン酸塩 (KOPv) などの塩基との共存により、99% 以上の反応率かつ 99% 以上の選択率で反応が進行した (図②-1-1-6-4)。また、KO<sup>t</sup>Bu を用いた場合において、反応基質 (シラン、アルケン) および容器内に含まれる空気や水分の事前除去 (窒素置換等) を実施しない条件下でも同様の反応が進行した。



■ 鉄触媒

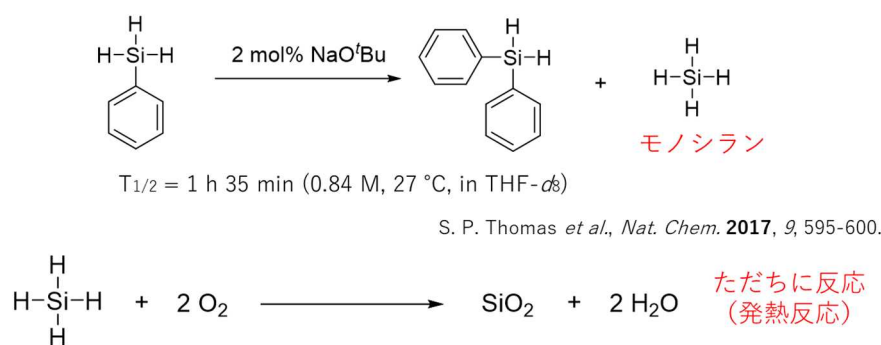


■ 開始剤

- | 開始剤                                   | 反応率   |
|---------------------------------------|-------|
| - 不使用                                 | 0%    |
| - NaHBEt <sub>3</sub>                 | > 99% |
| - LiCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> | > 99% |
| - KO <sup>t</sup> Bu                  | > 99% |
| - KO <sup>t</sup> Bu (空气中)            | > 99% |
| - KOPv                                | > 99% |

図②-1-1-6-4. 塩基添加条件下での実験

本検討と同時期に、NNN 型ピンサー鉄錯体と塩基 (NaO<sup>t</sup>Bu) を利用した触媒反応が Thomas らによって報告された<sup>3)</sup>。また、あわせてヒドロシランを含む溶液に塩基を添加することでシランの不均化により自然発火性のモノシラン (SiH<sub>4</sub>) が生じることが注意喚起されている (図②-1-1-6-5)。上記の報告を参考に、同様の発火性物質が今回開発した PNN 鉄触媒を用いた反応系でも発生するかを確認したところ、**1b** と塩基である KO<sup>t</sup>Bu を利用する反応系において、微量ながらモノシランの発生が見られた。



図②-1-1-6-5. Thomas らによるヒドロシラン不均化に関する報告

実施した実験スケールでは実際には自然発火による影響は見られず、実験上の大きな問題は発生しなかったが、シランを含む溶液への塩基添加は工業的なプロセスに適していないと判断し<sup>4)</sup>、本手法による触媒開発を断念した。なお、関連する調査の結果、空気下での反応については、容器内でモノシランが発生し、モノシランとの反応により反応溶液に含まれる水分や酸素が取り除かれ、結果として脱水・脱気条件下で触媒反応が進行したものと結論付けた (図②-1-1-6-6)。

写真

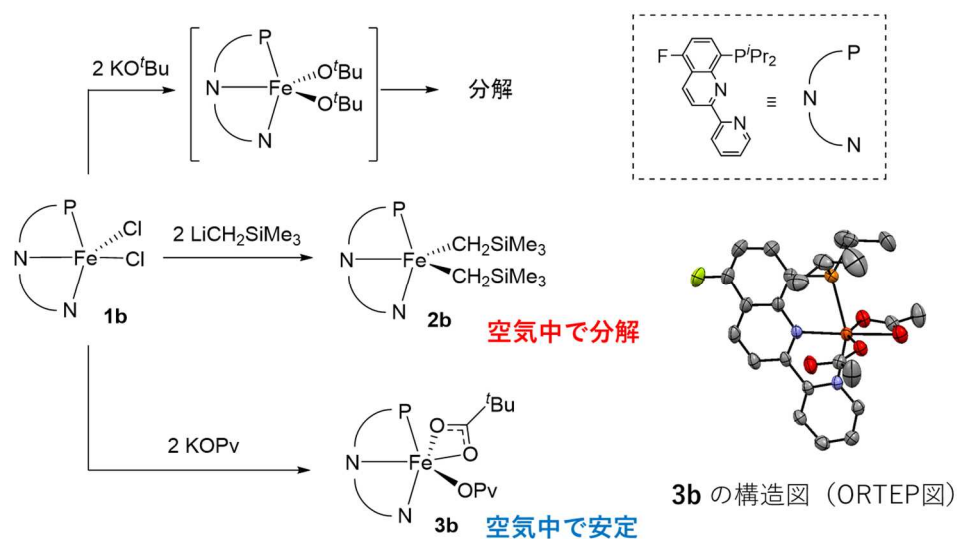
時間	0 h	2-3 h	~6 h	開封時	+30分後
色	淡緑色	淡黄色	暗黄色	黄色	淡黄色
気泡	○ ②	×	×	○ ②	×
発熱	×	◎ ①	×	○ ③	×

① ヒドロシリル化の進行による発熱  
 ② 反応前後に気泡の発生を確認  
 ③ 開封後に溶液の発熱を確認

②, ③ は反応開始後、試験管内が脱気条件であった可能性を示唆

図②-1-1-6-6. 空気下でのヒドロシリル化反応における溶液の経時変化

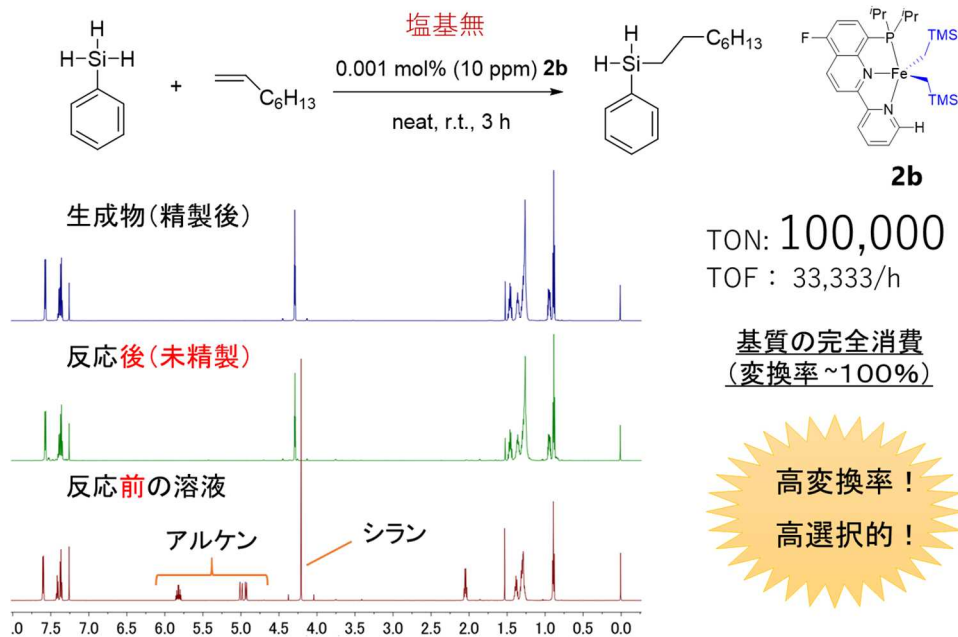
2018年以降から塩基の反応溶液への添加を避けるため、開始剤を利用しない反応系の開発を目指して検討を開始した。まず、**1b**と塩基による触媒反応における触媒反応の開始過程を明らかにすることを目的として、**1b**と各種塩基との量論反応による生成物の追跡を行った。塩基としてKO<sup>t</sup>Buを用いた反応では、新しい常磁性錯体の生成は見られたものの、解析が困難であった。また、溶液からの単離を試みたところ、配位子の脱離による分解が起きたため、単離にも至っていない。一方で、アルキル化試薬(LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)やカルボン酸塩(KOPv)と**1b**の反応では、対応するアルキル錯体**2b**およびカルボキシラト錯体**3b**が得られた(図②-1-1-6-7)。



図②-1-1-6-7. 錯体 **1b** と塩基との反応

錯体 **2b**、**3b** を触媒として用いる反応を検討したところ、塩基等の開始剤を用いない条件下でもアルケンのヒドロシリル化に対して高い触媒性能を示し、基質/触媒比 100,000 (10 ppm の触媒利用) でも 99%以上の反応率および 99%以上の選択率を達成した(図②-1-1-6-8)。



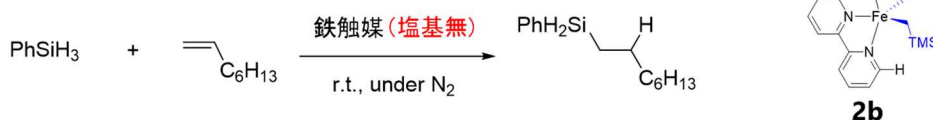


図②-1-1-6-8. 塩基非存在下での触媒活性、反応選択性調査

種々反応条件の最適化を行った結果、それぞれ異なる条件下ではあるものの、白金触媒に匹敵する最大 TON 480,000 および TOF 90,000/h を確認した (表②-1-1-6-1)。これらの値はこれまでに報告されている鉄錯体触媒で最も高いものである。なお、錯体 **2b**、**3b** の活性や生成物選択率にはほとんど違いが見られないものの、錯体 **2b** は空気や水分との接触により直ちに分解し、**3b** は空気中でも計量が可能な錯体であることを対象実験により確認した。また、スケール検証では、40 g までスケールアップしても問題ないことを確認した。

表②-1-1-6-1. 触媒の活性評価

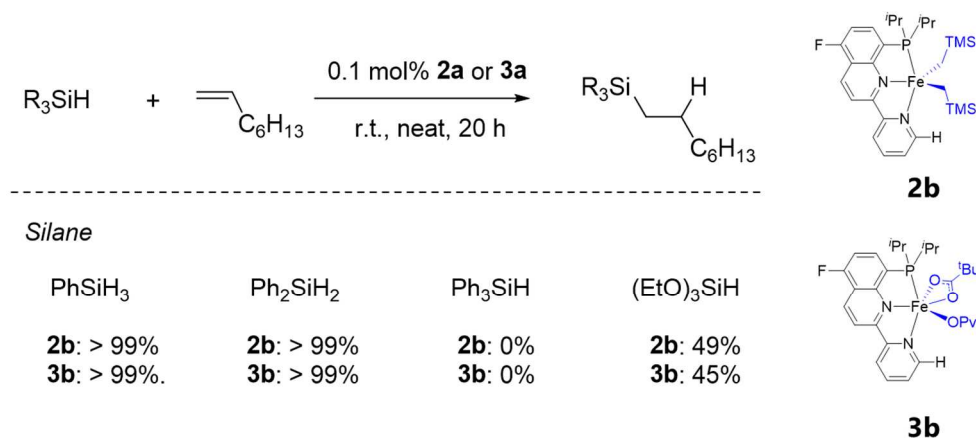
– 白金触媒に匹敵する高活性 + 白金触媒を超える反応選択性



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

錯体 **2b**、**3b** の基質適用範囲について引き続き調査を行った結果、1 級、2 級シラン用触媒として有用であることを明らかにした (図②-1-1-6-9)。一方で、3 級シランとの反応では反応率、選択率ともに 0~中程度の値を示した。以上の開始剤を使用しない鉄錯体触媒の開発に関する成果については大阪市立大学、北里大学、産業技術総合研究所の 3 者による共同出願を完了し<sup>5)</sup>、学術論文を通じた成果公表も行った<sup>6)</sup>。

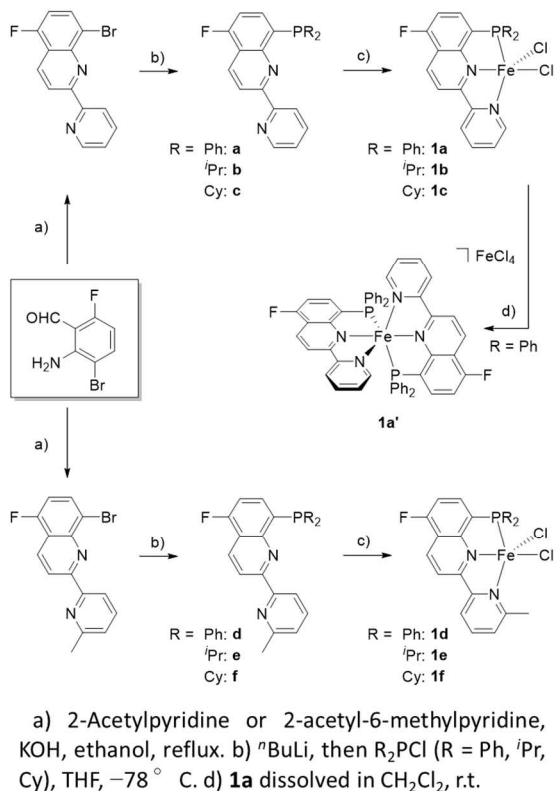


- ✓ 1 級 2 級シランには高活性、高生成物選択性
- ✓ 3 級シランへの反応性、生成物選択性が低い

図②-1-1-6-9. アルキル錯体およびカルボキシラト錯体の各種シランに対する触媒性能評価

2019 年度以降は工業的に重要な基質である 3 級シランに対する活性および生成物選択性の向上のため、触媒の最適化を目指して検討を行った。有望な錯体構造と触媒性能との相関関係を明らかにするため、中心金属への電子的、立体的影響の異なる種々の PNN 配位子 **a**~**f** を合成し、対応する PNN 鉄錯体 **1a**~**1f** の実験、計算の両面からの分子構造解析と 3 級シランであるペンタメチルジシロキサン (PMDS) およびヘプタメチルトリシロキサン (HMTS) に対する活性を調査した (図②-1-1-6-10 および図②-1-1-6-11)。得られた触媒反応の結果は、Tolman らによるホスフィン配位子に関する立体 (Tolman's Cone Angle)<sup>7)</sup> および電子的評価 (Tolman's electronic parameter)<sup>8)</sup>、計算から算出した鉄上の Natural Charge、Cavallo らの開発した SambVca 2.1 による立体解析 (%V<sub>Bur</sub>)<sup>9)</sup> とはいずれも相関関係が見られなかった。一方で、SambVca 2.1 により得られる全球立体解析 (full) を配位子骨格と反応場側の半球 (hemi) に分割し、鉄中心から 4.5 Å 以内のそれぞれの立体値と触媒反応における選択率 (Select.) の結果を比較したところ、正の相関がみられた (図②-1-1-6-12)。また、反応率 (Conv.) は > 6.0 Å 以上の半球内に含まれる立体値と負の相関を示した。以上の触媒構造-性能の相関関係調査については、学術論文<sup>10)</sup>を通じて発表を行った。



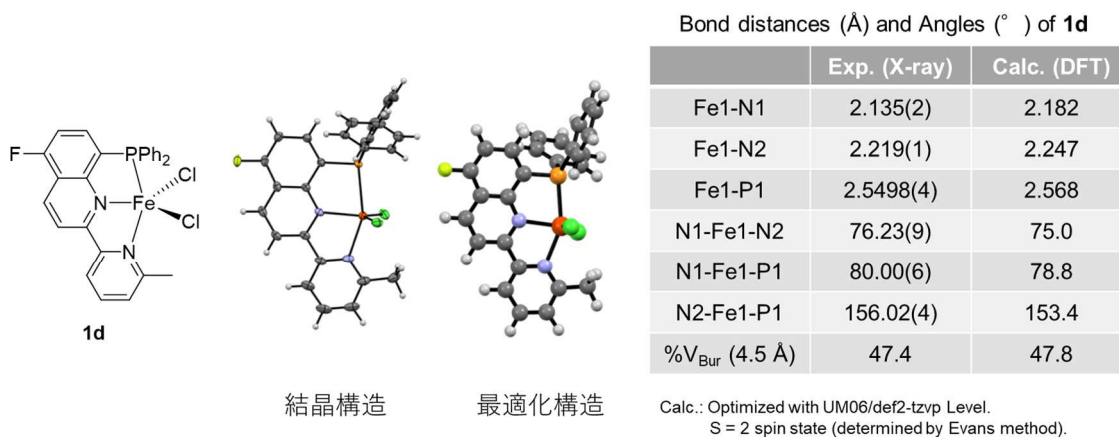


$\text{R}_3\text{Si-H} + \text{C}_{10}\text{H}_{21} \xrightarrow[\text{neat, 20 h, r.t.}]{0.1 \text{ mol\% cat. NaHBET}_3} \text{R}_3\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_{21} + \text{R}_3\text{Si-CH=C}_{10}\text{H}_{21}$

PMDS = 
 HMDS =

run	cat.	% $V_{\text{Bur}}$ (4.5 Å) full, (%) <sup>b</sup>	% $V_{\text{Bur}}$ (4.5 Å) hemi, (%) <sup>c</sup>	silane	select. (%) <sup>d,e</sup>	conv. (%) <sup>d</sup>
1	<b>1a</b>	44.4	27.6	PMDS	31	95
2				HMDS	75	93
3	<b>1b</b>	47.5	31.0	PMDS	80	97
4				HMDS	76	97
5	<b>1c</b>	49.2	33.0	PMDS	94	97
6				HMDS	82	98
7	<b>1d</b>	47.8	34.6	PMDS	96	64
8				HMDS	98	43
9	<b>1e</b>	50.7	35.6	PMDS	94	67
10				HMDS	99	71
11	<b>1f</b>	52.1	39.1	PMDS	93	53
12				HMDS	95	25

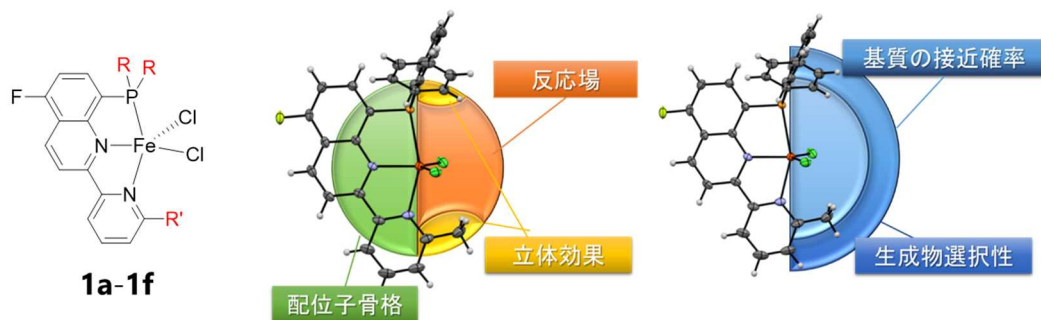
図②-1-1-6-10. PNN 鉄錯体の合成、触媒性能および立体評価値 (% $V_{\text{Bur}}$ )



■ 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

図②-1-1-6-11. PNN 鉄錯体の結晶構造および最適化構造

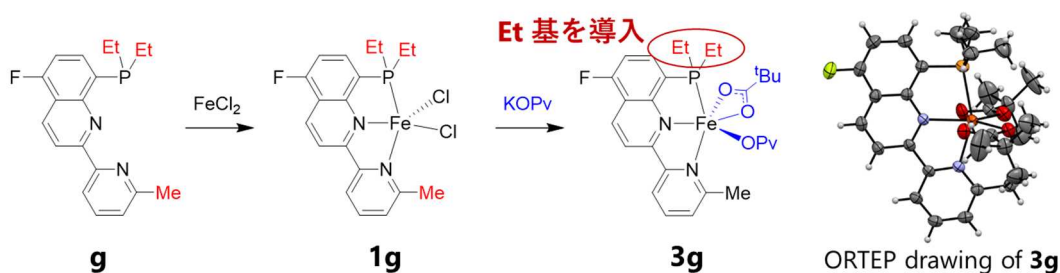
■ 構造－触媒活性相関の調査 → 反応率、選択率の予測モデル構築



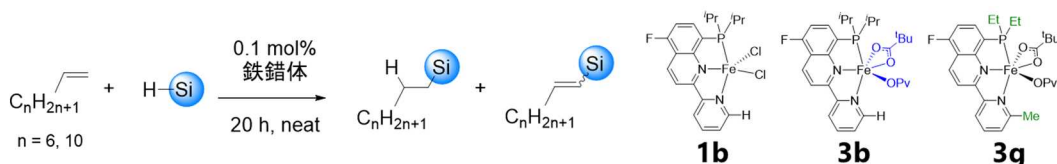
図②-1-1-6-12. PNN ピンサー鉄錯体を用いたヒドロシリル化反応における予測モデル構築

最終年度である 2021 年度は、触媒構造－性能の相関関係調査をもとに有望な PNN 配位子として **g** を選定し、開始剤不要技術との組み合わせによりカルボキシラト錯体 **3g** を新たに合成した (図②-1-1-6-13)。

→これまでの結果をもとに3級シラン用触媒を再設定



図②-1-1-6-13. 3級シラン用触媒 **3g** の合成および構造図

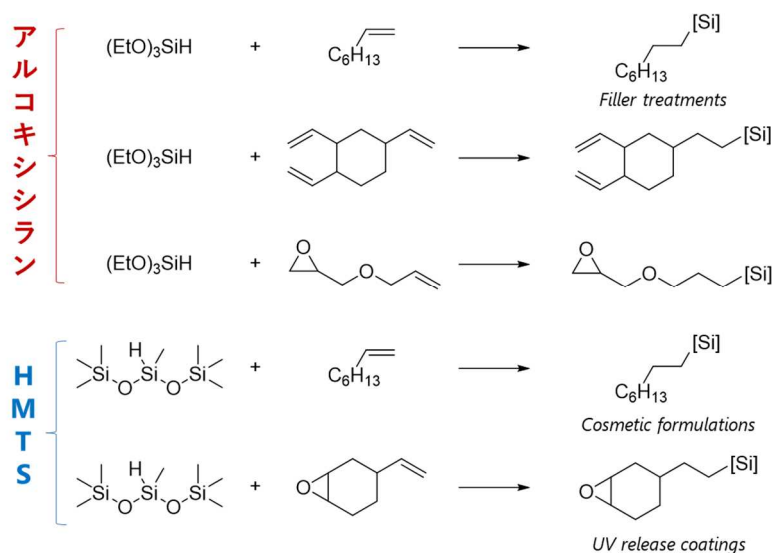


触媒	条件	結果 (%)	一気通貫					
			1級	2級	3級シラン			
旧触媒	<b>1b</b> +塩基	r.t. 反応率	> 99	> 99	-	97	97	
		選択率	> 99	> 99	-	80	76	
	<b>3b</b>	r.t. 反応率	> 99	> 99	> 99	> 99	0	0
		選択率	> 99	> 99	45	58	-	-
100 °C	反応率	-	-	-	-	96	90	
	選択率	-	-	-	-	79	77	
新触媒	<b>3g</b>	r.t. 反応率	-	-	-	98 (r.t.)	93	-
		100 °C 選択率	-	-	-	>99	91	-

Et 基を導入した新触媒 **3g** で 反応率 >80%, 選択率 >80% (目標値) 達成

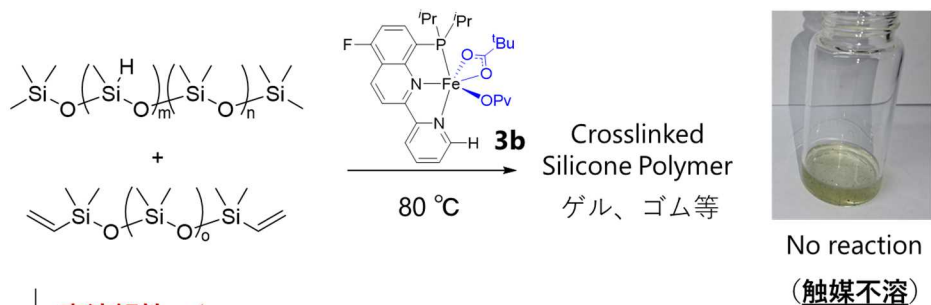
図②-1-1-6-14. 新規 PNN 鉄錯体の触媒性能評価

錯体 **3g** を用いて 3 級シランを用いたヒドロシリル化反応に適用したところ、ジエトキシメチルシランを用いた触媒反応において、期待したとおり反応率 80%以上、選択率 80%以上を示し、「テトラアルコキシシランから誘導可能なヒドロシラン原料を用いた反応」において、目標値を達成した (図②-1-1-6-14)。また、**3g** は PMDS に対しても従来触媒を上回る高い反応率、選択率を示したことから、3 級シラン用のヒドロシリル化によるシランカップリング剤等の製造に利用が期待される (図②-1-1-6-15)。



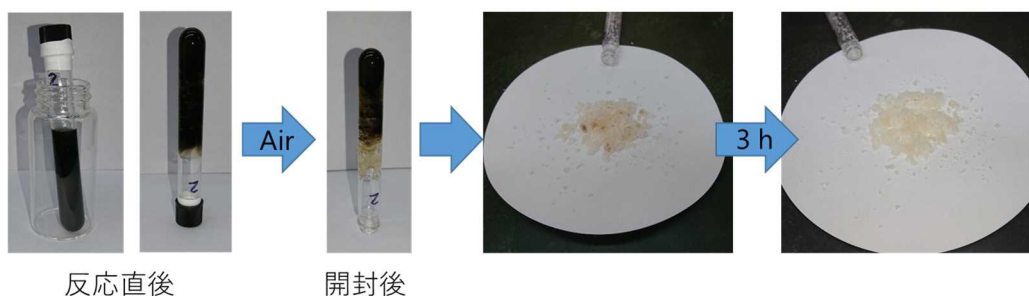
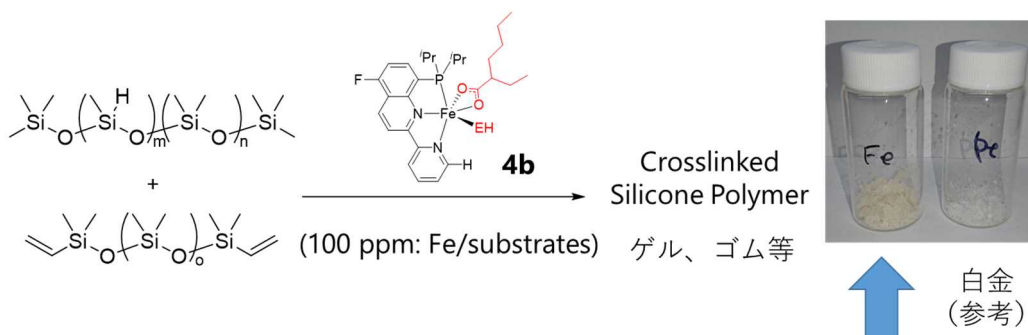
図②-1-1-6-15. PNN 鉄錯体のシランカップリング剤製造への利用例

反応性シリコーンの硬化反応についてもカルボキシラト錯体 **3b** を用いて検討を行ったが、触媒が基質に溶解せず、硬化の進行は見られなかった。そこで、シリコーンの硬化触媒として新たに高溶解性の錯体 **4b** を合成し、硬化反応への利用を検討したところ、期待した硬化反応が進行した (図②-1-1-6-17 および図②-1-1-6-18)。



(アルコキシシラン等添加で加速も可)      **ゲル化、硬化を達成**

図②-1-1-6-17. 反応性シリコーンの硬化反応



図②-1-1-6-18. 硬化反応の実施例と白金触媒との比較

(4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

最終目標となるテトラアルコキシシランから誘導可能なヒドロシラン原料を用いた反応において、反応率 80%以上、選択率 80%以上を達成する鉄錯体触媒 **3g** を開発した。錯体 **3g** は様々な 3 級シランを用いたヒドロシリル化反応に対して活性を示し、今後、シランカップリング剤等の製造過程への利用が期待される。また、派生技術として工業的には重要なシリコーンの硬化用触媒 **4b** を開発した。錯体 **4b** は世界初の空気中で取り扱いの可能なシリコーンの硬化用鉄触媒であり、今後シリコーンの硬化触媒としての利用が期待される。研究過程で

独自に開発した半球解析による触媒反応場の立体影響定量化法については、アルケンのヒドロシリル化反応のみならず、全く異なる多座配位子を用いた他の研究グループによる触媒構造—性能相関調査においても有効な解析手法であることが示されており<sup>11)</sup>、今後、多座配位子を有する様々な均一系触媒開発における汎用性の高い触媒構造評価手法として広く波及・利用されることが期待される。

開発した一連の鉄錯体について、民間企業 2 社に対して鉄錯体触媒のサンプルを提供し、実用化に向けた検討を進めた。その結果、東京化成工業株式会社からは錯体 **1b** が製品化となり、2020 年 11 月 27 日より上市を開始した (製品コード: D5886)<sup>12)</sup>。上市については NEDO および大阪市立大学と共同でプレスリリースを行った<sup>13)</sup>。今後は引き続き錯体 **3g**、**4b** の実用化に向けて、得られた成果の公表を広く行うとともに、民間企業との連携を強化していく。

#### (5) 参考文献

- 1) a) Du, X.; Huang, Z. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1227. b) Chen, J.; Guo, J.; Lu, Z. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 1075. c) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794. b) Hayasaka, K.; Kamata, K.; Nakazawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 394. d) Kamata, K.; Suzuki, A.; Nakai, Y.; Nakazawa, H. *Organometallics* **2012**, *31*, 3825. e) Du, X.; Zhang, Y.; Peng, D.; Huang, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6671. f) Peng, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Zhang, L.; Leng, X.; Walter, M. D.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19154. g) Basu, D.; Gilbert-Wilson, R.; Gray, D. L.; Rauchfuss, T. B.; Dash, A. K. *Organometallics* **2018**, *37*, 2760.
- 2) Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. A.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science* **2012**, *335*, 567.
- 3) Docherty, J. H.; Peng, J.; Dominey, A. P.; Thomas, S. P. *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 595.
- 4) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 15.
- 5) 中沢浩, 神谷昌宏, 中島裕美子, 佐藤一彦, 特願 2018-183834.
- 6) Kamitani, M.; Kusaka, H.; Yuge, H. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1196-1198.
- 7) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956.
- 8) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- 9) Falivene, L.; Cao, Z.; Petta, A.; Serra, L.; Poater, A.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872.
- 10) Kamitani, M.; Yujiri, K.; Yuge, H. *Organometallics* **2020**, *39*, 3535.
- 11) Chellali, J. E.; Alverson, A. K.; Robinson, J. R. *ACS Catalysis* **2022**, *12*, 5585.
- 12) 東京化成工業、製品コード 5886 : <https://www.tcichemicals.com/JP/ja/p/D5886>
- 13) 高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功—空气中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売—, プレスリリース, 北里大学、大阪市立大学、NEDO、2020 年 12 月 14 日

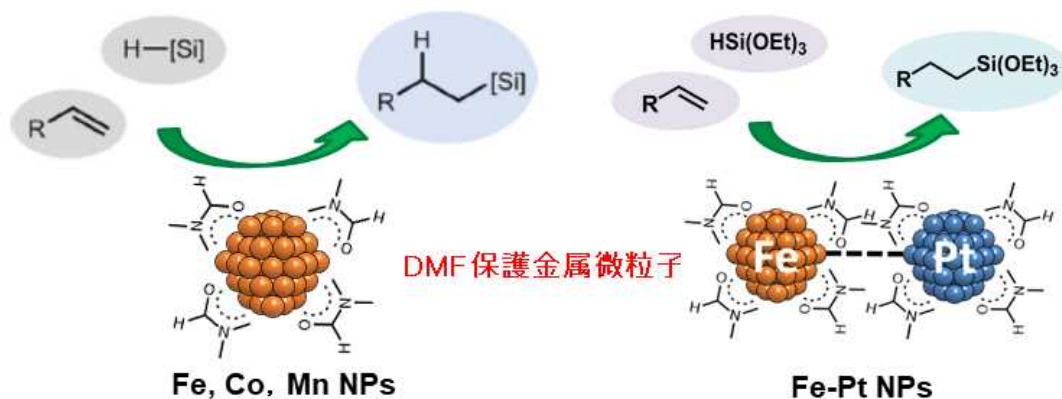


## ②-1-1-7 ヒドロシリル化用金属ナノ粒子触媒の開発（関西大学）

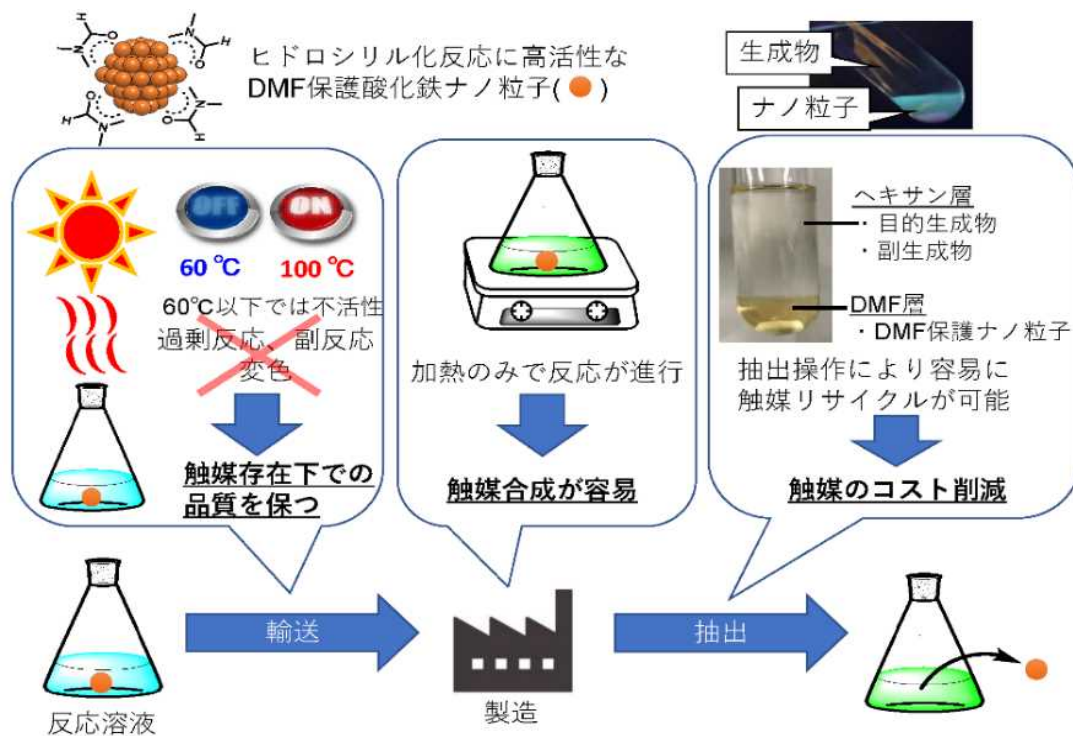
### (1) 成果の概要

関西大学では、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)で保護した酸化鉄、酸化コバルト、酸化マンガン微粒子の液相合成法の確立ならびにこれらを触媒として用いたヒドロシリル化反応によるケイ素-炭素結合形成技術開発を行った。得られた金属微粒子については紫外・可視分光法(UV)、蛍光分光法(PL)、透過電子顕微鏡法(TEM)、X線光電子分光法(XPS)、動的光散乱法(DLS)、X線吸収分光法(XAS)等の機器分析を用いて粒子径、中心金属の構造、酸化数などの構造解析を詳細に行った。これらの金属微粒子はアルケンを用いたヒドロシリル化反応の触媒として高い活性を示した。酸化鉄微粒子は一級および二級のヒドロシランを用いた種々のアルケンのヒドロシリル化に高い触媒活性を示す結果が得られた(図②-1-1-7-1左図)。さらに、酸化コバルトおよび酸化マンガン微粒子を用いることにより三級シランを用いたヒドロシリル化反応への適用を達成した(図②-1-1-7-1左図)。本系ではDMFとヘキサンを用いた簡便な溶媒抽出法によって触媒金属をヒドロシリル化生成物から容易に分離でき、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)を用いた解析により残留金属の生成物からの大幅な低減化が達成できることを見出した。さらに、本反応系での複数回の触媒再利用に成功し、本系におけるリサイクル触媒を用いた金属利用量の低減化に成功した。本結果はヒドロシリル化物合成のための汎用金属微粒子触媒系としての有効性を示す顕著な成果である。

また、酸化鉄微粒子に異種金属微粒子を加えた触媒系を用いたシランカップリング剤の合成への展開に成功した(図②-1-1-7-1右図)。さらに、本触媒系を用いたヒドロシリル化反応において反応温度、反応条件等の検討を行った。その結果、酸化鉄-白金混合微粒子触媒系においては、60℃では全く反応せず、その溶液を100℃に加温することにより、定量的に反応が進行することを見出した。本反応では60℃以下ではヒドロシラン、アルケンともに原料回収し触媒は失活していないことから、本触媒系が外部刺激(温度)に応答して活性が変化する触媒として機能することを明らかにした(図②-1-1-7-2)。さらに、本触媒系を用いたジエトキシメチルシランと1-オクテンならびトリエトキシシランと1-オクテンを用いた各反応においては実用化スケール(1kgスケール)でのシランカップリング剤の合成に適用可能とした。このとき、トリエトキシシランを用いたスケールアップ合成においては、不均化等の副生成物の生成はほとんど見られず、生成物として得られたシランカップリング剤からは残留触媒の検出がみられないことから、本系の実用面、安全面での有用性を実証する成果を得た。



図②-1-1-7-1 ヒドロシリル化反応用金属微粒子触媒



図②-1-1-7-2 DMF 保護ナノ粒子触媒による高品質なケイ素剤の合成および提供

## (2) 目的・背景

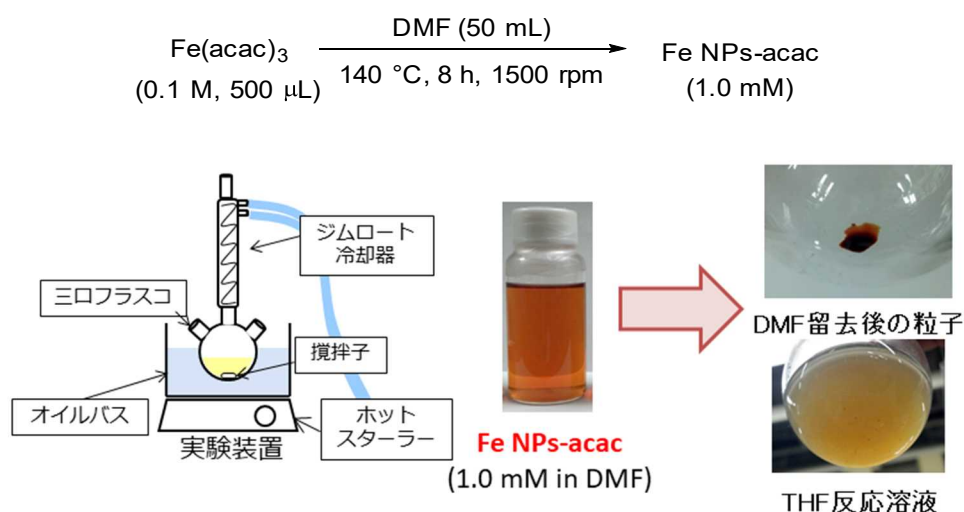
金属ナノ粒子は、バルク金属とは異なる非常に高い表面積を有することから、高活性触媒としての利用が期待されている。関西大学では、安定かつ簡便な手法で合成可能な、ジメチルホルムアミド (DMF) 保護法による金属ナノ粒子の合成に成功し、それらを触媒として用いた種々のクロスカップリング反応やアルコールを用いた水素移動反応を報告してきた<sup>1)</sup>。

一方、アルケン類やアルキン類等の不飽和炭化水素化合物にヒドロシラン類を付加させるヒドロシリル化反応は、炭素-ケイ素結合を形成することができる有用な反応の一つであり、幅広い分野に利用されている。このようなヒドロシリル化反応においては、従来白金族触媒又は特殊な配位子を有する錯体を用いられてきたが、鉄錯体等の貴金属を使用しない触媒も提案されている<sup>2)</sup>。このため、優れた活性を示す金属ナノ粒子触媒を簡便かつ安価に調製することができれば、ヒドロシリル化反応を利用した材料等の製造コスト低減に繋がる優れた技術となる。また、従来の白金錯体触媒を用いた反応では、通常ヒドロシリル化反応後における触媒金属回収は行われていないため、残存不純物金属によるケイ素化合物の劣化等の品質低下が起こる。そのため、触媒存在下での反応におけるケイ素化合物の品質を保つために、ヒドロシリル化反応で用いる金属触媒の生成物からの効率的な除去が望まれている。そのような背景のもと、本研究では、安価に入手容易な鉄、コバルト、マンガン等の汎用金属を用いて DMF 保護法により調製される金属微粒子を合成した<sup>3)</sup>。本触媒では、DMF は反応溶媒、還元剤、保護分子として機能しており、外部配位子等の添加の必要がない。また、長時間にわたり水、空気に極めて安定な触媒である。このことから DMF 還元法によって得られる低コストな汎用金属微粒子を触媒として用いたヒドロシリル化反応の新手法の開発ならびに金属微粒子触媒の回収技術の開発は、実用的な炭素-ケイ素結合形成プロセスの開拓において多大な貢献をもたらす。

### (3) 成果

#### (3)-1. 酸化鉄微粒子触媒の合成と機器分析による構造解析

本研究では、安定かつ簡便な手法で合成可能なジメチルホルムアミド (DMF) 保護法により酸化鉄微粒子の合成を行い、ヒドロシリル化反応の触媒として用いた。酸化鉄微粒子の合成は以下に示す手順で行った。はじめに、300 mL 三口丸底フラスコに 50 mL の DMF と攪拌子を加え、オイルバスを用いて 140 °C に加熱した。次に、攪拌子の回転速度を 1500 rpm として、アセチルアセトナート鉄 (500  $\mu$ L, 0.1 M DMF 溶液) を加え、バス温度を 140 °C に保ったまま 8 時間加熱攪拌することにより、濃橙色の酸化鉄微粒子を 1.0 mM DMF 溶液として得た (図②-1-1-7-3)。



図②-1-1-7-3 酸化鉄微粒子の合成

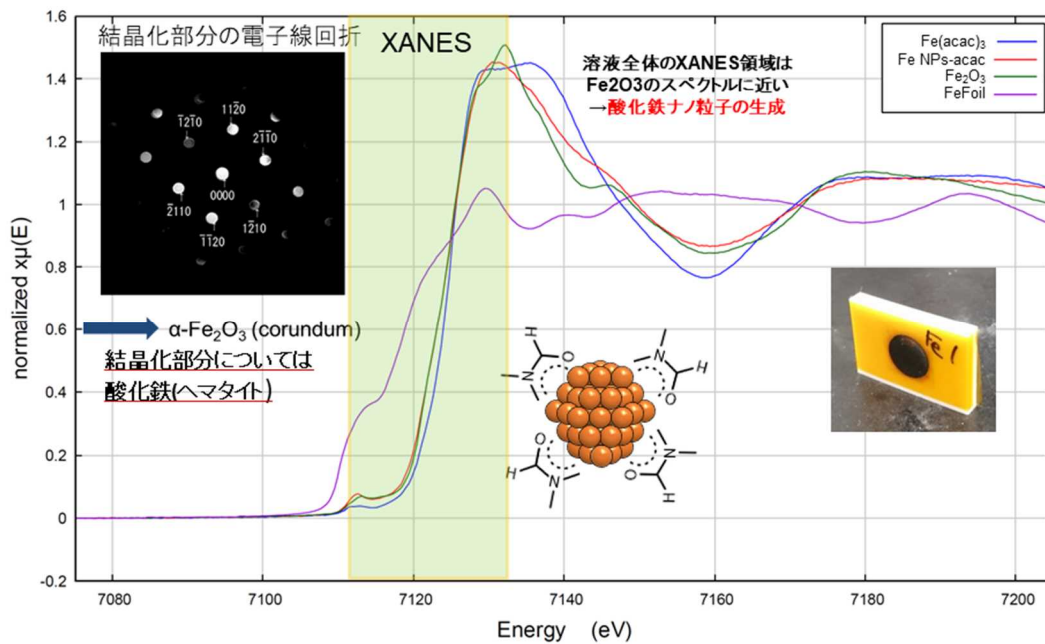
本法によって得られた酸化鉄ナノ粒子は透過型電子顕微鏡での粒子分布ならびに動的光散乱法 (DLS) による分析により、2-5 nm の粒子が多く存在していることを確認した。また、ナノ粒子の結晶化した部分に対して電子線回折を行い、 $\alpha$ -酸化鉄 ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :ヘマタイト) の組成を有していることを明らかにした。また、得られた鉄微粒子の大部分は非晶質であるため、濃縮した鉄微粒子をテフロン性のセルに入れ、カプトンテープで封止したサンプルを用いて X 線吸収微細構造解析 (QXAFS) を行った。FeK 核吸収端の X 線吸収端近傍 (XANES) 領域を解析したところ、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の吸収端ピークと一致する結果が得られた。よって本法で得た鉄微粒子の全体の組成が酸化鉄であると結論付けた (図②-1-1-7-4)。

さらに、DMF 分子の鉄微粒子への保護状態ならびに電子状態を観察するために、得られた鉄微粒子の赤外分光 (IR)、プロトン核磁気共鳴 ( $^1\text{H}$  NMR) ならびに X 線光電子分光 (XPS) による詳細な解析を行った。

赤外分光では 1670  $\text{cm}^{-1}$  に DMF の C=O 伸縮振動による吸収ピークを観測した。プロトン NMR 測定においては、濃縮した鉄微粒子を重水を用いて分散させ、70 mM の溶液とし、20 °C にて測定を行った。その結果 8.11 ppm にホルミル基に帰属されるピークを観測し、このピークは配位していないフリーの DMF においてみられるピーク (7.92 ppm) からシフトしていることが



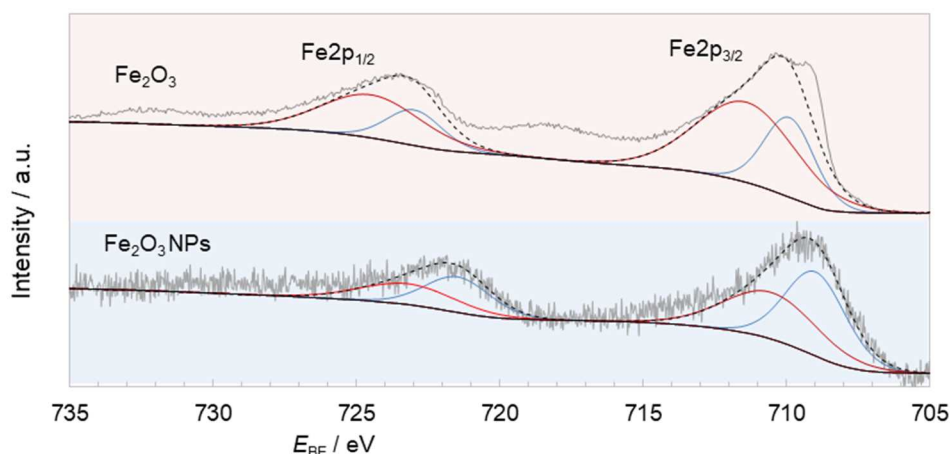
わかった。この解析結果は、得られた鉄微粒子が DMF 分子によって保護されていることを強く支持している。



図②-1-1-7-4 DMF 保護酸化鉄ナノ粒子の結晶化部分の電子線回折像ならびに XAFS 測定による XANES スペクトル

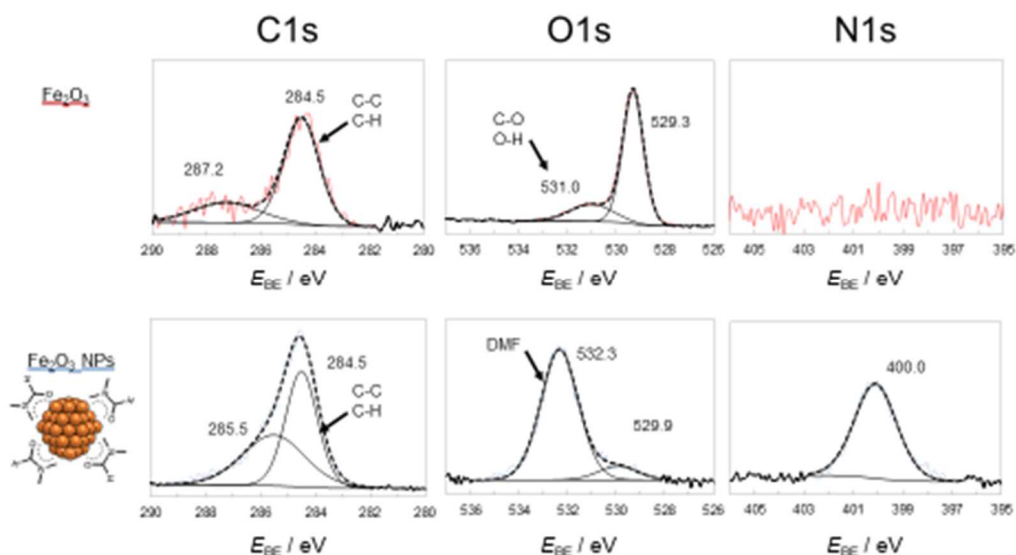
次に X 線光電子分光法により DMF 保護ナノ微粒子の粒子表面の電荷状態を、DMF で保護されていないバルクの酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )と比較した(図②-1-1-7-5)。図②-1-1-7-5において、バルク酸化鉄の Fe2p 軌道のピークと DMF 保護鉄微粒子の Fe2p 軌道に関するピークを示した。得られたスペクトルは、二価の鉄、三価の鉄に起因するピークにそれぞれピーク分離され、それぞれのピーク面積を比較した。その結果、バルク酸化鉄の場合では二価と三価のピークの割合が 33:67であった。これに対して DMF 保護鉄微粒子では二価と三価のピークの割合が 54:46となった。この結果から DMF に保護された鉄微粒子はバルクの酸化鉄と比べて電子豊富な状態にあり、DMF 分子による鉄微粒子への保護による電子供与が強く示唆される。

また、バルク酸化鉄と DMF に保護された鉄微粒子の炭素、酸素、窒素原子に関する XPS 測定の結果より、鉄微粒子への DMF 保護を確認した(図②-1-1-7-6)。



Fe2p <sub>3/2</sub> level	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NPs	
	Energy (eV) [FWHM]	Area (%) (2p <sub>3/2</sub> +2p <sub>1/2</sub> )	Energy (eV) [FWHM]	Area (%) (2p <sub>3/2</sub> +2p <sub>1/2</sub> )
<u>Fe<sup>2+</sup></u>	709.9 [2.1]	33	709.2 [2.7]	54
<u>Fe<sup>3+</sup></u>	711.4 [4.1]	67	710.9 [4.1]	46

図②-1-1-7-5 酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と DMF 保護鉄ナノ微粒子 XPS データ (上図) とピーク分離による電子状態 (Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup>) (下図) の解析

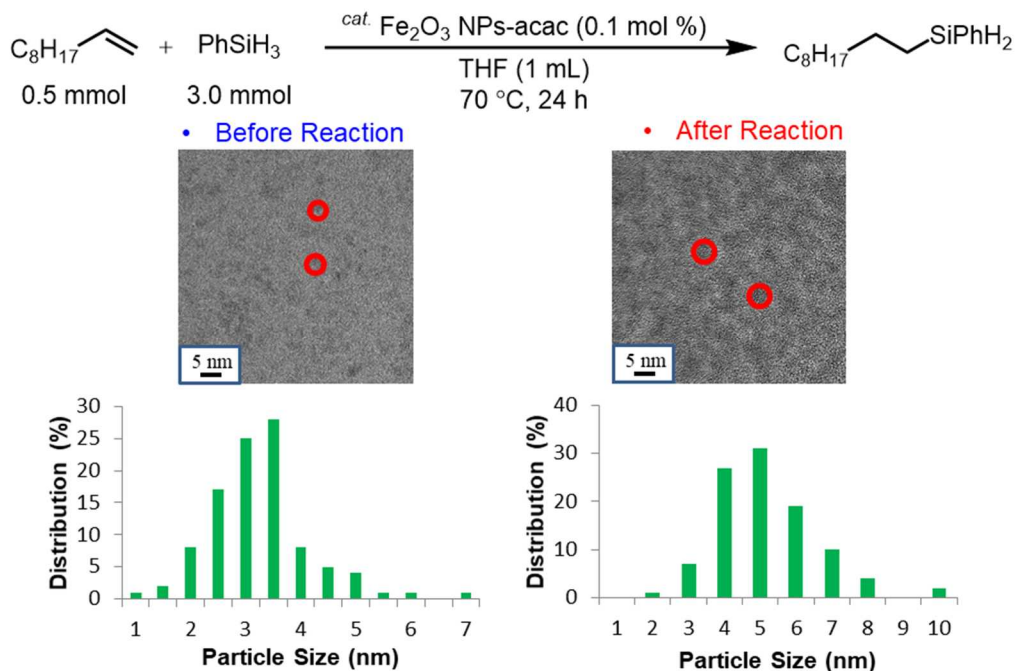


図②-1-1-7-6 酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と DMF 保護鉄ナノ微粒子の炭素、酸素、窒素の XPS データ

### (3)-2. 酸化鉄微粒子を触媒として用いたヒドロシリル化反応と基質拡張検討

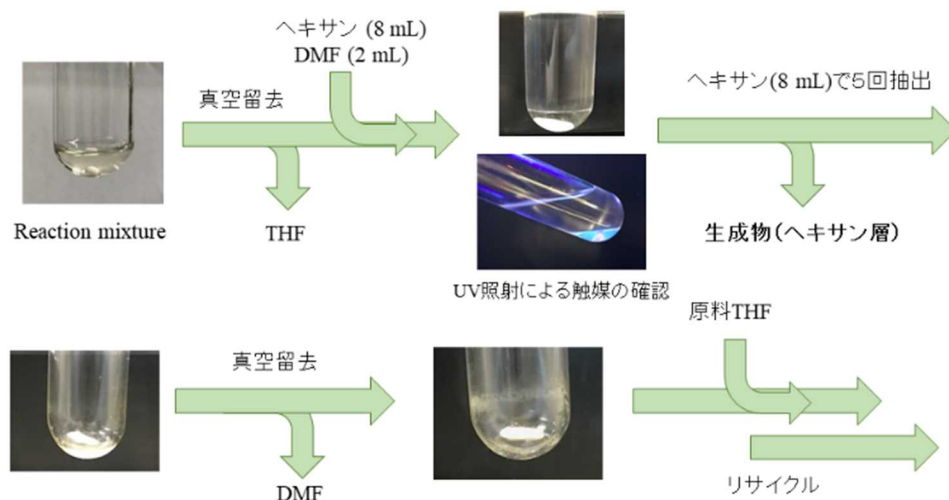
本酸化鉄微粒子のヒドロシリル化反応触媒としての有用性を検討するために、様々のアルケンならびにヒドロシランへの基質拡張検討を行った。1-オクテンとフェニルシランとの反応におい





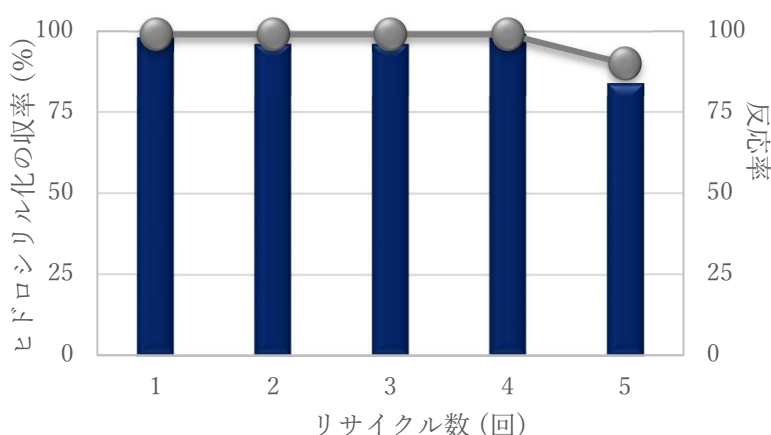
図②-1-1-7-8 酸化鉄微粒子を触媒としたヒドロシリル化反応前後における TEM 粒子分布観察

そこで、実際に、鉄微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応における反応リサイクル（再利用）の検討を行った（図②-1-1-7-9）。本系においては、DMF への鉄微粒子触媒の分散能が高いという特性を利用して、ヘキサン+DMF による溶媒分離によって容易に触媒と生成物を分けることが可能である。すなわち、反応終了後、溶媒として用いている THF を真空留去し、ヘキサンと DMF を加え抽出操作を行うことにより、DMF 層に鉄ナノ微粒子触媒が、ヘキサン層に生成物及び基質が効率的に分離された。DMF 層に鉄微粒子触媒が存在していることは、DMF 層に UV ライトを照射することによりナノ粒子特有の発光が認められることにより容易に確認可能である。その後ヘキサン層を取り出し生成物を得る。そして残った DMF 層を真空留去することにより鉄微粒子触媒を回収し、再び基質及び溶媒を加え、次の触媒反応を行うことができる。



図②-1-1-7-9 DMF 保護酸化鉄微粒子触媒によるヒドロシリル化の触媒リサイクル手法

図②-1-1-7-9 に示したリサイクル条件のもと 5 回のリサイクル後においても高収率で目的生成物が得られ、酸化鉄微粒子が高い触媒活性を維持していることを実証した (図②-1-1-7-10)。また、複数回のリサイクル過程における粒子サイズの変化を観測するために、透過型電子顕微鏡および動的光散乱により反応後およびリサイクル 5 回後の粒子径を測定した。その結果、透過型電子顕微鏡ではほぼ同じサイズの粒子像が観察され、動的光散乱においても反応前、1 回目の反応終了後、5 回目の反応終了後の平均粒子サイズがそれぞれ 2.8 nm、3.4 nm、3.2 nm と、ほとんど変化が見られないことを確認した。以上のことにより、本酸化鉄微粒子触媒は、簡便な抽出操作のみによって複数回のリサイクルに用いることのできる実用面でも有用なヒドロシリル化触媒であることを実証した。



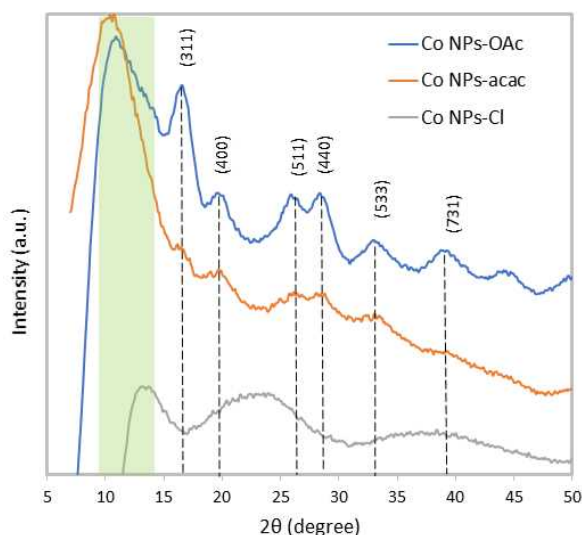
図②-1-1-7-10 DMF 保護酸化鉄微粒子触媒によるヒドロシリル化の触媒リサイクル実験

(3)-4. 酸化コバルト微粒子ならびに酸化マンガン微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応  
DMF 保護法による金属微粒子の合成法は汎用金属であるコバルト及びマンガン前駆体を原料として用いても同様に適用可能である。

コバルト微粒子触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応においては、塩化コバルト、酢酸コバルト、アセチルアセトナートコバルトの3種の前駆体を用いたコバルト微粒子の合成を行い、機器分析を用いてこれらの微粒子の構造解析を行った。暗視野走査型電子顕微鏡（ADF-STEM）を用いた観察によって、酢酸コバルトとアセチルアセトナートコバルトから得られた微粒子においては、3~5 nm サイズを主とするシングルナノ粒子が生成していることを確認した。一方、塩化コバルトナノ粒子では平均粒径が約6 nmであり、粒径にばらつきが見られ粒子の形成が制御されていないことが分かった。

また、酢酸コバルトから得られた微粒子については、X線回折法（XRD）によるピーク解析により四酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）からなる酸化コバルト微粒子が得られていることを確認した。次に、コバルト微粒子の表面の酸化状態を解析するため、X線光電子分光法（XPS）測定を行った。その結果、酢酸コバルト微粒子は四酸化コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）と、アセトンコバルトナノ粒子は二酸化コバルト（ $\text{CoO}$ ）に帰属されるピークが得られた（図②-1-1-7-11）。また、酢酸コバルトから得られた微粒子の中心金属の酸化状態は二価、三価の混合であり、アセチルアセトナーコバルトから得られる金属微粒子の酸化状態は二価に近い表面酸化状態であることが示唆された。

次にコバルト微粒子全体の電子状態を解析するためX線吸収微細構造（XAFS）におけるX線吸収端近傍（XANES）領域の解析を行った。酢酸コバルト、アセチルアセトンコバルト、および塩化コバルトから得られるコバルト微粒子の比較を行った。その結果、酢酸コバルトから得られる金属微粒子が一番高い酸化状態にある結果が得られた。このとき、酢酸コバルト微粒子はXRD、XPSでの金属表面解析と同様、四酸化コバルトと類似した酸化状態であることを確認した。



図②-1-1-7-11 DMF 保護酸化コバルト微粒子の X 線回折（XRD）データ

次に、本手法で合成したコバルト微粒子を用いたヒドロシリル化反応を検討した。例えば、酢酸コバルトを前駆体として合成したコバルト微粒子（0.1 mol%）を用いたジフェニルシランとデセンとの反応においては、ヒドロシリル化生成物が高収率（84%）で得られた（図②-1-1-7-12）。また、触媒量を 0.02 mol%まで低減させても、ヒドロシリル化生成物が 76%収率で得

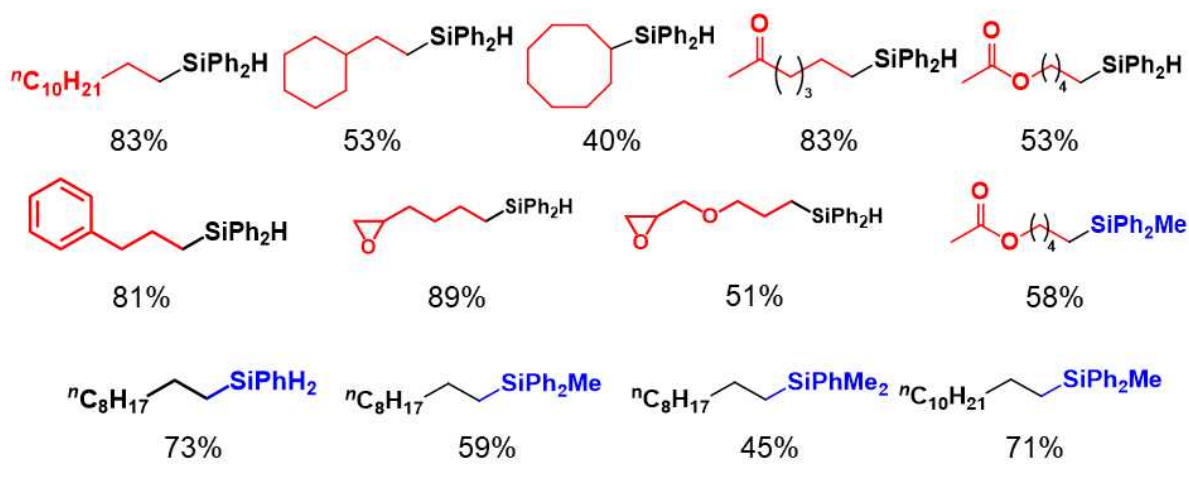






図②-1-1-7-14 DMF 保護酸化コバルト微粒子触媒による  
ヒドロシリル化の触媒リサイクル実験  
(棒グラフ：ヒドロシリル化物の収率、折れ線グラフ：原料反応率)

酢酸コバルトを前駆体として合成した酸化コバルト微粒子を触媒として種々のアルケンのヒドロシリル化反応の検討を行った(図②-1-1-7-15)。モデル反応として用いた直鎖末端アルケンと二級シランの反応に加えて、カルボニル基、エポキシ基を有するアルケンを用いた場合で反応が進行した。さらに酸化鉄微粒子では反応が進行しなかった三級シランを用いた種々のアルケンを用いた反応においても、酸化コバルト微粒子触媒はヒドロシリル化反応が生起することを見出した。



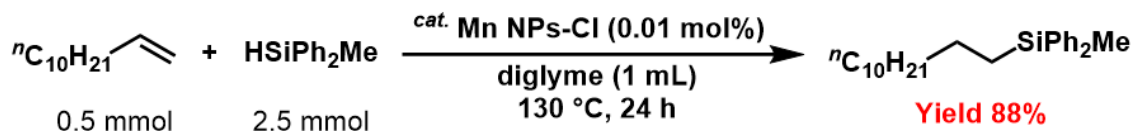
図②-1-1-7-15 DMF 保護酸化コバルト微粒子触媒によるヒドロシリル化の基質拡張

マンガン微粒子触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応においては、はじめに、塩化マンガンを用いたDMF保護法によって合成を行い、機器分析を用いてこれらの微粒子の構造解析を行った。その結果、暗視野走査型電子顕微鏡 (ADF-STEM) を用いた観察によって、およそ 3 nm サイズの粒径を有するシングルナノ粒子が生成していることを確認した。また、X線構造解析および、X線光電子分光 (XPS) 測定によって Mn 2p<sub>3/2</sub> のスペクトル



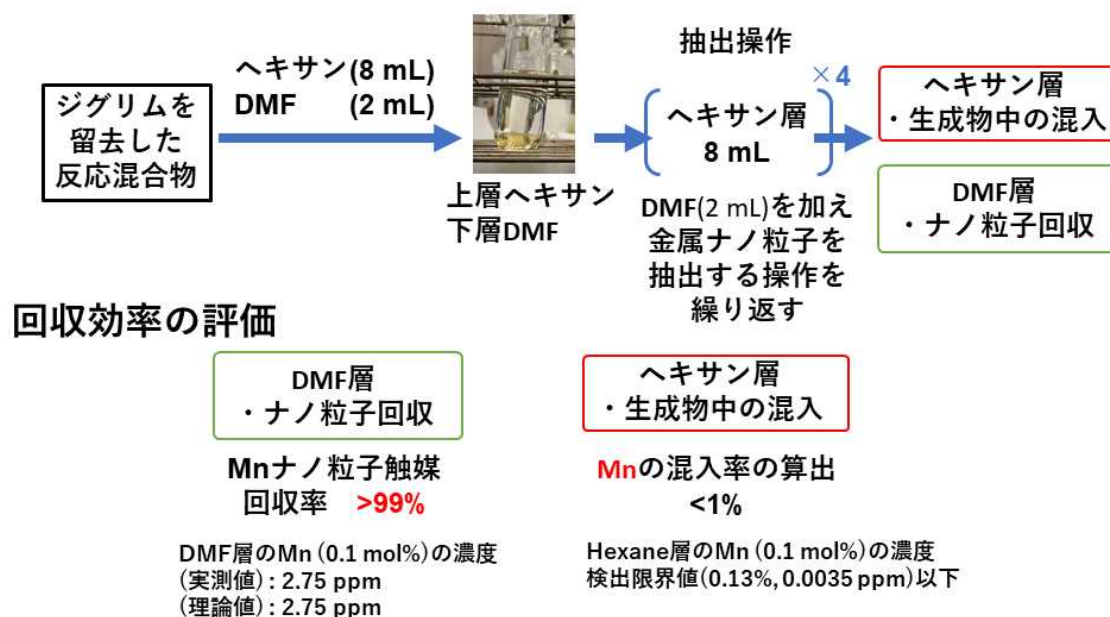
やサテライトピークに関して、酸化マンガンに帰属され、マンガン微粒子の酸化マンガンを中心金属として有し、かつ金属の表面の酸化状態は二価に近いことが分かった。

次に、本手法で合成したマンガン微粒子を用いた三級シランを用いたヒドロシリル化反応を検討した。マンガン微粒子 (0.01 mol%) を用いたジフェニルシランとドデセンとの反応においては、ヒドロシリル化生成物が高収率 (88%) で得られた (図②-1-1-7-16)。



図②-1-1-7-16 DMF 保護酸化マンガン微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応

マンガン微粒子によるヒドロシリル化プロセスへ適用に関しても、触媒量低減化を目的としたヒドロシリル化反応における金属触媒の回収分離ならびにリサイクル実験を行った。反応終了後、DMF とヘキサンによる液-液抽出を行い、マンガンナノ粒子触媒を含む DMF 層と、ヒドロシリル化生成物を含むヘキサン層に分離した。その後、ヒドロシリル化生成物が含まれるヘキサン層の ICP 分析を行った。その結果、DMF 層にはマンガンが定量的に回収され、ヘキサン層のマンガンの残存量は検出限界値未満 (検出限界値 : 0.0035 ppm) であった (図②-1-1-7-17)。

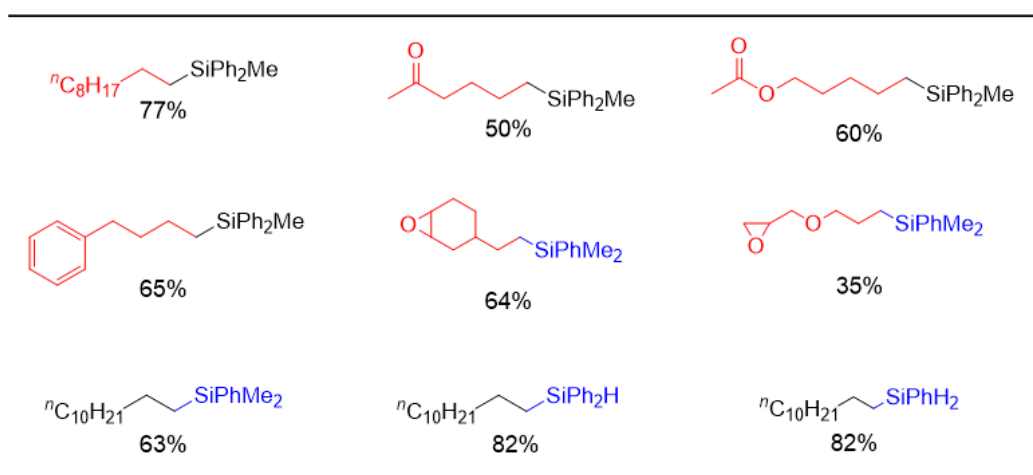


図②-1-1-7-17 DMF 保護酸化マンガン微粒子触媒によるヒドロシリル化の触媒リサイクル手法

次に、DMF 層の DMF を真空留去してナノ粒子触媒を分離・回収して得られたリサイクル触媒を用いた 1-ドデセンとジフェニルメチルシランとのヒドロシリル化反応を行った。その結果、5回の触媒のリサイクルにおいて、高収率でヒドロシリル化物が得られた (収率 1 回目:

81%、2回目 82%、3回目 82%、4回目 81%、5回目 77%)。このリサイクル実験は再現性の確認のため繰り返し行った。また、回収触媒活性種の安定性を評価するため、原料の反応率が中程度の段階(反応時間:2時間)で反応を停止した条件でのリサイクル実験を行った。その結果、5回のリサイクル実験において、収率の低下は見られなかった(収率1回目:23%、2回目47%、3回目33%、4回目40%、5回目41%)。これらの結果によりマンガンナノ粒子触媒が少なくとも5回のリサイクルにおいて触媒活性を維持していることを実証した。

マンガン微粒子を用いた反応においても基質拡張を行った。マンガン微粒子は三級シランを用いてアルケンとのヒドロシリル化反応は進行することを明らかにした。直鎖の脂肪族アルケンに加えて、アセチル基、アセトキシ基、シリル基、フェニル基、エポキシ、グリシルエーテル等の種々の置換基を有するアルケンを用いて、ヒドロシリル化反応が進行し。また、一級シランであるフェニルシランや二級シランであるジフェニルシランでも高収率で目的生成物が得られた(図②-1-1-7-18)。



図②-1-1-7-18 DMF 保護酸化マンガン微粒子触媒によるヒドロシリル化の基質拡張

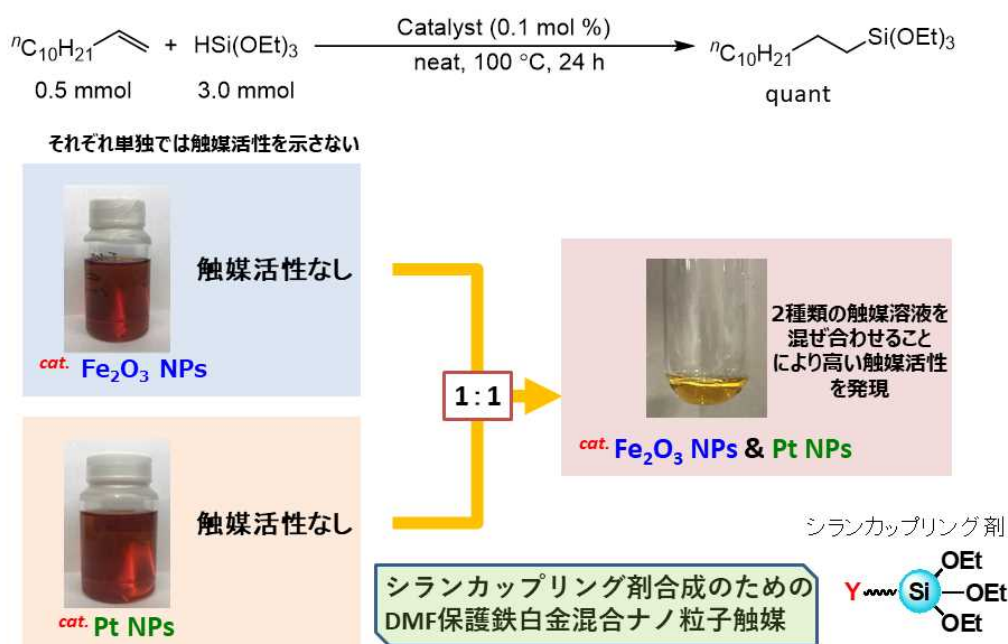
### (3)-5. 酸化鉄微粒子を含む異種混合金属ナノ粒子触媒による三級シランを用いたヒドロシリル化反応

関西大学で合成した DMF 保護金属微粒子は水、空気に安定であるという特徴を有するだけでなく、異なる金属微粒子を互いに混合することにより新たな触媒機能が発現するという特徴を有する。本研究では、酸化鉄微粒子に異種金属微粒子を混合した触媒系を用いることにより、トリアルコキシ基やジアルコキシ基を有する三級シランを用いたアルケンのヒドロシリル化を達成した。

トリアルコキシシラン等の三級シランを用いたアルケンのヒドロシリル化反応においては、鉄微粒子触媒および白金微粒子触媒単独では活性を示さず、ヒドロシリル化反応は進行しない。一方、鉄微粒子触媒に白金微粒子触媒を混ぜ合わせることにより高い触媒活性を発現することを見出した(図②-1-1-7-19)。本触媒系で達成したトリアルコキシシラン等の三級シランを用いたヒドロシリル化はシランカップリング剤の合成において有用な合成反応である。

本触媒系での反応例として、ドデセン(0.5 mmol)とトリエトキシシラン(3.0 mmol)を酸化

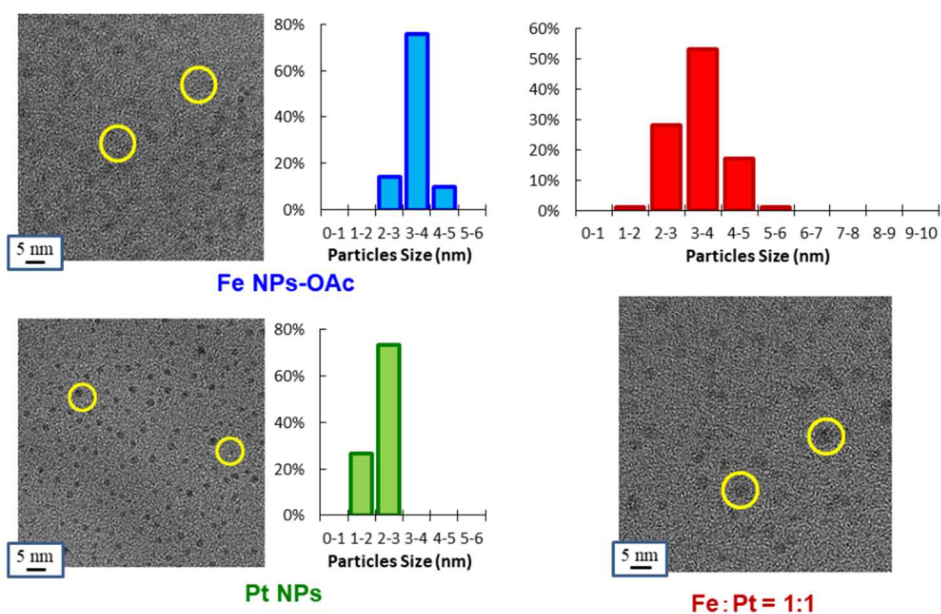
鉄微粒子(0.05 mmol)と白金微粒子(0.05 mmol)の混合微粒子触媒(計0.1 mol%)に加えて、空気雰囲気のもと100 °Cで24時間反応を行った。その結果、目的とするドデシルトリエトキシシランが定量的に得られた。



図②-1-1-7-19 酸化鉄微粒子に異種金属微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応によるシランカップリング剤の合成

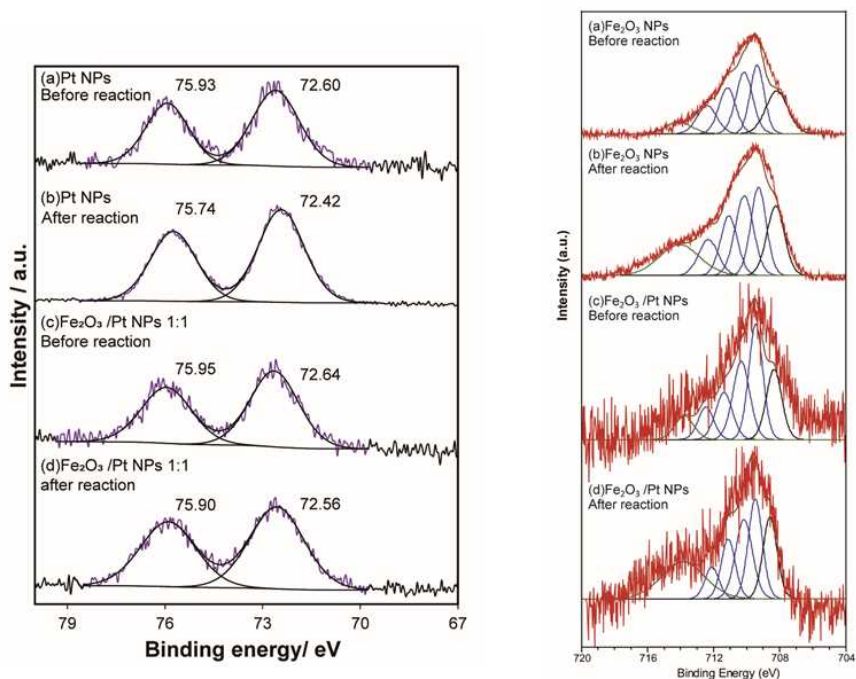
次に、酸化鉄を含む異種金属混合微粒子触媒系での触媒活性発現に関する知見を得るために、種々の機器分析を用いた構造解析を行うとともに、触媒再利用検討を行った。また、反応基質における適用拡大についての検討を行うとともに、スケールアップ合成の検討により、本触媒系の安全性、実用面での有効性の検討を行った。

はじめに、酸化鉄微粒子、白金微粒子、および鉄と白金を1:1の割合で混合した混合金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡による観察を行った。その結果、酸化鉄微粒子の粒径は約2-5 nm、白金微粒子の粒径は約1-3 nm、混合微粒子では2-5 nmの粒子が主に観測され、異種金属混合による粒子径の増大は見られなかった(図②-1-1-7-20)。従って、本触媒系では、鉄微粒子と白金微粒子は混合することによって、金属粒子間で相互に作用している合金微粒子が得られていることを示唆する結果を得た。



図②-1-1-7-20 DMF 保護酸化鉄、DMF 保護白金微粒子および鉄-白金混合微粒子の TEM 測定による粒子分布観察

酸化鉄微粒子と白金微粒子を 1:1 の比で混合して得られた触媒を用いた混合微粒子触媒を用いたトリエトキシシランとドデセンとのヒドロシリル化反応において、反応の前後における白金(Pt 4f)および鉄(Fe 2p)の酸化状態の変化を XPS 測定によって分析した(図②-1-1-7-21)。その結果、白金ナノ粒子の表面状態の酸化数は、酸化鉄微粒子の有り・なしにかかわらず反応前後において変化がないことが分かった。一方、酸化鉄微粒子の表面状態は、白金微粒子と混合することにより、ヒドロシリル化反応後において、鉄表面に起因する高エネルギー側のピークが増大した。このことは酸化鉄微粒子が白金微粒子と混合させて用いることにより、鉄表面の割合を増大させ、触媒活性を向上させていることを示唆している。

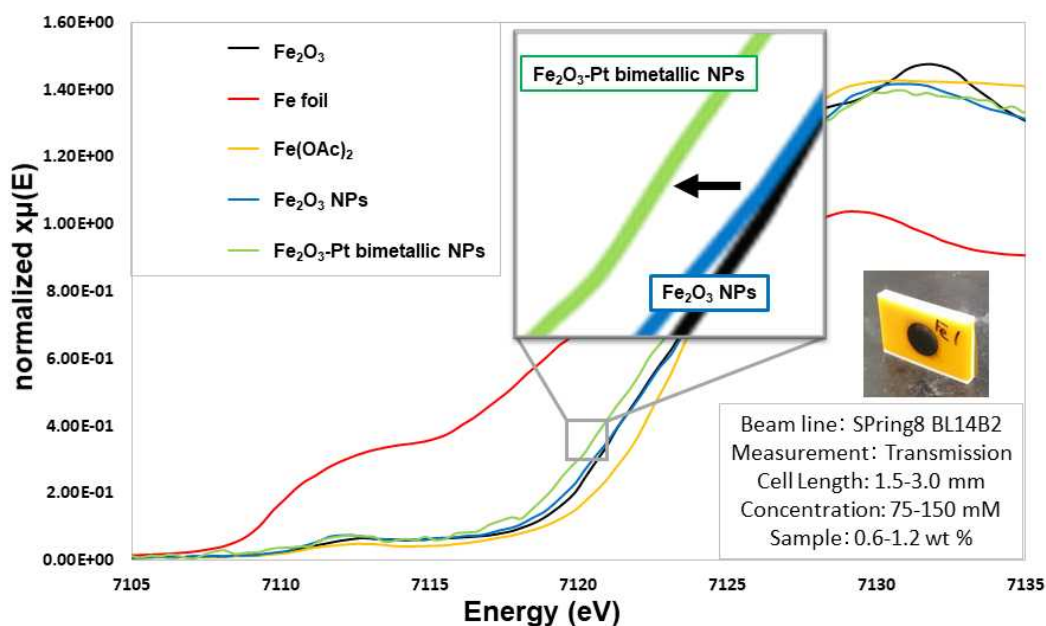


図②-1-1-7-21 ヒドロシリル化反応前後における XPS 測定による鉄および白金の電子状態観察

続いて、酸化鉄微粒子および酸化鉄白金混合微粒子の XAFS 測定を行い、Fe の K 端での XANES 領域でのピークから粒子全体の金属の状態の評価を行った。分析の結果から、酸化鉄微粒子は、 $\alpha$ -ヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と同様の酸化状態であることが明らかとなった。また、酸化鉄微粒子と酸化鉄-白金混合微粒子のピークを比較したところ、混合微粒子中の鉄の価数が酸化鉄微粒子中の鉄の価数よりも還元状態にあることが明らかとなった。この結果から、白金微粒子が酸化鉄微粒子に対して電子的な作用を及ぼし、シランカップリング剤合成における酸化鉄微粒子の触媒活性を高めていることが示唆される (図②-1-1-7-22)。



### XANES area of Fe (K-edge)

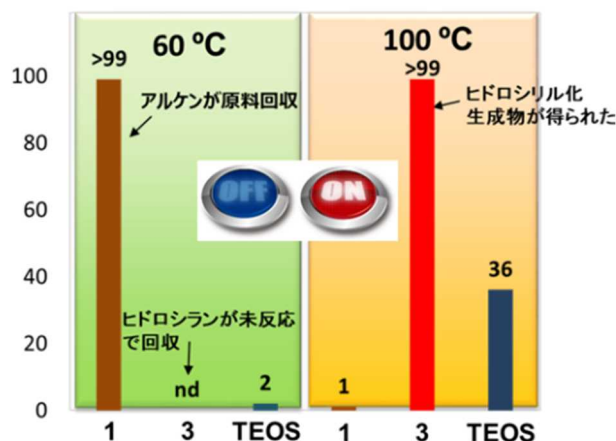


図②-1-1-7-22 酸化鉄－白金混合微粒子（左）および鉄微粒子単独（右）を触媒として用いたトリエトキシシランとドデセンとのヒドロシリル化反応前後における XPS 測定による鉄の電子状態観察

また、酸化鉄白金混合ナノ粒子触媒系の有用性を示すために、トリエトキシシランとドデセンの反応において、反応温度および反応時間の変化による刺激応答触媒としての利用を検討した。すなわち、ドデセンとトリエトキシシランとの反応において、反応温度を 60 °C で 24 時間攪拌した後、その反応容器の温度を 100 °C に上げて引き続き反応を行った。

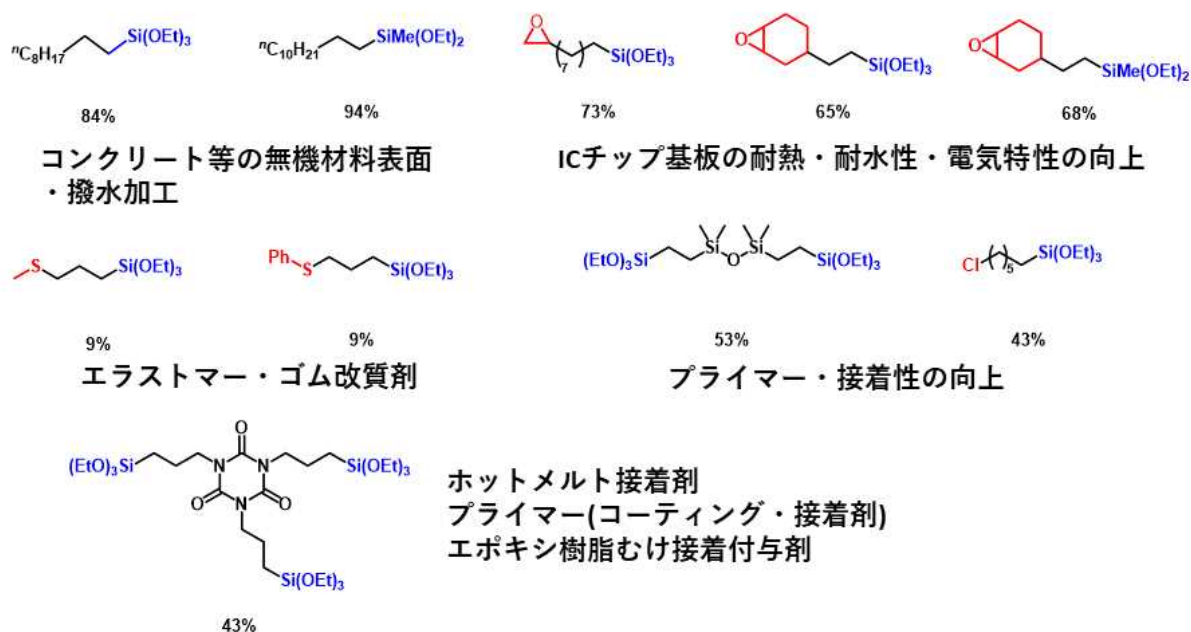
その結果、本触媒系は 60°C では全く反応せず、シラン、アルケンともに原料回収するものの触媒は失活していなかった。さらに、その溶液 100 °C に加温することにより、定量的に反応は進行することを見出した（図②-1-1-7-23）。また少量のテトラエトキシシランの生成がみられた。反応経過観察により、反応開始から 10 時間まで目的生成物は得られず、約 12 時間後から急速に反応が進行することが明らかとなった。

この実験において、本触媒系が温度刺激応答型ヒドロシリル化触媒として利用可能であることを実証した。



図②-1-1-7-23 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)

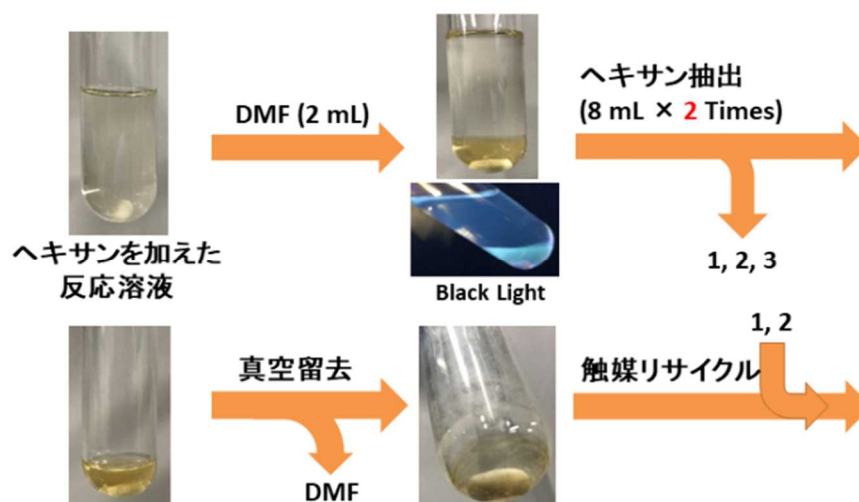
さらに、本系での実用的な有用性を実証するため、本系を種々のシランカップリング剤の合成に適用した。金異種混合金属微粒子を用いた三級シランのヒドロシリル化においては、種々の反応基質を用いた基質拡張に取り組み、エポキシ基、カルボニル基（ケトン、エステル）に加えて、クロロ基、メチルチオ置換基等を有する種々のオレフィンやアリアルエーテル等を用いた基質に適用できることを見出し、それぞれ対応するシランカップリング剤が得られた（図②-1-1-7-24）。



図②-1-1-7-24 鉄－白金混合金属ナノ粒子触媒系を用いるヒドロシリル化反応における基質拡張

従前の白金等の金属触媒を用いたヒドロシリル化プロセスにおいては、一般に反応後の触

媒金属回収を行っていないため、残存不純物金属によるケイ素化合物の硬化、劣化等の品質低下が起こる。そのため、触媒反応プロセスにおいて得られたケイ素化合物の品質を保つためには、ヒドロシリル化生成物からの金属触媒の効率的な除去が必要不可欠である。そのため、酸化鉄白金混合微粒子を用いたヒドロシリル化反応において、反応後溶液の繰り返しの抽出操作による効率的な触媒リサイクル法を確立するとともに、ヒドロシリル化反応後の生成物に対する残留触媒を定量し、その低減のための検討を行った。具体的には、酸化鉄-白金混合微粒子触媒を用いたドデセンとトリエトキシシランとの反応において、反応終了後溶液を DMF/ヘキサンを用いた液-液抽出法を繰り返すことにより、ヒドロシリル化物を含むヘキサン層を、触媒を含む DMF 層から分離した（図②-1-1-7-25）。ヘキサン層の金属触媒残有量の定量分析は、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）にて行った。その結果、ヘキサン層に含まれる鉄および白金の含有量は、それぞれ 0.0005ppm 未満（検出限界値未満）、0.046ppm（検出限界値 0.0004ppm）となり、抽出操作を繰り返すことによってほぼ完全にシラン生成物からの触媒金属の除去を達成した。



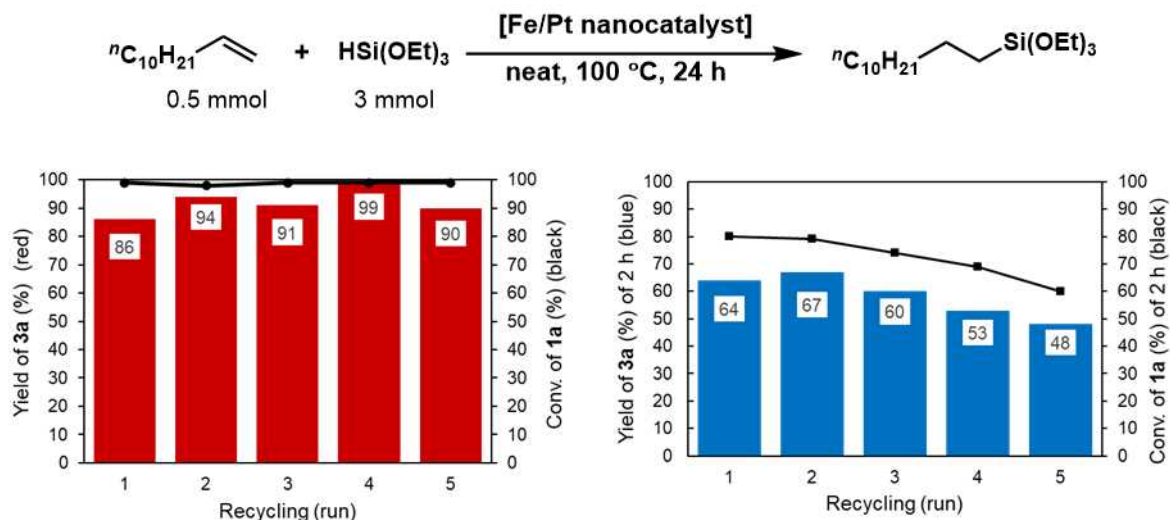
図②-1-1-7-25 鉄-白金混合金属ナノ粒子触媒によるヒドロシリル化反応におけるリサイクル方法（1：ドデセン、2：トリエトキシシラン、3：ヒドロシリル化生成物）

酸化鉄を含む混合微粒子触媒をベースとして用いたアルコキシシランとアルケンとのヒドロシリル化反応における触媒回収プロセス技術の確立のため、ドデセンとトリエチルシランとの反応において、上記に示す簡便な溶媒抽出法を用いて触媒を分離し、触媒の再利用を検討した。その結果、5回までの触媒リサイクル後の反応において高い収率でヒドロシリル化生成物が得られることを見出した（図②-1-1-7-26（左））。

さらに、リサイクル触媒を繰り返し回収利用した場合の触媒活性の詳細な評価を行った。具体的には、リサイクル触媒を用いた反応を2時間で停止したのち触媒を回収し、再度繰り返し5回のヒドロシリル化反応を行うことにより、リサイクル触媒の活性の変化を精密に評価した。その結果、リサイクル1-3回においては、アルケンは70~80%転化し、60~67%収率でヒドロシリル化生成物が得られた。また、4-5回目ではアルケンは60~70%転化し、48~53%収率でヒドロシリル化生成物が得られた。すなわち、本リサイクル触媒については、繰り返し用いても誘導期に変化はなく、5回までの回収再利用において触媒活性が大きい。

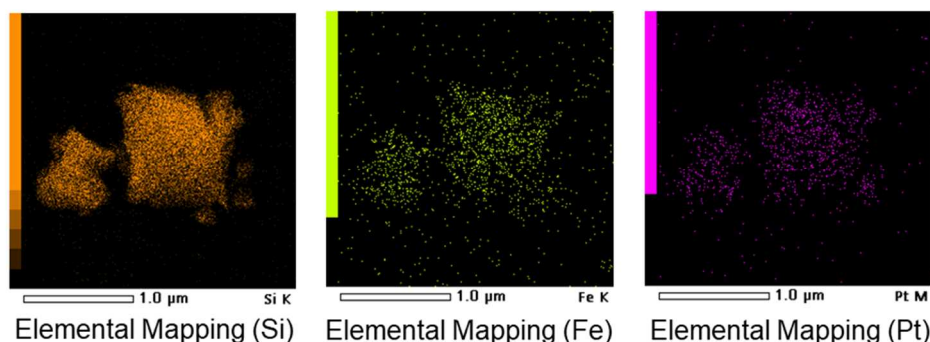


く低下していないことが明らかになったことから、本触媒の実用面での優位性を示した（図②-1-1-7-26（右））。



図②-1-1-7-26 酸化鉄-白金混合微粒子を用いたドデセンとトリエトキシシランとの反応でのリサイクル実験：（左：各反応を24時間行った検討結果）（右：左：各反応を2時間で止めて行った検討結果）（棒グラフ：収率、折れ線グラフ：反応率）

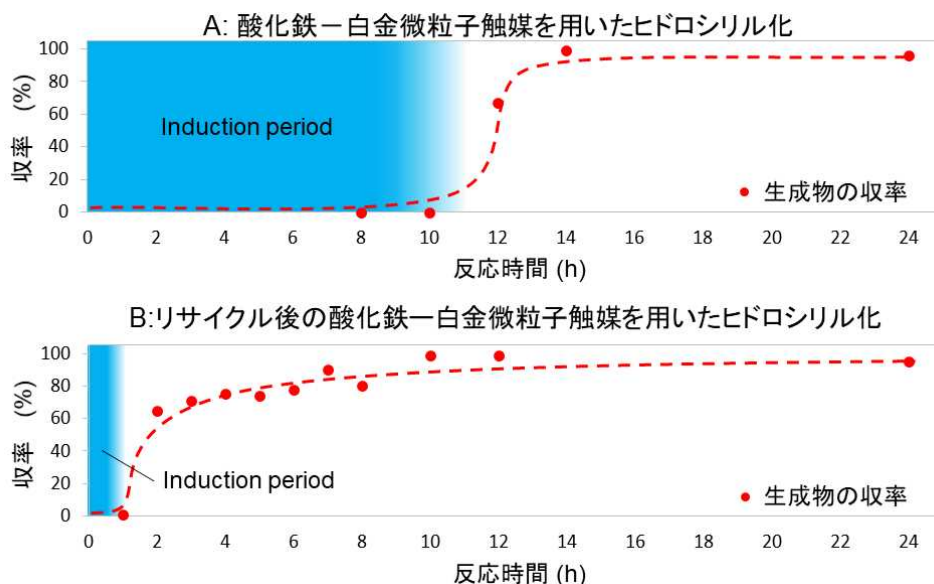
モデル反応（アルケン 0.5 mmol）での酸化鉄-白金微粒子触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応において、高収率で生成物を得るためには過剰量(6 当量)のヒドロシランが必要である。その理由として、ヒドロシランが反応系中で触媒活性種の形成に参与していることが考えられる。このことを検証するために、リサイクル触媒の走査透過電子顕微鏡(STEM)観察による元素マッピング解析を行った（図②-1-1-7-27）。その結果、ケイ素、鉄、および白金が同一場所に存在していることが分かり、シロキサンと思われる含ケイ素化合物が酸化鉄-白金微粒子に含まれている状態が観察され、これが混合金属微粒子の安定化に寄与して触媒活性を高めていることを示唆する結果を得た。



図②-1-1-7-27. リサイクル触媒のSTEM観察によるケイ素、鉄、白金の元素マッピング図

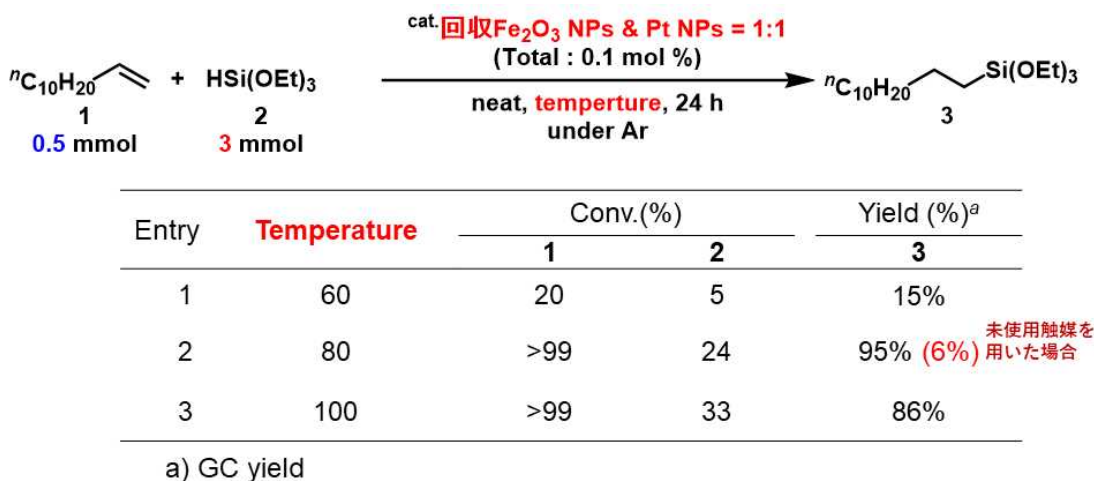
さらに、反応後のリサイクル触媒の反応性を詳細に検討するために、リサイクル触媒のヒドロシリル化反応における活性を検討するためリサイクル前後の触媒を用いた反応のタイムコース追跡を行った（図②-1-1-7-28）。

図②-1-1-7-28 (上図) から、いずれの触媒も反応誘導期の発現が見られるものの、リサイクル前の触媒ではおよそ 10~12 時間の反応誘導期が現れるのに対してリサイクル触媒では約 1 時間と反応誘導期が短くなっているという知見を得た (図②-1-1-7-28、下図)。



図②-1-1-7-28. リサイクル前後の触媒を用いた反応のタイムコース追跡

また、これまでの報告における酸化鉄-白金触媒を用いたヒドロシリル化反応を効率的に達成するには 100 °C 以上の反応温度が必要不可欠であった。本系での反応温度の低下 (温和化) の検討のため、上記リサイクル鉄-白金微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応における活性評価を行った。その結果、1-ドデセンとトリエトキシシランとの反応を 80 °C と 60 °C で行うことによってそれぞれ 95%、15% のヒドロシリル化生成物が得られた。これまでは、未使用の触媒を用いて 80 °C で反応を行った場合には、6% と極めて低収率でしかヒドロシリル化生成物が得られていなかったことから、回収触媒を用いることにより、反応の温和化を達成した (図②-1-1-7-29)。



図②-1-1-7-29 回収触媒によるヒドロシリル化反応プロセスの活性向上および改良

### (3)-6. 酸化鉄を含む混合微粒子触媒によるヒドロシリル化におけるスケールアップ検討

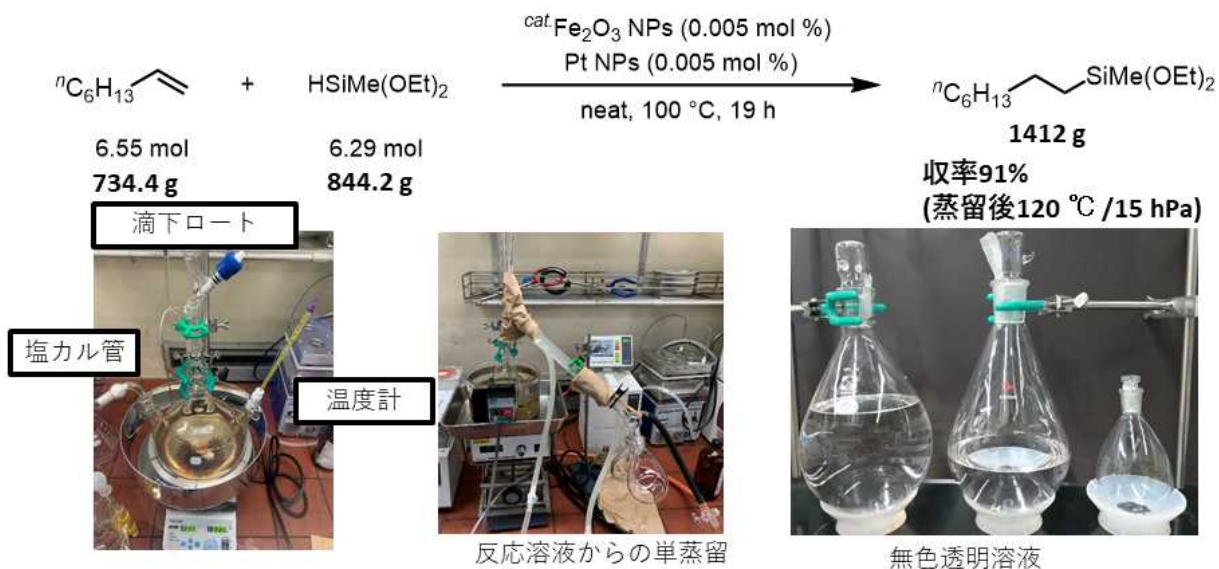
これまでに報告したシランカップリング剤合成におけるモデル反応では、ドデセンとトリエトキシシランとの酸化鉄-白金混合微粒子触媒(0.1mol%)存在下、ドデセン(0.5 mmol)とトリエトキシシラン(3.0 mmol)を用いて反応を行っていた。このモデル反応条件での10倍スケールアップ、すなわちドデセン(5mmol)、トリエトキシシラン(30 mmol)を用いた反応を行うと、目的とするヒドロシランが1.42 g、84%単離収率で得られた。しかしながら、この反応条件では高収率で生成物を得るためにはアルケンに対して過剰量(6モル当量)のトリエトキシシランを加える必要があることから、シランの不均化によって生起する副生成物であるテトラエトキシシラン(TEOS)が42%生成した。これ以上のスケールアップ合成においては、過剰量のシランからの不均化によって生成するシランガスなどの副生など経済上・安全上の課題を有することがわかった。なお、この反応条件においては、他の副生成物としてテトラエトキシジシロキサン(4%)、ヘキサエトキシジシロキサン(2%)も得られた。上記にて抽出したスケールアップ合成における課題を解決する方法として、初めに10 g~100 gスケール合成において、触媒量ならびにヒドロシランの使用量の低減化を達成するとともに、ヒドロシランをアルケンに滴下して加えるなど、不均化を抑えた安全な条件での反応条件のための検討を行う必要があり、以下の実験を行った。

第一に10 gスケール合成において、アルケンとヒドロシランのモル比の条件検討を行った。その結果、ドデセン8.57 g (50.9 mmol)とトリエトキシシラン9.80 g (59.7 mmol)の反応を酸化鉄-白金混合微粒子触媒(0.01mol%)の触媒を用いて反応させることにより、目的とするヒドロシランが14.3 g (収率85%)で得られた。本実験により、トリエトキシシランのモル比をドデセンに対して1.2当量まで減少させることに成功するとともに、触媒量を従来系から10分の1に低減することにも成功した。また、本検討におけるテトラエトキシシラン(TEOS)等の不均化副生成物の生成はGC分析により3%未満となり、副生成物の生成を大きく抑えることに成功した。更なるスケールアップに向けた安全性の高いヒドロシリル化手法に展開するために、ジエトキシメチルシランとオクテンとの10 gスケール合成において、ヒドロシランをアルケンにゆっくりと滴下する方法での実験を検討した。その結果、オクテン(49.8 mmol, 5.59 g)とジエトキシメチルシラン(60 mmol)との反応において、ヒドロシランを30分かけてゆっくりとアルケンに滴下することにより、単離収率83%(10.2 g)の生成物が得られた。また、オクテン(60 mmol)とジエトキシメチルシラン(50.0 mmol, 6.71 g)との反応において、ヒドロシランを30分かけてアルケンに滴下する手法を用いることにより、オクテン:ヒドロシラン=1.2:1の条件においても、単離収率95%(11.7 g)のシランカップリング剤であるヒドロシランが得られた。

上記の検討結果をもとに、酸化鉄-白金混合ナノ粒子触媒をベースとして用いたアルコキシシランとアルケンとのヒドロシリル化反応における実用化に向けた触媒プロセス技術の確立のための最適化を行うために、1-オクテンとジエトキシメチルシランのキログラム合成を行った後、1-オクテンとトリエトキシシランを用いたキログラムスケールアップ合成に展開した。

ジエトキシメチルシランを用いたキログラムスケールの実験の実施は産業技術総合研究所

で行い、分析は関西大学で行った。1-オクテン(734 g)とジエトキシメチルシラン(844 g)を用いた反応においては、白金/酸化鉄触媒各 0.005 mol%の存在のもと、目的のヒドロシリル化物を 1.4 kg、収率 91%で得られた(図②-1-1-7-30)。得られたヒドロシリル化物に含まれる白金残留物を ICP 分析した。その結果、白金の残留量は検出限界値(0.016ppm)未満であった。本法は非白金触媒でのヒドロシリル化反応を提供するが、シランカップリング剤の合成においては白金ナノ粒子の添加が不可避であるという課題は残っている。



図②-1-1-7-30 ジエトキシメチルシランを用いたキログラムスケールの実験

次に、ジエトキシメチルシランを用いて実施した検討結果を踏まえて、委託先の関西大学の研究室ではキログラムスケール実験を実施する研究環境が整っていないため、1-オクテンとトリエトキシシランを用いたキログラムスケール合成を外注によって実施し、分析は関西大学にて行った。

白金/酸化鉄触媒をそれぞれ 0.005 mol %の存在のもと、1-オクテン(734 g, 6.54 mol)にトリエトキシシラン(1075 g, 6.54 mol)を加えて反応を行った。蒸留精製におけるフラクションを分けた分留の結果から、収量、1.50 kg (収率 83%, 純度 87%), で 1.43 kg (収率 79%, 純度 92%)の生成物が得られたとともに、純度 99%以上の高純度品は 1.27 kg (収率 70%)で得られた。

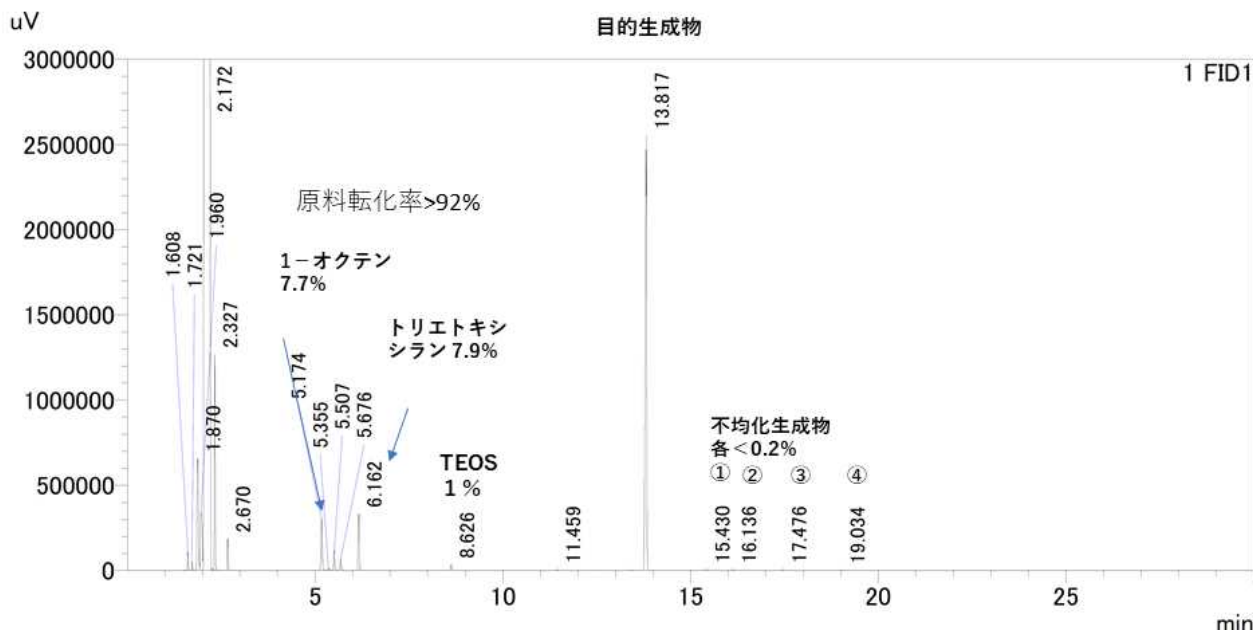
また、酸化鉄-白金混合ナノ粒子触媒をベースとして用いたアルコキシシランとアルケンとのヒドロシリル化反応における実用化に向けた触媒プロセス技術の確立および生成物への残留金属の低減化の手法確立のために、1-オクテンとトリエトキシシランを用いたキログラムスケールアップ合成において得られたシランカップリング剤に含まれる鉄および白金金属残留量の確認を ICP 分析によって行った。ICP 分析は、反応終了後の未精製サンプル A と蒸留精製後のサンプル B を用いて行った。A、B いずれのサンプルにおいても、鉄、白金の残存量は検出限界値未満(検出限界値: Fe 0.058 μg/g, Pt 0.996 μg/g)であり、その結果、本法でのシランカップリング剤の製造においては、蒸留等を行っていない未精製サンプルにおいても残留金属を含まない製品の提供が可能であることを実証した(図②-1-1-7-31)。



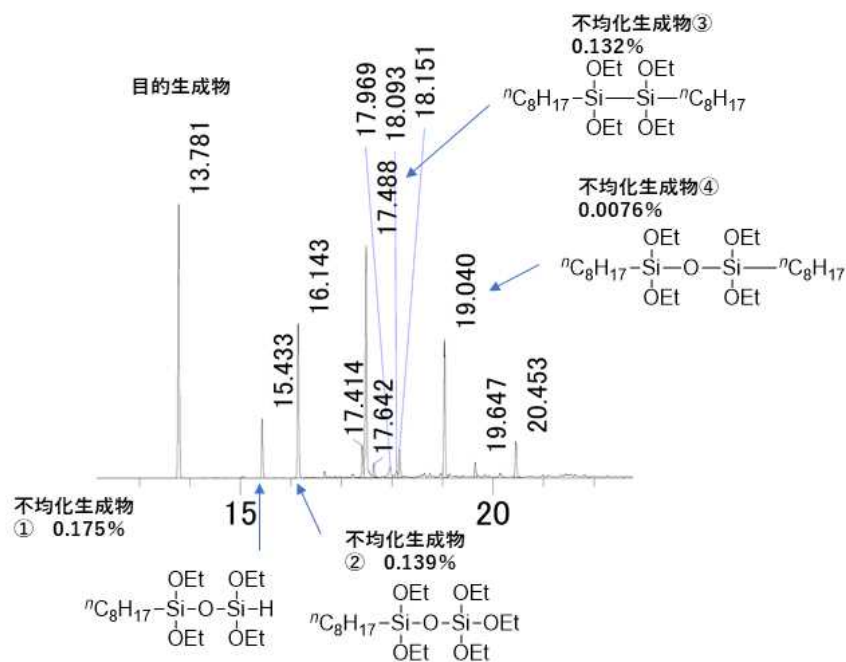


図②-1-1-7-31 トリエトキシシランを用いたキログラムスケールの実験

次に、1-オクテンとトリエトキシシランを用いたキログラムスケールアップ合成において得られる副生成物の生成量とその構造解析を、ガスクロマトグラフ (GC)、液体クロマトグラフ (LC)、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) を用いて行った。その結果、本反応時におけるテトラエトキシシランの生成はおよそ 1%であることが分かった(図②-1-1-7-32)。その他の副生成物に関する情報を得るために、キログラムスケール合成時の釜残を GC、GC-MS を用いて分析した。その結果、不均化に由来するいくつかの副生成物が得られ、その構造を蒸留後のフラスコの釜残を分析することによって確認したが、生成量はごく少量 (いずれも 0.2%未満) であった (図②-1-1-7-33)。すなわち本触媒系では、不均化しやすいトリエトキシシランを用いても不均化物の生成量が低く抑えられていることが分かった。このことにより、本触媒プロセスを用いたキログラムスケールの合成でもヒドロシランを過剰量用いることなく、効率的なシランカップリング剤の製造が可能であることを実証した。



図②-1-1-7-32 トリエトキシシランを用いたキログラムスケールの実験での反応副生成物の生成量の評価



図②-1-1-7-33 トリエトキシシランを用いたキログラムスケールの実験での反応副生成物の分析

(4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

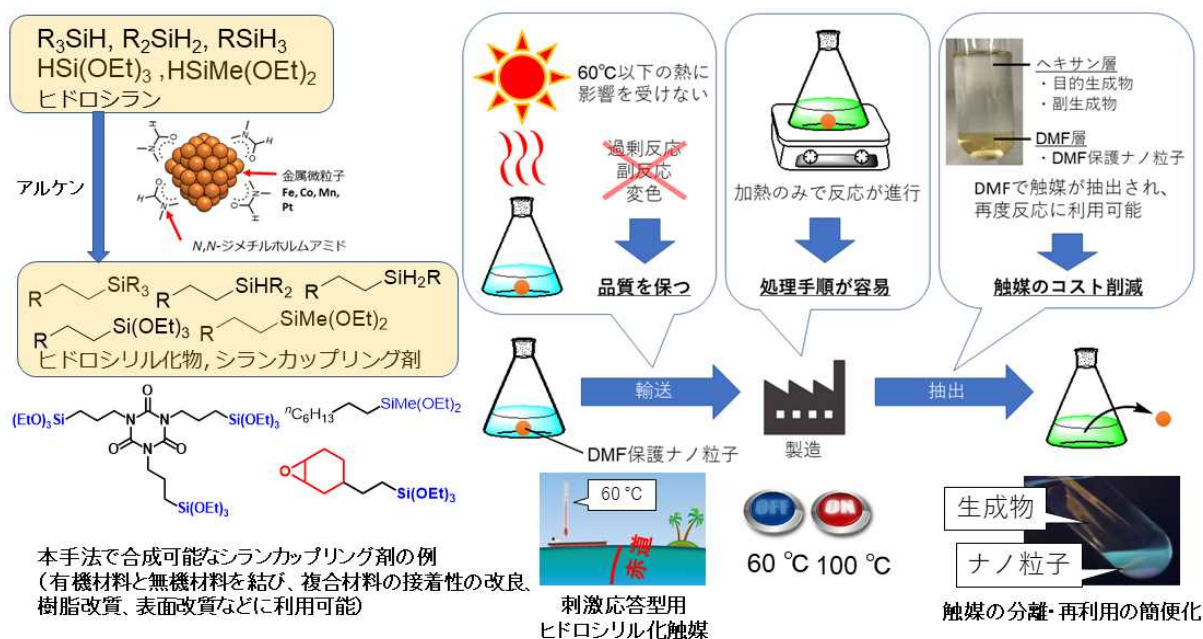
本研究開発項目では、酸化鉄微粒子、酸化コバルト微粒子、ならびに酸化マンガン微粒子等の汎用金属微粒子を DMF 保護法で合成した。この合成法ではそれぞれの金属塩を DMF 中で加熱攪拌するという簡便な方法でシングルナノサイズに粒径がそろった金属微粒子が得られる。また、得られた各金属微粒子は水、空気の長時間安定であった。このことは本研究によって合成開発した金属微粒子はヒドロシル化反応において、安定で取り扱い容易な実用的

な触媒として提供できることを達成した。

また、これら金属微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応系における種々の機器分析による構造解析によって、各金属微粒子の構造についての詳細を明らかにし、反応前後における鉄金属の電子状態ならびに粒子径の解析により、反応後における粒子径の肥大化や凝集による触媒の失活は見られなかった。さらにヒドロシリル化反応後において、各触媒が DMF とヘキサンを用いた溶媒抽出法によって簡便に分離することができることを見出した。このとき分離したヘキサン層には残留金属触媒がほとんど存在していないことを見出した。さらに、それぞれの反応において回収した各金属微粒子触媒は複数回のリサイクル可能な触媒であることを見出した。

さらに、シランカップリング剤を合成するためのトリエトキシシラン等の三級アルコキシシランを用いたアルケンのヒドロシリル化反応においては、酸化鉄に異種金属微粒子を混ぜ合わせるにより、高活性触媒として機能することを見出した。本法によるヒドロシリル化について、種々の反応基質を用いて高活性触媒としての適用範囲を拡大するとともに、機器分析による解析を行い金属微粒子の構造ならびに金属上の電子状態に関する有用な知見を得た。さらに、本反応系においても触媒再利用（リサイクル）に成功し、実用面における高機能化を図った。また、本触媒系を用いたヒドロシリル化反応において、反応温度、反応条件等の検討を行い、本触媒系が外部刺激（温度）に応答して活性が変化する触媒系であることを見出した。さらに、本系のスケールアップでの安全性、実用面での検証を行った。

以上、本プロジェクトで開発した金属微粒子触媒系は、①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の提供、②不均化生成物や異性体、副生成物の生成が少ない安全なシランカップリング剤合成プロセスの提供、③生成物の品質を維持し、取り扱いが容易でリサイクルのしやすいシラン化合物ならびにシランカップリング剤合成用微粒子の提供を可能にしたという点で本プロジェクトの研究目的を達成した。また、本触媒反応においては、種々のシランカップリング剤が合成できることを見出しており、サンプルの提供や合成レシピの提供などにより、本成果を活用した実用化の達成が見込まれる(図②-1-1-7-34)。



図②-1-1-7-34 酸化鉄微粒子によるヒドロシリル化手法の開発：特徴とまとめ

(5) 参考文献

- Hyotanishi, M.; Isomura, Y.; Yamamoto, H.; Kawasaki, H.; Obora, Y. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5750;
  - Isomura, Y.; Narushima, T.; Kawasaki, H.; Yonezawa, T.; Obora, Y. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3784;
  - Yano, H.; Nakajima, Y.; Obora, Y. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 745-746, 258;
  - Oikawa, K.; Itoh, S.; Yano, H.; Kawasaki, H.; Obora, Y. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1080;
  - Oka, H.; Kitai, K.; Suzuki, T.; Obora, Y. *RSC Adv.* **2017**, 7, 22869;
  - Onishi, K.; Oikawa, K.; Yano, H.; Suzuki, T.; Obora, Y. *RSC Adv.* **2018**, 8, 11324.
  - Nagata, T.; Obora, Y. *ACS Omega* **2020**, 5, 98;
  - Kobayashi, M.; Yamaguchi, H.; Suzuki, T.; Obora, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 1950.
  - Tabaru, K.; Nakatsuji, M.; Itoh, S.; Suzuki, T.; Obora, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 5384.
- Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 974;
  - Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science* **2012**, 335, 567;
  - Troegel, D.; Stohrer, J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1440;
  - Nakajima, Y.; Shimada, S. *RSC Adv.* **2015**, 5, 20603.
- Azuma, R.; Nakamichi, S.; Kimura, J.; Yano, H.; Kawasaki, H.; Suzuki, T.; Kondo, R.; Kanda, Y.; Shimizu, K.; Kato, K.; Obora, Y. *ChemCatChem* **2018**, 10, 2378;
  - Nagata, T.; Tanaka, T.; Lin, X.; Kondo, R.; Suzuki, T.; Kanda, Y.; Toyao, T.; Shimizu, K.; Obora, Y. *ChemCatChem* **2022**, e202101672;
  - Obora, Y.; Lin, X.; Nakajima, Y.; Shimada, S.; Sato, K. United States Patent **2021**, 11,203,605;
  - 大洞康嗣, 島田茂, 佐藤一彦, 2019, 特許第 6459126 号;
  - 大洞康嗣, 藤澤瑞穂, 中島裕美子, 佐藤一彦, **2021**, 特開 2021-123545;
  - 大洞康嗣, 田中辰弥, 中島裕美子, 佐藤一彦, **2021**, 特開 2021-115497;
  - 大洞康嗣, 黒田雄志, 中島裕美子, 佐藤一彦, **2020**, 特開 2020-132628;
  - (g)



大洞康嗣, 形山暢紀, 永田達己, 中島裕美子, 佐藤一彦, 2022, 特願 2022-006967.

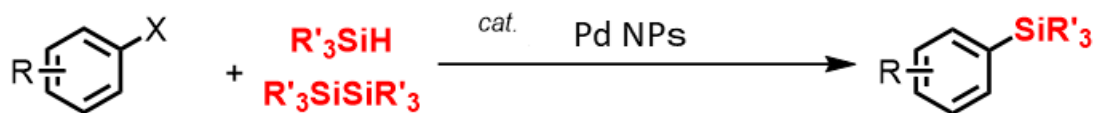
②-1-2 新規なケイ素-炭素結合形成技術／ヒドロシランやジシランなどをケイ素源として用いたクロスカップリングおよび酸化的カップリングによる新規ケイ素-炭素結合形成反応の開発（関西大学）

(1) 成果の概要

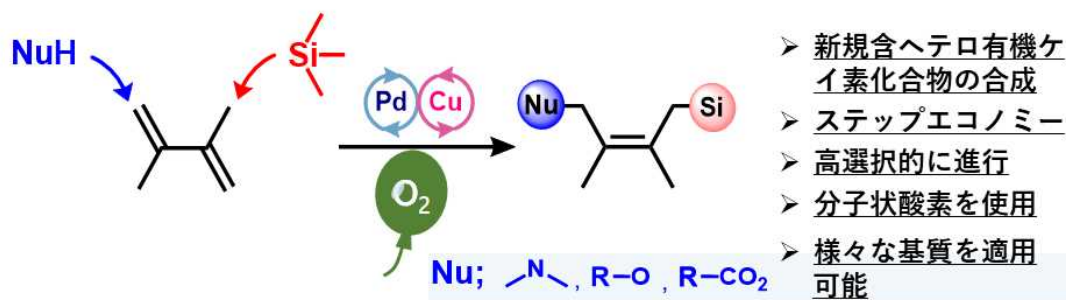
本研究では、ケイ素-炭素結合形成技術に関連し、シンプルな原料からの触媒プロセスによる高機能有機ケイ素化合物合成を行った。すなわち、パラジウム微粒子を用いたジシラン/ヒドロシランとハロアレンとのクロスカップリング反応に成功し、高収率 (>80 %) でアリアルシランが得られた。本手法でのクロスカップリングによるアリアルシラン合成反応においては、溶媒抽出のみの簡便な手法でパラジウムナノ粒子触媒の回収再利用に成功し、5 回までのリサイクルにおいて触媒活性を維持したまま反応が進行することを見出した(図②-1-2-1)。

さらに、分子状酸素を酸化剤として用いた酸化的カップリングを伴うケイ素-炭素形成を伴う含ケイ素含ヘテロ元素化合物の合成反応に成功した。すなわち、パラジウム錯体触媒存在のもと、分子状酸素を酸化剤とした 1,3-ジエンにアミノ基とシリル基を酸化的カップリングにより同時に導入する合成法を新たに見出し、含窒素置換基を含む新規アリアルシラン化合物の高収率 (>80 %) での合成を達成した。本系での反応条件と分離条件のさら最適化を行い基質拡張を行うとともに反応機構の解明を行った。さらに、本系においてスケールアップ (100 g スケールと 1 kg スケール) 検討を行い、100 g スケールでの検討の結果を踏まえた実用化スケール (キログラムスケール) では、収率 86% (純度>90%)、生成量 1.4 kg での合成を達成した。加えて、反応後の溶液を DMF とヘプタンを用いた溶媒抽出法にて触媒を分離回収することにより、生成物 (有機ケイ素部材) からの残留金属の除去を達成するとともに触媒のリサイクル実験にも成功した。

また、酸化的カップリング法により種々の官能基を導入したケイ素化合物合成に関しては、種々の含窒素・含酸素化合物を用いた基質拡張による反応評価とスクリーニングから反応系の有用性の検証を行うことを目的として、安息香酸や酢酸などを含む芳香族や脂肪族置換基を有するカルボン酸を出発原料として用いた、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ヘキサメチルジシランとの反応への展開に成功し、1,3-ジエンにエステル基とシリル基を有する有機ケイ素化合物が高収率で得られた (図②-1-2-2)。



図②-1-2-1 パラジウム微粒子触媒を用いたアリアルシラン化合物の合成



図②-1-2-2. パラジウム錯体触媒を用いた酸化的カップリング反応による含ヘテロ原子アリルシラン化合物の合成

## (2) 目的・背景

本研究開発項目では、独自に開発した金属微粒子触媒およびパラジウム錯体触媒を用いてヒドロシランやジシランなどをケイ素源とする新規ケイ素-炭素結合形成反応の開発を行っている。

アリールシラン誘導体は、機能性化学材料の分野において特異的な性質を有するため、これまで精力的に研究されてきた。近年では、有機発光材料として注目を集めているとともに、医薬品製造の部分構造やカップリング反応にも利用されている。その合成法としてパラジウム触媒によるハロゲン化アリールとヒドロシランとのカップリング反応が知られている<sup>1)</sup>。しかし、副反応として脱ハロゲン化をした還元的生成物が生成する可能性があるためトリ(*t*-ブチル)ホスフィン (*t*Bu<sub>3</sub>P) を配位子として必要とする。また、最近報告された反応においても、副反応を抑えるため調製に数段階を要するイオン性液体を溶媒として用いる必要があった<sup>1c)</sup>。また、ケイ素源としてジシランを用いる反応も知られている<sup>2)</sup>。しかし、これらの反応においてもホスフィン系配位子は不可欠な要素であった。そのため、配位子を必要とせず、極少量の触媒量で反応が進行する反応が望まれる。本事業で開発した DMF 還元法によって合成した金属微粒子を触媒として用いる新規手法を開拓することは、炭素-ケイ素結合生成を伴う、実用的な有機ケイ素化合物合成プロセス開拓においても多大な貢献をもたらすと考えられる。

本研究開発項目では、以上の背景のもと、独自に開発した DMF 保護パラジウムナノ粒子を触媒として用いる、ヨードアレン類とヒドロシランまたはジシランからのアリールシラン合成並びにアリルクロリドとジシランとの辻-トロスト型反応によるアリルシラン合成に取り組むとともに、触媒金属の簡便な操作での複数回のリサイクル化の検討を行った<sup>3)</sup>。

また、分子内にアミノ基を含むアリルシラン化合物は、多段階合成におけるビルディングブロックとして、生理活性物質等の合成に有用であると考えられる。従来のアミノ基を有するアリルシランの合成法として、1-プロピル-1-トリメチルシランとイミニウムイオンを基質として用いる合成法が報告されている<sup>4)</sup>。また、4-(トリメチルシリル)-2-ブチノールを基質として用い、多段階の合成を経た後、強力な還元剤であるリチウムアルミハライドを加える合成法や、アミドを基質として用い、強力な塩基であるリチウムジイソプロピルアミドを加え多段階の合成ステップを経ることで、アミドのエノラート位をシリル化する合成法が報

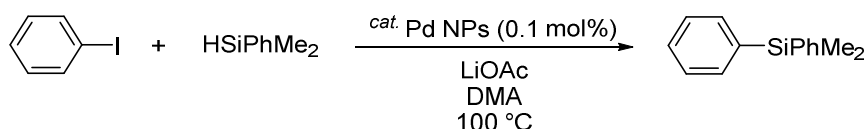
告されている<sup>5)</sup>。関西大学グループでは、添加剤として2,4,6-トリメチル安息香酸 (TMBA) が酸化的カップリング反応において有用であることを見出している<sup>6)</sup>。また、分子状酸素を最終酸化剤として用いたパラジウム触媒による単純オレフィンの酸化的シリル化反応によるアリルシラン合成法を報告している<sup>7)</sup>。これらの背景のもと、酸素雰囲気下での酸化的カップリング手法を用いることにより、パラジウム錯体と銅塩を触媒とした、1,3-ジエンからアミノ基を有するアリルシランを一段階で供給できる反応開発に取り組み、高収率で生成物が得られるための最適な反応条件の絞り込みを行った。本反応は酸化剤として分子状酸素を用いることにより、ハロゲン塩など従来のクロスカップ反応で得られる副生成物を生じない、環境調和型かつ実用的な有機ケイ素化合物合成プロセスを提供する<sup>8)</sup>。

本手法はアミンを反応剤として用いたアリールシランにアミノ基を導入する反応である。そのため、アミンの代わりにカルボン酸、アルコール等を用いることにより、アリールシランに含酸素置換基の導入が可能となる<sup>9)</sup>。本法は種々のヘテロ元素基を有する有機ケイ素化合物の合成における実用面での適用範囲の広い反応プロセスを提供する。

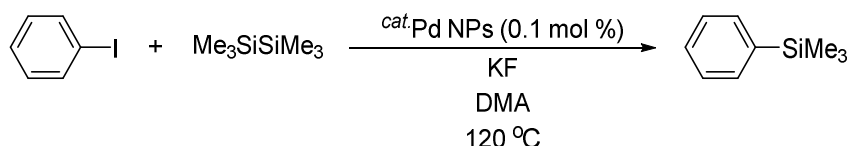
### (3) 成果

#### (3)-1. ヨードベンゼンとヒドロシランあるいはジシランを反応剤としたクロスカップリング反応

本研究では、塩化パラジウムを前駆体として合成した DMF 保護パラジウム微粒子を触媒として、ヨードベンゼンとヒドロシランあるいはジシランを反応剤としたクロスカップリング反応により、高収率 (>80 %) でアリールシラン誘導体が得られることを見出した (図②-1-2-3 および図②-1-2-4)。



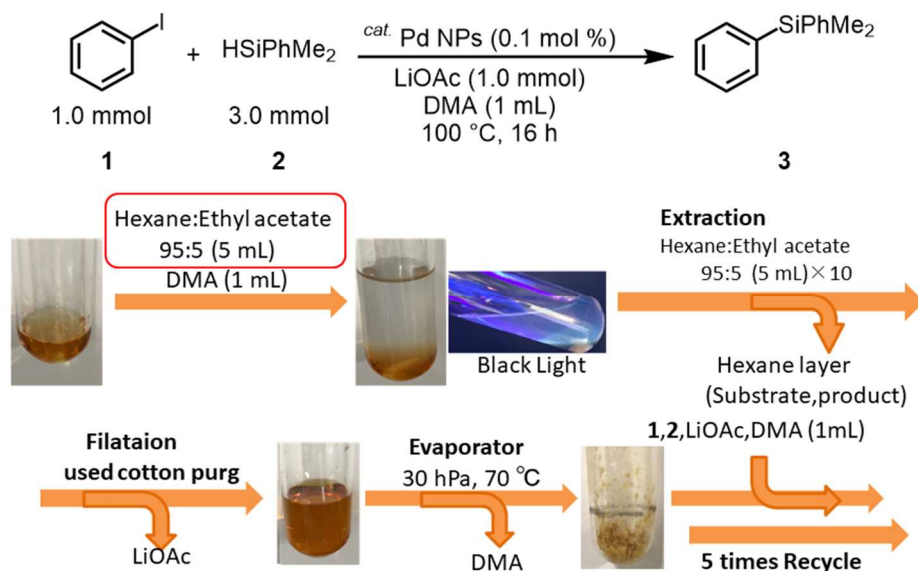
図②-1-2-3 DMF 保護パラジウム微粒子を触媒とするヨードベンゼンとヒドロシランとのクロスカップリング反応



図②-1-2-4 DMF 保護パラジウム微粒子を触媒とするヨードベンゼンとヘキサメチルジシランとのクロスカップリング反応

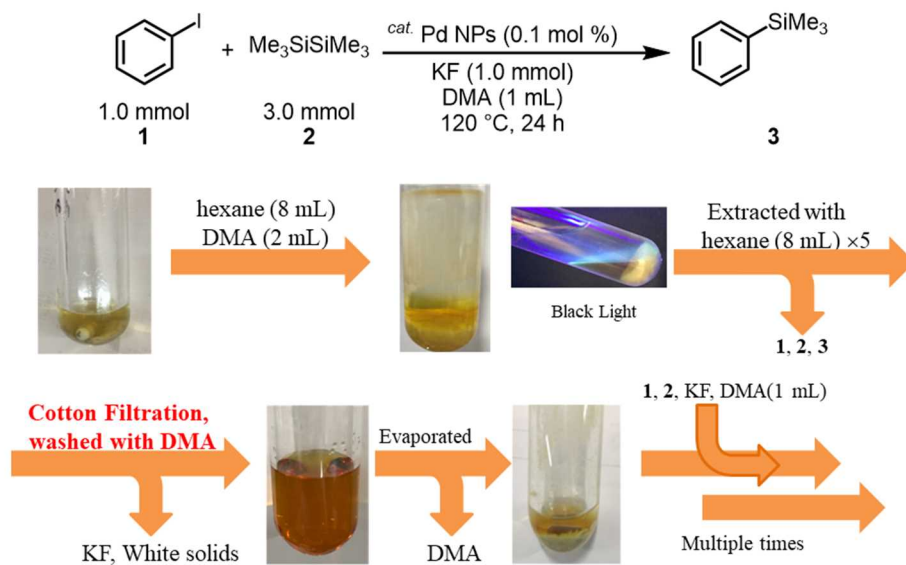
本手法では、触媒プロセスにおける金属使用量の低減化 (基質に対して0.1 mol %の触媒量) が達成できるとともに、低コストかつ環境調和した含ケイ素化合物の合成における実用的な触媒プロセスの開拓に寄与する。また、本触媒系は再利用なりサイクルの操作手順として、ヒドロシリル化反応終了後にヘキサン-酢酸エチル (95:5) 混合溶液5 mlと反応溶媒であるDMA 1 mlを加えて生成物が含有している層 (ヘキサン-酢酸エチル層) とパラジウムナノ粒子

触媒が含有しているDMA層に分離した。DMA層に含まれるパラジウムナノ粒子の存在は、溶液にブラックライトを照射し、ナノ粒子が薄い青色に発光することによって、ヘキサン層には触媒がなく、DMA層に存在していることが容易に確認可能である。抽出後にヘキサン-酢酸エチル層から生成物ならびに出発原料等の有機化合物を分離し、その後綿を使用して濾過をすることによって塩基を取り除くことによってパラジウムナノ粒子触媒を効率よく回収した(図②-1-2-5)。回収したパラジウム触媒溶液から溶媒を真空留去し、原料であるヨードベンゼン、ジメチルフェニルシラン、溶媒、塩基を加えて反応を繰り返し、5回の触媒リサイクルを行った。



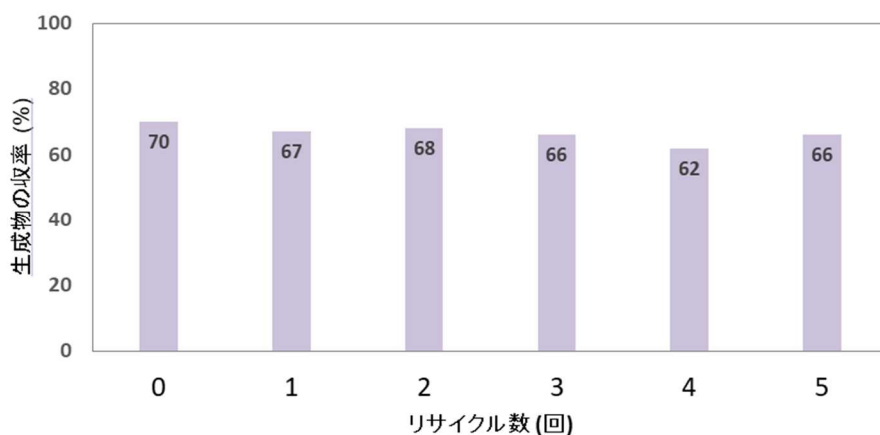
図②-1-2-5 DMF 保護パラジウム微粒子を触媒とするヨードベンゼンとヒドロシランとのクロスカップリング反応におけるリサイクル方法

ヘキサメチルジシランとヨードベンゼンとの反応においても同様な溶媒抽出の操作のみでパラジウムナノ粒子触媒の回収、再利用（触媒リサイクル）に成功した。触媒リサイクルの操作手順として、ヒドロシリル化反応終了後にヘキサン 8 ml と DMA 2ml を加えて生成物が含有しているヘキサン層とパラジウムナノ粒子触媒が含有している DMA 層に分離した。DMA 層にパラジウムナノ粒子が存在していることは、ブラックライト照射における青色発光によって容易に確認できる。繰り返し溶媒抽出を行った後に、綿を使用した濾過によって塩基を取り除き、パラジウムナノ粒子触媒を効率よく回収した。回収したパラジウム触媒溶液から溶媒を真空留去し、原料であるヨードベンゼン、ヘキサメチルジシラン、溶媒、塩基を加えて反応を繰り返し、5回の触媒リサイクルを行った(図②-1-2-6)。



図②-1-2-6 DMF 保護パラジウム微粒子を触媒とするヨードベンゼンとヒドロシランとのクロスカップリング反応におけるリサイクル方法

リサイクル実験の結果、ジシランを用いたアリールシラン合成においても回収したパラジウムナノ粒子触媒は5回のリサイクルにおいて、収率、反応率が維持し良好な収率で目的生成物が得られた (図②-1-2-7)。

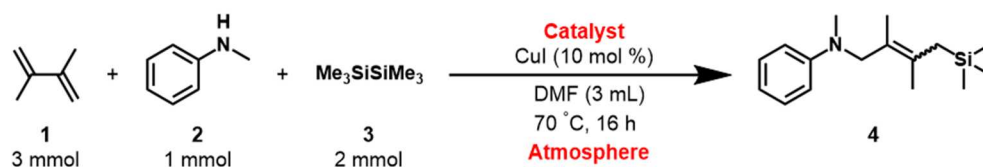


図②-1-2-7 DMF 保護パラジウム微粒子を触媒とするヨードベンゼンとヘキサメチルジシランとのクロスカップリング反応におけるリサイクル結果

### (3)-2. パラジウム錯体触媒を用いた酸化的カップリング反応による含ヘテロ原子アリルシラン化合物の合成

本報告では、パラジウム触媒を用いる1,3-ジエン、アミン、ジシランからのアミノ基とシリル基の同時導入反応パラジウム錯体を触媒として用いた1,3-ジエンから一段階でのアミノシリル化反応に行った。本反応において、反応条件最適化のための種々のスクリーニングの結果、ジベンジリデンアセトンパラジウム ( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、5 mol %)、塩化銅 (10 mol %)

触媒存在下、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン(3 mmol)、*N*-メチルアニリン(1 mmol)、ヘキサメチルジシラン(2 mmol)をDMF 3 mLに溶解し、常圧酸素雰囲気下反応を行うことにより、GC収率90%、単離収率87%という高収率で目的生成物が得られることを見出した(図②-1-2-8)。

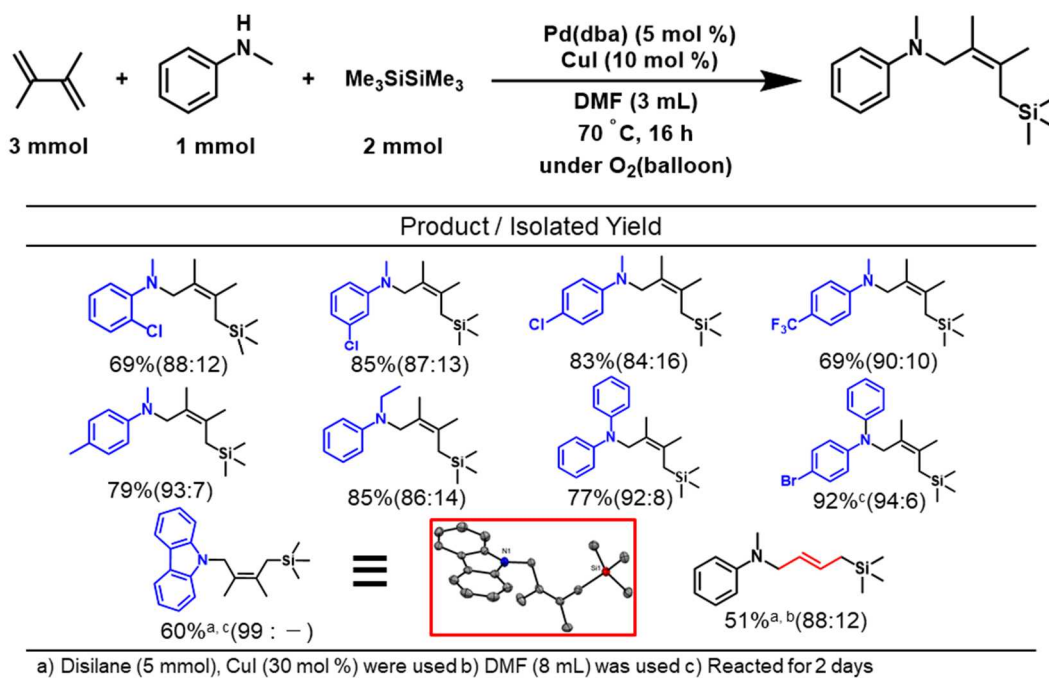


Entry	Catalyst	Atmosphere	Conv.			GC Yield (%) (EZ ratio)
			1	2	3	
1	PdCl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	66	97	74	36(90:10)
2	Pd(OAc) <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	53	95	70	72(92:8)
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	63	88	64	34(92:8)
4	Pd(dba) <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	50	94	76	90[87](88:12)
5	Pd(dba) <sub>2</sub>	Air	37	12	35	<1
6	Pd(dba) <sub>2</sub>	Ar	51	11	53	n.d.

図②-1-2-8 パラジウム錯体触媒による分子状酸素による2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、メチルフェニルアミン、ヘキサメチルジシランの反応による酸化的カップリング反応

さらに、パラジウム触媒を用いた分子状酸素のみを酸化剤とした酸化的カップリング手法による、1,3-ジエンとジシランとアミンとの反応による、1,3-ジエンへのシリル基とアミノ基の同時導入反応においては、反応収率の向上を目的とし、さらなる反応スクリーニングを行うとともに、反応基質の適用拡大を図った。その結果、1,3-ジエンとジシランを用いて種々の第2級アミンとジシランの酸化的カップリング反応において、分子状酸素を酸化剤とすることによって、ジエンのアミノシリル化生成物の単離収率が最高92%と飛躍的に向上した。本反応における基質拡張の結果を以下に示す(図②-1-2-9)。





図②-1-2-9. パラジウム触媒を用いた酸化的カップリングを伴う 1,3-ジエンへのシリル基とアミノ基の同時導入反応における基質拡張

また、得られた生成物の立体構造に関しては、単離した生成物を  $^1\text{H}$  NMR (DPFGSE-NOE) 測定することにより、*Z*体が主生成物であることを確認した。

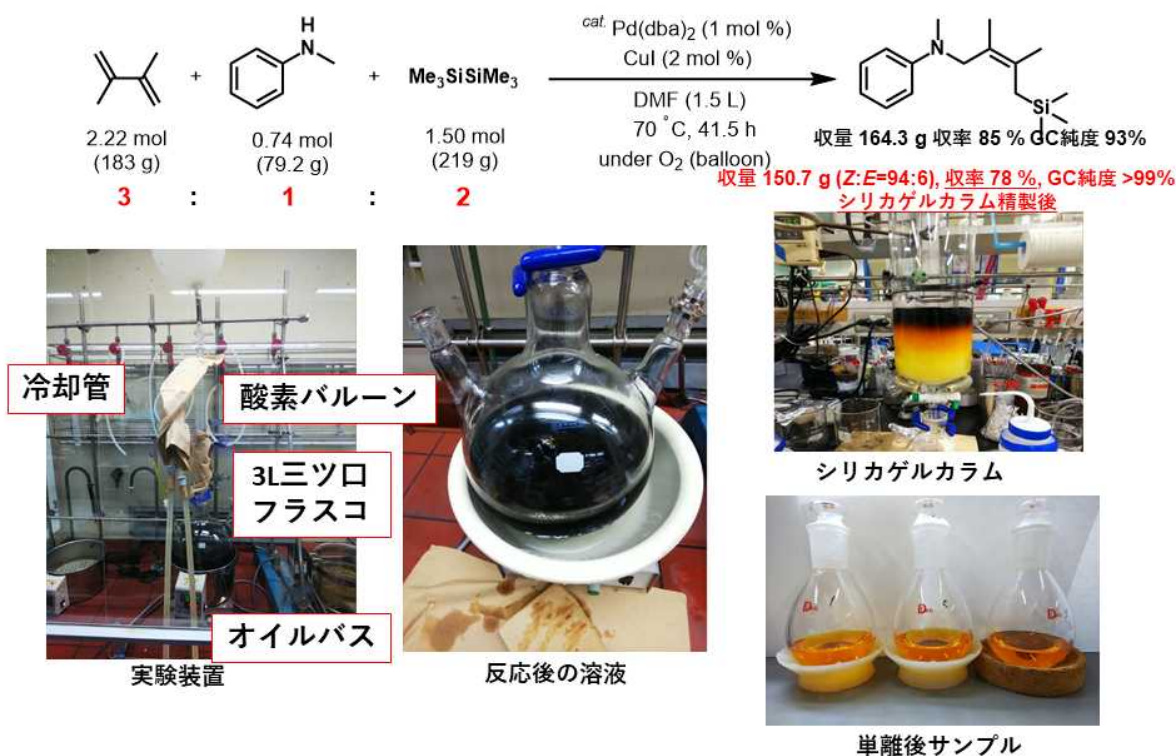
さらに本反応における機構を明らかにすることを目的とし、酸化的アミノ化/ヒドロシリル化またはヒドロアミノ化/酸化的シリル化のいずれの機構で進行しているかをそれぞれの反応機構において想定される中間体を別途単離して検討した。その結果、1,3-ジエンの酸化的アミノ化中間体である、1-アミノ置換-1,3-ブタジエンとヘキサメチルジシランとの反応を 1,3-ジエンを加えた条件で行うことにより目的生成物 (1,3-ジエンの 1,4-アミノシリル化生成物) が得られることがわかった。また、反応溶液を  $^{29}\text{Si}$  NMR 測定することにより、トリメチルシラノールの生成を確認したことから、1,3-ジエンへの酸化的アミノ化、それに続くジシランによる形式的なヒドロシリル化反応により 1,3-ジエンにアミノ基とシリル基が導入される反応機構で進行することを結論付けた。なお、本反応においては重水素化実験により *N*-メチルアニリンの N-H および溶媒として用いている DMF がプロトン源となっていないことがわかっており、1,3-ジエンがプロトン源になっている可能性が示唆される。

次に、本反応の実用面での有用性を検討するために、スケールアップにおける反応条件最適化を行った。初めに、10 g~100 g スケールでの反応において、触媒量および溶媒量の低減化検討を行った検討の結果、1,3-ジエン (151 mmol, 12.4 g)、*N*-メチルアニリン (49.4 mmol, 5.29 g)、ヘキサメチルジシラン (100 mmol, 14.4 g) の混合物を 1 mol% のパラジウム錯体と 2 mol% のヨウ化銅を触媒、DMF (150 mL) を溶媒として用いて反応させることによって、目的生成物である 1,3-ジエンの 1,4-アミノシリル化生成物 11.5 g (単離収率 84%) を得た。この結果は、スケールアップ合成において、当初の 1,3-ジエン (3 mmol)、*N*-メチルアニリン (1 mmol)、ヘキサメチルジシラン (3 mmol) を用いた上述の反応条件から、用いるパラジウム触媒を 80%、ヨウ化銅を 80%、溶媒 (DMF) を 67% 削減しており、更なるスケールアップにおいて、高い経済性を有する触媒プロセスの構築に寄



与する結果を得た。

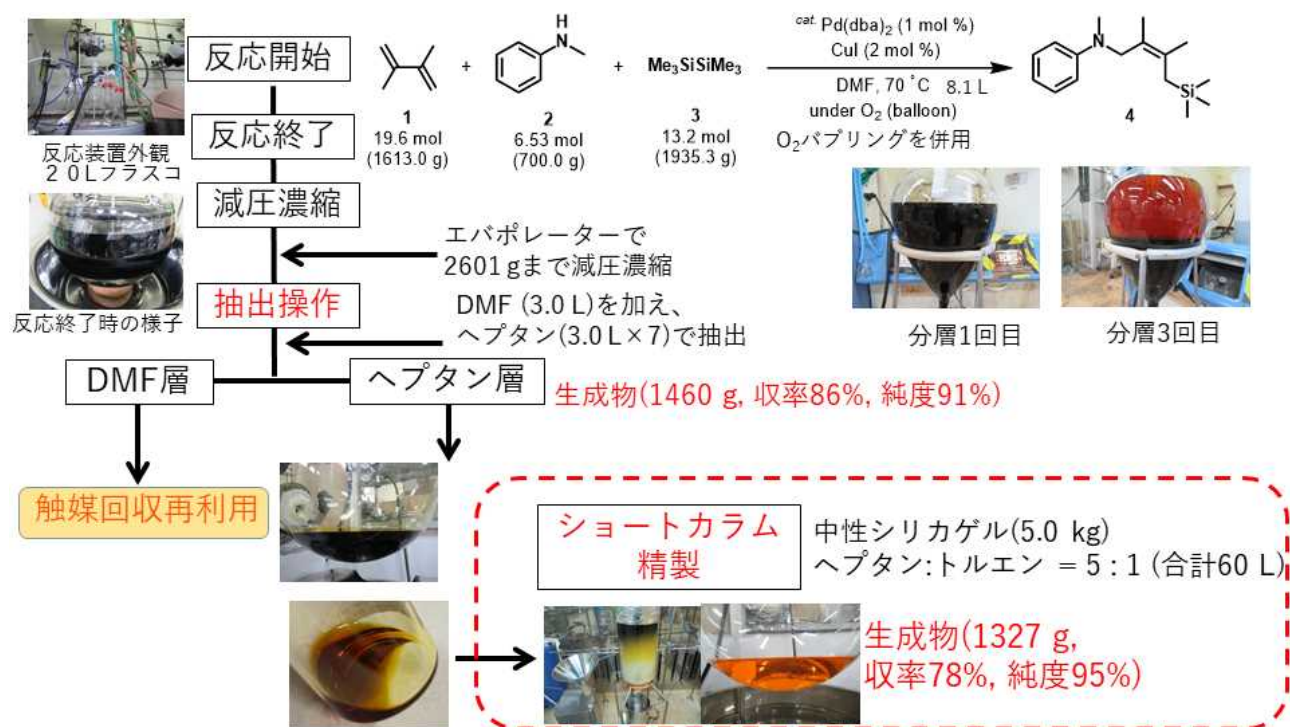
この条件をもとに、100 g スケールでの検討を行った。反応は、上記のスケールアップでの最適化条件のもと、1,3-ジエン 183 g (2.22 mol), *N*-メチルアニリン 79.2 g (0.74 mol)、ヘキサメチルジシラン 219 g (1.50 mol)を用いて行った。その結果、収率 85%、純度 93%で目的生成物が得られた。さらにシリカゲルカラムにて精製することにより収率 78%、純度>99%の目的生成物を得た。実験の実施は産業技術総合研究所で行い、反応終了後の混合物のシリカゲルカラムでの単離分離と分析は関西大学で行った (図②-1-2-10)。



図②-1-2-10 1,3-ジエンへのシリル基とアミノ基の同時導入反応における反応のスケールアップ (100g スケール)

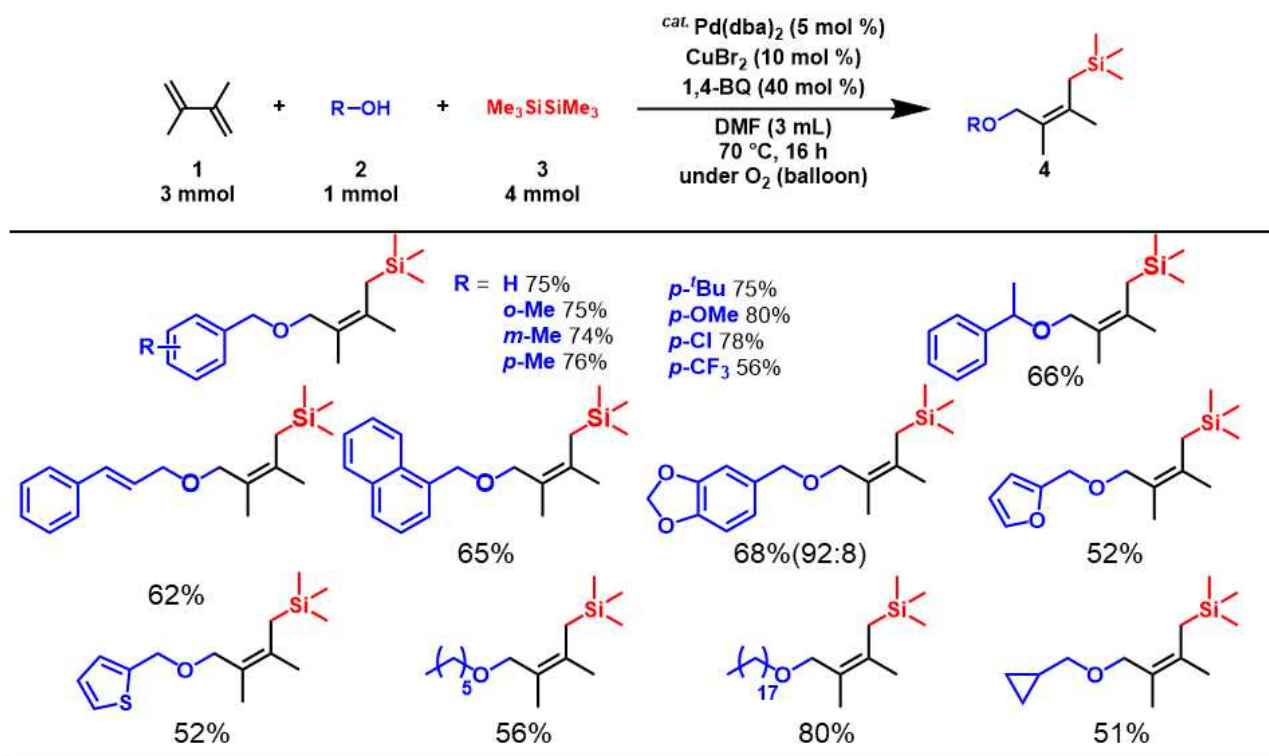
次に、上記 100 g スケールでの検討結果を踏まえて、更なるスケールアップ合成 (キログラム合成) のための有効な分離条件の検討を行った。特に現状のスケールでの実験では、触媒と生成物をカラムクロマトで分離を行っていたが、カラムクロマトを使用せず反応後溶液の抽出操作による簡便な生成物と触媒の分離を検討した。このことにより、分子状酸素を酸化剤として用いた酸化的カップリングを伴うケイ素-炭素形成を伴う含ケイ素含ヘテロ元素化合物の合成反応においては、実用化に向けた触媒プロセス技術の確立のための触媒量低減化を図る。具体的な操作法としては、反応溶液からヘプタン-DMF の液-液抽出によって分離した DMF 層中に金属触媒を回収した。得られた回収触媒中に含まれる金属量の ICP 分析を行った後、回収触媒を用いて *N*-メチルアニリン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンおよびヘキサメチルジシランとの反応を行った。その結果、空気を酸素源とした酸化的カップリング反応が進行し、80%以上の収率で目的生成物が得られ、リサイクル触媒が高い活性を維持しており本系での触媒量削減につながることを実証した。

その上で、委託先の関西大学の研究室ではキログラムスケール実験を実施する研究環境が整っていないため、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン 1613 g (19.6 mol)、ヘキサメチルジシラン 1935 g (13.2 mol)、*N*-メチルアニリン 700 g (6.53 mmol)を用いた反応でのキログラムスケールアップ検討を外注で検討し、ヘプタンを用いた抽出による分離で目的生成物が 1.46 kg, 収率 86 % (GC 純度 91 %) で得られ、その後のカラムクロマト分離で純度 95 %の生成物を 1.33 kg (収率 78 %) で得られた(図②-1-2-11)。



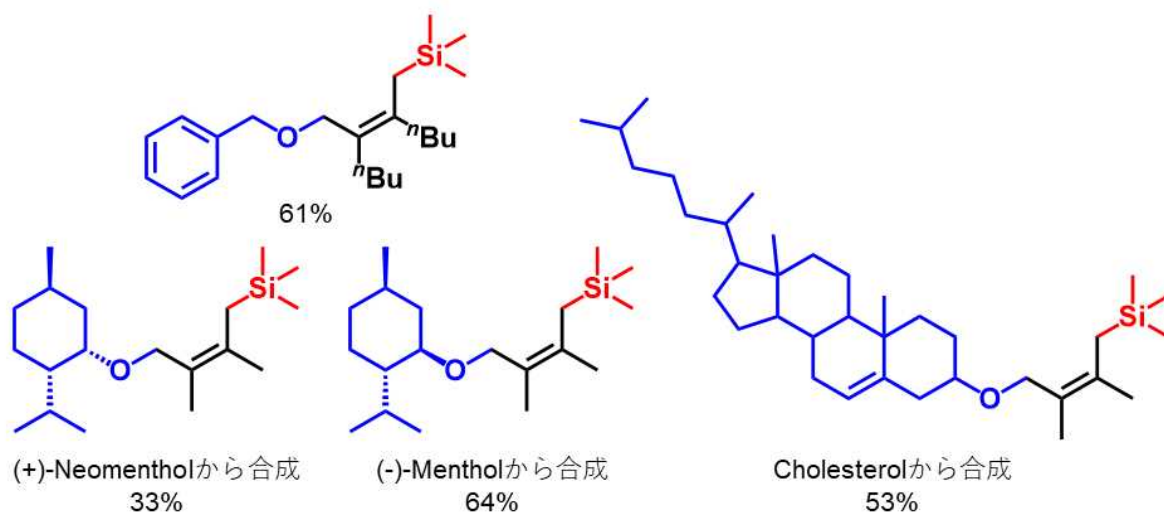
図②-1-2-11. 1,3-ジエンへのシリル基とアミノ基の同時導入反応における反応のスケールアップ (キログラムスケール)

また、アルコール、ジシランを用いた1,3-ジエンのアルコキシ基とシリル基の同時導入反応についても種々のアルコールを用いた反応に適用可能であり、最高収率 88%で生成物が得られた(図②-1-2-12)。これらの結果から、本反応は1,4-ベンゾキノンの添加が反応を効率的に進行させるために極めて有効であることがわかった。



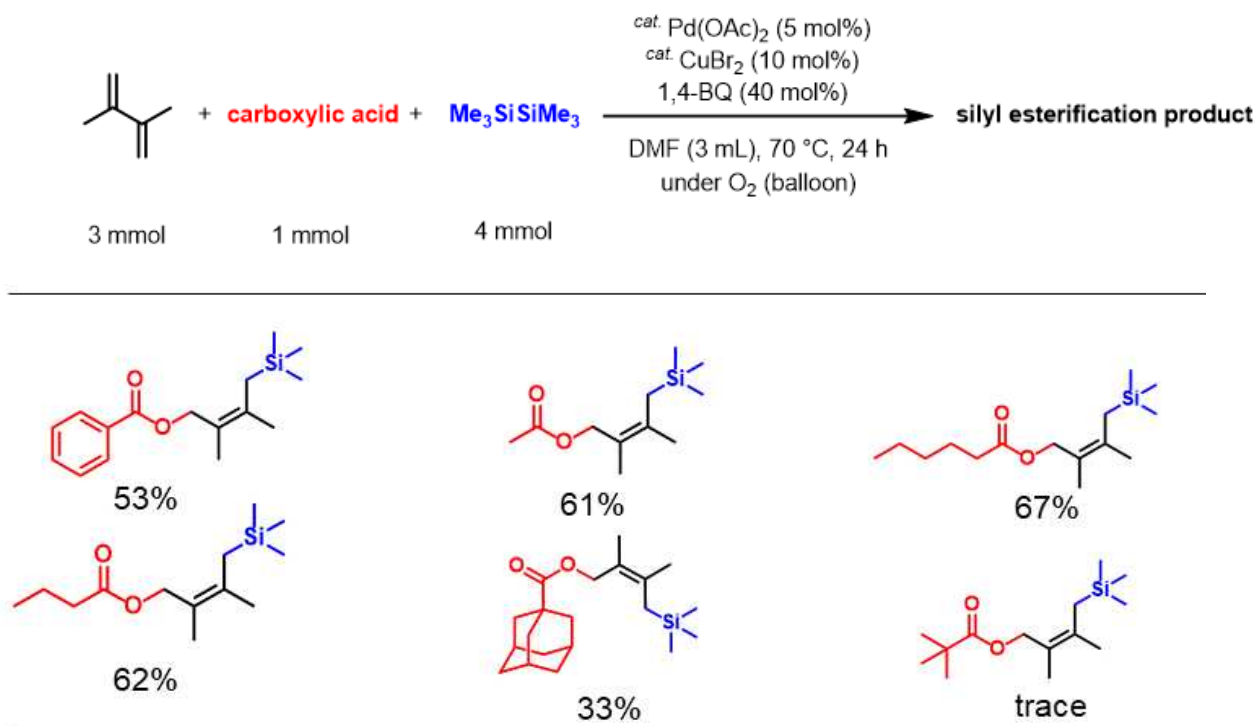
図②-1-2-12. パラジウム触媒を用いた酸化的カップリングを伴う  
1,3-ジエンへのシリル基とアルコキシ基の同時導入反応における基質拡張

本反応系はアルコールとしてネオメントール、メントールならびにコレステロール等も用いることができ、対応する含酸素アリルシラン化合物が得られた (図②-1-2-13)。



図②-1-2-13. 種々のアルコールを用いた基質拡張

さらに本反応系は種々のカルボン酸を用いることにより 1,3-ジエンへのシリル基とエステル基の同時導入反応が進行し、対応する生成物が得られた (図②-1-2-14)。



図②-1-2-14. パラジウム触媒を用いた酸化的カップリングを伴う  
1,3-ジエンへのシリル基とエステル基の同時導入反応における基質拡張

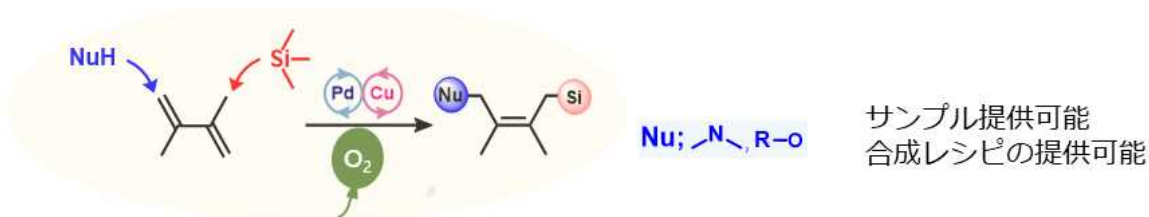
#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本研究開発項目では、簡便に調製可能なパラジウム微粒子を触媒としたハロゲン化アリールとヒドロシランまたはジシランのクロスカップリング反応において、溶媒抽出のみという簡便な手法で効率的に触媒回収に成功し、5回の触媒リサイクルにおいて、触媒活性を維持したまま、繰り返し反応に用いることができることを明らかにした。このように、本研究では、少量のパラジウム微粒子を用いることにより、ハロゲン化アリールからアリールシランを合成するクロスカップリング反応において、触媒量の大幅な削減が達成できる実用的な成果を達成したという点で意義深い。

さらに、本研究ではパラジウム錯体と銅塩を用い、酸素雰囲気のもと、1,3-ジエンとジシランをアミン、アルコール、カルボン酸等を反応させることで、アミノ基、アルコキシ基、エステル基を有するアリールシランが簡便に得られることを見出した。本反応は、酸化的カップリングによって、同一分子内にアミノ基とシリル基、アルコキシ基とシリル基、ならびにエステル基とシリル基をワンステップかつ温和な反応条件で導入するケイ素-炭素結合形成を伴う有機ケイ素化合物の効率的な触媒合成プロセスである。本反応においては、反応条件の選定による触媒量の削減や、触媒の効率的な回収再利用を達成した。また、本プロセスは種々の反応基質に拡張でき、スケールアップ合成に展開可能であることを確認した。

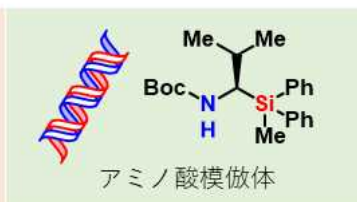
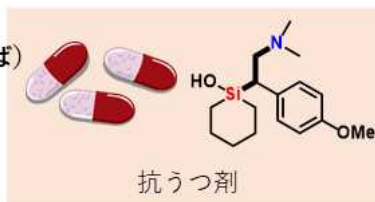
本手法は入手容易なケイ素源であるジシランを原料とした分子状酸素を酸化剤とするプロセスにより、種々の有用な含窒素や含酸素有機ケイ素化合物を合成できるプロセスを提供できるという点で実用面での価値が高い。加えて、本触媒反応プロセスは不活性ガス下での反応が不要で触媒の回収再利用が容易であるという点で、実用化への応用の可能性は極めて高い。





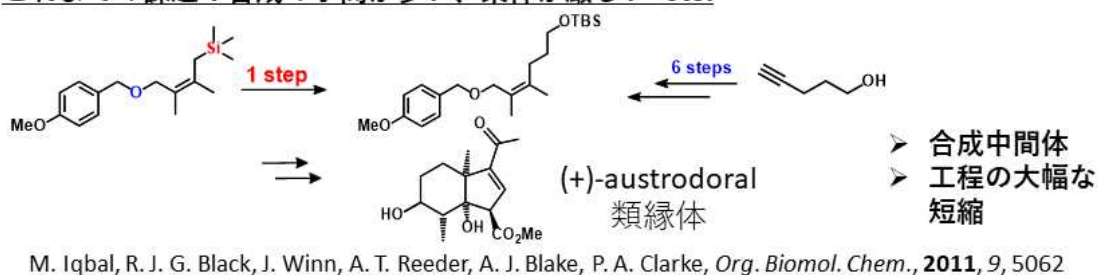
### 含窒素（酸素）含ケイ素化合物：医学・生物学など幅広い応用の可能性

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.



図②-1-2-15. 分子状酸素による酸化的カップリングによるケイ素-炭素結合生成反応：  
実用化のための成果の活用

以上関西大学での開発技術においては、テトラエトキシシラン(TEOS)から誘導されるテトラエトキシシランを用いたシランカップリング剤の合成法を開発した。また、化学メーカーへのサンプル提供を行った。

#### (5) 参考文献

- 1) (a) Yamanoi, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9607; (b) Boukherroub, R.; Chatgililoglu, C.; Manuel, G. *Organometallics* **1996**, 15, 1508; (c) Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Azadi, R. *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 887.
- 2) (a) Shirakawa, E.; Kurahashi, T.; Yoshida, H.; Hiyama, T. *Chem. Commun.* **2000**, 1895; (b) Iwasawa, T.; Komano, T.; Tajima, A.; Tokunaga, M.; Obora, Y.; Fujihara, T.; Tsuji, Y. *Organometallics* **2006**, 25, 4665; (c) McNeill, E.; Barder, T. E.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3785.
- 3) (a) Nagata, T.; Inoue, T.; Lin, X.; Ishimoto, S.; Nakamichi, S.; Oka, H.; Kondo, T.; Suzuki, T.; Obora, Y. *RSC Adv.* **2019**, 9, 17425; (b) 大洞康嗣, 島田茂, 佐藤一彦, **2020**, 特許第 6699003 号.
- 4) (a) Tsuji, Y.; Kajita, S.; Isobe, S.; Funato, M. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 3607; (b) Tsuji, Y.; Funato, M.; Ozawa, M.; Ogiyama, H.; Kajita, S.; Kawamura, T. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5779.

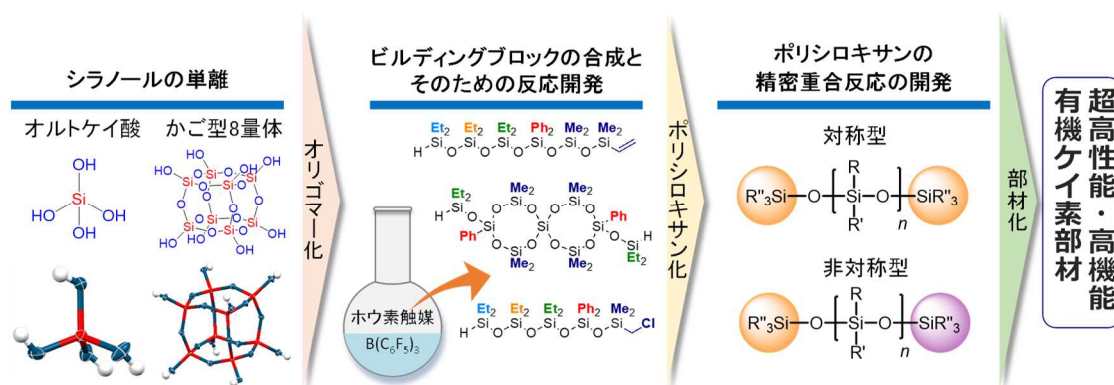
- 5) (a) Churlaud, C.; Pornet, J.; Oniciu, D. C.; Katrizky, A. R. *Organometallics* **1999**, *18*, 4270; (b) Green, J. R.; Alo, B. I.; Majewski, M.; Snieckus, V. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 745.
- 6) Mizuta, Y.; Obora, Y.; Shimizu, Y.; Ishii, Y. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 187.
- 7) Nakai, S.; Matsui, M.; Shimizu, Y.; Adachi, Y.; Obora, Y. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7317.
- 8) (a) Torii, K.; Kawakubo, A.; Lin, X.; Fujihara, T.; Yajima, T.; Obora Y. *Chem. Eur. J.* **2021**, 4888; (b) 大洞康嗣, 島田茂, 佐藤一彦, **2019**, 特許第 6635257 号.
- 9) (a) Torii, K.; Tabaru, K.; Obora Y. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4898; (b) 大洞康嗣, 鳥居一幸, 中島裕美子, 佐藤一彦, **2021**, 特開 2021-066706; (c) 大洞康嗣, 香西凌, 田原一輝, 中島裕美子, 佐藤一彦, **2022**, 特願 2022-017800 .

## ②-2 ケイ素－酸素結合形成技術

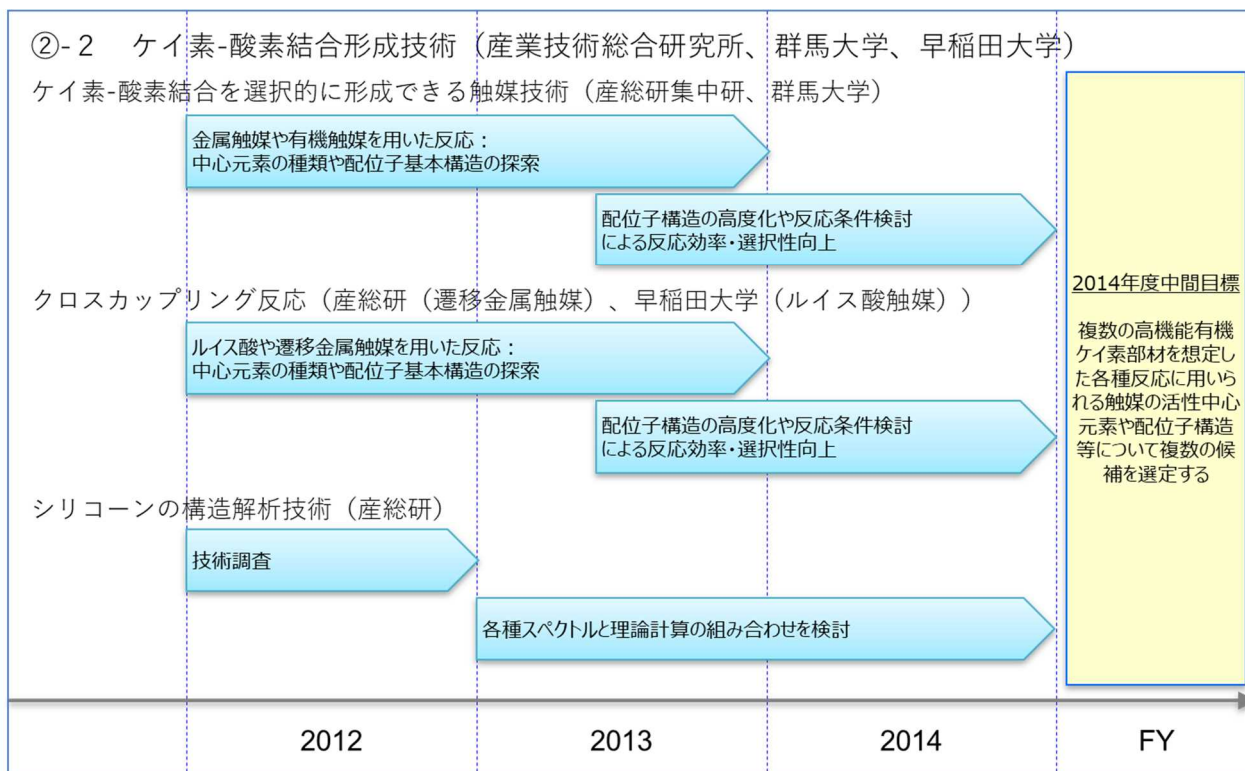
(産業技術総合研究所－(共同実施先) 東レ・ダウコーニング株式会社、  
群馬大学、早稲田大学)

現在実用化されているほとんどの有機ケイ素部材はシリコンであり、その骨格を形成しているのがケイ素－酸素結合である。したがって、ケイ素－酸素結合形成技術は高機能有機ケイ素部材製造において極めて重要である。ケイ素－酸素結合は、原料であるクロロシラン類やアルコキシシラン類の加水分解反応で形成されるのが一般的であり、その際中間体として生成するシラノールは触媒がなくとも（又は副生する塩酸により）容易に自己縮合してケイ素－酸素結合を形成するため、結合生成の制御が容易ではない。これまでも触媒は利用されているものの、一般に用いられてきた触媒は比較的単純な酸や塩基、金属塩であり、種々の構造の混合物を生成してしまう反応がほとんどである。そのため、高度な構造制御を可能とするケイ素－酸素結合形成触媒技術の開発が望まれている。本プロジェクトではケイ素－酸素結合形成触媒技術を達成すべく、「シラノールの単離」、「ビルディングブロックの合成とそのための反応開発」、「ポリシロキサンの精密重合反応の開発」の3段階に階層化し、研究開発を行った(図②-2-1)。本項目では、これら3つの階層に関する各課題について検討した。また、これらの課題を通してシリコンの構造解析技術についても検討した。

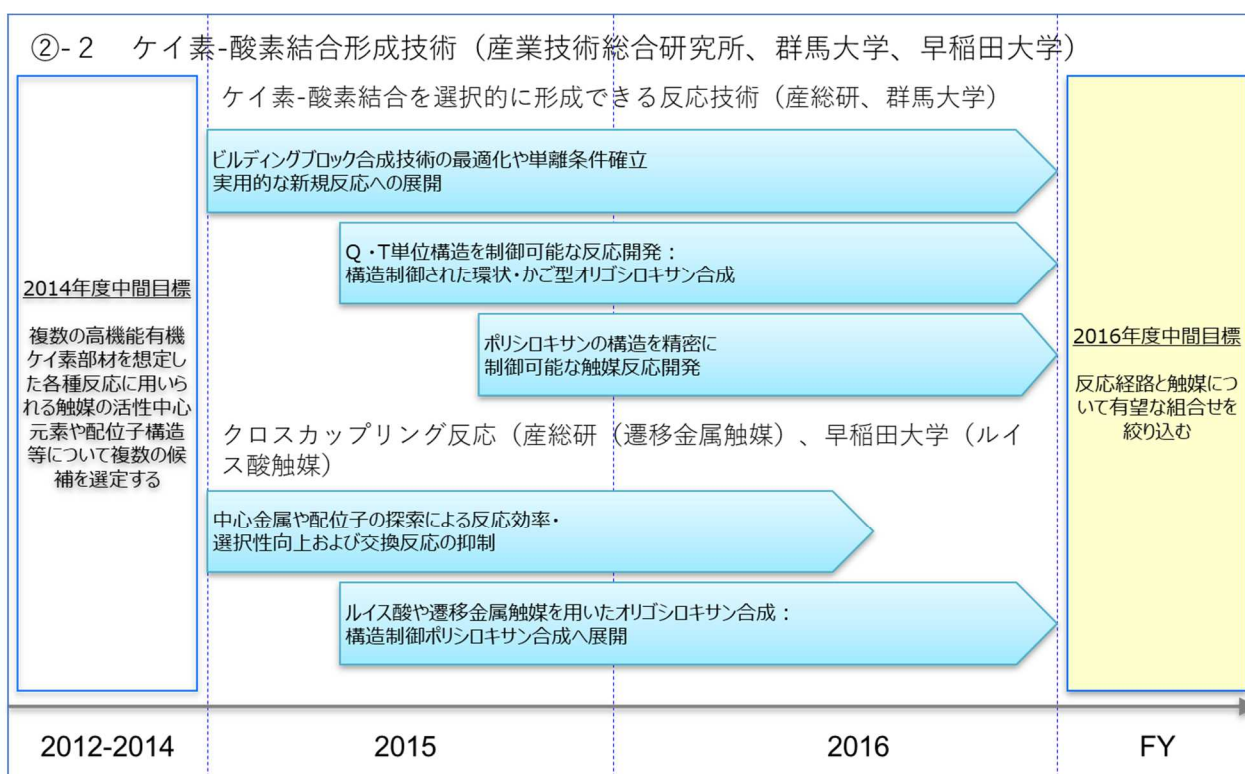
研究開発項目②-2の年度計画(2012-2013年度は経済産業省事業)を以下に示す(図②-2-2～図②-2-7)。



図②-2-1 高性能・高機能有機ケイ素部材の技術開発の階層図



図②-2-2 ケイ素-酸素結合形成技術に関する 2012～2014 年度計画

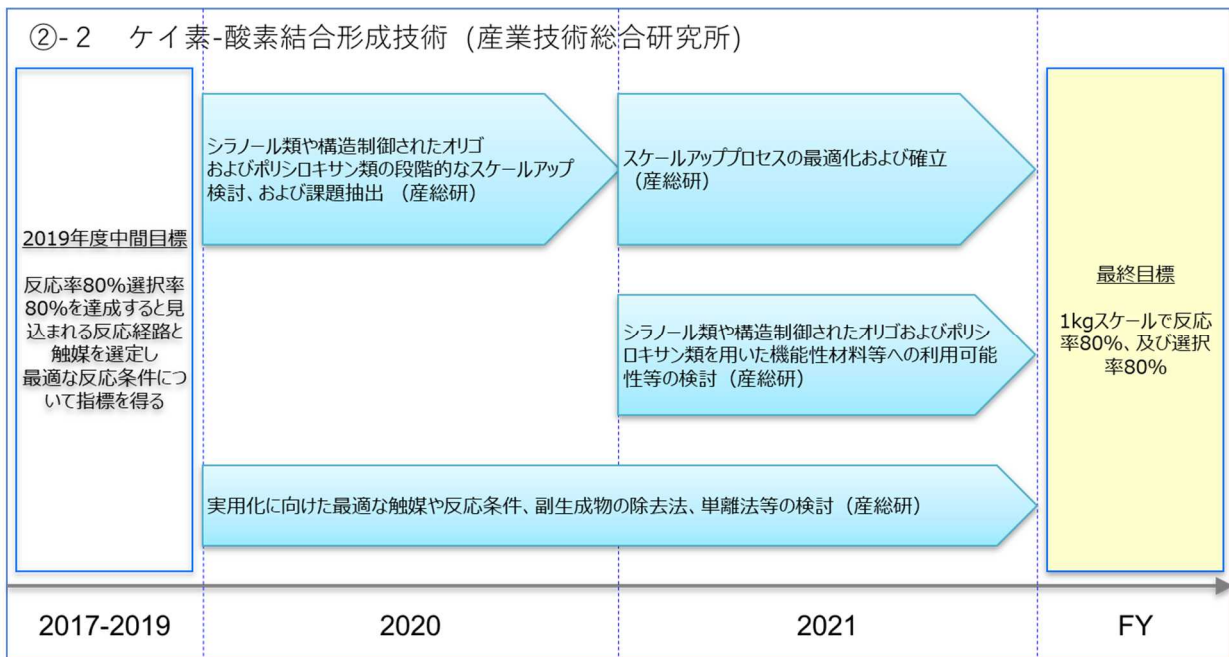


図②-2-3 ケイ素-酸素結合形成技術に関する 2015～2016 年度計画

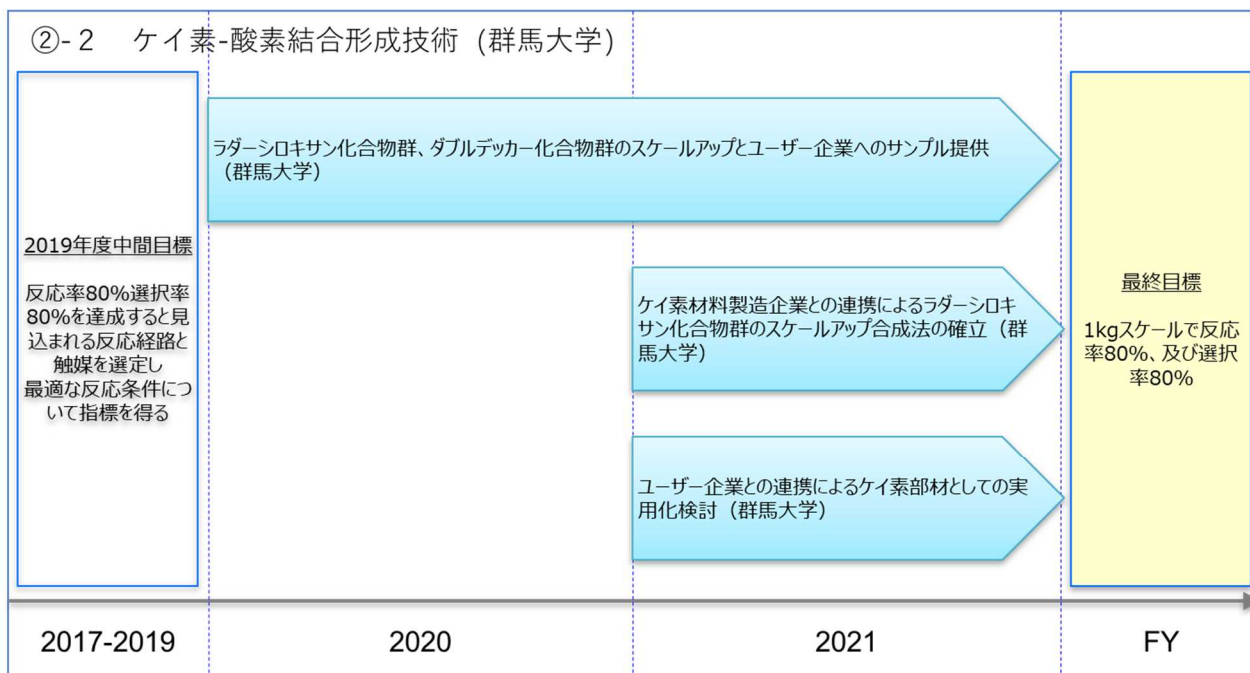




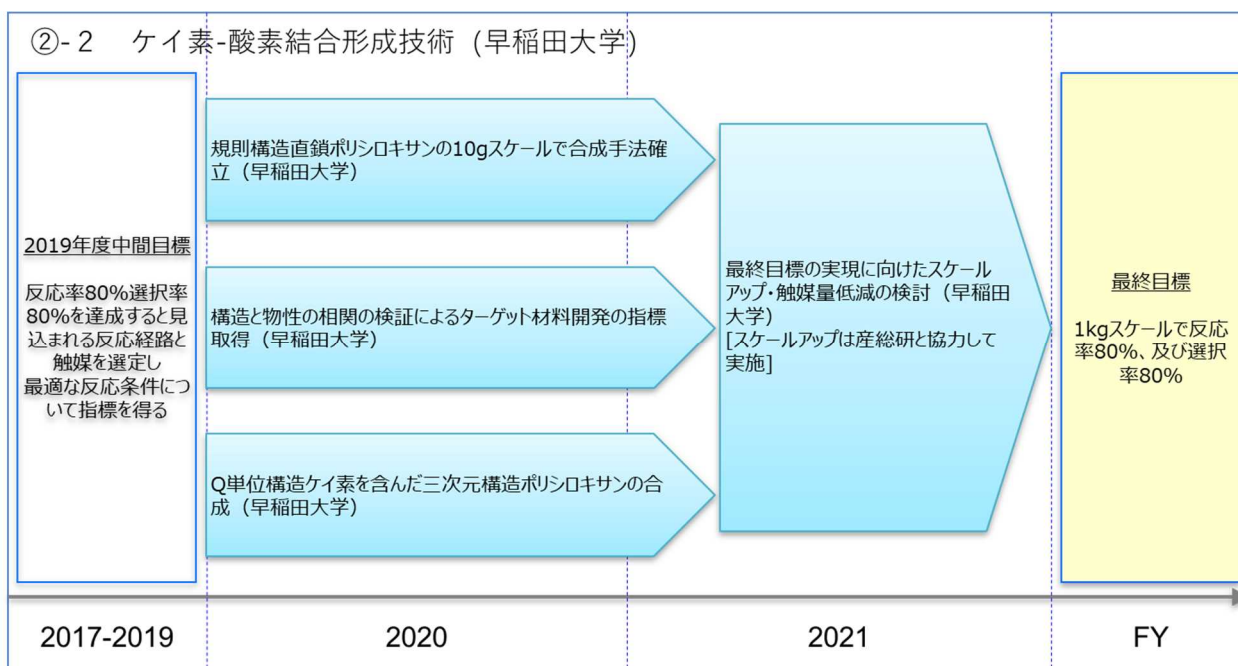
図②-2-4 ケイ素-酸素結合形成技術に関する 2017～2019 年度計画



図②-2-5 ケイ素-酸素結合形成技術に関する 2020～2021 年度計画（産総研）



図②-2-6 ケイ素-酸素結合形成技術に関する 2020～2021 年度計画(群馬大学)



図②-2-7 ケイ素-酸素結合形成技術に関する 2020～2021 年度計画(早稲田大学)

②-2-1 ケイ素-酸素結合を選択的に形成できる触媒技術

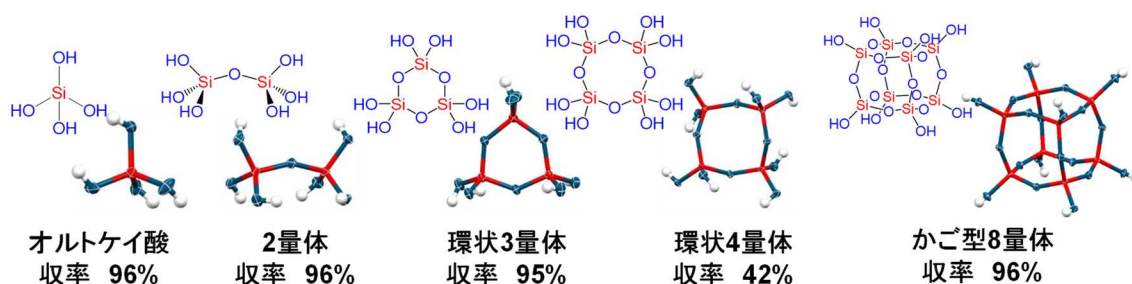
(産業技術総合研究所- (共同実施先) 東レ・ダウコーニング株式会社、群馬大学、早稲田大学)

②-2-1-1 シラノール化合物の単離 (産業技術総合研究所)

(1) 成果の概要

産総研では、酸を用いたシリケートのプロトン化反応開発に取り組んだ。構造制御されたレジン構造、ポリシロキサン、オリゴシロキサンを選択的に形成するためには、シラノールの脱水縮合反応やクロスカップリング反応を制御する手法の開発が極めて重要である。そのためには、シラノールを安定に合成し、その性質および縮合過程を解明することが必須と考えられる。しかし、シラノールは脱水縮合しやすい化合物であり、通常用いられるクロロシランやアルコキシシランの加水分解法では、工業的に重要なシラノールを単離することができない。そこで産総研では、Pd/C 触媒存在下ベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の水素化分解反応により、無水条件において有機ケイ素部材の大部分を占めるシロキサン (シリコーン) の基本単位であるシラノールを合成する新規触媒技術を開発した<sup>1,2)</sup>。

また、本反応をさらに改良し、種々Q 単位シラノールの合成および単離を検討し、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  の二量体 ( $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$ )、環状三量体 ( $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$ )、環状四量体 ( $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$ ) を安定に合成し、粉体として単離することに成功した。この結果をもとに、より実用性の高い合成法の開発を目指し、メルドラム酸を用いたシリケートのプロトン化により、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  のかご型八量体 ( $[\text{SiO}_{1.5}(\text{OH})]_8$ ,  $\text{Q}_8\text{H}_8$ ) を溶液中において合成することに成功した (図②-2-1-1-1)<sup>3)</sup>。 $\text{Q}_8\text{H}_8$  は水を含まないことから、等量のクロロシランのみで対応するかご型 Q 単位シロキサン化合物 ( $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OSiR}_3]_8$ ) を合成することが可能である<sup>3)</sup>。また、結晶水を大量に含む  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{NMe}_4]_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を前駆体とした場合には合成が困難なアルコキシシリル基を有する Q 単位かご型シロキサン化合物を合成することが可能である<sup>4,5)</sup>。さらに、オルトケイ酸かご型 8 量体 ( $\text{Q}_8\text{H}_8$ ) の 8 個の頂点に放射状に存在するヒドロキシ基に着目し、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  の間の水素結合の様式を制御する方法を考案することで、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  が 1、2 および 3 次元状に水素結合ネットワーク化した水素結合性の無機構造体の開発に成功した<sup>6)</sup>。独自に見出したフレームワークが無機分子のみからなる水素結合性の新規な構造体を「水素結合性無機構造体 (Hydrogen-bonded Inorganic Framework: HIF)」と命名した。



図②-2-1-1-1 オルトケイ酸とそのオリゴマー

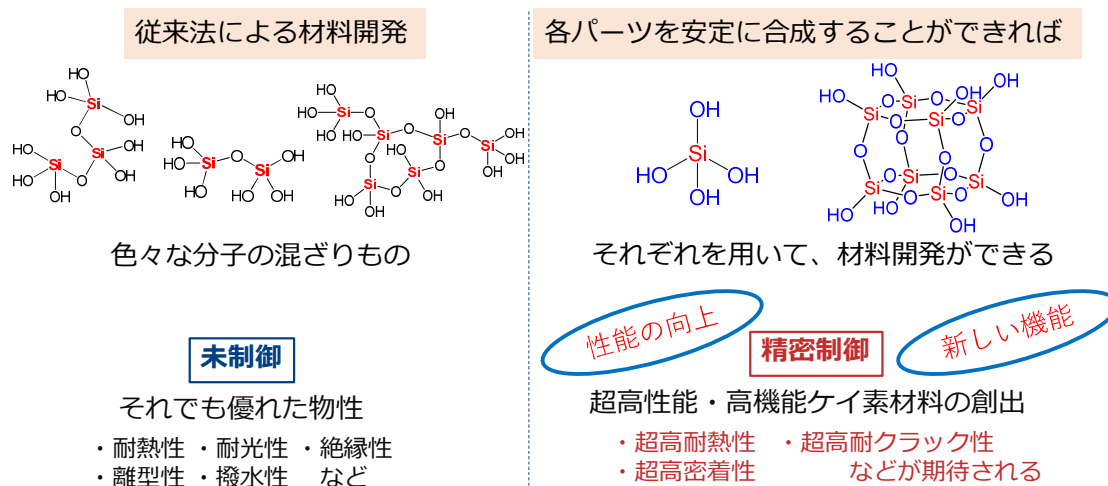
分取 GPC を用い、分取・再結晶化することにより、DMAc を含む  $\text{Q}_8\text{H}_8$  結晶として単離するこ

とに成功した<sup>3)</sup>。また、X線結晶構造解析により世界で初めて分子構造を明らかにすることに成功した。さらに、合成および単離条件を最適化することにより、2019年度のKPIである10gスケールにおける反応率80%及び選択率80%を達成した。また、単離することに成功した $Q_8H_8$ は水を含まない強みを生かし、等量のクロロシランを作用させることで、対応するかご型化合物 ( $[Si_8O_{12}][SiMe_2H]_8$ ) を効率よく合成することに成功した。

また、 $Q_8H_8$ の再結晶化の条件を種々検討することにより、 $Q_8H_8$ が1、2、3次元状に水素結合ネットワーク化した結晶が得られることを発見した。特に、3次元状結晶についてはナノハニカム構造を有し、そのナノハニカム部分に様々な小分子を導入することができることを見出した。

## (2) 目的・背景

シリコンの主鎖骨格はシロキサン結合 (Si-O-Si) からなる。シロキサン結合は、シラノールの脱水縮合反応により形成されるが、通常はシラノールの前駆体であるクロロシランやアルコキシシランを原料とし、加水分解条件下、シラノールを単離することなくそのまま縮合反応が行われる。シラノールは脱水縮合しやすい化合物であり、特に、加水分解条件下では直ちに縮合しシラノールを単離することができない。構造制御されたレジン構造、ポリシロキサン、オリゴシロキサンを選択的に形成するためには、シラノールの脱水縮合反応やクロスカップリング反応を制御する手法の開発が極めて重要である。そのためには、シラノールを安定に合成し、その性質および縮合過程を解明することが必須と考えられる (図②-2-1-1-2)。

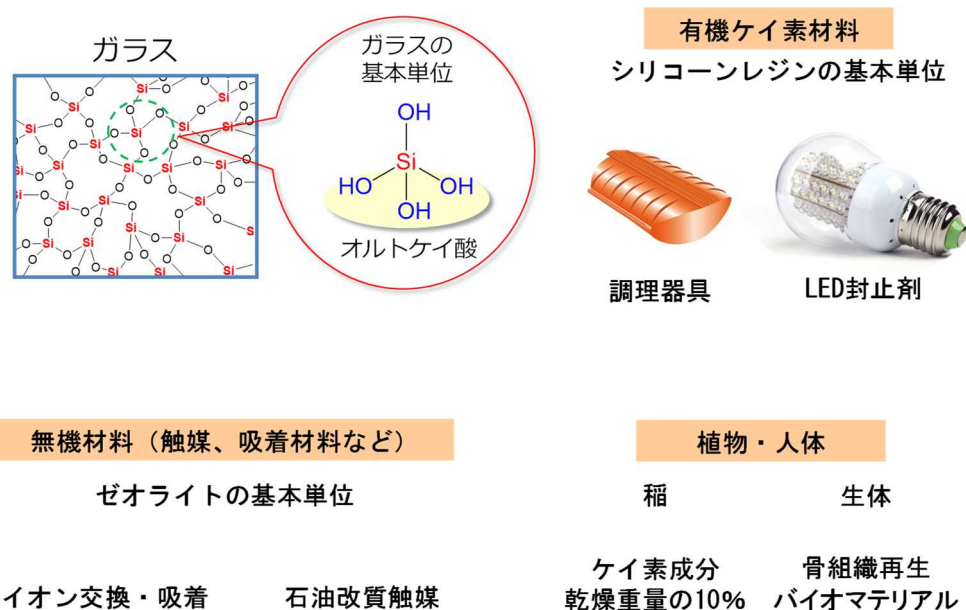


図②-2-1-1-2 シラノールを安定に合成する意義

ゼオライトやガラス (シリカ) に代表される無機ケイ素化合物だけでなく、シリコンなどの有機ケイ素化合物の基本単位であるオルトケイ酸 ( $Si(OH)_4$ ) は、テトラアルコキシシラン ( $Si(OR)_4$ ) や四塩化ケイ素 ( $SiCl_4$ ) の加水分解の際に短時間だけ発生し、次の反応を起こす「真の前駆体」である<sup>7)</sup>。これまでにない機能や高い性能を持つケイ素材料を製造するために、オルトケイ酸の安定な合成と単離が求められてきた。

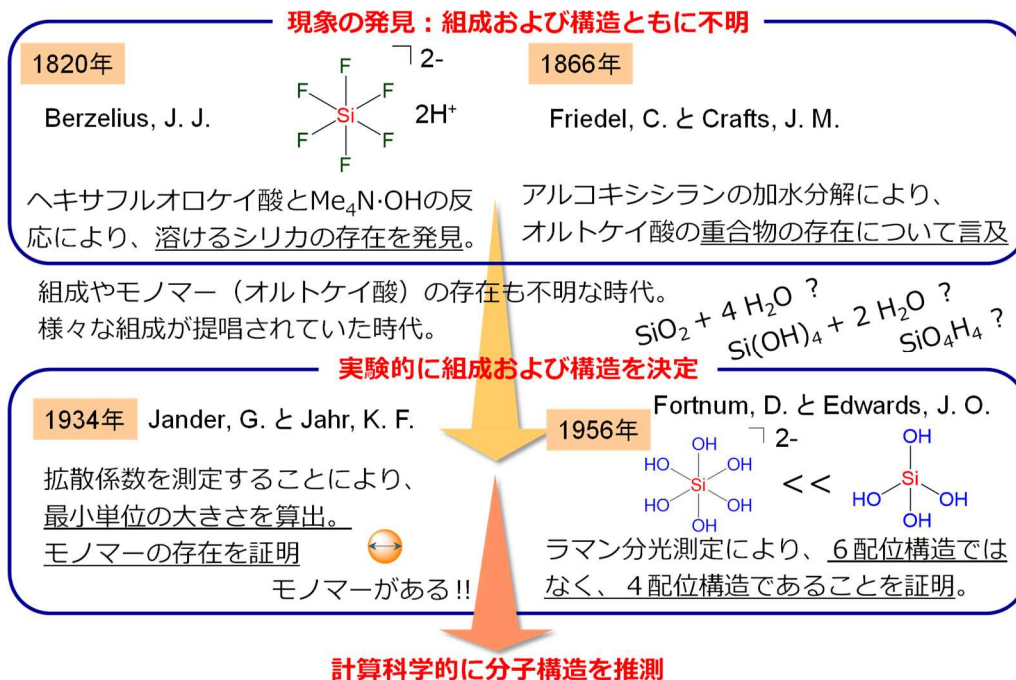


また、自然界には石などから溶出したごく低濃度のオルトケイ酸が存在する（海水中の平均濃度  $0.00673 \text{ g/L}^{7,8)}$ ）。植物（特にイネ科）は、天然に存在するオルトケイ酸を吸収し、もみ殻や茎、葉などにシリカを蓄積させて物理的に丈夫になるだけでなく、害虫や病原菌を防いでいる<sup>9)</sup>。また、天然水や麦（イネ科）から作られる飲料など（ビールなど）にはオルトケイ酸が溶け込んでおり、動物の骨や髪、皮膚、爪などの体組織の一部の原料となっている<sup>10-12)</sup>。動植物がオルトケイ酸を取り込み、利用するメカニズムの詳細を明らかにするためにも、オルトケイ酸の分子構造の解明が求められてきた（図②-2-1-1-3）。



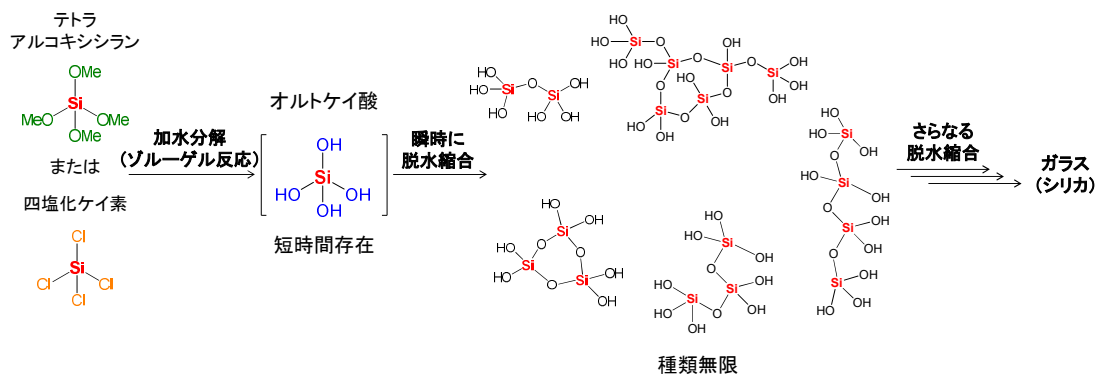
図②-2-1-1-3 オルトケイ酸はさまざまな物質の基本単位

19世紀前半に Berzelius, J. J.によりシリカが水に溶ける現象が発見され、溶解性のシリカ（オルトケイ酸）の化学がスタートした（図②-2-1-1-4）<sup>13)</sup>。また、Friedel, C. と Crafts, J. M.らも19世紀中頃にアルコキシシランの加水分解を行い、オルトケイ酸の重合物の存在について言及している<sup>14)</sup>。しかし、オルトケイ酸は速やかに縮合してしまうことから、当時は現象を観測するのみであり、オルトケイ酸の存在すら不明であった。その後も、組成や分子構造が不明な時代が長く続くこととなる。実験的に組成が  $\text{SiO}_4\text{H}_4$  であることが明らかにされ、さらに、ケイ素上に4つの水酸基（-OH）が結合した分子構造（ $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）であることが確認されるのは20世紀初頭から中頃にかけてである<sup>15,16)</sup>。しかし、オルトケイ酸は不安定で単離できないため、その詳細な構造は不明のまま、理論計算による分子構造の推測が行われてきた（図②-2-1-1-4）。



図②-2-1-1-4 オルトケイ酸の研究の歴史

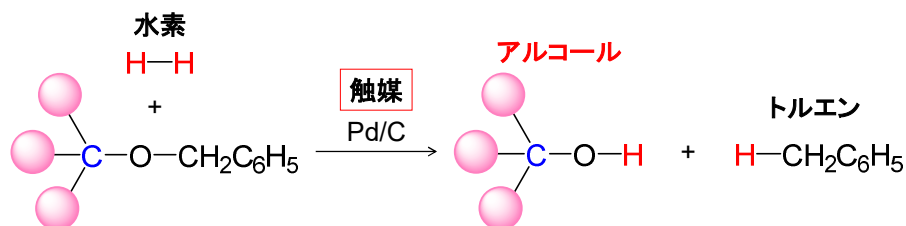
オルトケイ酸 (Si(OH)<sub>4</sub>) は、テトラアルコキシシラン (Si(OR)<sub>4</sub>) や四塩化ケイ素 (SiCl<sub>4</sub>) の加水分解によって生成するが<sup>17)</sup>、速やかに脱水縮合してしまい、最終的にはシリカ (SiO<sub>2</sub>) になるため単離例は皆無である (図②-2-1-1-5)。



図②-2-1-1-5 加水分解法 (ゾルーゲル反応) の問題点

我々は、オルトケイ酸が不安定で単離できないのは、加水分解の際の水が、その後の脱水縮合に大きく影響しているという作業仮説を立て、水を使わないオルトケイ酸の合成反応の開発を検討した。そこで参考にしたのが、有機合成において用いられるベンジル (Bn = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) の脱保護によるアルコールの合成反応である。この反応では、ベンジル保護した基質をパラジウム炭素触媒存在下、水素と反応させることで、酸素-炭素結合に水素が付加し、アルコールとトルエンが生成する (図②-2-1-1-6)。ケイ素は周期表で炭素の一つ下に位置する元素なので、同様の反応が進行すると考え、ケイ素にベンジルオキシ基を有する前駆体を合成

し、水素化分解反応を検討した。



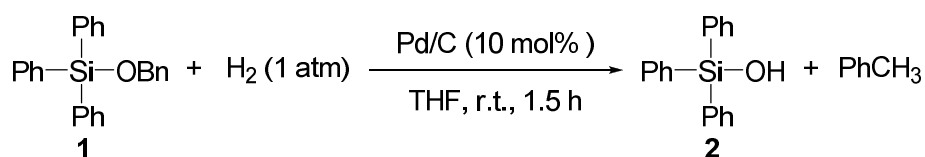
図②-2-1-1-6 ベンジルの脱保護によるアルコールの合成反応

### (3) 成果

#### (3)-1. 無水条件下ベンジルオキシシランの水素化分解によるシラノールの合成

まず触媒探索として、エヌ・イー ケムキャット社製のパラジウム炭素の中から OH タイプ、ASCA-2、PE タイプ、NX タイプを用い  $\text{Ph}_3\text{SiOBn}$  ( $\text{Bn} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ) (**1**) の水素化分解による  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  の合成を検討した (表②-2-1-1-1)。その結果、クロスカップリング体の収率は OH タイプ (収率 6%)、ASCA-2 (収率 95%)、PE タイプ (収率 13%)、NX タイプ (収率 13%) 及び NX タイプ (収率 6%) であり、ASCA-2 タイプが適していることが分かった<sup>1)</sup>。

表②-2-1-1-1. 様々な Pd/C を用いた **1** の水素化分解反応.<sup>a</sup>



Entry	Pd/C (wt%)	Conv. (%) <sup>b, c</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>	Selectivity (%) <sup>e</sup>
1	OH type (Pd 10wt%)	8	6	75
2	ASCA-2 (Pd 4.5wt%, Pt 0.5wt%)	98	95	97
3	PE type (Pd 10wt%)	14	13	93
4	NX type (Pd 5wt%)	8	6	75

<sup>a</sup>Reaction conditions: **1** (0.150 mmol) and Pd/C (10 mol%) were stirred under hydrogen atmosphere (1 atm) at room temperature for 1.5 h in THF-*d*<sub>8</sub> (1.0 mL). <sup>b</sup>Conversion of  $\text{Ph}_3\text{SiOBn}$ . <sup>c</sup>Conversion and yield based on **1** were determined by integral value of <sup>29</sup>Si NMR analysis with 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene as an internal standard. <sup>d</sup>Yield of  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ . <sup>e</sup>Selectivity = Yield / conversion (%).

続いて、触媒として ASCA-2 タイプを用い溶媒効果を明らかにした。溶媒として、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、酢酸エチル、トルエン、ヘキサンを用い反応性を比較した。その結果、収率は表②-2-1-1-2 に示すとおりであり、テトラヒドロフランを用いた場合に反応率 (98%) および選択性 (95%) とともに良い結果が得られた。

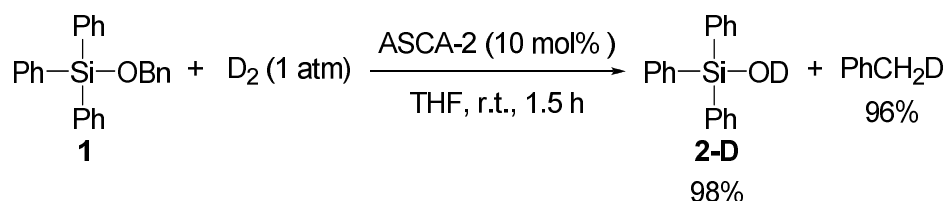


表②-2-1-1-2. **1** の水素化分解における溶媒効果.<sup>a</sup>

Entry	Solvent	Conv. (%)	Yield (%) <sup>b</sup>	Selectivity (%) <sup>c</sup>
1	MeCN	18	11	61
2	THF	98	95	97
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19	16	84
4	AcOEt	20	18	90
5	Toluene	13	8	62
6	Hexane	11	8	73

<sup>a</sup>Reaction conditions: **1** (0.150 mmol) and Pd/C (ASCA-2 type, 10 mol%) were stirred under hydrogen atmosphere (1 atm) at room temperature for 1.5 h in various solvents (1.0 mL). <sup>b</sup>Conversion and yield based on **1**, were determined by integral value of <sup>29</sup>Si NMR analysis with 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene as an internal standard. <sup>c</sup>Selectivity = Yield / conversion (%).

対照実験として、**1** を用いた反応を水素を添加せずに検討したが、反応は全く進行しなかった。また、水素の代わりに重水素を用いた反応を行うと Ph<sub>3</sub>SiOD と PhCH<sub>2</sub>D がそれぞれ収率 98%および 96%で得られた (図②-2-1-1-7)。

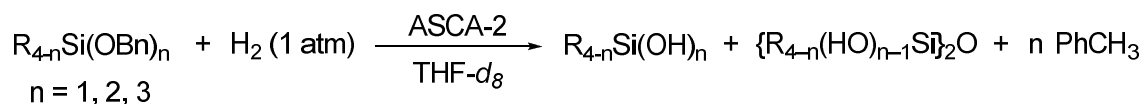


図②-2-1-1-7. 重水素を用いたシラノール合成

続いて、触媒として ASCA-2 タイプを、反応溶媒として THF を使い、ベンジルオキシシランの適応範囲を検討した (表②-2-1-1-3)。ベンジルオキシシランとしては同一ケイ素上にベンジルオキシ基を 1 つ、2 つ、3 つ有する基質を用い、シランモノオール、シランジオール、シラントリオールの合成を検討した。ベンジルオキシ基を 1 つ有する基質としてアルキル基を有する <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>SiOBn を用いた場合においても反応は進行した。**1** のフェニル基を嵩の低い Me 基に置き換えていくと、収率だけでなく選択性も低くなることが分かった。この原因は、ケイ素上の置換基の嵩が低くなることにより、生成したシラノール同士の縮合反応が進行しやすいためである。また、触媒から生成するごく微量の酸が、生成物同士の重合を促進させていると考えられる。実際、PhMe<sub>2</sub>SiOBn の反応において、用いる触媒量を 10 mol% から 1 mol% に減少させると、選択性は 4% から 51% に向上した。さらに反応温度を -25 °C に下げ、重合を抑制させることにより、選択性が 77% に向上することが分かった。一方、**1** のフェニル基の一つを嵩高い <sup>t</sup>Bu 基に置き換えた Ph<sub>2</sub><sup>t</sup>BuSiOBn を用いると、反応率は減少するが、反応時間を長くすると、高い選択性を維持したまま反応率が向上することが分かった。また、ビニル

基を有する  $\text{Ph}_2\text{ViSiOBn}$  を基質として用いると、ビニル基の水素添加反応も進行し、 $\text{Ph}_2\text{EtSiOH}$  が得られた。また、シランジオールおよびシラントリオールの合成も検討し、 $\text{Ph}_2\text{Si(OH)}_2$  および  $\text{PhSi(OH)}_3$  を合成することができた。しかし、シランテトラオール ( $\text{Si(OH)}_4$ ) の合成を目的とし、THF 中で  $\text{Si(OBn)}_4$  の水素化分解したところ、水素化は進行するものの重合が早く、単量体はほとんど得ることができなかった。

表②-2-1-1-3. 種々のベンジルオキシシランの水素化分解反応.<sup>a</sup>



Entry	$\text{R}_{4-n}\text{Si(OBn)}_n$	Pd/C (mol% Pd for each benzylox y group)	Temp (°C)	Time (h)	Conv (%)	Yield (%) <sup>b</sup>		Selectivity (%) <sup>c</sup>
						$\text{R}_{4-n}\text{Si(OH)}_n$	$\{\text{R}_{4-n}(\text{HO})_{n-1}\text{Si}\}_2\text{O}$	
1	$\text{Ph}_3\text{SiOBn}$	10	r. t.	1.5	98	95(90)	0	97
2	$^i\text{Pr}_3\text{SiOBn}$	10	r. t.	1.5	100	82	0	82
3	$\text{Ph}_2\text{MeSiOBn}$	10	r. t.	1.5	100	60	6	60
4	$\text{PhMe}_2\text{SiOBn}$	10	r. t.	1.5	100	4	28	4
5		1	r. t.	1.5	100	51	22	51
6		1	-25	1.5	86	66	8	77
7	$\text{Ph}_2^t\text{BuSiOBn}$	10	r. t.	1.5	24	19	0	79
8		10	r. t.	20	74	69	0	93
9		10	r. t.	40	85	80	0	94
10	$\text{Ph}_2\text{ViSiOBn}^d$	10	r. t.	1.5	100	70 <sup>e</sup>	3	70
11 <sup>f</sup>	$\text{Ph}_2\text{Si(OBn)}_2$	10	r. t.	1.5	100	58	0	58
12		5	r. t.	1.5	98	89	2	91
13	$\text{PhSi(OBn)}_3$	1	r. t.	1.5	85	22	27	26
14		3	-25	1.5	90	32	20	36
15 <sup>f</sup>	$\text{Si(OBn)}_4$	0.2	25	0.5	28	1.2	0.1	4

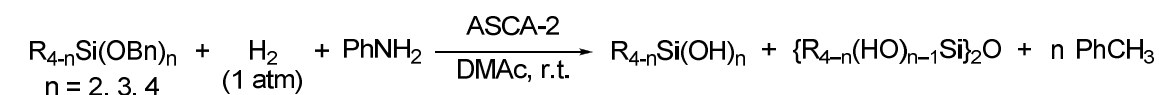
<sup>a</sup>Reaction conditions: Benzyloxysilane (0.150 mmol) and Pd/C (ASCA-2 type) were stirred under hydrogen atmosphere (1 atm) in THF-*d*<sub>8</sub> (1.0 mL). <sup>b</sup>Conversion and yield based on each benzyloxysilane, were determined by integral value of <sup>29</sup>Si NMR analysis with 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene as an internal standard. The values in parentheses show the yield of isolated product. <sup>c</sup>Selectivity = Yield of  $\text{R}_{4-n}\text{Si(OH)}_n$ /conversion (%). <sup>d</sup>Vi = vinyl. <sup>e</sup>The product is  $\text{Ph}_2\text{EtSiOH}$ . <sup>f</sup> $\text{Ph}_2\text{Si(OBn)}_2$  (0.075 mmol) was used. <sup>f</sup> $\text{Si(OBn)}_4$  (0.300 mmol) was used.

ケイ素上の置換基が全てヒドロキシル基である  $\text{Si(OH)}_4$  は、シリコーンレジンの基本単位であり、高機能なシリコーンレジンの合成の観点から、古くからその構造および性質に興味を持たれてきた化学種である。また、シリコーンオイルの基本単位である  $\text{Me}_2\text{Si(OH)}_2$  やシリ

コーンレジンの基本単位である  $\text{MeSi}(\text{OH})_3$  は産業的に非常に重要な化学種であり、古くから興味を持たれてきた。しかし、上述した合成上の問題から、それらの性質や重合過程についてはほとんど明らかにされていない。そこで、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  および  $\text{MeSi}(\text{OH})_3$  の合成を検討した。

最適な反応条件を探索するため、 $\text{PhSi}(\text{OBn})_3$  を基質として用い、反応溶媒および添加剤の探索を行った。その結果、ジメチルアセトアミドを溶媒として用い、少量のアニリンを添加すると、重合を抑制することができることを見出した (表②-2-1-1-4)。実際に、 $\text{PhSi}(\text{OH})_3$  の収率は THF 中の無添加条件 (収率 22%) と比較して飛躍的に向上した (収率 85%, entry 1)。続いて、この反応条件で  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MeSi}(\text{OH})_3$  および  $\text{Si}(\text{OH})_4$  の合成を検討した。その結果、収率は劇的に向上し、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MeSi}(\text{OH})_3$  および  $\text{Si}(\text{OH})_4$  をそれぞれ 88%、80%、96% と高収率で得ることが出来た (entries 2-4)。

表②-2-1-1-4. DMAc 溶媒中、アニリン添加条件でのシラノール合成.<sup>a</sup>



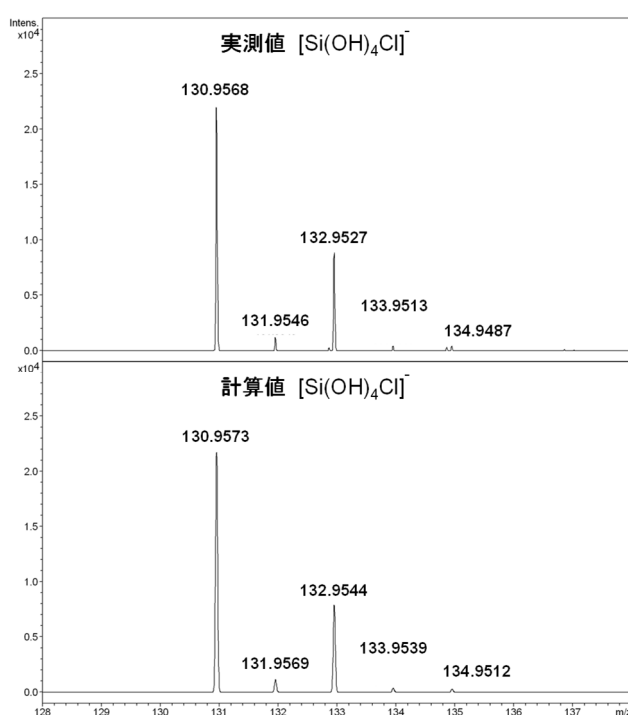
Entry	$\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OBn})_n$	Pd/C (mol% Pd for each benzyl oxy group)	PhNH <sub>2</sub> (N/Pd)	Time (h)	Conv (%)	Yield (%) <sup>b</sup>		Selectivity (%) <sup>c</sup>
						$\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OH})_n$	$\{\text{R}_{4-n}(\text{HO})_{n-1}\text{Si}\}_2\text{O}$	
1	$\text{PhSi}(\text{OBn})_3$	3.0	1.0	6.0	100	85	6	85
2	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OBn})_2$	3.0	3.5	2.0	100	88	6	88
3	$\text{MeSi}(\text{OBn})_3$	2.5	2.5	2.0	100	80	8	80
4	$\text{Si}(\text{OBn})_4$	3.0	1.0	2.0	100	96	4	96

<sup>a</sup>Reaction conditions: Benzyloxysilane (0.150 mmol) and Pd/C (ASCA-2 type) were stirred under hydrogen atmosphere (1 atm) in DMAc (1.6 mL) at room temperature. <sup>b</sup>Conversion and yield based on each benzyloxysilane, were determined by integral value of <sup>29</sup>Si NMR analysis with 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene as an internal standard. <sup>c</sup>Selectivity = Yield of  $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OH})_n$ /conversion (%).

### (3)-2. 無水条件下ベンジルオキシシランの水素化分解によるオルトケイ酸とその 2 量体、環状 3 量体、環状 4 量体の合成と単離

$\text{Si}(\text{OBn})_4$  の Pd/C 触媒 (ASCA-2) を用いた水素化分解による  $\text{Si}(\text{OH})_4$  の合成条件の最適化を探索した。まず溶媒の影響を調査した。 $\text{Ph}_3\text{SiOBn}$  の合成による  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  の合成において有効であった THF を用いたところ、原料は完全に消失するものの、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  やその二量体である  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$  はほとんど観測することができなかった。そこで、生成するシラノールと水素結合を形成出来る溶媒を用いることで、シラノール同士の重合を抑制し安定化に寄与するのではないかとの考えからアミド溶媒を用い同様の反応を検討した。その結果、ジメチルアセトアミド (DMAc) を用い反応を行うと、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  が 13% の収率で得られた。DMAc を溶媒として用いた場合、目的物以外の 87% 分は原料ではなく、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  が重合し  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$  (34%)

やさらなる重合が進行していることが分かった。そこでシラノールの重合が進行する原因を考えたところ、恐らく触媒からごく微量の酸が生成し、その酸が重合を促進しているのではないかと考えた。そこで、酸成分を中和すれば重合を抑制してシラノールの収率が向上すると考え、アミンの添加効果を検討した。アニリンを用いることで収率は57%まで向上することが分かり、塩基を添加する効果が認められた。さらに MMAc : DMAc = 90 : 10 の混合溶媒中、3.0 mol% の Pd/C 触媒存在下、Pd に対しアニリンを 1.0 当量添加し反応させることで、ほぼ定量的に  $\text{Si}(\text{OH})_4$  が得られることが分かった<sup>2)</sup>。水素の代わりに重水素を用い、同様の反応を行うことで、重水素化体である  $\text{Si}(\text{OD})_4$  が得られた。 $\text{Si}(\text{OH})_4$  の高分解能マススペクトルを以下に示す(図②-2-1-1-8)。  $\text{Si}(\text{OH})_4$  に塩素が付加した  $[\text{Si}(\text{OH})_4\text{Cl}]^-$  として、同位体パターンも理論値と完全に一致したスペクトルが得られ、質量分析からも  $\text{Si}(\text{OH})_4$  であることを確認した。

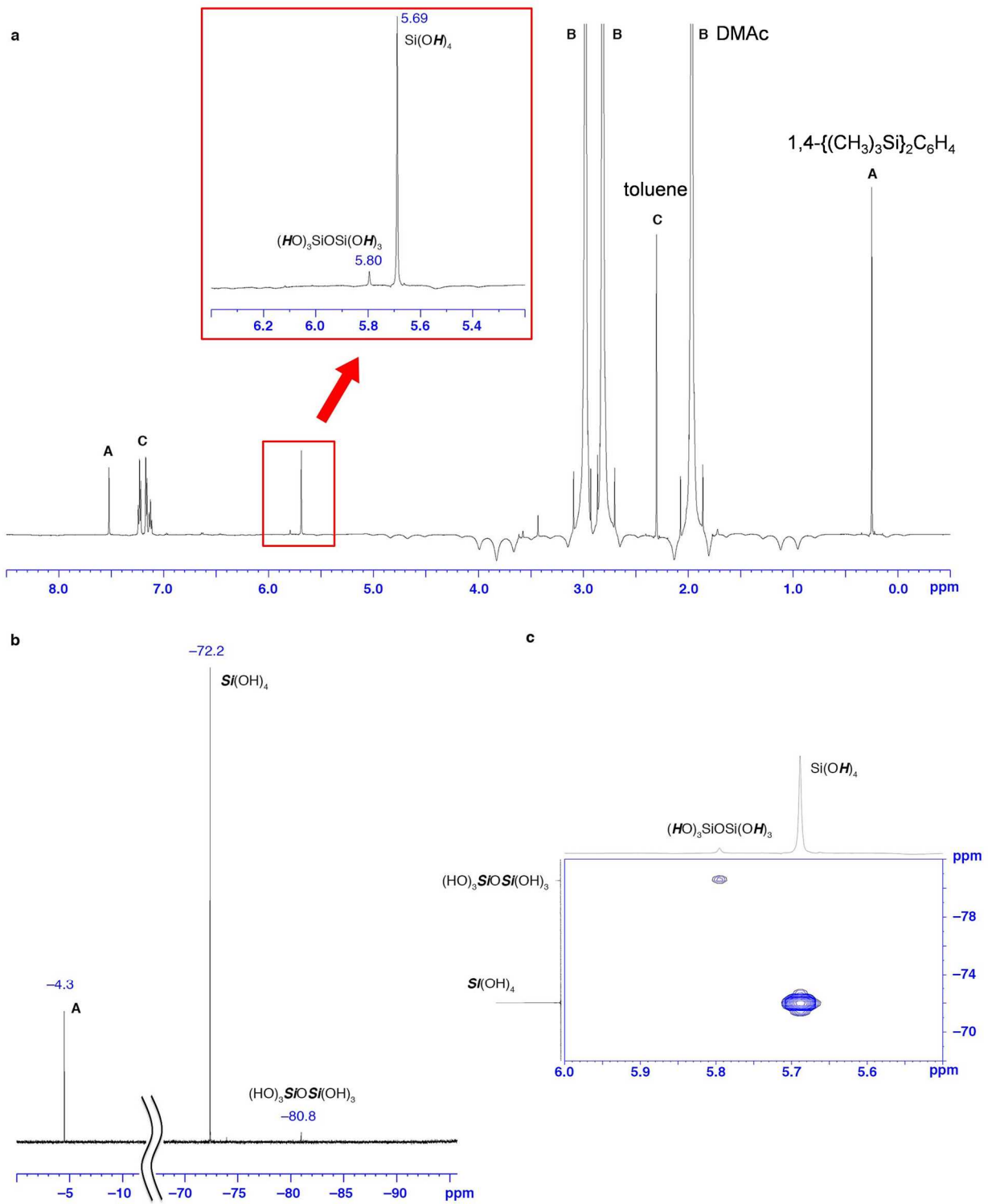


図②-2-1-1-8 反応溶液(DMAc)の高分解能質量分析(TOFMS)

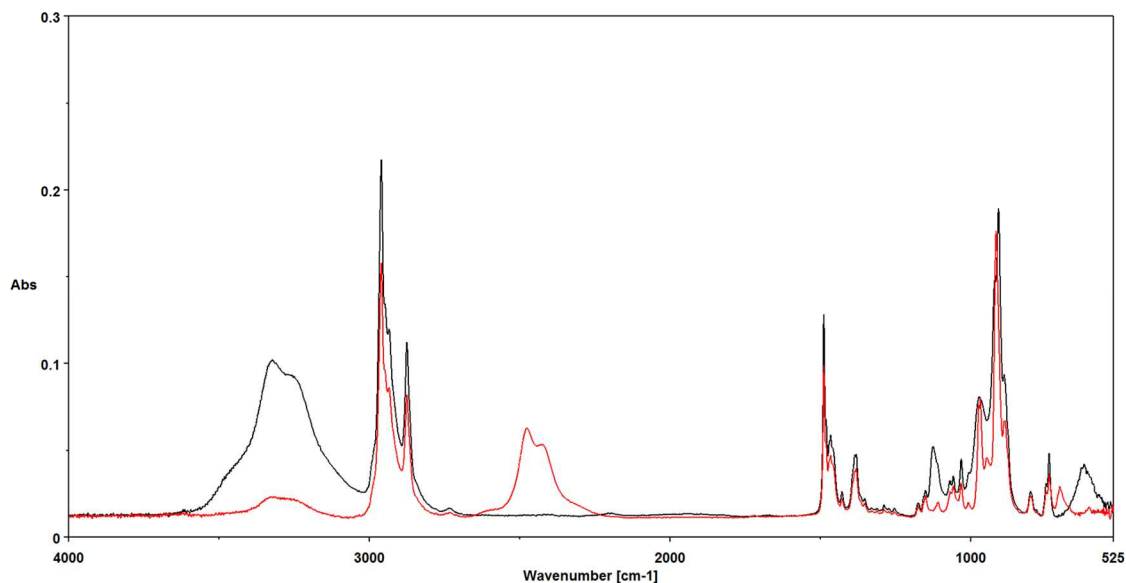
反応溶液の  $^1\text{H}$ 、 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR および  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  二次元 NMR スペクトルを以下に示す(図②-2-1-1-9)。  $^1\text{H}$  NMR において  $\text{Si}(\text{OH})_4$  の4つのヒドロキシ基は 5.69 ppm に観測され、中心のケイ素原子は  $^{29}\text{Si}$  NMR において -72.2 ppm に観測された。また、 $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  二次元 NMR スペクトルにおいて相関を確認することに成功し、ヒドロキシ基の  $^1\text{H}$  NMR を初めて観測するとともに帰属することができた。本反応は無水条件であることから反応系中に水が存在せず、その結果  $\text{Si}(\text{OH})_4$  のヒドロキシ基と水の間での交換などが起こらず、 $^1\text{H}$  NMR を観測することにつながった。

続いて結晶化を検討した。純粋な  $\text{Si}(\text{OH})_4$  の単結晶を得ることはできなかった。アンモニウム塩はシラノールと水素結合することで複合化することが報告されている<sup>18)</sup>。そこで  $^n\text{Bu}_4\text{NCl}$  を反応系中に添加し、貧溶媒としてジエチルエーテルを添加したところ、 $\text{Si}(\text{OH})_4$  と2分子の  $^n\text{Bu}_4\text{NCl}$  が複合化した単結晶を得ることに成功した。得られた結晶の IR スペクトルを以下に

示す (図②-2-1-1-10) 。黒線が  $\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot 2(^t\text{Bu}_4\text{NCl})$  であり赤線が  $\text{Si}(\text{OD})_4 \cdot 2(^t\text{Bu}_4\text{NCl})$  である。900  $\text{cm}^{-1}$  付近と 3000~3500  $\text{cm}^{-1}$  に 4 つのヒドロキシ基の伸縮振動に対応するピークを観測することができた。  $\text{Si}(\text{OD})_4$  のヒドロキシ基の伸縮振動に対応するピークは 2400  $\text{cm}^{-1}$  に観測された。また  $\text{Si}(\text{OH})_4$  が重合した際に観測される、Si-O-Si 結合の伸縮振動に由来する 1100  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークはほとんど観測されなかったことから、  $\text{Si}(\text{OH})_4$  は重合することなく粉体化できたことを確認した。

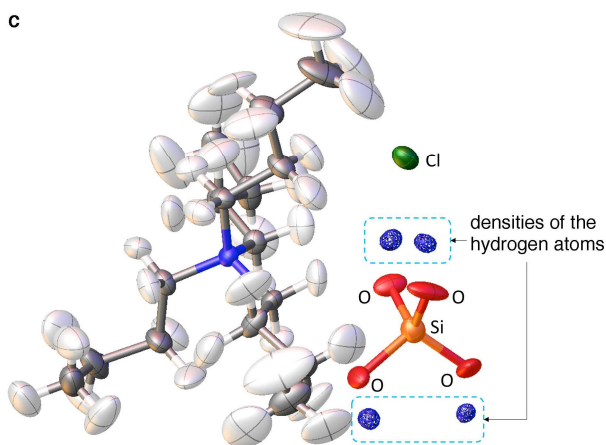


図②-2-1-1-9 反応溶液の a) <sup>1</sup>H、b) <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H}、c) <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si 二次元 NMR スペクトル



図②-2-1-1-10  $\text{Si(OH)}_4 \cdot 2(\text{}^t\text{Bu}_4\text{NCl})$ 、 $\text{Si(OD)}_4 \cdot 2(\text{}^t\text{Bu}_4\text{NCl})$ の IR スペクトル  
 黒： $\text{Si(OH)}_4 \cdot 2(\text{}^t\text{Bu}_4\text{NCl})$ 、赤： $\text{Si(OD)}_4 \cdot 2(\text{}^t\text{Bu}_4\text{NCl})$

これまでに  $\text{Si(OH)}_4$  の X 線結晶構造解析を行い、世界で初めてその構造を明らかにすることに成功している。また、得られた単結晶の中性子回折を行った（図②-2-1-1-11）。中性子回折によりヒドロキシ基の水素原子を確認することに世界で初めて成功した。

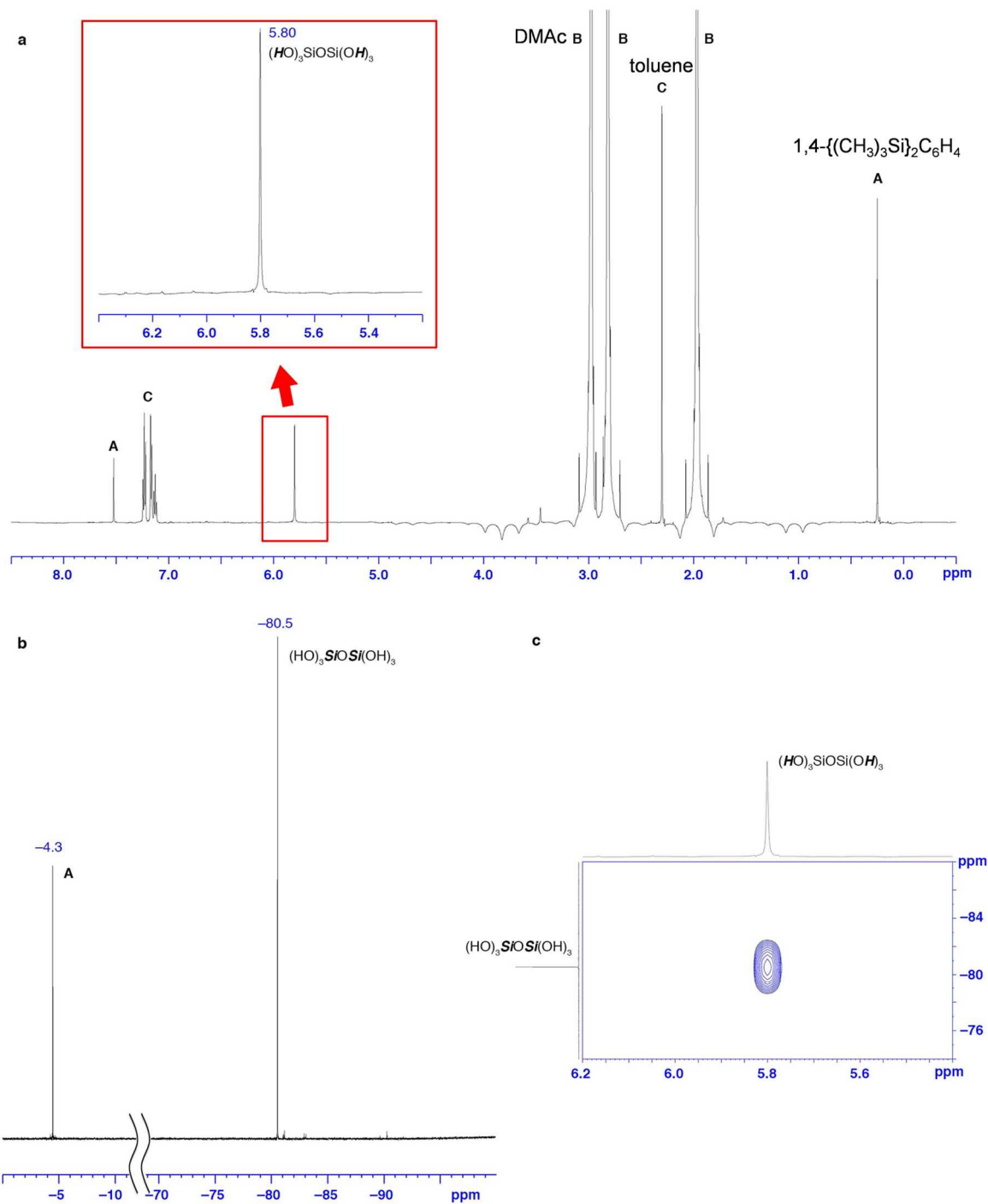


図②-2-1-1-11  $\text{Si(OH)}_4 \cdot 2(\text{}^t\text{Bu}_4\text{NCl})$ の中性子結晶構造解析データ

続いて  $(\text{BnO})_3\text{SiOSi(OBn)}_3$  の水素化分解による  $(\text{HO})_3\text{SiOSi(OH)}_3$  の合成を検討し、種々反応条件を探索した。 $\text{Si(OH)}_4$  の場合と同様に MMAc : DMAc=90:10 の混合溶媒を用いた場合であり、収率は 96%であった。また、DMAc 溶媒下におけるアニリンの添加量の最適化を行った。1.5 当量のアニリンを添加することで収率が 95%まで向上させることができた。構造の同定は、各種スペクトル分析により行った。反応溶液中の  $(\text{HO})_3\text{SiOSi(OH)}_3$  の高分解能質量分析のマスマスペクトルを測定したところ、 $(\text{HO})_3\text{SiOSi(OH)}_3$  に塩素が付加した  $[(\text{HO})_3\text{SiOSi(OH)}_3\text{Cl}]^-$  として、同位体パターンも理論値と完全に一致したスペクトルが得られた。反応溶液の  $^1\text{H}$ 、 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR および  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  二次元 NMR スペクトルを以下に示す（図②-2-1-1-12）。 $^1\text{H}$  NMR において



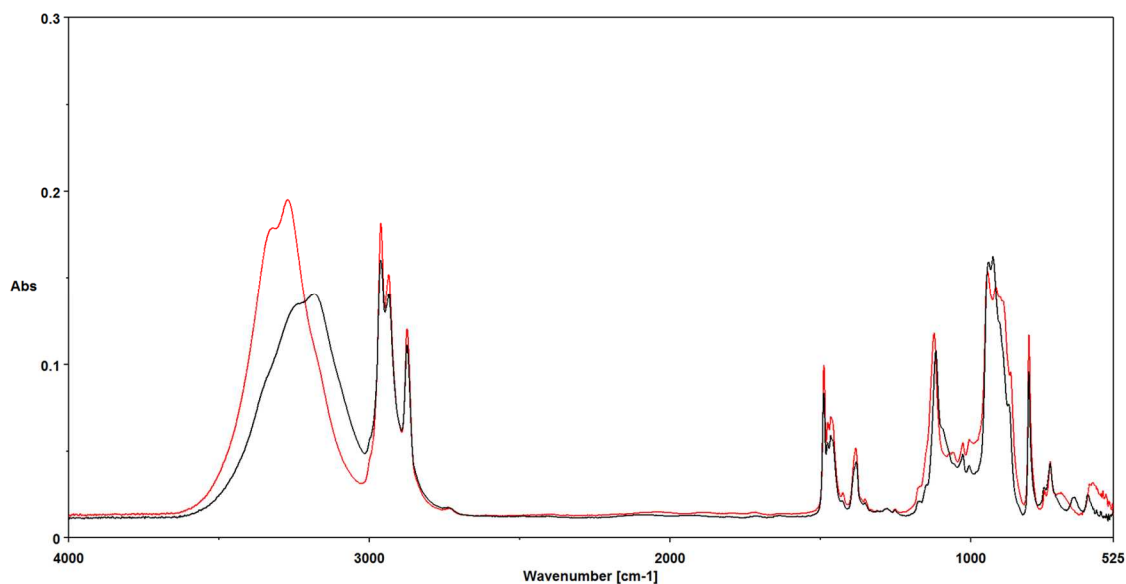
(HO)<sub>3</sub>SiOSi(OH)<sub>3</sub> の 6 つのヒドロキシ基は 5.80 ppm に観測され、ケイ素原子は <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H} NMR において -80.5 ppm に観測された。また、<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si 二次元 NMR スペクトルにおいて相関を確認することに成功し、ヒドロキシ基の <sup>1</sup>H NMR を初めて観測するとともに帰属することができた。



図②-2-1-1-12 反応溶液 (DMAc) の a) <sup>1</sup>H、b) <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H}、c) <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si 二次元 NMR スペクトル

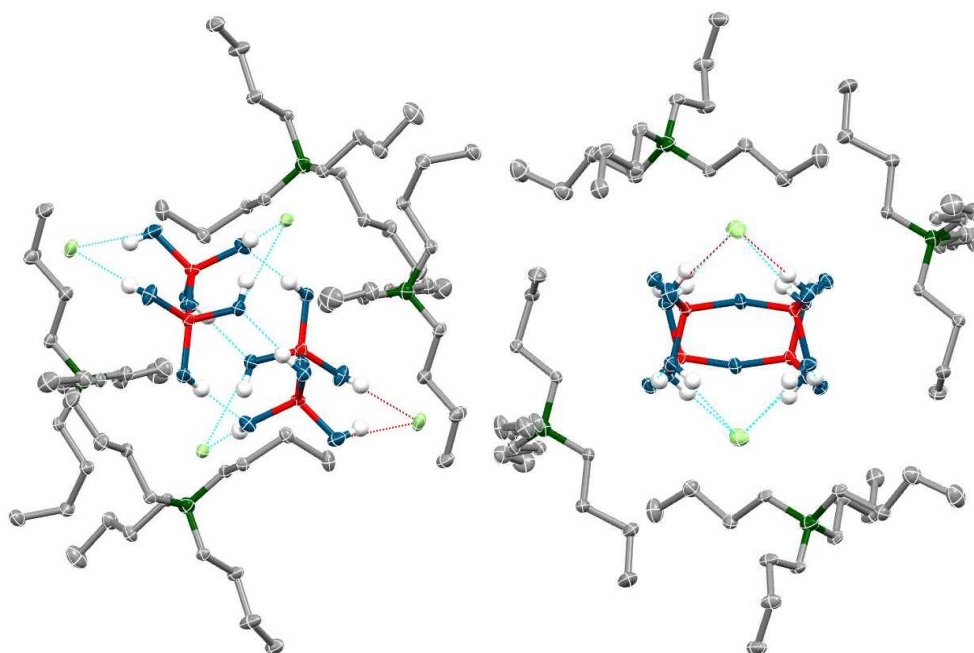
続いて結晶化を検討したが、純粋な (HO)<sub>3</sub>SiOSi(OH)<sub>3</sub> の単結晶を得ることはできなかった。そこで、<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NCl または <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NBr を反応系中に添加し、貧溶媒としてジエチルエーテルを添加

したところ、 $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$  と 2 分子の  ${}^n\text{Bu}_4\text{NCl}$  または  ${}^n\text{Bu}_4\text{NBr}$  が複合化した単結晶を得ることに成功した (図②-2-1-1-13)。黒線が  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2({}^n\text{Bu}_4\text{NCl})$  であり赤線が  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2({}^n\text{Bu}_4\text{NBr})$  である。900  $\text{cm}^{-1}$  付近と 3000~3500  $\text{cm}^{-1}$  に 6 つのヒドロキシ基の伸縮振動に対応するピークが観測された。また、骨格の Si-O-Si 結合の振動は 1100  $\text{cm}^{-1}$  付近に観測された。



図②-2-1-1-13  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2({}^n\text{Bu}_4\text{NCl})$ 、 $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2({}^n\text{Bu}_4\text{NBr})$  の IR スペクトル  
 黒： $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2({}^n\text{Bu}_4\text{NCl})$ 、赤： $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2({}^n\text{Bu}_4\text{NBr})$

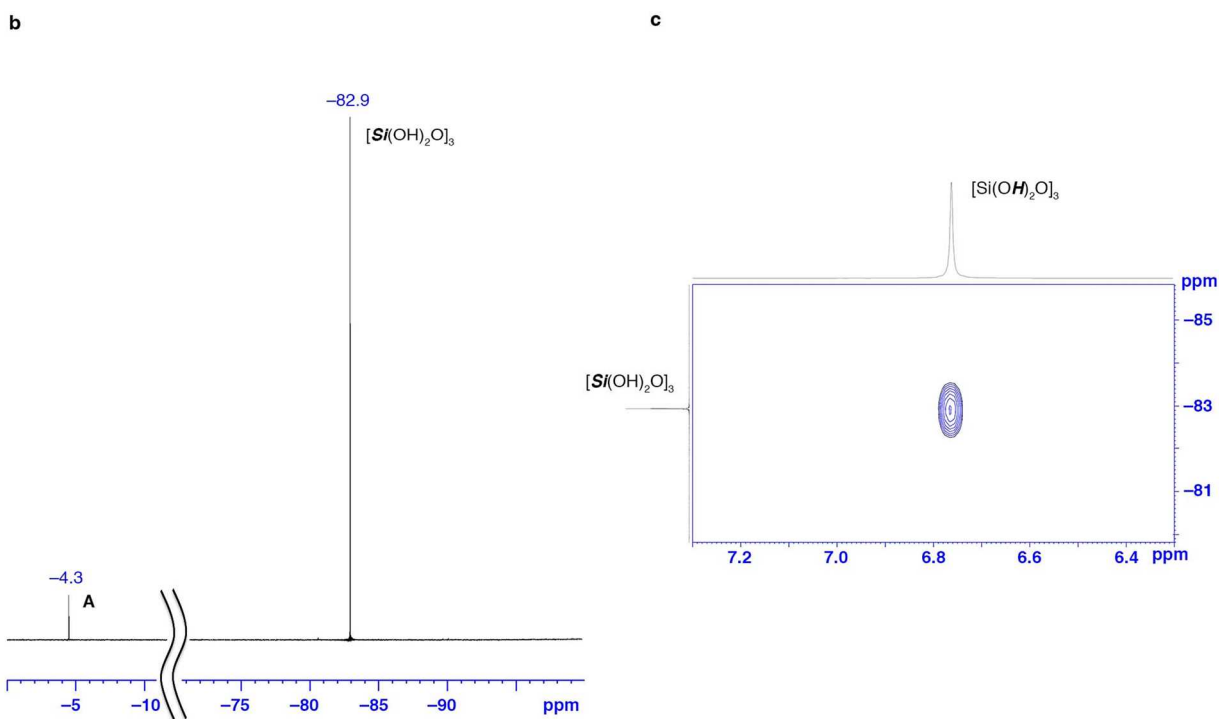
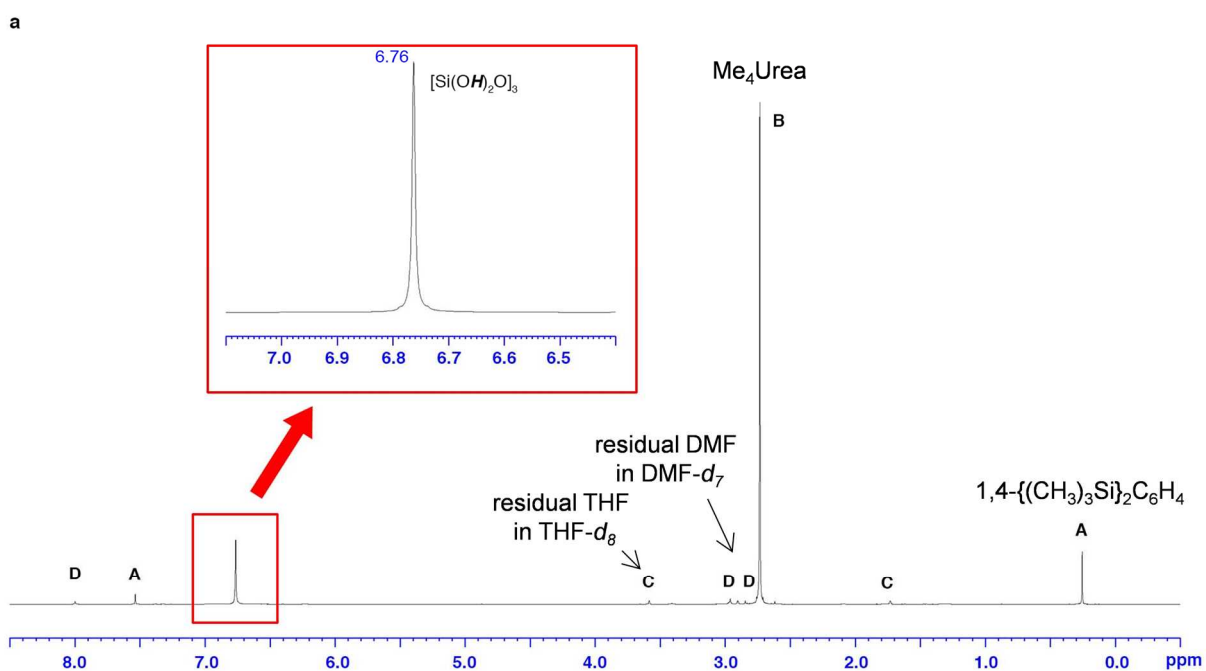
得られた  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2({}^n\text{Bu}_4\text{NCl})$  の単結晶の X 線結晶構造解析を以下に示す (図②-2-1-1-14)。2 つの塩素原子に対しそれぞれ 2 つのヒドロキシ基が水素結合し、さらに残りの 2 つのヒドロキシ基がもう一分子の  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$  と水素結合した構造であった。世界で初めて  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$  の構造を明らかにすることに成功した。



図②-2-1-1-14  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3 \cdot 2(\text{tBu}_4\text{NCl})$  の分子構造

続いて  $(\text{BnO})_3\text{SiOSi}(\text{OBn})_2\text{OSi}(\text{OBn})_3$  の水素化分解による  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3$  の合成を検討し、反応条件を探索した。 $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3$  の合成においては初めからアミド溶媒を選定し、アニリンの添加量の最適化を行った。溶媒を DMAc とし Pd に対し 0.75 当量のアニリンを添加し反応を行ったところ、同様に  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  が高収率 (94%) で得られた。 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  についても、反応溶液の高分解能質量分析のマススペクトルにおいて、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  に塩素が付加した  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3\text{Cl}^-$  として、同位体パターンも理論値と完全に一致したスペクトルが得られ、質量分析からも  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  であることを確認した。

続いて結晶化を検討した。Me<sub>4</sub>Urea 溶媒から再結晶化を行ったところ、アンモニウム塩を添加することなく、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  に対し 2 分子の Me<sub>4</sub>Urea が結晶溶媒として含まれる単結晶を得ることができた。

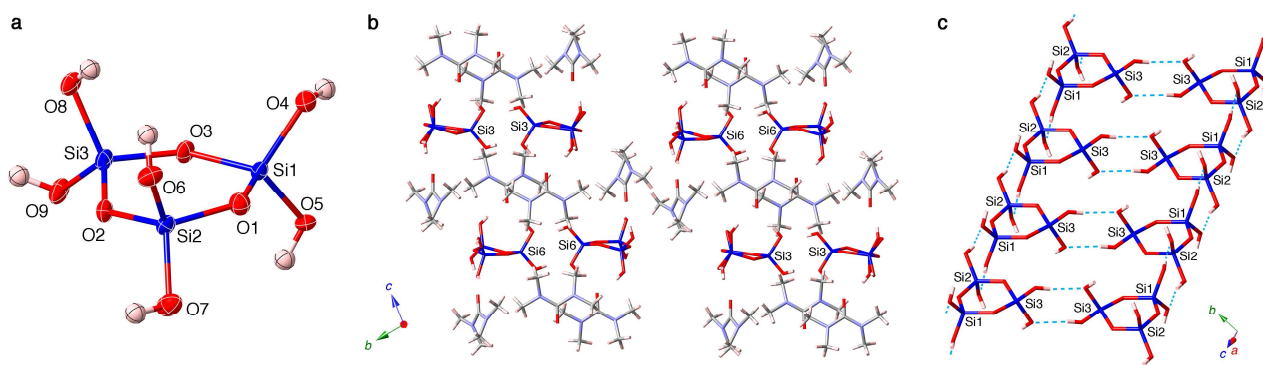


図②-2-1-1-15 [Si(OH)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> · 2(Me<sub>4</sub>Urea)の a) <sup>1</sup>H、  
b) <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}、c) <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si 二次元 NMR スペクトル

得られた [Si(OH)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> · 2(Me<sub>4</sub>Urea) の <sup>1</sup>H、<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR および <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si 二次元 NMR スペクトルを以下に示す (図②-2-1-1-15)。<sup>1</sup>H NMR において [Si(OH)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> の 6 つのヒドロキシ基は 6.76 ppm に観測され、ケイ素原子は <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR において -82.9 ppm に観測された。また、<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si 二次

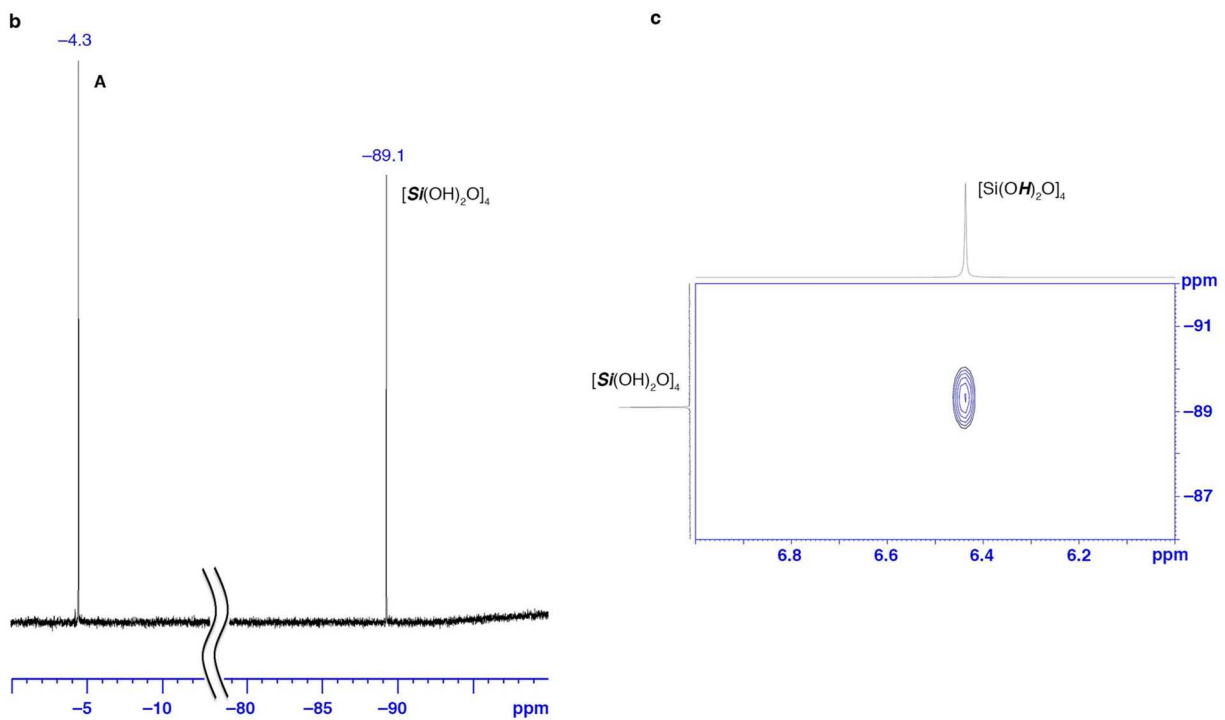
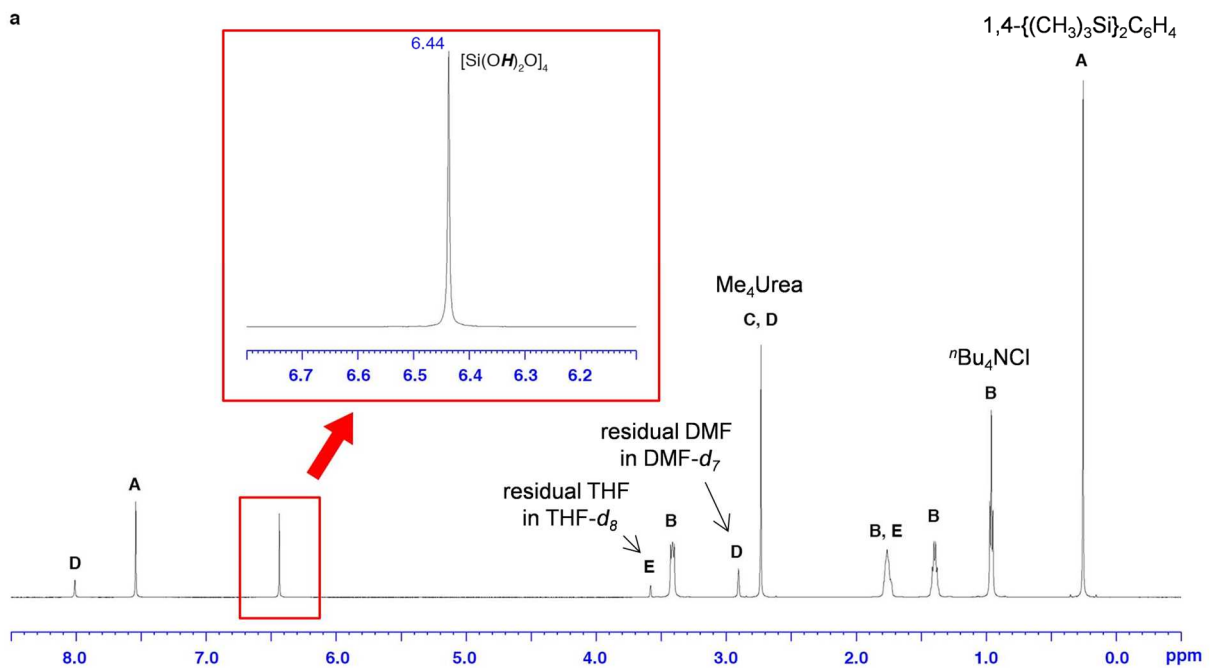
元 NMR スペクトルにおいて相関を確認することに成功し、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  のヒドロキシ基を  $^1\text{H}$  NMR で初めて観測するとともに帰属することができた。

X 線結晶構造解析の結果により、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  は 2 分子独立として存在し、6 員環骨格はほぼ平面であった (図②-2-1-1-16)。また、独立した  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  はそれぞれ a 軸方向に水素結合を介し無限に連なっており、2 分子の  $\text{Me}_4\text{Urea}$  と水素結合している構造であった。世界で初めて  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3$  の構造を明らかにすることに成功した。



図②-2-1-1-16  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_3 \cdot 2(\text{Me}_4\text{Urea})$  の分子構造と結晶構造

続いて  $\text{Si}(\text{OBn})_4$  および  $(\text{BnO})_3\text{SiOSi}(\text{OBn})_3$  の水素化分解による  $\text{Si}(\text{OH})_4$  の環状四量体 ( $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$ ) の合成を検討した。生成した  $\text{Si}(\text{OH})_4$  および  $(\text{HO})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$  がある程度重合する条件として、 $\text{Me}_4\text{Urea}$  を反応溶媒として選定しアニリンを添加せずに反応を行った。 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  に関しても、反応溶液の高分解能質量分析のマススペクトルを測定したところ、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  に塩素が付加した  $[(\text{Si}(\text{OH})_2\text{O})_4\text{Cl}]^-$  として、同位体パターンも理論値と完全に一致したスペクトルが得られ、質量分析からも  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  であることを確認した。続いて結晶化を検討した。 $\text{Me}_4\text{Urea}$  溶液に対し  $^{10}\text{Bu}_4\text{NCl}$  を添加し再結晶を行ったところ、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  に対し 4 分子の  $^{10}\text{Bu}_4\text{NCl}$  が水素結合し、さらに 2 分子の  $\text{Me}_4\text{Urea}$  が結晶溶媒として含まれる単結晶を得ることができた。

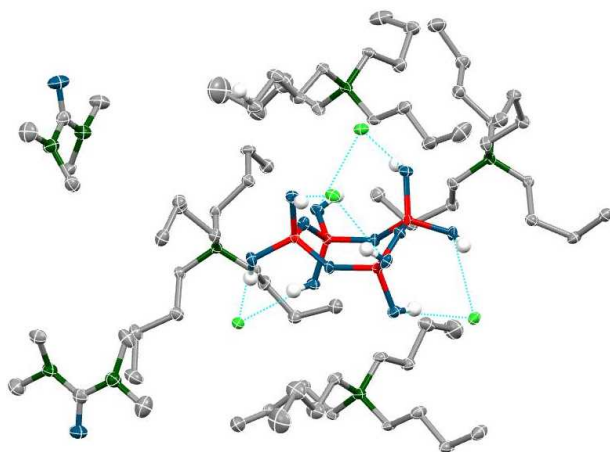


図②-2-1-1-17  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4 \cdot 4(\text{}^n\text{Bu}_4\text{NCl}) \cdot 2(\text{Me}_4\text{Urea})$  結晶の a)  $^1\text{H}$ 、b)  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ 、  
c)  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  二次元 NMR スペクトル

得られた固形物（結晶）の  $^1\text{H}$ 、 $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR および  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  二次元 NMR スペクトルを図②-2-1-1-17 に示した。 $^1\text{H}$  NMR において  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  の 8 つのヒドロキシ基は 6.44 ppm に観測され、ケイ素原子は  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR において -89.1 ppm に観測された。また、 $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  二次元 NMR スペク

トルにおいて相関を確認することに成功し、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  のヒドロキシ基を  $^1\text{H}$  NMR で初めて観測するとともに帰属することができた。

また、得られた  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4 \cdot 4(^n\text{Bu}_4\text{NCl}) \cdot 2(\text{Me}_4\text{Urea})$  の単結晶の X 線結晶構造解析の結果より、 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  の 2 つのヒドロキシ基が一つの塩素原子に対し水素結合した構造をとっていることが分かる (図②-2-1-1-18)。世界で初めて  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4$  の構造を明らかにすることに成功した。



図②-2-1-1-18  $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]_4 \cdot 4(^n\text{Bu}_4\text{NCl}) \cdot 2(\text{Me}_4\text{Urea})$  の分子構造

### (3)-3. メルドラム酸を用いた $\text{Q}_8\text{H}_8$ の合成および単離の検討

Pd/C を触媒に用いたテトラベンジルオキシシランの水素化分解による反応により、オルトケイ酸の合成と結晶化に成功し、X 線および中性子回折により、その詳細な分子構造を明らかにすることに成功した。しかし、水素化分解反応による無水条件におけるシラノールの合成法は、シラノールを安定に合成しその性質を解明するなどの基盤技術を開発する観点では適しているが、可燃性の水素を用いるバッチ反応であることからスケールアップが難しく、実用化に適したプロセスとは言い難い。水素化分解反応により得られた知見をもとに、工業的に適したシラノールの合成法の開発が求められる。また、そのようにして合成した種々の不安定なシラノールを安定に単離し保存できれば、これらの種々シラノールをビルディングブロックとして用いることが可能となる。

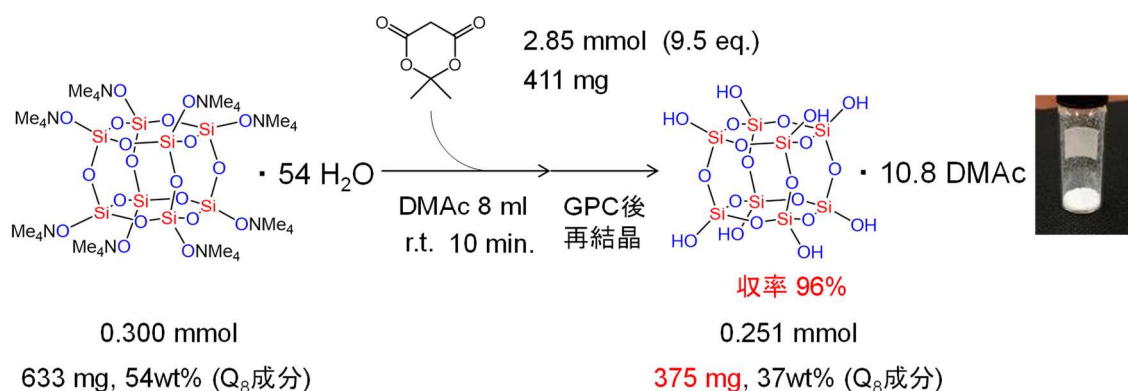
シリケートは用いるケイ素源と塩基によって、構造が制御された様々な骨格を選択的かつ簡便に合成できる化学種である。そこで、縮合性の高いシラノールの実用化に適したプロセスの開発を目的とし、構造制御が容易なシリケートを前駆体とし、これをマイルドな条件でプロトン化することによるシラノールの合成反応を検討した。これまで、プロトン試剤として報告例があるのは塩酸やカルボン酸などであるが、これらを用いた条件では生成したシラノールの縮合を抑えられないことが多い。そこで、本研究ではマイルドなプロトン試剤として活性メチレンを有するメルドラム酸 ( $\text{pK}_a$  7.3 in DMSO) を用い検討した。メルドラム酸の THF 溶液に対し、1/4 当量の  $\text{Si}(\text{ONa})_4$  の重水溶液を滴下した。反応溶液の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルから  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (-72 ppm) の生成が確認できた。さらに、オルトケイ酸のかご型 8 量体 ( $\text{Q}_8\text{H}_8$ ,  $[\text{Si}_{10.5}(\text{OH})]_8$ ) の合成を検討した。 $\text{Q}_8\text{H}_8$  は剛直な Si-O-Si 骨格を有する超微小 (1 nm 程度) の無機シリカユニットであり、分子における SiO の割合がほぼ 100% であることから、有機ケイ素材料に組み込むことによりゴムやレジン等の性質が飛躍的に向上すると期待できる。また、



基材に対し  $Q_8H_8$  をそのままコートしたり、または吹き付けるなどして膜を形成することで従来にない  $SiO_2$  膜の形成が期待できる。 $Q_8H_8$  は有機ケイ素材料のみならず、電子材料分野においてもその用途展開が非常に期待される化学種である。

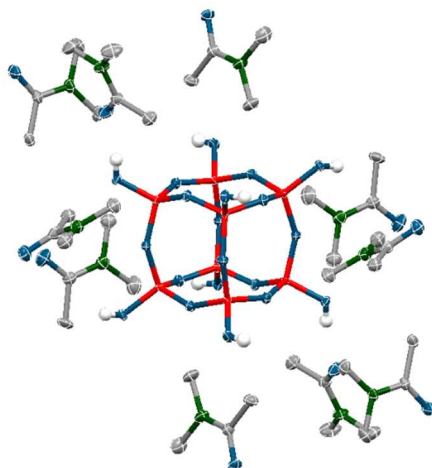
メルドラム酸の DMAc 溶液に対し、 $[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  のメタノール溶液を滴下し反応させた。反応後溶液の  $^{29}Si\{^1H\}$  NMR を測定したところ、 $-100ppm$  に 1 本のピークを確認した。また、TOF-Mass を測定したところ、同位体パターンも理論値と完全に一致したスペクトルが得られ、質量分析からも  $Q_8H_8$  の存在を確認することができ、合成に成功した (図②-2-1-1-19)。単離を目的とし、さらに固体酸を含む種々の酸を検討し、様々な単離条件を探索したが、残念ながら単離には至らなかった。

そこで、メルドラム酸を作用させた後に GPC による分取を検討した。GPC の展開溶媒として DMAc を用いた。2 サイクル目で  $Q_8H_8$  のフラクションを分取することができた。分取した  $Q_8H_8$  の DMAc 溶液に対し、貧溶媒としてジエチルエーテルを添加し冷蔵庫で再結晶化することで、無色結晶を得ることができた。この反応における反応率および収率はそれぞれ 100%、96% であり、収量は 375 mg であった。



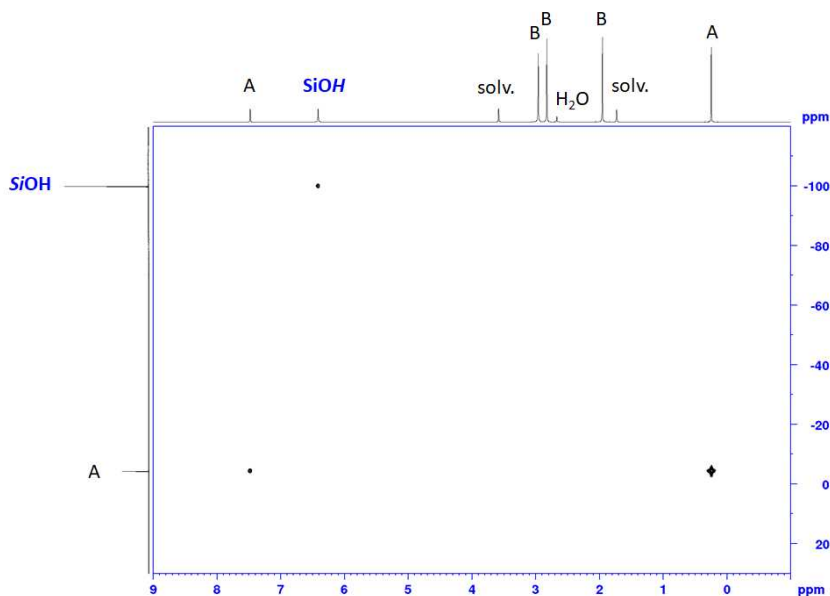
図②-2-1-1-19 メルドラム酸を用いた  $Q_8H_8$  合成

得られた結晶の単結晶 X 線結晶構造解析を行ったところ、結晶溶媒として 10 分子の DMAc を含む  $Q_8H_8$  であることが分かり、 $Q_8H_8$  の単離に成功した (図②-2-1-1-20)。10 分子の DMAc のうち、8 分子は  $Q_8H_8$  の 8 点の  $Si-OH$  と水素結合しており、残りの 2 分子は隙間を埋めるように充填されていた。



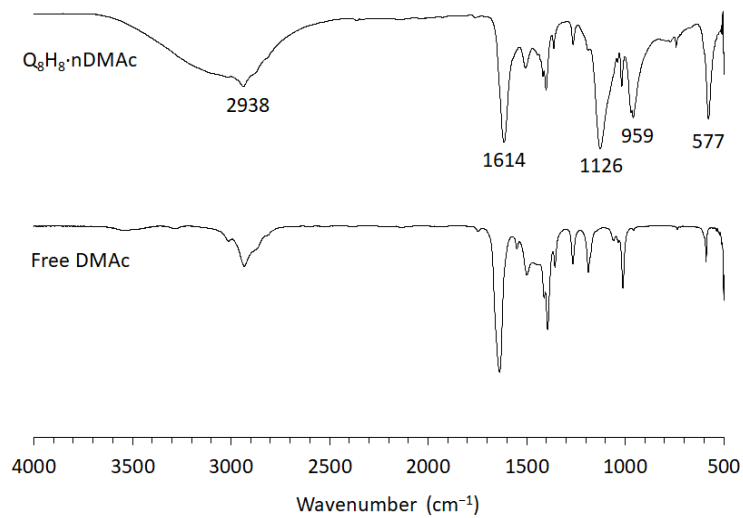
図②-2-1-1-20 Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub>·10DMAc の分子構造

得られた結晶の各種 NMR を測定し、<sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si NMR (HMBC) から相関が確認でき、Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 上のプロトンを 6.41 ppm に帰属することができた (図②-2-1-1-21)。

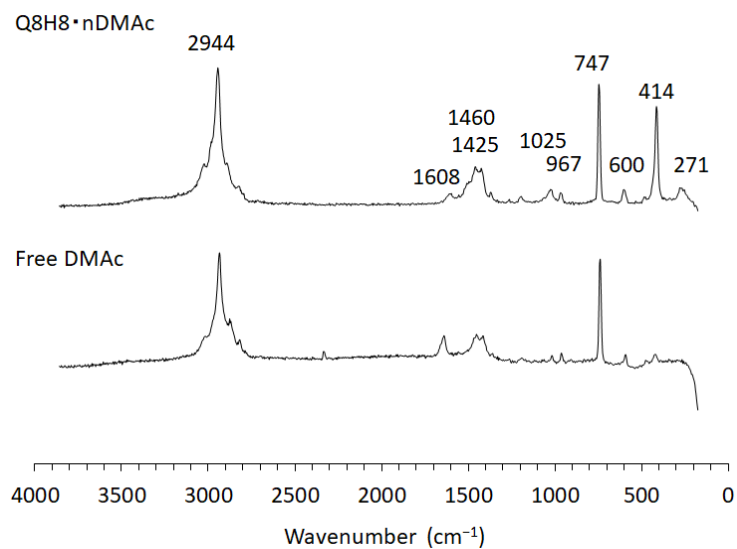


図②-2-1-1-21 Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub>·*n*DMAc の <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si NMR (HMBC) スペクトル

得られた結晶の赤外分光およびラマンスペクトルを測定した。赤外分光スペクトルにおいて、Si-OH の水素結合の伸縮振動に帰属できるブロードなピークが 3000 cm<sup>-1</sup> 付近に、また、骨格の Si-O-Si の非対称の伸縮振動に帰属できるピークが 1126 cm<sup>-1</sup> に観測された (図②-2-1-1-22)。Si-O(H) の伸縮振動が 959 cm<sup>-1</sup> に観測され、環骨格の振動が 577 cm<sup>-1</sup> に観測された。また、ラマンスペクトルにおいて 1025 and 414 cm<sup>-1</sup> に特徴的なピークが観測された (図②-2-1-1-23)。理論計算により、Si-O(H) の伸縮が 961 cm<sup>-1</sup> に、さらに pore-opening バンドが 371 cm<sup>-1</sup> に予測されている。DMAc が存在しているため、2944、1460、1425 および 747 cm<sup>-1</sup> のピークは帰属することができなかった。



図②-2-1-1-22  $Q_8H_8 \cdot nDMAc$  と DMAc の IR スペクトル



図②-2-1-1-23  $Q_8H_8 \cdot nDMAc$  と DMAc のラマンスペクトル

酸としてメルドラム酸を用い、GPC で分取することで  $Q_8H_8$  を単離することに成功したが、大量に製造することは不可能である。そこで、大量合成に適した分取方法を探索し、まずオープンカラムによる分取を検討した。種々の展開溶媒において GPC 分取した  $Q_8H_8$  と副生するメルドラム酸のアンモニウム塩の薄層クロマトグラフィーを行い、最適な展開溶媒を探索した。その結果、エタノール/アセトニトリル の 1 : 1 混合溶媒が適していることが分かった。そこで、 $[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  とメルドラム酸の混合物を、エタノール/アセトニトリル混合溶媒を展開溶媒としてオープンカラムを行った。目的どおりメルドラム酸のアンモニウム塩を除くことができ  $Q_8H_8$  を分取することができた。しかし、少量のアンモニウム塩が混入してしまい、得られた  $Q_8H_8$  が黄色く着色してしまう結果となった (図②-2-1-1-24)。



図②-2-1-1-24 オープンカラムにより分取した  $Q_8H_8$

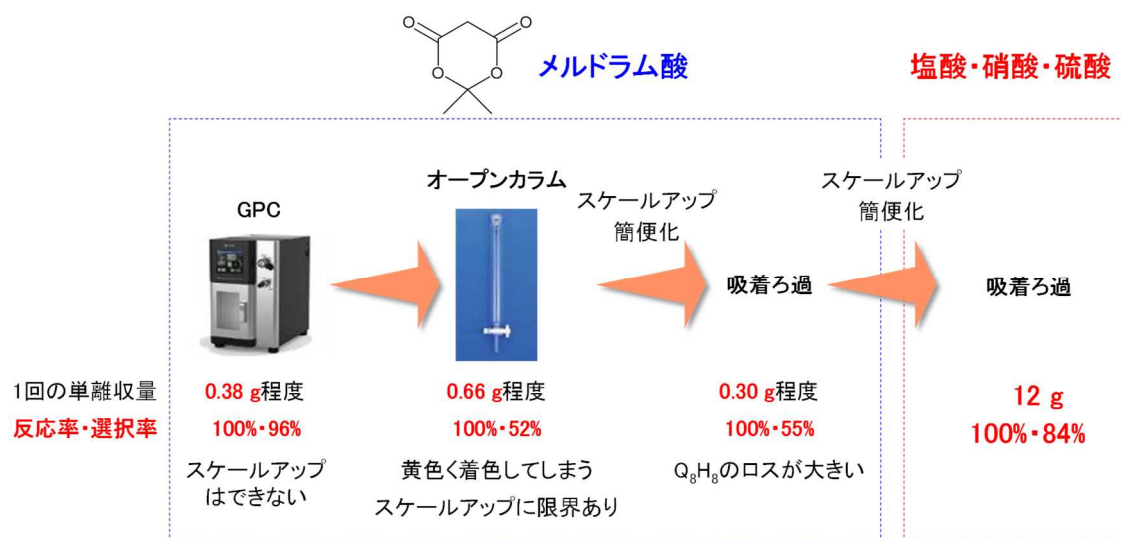
そこで、より簡便な方法としてアンモニウム塩をシリカゲルに吸着させ、ろ過することを検討した。しかし、充填剤として用いているシリカゲルに対し、 $Q_8H_8$  が吸着してしまうため、収率が悪くなることが分かった。また、本反応系は、用いているメルドラム酸の価格が高いという根本的な問題も抱えているため (42,300 円 / 500 g (東京化成))、実用化に向けて反応条件を抜本的に見直すことにした。

#### (3)-4. スケールアップ合成に向けた条件探索

酸としてメルドラム酸を用い、GPC で分取することで  $Q_8H_8$  を単離することに成功したが、この反応系では大量に製造することは不可能である。そこで、大量合成に適した反応条件を探索した。まず、メルドラム酸を用いて合成し GPC 単離した  $Q_8H_8$  の結晶を用い、どのような条件であれば  $Q_8H_8$  が安定であるかを探索した。その結果、溶媒としては DMAc が安定化に効果的であり、酸としては塩酸、硝酸、硫酸であっても安定であることが分かった。そこで、DMAc を溶媒として用い、塩酸、硝酸、硫酸を用いた  $Q_8H_8$  の合成を検討した。

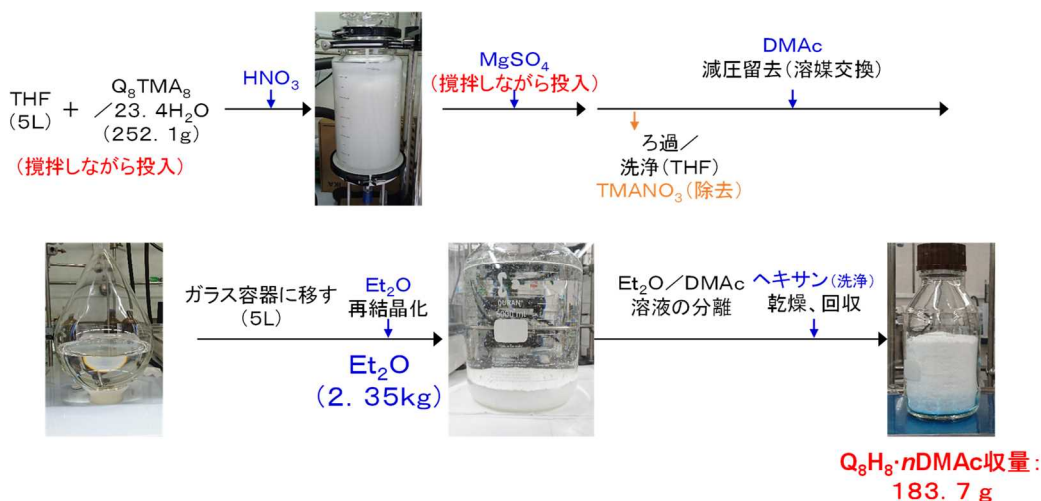
$[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  が DMAc に懸濁しているところに、塩酸、硝酸、硫酸をそれぞれ加え、室温で攪拌させた。数分間攪拌させた後も懸濁液のままであり、目視では反応が進行しているかどうか判別は不能であった。そこで懸濁物をフィルターでろ過し、ろ液の NMR を測定した。 $^{29}Si$  NMR において -100 ppm にシグナルを観測した。NMR からは未反応の原料である可能性もあったため、さらに再結晶化を行った。再結晶化の結果  $Q_8H_8$  の結晶を得ることができた。以上から、反応は終始懸濁液であったが、反応自体は進行し  $Q_8H_8$  を与えることが分かった。しかし、フィルターろ過によりある程度は塩を除去することができたが、一部塩が DMAc に溶解してしまうため、完全に除くことができず、再結晶化の際に塩も析出してしまふことが分かった。そこで、酸だけでなく、溶媒も検討することにした。これまでの検討結果から、シラノールの安定化には DMAc が絶大な効果があることが分かっていたが、原点に立ち返り、種々の汎用溶媒を用いた反応を検討した。その結果、THF を反応溶媒として使用しても  $Q_8H_8$  は比較的安定であることが分かった。さらに副生する塩は THF に対して溶解しないことが分かり、フィルターろ過のみでほぼ完全に塩を除去できる利点も獲得することができた。以上をまとめると、原料の  $[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  は THF に不溶であるが、反応溶媒として THF を、酸として塩酸または硝酸、硫酸を用い反応を行い、フィルターろ過により副生する塩を除くことで  $Q_8H_8$  が得られることが分かった。この  $Q_8H_8$  の THF 溶液は比較的安定ではあるが、しばらくすると重合が進行してしまうため、過剰量の DMAc を加え、エバポレーターで THF を留去することで DMAc に溶媒交換し、ジエチルエーテルを用いた貧溶媒法で再結晶化することで、単結晶として収量 12 g、反応率 100%、選択率 84% で得ることに成功した。これにより、 $Q_8H_8$

の合成における 2019 年度の KPI である 10 g スケールで反応率 80%及び選択率 80%を達成することができた (図②-2-1-1-25)。



図②-2-1-1-25 Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub>・*n*DMAc の合成法および精製法の改良

以上の検討から、最適な合成条件を見出すことができたため、さらなるスケールアップ合成を検討した。5 L の反応ろ過装置を用い、可能な限り濃度を高めた条件かつ 5 L スケールで合成・単離を行い、183 g スケールで反応率 80%及び選択率 80%を達成することができた (図②-2-1-1-26)。

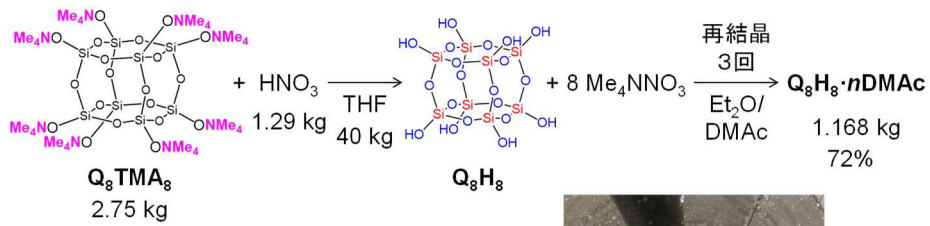


図②-2-1-1-26 5 L の反応ろ過装置を用いた Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub> 合成.

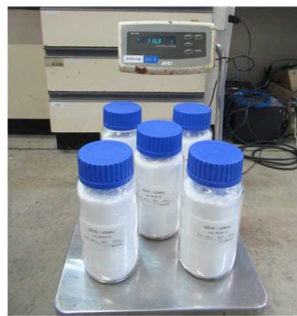
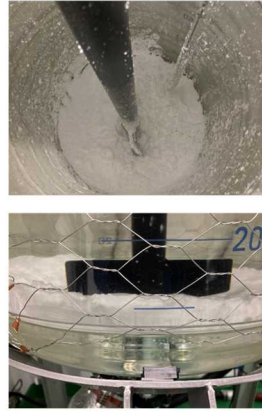
実験室におけるスケールアップは 5 L の反応ろ過装置が限度であるため、さらなるスケールアップ合成は外注することとした。100 L の反応ろ過装置を用い、図②-2-1-1-27 に記載のスケールで合成を行った。反応後、硝酸や硝酸アンモニウム塩を除くために 3 回再結晶化を行い、残存する硝酸や硝酸アンモニウム塩を 1 ppm 以下まで低減した、純度の高い Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub>・*n*DMAc を 1.168 kg 合成し単離することに成功した。これにより、本プロジェクトの最終目標であ



る、1 kg スケールで反応率 80%以上、選択率 80%以上の合成を達成することができた。



100Lガラス反応器



最終目標を達成

再結晶3回後のパケットテスト

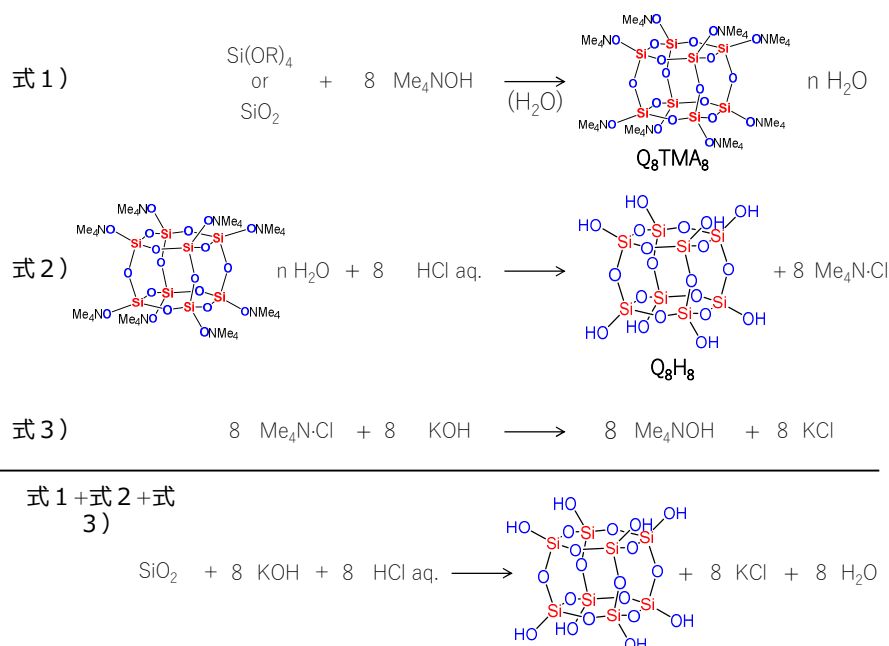


残存する硝酸量  
(硝酸アンモニウム) 1ppm程度

図②-2-1-1-27 Q<sub>8</sub>H<sub>8</sub> · nDMAc の kg/バッチスケール合成

原料である  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{NMe}_4]_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の合成、および、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  の合成の反応式を以下に示す (図②-2-1-1-28)。原料となる  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{NMe}_4]_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  はテトラアルコキシシランやシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) と  $\text{Me}_4\text{NOH}$  から収率良く合成し単離することが可能である (図②-2-1-1-28)。この  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{NMe}_4]_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を前駆体とし、塩酸または硝酸、硫酸を用いることで、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  を収率良く合成・単離可能である (図②-2-1-1-28)。このように  $\text{Q}_8\text{H}_8$  はシリカから2段階で収率良く合成し単離することが可能になったが、この製造プロセスにおいて  $\text{Me}_4\text{NOH}$  がコストを引き上げる要因となっている。そこで、ろ過によって簡便に除去可能な副生する  $\text{Me}_4\text{N} \cdot \text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  または  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{H}$ ) を  $\text{Me}_4\text{NOH}$  に再生することができればコストを下げられると見込まれる。例えば、 $\text{Me}_4\text{NCl}$  の場合においては  $\text{KOH}$  によって  $\text{Me}_4\text{NOH}$  を合成することが可能である (図②-2-1-1-28)<sup>19)</sup>。そこで、これら3つの素反応を一つにまとめると、下段の式になり、結果、シリカと塩酸および  $\text{KOH}$  から  $\text{Q}_8\text{H}_8$  と  $\text{KCl}$  と水が生成することになる。このように、副生するアンモニウム塩を再利用することで、シリカから  $\text{Q}_8\text{H}_8$  を安価に製造可能である。また、これらすべての反応は、空气中で比較的短時間で完結し、特別な装置を必要としない非常に簡便な反応である。以上、メルドラム酸を用いることで  $\text{Q}_8\text{H}_8$  を単離することを可能にし、さらにコスト面も

考慮し反応の最適化を行った。上述のとおり、 $Q_8H_8$  は低コストでシリカから 2 段階で製造することが可能であり、様々な産業分野に適応・展開が期待できる。



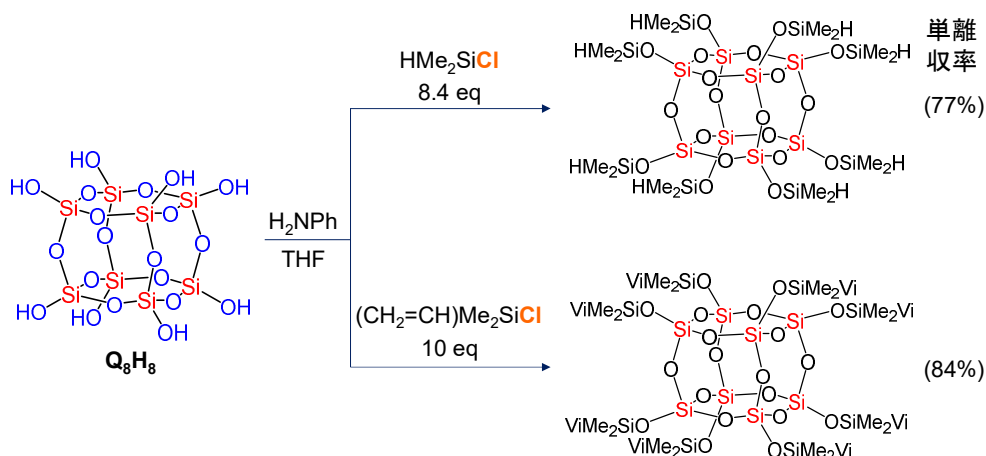
図②-2-1-1-28  $Q_8H_8$  の製造プロセスと各素反応

### (3)-5. $Q_8H_8$ の修飾反応

$Q_8$  骨格を有するかご型化合物 ( $[Si_8O_{12}][OSiR_3]_8$ ) は機能性有機ケイ素材料として期待されている化合物である。しかし、 $[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  は大量の水和水を含んでいるため、大過剰量のクロロシランを作用させる必要がある。大部分のクロロシランは  $[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  の水和水によって加水分解されてしまうため、コスト高になり製品化が難しいのが現状である。一方、今回単離することに成功した  $Q_8H_8$  は水を含まないことから、等量のクロロシランのみで対応するかご型化合物 ( $[Si_8O_{12}][OSiR_3]_8$ ) を合成することが期待できる。そこで、等量のクロロシランを用いた修飾反応を検討した。

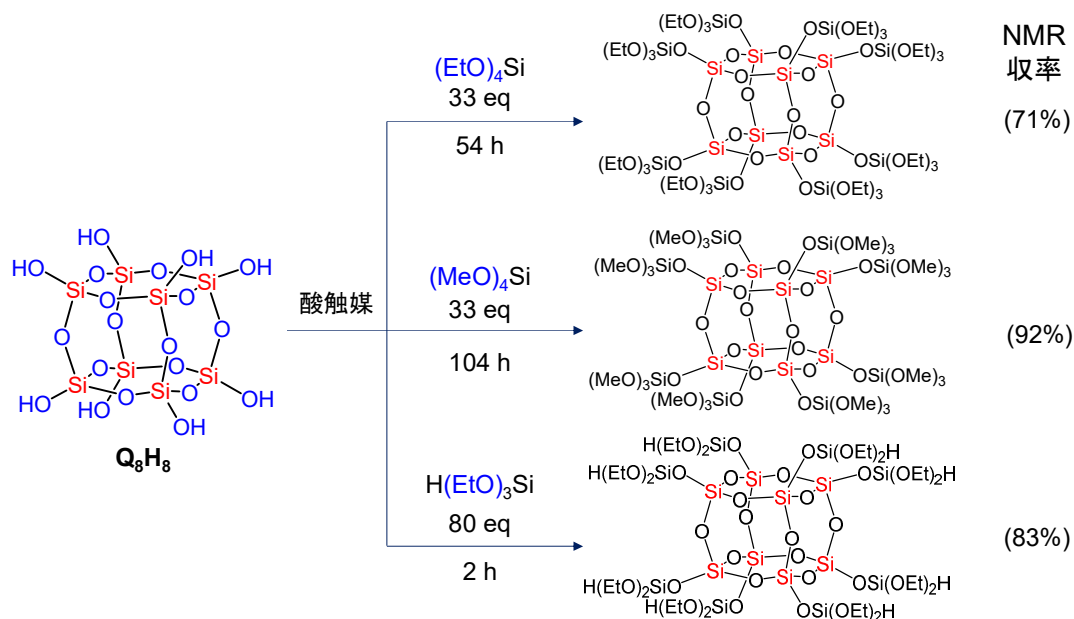
$Q_8H_8$  の THF 溶液に対し、室温にて 8.4 当量の  $Me_2SiHCl$  または 10 当量の  $Me_2ViSiCl$  とアニリンを作用させた。反応後、反応溶媒を THF からヘキサンに交換し、塩を濾別することにより、目的の  $[Si_8O_{12}][OSiMe_2H]_8$  および  $[Si_8O_{12}][OSiMe_2Vi]_8$  をそれぞれ単離収率 77%、84% で得ることに成功した<sup>3)</sup>。なお、原料として  $[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  を用いる従来法では 80.6 当量の  $Me_2SiHCl$  を必要とし、単離収率は 82.6% である (図②-2-1-1-29)<sup>20)</sup>。





図②-2-1-1-29  $Q_8H_8 \cdot nDMAc$  を用いた  $[Si_8O_{12}][OSiMe_2H]_8$  および  $[Si_8O_{12}][OSiMe_2Vi]_8$  合成

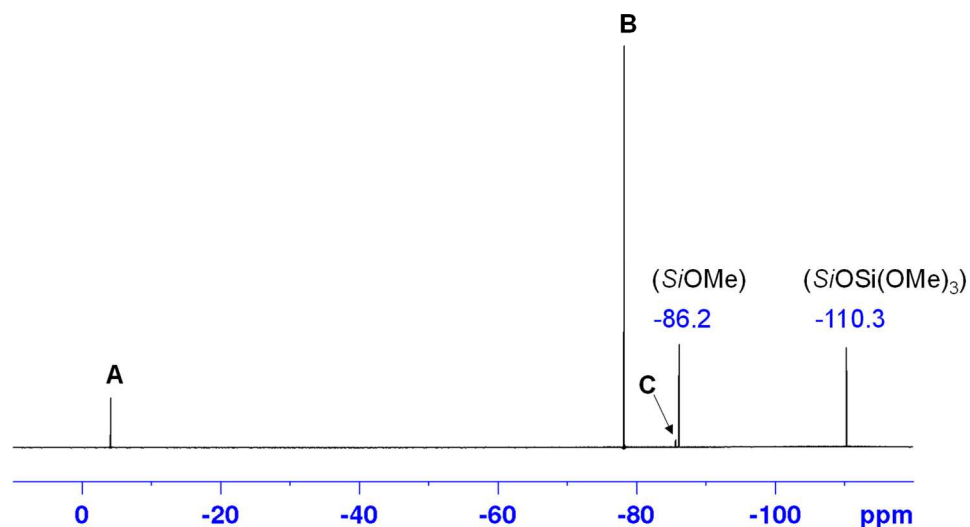
また、結晶水を大量に含む  $[Si_8O_{20}][NMe_4]_8 \cdot nH_2O$  を前駆体とした場合には合成が困難なアルコキシシリル基を有する Q 単位かご型シロキサン化合物を合成することが可能である。 $Q_8H_8$  の THF 溶液に対し、酸触媒存在下、室温にて過剰量のアルコキシシランを作用させることにより、Q 単位かご型シロキサン化合物の頂点にさらに Q 単位のシロキシ基を有する化学種 ( $[Si_8O_{12}][OSi(OEt)_3]_8$ 、 $[Si_8O_{12}][OSi(OMe)_3]_8$  および  $[Si_8O_{12}][OSi(OEt_2H)_3]_8$ ) を合成し、単離することに成功した (図②-2-1-1-30)<sup>4,5)</sup>。



図②-2-1-1-30  $Q_8H_8 \cdot nDMAc$  を前駆体としたアルコキシシリル基を有する Q 単位かご型シロキサン化合物合成

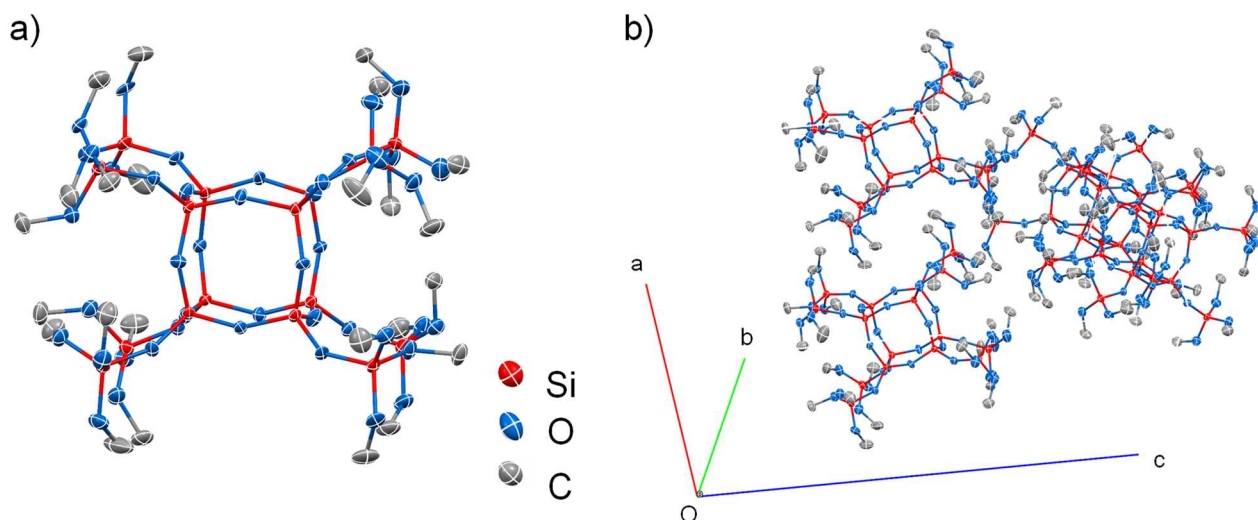
$[Si_8O_{12}][OSi(OMe)_3]_8$  を合成した際の反応液の  $^{29}Si$  MNR スペクトルを以下に示す (図②-2-1-1-31)。-86.2 ppm に  $Si(OMe)_3$  基に帰属されるシグナルが、また、-110.3 ppm にかごの  $Si_8O_{12}$  に帰属されるシグナルが観測された。反応に用いた TMOS が 2 量化した副生成物  $(MeO)_3SiOSi(OMe)_3$  も観測されたが、 $Q_8H_8$  が水を含まないためその量は非常にわずかであった。こ

のため、未反応で残った大過剰の TMOS は回収することで再利用することも可能である。



図②-2-1-1-31  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OSi}(\text{OMe})_3]_8$  を合成した際の反応液の  $^{29}\text{Si}$  MNR スペクトル。  
**A**: signal corresponding to the internal standard  $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$  ( $-4.2$  ppm); **B**: signal corresponding to  $(\text{MeO})_4\text{Si}$  (TMOS;  $-78.2$  ppm); **C**: signal corresponding to  $(\text{MeO})_3\text{SiOSi}(\text{OMe})_3$  (TMOS dimer;  $-85.7$  ppm). The *insert* shows the  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of the isolated  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OSi}(\text{OMe})_3]_8$  in  $\text{DMF-}d_7$ .

$[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OSi}(\text{OMe})_3]_8$  は非常に反応性の高い  $\text{Si}(\text{OMe})_3$  基を分子内に複数含むことから、これまで単離された例は無い。今回、無水条件で安定に合成することができるようになったため、 $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OSi}(\text{OMe})_3]_8$  の単離に成功し X 線結晶構造解析により、その分子構造を明らかにすることに成功した (図②-2-1-1-32)。

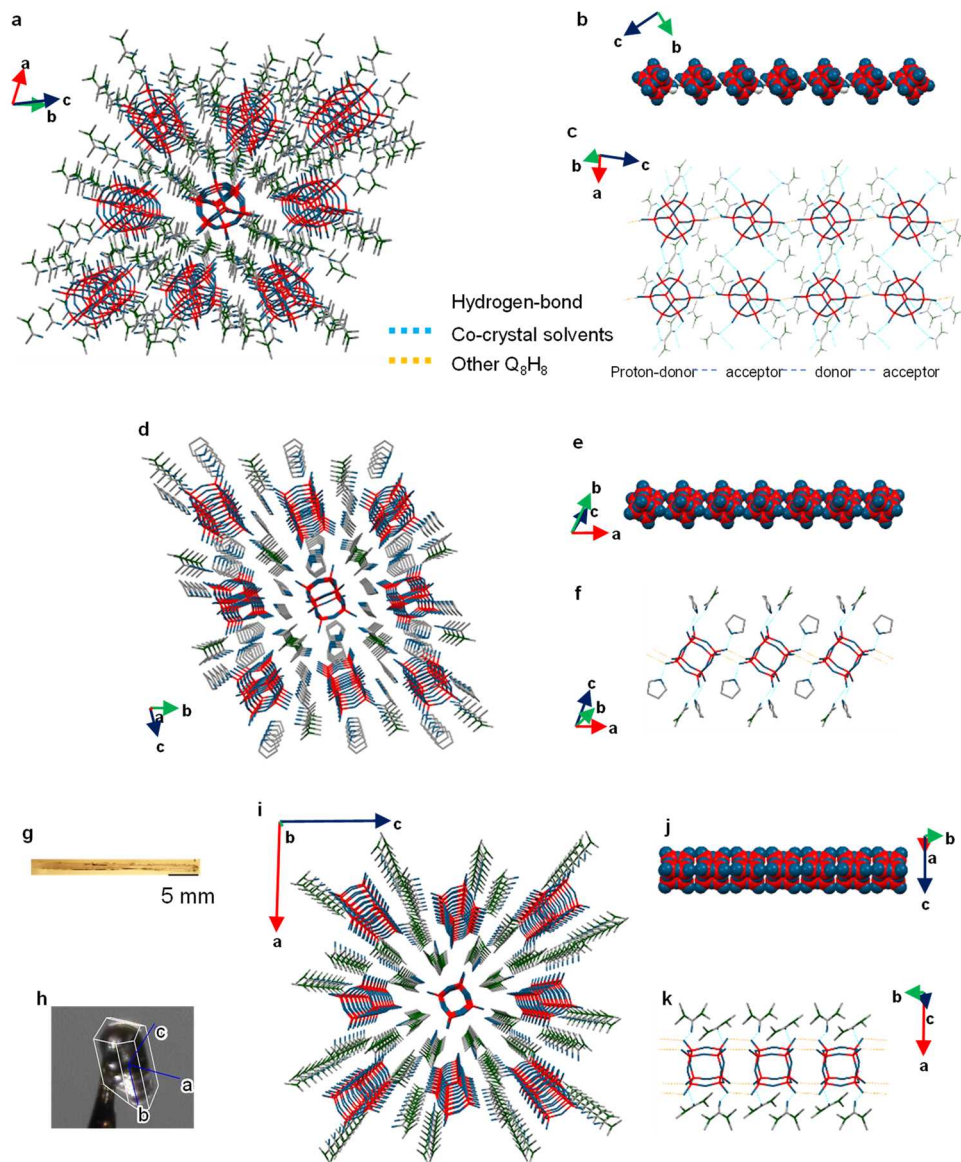


図②-2-1-1-32  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OSi}(\text{OMe})_3]_8$  の X 線結晶構造解析結果.

One of the eight trimethoxysilyl groups in  $[\text{Si}_8\text{O}_{12}][\text{OSi}(\text{OMe})_3]_8$  was affected by rotational disorder, and occupancies with small contributions were omitted for clarity. Similarly, hydrogen atoms have been omitted for clarity. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability.

(3)-6.  $\text{Q}_8\text{H}_8$  の結晶化による水素結合性無機構造体 (Hydrogen-bonded Inorganic Framework: HIF) の開発

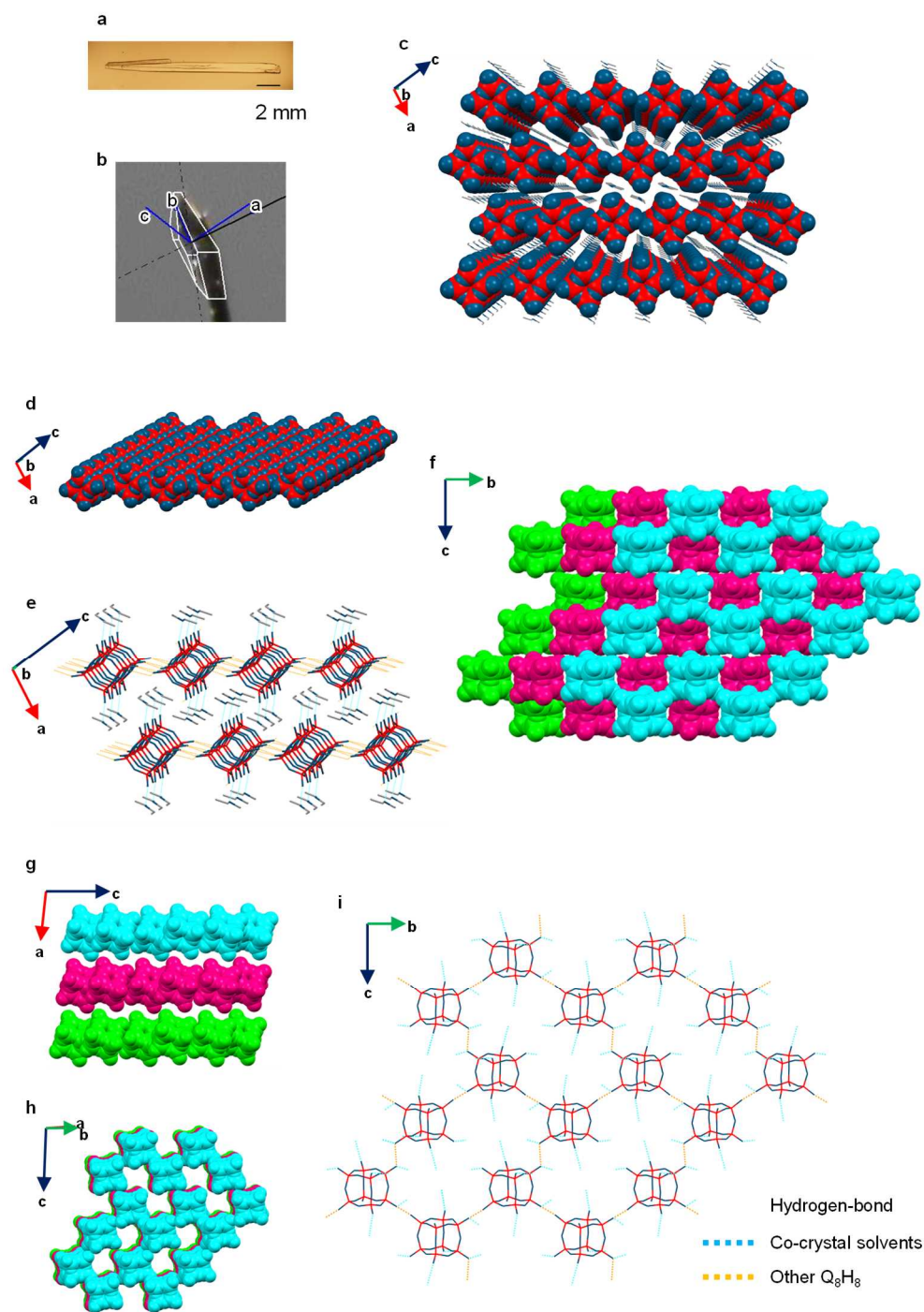
$\text{Q}_8\text{H}_8$  を DMAc から再結晶化することにより、結晶溶媒として 10 分子の DMAc を含み、10 分子の DMAc のうち、8 分子は  $\text{Q}_8\text{H}_8$  の 8 点の Si-OH と水素結合した結晶構造であることを明らかにした (図②-2-1-1-20)。 $\text{Q}_8\text{H}_8 \cdot 10\text{DMAc}$  結晶をジグリムに溶解させ、4 °C にて再結晶化すると、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  の対角の頂点で水素結合ネットワーク化した 1 次元鎖状結晶 (1D-C) を得ることができた (図②-2-1-1-33)<sup>6)</sup>。また、 $\text{Q}_8\text{H}_8 \cdot 10\text{DMAc}$  結晶を THF に溶解させ、-30 °C にて再結晶化すると、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  の対角の辺同士で水素結合ネットワーク化した 1 次元ワイヤー状結晶 (1D-W) を得ることができた (図②-2-1-1-33)。一方、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  のテトラメチル尿素溶液を調製し、ジエチルエーテルを貧溶媒として加えることで、 $\text{Q}_8\text{H}_8$  の対面で水素結合ネットワーク化した 1 次元状ロッド結晶 (1D-R) を得ることができた (図②-2-1-1-33)。



図②-2-1-1-33  $Q_8H_8$  の 1 次元状結晶の X 線結晶構造解析結果.

結晶溶媒によって得られる結晶構造が変化することを見出したため、さらに再結晶溶媒を含めた条件検討を行うことにした。

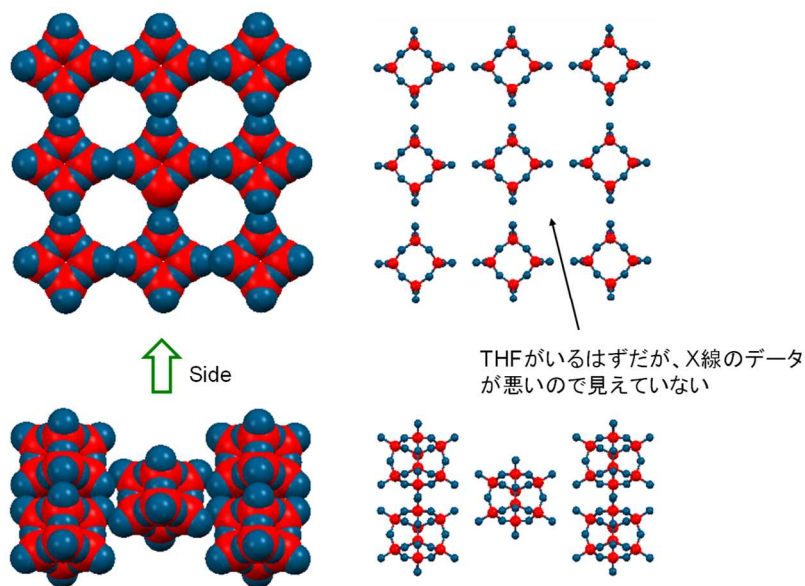
$Q_8H_8$  の THF 溶液に対し、ジエチルエーテルを貧溶媒として用い再結晶化を行うと、1次元のロッドがさらに横方向に水素結合し、シート状になった 2 次元状シート状結晶 (2D-S) を得ることができた (図②-2-1-1-34)<sup>6)</sup>。 $Q_8H_8$  のシート間にはジエチルエーテルの層が存在しており、交互に積層した層状結晶であった。また、 $Q_8H_8 \cdot 10DMAc$  結晶をジグリムに溶解させ、 $-18\text{ }^\circ\text{C}$  にて再結晶化すると、シート状でありながら細孔を有する 2 次元メッシュシート状結晶 (2D-MS) を得ることができた (図②-2-1-1-34)。



図②-2-1-1-34  $Q_8H_8$  の 2 次元状結晶の X 線結晶構造解析結果.

続いて、 $Q_8H_8$  の THF 溶液を冷却しながらゆっくりと溶媒留去することで板状の無色結晶が得られた。この単結晶 X 線結晶構造解析を行った結果、シート状 2 次元ネットワークがさらに上下方向にも水素結合ネットワークが拡張したナノハニカム状 3 次元ネットワーク結晶であることが分かった (図②-2-1-1-35)<sup>6)</sup>。ナノハニカムの部分には結晶溶媒として用いている THF が充填されているはずだが、 $Q_8H_8$  との相互作用が弱いことから、THF が特定の位置に存在しないため無秩序さが激しく、その存在を確認することはできなかった。

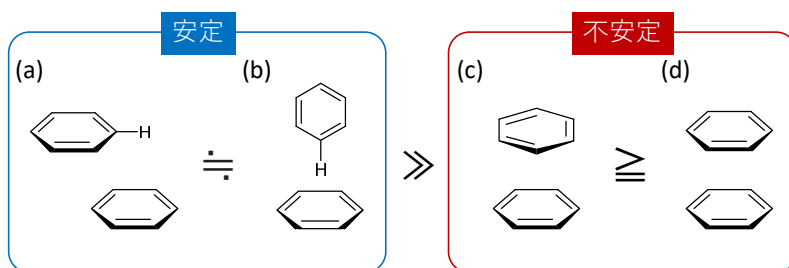




図②-2-1-1-35  $Q_8H_8 \cdot nTHF$  結晶の X 線結晶構造解析結果

3次元状にネットワーク化した HIF が有するナノハニカム細孔が、くびれを持つ形状であることに着目し、このくびれを利用することで芳香族化合物を平行に配置できるのではないかと考えた。

材料や生体分子において重要な役割を担っている芳香族化合物間の相互作用について、古くから理論・実験の両面で精力的に研究されてきた。芳香族化合物の代表格であるベンゼン分子が2分子で相互作用する場合、ずれた平行配置や、T型配置が比較的安定であり、平行配置は比較的不安定であることが理論的に示されている(図②-2-1-1-36)<sup>21)</sup>。実際に、常温常圧においてT型配置や、ずれた平行配置のベンゼンを実験的に観測されているが、より不安定な平行配置は観測されていない。ベンゼンを平行に配置することで、芳香族化合物間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用の解明に役立つだけでなく、分子デバイスなどの材料開発への応用が期待されることから、その実現に向けた検討が長年行われてきた。例えば、MOF やゼオライトなどの微小な空間にベンゼン分子を閉じ込めることで、平行配置を形成する試みがなされてきたが、2分子ですらベンゼンを平行に配置した例は存在しなかった。

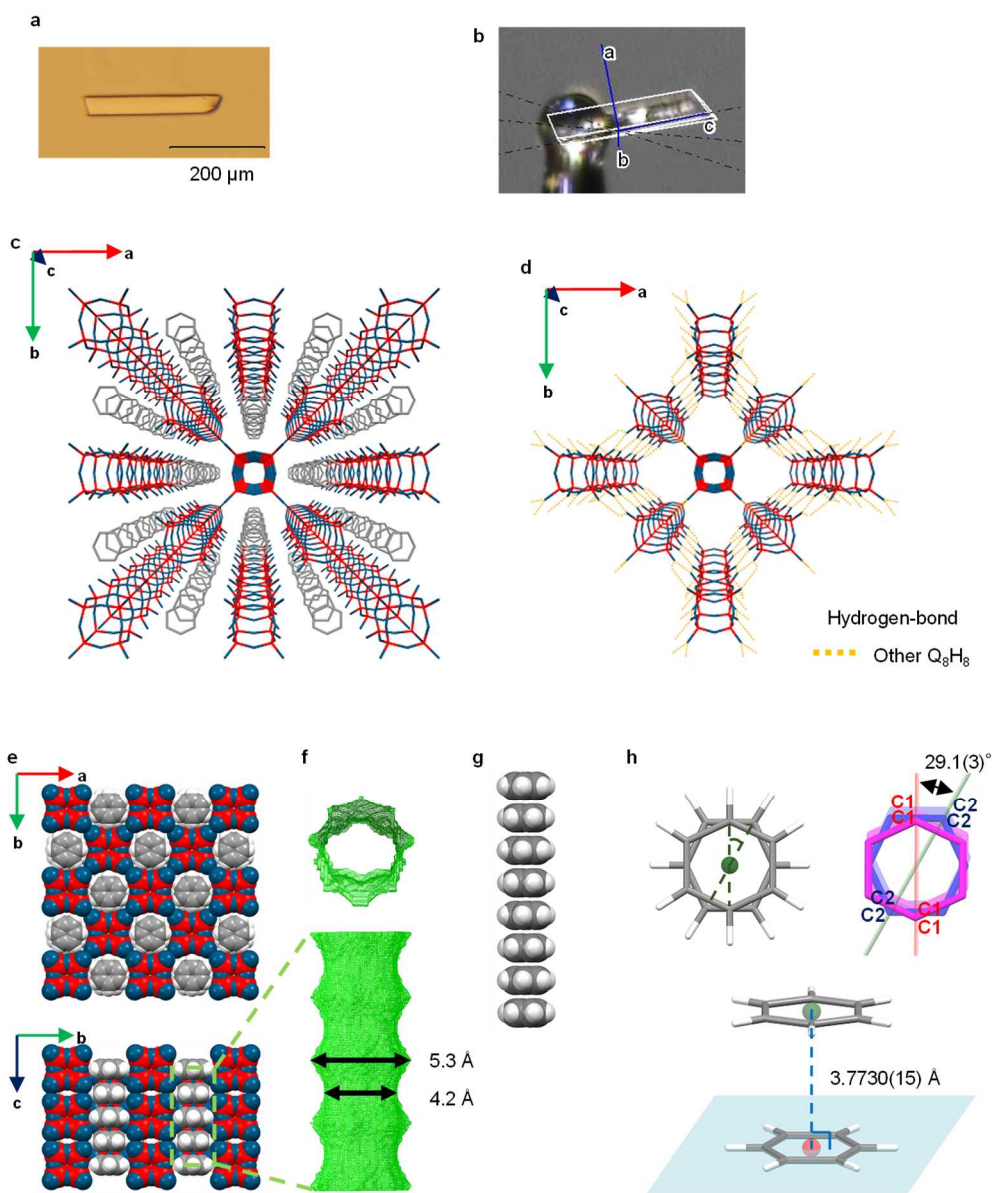


図②-2-1-1-36 ベンゼン2量体のジオメトリーとその安定性

(a) ずれた平行配置、(b) T型配置、(c) 平行配置- $D_{6d}$  対称、(d) 平行配置- $D_{6h}$  対称

$Q_8H_8$  の THF 溶液に対しベンゼンを加え、その後ゆっくりと THF とベンゼンを留去することで、ベンゼンをゲスト分子として詰めた結晶(3D $\pi$ -ベンゼン)の作成に成功した<sup>6)</sup>。X線結晶

構造解析の結果、ベンゼン分子はナノハニカム細孔に内包されていた。細孔内におけるベンゼン分子の積層構造をさらに詳細に解析すると、狙いどおり細孔内で平行に積層している構造であることが明らかになった（図②-2-1-1-37）。ベンゼン分子はナノハニカム細孔内のくびれが広がった位置に配置されており、それによりベンゼン分子が本来不安定な平行配置を取っているものと考えられる。近接するベンゼン分子の中心間距離は  $3.7730(15) \text{ \AA}$  であり、また、 $29.3^\circ$  ずれた  $D_{6d}$  対称の配置であった。以上、ベンゼン分子を 100 万分子以上平行に配置させることに成功した（図②-2-1-1-37）<sup>6)</sup>。この結果から、ナノハニカム部分に充填されるためには極性分子であることは必須条件でないことが分かった。

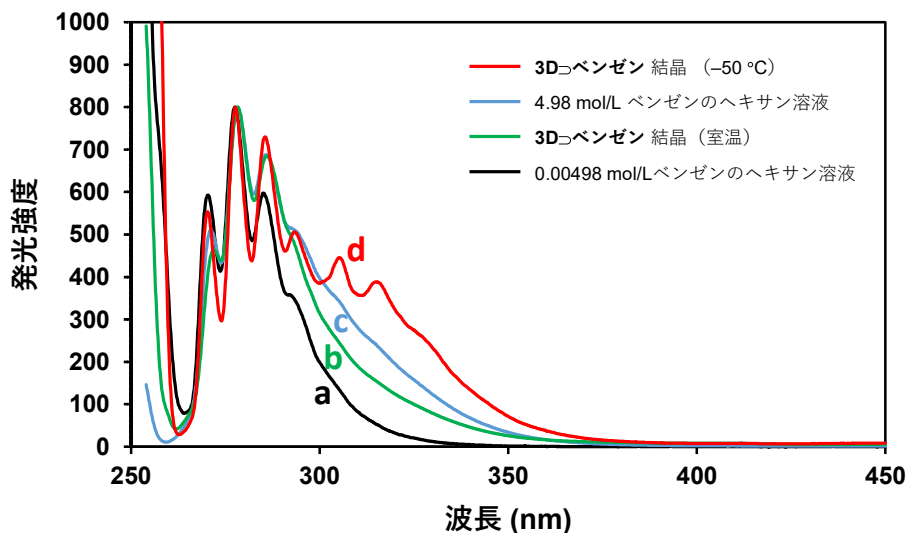


図②-2-1-1-37  $Q_8H_8 \cdot 2(C_6H_6)$  結晶の X 線結晶構造解析結果。

ベンゼンがナノハニカム細孔に詰まった結晶 (3D $\pi$ -ベンゼン) の蛍光スペクトルを測定した結果、エキシマー発光を確認することができた（図②-2-1-1-38）<sup>6)</sup>。ベンゼンのエキシマー発光は、光により励起された 1 分子のベンゼン分子と、励起されていないもう一分子のベン



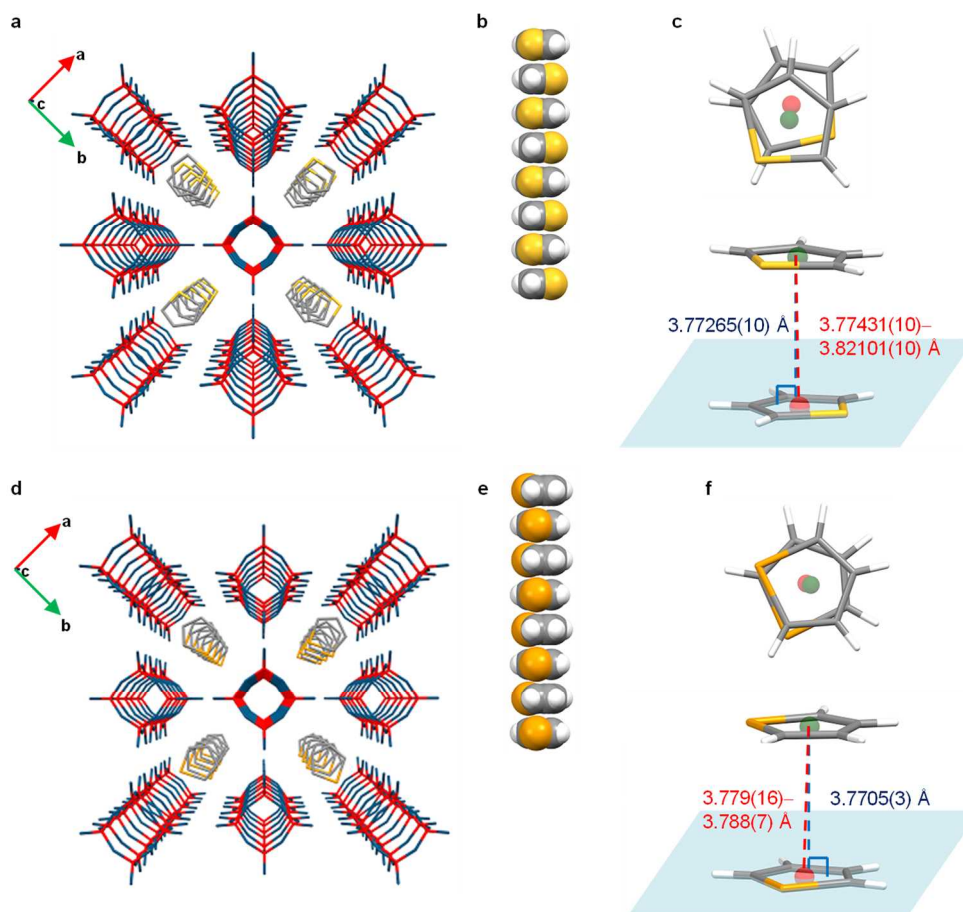
ゼンが約 3.05 Å まで接近し、平行配置の 2 量体を形成したのち、基底状態に戻る際に出てくる発光である<sup>22, 23)</sup>。ベンゼンが詰まった結晶からエキシマー発光が観測されたことから、ベンゼン分子同士はナノハニカム細孔内において、十分に相互作用ができる状態であることを明らかにした。



図②-2-1-1-38 3Dベンゼン結晶の蛍光スペクトル。

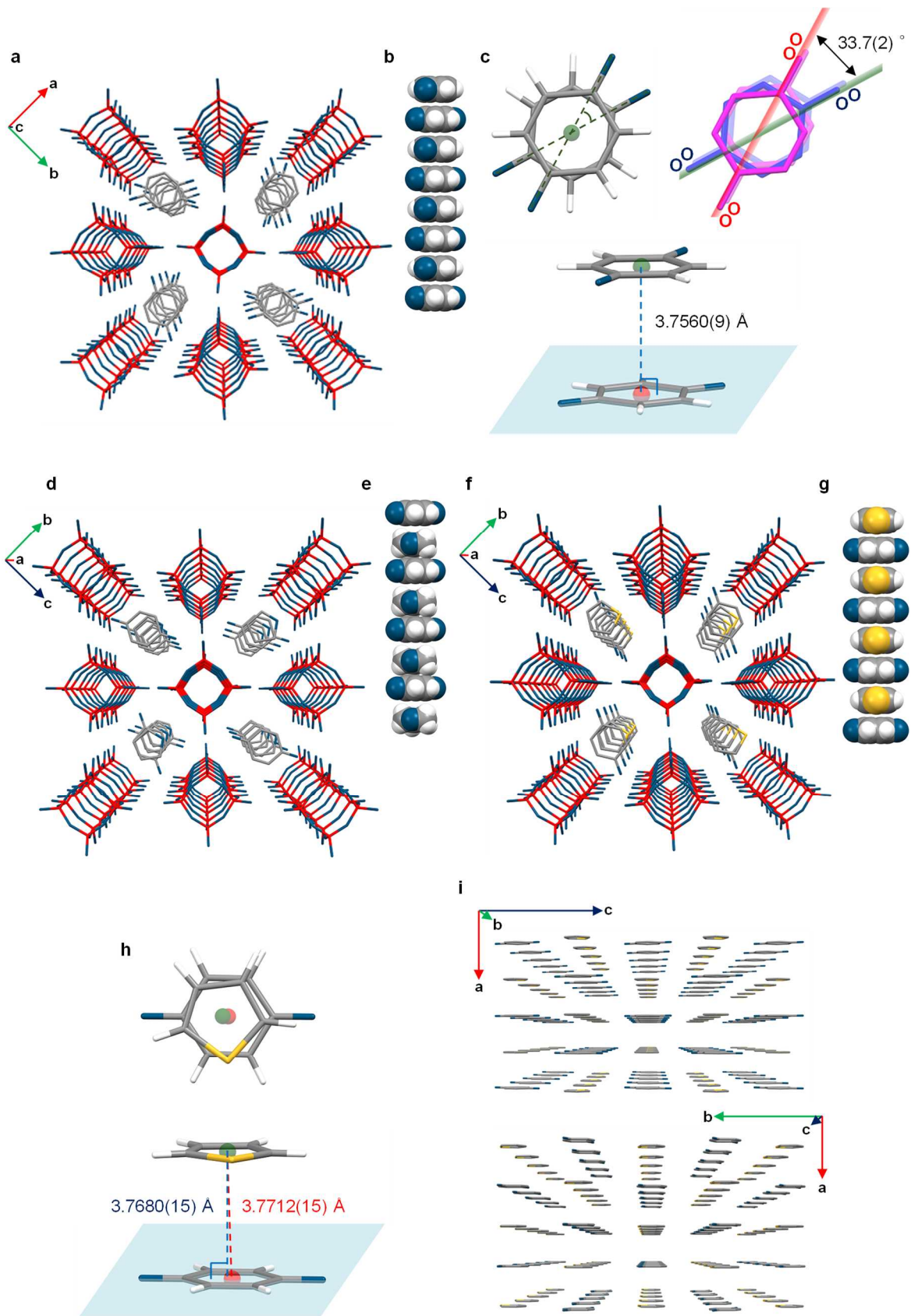
続いて、チオフェンを充填した 3 次元ネットワークナノハニカム結晶の作成を検討した。同様に  $Q_8H_8$  の THF/チオフェン溶液を冷却しながらゆっくりと溶媒留去し、結晶を作成した。目的どおり、チオフェンがパッキングされたナノハニカム結晶を得ることができた (図②-2-1-1-39)<sup>18)</sup>。チオフェンはナノハニカムの形状により充填される位置が固定され、さらに硫黄原子の向きも 2 方向に固定され、2 種類のチオフェンのディスオーダーとして観測された。近接するチオフェン分子の中心間距離は 3.77265(10) Å であった。

同様に、セレンフェンがパッキングしたナノハニカム結晶を得ることに成功し、X 線結晶構造解析によりその構造を明らかにした (図②-2-1-1-39)<sup>18)</sup>。セレンフェンはナノハニカムの形状により充填される位置が固定され、さらにセレン原子の向きも 2 方向に固定され、2 種類のセレンフェンのディスオーダーとして観測された。近接するセレンフェン分子の中心間距離は 3.7705(3) Å であった。



図②-2-1-1-39 3D-thiophene (a-c)と 3D-selenophene (d-f)結晶の X 線結晶構造解析結果.

フレームワークとより相互作用することができる期待できる *p*-ベンゾキノンを追加し、再結晶化を行った。その結果、1 分子の  $Q_8H_8$  に対し、2 分子の *p*-ベンゾキノンがナノハニカム部分にパッキングされたナノハニカム結晶を得ることに成功し、その分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにした (図②-2-1-1-40)<sup>19)</sup>。近接する *p*-ベンゾキノン分子の中心間距離は 3.7560(9) Å であり、また、 $23.7^\circ$  ずれた配置であった。興味深いことに、*p*-ベンゾキノンが内包された結晶を作成する際、*p*-ベンゾキノンと THF 分子が交互に詰まった結晶も同時に生成することが分かった。そこで、*p*-ベンゾキノンとチオフェンが溶解している THF 溶液から再結晶化することで、*p*-ベンゾキノンとチオフェンが詰まった結晶の作成を検討した。その結果、*p*-ベンゾキノンとチオフェンが交互に詰まった 3D-thiophene·*p*-benzoquinone 結晶を得ることに成功した。

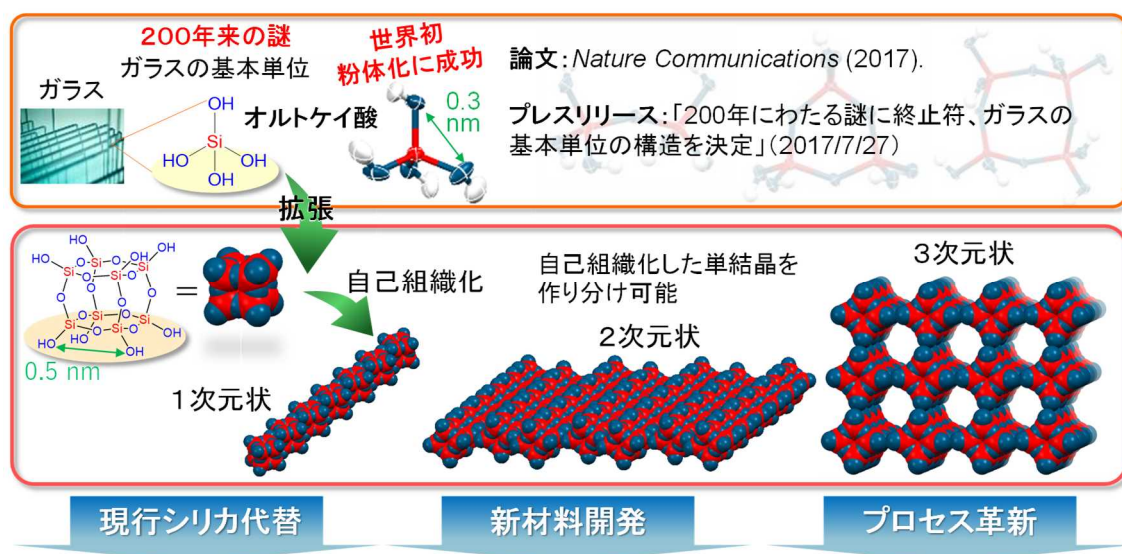


図②-2-1-1-40 3D-*p*-benzoquinone (a-c), 3D-THF-*p*-benzoquinone (d,e), および 3D-thiophene-*p*-benzoquinone (f-i)結晶のX線結晶構造解析結果。

(4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

これまでに達成しているオルトケイ酸の単離の知見をもとに、かご型 8 量体について大量合成が可能なプロセスを開発することに成功し、最終目標である 1 kg スケールにおける反応率 80% 及び選択率 80% を達成した。単離することに成功した  $Q_8H_8$  は水を含まないことから、等量のクロロシランのみで対応するかご型化合物 ( $[Si_8O_{12}][SiR_3]_8$ ) を合成できる強みを生かし、 $[Si_8O_{12}][SiMe_2H]_8$  および  $[Si_8O_{12}][SiMe_2Vi]_8$  を効率よく合成することに成功した。また、 $Q_8H_8$  の再結晶化の条件を種々検討することにより、 $Q_8H_8$  が 1、2、3 次元状に水素結合ネットワークを介した結晶が得られることを発見した。特に、3 次元状結晶についてはナノハニカム構造を有し、そのナノハニカム部分に様々な小分子を導入することができることを見出した。シラノール化合物である  $Q_8H_8$  は、加熱や化学的処理で脱水縮合が進行し、水素結合よりも強いシロキサン結合 (Si-O-Si 結合) へ変化する。このため、今回開発に成功した結晶を加熱や化学的処理することで、フレームワークが脱水縮合し、構造が精密に制御された新しい  $SiO_2$  材料の開発が期待される。ゲスト分子の特異な配置を利用することで分子デバイス開発への応用が期待される。

今後は「現行シリカ代替」、「新材料開発」、「プロセス革新」を軸とした用途を探索し、展示会、学会発表、サンプル提供などを通して開発した合成技術の周知に努め、実用化に向けサンプル提供や共同研究への展開を行う (図 3-2-1-1-41)。



図②-2-1-1-41 実用化の方向性

(5) 参考文献

- 1) Igarashi, M.; Matsumoto, T.; Sato, K.; Ando, W.; Shimada, S. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 429.
- 2) Igarashi, M.; Matsumoto, T.; Yagihashi, F.; Yamashita, H.; Ohhara, T.; Hanashima, T.; Nakao, A.; Moyoshi, T.; Sato, K.; Shimada, S. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 140.
- 3) Nozawa, T.; Matsumoto, T.; Yagihashi, F.; Beppu, T.; Sato, K.; Igarashi, M.;

*Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1530.

- 4) Satoh, Y.; Fuchise, K.; Nozawa, T.; Sato, K.; Igarashi, M. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 8218.
- 5) Nozawa, T.; Kobayashi, T.; Matsumoto, T.; Yagihashi, F.; Sato, K.; Igarashi, M. *Dalton Trans.* **50**, 1594-1598 (2021).
- 6) Igarashi, M.; Nozawa, T.; Matsumoto, T.; Yagihashi, F.; Kikuchi, T.; Sato, K. *Nat. Commun.* **12**, 7025 (2021).
- 7) Iler, R. K. *The Chemistry of Silica* (John Wiley & Sons, 1979).
- 8) Tréguer, P.; Nelson, D. M.; Bennekou, A. J. V.; DeMaster, D. J.; Leynaert, A.; Quéguiner, B. *Science* **1995**, *268*, 375.
- 9) Ma, J. F.; Tamai, K.; Yamaji, N.; Mitani, N.; Konishi, S.; Katsuhara, M.; Ishiguro, M.; Murata, Y.; Yano, M. *Nature* **2006**, *440*, 688.
- 10) Bellia, J. P.; Birchall, J. D.; Roberts, N. B. *Lancet.* **1994**, *343*, 235.
- 11) Schwarz, K.; Milne, D. B. *Nature* **1972**, *239*, 333.
- 12) Carlisle, E. M. *Science* **1972**, *178*, 619.
- 13) Berzelius, J. *Ann. Chim. Phys.* **1820**, *14*, 363.
- 14) Friedel, C.; Crafts, J. M. *Ann. Chim. Phys.* **1866**, *9*, 5.
- 15) Jander, G.; Jahr, K. F. *Kolloid-Beihefte* **1934**, *41*, 48.
- 16) Fortnum, D.; Edwards, J. O. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 264.
- 17) Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6592.
- 18) Hossain, M. A.; Rahman, M. T.; Rasul, G.; Hursthouse, M. B.; Hussain, B. *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 1318.
- 19) Pankaj, A.; Pannuru, V.; Anil, K. *J. Phys. Chem. B.* **2010**, *114*, 13415.
- 20) Harrison, P.G.; Hall, C. *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 515.
- 21) Tsuzuki, S.; Honda, K.; Uchimaru, T.; Mikami, M.; Tanabe, K. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 104 (2002).
- 22) Azumi, T.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **41**, 313 (1964).
- 23) Hirayama, F.; Lipsky S.; *J. Chem. Phys.* **51**, 1939 (1969).



## ②-2-1-2 酸触媒シラノール脱水縮合反応の初期過程の解明（産業技術総合研究所－（研究者出向）信越化学）

### (1) 成果概要

シラノール同士の脱水素縮合反応は、シリコーン形成の最も基本的な反応である。しかし、シリコーンレジン形成する三官能以上の基質においては、縮合反応の詳細は十分に理解されておらず、反応制御も困難である。より高度に構造制御されたポリシロキサンを製造する手法を開発するための基礎を築く目的で、フェニルシラントリオールの酸触媒脱水縮合反応初期過程の解明と環状生成物の詳細な構造解析を行った。その結果、従来非常に不安定で直ちにより高分子量の縮合物に変化するものと考えられていた環状三量体が、50%以上という高濃度で生成することを明らかにした<sup>1)</sup>。この化合物の単離・構造解析に成功するとともに、同時に少量生成する環状四量体についても立体構造を含めて詳細な解析を行い、縮合反応初期過程の全貌を明らかにすることに成功した<sup>2)</sup>。これは三官能シリコーンについての初めての例であり、構造制御されたシリコーンレジン形成のための基礎的な知見として重要な成果である。本研究により初めて単離に至った環状三量体は、比較的高い反応性を有しシルセスキオキサンレジン合成のための新たな原料として興味深い化合物であり、今までに達成できていなかった柔軟でありながら強靱性も備えるといった高性能な材料を製造するための原料としても期待できる。また、シリコーンの構造解析技術構築のため、種々の反応初期中間体の各種構造データを集積した。

### (2) 目的・背景

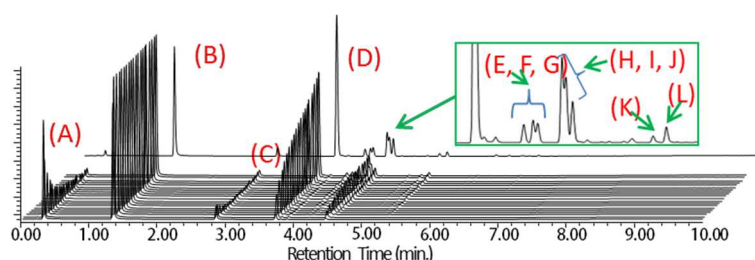
シラノール間の脱水縮合反応は、シロキサン結合形成反応過程で最も重要な反応であるが、現時点でも十分に解明されているとは言い難い状況にある。原因の一つとして生成するシロキサン化合物においては、一般的に分子が三次元的に成長することができ、その骨格構造によって種々の優れた性能が得られるにもかかわらず、その骨格自体を明らかにする方法が極めて限られていることがある。また、シロキサンの合成は、一般的に入手が容易なハロシランやアルコキシシランを原料として加水分解縮合する、いわゆるゾルーゲル反応によって行われる。しかしこの場合、段階的な加水分解反応とそれに引き続く縮合反応、さらにはこれら両反応の逆反応が同時に連続して進行するものであるために、反応に関与する分子種が膨大な数になり、そのため中間的に生成する個々の化合物の構造解析や経時変化の追跡が不可能であるという問題がある。これに対し、原料として、加水分解を前もって行いシラノールに変換したものをを用いた場合、生成する分子種はシラノール基のみを末端基として有することになり、これによって解析が容易になるので、比較的低重合状態の分子であれば立体構造を含めて反応系の把握・理解が可能になる。そのことによって高度に重合した状態での構造を理解する助けになるものと考えられる。しかしこのようなシラノール類で入手可能なものは限定的である。

置換基を有するトリアルコキシシランのうち工業的に重要なものとしてはメチルトリアルコキシシランとフェニルトリアルコキシシランがある。メチル基を置換基として有するシロキサン類は代表的なものであり、その縮合過程の解明は極めて要求度の高いものであるが、一般に反応性が非常に高いことが知られており、例えばトリオールはこれまで単離されたことはなく、トリオールを用いた研究も極めて限られている。これに対し置換基がフェニル基

の場合、条件を制御することでトリオールを合成することができ、しかもこの化合物は結晶として安定であることが知られている。これを原料として用いて縮合プロセスの詳細を解明できれば、従来必ずしも明快に解明されているとは言えないフェニル置換シロキサン生成プロセスを明らかにできると同時に、より重要性の高いメチル置換シロキサンの生成プロセスや、同じく重要でありながら反応性がさらに高いために理解が進んでいないシリケート類の形成プロセスの解明手法を構築できるのではないかと推察される。以上のような考察からフェニルシラントリオールを原料に用いて、その縮合反応を解析することによって、シロキサン生成のプロセスを中間体の立体構造解析を含めて詳細に解明すべく検討を進めた。

### (3) 成果

フェニルシラントリオールの酸触媒縮合過程の経時変化を HPLC により分析した (図②-2-1-2-1)。

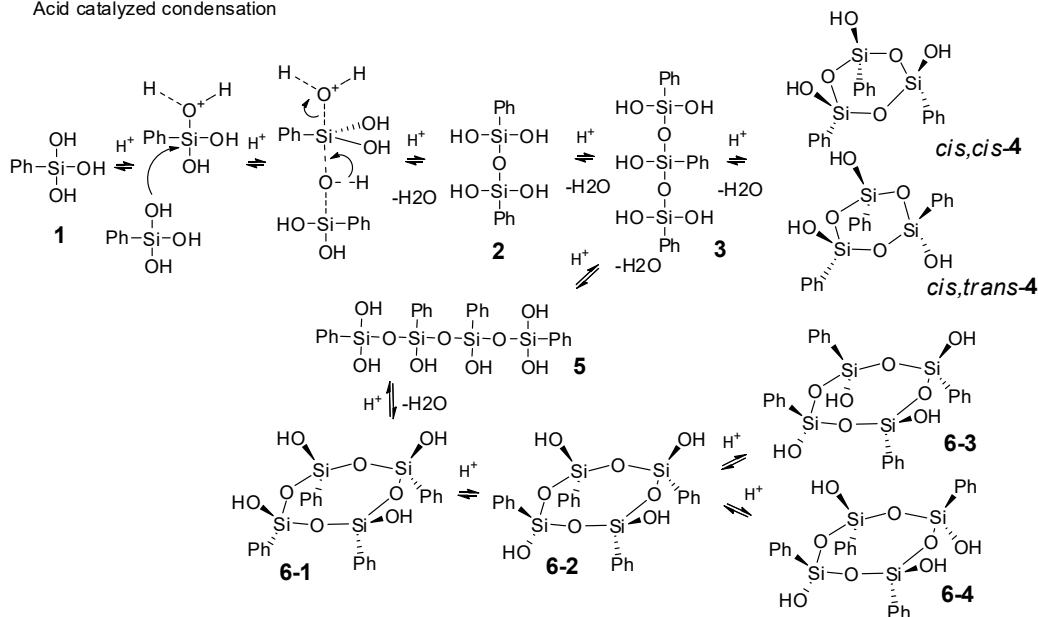


図②-2-1-2-1 フェニルシラントリオールの縮合反応の HPLC

ここで見られる各々のピークの構造解析は主に LC-TOF-MS と  $^{29}\text{Si}$ -NMR を用いて行った。主な経過をまとめると以下のようなになる。A が原料のフェニルシラントリオール、B が二量体であることは容易に推定できる。C, D, H が三量体であることは LC-TOF-MS の結果によりわかり、そのことは  $^{29}\text{Si}$  NMR を用いて同様に経時変化を追跡することで確認された。更に、E, G, J, K は環状四量体でありそのことは LC-MS と、別法で合成した環状四量体の混合物とその酸性溶液中での異性化反応混合物の詳細な解析により確認できた。この間の経過を反応スキームで示したものが図②-2-1-2-2 になる。

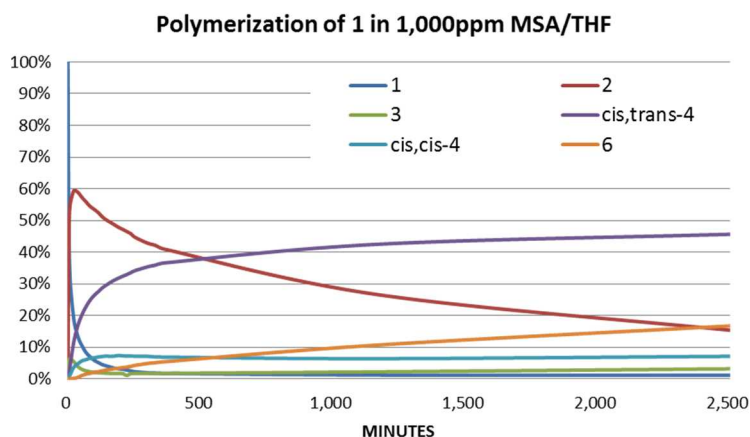


Acid catalyzed condensation



図②-2-1-2-2 フェニルシラントリオール縮合経路

このように、各ピークに相当する成分の構造が分かったことを基に、先のクロマトグラフィーから、各成分の濃度の経時変化をグラフ化したものが図②-2-1-2-3であり、量的な変遷を明確にすることができた。

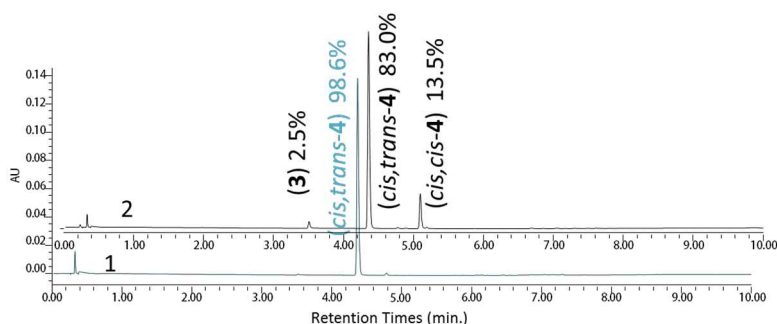


図②-2-1-2-3 フェニルシラントリオール縮合反応における各成分の経時変化

以上の結果から、この反応の過程で環状三量体が、二種類の異性体を合わせて全縮合生成物中の半分以上という高濃度で生成することが、初めて明らかになった。このような環状三量体は従来反応中間体としては生成することが推定されていたものの、非常に不安定であり容易に四量体やそれ以上の高次縮合物になるものと考えられており、巨大かご型分子中に包摂された状態でしか安定ではないとされていたものである<sup>3)</sup>。この結果から、この環状三量体が単離可能ではないかと考え、その単離結晶化を試みた。この物質は分離条件下容易に変化し極めて困難であったが、最終的には分離プロセスを細部にわたり最適化することによって、主成分である異性体の *cis,trans*-4 を単離、結晶化することに成功した。本化合物はさ

らに単結晶も作成できたので、X線結晶解析によって構造を最終的に確認した。

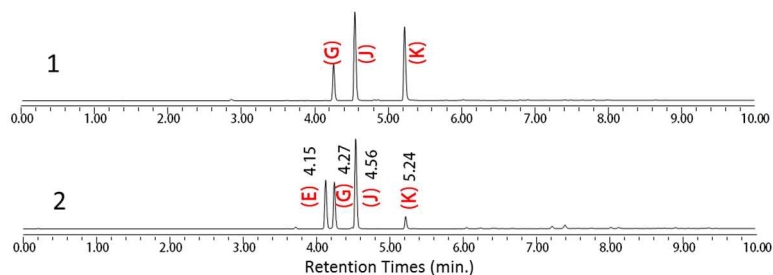
一旦単離されたこの化合物は予想に反し非常に安定であり、固体の状態でも数か月、更に溶液にした場合でも一週間程度は変化しなかった。また酸性溶液中でも少なくとも10時間までは、立体異性体と溶媒中に混在する水分と反応して生成する鎖状の三量体が少量生成する以外の副生成物は生成せず、安定であることが分かった。この結果により立体異性体間の平衡状態が把握できた。その経過をクロマトグラフィーで示したのが図②-2-1-2-4であり、ここで見られた相対的な存在比から *cis, trans-4* は *cis, sis-4* に比べて 4.2kJ/mol 安定であることが分かった。



図②-2-1-2-4 単離された *cis, trans-4* の安定性

環状四量体に関しては図②-2-1-2-2 中で示したように四種類の立体異性体(6-1, 6-2, 6-3, 6-4)が存在するが、6-1 がフェニルトリクロロシランの加水分解縮合反応により合成できることが発見されて以来<sup>4)</sup>、構造制御されたシロキサンポリマー合成の原料としての期待や、構造的な興味深さから数多くの研究がなされてきた。このような研究の中には、存在する四種異性体すべてをクロマトグラフィーによって分離したと主張している論文や<sup>5)</sup>、一部異性体について単結晶を形成し X 線結晶解析により構造を解明した例<sup>6)</sup>などが発表されていた。しかしながら、これらの論文を精査すると、四種類すべてを単離したといいながらそのスペクトルデータの詳細が示されていないとか、異性化を調べていながら用いた触媒が不適切で触媒として加えられた物質に触媒作用はなく、反応液中での副生成物が実際の反応触媒として作用していると考えられるなど、詳細が明らかになっているとは言えないことが判明した。これら四種異性体の完全な構造解析、スペクトル、相互の安定性比較、反応機構の解明は基礎的な知見として重要であるとともに、フェニル置換体を含むシルセスキオキサンの重合初期過程の解明においても極めて重要であると考え、四種すべての単離と構造解明をめざし研究した。

この環状四量体はフェニルトリクロロシランの加水分解縮合によって合成可能であり結晶として分離可能であるが、従来の発表では all-*cis*-異性体の 6-1 が単離できるとされているのみでその他異性体の生成に関して明快に示されている例はなかった。我々は得られた結晶混合物の分離条件を検討し、異性体四種を完全に分離可能な条件を見出した。得られた結晶と、この結晶混合物を酸性条件下異性化した生成物のクロマトグラフィーを以下に示す(図②-2-1-2-5)。



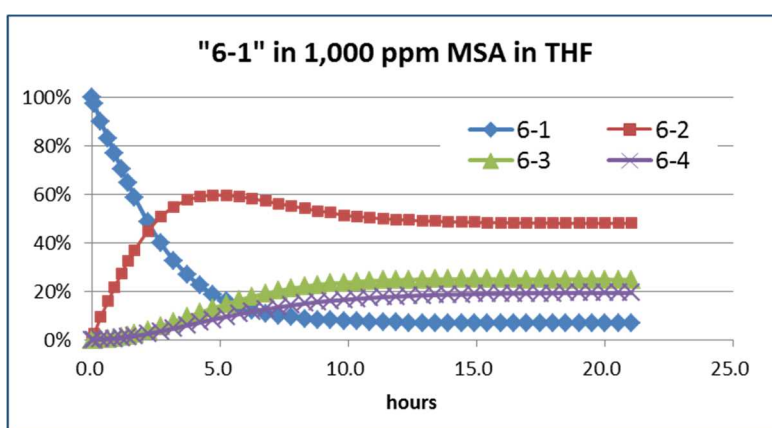
図②-2-1-2-5 得られた結晶(1)と異性化後(2)の4量体のHPLC

図②-2-1-2-5におけるピーク(E), (G), (J), (K)は図②-2-1-2-1における命名に従っている。既知の方法[2]に従って合成される結晶は、三種類の異性体の混合物であり、それを酸性条件で異性化することにより四種類すべてを含む混合物となる。

以上の結果を参考に、異性化後の試料を用い、シリカゲルクロマトグラフィーによる分離を行い、結局四種類すべての単離に成功した。これによってすべての異性体に関して元素分析、TG-DTA、DSC、IR、RAMAN、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、<sup>29</sup>Si NMR、のデータが得られた。これら四種類中異性体 **6-3**、**6-4** に関しては単結晶も作成することができたので X-線結晶解析により構造を確定した。

四種類の異性体中 **6-1**、**6-3**、**6-4** は対称分子であるため、分子中の四種類のケイ素原子の周りの化学的環境が同一であり、NMR スペクトルは一種類のみとなるのに対して **6-2** のみは分子中に化学的環境の異なる三種類のケイ素原子を有し、その存在比が 1 : 2 : 1 になるため、容易に判別可能である。以上によって、HPLC におけるピークと化合物の構造が (E) : **6-4**, (G) : **6-3**, (J) : **6-2**, (K) : **6-1** であることが一義的に明らかになった。

異性化後の反応生成物として最も少量の成分である **6-1** は四種異性体中最も不安定であることがわかるが、これを原料とした酸触媒を用いた相互異性化反応を、HPLC で追跡した。その結果をグラフで示した (図②-2-1-2-6)。



図②-2-1-2-6 環状4量体の異性化反応の経時変化

この結果により、溶液中での異性体間の安定性の順は **6-2** > **6-3** > **6-4** > **6-1** であることが明らかになり、これら異性体間の自由エネルギーの違いを計算により求めることができた。また上のグラフを詳細に観察すると、**6-1** の減少に伴い **6-2** が急速に増加しているが、その初期に

において 6-3 と 6-4 の形成には遅延が見られ、これらの生成に誘導期があることが分かる。これは 6-1 中の一つのケイ素原子に反転が起こることによって 6-2 が生成し、さらにこの 6-2 中の残りの三個のケイ素原子中の一つのケイ素原子における反転によって、6-3 または 6-4 が生成していることを強く示唆している。以上の結果は、環状四量体の異性化においては環構造の開裂は起こっていないことを示唆するものであり、本反応がいわゆる  $S_N2$ -Si 機構で起こっていることが分かる。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

フェニル置換シルセスキオキサン類の酸触媒脱水縮合反応初期過程の解明と、その過程で生成するオリゴマーの詳細な構造解析および反応性を解明することができた。今回の結果は、従来確実な根拠がないまま想定されていた反応過程に修正を求めるものであるとともに、構造制御されたシリコーンレジン構造を形成するための重要な基礎的知見を与える成果である。今回新たに生成の確認された環状三量体をシリコーンレジン原料として用いることで、従来達成できなかった、柔軟でありながら強靱性も備えるといった優れた物性を示すシリコーンレジン製造法につながる。また、種々の反応初期中間体について立体異性体も含めて各種スペクトルデータや物性データを集積することに成功し、今後、シリコーンの構造解析技術構築のために貢献することができる。

フェニルシルセスキオキサンレジンはその自体産業上重要な材料ではあるが、シリコーンレジン構成原料としては、メチル基を置換基とするものと置換基を有しない四官能シラン原料が最も広く用いられている。これらにおいてはフェニル置換体と比べて、縮合反応が速いことと、適切な検出法（フェニル置換体では紫外線吸収による分析が可能）が極めて限定されているために、その中間体の分析及び構造解析が非常に難しくまだなされていない。高性能な構造制御されたシリコーンレジンを開発するためには、このような材料におけるオリゴマー、ひいては高分子量レジン構造解析が鍵となる。今後は解明した反応機構をもとにした用途を探索し、展示会、学会発表、サンプル提供などを通して開発した合成技術の周知に努めるとともに、実用化に向け共同研究や人材育成への展開を行う。

#### (5) 参考文献

- 1) Yagihashi, F.; Igarashi, M.; Nakajima, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Yumoto, Y.; Matsui, C.; Shimada, S. *Organometallics* **2014**, *33*, 6278.
- 2) Yagihashi, F.; Igarashi, M.; Nakajima, Y.; Sato, K.; Yumoto, Y.; Matsui, C.; Shimada, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2882.
- 3) Yoshizawa, M.; Kusukawa, T.; Fujita, M.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6311-6312.
- 4) Brown Jr. J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 4317.
- 5) (a) Klementev, I. Yu.; Shklover, V. E.; Kulish, M. A.; Tikhonov, V. S.; Volkova, E. V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR Int. Ed.*, **1981**, *259*, 1371. (b) Itoh, R.; Kakihana, Y.; Kawakami, Y. *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 364.
- 6) (a) Feher, F. J.; Schwab, J. J.; Soulivong, D.; Ziller, J. W., *Main Group Chem.*, **1997**, *2*, 123. (b) Itoh, R.; Kakihana, Y.; Kawakami, Y. *Chem. Lett.*, **2009**, *38*, 365.

## ②-2-1-3 有機塩基触媒を用いたポリシロキサンの新規精密合成法の開発（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

産総研では、有機塩基触媒を用いたポリシロキサンの新規精密合成法の開発に取り組んだ。高性能・高機能な有機ケイ素部材を製造するには、有機ケイ素部材の物性の大部分を決定づけるシロキサン骨格の精密な構造制御法の開発が不可欠である。1866～72年にかけての C. Friedel、J. M. Crafts、そして A. Ladenburg によるシロキサン化合物の発見、続く 1908 年以降長年にわたる F. S. Kipping によるシロキサン化合物の精力的な研究から現在に至るまで、有機ケイ素部材の大部分が加水分解によるゾル-ゲル法により合成されているが、ゾル-ゲル法によりポリシロキサンの構造を精密に制御することは困難である<sup>1)</sup>。また、酸や塩基（主に水酸化カリウム）を触媒とした環状シロキサン化合物の開環重合反応によってもポリシロキサンが得られるが、分子量分散度 ( $M_w$ ) が 2 ないしそれ以上となり、生成するポリシロキサンの分子構造の制御が困難である<sup>1)</sup>。一方、制御したポリシロキサンの合成法として、アルキルリチウム試薬やシロキシリチウム試薬等を開始剤とした、環状トリシロキサンのアニオン開環重合による低分散ポリシロキサンの合成が報告されている<sup>1)</sup>。しかし、可燃性の高いアルキルリチウム試薬を用いることや、不純物として環状オリゴマーが副生するなど検討の余地が大きい。

そこで、産総研では、工業プロセスとして簡便に使用可能なポリシロキサンの精密な構造制御法の開発を行った。②-2-1-1 項で述べたように、本事業では種々のシラノールを安定に合成し単離することに成功しているため、特にシラノールを開始剤とした低分散ポリシロキサンの合成法の開発に取り組んだ。その結果、有機塩基触媒存在下、シラノールを開始剤とする環状トリシロキサンの開環重合を開発することに成功した。有機塩基触媒を用いる本反応は非常に簡便でありながら、得られるポリシロキサンの分子量分散度は小さく ( $M_w \leq 1.1$  程度)、平均重合度を精密に制御したポリシロキサンの合成が可能である。また、様々な官能基を有する開始剤（シラノール）や停止剤（クロロシラン等）を用いることで、従来法では合成が極めて困難な末端に様々な官能基を導入したポリシロキサンを容易に合成可能である。この末端が官能化されたポリシロキサンをさらに構造修飾することで、従来法では合成が困難である複雑なブロックコポリマーや多分岐ポリシロキサン、大環状ポリシロキサンなどの精密合成へ展開可能である。また、この新規重合法は（1）シラノールの合成、単離精製、保存がリチウム化合物よりも容易である、（2）様々な官能基を持つシラノールや多価シラノールの合成が可能であり、シラノールの分子設計に基づいて合成対象のポリシロキサンの構造を予め設計できる、といった利点も持つ。精密に構造制御された種々のポリシロキサンを合成し、シロキサン骨格の構造と物性の相関を明らかにすることが今後の課題である。現在開発中である種々のシラノールを本反応の開始剤とすることで、構造制御された高性能シリコン部材開発が可能になるものと考えている。

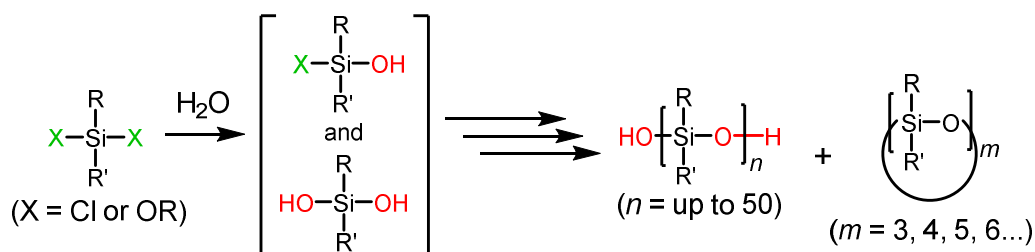
### (2) 目的・背景

シリコーンゴム、シリコーン樹脂、シリコーンオイルなどのポリシロキサンは有機ポリマーには無い高い耐熱性や柔軟性などを有し代替不可能な材料として用いられている。ポリシロキサンの合成は、以下に示すように（図②-2-1-3-1）（a）多官能性クロロシラン

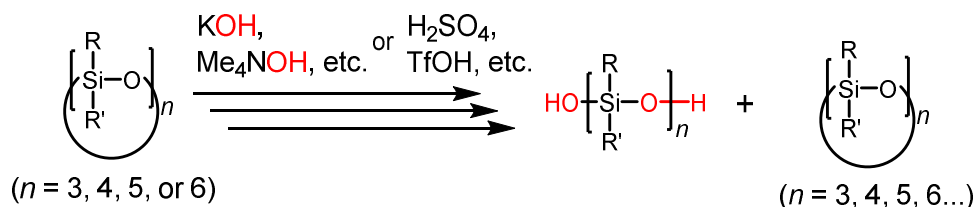
やアルコキシシランの加水分解的重縮合、(b)水酸化物開始剤や酸触媒を用いた環状シロキサンの開環重合、(c)リチウム化合物を開始剤とする環状シロキサンの開環重合により行うことができる<sup>1)</sup>。しかし、(a)や(b)では不純物として環状オリゴマーが副生するうえ、得られるポリシロキサンの分子量分散度( $M_w$ )が2程度ないしそれ以上となる。(c)によるポリシロキサンの構造制御は最も容易であるが、(1)反応に使う試薬や反応器を厳密に脱水し、反応を不活性ガス雰囲気下で行う必要がある、(2)重合後期にポリマー分子内・分子間での副反応が起き $M_w$ が大きくなるためモノマーが完全に消費される前に重合を停止する必要がある、(3)純粋なリチウム化合物の調製、単離、保存が難しい、(4)強塩基に対しても安定な構造のみしかポリシロキサン構造中に導入できない、そして(5)純粋な多価開始剤の合成や利用が非常に難しい、という欠点があった。

そこで、本研究開発項目ではこれらの問題を解決した、ポリシロキサンの新規な精密構造制御法の開発を目的とした。

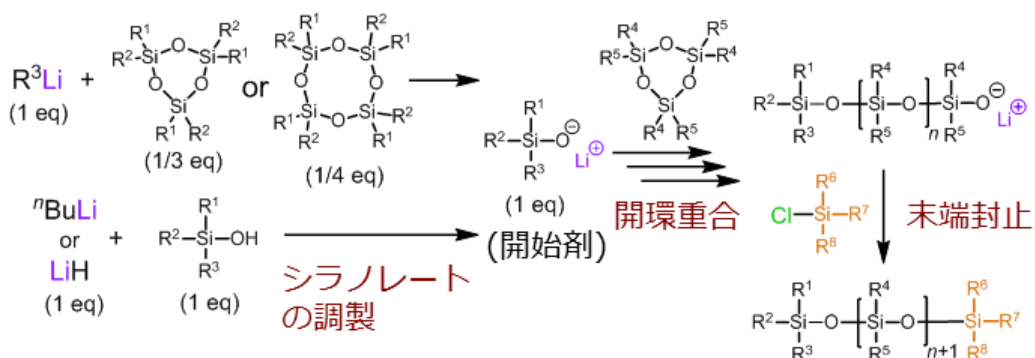
多官能性クロシランやアルコキシシランの加水分解的重縮合



(a) ヒドロキシ塩開始剤や酸触媒を用いた環状シロキサンの開環重合



(b) リチウム化合物を開始剤とする環状シロキサンのアニオン開環重合

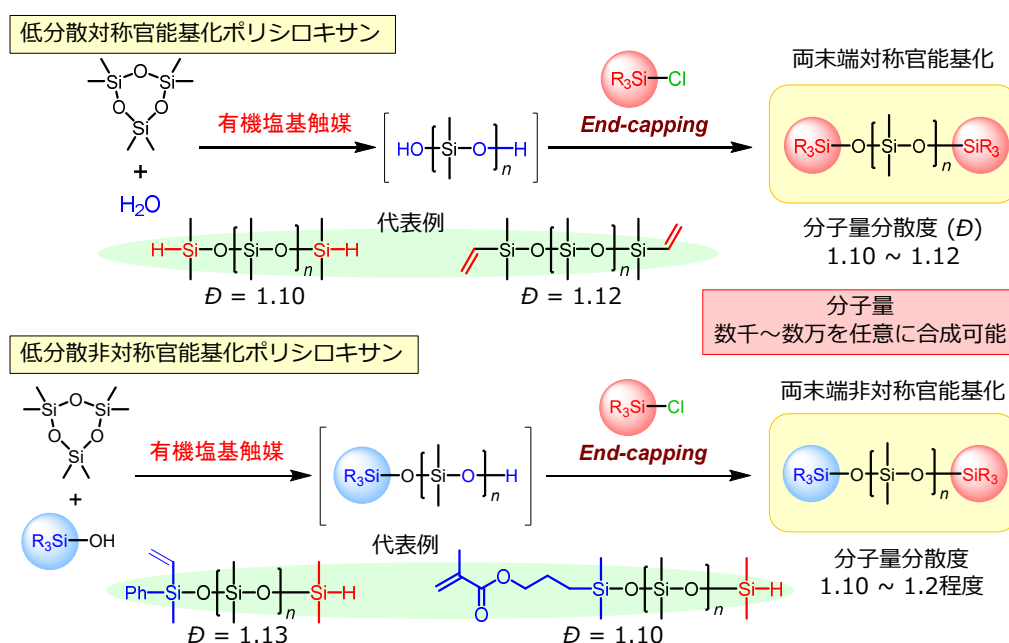


図②-2-1-3-1 従来のポリシロキサン合成法の反応式



シラノールを開始剤、有機塩基を触媒として用いる環状トリシロキサンの開環重合、これに続く末端封止反応により、両末端に異なる構造を持つ非対称型の直鎖状ポリシロキサンを精密合成することができた。また、水を開始剤、有機塩基を触媒として用いる環状トリシロキサンの開環重合、これに続く末端封止反応により、両末端に同じ構造を持つ対称型の直鎖状ポリシロキサンを精密合成することができた(図②-2-1-3-2)。シラノール同士との縮合反応(二量化)やバックバイティングなどの副反応を抑制できる反応条件の探索を行い、合成の信頼性を高めた。さらに、シラノール合成法の確立に取り組み、目的とするシラノールを安定的かつ必要な量を合成できる体制を整えた。また、重合に使用するグアニジン塩基の合成法を突き詰め、安定的に純度良くグアニジン塩基を合成できるようになった。

環状トリシロキサンの合成法開発に取り組み、市販されていない環状トリシロキサンを合成する方法を整えた。新規な環状トリシロキサンを用いて得られるポリシロキサンについて、物性を測定した。



図②-2-1-3-2 有機塩基触媒を用いた低分散ポリシロキサン合成法開発

従来、分子量分散度が小さく平均分子量が制御されたポリシロキサンを合成するためには、リチウム化合物を開始剤として用いた環状トリシロキサンのアニオン開環重合を行う必要があった。この重合は厳密な脱水条件と不活性ガス雰囲気下で行う必要があったが、新たに開発した有機塩基を触媒とする開環重合は簡便な実験操作および実験装置で達成することができた。

従来のアニオン開環重合法では、反応性の官能基を持つアルキルリチウム又はリチウムシラノレートの合成、精製、貯蔵が非常に難しいため、両末端にそれぞれ異なる反応性官能基を有するヘテロテルケリックポリシロキサンの合成は非常に難しかった。新たに開発したシラノールを開始剤とする重合法では、反応性官能基を有するシラノールの単離精製が非常に容易であった。ビニル基を有するシラノールを開始剤とする重合の際、

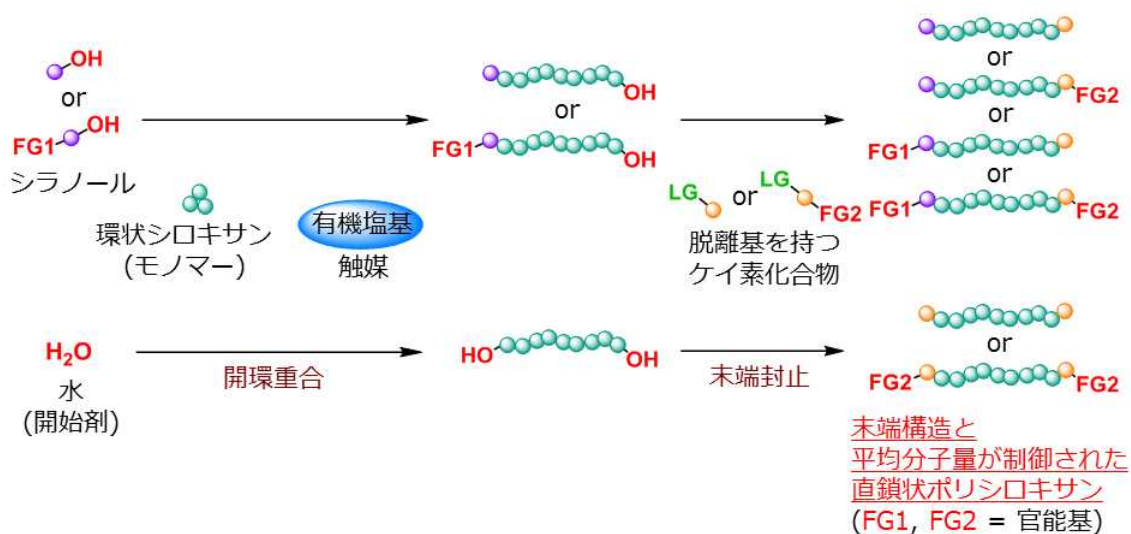


様々な官能基を有するクロロシランを用いて末端封止反応を行うことで、様々な反応性官能基を持つヘテロテルケリックポリシロキサンを合成できるようになった。

また、従来分子量分散度が小さなテルケリックポリシロキサンを合成するためには、ジリチウムジフェニルシランジオレートなどを調製して開始剤として用いる必要があったが、開発した重合法では環状トリシロキサンの溶液に単純に水と有機塩基を添加するだけでその精密合成を達成できた。

### (3) 成果

②-2-1-1 項で述べたように、本事業においてこれまでに、従来困難であった多様なシラノール類の安定な単離に成功している。シラノールの反応性はクロロシランやアルコキシシランとは異なるため、反応条件の適切な選択や触媒の適切な使用により、従来に無い反応性や選択性を持つ  $-Si-O-Si-$  結合形成反応を開発できる可能性がある。そこで、新規ケイ素-酸素結合技術としてシラノールを用いた重合法を着想した。これにより、構造が明確に制御された多様なポリシロキサンの新規精密合成法の開発を目指した。具体的には、低分子シラノールや水を重合の開始剤、有機塩基を触媒とする環状トリシロキサンの開環重合を着想し、末端構造が明確で分子量分散度が小さく、設定可能な平均分子量を持つポリシロキサンの精密合成法開発を検討した（図②-2-1-3-3）。

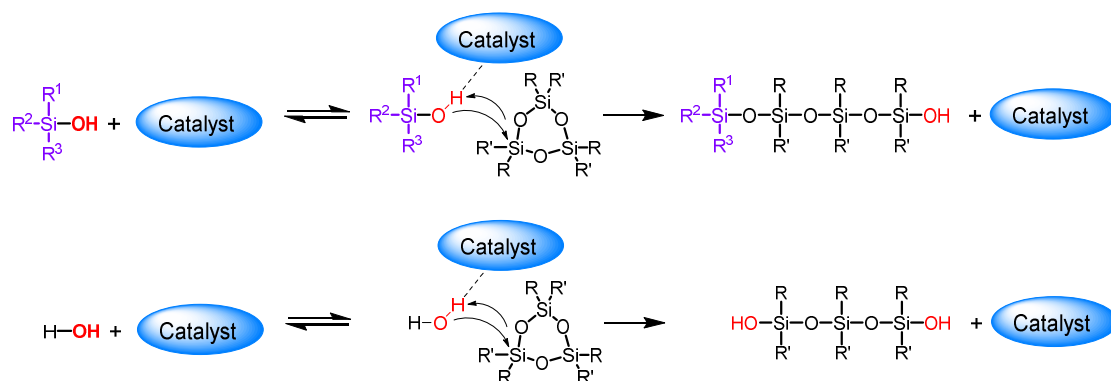


図②-2-1-3-3 研究の概要

シラノールおよび水を開始剤とする環状トリシロキサンの重合を試みた。重合反応の機構は以下のとおりである。まず、有機塩基がシラノールまたは水の OH 基を活性化する。活性化された OH 基の酸素原子が求核種となってモノマーに攻撃し、Si-O 結合を生成すると同時にモノマーを開環させる。この際、開環したモノマーの末端には D 単位のシラノールが生成する（図②-2-1-3-4）。この D 単位のシラノールがさらに求核種となり連鎖的に鎖が伸長することによりポリシロキサンが生成する。

シラノールを開始剤とする重合では、開始反応において片側にシラノールに由来するシリル基、もう一方の末端にシラノール基を有するトリシロキサンが生成する。一方、

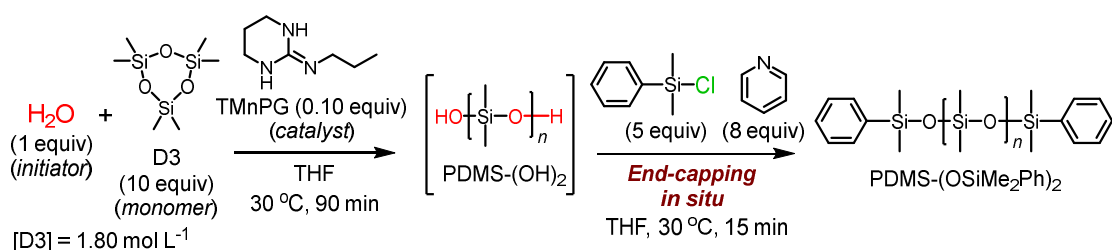
水を開始剤とする重合では両末端にシラノール基を有するトリシロキサンが生成する。



図②-2-1-3-4 有機塩基を触媒とする重合における開始反応の反応式

### (3)-1. 水を開始剤として用いた環状トリシロキサンの開環重合

水を開始剤として用いた環状トリシロキサンの開環重合について、ポリシロキサンの分子量制御、制御重合できる環状トリシロキサンの種類、共重合の挙動について新たな知見を積み重ねることができた。水を開始剤とする D3 の重合においては、数ある有機強塩基の中でも、グアニジン塩基の一種である 1,3-トリメチレン-2-プロピルグアニジン (TMnPG) が、重合速度および副反応の起こりづらさの点から最良の触媒であった。水を開始剤、TMnPG を触媒として用いた D3 の重合(図②-2-1-3-5)の詳細を以下に記す。



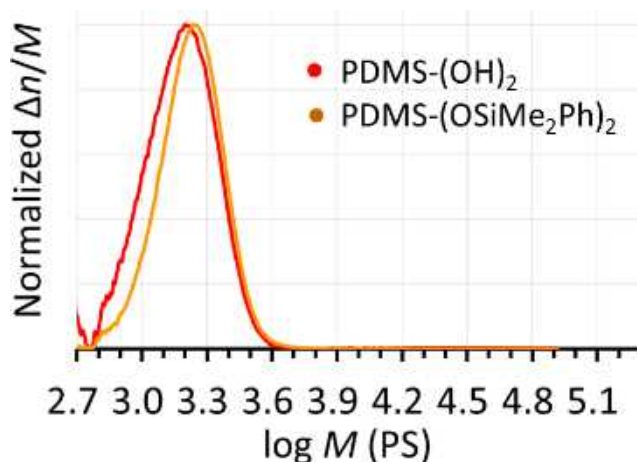
図②-2-1-3-5 有機塩基を触媒とする重合における開始反応の反応式

D3 の重合を THF 中 30 °C、 $[D3]_0/[H_2O]_0/[TMnPG]_0 = 10/1/0.10$ 、 $[D3]_0 = 1.80 \text{ mol L}^{-1}$  という条件で行った結果、両末端にシラノール基を有する PDMS (PDMS-(OH)<sub>2</sub>) が得られた。90 分の反応時間でのモノマー D3 の反応率は 98.0% であった。生成物の数平均分子量 ( $M_{n, NMR}$ ) は <sup>1</sup>H NMR 測定により見積もった。また、 $D$  はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により見積もった。それぞれ、 $M_{n, NMR} = 2.64 \text{ kg mol}^{-1}$  と  $D = 1.14$  であった。この  $M_{n, NMR}$  は、反応条件と重合におけるモノマーの反応率から計算される予想数平均分子量 ( $M_{n, expected}$ ) である  $2.20 \text{ kg mol}^{-1}$  とよく一致した。生成物は触媒である TMnPG を過剰の安息香酸で中和したあと、粗生成物をアセトニトリルで洗浄することにより、精製することができた。真空乾燥することで、無色油状液体として PDMS-(OH)<sub>2</sub> を得た。

PDMS-(OH)<sub>2</sub> の末端封止は、重合未停止の反応溶液に対して 8 当量のピリジンと 5 当量のクロロジメチル(フェニル)シランを順に加え、30 °C で 15 分以上反応させることで達成した。

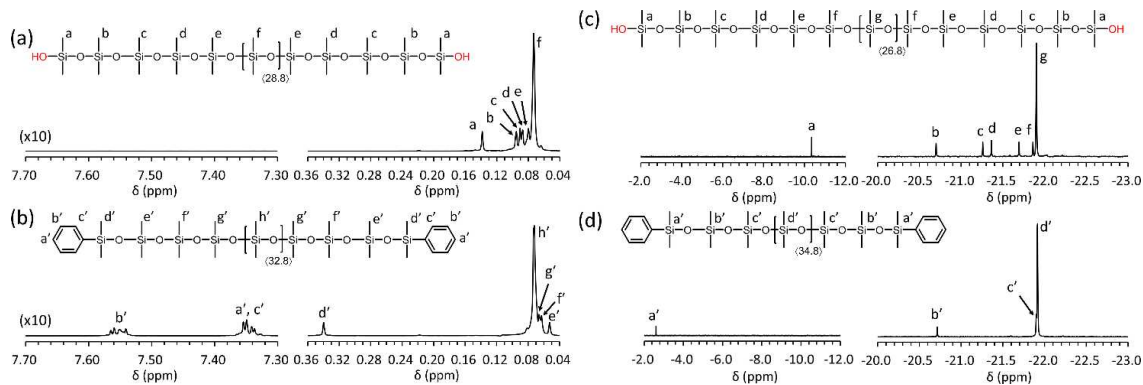
ジメチルフェニルシリル基で末端封止された生成物 (PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>) は、メタノールかアセトニトリルで洗浄することにより精製することができた。この生成物の  $M_{n,NMR}$  と  $D$  はそれぞれ 3.17 kg mol<sup>-1</sup> と  $D = 1.11$  であった。従って、末端封止反応により分子量分布が広がることは無かった。

測定された分子量分布を以下に示す (図②-2-1-3-6)。示差屈折計を用いた SEC 測定により得られたクロマトグラムを個数分布に近づけて表示するために、横軸をポリスチレン標準の分子量に換算し、縦軸をポリスチレン標準の分子量で割り付けて作成した。



図②-2-1-3-6 SEC 測定で求めた、PDMS-(OH)<sub>2</sub> ( $M_{n,NMR} = 2.64$  kg mol<sup>-1</sup>,  $D = 1.14$ ) や PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ( $M_{n,NMR} = 3.17$  kg mol<sup>-1</sup>,  $D = 1.11$ ) の分子量分布。これらは、THF 中 30 °C、[D3]<sub>0</sub>/[H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub>/[TMnPG]<sub>0</sub> = 10/1/0.10、[D3]<sub>0</sub> = 1.80 mol L<sup>-1</sup> という条件で合成した。(表②-2-1-3-1, entry 1)

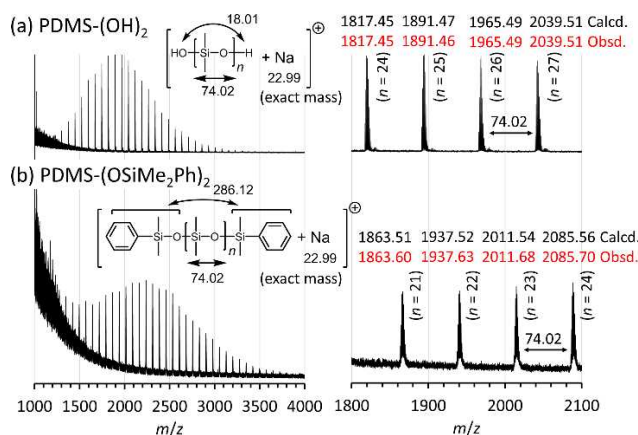
合成した PDMS-(OH)<sub>2</sub> と PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> の制御された構造は、<sup>1</sup>H および <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H}NMR 測定により証明した (図②-2-1-3-7)。それぞれのスペクトルにおいて、両末端から数残基分の吸収と、内側の繰り返し構造は別々の化学シフトに吸収を示した。また、PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> の <sup>1</sup>H および <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H}NMR スペクトル両方において、PDMS-(OH)<sub>2</sub> に由来する吸収は観測されなかった。従って、末端封止反応が定量的に進行したことを示した。



図②-2-1-3-7 合成した PDMS (表②-2-1-3-1, entry 1) の  $\text{CDCl}_3$  中で測定した  $^1\text{H}$  および  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR スペクトル: (a) PDMS-(OH)<sub>2</sub> の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル、(b) PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル、(c) PDMS-(OH)<sub>2</sub> の  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR スペクトル、(d) PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> の  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR スペクトル

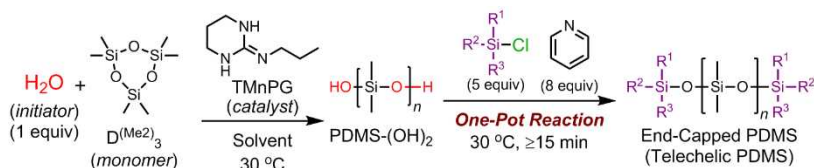
合成した PDMS-(OH)<sub>2</sub> と PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> の制御された構造は、MALDI-TOF MS 測定により証明した。測定には、*trans*-2-[3-(4-*tert*-ブチルフェニル)-2-メチル-2-プロピリデン]マロノニトリル (DCTB) をマトリックス、トリフルオロ酢酸ナトリウムをカチオン化剤として用いた。図②-2-1-3-8 に示したそれぞれスペクトルにはただ一列のピークのみが観測された。これは、PDMS-(OH)<sub>2</sub> と PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> がそれぞれ両末端に水酸基およびジメチルフェニルシリル基を持つ直鎖状 PDMS であることを示した。観測されたピークの *m/z* 値はナトリウムイオンでカチオン化された PDMS-(OH)<sub>2</sub> と PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> の分子量の計算値と一致した。

興味深いことに、得られた PDMS-(OH)<sub>2</sub> と PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> は重合度が 3 の倍数ではない PDMS を含んでいることが判明した。重合において、D3 の単純な開環反応のみが起こるならば、生成する PDMS の重合度は必ず 3 の倍数となるはずであった。



図②-2-1-3-8 合成した PDMS (表②-2-1-3-1, entry 1) について陽イオンモードで測定した MALDI-TOF MS スペクトル (マトリックス: DCTB、カチオン化剤: トリフルオロ酢酸ナトリウム)。 (a) PDMS-(OH)<sub>2</sub> ( $M_{n, \text{NMR}} = 2.64 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $\bar{D} = 1.14$ ) and (b) PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> ( $M_{n, \text{NMR}} = 3.17 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $\bar{D} = 1.11$ )

表②-2-1-3-1 水を開始剤、TMnPG を触媒として用い、30 °Cで行った D3 の重合<sup>a</sup>



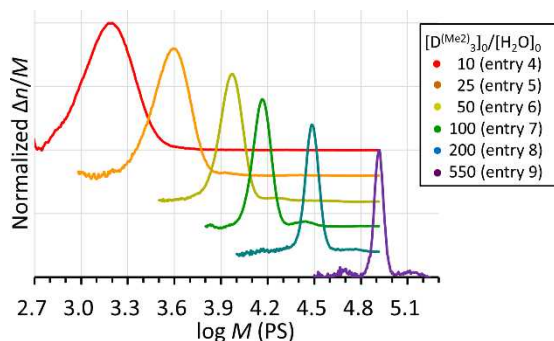
Entry	[D3] <sub>0</sub> / [H <sub>2</sub> O] <sub>0</sub> /[C] <sub>0</sub>	Solvent <sup>b</sup>	End-capping agent	Time (h)	Conv (%) <sup>c</sup>	M <sub>n</sub> (kg mol <sup>-1</sup> )			D <sup>d</sup>	k <sub>p,app</sub> (h <sup>-1</sup> )
						Calcd <sup>e</sup>	SEC <sup>d</sup>	NMR <sup>c</sup>		
1	10/1/0.10	THF	None	1.5	98.0	2.20	1.66	2.64	1.14	2.6
			Me <sub>2</sub> PhSiCl			2.47	1.90	3.17	1.11	
2	10/1/0.05	THF	Me <sub>2</sub> PhSiCl	3	98.1	2.47	1.49	2.85	1.13	1.3
3	10/1/0.01	DMAc/THF = 57/43	None	0.50	98.6	2.21	0.83	2.81	1.33	8.2
4	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 65/35	None	1	98.6	2.21	1.80	2.70	1.12	4.6
5	25/1/0.25	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 84/16	None	2	99.5	5.54	4.09	5.70	1.06	2.4
6	50/1/0.50	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 91/9	Me <sub>2</sub> PhSiCl	1.57	93.8	10.7	9.75	12.2	1.04	1.7
7	100/1/1.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 94/6	Me <sub>2</sub> PhSiCl	3	97.3	21.9	15.6	18.9	1.04	1.2
8	200/1/2.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 96/4	Me <sub>2</sub> PhSiCl	5.5	95.0	42.5	31.8	39.9	1.06	0.47
9	550/1/5.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 97/3	None	18	93.0	113.8	80.0	102.3	1.03	0.15
10	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 57/43	Me <sub>2</sub> HSiCl	1	99.5	2.35	1.60	2.95	1.15	
11	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 57/43	Me <sub>2</sub> ViSiCl	1	99.1	2.39	1.71	3.00	1.14	
12	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 57/43	AllylMe <sub>2</sub> SiCl	1	99.3	2.42	1.67	2.77	1.13	
13	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 57/43	(ClCH <sub>2</sub> )Me <sub>2</sub> SiCl	1	99.5	2.44	1.84	3.14	1.10	
14	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 57/43	(BrCH <sub>2</sub> )Me <sub>2</sub> SiCl	1	98.8	2.52	1.71	3.08	1.13	
15	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 57/43	Me <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )SiCl	1	99.3	2.68	1.72	3.38	1.13	
16	10/1/0.10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /THF = 57/43	(EtO) <sub>3</sub> SiCl	1	99.5	2.57	1.84	3.25	1.11	

<sup>a</sup>[D3]<sub>0</sub> = 1.80 mol L<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>混合溶媒の体積比を示した. <sup>c</sup><sup>1</sup>H NMR 測定により決定した. <sup>d</sup>THF 中ポリスチレン標準を用いた SEC 測定により決定した. <sup>e</sup>M<sub>n,calcd</sub> = [D3]<sub>0</sub>/[H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> × Conv. × (D3 の分子量 = 222.46) + (末端構造の分子量) により計算した

PDMS の M<sub>n</sub> はモノマーである D3 と開始剤である水のモル比に応じて線形的に制御することができた (表②-2-1-3-1, entries 4-9)。D3 の重合を塩化メチレンと THF の混合溶媒中、30 °C、[D3]<sub>0</sub> = 1.80 mol L<sup>-1</sup>、[D3]<sub>0</sub>/[TMnPG]<sub>0</sub> = 100 の条件にて、[D3]<sub>0</sub>/[H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 10, 25, 50, 100, 200, 550 と変えて行った。その結果、生成した PDMS の M<sub>n</sub> は 2.70 kg mol<sup>-1</sup> から 102.3 kg mol<sup>-1</sup> まで増大した (図②-2-1-3-9)。この M<sub>n</sub> の値は重合条件と重合におけるモノマーの反応率から計算した予想分子量 M<sub>n, expected</sub> と良く一致した。さらに、生成した PDMS の D は 1.03-1.12 の範囲であった。モノマーの反応率が 80-90%を超えた



くらいの時点で、特に高分子量 PDMS の合成の際に、生長ポリシロキサンの縮合反応が徐々に発生した。従って、重合の適切な時点で反応を打ち切ることが、制御重合の上で重要であった。



図②-2-1-3-9 水を開始剤、TMnPG を触媒として用いた D3 の重合により THF/塩化メチレン混合溶媒中、30 °C の条件で得られた PDMS の分子量分布 (表②-2-1-3-1, entries 4-9)

水を開始剤として用いる重合の大きな特長として、特に脱水処理をしていない溶媒を用いても制御重合を達成することができたことが挙げられる。溶媒中の微量の水は、開始剤として重合反応に参加するものの、重合を阻害しないためである。この結果は、リチウム開始剤を用いた従来の重合法とは対照的であった。一例として、脱水処理をしていない THF (純度 >99.5%, 安定剤不含) を溶媒として用いた、TMnPG 触媒による D3 の重合の結果、分子量と分子量分散度がそれぞれ  $2.89 \text{ kg mol}^{-1}$  と 1.11 である PDMS-(OSiMe<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub> が得られた。また、脱水処理をしていない塩化メチレン (純度 >99.5%, 2-メチル-2-ブテンにより安定化) を用いても同様に制御重合が達成されることも確認した。

「PDMS の分子量制御」で記述したとおり、重合により生成する PDMS の分子量は、重合開始時における水の量の影響を受ける。従って、未乾燥溶媒中に含まれる微量の水分は重合の阻害はしないが、水分量が増えるほど、重合により生成するポリシロキサンの分子量は想定よりも低くなる。未乾燥溶媒を用いて重合を行う際には、溶媒中の水分量を大体把握した上で、「実験者の意思によって追加する水の量」を調節して目的のポリシロキサンの分子量制御を達成する必要がある。

未乾燥溶媒に含まれる水分量の測定例として、Williams らによる報告を挙げることができる<sup>2)</sup>。彼らによれば、THF や塩化メチレンは未乾燥の状態ですべてそれぞれ 107.8 ppm および 22.4 ppm の水分を含んでいた。未乾燥の溶媒を用いた重合により到達できる最大の  $M_n$  は以下の式で計算できる。

$$M_{n, \max} = 10^3 \times (\text{モノマーの分子量}) \times (\text{水の分子量}) [M]_0 / (\text{溶媒の比重} \times \text{水の含有量} [\text{ppm}] \times 10^{-6})$$

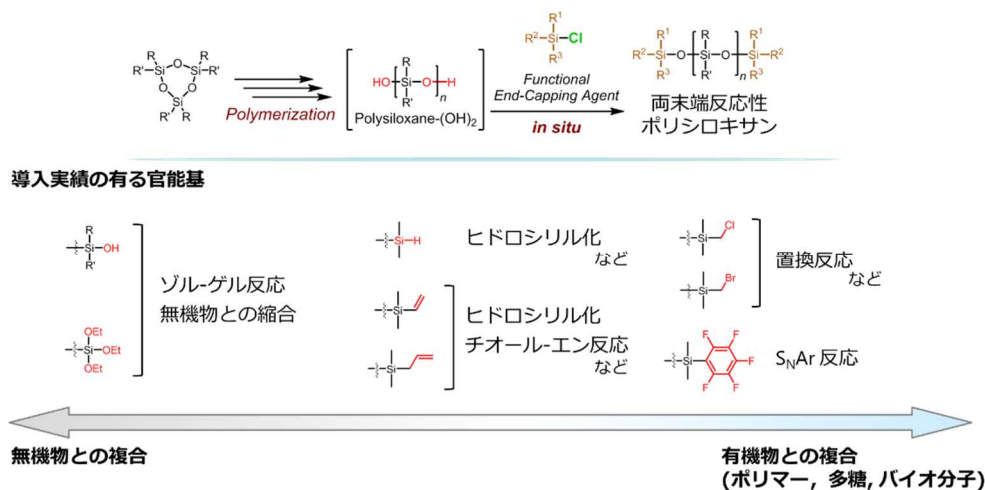
この式に従うと、未乾燥の溶媒以外からの水の混入や添加が一切無い場合、未乾燥の THF や塩化メチレンを用いた重合により得られる PDMS の分子量は、 $78.4 \text{ kg mol}^{-1}$  および  $243 \text{ kg}$

mol<sup>-1</sup>と計算できた。

図②-2-1-3-10 に示すとおり、末端封止反応に用いるクロロシランを選ぶことで、両末端官能基化ポリシロキサンの精密合成を容易に達成することができた（表②-2-1-3-1, entries 10-16）。ヒドロシリル基、ビニル基、アリル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ペンタフルオロフェニル基、トリエトキシシリル基の導入を達成できた。得られた PDMS の構造は <sup>1</sup>H および <sup>29</sup>Si {<sup>1</sup>H} NMR 測定、また MALDI-TOF MS 測定により確認した。

このような両末端官能基化対称型直鎖状ポリシロキサンの精密合成をあっさり達成できてしまう点も、水を開始剤、有機強塩基を触媒とする重合法の大きな利点である。従来法においては、特別に合成したジリチウム開始剤を使用した重合によってのみ達成されていたものである。<sup>3-6)</sup> 例えば、Rempp らはジリチウムシランジオレートを開始剤として用いた D3 の重合により *D* が 1.07-1.2 である PDMS を得た<sup>3)</sup>。しかし、この開始剤の調製が難しく再現性に乏しいと Stein らにより報告された<sup>7)</sup>。また、他のジリチウム化合物についても不純物無く調製するのは難しい上に、有機溶媒中への溶解度が低く、制御重合のために反応性を調節するのが一般に難しい。Stein らは代替的な方法として、ビニル基を持つリチウムシラノレートを開始剤として用いた D3 の重合を行い、ビニル基を持つクロロシランを用いて末端封止を行うことで、ようやく両末端にビニル基を持ち *D* が 1.0x 台である PDMS を得た<sup>7)</sup>。

また、従来法ではクロロメチル基、ブロモメチル基、ペンタフルオロフェニル基、トリエトキシシリル基の導入が困難であった可能性がある。それは、ポリシロキサン生長末端のリチウムシラノレートとこれらの炭素官能基およびエトキシシリル基が反応してしまう可能性があるためである。



図②-2-1-3-10 クロロシランを用いたポリシロキサンの末端官能基化

### (3)-2. シラノールを開始剤とする重合の進化

シラノールを開始剤として用いた環状トリシロキサンの開環重合について、特に重合溶媒や触媒の再探索を通して生成するポリシロキサンの構造制御の度合いを高めることができた。また、シラノールの合成法を突き詰めることで、重合に適した構造を持つ非官能性および官能性シラノールを純度良く数多く取り揃えることができた。また、D3 のみならず V3 の



重合に適した重合条件を突き止めた。これにより、精密合成の自由度が非常に高めることができた。

市販されているシラノールは種類が限られている上に高価である。従って、重合の開始剤として用いた殆どのシラノールは独自に分子設計し、合成した。シラノールの合成の前駆体として、ヒドロシラン、クロロシラン、アルコキシシラン、シロキサン化合物などが利用できる。

開始剤として用いるシラノールは以下を組み合わせて準備することができた。

市販物の購入

Si-H の脱水素的水和

Si-Cl の直接加水分解

Si-Cl のアセトアミド化に次ぐ *N*-シリルアセトアミドの加水分解

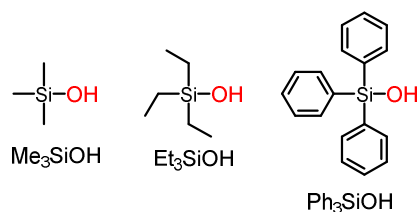
Si-OR の酸触媒加水分解

シラノレートとの中和

クロロシランと環状トリシロキサンの反応による 1-クロロテトラシロキサンの合成（‘Andrianov-Hyde’ 反応）

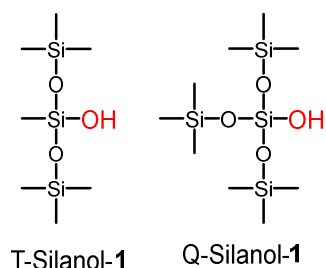
以下のシラノールのうち、T-Silanol、Q-Silanol、MePh<sub>2</sub>SiOH、MePhViSiOH は合成後、常温で 3 年貯蔵しても純度が全く変化しなかった。適切に分子設計したシラノールは保存安定性にも優れていることが分かる。

単純な構造のシラノールは市販物を購入し準備した（図②-2-1-3-11）。



図②-2-1-3-11 市販品を購入により調達できるシラノール

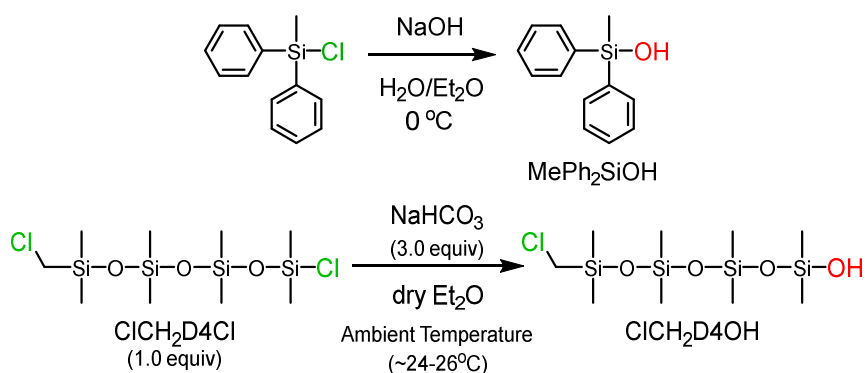
数あるシラノールの合成法の中でも、最も手間がかからず、かつ収率が高い合成法であることが実験の結果判明した。市販のヒドロシランを出発原料とした。パラジウム/炭素を触媒として用いた脱水素的加水分解により、Si-H 結合から Si-OH 結合への変換が可能であり、元のヒドロシランの構造に対応したシラノールを合成することができた（図②-2-1-3-12）。シラノールの構造に対応したヒドロシランを準備できる場合は、最も強力なシラノールの合成法と言えた。



図②-2-1-3-12 Si-H の脱水素的水和により合成できたシラノール

所望のシラノールの構造に対応するヒドロシランの入手や合成が難しい場合は、クロロシランを出発原料としてシラノールの合成を行った(図②-2-1-3-13)。ヒドロシランよりもクロロシランの方がより多様な化合物がより安価に市販されている。

クロロシランの加水分解を行うと、Si-Cl 結合の Si-OH 結合への変換と、未反応のまま残存している Si-Cl 結合と Si-OH 結合との縮合反応が速度的に競争する。そのため、クロロシランの構造や反応条件が適切でない場合は、所望のシラノールよりも、Si-Cl 結合と Si-OH 結合との縮合反応によるシロキサン化合物が主生成物となることが多い。Cella らは 1994 年に、塩基存在下におけるクロロシランの加水分解により様々なシラノールを収率良く合成できる、と報告した<sup>8)</sup>。しかし、彼らの実験操作に従って合成を行ってみても、実際は主生成物がシロキサン化合物となることがしばしばであった。メチルジフェニルシラノール (MePh<sub>2</sub>SiOH) と 1-ヒドロキシ-7-クロロメチル-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン (ClCH<sub>2</sub>D4OH) のみ、この Si-Cl 結合の加水分解法により純度良く合成することができた。MePh<sub>2</sub>SiOH の合成は、水酸化ナトリウム水溶液/ジエチルエーテル混合液中にクロロ(メチル)ジフェニルシランを滴下して加水分解した後、粗生成物を蒸溜精製することで行った。ClCH<sub>2</sub>D4OH の合成は、炭酸水素ナトリウムの存在下、乾燥ジエチルエーテル中へ 1-クロロ-7-クロロメチル-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンを加えて加水分解した後、粗生成物を蒸溜精製することで行った。

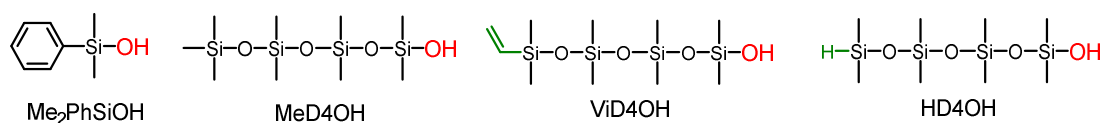


図②-2-1-3-13 Si-Cl の直接加水分解により合成できたシラノール

(3)で記述したように、クロロシランの直接加水分解による合成が難しい場合、クロロシランを一度アセトアミド化した後、生成物を加水分解する方法でシラノールを合成した(図②-

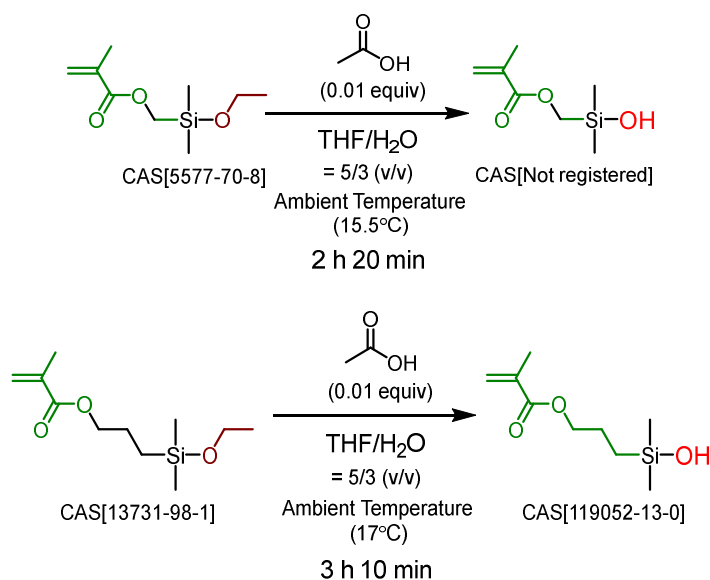
2-1-3-14)。これは 1963 年に Birkhofer らが報告したクロロトリメチルシランからのトリメチルシラノールの安定な合成法を応用したものである<sup>9)</sup>。

出発原料のクロロシランを乾燥トルエン中、トリエチルアミンの存在下でアセトアミドと反応させることで、粘稠液体もしくは固体として *N*-シリルアセトアミドを得た。*N*-シリルアセトアミドはクロロシランほど水に対する反応性が高くないため、空气中や水中での加水分解はゆっくりとしたものである。*N*-シリルアセトアミドは室温での加水分解によりほぼ定量的にシラノールへ変換することができた。これは、シラノールの Si-OH と未反応の *N*-シリルアセトアミド Si-NHAc の間で縮合反応が起きづらいことも寄与していると考えられる。組成生物の蒸溜精製により以下のシラノールを無色透明液体として得た。



図②-2-1-3-14 Si-Cl のアセトアミド化に次ぐ *N*-シリルアセトアミドの加水分解により合成できたシラノール

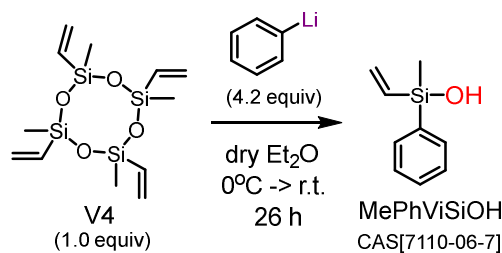
所望のシラノールに対応するクロロシランの入手、合成が難しい場合は、アルコキシシランの加水分解によりシラノールを合成した (図②-2-1-3-15)。メタクリロイロキシメチルジメチルシラノール ( $\text{MACH}_2\text{SiMe}_2\text{OH}$ ) や 3-メタクリロイロキシプロピルジメチルシラノール ( $\text{MAPrSiMe}_2\text{OH}$ ) は対応するエトキシシランの酢酸触媒存在下での加水分解により合成した。



図②-2-1-3-15 アルコキシシランの酸触媒加水分解により合成できたシラノール

上述した方法のほかに、シロキサン化合物と有機金属化合物との反応により得られたシラノレートとの中和によりシラノールを合成することもできた (図②-2-1-3-16)。メチル(フェニル)ビニルシラノール ( $\text{MePhViSiOH}$ ) は 1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテ

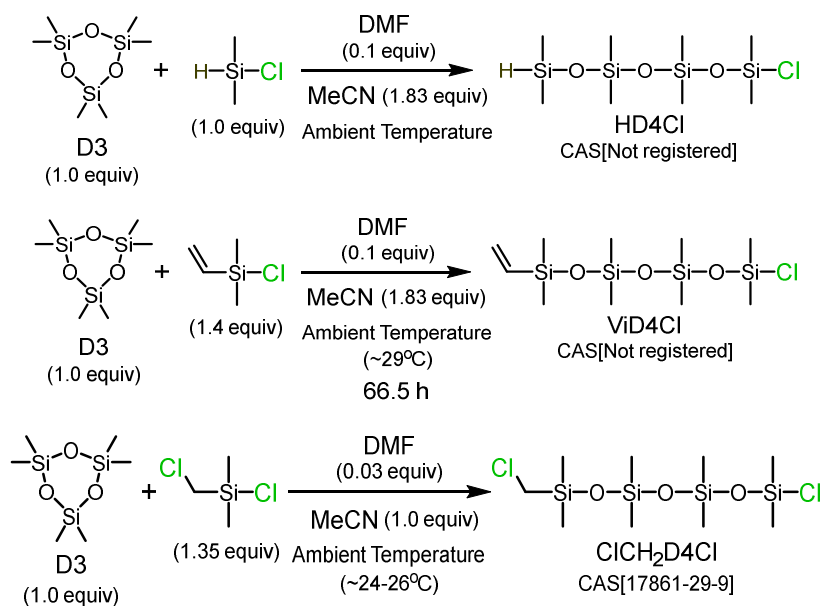
トラシロキサン (V4) とフェニルリチウムの反応に次ぐ中和により合成した。



図②-2-1-3-16 シラノレートの中和により合成できたシラノール

上述したシラノールの合成に用いたクロロシランのうち、テトラシロキサン骨格上に一つだけ Si-Cl 結合を持つものは、ケイ素原子を一つだけ持つクロロシランとヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3) の反応により合成した (図②-2-1-3-17)。この反応によれば、原料のクロロシランが持つ Si-Cl 結合の間にヘキサメチルトリシロキサンが挿入された構造のクロロシランを与える。この反応は 1960 年にソ連の Androanov らが無触媒的反応を学術雑誌に報告し<sup>10-12)</sup>、1961 年にアメリカ Dow-Corning の Hyde らが触媒的反応を特許出願した<sup>13)</sup>ものである。

HD<sub>4</sub>OH、ViD<sub>4</sub>OH、ClCH<sub>2</sub>D<sub>4</sub>OH の原料として用いたクロロシランは、乾燥アセトニトリル中、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 触媒の存在下、クロロジメチルシラン、クロロジメチル(ビニル)シラン、クロロ(クロロメチル)ジメチルシランをそれぞれ D3 と反応させた後、粗生成物を蒸溜精製することにより合成した。クロロジメチルシラン (HSiMe<sub>2</sub>Cl) と D3 の反応性は高く、両者を等モルで反応させる条件でも非常に収率良く 1-クロロ-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン (HD<sub>4</sub>Cl) を与えた。一方、クロロジメチル(ビニル)シランやクロロ(クロロメチル)ジメチルシランの D3 に対する反応性は HSiMe<sub>2</sub>Cl ほど高くなかった。そのため、クロロシランを D3 に対して過剰に用いることで、ようやく目的生成物を純度良く、50-60% の収率で合成することができた。

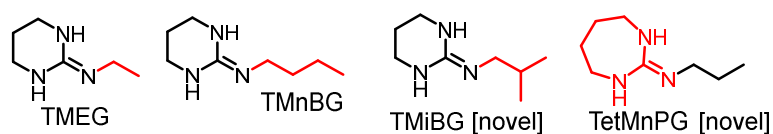


図②-2-1-3-17 クロロシランと環状トリシロキサンの反応による 1-クロロテトラシロキサンの合成（‘Andrianov-Hyde’ 反応）

TMnPG と類似の構造を持つ単環式グアニジンに的を絞り、グアニジン塩基を 4 種類新規に合成した(図②-2-1-3-18)。この過程で、グアニジン塩基を再現性良く高収率で合成できる経路を確立した。合成したグアニジン塩基は 1,3-トリメチレン-2-エチルグアニジン(TMEG)、1,3-トリメチレン-2-ブチルグアニジン(TMnBG)、1,3-トリメチレン-2-イソブチルグアニジン(TMiBG)、そして 1,3-テトラメチレン-2-プロピルグアニジン(TetMPG)である。具体的には 6 員環あるいは 7 員環の環状チオウレアとヨウ化メチルとの反応によるイソチオウロニウム・ヨウ化水素酸塩を第一に合成する。この化合物は空气中、室温でも安定な化合物であり、合成から 3 年以上貯蔵しても分子構造に変化が起こらなかった。

続いて、このイソチオウロニウム塩と一級あるいは二級アミンとの反応によりグアニジニウム・ヨウ化水素酸塩を合成した。この反応は少なくとも 2000 年代以前から知られていたが、体系的な研究結果は 2014 年に青柳、遠藤らによって学術論文として発表された<sup>14)</sup>。グアニジニウム・ヨウ化水素酸塩は安定な化合物であり、常温で固体あるいは液体である。この化合物群は空气中常温で置いておいても、分子構造が変化せず安定に貯蔵しておくことができる。

続いて、グアニジニウム・ヨウ化水素酸塩を水酸化カリウムで中和したのち水分を除去することで、環状トリシロキサンの重合において触媒活性を示すグアニジン塩基を得た。グアニジニウム・ヨウ化水素酸塩の中和によるグアニジン塩基の合成は 2017 年に同じく青柳、遠藤らによって学術論文として発表された<sup>15)</sup>。しかし、独自に彼らの方法とは若干異なるグアニジニウム・ヨウ化水素酸塩の中和法を開発することができた。開発した中和法の方が、青柳らの方法より無難にグアニジン塩基を得られると考えている。



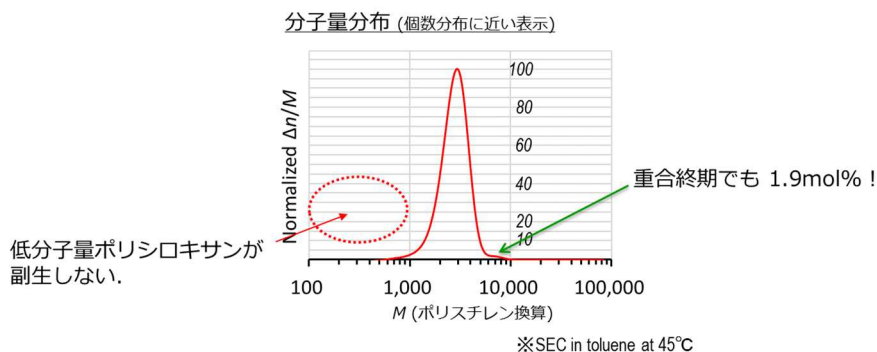
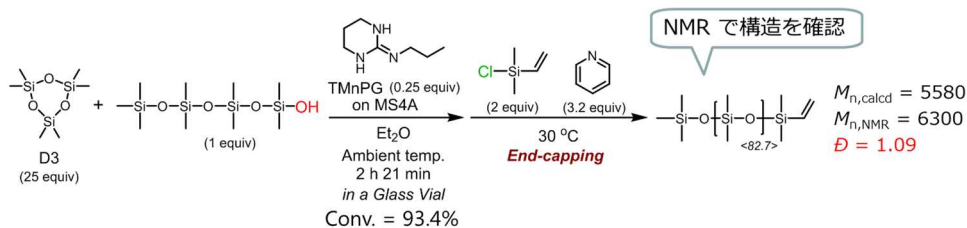
図②-2-1-3-18 シラノールを開始剤として用いた重合のために新たに合成したグアニジン塩基

最終的に、MeD40H など適切なシラノールを開始剤、TMnPG を触媒、ジエチルエーテルを溶媒として用いることで、D3 の重合を、最も副反応を抑えた形で実行できる旨突き止めた(図②-2-1-3-19)。シラノールを開始剤に用いた重合を制御する上では、開始剤および生長ポリシロキサンが関与する縮合反応および水の混入を最大限抑止することが必要であることが判明した。

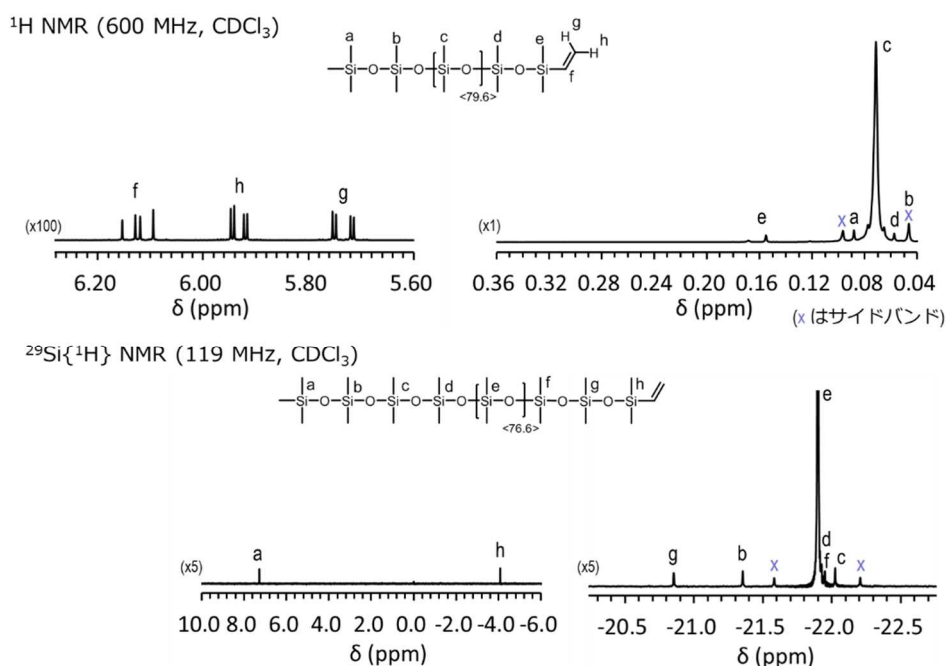
以下、最良の重合条件による D3 の重合結果の一例を示す。MeD40H を開始剤、TMnPG を触媒、ジエチルエーテル中、常温(24-26 °C)での D3 の重合により、非対称型直鎖状ポリシロキサンを純度良く合成できることを見出した。先述のように、グアニジン塩基を触媒とする環状トリシロキサンの重合では水も開始剤として働く。従って、シラノールを開始剤として用いた重合では、水を開始剤として用いる重合とは対照的に、原料からの水の徹底的な除去が必要不可欠であった。重合に先立ち、D3 は水素化カルシウム上からの蒸溜、MeD40H は蒸溜精製、TMnPG のストック溶液やジエチルエーテルは活性化したモレキュラーシーヴス 4Å を使った脱水を行った。

重合の一例を以下に記述する(図②-2-1-3-19)。重合は D3 (25 モル当量)と MeD40H(1 モル当量)のジエチルエーテル溶液に、TMnPG の THF 溶液(0.25 モル当量)を加えることで開始した。常温(24-26 °C)で 2 時間 21 分攪拌した後、ピリジン(3.2 モル当量)とクロロジメチル(ビニル)シラン(2.0 モル当量)を加えて、末端封止反応を行った。得られた反応液をエバポレーターで減圧濃縮した後、油状の目的生成物をアセトニトリルで 4 回洗浄した。目的生成物を再度減圧濃縮後、真空乾燥することで、無色透明油状液体として開始末端にトリメチルシリル基、停止末端にジメチル(ビニル)シリル基を持つポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)を得た。重合における D3 の反応率は 93.4%であった。得られた PDMS の数平均分子量( $M_n$ )は  $^1\text{H}$  NMR 測定により計算した。6.30 kg mol<sup>-1</sup>であり、反応条件と反応における D3 の反応率から計算される予想  $M_n$  ( $M_{n, \text{expected}}$ ) 5.58 kg mol<sup>-1</sup>とよく一致した。また、得られた PDMS の分子量分散度 ( $\beta$ )は 1.09 であった。生成物の構造は  $^1\text{H}$ および  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR 測定により確認した(図②-2-1-3-20)。

水を開始剤として用いた重合と同様に、クロロシランを用いた末端封止を行わずに重合を停止し、停止末端にシラノールを持つ PDMS として生成物を得ることもできた。



図②-2-1-3-19 ジエチルエーテル中、常温(24-26 °C)での MeD40H を開始剤、TMnPG を触媒として用いた D3 の重合による非対称型直鎖状 PDMS の合成



図②-2-1-3-20 図②-2-1-3-19 に示した重合により得られた非対称型直鎖状 PDMS の  $^1\text{H}$  および  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$  中)

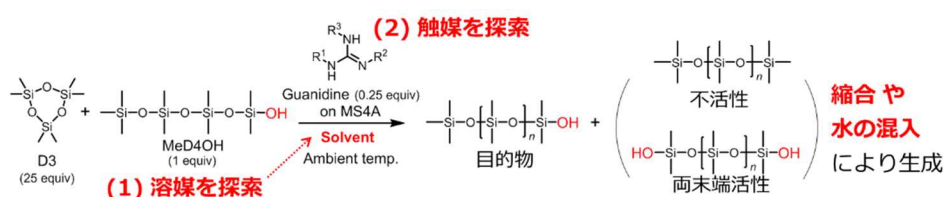
副反応の最大限の抑止を求め、重合に用いる溶媒を徹底的に探索した。その結果、ジエチルエーテルを筆頭に他の様々な溶媒の方が良好な重合結果を与えることが判明した。

重合中の副反応の発生の程度は生成する PDMS の分子量分布から判定した(図②-2-1-3-



21)。重合において、シラノールの縮合や水の混入が起きている場合、主生成物の他に、主生成物の約2倍の分子量を持つPDMSも生成する。この副反応に由来して生成したPDMSはサイズ排除クロマトグラフィー分析(SEC)において、「高分子量側のコブ」として観測される。縮合の頻度が高いほど、また混入した水の量が多いほど、「高分子量側のコブ」の高さ( $h_{\text{HMM}}$ )が高くなり、また、生成したPDMS全体の分子量分散度( $D$ )が大きくなる。縮合の頻度を表す指標として、縮合反応の見かけの速度係数  $k_{c, \text{app}} = h_{\text{HMM}} / (\text{反応時間}) [\text{h}^{-1}]$  により算出して使用した。また、生長反応速度係数  $k_{p, \text{app}}$  はモノマー消費速度の一次プロットから求めた。 $k_{p, \text{app}}$  が大きいほど、重合におけるモノマーの消費速度、すなわち重合の進行速度が速い。

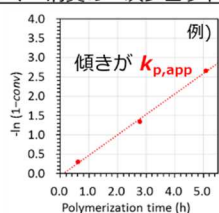
理想的な重合は、なるべく速く進行し、なるべく副反応が起こらない重合である。従って、 $k_{p, \text{app}}/k_{c, \text{app}}$  の大きさから重合の理想度を算出した。



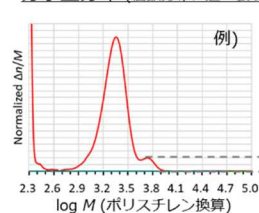
生長と縮合の速度比 ( $k_{p, \text{app}} / k_{c, \text{app}}$ ) がなるべく大きくなる溶媒, 触媒を探す。

$$\left[ \begin{array}{l} \text{モノマーの消費: } r_p = -k_{p, \text{app}} (d[M]/dt) \quad (\text{擬一次反応}) \\ \text{縮合の発生: } r_c = k_{c, \text{app}} [\sim\text{SiOH-Cat}][\sim\text{SiOH}] \quad (\text{擬零次反応}) \end{array} \right]$$

モノマー消費の一次プロット



分子量分布 (個数分布に近い表示)



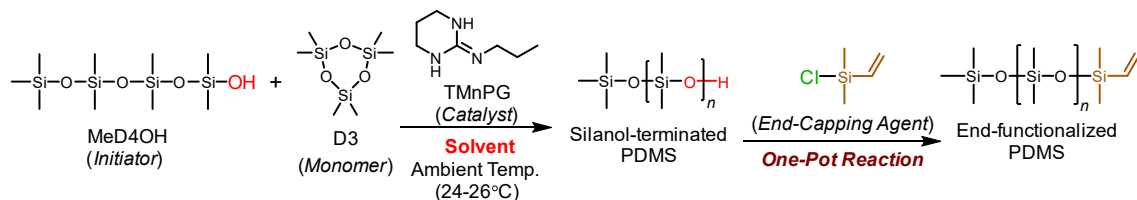
※  $k_{c, \text{app}}$  の算出  
「高分子量側のコブ」高さ (mol%) / 重合時間 (h)  
で計算した。

図②-2-1-3-21 MeD4OH を開始剤として用いた D3 の重合におけるモノマー消費速度および生成物の分子量分布変化の測定をもとにした、最適溶媒および最適触媒の探索。

17 種類の溶媒を用いて D3 の重合を行った結果を以下に示す (表②-2-1-3-2)。先述のとおり、ジエチルエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) を溶媒に用いた重合における  $k_{p, \text{app}}/k_{c, \text{app}}$  が 1.48 で最良であった。 $k_{p, \text{app}}/k_{c, \text{app}}$  が大きかった順に結果を示した。以下、それぞれの溶媒中で行った重合における  $k_{p, \text{app}}/k_{c, \text{app}}$  の実測値を列挙する:  $\text{Et}_2\text{O}$  (1.48) > シクロペンチルメチルエーテル (CPME, 1.11) > トルエン (1.03) ~ *tert*-ブチルメチルエーテル (*t*BuOMe, 1.01) ~ 炭酸ジエチル (DEC, 0.97) > シクロヘキサン (0.89) > 4-メチルテトラヒドロピラン (MTHP, 0.81) ~ 酢酸イソブチル (*i*BuOAc, 0.80) > ヘキサメチルジシロキサン (HDMS, 0.65) ~ *m*-キシレン (0.62) ~ 1,2-ジメトキシエタン (DME, 0.60) > ヘキサン (0.51) ~ ジ-*n*-ブチルエーテル (0.49, *n*Bu<sub>2</sub>O) ~ 塩化メチレン ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.49) > テトラヒドロフラン (THF, 0.46) > アニソール (0.31) > 酢酸エチル ( $\text{EtOAc}$ , 0.23)。脂肪族エーテルや炭化水素の成績が良かった。エーテル系、エステル系の中でも、溶媒分子の構造に応じて  $k_{p, \text{app}}/k_{c, \text{app}}$  の値が大きく異なった:  $\text{Et}_2\text{O}$  vs. アニソールや DEC vs.  $\text{EtOAc}$ 。溶媒の性質と  $k_{p, \text{app}}/k_{c, \text{app}}$  の間に一貫した高い相関を見出すのは難しかった。

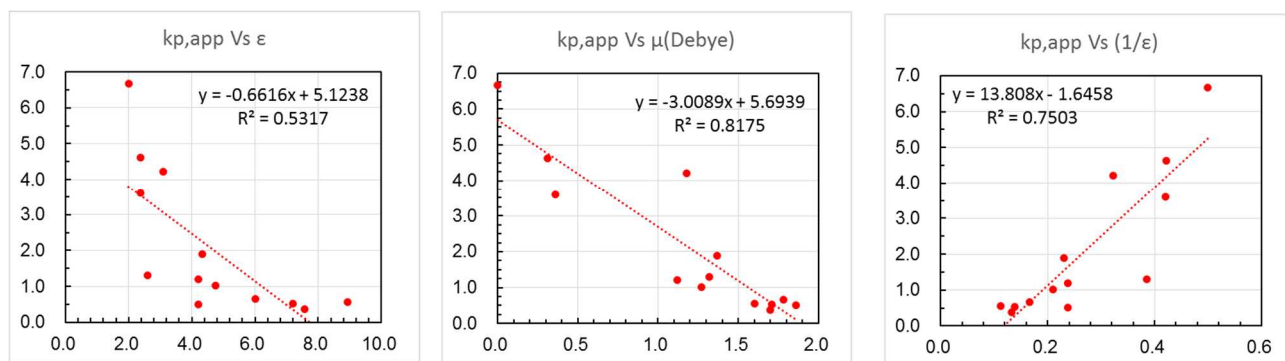
一方、 $k_{p, app}$  は溶媒の比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) や双極子モーメント ( $\mu$ ) と高い相関を示した。これらに対する  $k_{p, app}$  の関係を図②-2-1-3-22 に示した。

表②-2-1-3-2 様々な溶媒中における MeD4OH を開始剤、TMnPG を触媒として用いた D3 の重合結果 (重合条件  $[D3]_0/[MeD4OH]_0/[TMnPG]_0 = 25/1/0.25$ )<sup>a</sup>



Entry	Solvent	Time (h)	Conv. (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (kg mol <sup>-1</sup> )		$\bar{D}^d$	$k_{p, app}$	$k_{c, app}$	$k_{p, app}/k_{c, app}$	$\epsilon_r$	$\mu$ (Debye)
				Calcd. <sup>c</sup>	NMR <sup>b</sup>						
1	Et <sub>2</sub> O	2.35	93.4	5.49	6.30	1.09 <sub>7</sub>	1.20	0.81	1.48	4.2	1.12
2	CPME	2.50	91.9	5.41	6.00	1.11 <sub>0</sub>	1.02	0.92	1.11	4.76	1.27
3	Toluene	0.72 <sub>5</sub>	92.7	5.45	n.d.	1.10 <sub>8</sub>	3.60	3.50	1.03	2.38	0.36
4	<sup>t</sup> BuOMe	2.63	95.5	5.61	6.37	1.12 <sub>1</sub>	1.30 <sub>5</sub>	1.29	1.01	2.6	1.32
5	DEC	3.6	90.7	5.34	n.d.	1.10 <sub>6</sub>	0.65 <sub>4</sub>	0.67 <sub>2</sub>	0.97	2.82	1.10
6	Cyclohexane	0.45	95.0	5.58	n.d.	1.11 <sub>2</sub>	6.67	7.51	0.89	2.0	0
7	MTHP	5.05	92.1	5.42	5.89	1.11 <sub>3</sub>	0.50 <sub>1</sub>	0.62	0.81	4.2	1.86
8	iBuOAc	3.33	92.0	5.42	n.d.	1.12 <sub>6</sub>	0.76 <sub>4</sub>	0.95	0.80	5.07	1.86
9	HMDS	0.63	80.5	4.78	n.d.	1.09 <sub>9</sub>	5.1 <sub>6</sub>	7.9 <sub>3</sub>	0.65	2.2	0.37
10	<i>m</i> -Xylene	0.50	90.1	5.31	n.d.	1.13 <sub>2</sub>	4.6 <sub>3</sub>	7.5 <sub>0</sub>	0.62	2.37	0.31
11	DME	5.08	93.0	5.47	5.80	1.13 <sub>8</sub>	0.52 <sub>8</sub>	0.89	0.60	7.2	1.71
12	Hexane	0.58	80.9	4.81	5.74	1.11 <sub>3</sub>	5.6 <sub>8</sub>	11.2	0.51	1.89	0
13	<sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> O	0.88	97.6	5.73	5.93	1.17 <sub>0</sub>	4.22	8.5 <sub>6</sub>	0.49	3.1	1.18
14	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.67	84.7	5.01	n.d.	1.14 <sub>8</sub>	0.56	1.16	0.49	8.93	1.60
15	THF	3.97	77.2	4.59	n.d.	1.13 <sub>4</sub>	0.37	0.81	0.46	7.58	1.70
16	Anisole	0.82	78.6	4.67	n.d.	1.17 <sub>5</sub>	1.89	6.02	0.31	4.33	1.37
17	AcOEt	3.60	90.7	5.34	6.16	1.20 <sub>7</sub>	0.65 <sub>4</sub>	2.86	0.23	6.0	1.78

<sup>a</sup> $[D3]_0 = 1.80 \text{ mol L}^{-1}$ . <sup>b</sup><sup>1</sup>H NMR により決定した. <sup>c</sup> $M_{n, calcd} = [D3]_0/[MeD4OH]_0 \times \text{Conv.} \times (\text{D3 の分子量} = 222.46) + (\text{末端構造の分子量})$ . <sup>d</sup>トルエン中、ポリスチレン標準を用いた SEC 測定により決定した



図②-2-1-3-22 D3 の重合における、溶媒の比誘電率  $\epsilon_r$  (左および右) や双極子モーメント  $\mu$  (中央) に対する  $k_{p, app}$  の関係

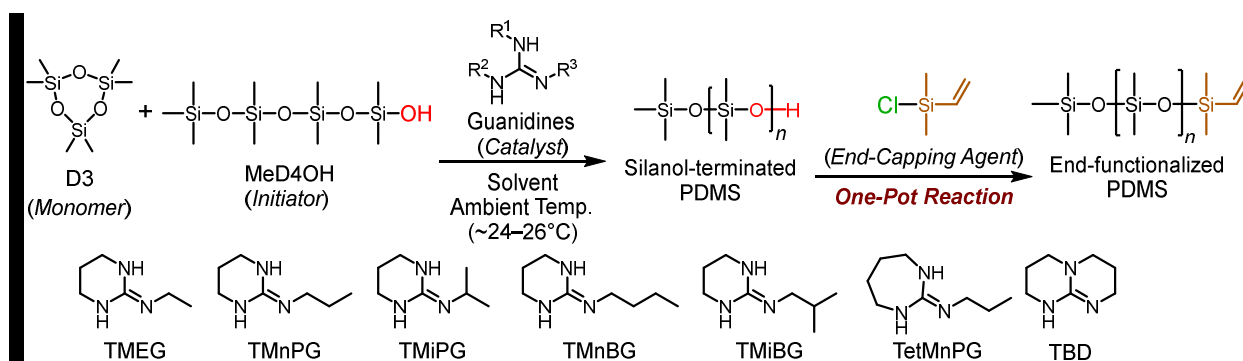
副反応の最大限の抑止を求め、重合に用いる触媒を改めて探索した。その結果、D3 重合に

においては、TMnPG が最大の  $k_{p, app}/k_{c, app}$  を示し、やはり TMnPG が最良の触媒であることが判明した。

一連の D3 の重合はジエチルエーテル中常温 (~24-26 °C) にて  $[D3]_0/[MeD40H]_0/[触媒]_0 = 25/1/0.25$  の条件で行った (表②-2-1-3-3)。以下、それぞれのグアニジン塩基を用いて行った重合における  $k_{p, app}/k_{c, app}$  の実測値を列挙する：TMnPG (1.48) > TMEG (1.23) > TMiPG (1.12) > TMnBG (0.71) > TetMnPG (0.47) > TBD (0.25) > TMiBG (0.17)。この序列とグアニジン塩基の構造から分かり易い相関を見出すのは難しかったが、環状グアニジンの環外に伸びた置換基がかさ高くなるほど  $k_{p, app}/k_{c, app}$  が悪化する傾向を見出すことができた。

市販のグアニジン塩基である 1,5,7-トリアザビシクロ [4.4.0] デカ-5-エン (TBD) の  $k_{p, app}$  (0.52) ならびに  $k_{p, app}/k_{c, app}$  (2.12) はいずれも TMnPG が示した値と比べてそれぞれ 0.43 倍、0.17 倍であった (TMnPG:  $k_{p, app} = 1.20$ ,  $k_{p, app}/k_{c, app} = 1.48$ )。従って、TBD の触媒としての性能は TMnPG と比べて重合速度では 2/5、副反応の抑制度では 1/6 程度であることが判明した。TMnPG を使った重合の優位性を示す結果であった。

表②-2-1-3-3 MeD40H を開始剤、様々なグアニジン塩基を触媒として用いたジエチルエーテル中常温 (~24-26 °C) の D3 の重合結果 (重合条件  $[D3]_0/[MeD40H]_0/[触媒]_0 = 25/1/0.25$ )<sup>a</sup>



Entry	Solvent	Time (h)	Conv. (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (kg mol <sup>-1</sup> )		$\bar{D}$ <sup>d</sup>	$k_{p, app}$	$k_{c, app}$	$k_{p, app}/k_{c, app}$
				Calcd. <sup>c</sup>	NMR <sup>b</sup>				
1	TMEG	2.07	95.6	5.63	6.18	1.11 <sub>5</sub>	1.67	1.36	1.23
2	TMnPG	2.35	93.4	5.49	6.30	1.09 <sub>7</sub>	1.20	0.81	1.48
3	TMiPG	3.60	95.3	5.60	5.71	1.11 <sub>3</sub>	0.95 <sub>7</sub>	0.86	1.12
4	TMnBG	3.98	95.5	5.63	5.85	1.12 <sub>2</sub>	0.80 <sub>5</sub>	1.13 <sub>5</sub>	0.70 <sub>9</sub>
5	TMiBG	6.60	54.2	3.33	3.05	1.14 <sub>1</sub>	0.11 <sub>1</sub>	0.64 <sub>4</sub>	0.17 <sub>2</sub>
6	TetMnPG	23.4	94.3	5.54	5.69	1.16	0.12 <sub>3</sub>	0.26 <sub>2</sub>	0.46 <sub>9</sub>
7	TBD	4.83	90.0	5.32	6.00	1.20 <sub>7</sub>	0.52 <sub>3</sub>	2.12	0.24 <sub>7</sub>

<sup>a</sup> $[D3]_0 = 1.80 \text{ mol L}^{-1}$ . <sup>b</sup><sup>1</sup>H NMR により決定した。 <sup>c</sup> $M_{n, calcd} = [D3]_0/[MeD40H]_0 \times \text{Conv.} \times (\text{M. W. of D3} = 222.46) + (\text{末端構造の分子量})$ . <sup>d</sup>トルエン中、ポリスチレン標準を用いた SEC 測定により決定した

MeD40H 以外のシラノールを開始剤、TMnPG を触媒として用い、D3 の重合を Et<sub>2</sub>O 中常温で行い、開始剤として有効に機能する開始剤の構造を探索した (表②-2-1-3-4)。シラノールの開始剤としての性能は、生成物の分子量分布の高分子量側のコブの高さ  $h_{HMM}$  とその時間変化、また生成物の  $\bar{D}$  から評価した。どちらも数字が小さいほど良好な結果である。

トリアルキルシラノールのうち、トリメチルシラノール (entry 2) は開始剤として有効であったが、トリエチルシラノール (entry 3) は重合を試した開始剤のうち性能は低かった。開始

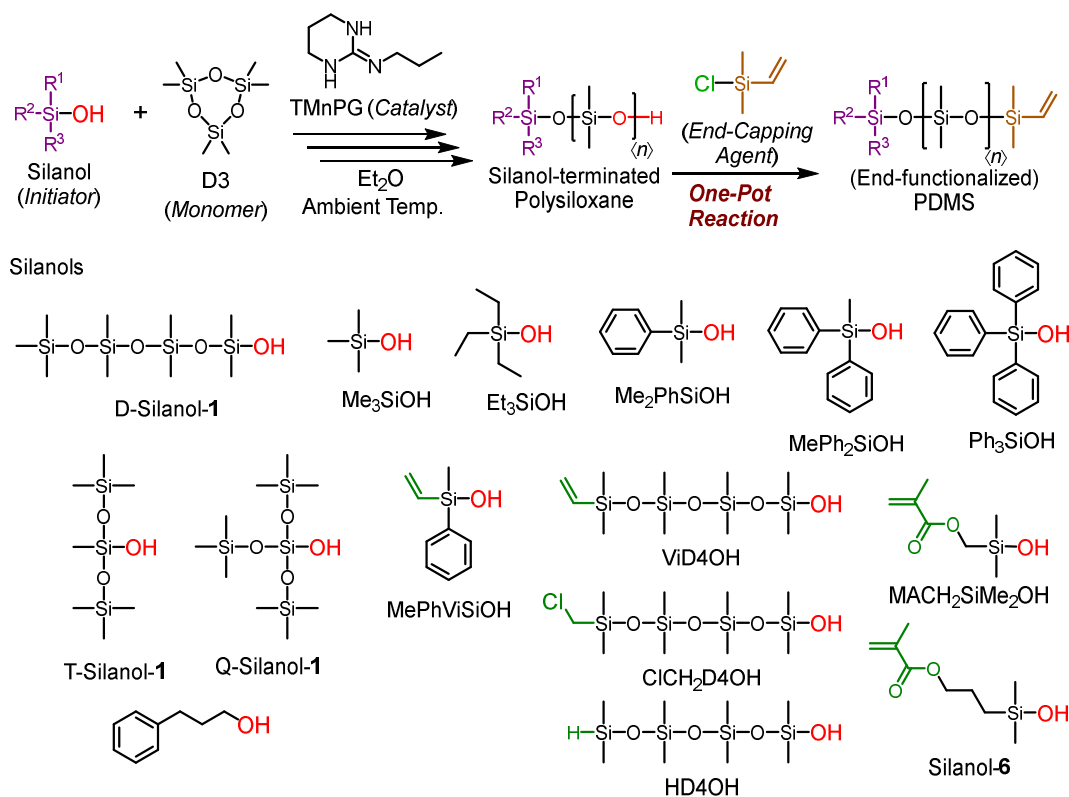
剤が関与する縮合反応が起き易い上に、生長反応に対して開始反応の速度が遅すぎるのが原因と考えられた。

フェニル基を持つシラノールである  $\text{Me}_2\text{PhSiOH}$ 、 $\text{MePh}_2\text{SiOH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  は、いずれも良好な開始特性を示した (entries 4-6)。

T 単位や Q 単位状のシラノールを用いて合成した PDMS は  $D$  が大きく、開始特性が良くないことが判明した (entries 7-8)。

従って、M 単位や D 単位のシラノールのうち、かさ高いアルキル基を持たないシラノールが開始剤として適していることが判明した。良好な開始特性の前提は、シラノール Si-OH 結合の周囲の立体障害の小ささと Si-OH の酸性度の高さであると考察した。このようなシラノールは開始剤が関与する縮合を起こしづらい上、開始剤が生長 PDMS 末端の  $-\text{SiMe}_2\text{OH}$  よりも有機塩基による活性化を受け易いと考えられる。

表②-2-1-3-4 様々なシラノールを開始剤、TMnPG を触媒として用いたジエチルエーテル中  
 常温で (~24-26 °C) の D3 の重合結果 (重合条件  $[D3]_0/[シラノール]_0/[TMnPG]_0 =$   
 $25/1/0.25)^a$



Entry	Initiator	Time (h)	Conv. (%) <sup>b</sup>	$M_n$ (kg mol <sup>-1</sup> )		$\bar{D}$	$k_{p,app}$	$\eta_{HMM}$ (log M) [mol%]
				Calcd. <sup>c</sup>	NMR <sup>b</sup>			
1	MeD4OH	2.35	93.4	5.49	6.30	1.09 <sub>7</sub>	1.20	1.90 (3.80)
2	Me <sub>3</sub> SiOH	2.67	93.6	5.30	n.d.	1.10 <sub>7</sub>	1.19	2.15 (3.90)
3	Et <sub>3</sub> SiOH	2.88	98.4	5.61	6.21	1.24 <sub>7</sub>	1.77	5.54 (3.95)
4	Me <sub>2</sub> PhSiOH	2.22	87.7	5.03	n.d.	1.10 <sub>2</sub>	1.01	2.31 (3.77)
5	MePh <sub>2</sub> SiOH	1.82	93.7	5.43	5.72	1.10 <sub>7</sub>	1.76	2.28(3.78)
6	Ph <sub>3</sub> SiOH	2.93	99.1	5.79	6.17	1.11 <sub>2</sub>	1.82	4.72 (3.80)
7	T-Silanol-1	2.17	91.7	5.34	5.69	1.11 <sub>8</sub>	1.16 <sub>5</sub>	2.68 (3.779)
8	Q-Silanol-1	2.13	95.9	5.65	5.67	1.13 <sub>8</sub>	1.66	2.53 (3.79)
9	PhPrOH	2.48	93.8	5.35	4.86	1.16 <sub>0</sub>	1.22 <sub>4</sub>	3.13 (3.80)
10	ViD4OH	1.77	92.4	5.44	5.46	1.15 <sub>2</sub>	1.41	3.98 (3.82)
11	MePhViSiOH	1.13	82.1	4.78	n.d.	1.10 <sub>8</sub>	2.01	2.65 (3.71)
12	ClCH <sub>2</sub> D4OH	1.12	73.9	4.32	n.d.	1.11 <sub>6</sub>	2.15	2.23 (3.70)
13	MACH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> OH	2.18	94.2	5.41	n.d.	1.18 <sub>8</sub>	1.45	11.14 (3.735)
14	MAPrSiMe <sub>2</sub> OH	2.20	92.6	5.35	5.37	1.11 <sub>0</sub>	1.23	2.21 (3.79)
15	HD4OH	2.37	94.7	5.56	5.35	1.10 <sub>4</sub>	1.41	2.15 (3.72)

<sup>a</sup> $[D3]_0 = 1.80 \text{ mol L}^{-1}$ . <sup>b</sup><sup>1</sup>H NMR により決定した. <sup>c</sup> $M_{n,calcd} = [D3]_0/[MeD4OH]_0 \times \text{Conv.} \times$   
 (D3 の分子量 = 222.46) + (末端構造の分子量). <sup>d</sup>トルエン中、ポリスチレン標準を用いた  
 SEC 測定により決定した

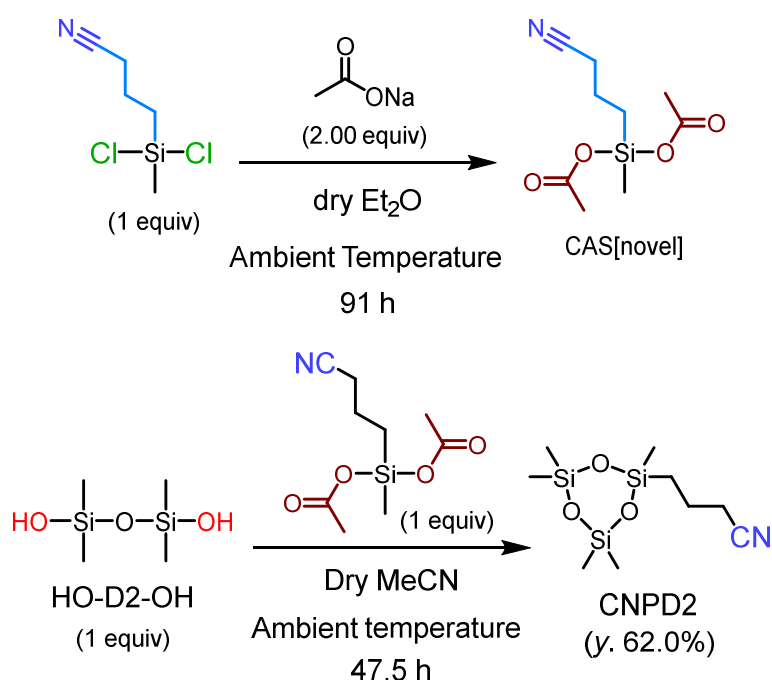
### (3)-3. 側鎖官能性ポリシロキサンの精密合成

側鎖官能性ポリシロキサンの精密合成法の開発に引き続き取り組んだ。側鎖にビニル基、  
 アリル基、クロプロピル基、シアノプロピル基を持つポリシロキサンを精密合成すること

ができた。側鎖にシアノプロピル基を持つポリシロキサンは、非極性で疎水性であるという典型的なポリシロキサンとは異なる溶解性、相溶性、機能性を示す。

この合成は、シアノプロピル基を持つ単官能環状トリシロキサンの新規合成とその開環重合法の確立により達成された。

ジアセトキシシランを利用した単官能環状トリシロキサンの合成を行った。D3の構造のうち、メチル基を1つだけシアノプロピル基で置換した構造の環状トリシロキサンである CNPD2 を合成した。この合成は 1,3-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン (HO-D2-OH) とジアセトキシシランの反応により達成した (図②-2-1-3-23)。

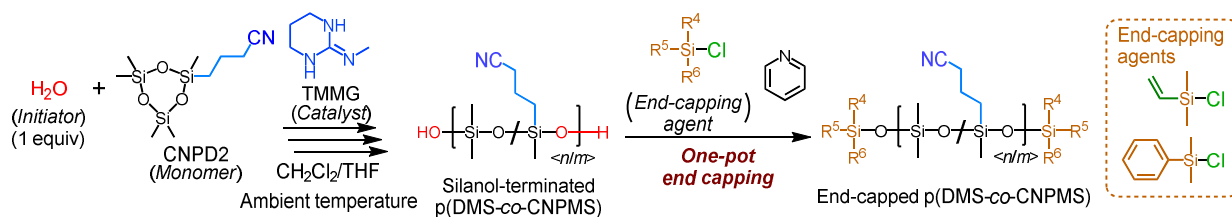


図②-2-1-3-23 単官能環状トリシロキサン CNPD2 の合成

環状トリシロキサンの合成に必要なジアセトキシシランを、脱水ジエチルエーテル中での(3-シアノプロピル)メチルジクロロシランと酢酸ナトリウムとの反応により合成した。この合成は既知のアセトキシシランの合成法を応用したものである<sup>16)</sup>。粗生成物は特に精製操作を行わず、続く環状トリシロキサンの形成反応に使用した。

CNPD2の合成は、先に合成したジアセトキシシランとHO-D2-OHとの反応により達成した。CNPD2は常温では無色透明液体であり、減圧蒸溜による精製が可能であった(融点 19-21 °C、沸点 54-55 °C/ 0.20 mmHg.)。

CNPD2の開環重合による側鎖官能性ポリシロキサンの精密合成を検証した。CNPD2の重合はそれぞれ水を開始剤、TMnPGを触媒として、塩化メチレン/THF混合溶媒中、常温(24-26 °C)で行った(図②-2-1-3-24)。



図②-2-1-3-24 水を開始剤、TMMG を触媒として用いた CNPD2 の単独重合による P(DMS-co-CNPMS) の合成

水を開始剤、2-メチル-1,3-トリメチレンジアジン(TMMG) を触媒として用いた CNPD2 重合は塩化メチレン/THF 混合溶媒中、室温で進行し、生成物として無色透明な油状液体であるポリ[ジメチルシロキサン-co-(3-シアノプロピル)メチルシロキサン] (P(DMS-co-CNPMS)) が得られた。 $[CNPD2]_0/[H_2O]_0/[TMMG]_0 = 12.5/1/0.038, 25/1/0.05, 50/1/0.20, 250/1/0.50$  の条件で重合した結果、対称型の両末端構造を持ち、数平均分子量  $M_n$  と分子量分散度  $D_w$  がそれぞれ  $3.74 \text{ kg mol}^{-1}, 1.12$ ;  $6.41 \text{ kg mol}^{-1}, 1.07$ ;  $15.0 \text{ kg mol}^{-1}, 1.06$ ;  $54.1 \text{ kg mol}^{-1}, 1.06$  である P(DMS-co-CNPMS) が得られた。これまでに重合を試みた単官能性環状トリシロキサン(VD2, C1PD2, AD2)よりも副反応が起きづらい特徴が観測された。

生成物中のジメチルシロキシ単位と(3-シアノプロピル)メチルシロキシ単位のモル比は約 2/1 であり、CNPD2 が持つそれぞれの構造単位のモル比と一致した。

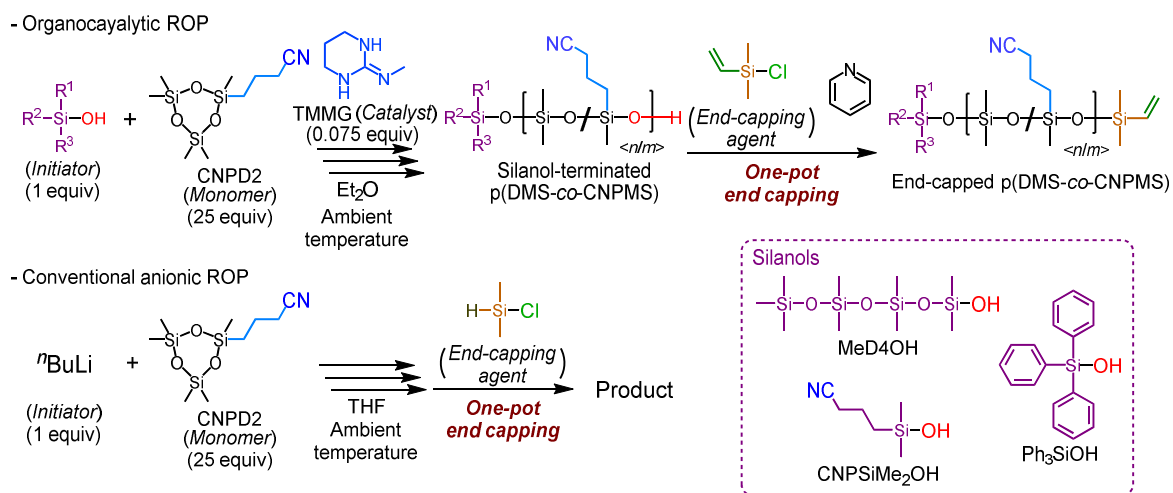
開始剤として水の代わりにシラノールを用い、非対称型直鎖状 P(DMS-co-CNPMS) の合成を試みた(図②-2-1-3-25)。

シラノールとして 1-ヒドロキシ-1,1,3,3,5,5,7,7,7-ノナメチルテトラシロキサン(MeD40H) やトリフェニルシラノールを用い、ジエチルエーテル中室温での CNPD2 の重合を試みた。この場合、重合中における生長末端の Si-OH 基同士の縮合が、他の環状トリシロキサンの開環重合における場合よりも、やや多く発生した。

新たなシラノール開始剤として(3-シアノプロピル)ジメチルシラノール(CNPSiMe<sub>2</sub>OH)を、炭酸水素ナトリウムを用いた(3-シアノプロピル)クロロジメチルシランの加水分解により合成した。CNPSiMe<sub>2</sub>OH を開始剤、TMMG を触媒とする CNPD2 の開環重合は、ジエチルエーテル中室温で、副反応をあまり起こさずに進行した。そして、無色透明な油状液体としてポリ[ジメチルシロキサン-co-(3-シアノプロピル)メチルシロキサン] (P[DMS-co-CNPMS])、数平均分子量  $M_n = 10.6 \text{ kDa}$ 、分子量分散度  $D_w = 1.08$  が得られた。

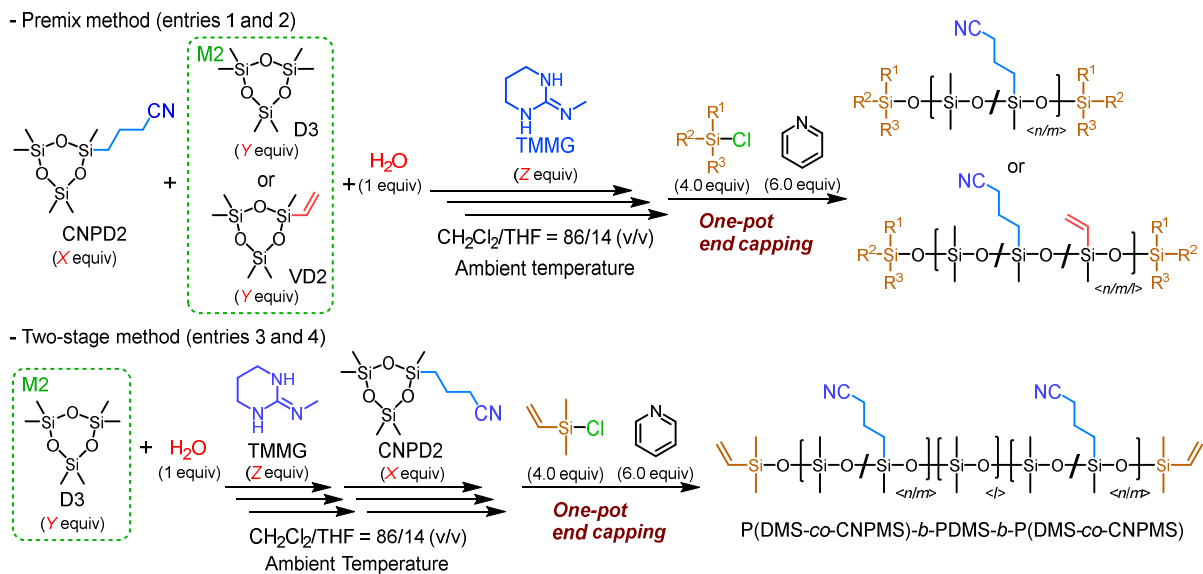
比較として、古典的なアニオン開環重合の開始剤である *n*-ブチルリチウム(*n*BuLi)を用いた CNPD2 の重合反応も行った。CNPD2 の THF 溶液に *n*BuLi のヘキサン溶液を加えることで CNPD2 の重合は進行したが、生成物の  $D_w$  は 1.22 であり大きかった。さらに、*n*BuLi が反応系内のニトリル基と反応してしまったため、生成物が乱れた分子構造を持つことも判明した。従って、CNPSiMe<sub>2</sub>OH と TMMG の組み合わせが CNPD2 の開環重合に適していることが判明した。





図②-2-1-3-25 (上) シラノールを開始剤、TMMG を触媒として用いた CNPD2 の単独重合による P(DMS-co-CNPMs) の合成。(下) *n*-ブチルリチウムを開始剤として用いた CNPD2 のアニオン開環重合による P(DMS-co-CNPMs) の合成の試み

CNPD2 とヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)および CNPD2 とビニルペンタメチルシクロトリシロキサン(VD2)の共重合を、水を開始剤、TMMG を触媒として、塩化メチレン中室温で試みた(図②-2-1-3-26)。どちらの場合も、3-シアノプロピル基やビニル基が良く散らばって導入されているポリシロキサンを与えた。重合における、各成分の初濃度の比は  $[CNPD2]_0/[D3]_0/[H_2O]_0/[TMMG]_0 = 12.5/12.5/1/0.125$  および  $[CNPD2]_0/[VD2]_0/[H_2O]_0/[TMMG]_0 = 12.5/12.5/1/0.075$  とした。重合におけるそれぞれのモノマーの反応速度比は、 $CNPD2/D3 = 0.97/0.50$  および  $CNPD2/VD2 = 0.63/1.17$  であった。生成物の  $M_n$  は 1.09-1.10 であった。さらに、水を開始剤とする重合において、D3 と CNPD2 を段階的に共重合することにより、トリブロック型の連鎖構造を持つ  $P[DMS-co-CNPMs]-block-PDMS-block-P[DMS-co-CNPMs]$  を得ることに成功した。



図②-2-1-3-26 (上)CNPD2 ともう 1 種の環状トリシロキサンのプレミックス法による共重合。  
 (下)CNPD2 ともう 1 種の環状トリシロキサンの段階的共重合

P[DMS-co-CNPMS]はポリジメチルシロキサン(PDMS)とは異なる溶解度を示した(表②-2-1-3-5)。PDMS が良く溶けるヘキサンへの溶解度が悪い一方、PDMS が殆ど全く溶解しないメタノール、アセトニトリル、*N,N*-ジメチルホルムアミドなどの高極性有機溶媒に可溶である特徴を示した。

表②-2-1-3-5 P[DMS-co-CNPMS]とPDMSの溶解度比較

溶媒	p(DMS-co-CNPMS)		PDMS
	通常型	トリブロック型	
ヘキサン	X	P	S
シクロヘキサン	X	S	S
トルエン	S	S	S
ジエチルエーテル	S	S	S
ジクロロメタン	S	S	S
THF	S	S	S
クロロホルム	S	S	S
酢酸エチル	S	S	S
1,4-ジオキサン	S	S	P
アセトン	S	S	P
メタノール	S	P	mX
アセトニトリル	S	S	mX
N,N-ジメチルホルムアミド	S	S	mX
ジメチルスルホキシド	S	S	X
水	X	X	X

X: 不溶, mX: ほとんど溶けない, P: 部分的に溶ける, S: 溶ける

上述の合成で得られたP[DMS-co-CNPMS]の熱天秤(TG)および示差走査熱分析(DSC)測定結果を以下に記述する。

P(DMS-co-CNPMS) ( $M_n = 6.41 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.067$ )の5%および10%重量減少温度はそれぞれ456 °C、487 °Cであり、同程度の平均重合度であるPDMS ( $M_n = 4.8 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.09$ )が示した値、435 °C、454 °Cよりも高かった。

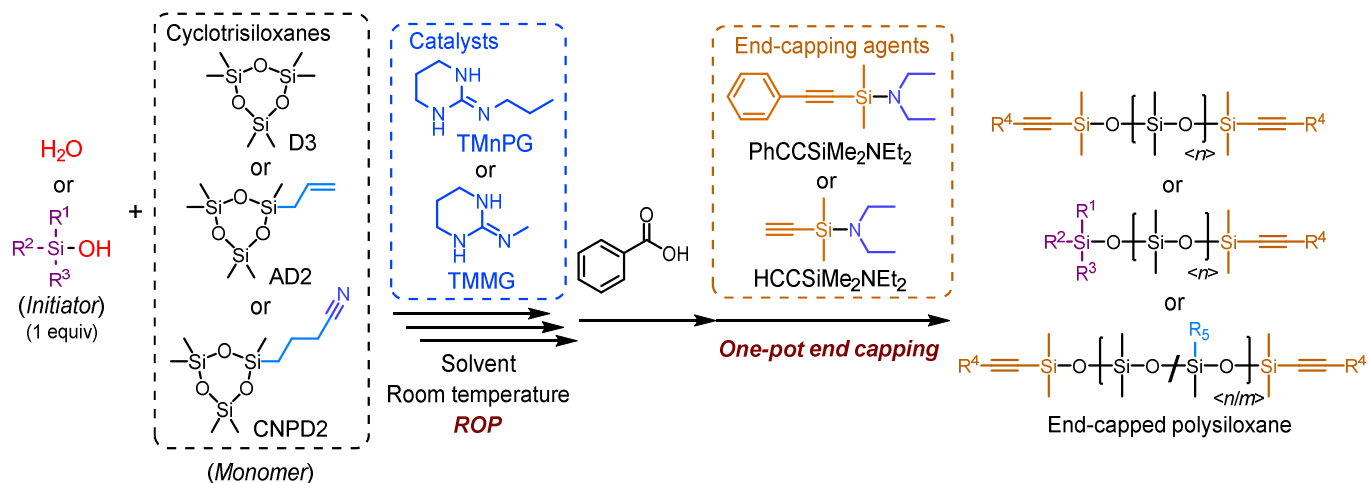
DSCによりCNP2の単独重合で得たP(DMS-co-CNPMS) ( $M_n = 6.41 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.067$ )や、CNP2およびD3段階的共重合で得たP(DMS-co-CNPMS)-*block*-PDMS-*block*-P(DMS-co-CNPMS) ( $M_n = 16.3 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.10$ )のガラス転位点( $T_g$ )や融点( $T_m$ )を求めた。P(DMS-co-CNPMS)は-90 °Cに $T_g$ を示した。PDMSについての文献値よりも低い-126 °Cよりも高かった。一方、 $T_m$ は観測されなかった。

P(DMS-co-CNPMS)-*block*-PDMS-*block*-P(DMS-co-CNPMS)は-120 °Cと-103 °Cに $T_g$ を示した。 $T_m$ は観測されなかった。P(DMS-co-CNPMS)とPDMSのブロックの相溶性が乏しく、独立にドメインを形成することが確認できた。

#### (3)-4. 末端アルキニル化ポリシロキサンの精密合成法の開発

グアニジン触媒を用いた環状トリシロキサンの開環重合により、末端に内部アルキンおよび末端アルキン基を有する直鎖状ポリシロキサンの精密合成に取り組んだ(図②-2-1-3-27)。どちらのアルキン基とも反応性に富んでおり、無触媒および触媒的に様々な反

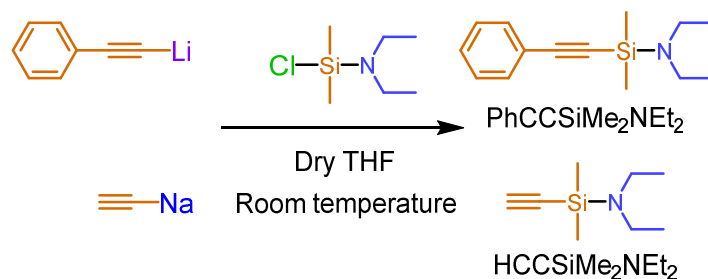
応を受け付ける。しかし、ポリシロキサンへの導入例は殆ど無かった。目的とするポリシロキサンとして、両末端に(フェニルエチニル)シリル基を有するポリ(ジメチルシロキサン) (PDMS)と両末端にエチニルシリル基を有する PDMS を分子設計した。



図②-2-1-3-27 グアニジン触媒を用いた環状トリシロキサンの開環重合による、末端にアルキニル基を有する直鎖状ポリシロキサンの精密合成

この合成は、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D3)の開環重合をグアニジン塩基を触媒、水を開始剤として行った後、脱離基とエチニル基をケイ素原子上に持つ反応性シランを加えることにより行うことを企図した(図②-2-1-3-27)。

エチニル基を持つ反応性シランとして、(ジエチルアミノ)ジメチル(フェニルエチニル)シラン(PhCCSiMe<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)および(ジエチルアミノ)ジメチル(エチニル)シラン(HCCSiMe<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)を合成した(図②-2-1-3-28)。いずれも、ジクロロジメチルシランとジエチルアミンの反応により、先にクロロ(ジエチルアミノ)ジメチルシランを合成した後、リチウムフェニルアセチリドやナトリウムアセチリドとの反応により合成した。



図②-2-1-3-28 アルキニル基を持つアミノシラン 2 種の合成

D3 の重合は、塩化メチレン/テトラヒドロフラン混合溶媒中、水を開始剤、2-プロピル-1,3-トリメチレングアニジン(TMnPG)を触媒として室温で行った(図②-2-1-3-27)。D3 の反応率が 90%前後に達した時点で、TMnPG に対して過剰量の安息香酸を加えて TMnPG を

失活させた後、PhCCSiMe<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>あるいはHCCSiMe<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>をPDMSが持つSi-OH基に対して1.5当量加えて末端封止反応を行った。この反応は3時間以内に完結した。粗生成物をアセトニトリルで洗浄することにより、目的とする末端アルキン化PDMSをそれぞれ合成することができた。いずれも数平均分子量  $M_n$  6000程度で、分子量分散度は1.08-1.09であった。

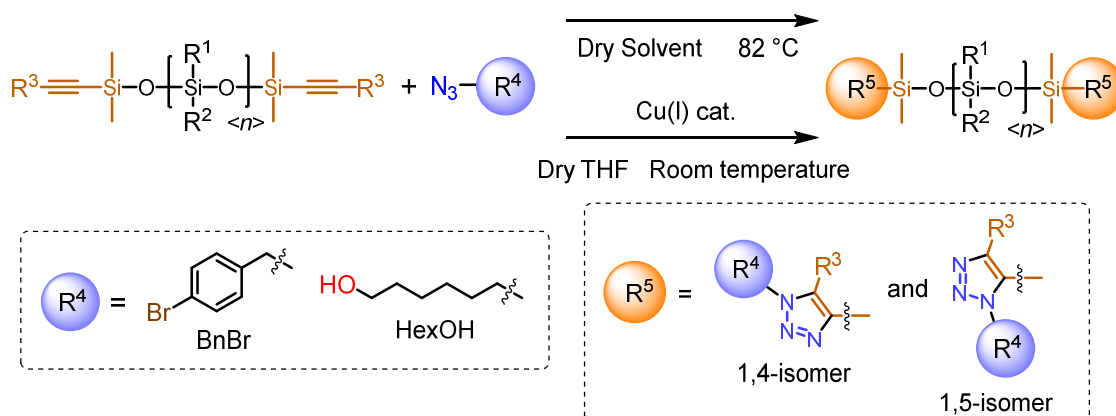
以上、シラノールを開始剤とする重合および、アリルペンタメチルシクロトリシロキサン(AD2)やCNPD2をモノマーとする重合においても、アルキニル基を持つアミノシランを末端封止剤として用いることができ、それぞれ対応する末端非対称型ポリシロキサンや、側鎖官能性ポリシロキサンを精密合成することができた。

末端にアルキニル基を有するポリシロキサンは非触媒的および触媒的なHuisgen反応により、有機アジドと反応して末端構造変換を起こせることを確認できた(図②-2-1-3-29)。

末端にアルキニル基を有するポリシロキサンと4-ブロモベンジルアジド(N<sub>3</sub>BnBr)の間の無触媒的Huisgen反応は82℃という比較的低温においても高い位置選択性にて進行した。

また、HCCSiMe<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>を用いて合成した末端にエチニルジメチルシリル基を有するポリシロキサンは、臭化銅(I)とトリエチルアミンからなる触媒に対して安定であり、N<sub>3</sub>BnBrや6-アジド-1-ヘキサノールとの触媒的Huisgen反応を常温(24-26℃)で副反応無く進行させた。

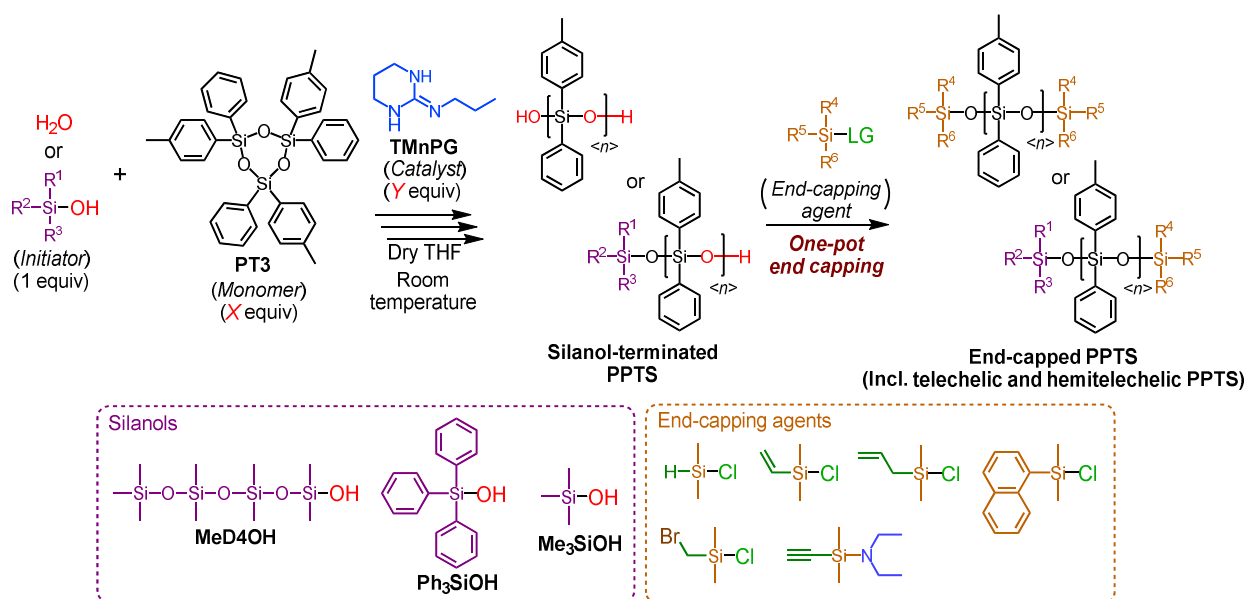
AD2の単独重合の結果得られた、側鎖にアリル基、末端にエチニル基を有するポリシロキサンは、臭化銅(I)とトリエチルアミンからなる触媒を用いた触媒的Huisgen反応において、側鎖のアリル基が反応を受けることなく、エチニル基だけ選択的に反応することが判明した。この結果は、エチニル基とアリル基がそれぞれ別々の構造変換反応にて選択的に構造変換を行えることを示した。



図②-2-1-3-29 無触媒的および触媒的Huisgen反応による、末端にアルキニル基を有するポリシロキサンの末端構造変換

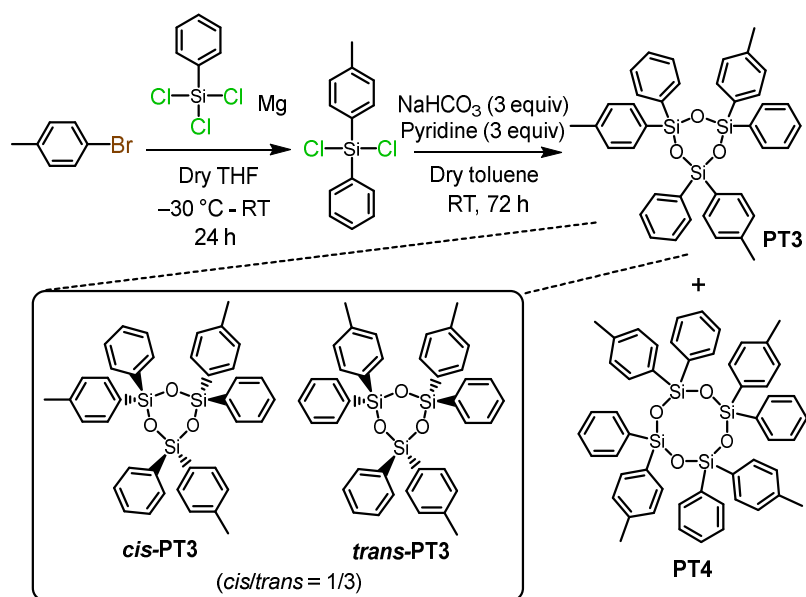
(3)-5. ポリ[フェニル(*p*-トリル)シロキサン]の精密合成法の開発

常用される固体状のシリコンは通常熱硬化性樹脂であり、溶媒に不溶のネットワークポリマーである上、熱的に融解することもできない。そこで、常温で固体状となりながら、熱により可逆的に融解でき、かつ有機溶媒に可溶であるポリシロキサンの精密合成を目的として、グアニジン塩基を触媒とする 1,3,5-トリフェニル-1,3,5-トリ(*p*-トリル)シクロシロキサン(PT3)の開環重合によるポリ[フェニル(*p*-トリル)シロキサン](PPTS)の合成法の開発を試みた。TMnPG を触媒、クロロシランやアミノシランを末端封止剤として用いることで、制御された数平均分子量  $M_n$  を持ち、分子量分散度  $D_w$  が小さい、様々な末端対称型および非対称型直鎖状 PPTS を精密に合成することができた(図②-2-1-3-30)。



図②-2-1-3-30 水やシラノールを開始剤、グアニジン塩基を触媒とする 1,3,5-トリフェニル-1,3,5-トリ(*p*-トリル)シクロトリシロキサン(PT3)の開環重合によるポリ[フェニル(*p*-トリル)シロキサン](PPTS)の精密合成

モノマーである PT3 の合成は 2 段階で行った(図②-2-1-3-31)。第一に、金属マグネシウムを用いてトリクロロ(フェニル)シランと 4-ブロモトルエンを縮合した後、減圧蒸溜することによりジクロロ(フェニル)-*p*-トリルシランを収率 68%で合成した。得られたジクロロシランを、脱水ジエチルエーテル中室温で炭酸水素ナトリウムを用いて加水分解することにより、PT3 と 1,3,5,7-テトラフェニル-1,3,5,7-テトラ(*p*-トリル)シクロテトラシロキサン(PT4)の混合物として粗生成物を得た。この粗生成物をヘキサン/ジエチルエーテル=9/1(v/v)の混合溶媒で抽出することにより、可溶分として PT4(4 種の構造異性体の混合物)を、不溶分として PT3 (cis/trans<sup>~</sup>1/2 の混合物)を白色固体として得た。PT3 の収率は 32%であり、過去の別法での PT3 の合成収率を大きく上回った。



図②-2-1-3-31 PT3 の合成経路

PT3の開環重合を、水を開始剤、1,3-トリメチレン-2-*n*-プロピルグアニジン(TMnPG)を触媒としてテトラヒドロフラン(THF)中、室温で行うことにより、両末端対称型PPTSを精密合成することができた(図②-2-1-3-32)。 $[PT3]_0/[H_2O]_0/[TMnPG]_0 = 10/1/0.4$ 、 $[PT3]_0 = 0.27 \text{ mol L}^{-1}$ の条件での重合では、反応時間23.5時間でPT3の反応率が93%に到達した。反応液にピリジンとアリル(クロロ)ジメチルシランを順に加えることで、重合の停止と生成したポリマーの末端封止を同時に行った。生成物は濃縮物をアセトニトリルやメタノール繰り返し洗浄することにより精製することができた。そして、白色固体として目的とするPPTS ( $M_n = 7.2 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_n = 1.08$ ) が得られた。

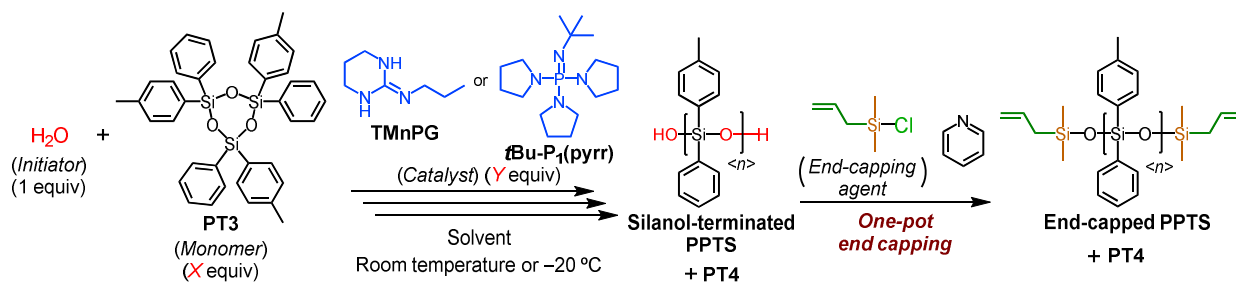
この水を開始剤、1,3-トリメチレン-2-*n*-プロピルグアニジン(TMnPG)を触媒とするPT3の開環重合をテトラヒドロフラン(THF)中室温で、様々なクロロシランやアミノシランを末端封止剤として行うことにより、様々な末端構造を持つPPTSの合成に成功した(図②-2-1-3-30)。末端官能基として、ビニル基、アリル基、ブロモメチル基、エチニル基を導入できた。これらは、様々なブロックコポリマーやマルチブロックコポリマーのハードセグメントとしての利用が期待できる。

この開環重合を制御するカギは、溶媒としてTHFを使用すること、および適切な反応時間にて重合を停止すること、適切な有機強塩基を触媒として用いることの3つであった。例として、水を開始剤、1,3-トリメチレン-2-*n*-プロピルグアニジン(TMnPG)を触媒とするPT3の開環重合は塩化メチレン中やトルエン中常温ではほとんど進行しないことが判明した。どちらの重合とも $[PT3]_0/[H_2O]_0/[TMnPG]_0 = 10/1/0.4$ の条件で行ったが、PT3および、生成するPPTSの塩化メチレンおよびトルエン中への溶解度が低いため、PT3の初濃度を低くしなければならなかったことが最も影響した。塩化メチレン中での重合は355時間で40%、トルエン中での重合は96時間で17%しか進行しなかった。

また、TMnPGではなく、TMnPGよりも塩基性度が100-1000倍高いフォスファゼン塩基tBuP1(pyrrr)を触媒として用いた場合には、PT3の開環による分子鎖の生長と同時に、成長し



た分子鎖の解重合が起き、高分子量の PPTS を得ることができなかった。

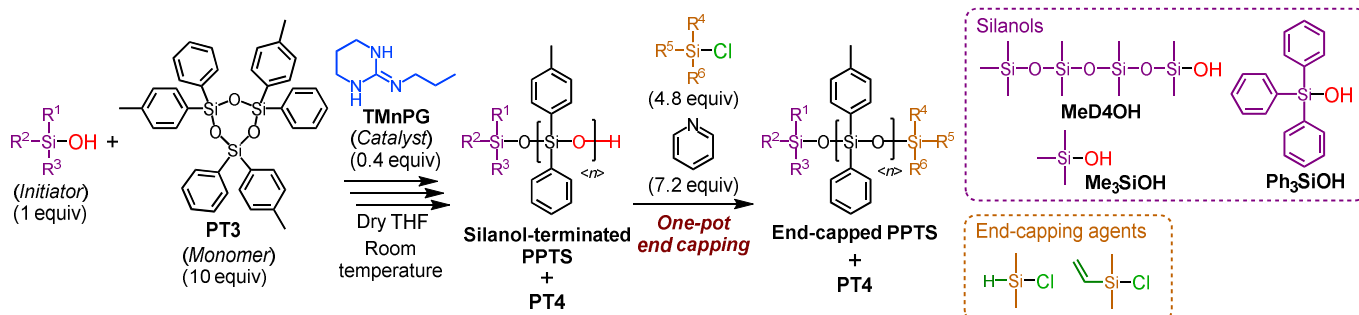


図②-2-1-3-32 水を開始剤、グアニジン塩基を触媒とする PT3 の開環重合による両末端対称型 PPTS の精密合成

シラノールを開始剤とする重合により非対称型直鎖状の PPTS が得られることが判明した (図②-2-1-3-33)。PT3 の開環重合を、1-ヒドロキシ-1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 7-ノナメチルテトラシロキサン (MeD4OH) を開始剤、TMnPG を触媒として THF 中、室温で行った。 $[PT3]_0/[MeD4OH]_0/[TMnPG]_0 = 10/1/0.4$ 、 $[PT3]_0 = 0.27 \text{ mol L}^{-1}$  の条件での重合では、反応時間 17.5 時間で PT3 の反応率が 95.3% に到達した。クロロジメチルシランを用いた末端封止の後、粗生成物のトルエン中からメタノール中への再沈澱により、白色固体として  $\alpha$ -トリメチルシリル- $\omega$ -ジメチルシリル-PPTS (数平均分子量  $M_n = 10.1 \text{ kDa}$ 、分子量分散度  $D_w = 1.11$ ) を得た。

非対称型直鎖状の PPTS の合成におけるシラノールの構造の影響を、トリフェニルシラノールやトリメチルシラノール ( $Me_3SiOH$ ) を開始剤、TMnPG を触媒として THF 中、室温で行う PT3 の重合により検証した。 $Me_3SiOH$  を開始剤とする重合では他のシラノールよりも分子量分布が広い PPTS を与えることが判明した。重合初期に  $Me_3SiOH$  が関与する縮合反応が多く起きることが原因として考えられる。

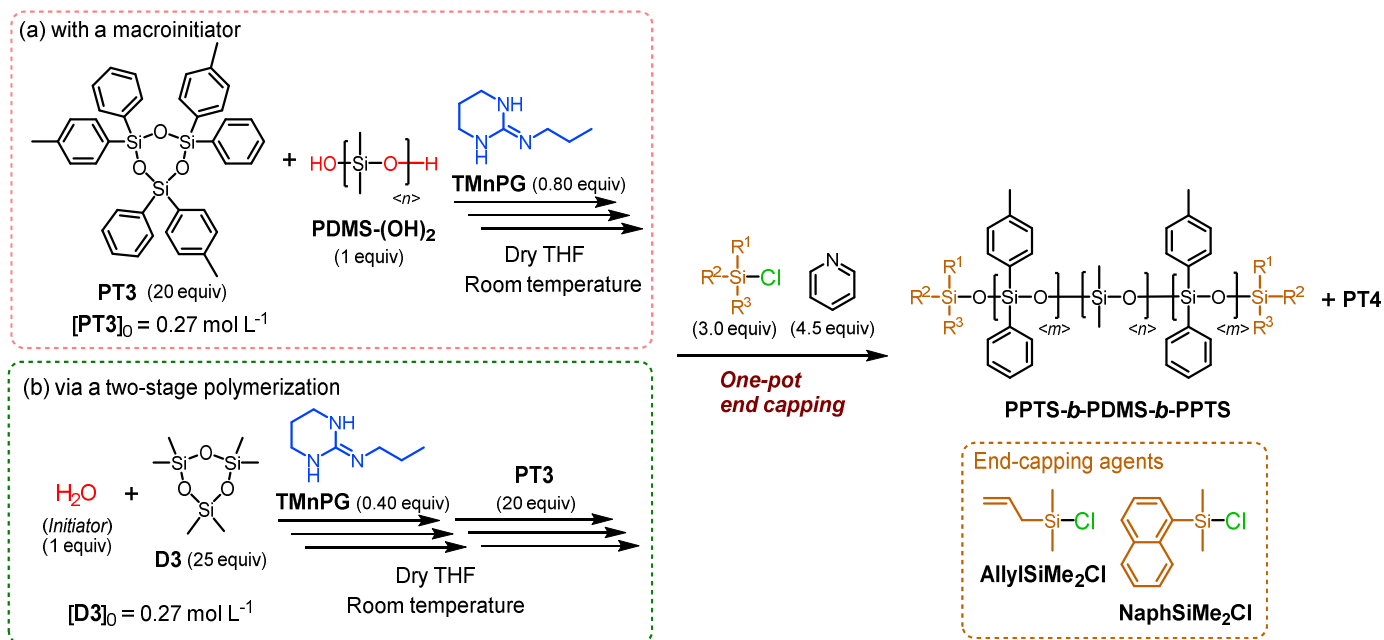
さらなる比較対象として、PT3 の重合をリチウムトリメチルシラノレート ( $Me_3SiOLi$ ) を開始剤として THF 中室温で行った結果、TMnPG を触媒として用いる系よりも重合の進行が遅いことが判明した。 $[PT3]_0/[Me_3SiOLi]_0 = 10/1$  の条件での重合では、276 時間の反応で反応率が 43.4% にしかなかった。



図②-2-1-3-33 シラノールを開始剤、グアニジン塩基を触媒とする PT3 の開環重合による両末端対称型 PPTS の精密合成

PPTS と PDMS のトリブロックコポリマー、PPTS-*b*-PDMS-*b*-PPTS の精密合成を 2 つの方法で

達成した(図②-2-1-3-34)。それは、両末端に Si-OH 基を持つ PDMS (PDMS-(OH)<sub>2</sub>) をマクロ開始剤、TMnPG を触媒として用いた PT3 の開環重合、および水を開始剤、TMnPG を触媒として用いた D3 と PT3 の段階的重合である。どちらの方法でも PPTS および PDMS セグメントの長さを制御することができた上、生成物の  $D_M$  は 1.09-1.17 で小さかった。



図②-2-1-3-34 PPTS と PDMS のトリブロックコポリマーである PPTS-*b*-PDMS-*b*-PPTS の精密合成

得られた PPTS や PPTS-*b*-PDMS-*b*-PPTS は様々な有機溶媒に良好な溶解度を示した(表②-2-1-3-6)。

表②-2-1-3-6 PPTS と PDMS の溶解度比較

溶媒	PPTS <sup>a</sup>	PDMS
ヘキサン	X	S
シクロヘキサン	X	S
トルエン	S	S
ジエチルエーテル	X	S
ジクロロメタン	S	S
THF	S	S
クロロホルム	S	S
酢酸エチル	S	S
1,4-ジオキサン	S	P
アセトン	X	P
メタノール	X	mX
アセトニトリル	mX	mX
<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド	P	mX
ジメチルスルホキシド	X	X
水	X	X

<sup>a</sup>  $M_{n,NMR} = 7.17 \text{ kg mol}^{-1}$ ; 数平均重合度 = 32.7;  $D_M = 1.085$  (Table 1, entry 1).

X: 不溶, mX: ほとんど溶けない, P: 部分的に溶ける, S: 溶ける

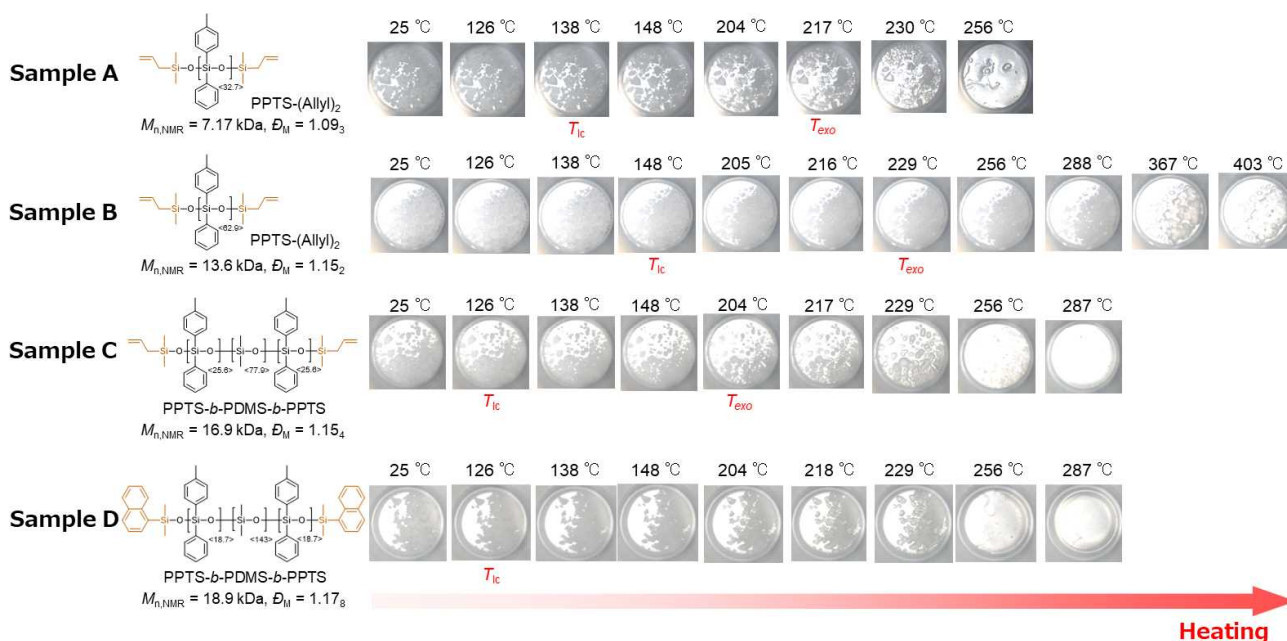
上述の合成で得られた PPTS の熱天秤(TG)および示差走査熱分析(DSC)測定結果を以下に記述する。

PPTS ( $M_n = 7.2 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.08$ ) の 5% および 10% 重量減少温度はそれぞれ 524 °C、540 °C 以上であり、同程度の平均重合度である PDMS ( $M_n = 6.2 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.09$ ) が示した値、435 °C、454 °C よりも高かった。また、過去に報告された、従来法による PT3 のアニオン開環重合により得られた PPTS の重量減少温度よりも高かった。

DSC は、PPTS が加熱や冷却時に複数の相転移を示すことを明らかにした。例として、PPTS ( $M_n = 7.2 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.08$ ) は常温では固体であったが、200 °C 前後で可逆的に軟化および液化(融解あるいは液晶転移)することが判明した。また、DSC 曲線にて、1 度目の加熱時に 140 °C に液晶移転点(メソ相転移)、216 °C に結晶化点を示したが、2 度目の加熱時には、91 °C と 136 °C に液晶移転点(メソ相転移点)を示したものの、結晶化点は示さなかった。目視では 130 °C 以上で徐々に軟化し、次いで液状に変化する様が観測された(図②-2-1-3-35、Sample A)。

また、PPTS-*b*-PDMS-*b*-PPTS の DSC は PPTS と PDMS が独立したドメインを形成していること

を示した。例として、対称型直鎖状のトリブロックコポリマーPPTS-*b*-PDMS-*b*-PPTS ( $M_n = 16.9 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $D_M = 1.15$ , PPTS セグメントの数平均重合度 = それぞれ 26, PDMS セグメントの数平均重合度 78) は 1 度目の加熱時に 126 °C に液晶移転点 (メソ相転移)、204 °C に結晶化点を示したが、2 度目の加熱時には、123 °C 液晶移転点 (メソ相転移点) を示したものの、結晶化点は示さなかった。また、PDMS セグメントに由来するガラス転移点を -118 °C に示した。目視では 160-230 °C の区間にて液状に変化する様が観測された(図②-2-1-3-35 Sample C)。



図②-2-1-3-35 PPTS と PDMS のトリブロックコポリマーである PPTS-*b*-PDMS-*b*-PPTS の精密合成

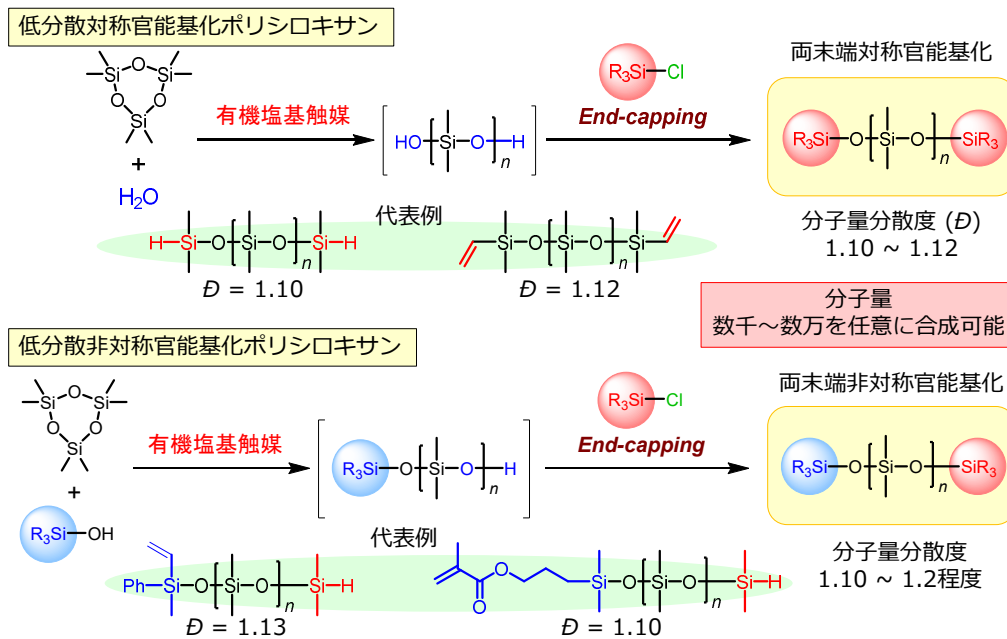
この新たな構造が制御された PPTS の簡便な精密合成法はポリシロキサンセグメントを持つポリマーの分子設計の可能性を拡大するものである。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

シラノールを開始剤、有機塩基を触媒として用いる環状トリシロキサンの開環重合、これに続く末端封止反応により、両末端に異なる構造を持つ非対称型の直鎖状ポリシロキサンを精密合成することができた。また、水を開始剤、有機塩基を触媒として用いる環状トリシロキサンの開環重合、これに続く末端封止反応により、両末端に同じ構造を持つ対称型の直鎖状ポリシロキサンを精密合成することができた(図②-2-1-3-36)。シラノール同士の縮合反応(二量化)やバックバイティングなどの副反応を抑制できる反応条件の探索を行い、合成の信頼性を高めた。また、シラノール合成法の確立に取り組み、目的とするシラノールを安定的かつ必要な量を合成できる体制を整えた。また、重合に使用するグアニジン塩基の合成法を突き詰め、安定的に純度良くグアニジン塩基を合成できるようになった。

環状トリシロキサンの合成法開発に取り組み、市販されていない環状トリシロキサンを合成する方法を開発した。新規な環状トリシロキサンを用いて得られるポリシロキサ

ンについて、物性を測定した。



図②-2-1-3-36 有機塩基触媒を用いた低分散ポリシロキサン合成法開発

従来、分子量分散度が小さく平均分子量が制御されたポリシロキサンを合成するためには、リチウム化合物を開始剤として用いた環状トリシロキサンのアニオン開環重合を行う必要があった。この重合は厳密な脱水条件と不活性ガス雰囲気下で行う必要があったが、新たに開発した有機塩基を触媒とする開環重合は簡便な実験操作および実験装置で達成することができた。

従来のアニオン開環重合法では、反応性の官能基を持つアルキルリチウム又はリチウムシラノレートの合成、精製、貯蔵が非常に難しいため、両末端にそれぞれ異なる反応性官能基を有するヘテロテルケリックポリシロキサンの合成は非常に難しかった。新たに開発したシラノールを開始剤とする重合法では、反応性官能基を有するシラノールの単離精製が非常に容易であった。ビニル基を有するシラノールを開始剤とする重合の際、様々な官能基を有するクロロシランを用いて末端封止反応を行うことで、様々な反応性官能基を持つヘテロテルケリックポリシロキサンを合成できるようになった。

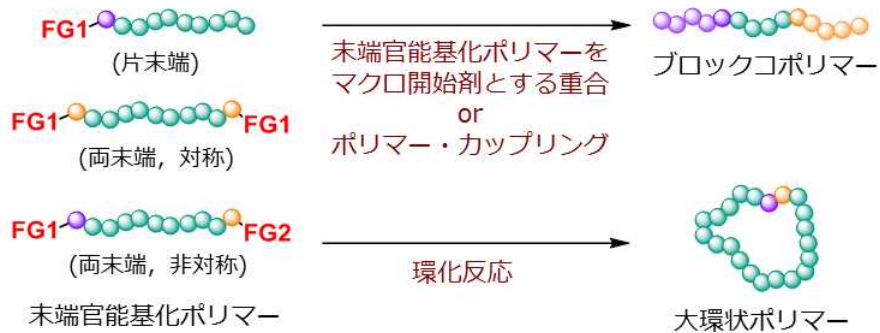
また、従来分子量分散度が小さなテルケリックポリシロキサンを合成するためには、ジリチウムジフェニルシランジオレートなどを調製して開始剤として用いる必要があったが、開発した重合法では環状トリシロキサンの溶液に単純に水と有機塩基を添加するだけでその精密合成を達成できた。

今後は開発した本技術をもとに合成した、構造が精密に制御されたポリシロキサン化合物の用途を探索し、展示会、学会発表、サンプル提供などを通して開発した合成技術の周知に努め、実用化に向けサンプル提供や共同研究への展開を行う。

以下に示すように（図②-2-1-3-37）、構造が制御されたポリシロキサンは、他の末端官能基化ポリマーとの高効率高分子反応により、ポリシロキサンセグメントを有するブロッ

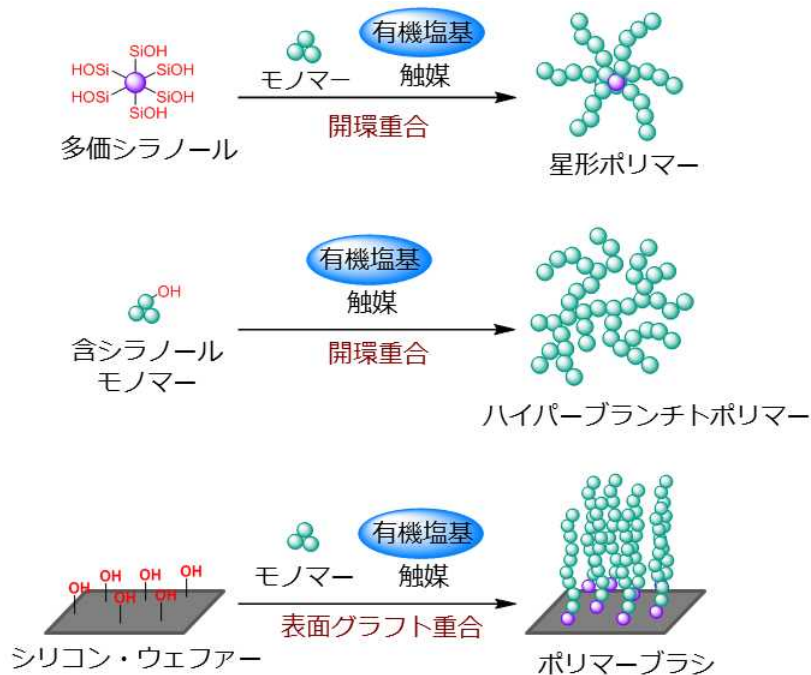


クコポリマーの精密合成に利用することができる。



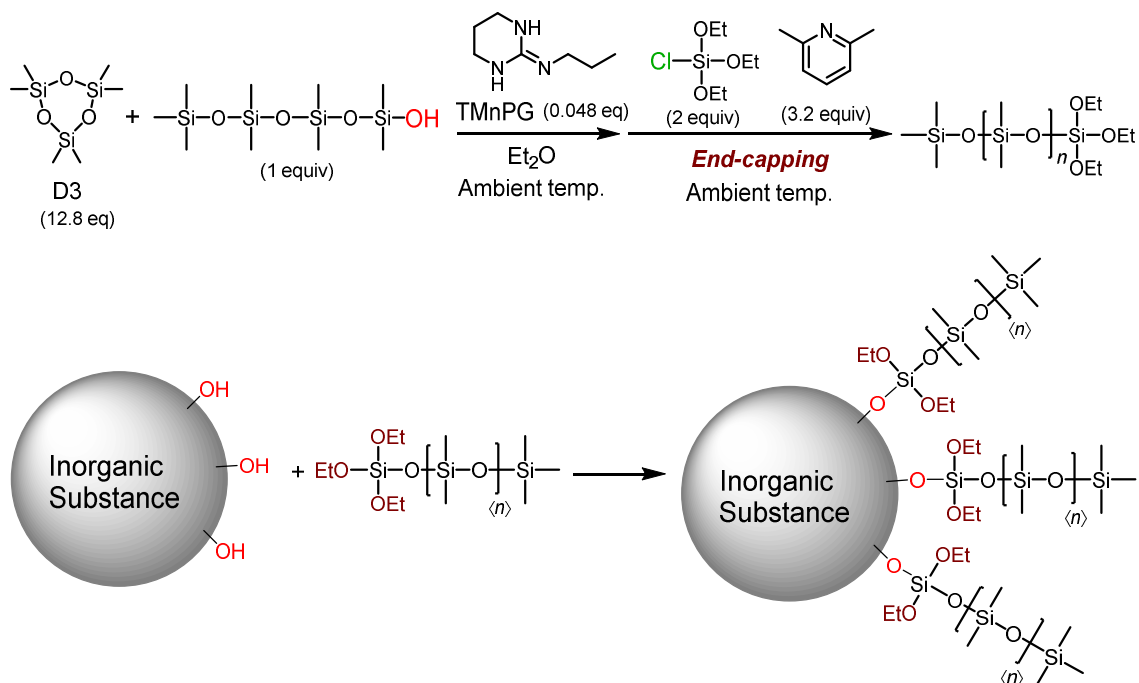
図②-2-1-3-37 末端官能基化ポリシロキサンを前駆体とするブロックコポリマーや大環状ポリマーの合成

また、本技術の応用として、以下に示すように（図②-2-1-3-38）、多価シラノールを開始剤とする重合法の確立により、従来の合成法では精密合成が困難であった構造が明確な星型ポリシロキサンの合成が可能となることが期待できる。さらに、シラノール基を有する環状トリシロキサンの合成に成功したならば、これを開始剤兼モノマーとして用いた重合による、従来の合成法では精密合成が困難であった超多分岐ポリシロキサン（ハイパーブランチト・ポリシロキサン）の合成を確立できると期待される。また、表面に Si-OH 基を有する無機物の表面開始グラフト重合により、高密度ポリシロキサンプラシで表面修飾された無機物を得ることができると期待される。



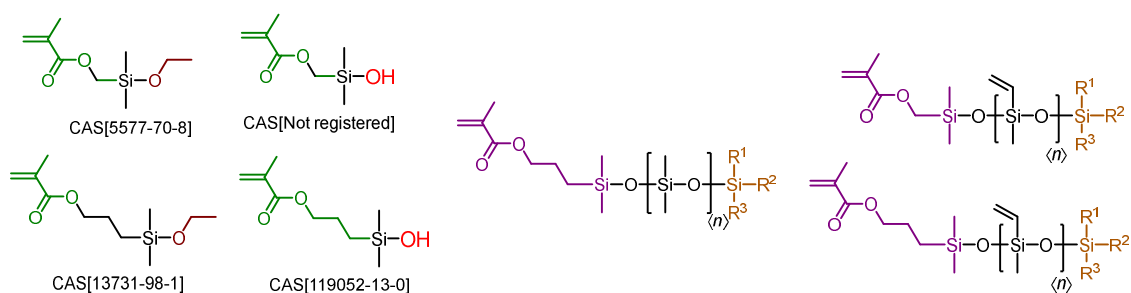
図②-2-1-3-38 多価シラノール、含シラノールモノマー、表面に水酸基を有する固体物質を出発原料とする星型ポリシロキサン、ハイパーブランチトポリシロキサン、ポリシロキサンプラシの合成

これらのうち、片末端官能基化ポリシロキサンの応用として、これまで末端にトリエトキシシリル基を持ち、分子量分散度が小さい PDMS を無機材料の表面処理用として試行している(図②-2-1-3-39)。



図②-2-1-3-39 片末端トリエトキシシリル化ポリシロキサンの精密合成と、無機材料の表面処理への応用

また、合成に成功したメタクリロイル基を持つ低分子ケイ素化合物、ならびに片末端にメタクリロイル基を持つポリシロキサンについては、コンタクトレンズなどの有機ケイ素含有ゲル材料や歯科用材料原料としての応用が期待できる(図②-2-1-3-40)。



図②-2-1-3-40 合成に成功したメタクリロイル基を持つ低分子ケイ素化合物ならびに片末端にメタクリロイル基を持つポリシロキサン

#### (5) 参考文献

1) *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*; Brook, M. A. Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1999, p 258-274.



- 2) Williams, D. B. G.; Lawton, M. *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 8351.
- 3) Gnanou, Y.; Rempp, P. *Makromol. Chem.*, **1988**, *189*, 1997.
- 4) Battjes, K. P.; Kuo, C.-M.; Miller, R. L.; Saam, J. C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 790.
- 5) Peng, W.; Xie, Z. *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 1292.
- 6) Saxena, A.; Rajaraman, S.; Leatherman, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 752.
- 7) Bontems, S. L.; Stein, J.; Zumbur, M. A. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 2697.
- 8) Cella, J. A.; Carpenter, J. C. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, 23.
- 9) Birkhofer, L.; Ritter, A.; Dickopp, H. *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1473.
- 10) Andrianov, K. A.; Severnyi, V. V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1960**, *134*, 1347.
- 11) Andrianov, K. A.; Severnyi, V. V. *J. Organomet. Chem.*, **1964**, *1*, 268.
- 12) Severnyi, V. V.; Andrianov, K. A. *J. Organomet. Chem.*, **1964**, *1*, 340.
- 13) Brown, P. L.; Hyde, J. F. US3162662.
- 14) Aoyagi, N.; Furusho, Y.; Endo, T. *Synlett* **2014**, *25*, 983.
- 15) Aoyagi, N.; Endo, T. *Synth. Commun.*, **2017**, *47*, 442.
- 16) Kreshkov, A. P.; Karateev, D. A.; Fyurst, V. I. *J. Appl. Chem. USSR*, **1961**, *34*, 2564.

## ②-2-1-4 反復シロキサン結合形成による構造制御オリゴシロキサンのワンポット合成技術 (産業技術総合研究所)

### (1) 成果概要

産総研では、配列構造が精密に制御されたオリゴシロキサンを選択的に合成する手法として、 $B(C_6F_5)_3$  触媒によるアルコキシシラン類とジヒドロシラン類との脱炭化水素的クロスカップリング反応と同じく  $B(C_6F_5)_3$  触媒によるカルボニル化合物のヒドロシリル化反応を、一つの反応容器内で交互に繰り返し行うことで、逐次的にシロキサン結合形成を行うワンポット合成技術を開発した<sup>1)</sup>。本技術の適用範囲拡大に向けての検討を行い、分子量は同一で配列構造のみが異なる配列異性体を選択的に作り分けることができたほか、スピロシロキサン構造も選択的に合成できることを見出した。また、官能基許容性についても実験による検討を行い、オレフィンやクロロアルキル基が共存可能であることを見出し、これにより二官能性の構造制御オリゴシロキサンの合成も可能となった。さらに、ジメチルシリルユニットを導入するためにジメチルシランそのものを本ワンポット合成へ適用することが困難であったところ、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンがジメチルシラン前駆体として利用可能であることを見出し、これによりジメチルシリルユニットの導入が可能となった。加えて、本ワンポット合成技術を用いて合成される構造制御オリゴシロキサンを原料に用いてトリヒドロシラン類との共重合を行うことにより、原料の構造が保持され、なおかつ規則的に Si-H 基を有する定序性ポリシロキサンを合成することにも成功した。

### (2) 目的・背景

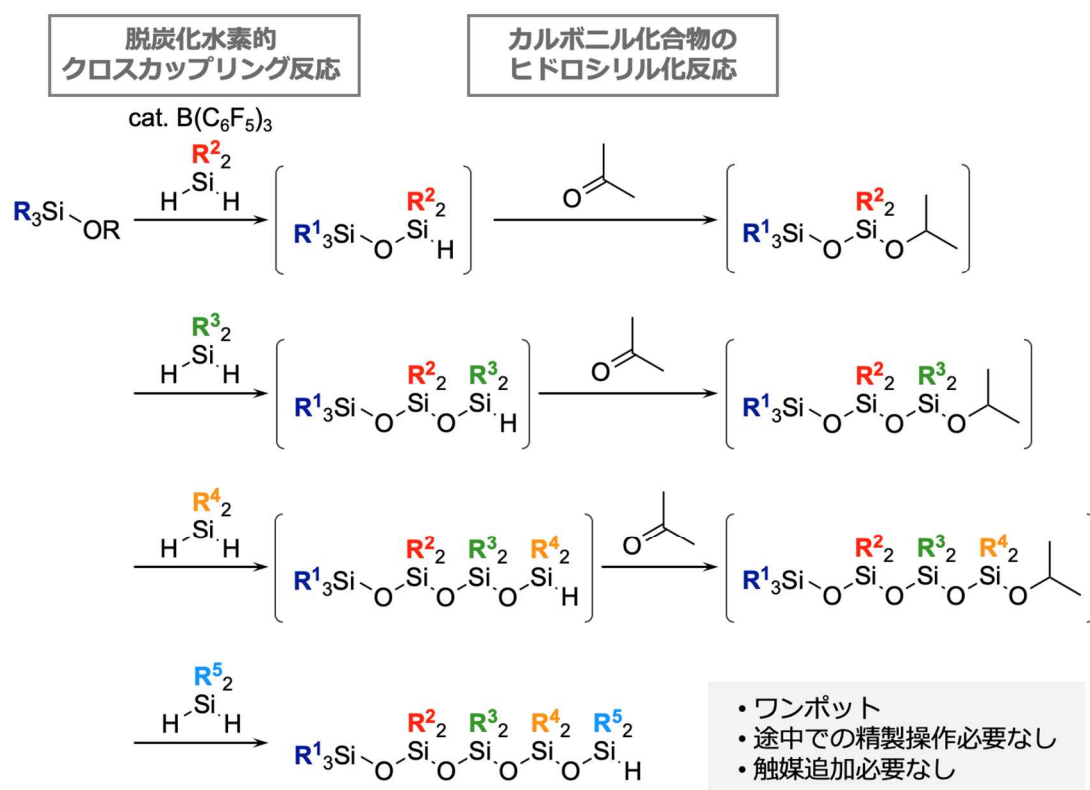
ペプチドや核酸、糖鎖といった生体高分子の合成においては、アミノ酸などのモノマーを反復して反応させることで、逐次的にモノマーユニットを伸長させる配列制御合成技術が確立されており、自動合成装置も開発されている<sup>2)</sup>。その最たる例がペプチド固相合成法であり、この手法の登場により多種多様な配列構造を有するペプチドを簡便に入手することができるようになったことで、生命科学や創薬科学分野の研究が飛躍的に進展したことに疑いの余地はない。最近では、逐次的な炭素-炭素結合形成によって、ポリエチレンやオリゴアレーンなどの複雑な構造を有する有機化合物を選択的に合成することも可能になっている<sup>3)</sup>。このように、繰り返し構造を有する化合物の選択的な合成においては、逐次的にモノマーを反応させてユニット伸長させる手法が極めて有効である。

シリコーン（ポリシロキサン）もまた反復する  $-(R_2Si-O)-$  ユニットの主骨格に有しており、逐次的なシロキサン結合形成によって配列構造を制御して合成することが可能である<sup>4)</sup>。例えば、Kung らはシラノール原料 ( $(tBuO)_3SiOH$ ) に対してジクロロシラン類 ( $Me_2SiCl_2$ ) とシランジオール類 ( $Ph_2Si(OH)_2$ ) を交互に反応させることで、逐次的にシロキサン結合を形成する手法を開発している<sup>5)</sup>。また、Arzumanyan と Muzafarov らはヒドロシランを銅触媒存在下で酸素酸化することでシラノールへと変換し、これをクロロヒドロシラン類 ( $MeSiHCl_2$ ) と縮合させることでシロキサン結合を形成し、さらに残ったヒドロシラン部位を再び酸素酸化によりシラノールへと変換する手法を報告している<sup>6)</sup>。このように逐次的にシロキサン結合を形成する手法がこれまでにいくつか報告されているが、既存手法はいずれもシロキサン結合形成にクロロシラン類とシラノール類の縮合反応を利用しているため、副生する塩化水素を中和するために塩基を添加し、生じた塩を除去する工程が必要となる。シロキサン結合形成

ごとにこの精製操作が必要であり、多段階の合成を行うには操作が煩雑になりすぎるという欠点があった。また、シランジオール類やクロロヒドロシラン類をモノマー原料として用いているため、入手可能な市販原料に限られる上、原料自体が加水分解や脱水縮合を起こしやすく、保存や取り扱いに注意する必要があるがあった。そのため、クロロシラン類とシラノール類の縮合反応に依らない逐次的なシロキサン結合形成法の開発が求められていた。

### (3) 成果

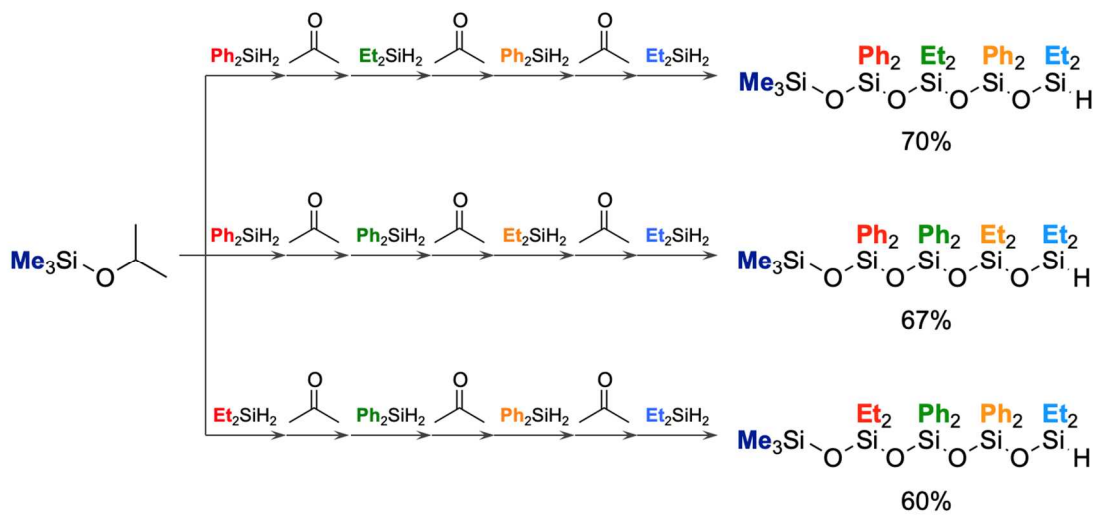
上述の背景のもと、当該研究開発項目では、2016年度に簡便な反復シロキサン結合形成法の開発について検討を行い、 $B(C_6F_5)_3$ 触媒によるアルコキシシラン類とジヒドロシラン類との脱炭化水素的クロスカップリング反応と、同じく  $B(C_6F_5)_3$ 触媒によるカルボニル化合物のヒドロシリル化反応を、一つの反応容器内で交互に繰り返し行うことで、逐次的にシロキサン結合を形成できることを見出した(図②-2-1-4-1)。本手法では、多段階の反応を一つの反応容器内で連続して行うことができるため、従来法に比べて操作を格段に簡略化することができる。加えて、モノマー原料であるジヒドロシラン類は安定であり多様なものを容易に入手できるため、さまざまな構造制御シロキサンを合成することができる。



図②-2-1-4-1 シロキサン化合物のワンポット配列制御合成法

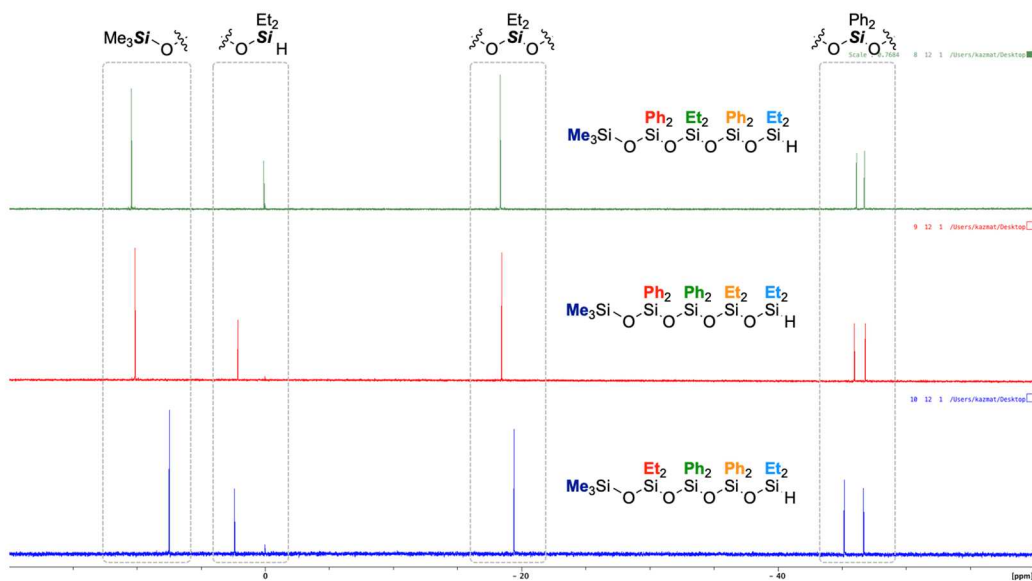
上記のワンポット配列制御合成法では、加えるジヒドロシランの順番どおりにシロキサン結合を一つずつ伸ばさせることができる。このことをより明確に示すため、同一分子量で配列構造だけが異なる配列異性体の作り分けを行った(図②-2-1-4-2)。 $Me_3SiOiPr$  に対して

Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> と Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> をそれぞれ 2 回ずつ作用させて対応するペンタシロキサンを合成することとし、ジヒドロシランを加える順番を 1) Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>、2) Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>、および 3) Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>→Et<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> の 3 とおりで合成を行った。得られたペンタシロキサンは、高分解能 ESI-TOFMS 解析により、それぞれ 697.2422、697.2458、697.2442 にピークを観測したことから、分子量が同一であることを確認した ([C<sub>35</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>Na]<sup>+</sup> (M+Na): 697.2448)。一方で、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}、<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR により解析を行ったところ、それぞれ異なるスペクトルを与えることを見出した。以下に、<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR スペクトルを示す(図②-2-1-4-3)。以上から、本手法を用いると、加えるジヒドロシランの順番どおりの配列構造を有するオリゴシロキサンが得られることを確認した。



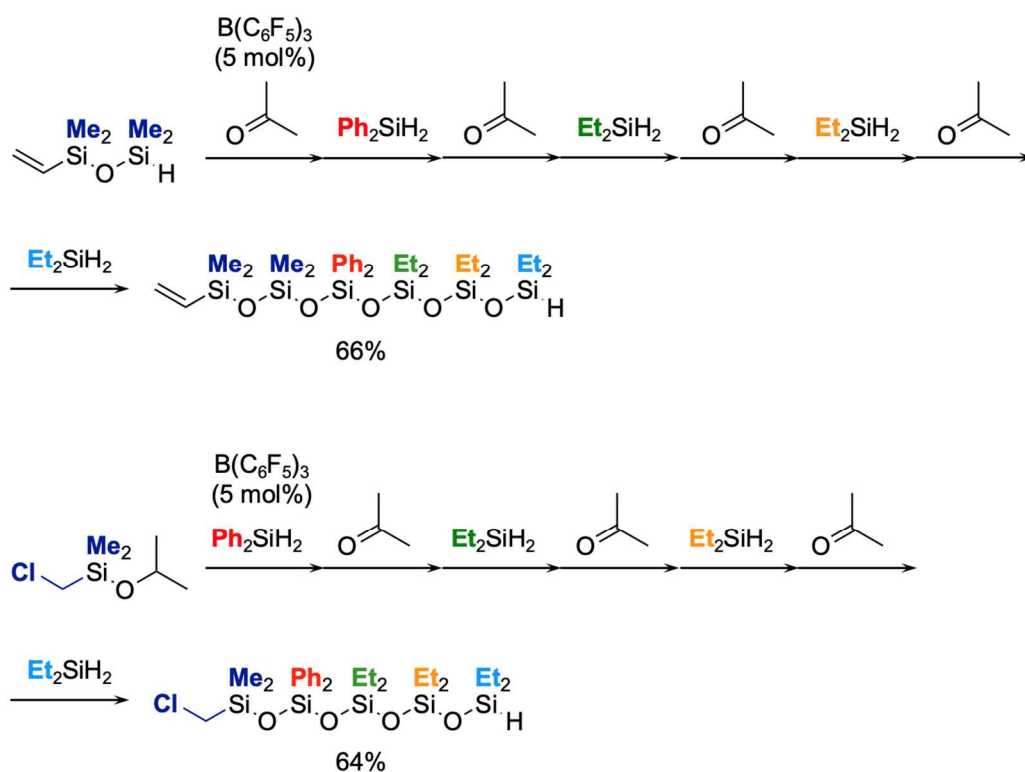
図②-2-1-4-2 配列異性体の作り分け

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)



図②-2-1-4-3 配列異性体の作り分け : <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} NMR スペクトルの比較

ついで、官能基許容性について実験による検討を行った。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>触媒によるヒドロシランの活性化を鍵とする反応がこれまでに数多く報告されている<sup>7)</sup>。アルコールやエーテル、エステルなどの酸素系官能基や1級アミンや2級アミン、イミンなどの窒素系官能基は速やかにヒドロシランと反応してしまうため、本ワンポット合成中に共存することはできない。オレフィン類もまたB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>触媒存在下でヒドロシランと反応することが報告されているが、本反応(アルコキシシランとジヒドロシランとのクロスカップリング反応、カルボニル化合物のヒドロシリル化反応)に比べると反応速度が格段に遅いため、共存可能であることを見出した(図②-2-1-4-4)。加えて、クロロアルキル基も共存可能であることを確認した。これにより、オレフィン/Si-H (or Si-OR)とクロロアルキル/Si-H (or Si-OR)の二官能性構造制御オリゴシロキサンを合成することができるようになった。特にオレフィンは、ヒドロシリル化やヒドロホウ素化、エポキシ化などの様々な反応の基質となるため、これを足がかりとして種々の化合物へと変換することが可能となる。

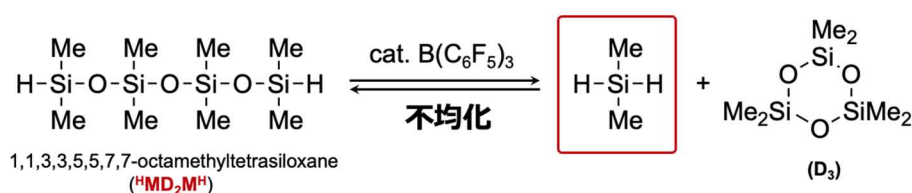


図②-2-1-4-4 官能基許容性についての検討

最も一般的なシリコン材料は、ケイ素原子上の置換基としてメチル基を有するシロキサン化合物である。一方で、本ワンポット配列制御合成法では、モノマー原料としてジヒドロシラン類を用いているため、ジメチルシリルユニットを導入するためにはジメチルシランを用いる必要がある。しかしながら、ジメチルシランは常温常圧下では気体であるため、本ワンポット配列制御合成法にそのまま適用することが困難であった。本法はワンポットでの逐次合成であるため、必要量を正確に反応系に導入する必要があり、不足量や過剰量の使用は後続の反応に悪影響を及ぼすためである。そこで、反応系中にてジメチルシランを生じる、取り扱いの容易な前駆体の開発を行なった。その結果、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテト

ラシロキサン ( ${}^{\text{H}}\text{MD}_2\text{M}^{\text{H}}$ ) がジメチルシラン前駆体として利用可能であることを見出した<sup>8)</sup>。1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサンがワンポット配列制御合成法の触媒である  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  触媒の存在下にて、速やかにジメチルシランとヘキサメチルシクロトリシロキサンへと不均化することを利用したものである (図②-2-1-4-5)<sup>9)</sup>。この不均化反応は平衡反応であり、さらに様々なシロキサン化合物へと分解していくことが報告されているが、生じたジメチルシランを目的反応で速やかに消費することで、顕著な分解を伴うことなく、ワンポット配列制御合成に適用することが可能であった (図②-2-1-4-6)。

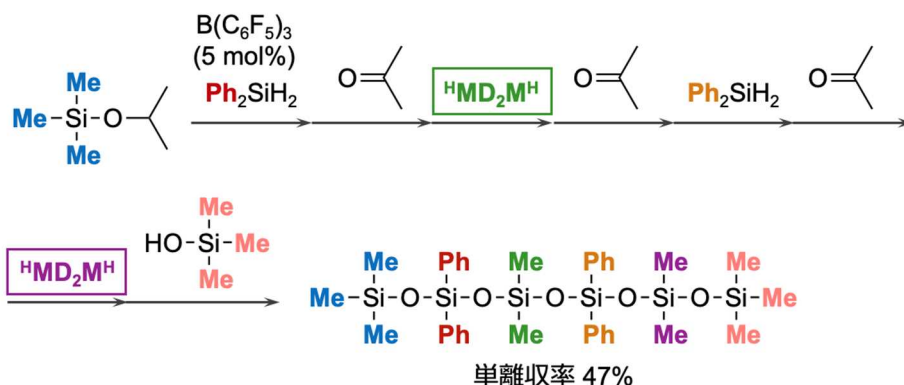
${}^{\text{H}}\text{MD}_2\text{M}^{\text{H}}$  は、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  触媒存在下で不均化して、 $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  を与える



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

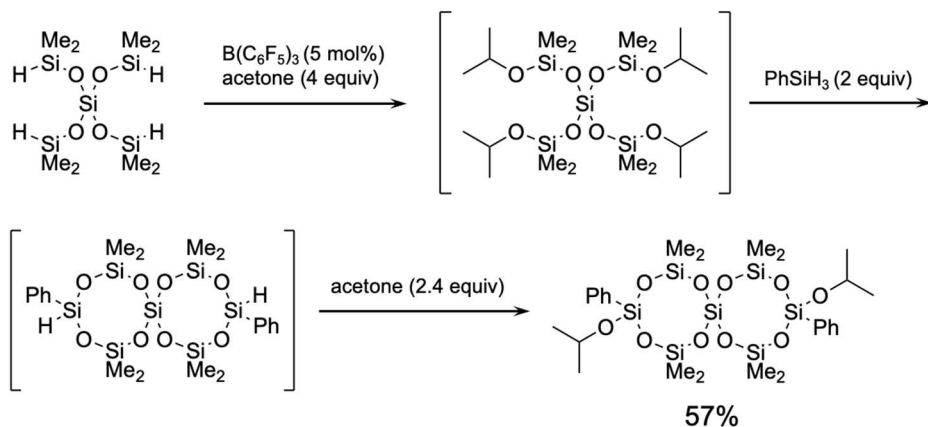
${}^{\text{H}}\text{MD}_2\text{M}^{\text{H}} = \text{Me}_2\text{SiH}_2$  前駆体

図②-2-1-4-5 ジメチルシラン前駆体 ( ${}^{\text{H}}\text{MD}_2\text{M}^{\text{H}}$ )



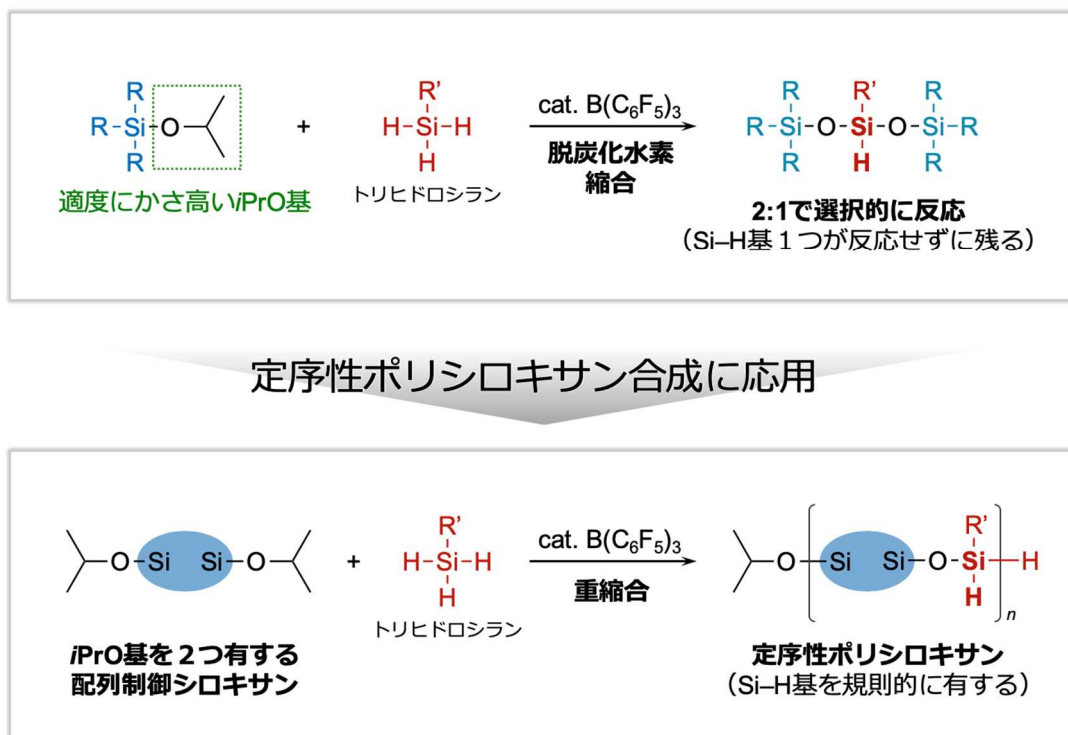
図②-2-1-4-6 ジメチルシラン前駆体 ( ${}^{\text{H}}\text{MD}_2\text{M}^{\text{H}}$ ) のワンポット配列制御合成への適用

2016年度に、アルコキシシランに対してジヒドロシランではなく、半当量のトリヒドロシランを作用させると、アルコキシシランとトリヒドロシランが2:1で選択的に反応することを見出していた。これを、複数のアルコキシ基を有する基質に適用することで、環状構造を選択的に合成することを試みた (図②-2-1-4-7)。まず、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  触媒存在下で、テトラキス (ジメチルシリルオキシ) シランに対して4当量のアセトン作用させることで、4つのSi-H基を全てSi-O*i*Pr基へと変換した。ついで、2当量の $\text{PhSiH}_3$ を反応させることで、4つのシロキサン結合形成を伴う2度の環化反応を進行させ、スピロ構造を有するシロキサン化合物を選択的に得ることに成功した。得られたスピロ化合物は環内にSi-H基を2つ有している。そこで、さらにアセトン作用させることでSi-O*i*Pr基へと変換できることも見出した。



図②-2-1-4-7 スピロシロキサンのワンポット合成

先述したとおり、アルコキシシランとトリヒドロシランは 2:1 で選択的に反応し、トリヒドロシランの 3 つの Si-H 基のうち 1 つが未反応のまま残る (図②-2-1-4-8)。そこで、これを応用して、規則的に Si-H 基を有する定序性ポリシロキサンの合成を行うことにした。すなわち、Si-OR 基を 2 つ有するオリゴシロキサンとトリヒドロシランの共重合である。

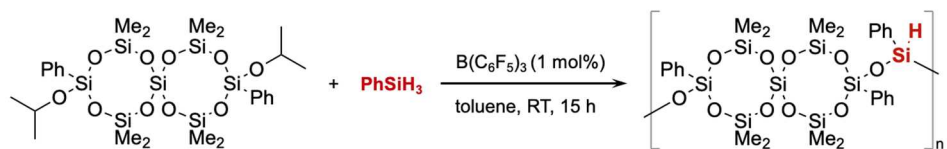


図②-2-1-4-8 規則的に Si-H 基を有する定序性ポリシロキサン合成への応用

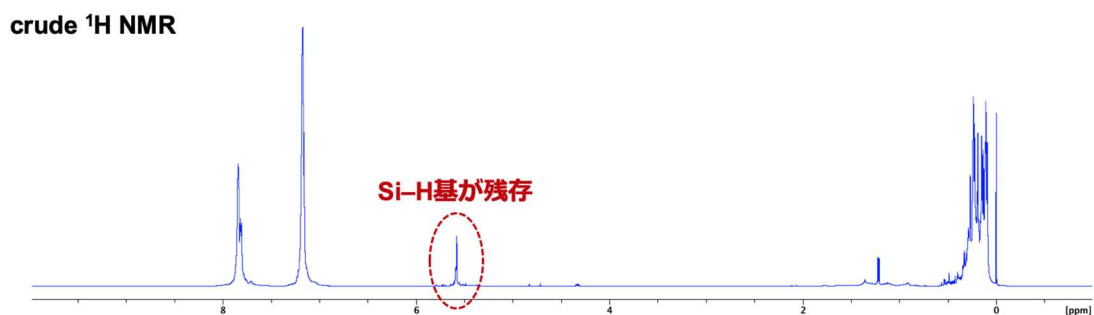
従来のポリシロキサンの合成法であるクロシラン類の加水分解/脱水縮合法や環状シロキサンの開環重合法では合成できないポリシロキサンを合成することを意図して、Si-OR 基を 2 つ有するオリゴシロキサンには図②-2-1-4-5 で合成したスピロシロキサンを



用いることにし、トリヒドロシランには  $\text{PhSiH}_3$  を選択して、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  触媒による共重合を行った (図②-2-1-4-9)。その結果、目的どおりに Si-H 基を有する定序性ポリシロキサンが得られることを見出した (図②-2-1-4-10)<sup>10)</sup>。

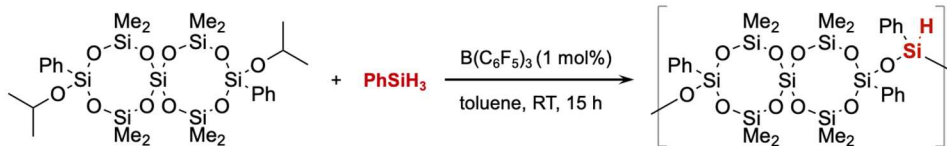


図②-2-1-4-9 規則的に Si-H 基を有する定序性ポリシロキサンの合成

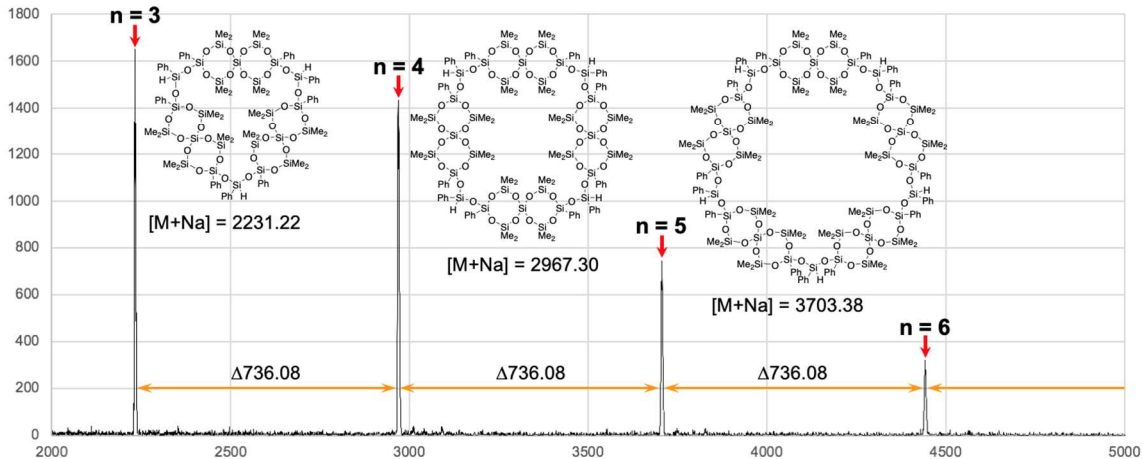


図②-2-1-4-10 規則的に Si-H 基を有する定序性ポリシロキサンの合成：  
粗生成物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

さらに、得られたポリシロキサンを MALDI-TOFMS で解析することにより、 $n=3$  以上の大環状体が選択的に得られていることを見出した (図②-2-1-4-11)。観測されたピークは全て大環状体に対応しており、直鎖状ポリシロキサンに由来するピークは観測されなかった。以上から、原料のスピロシロキサン構造が保持され、なおかつ Si-H 基を有する新規な定序性ポリシロキサンが得られたことを確認した。

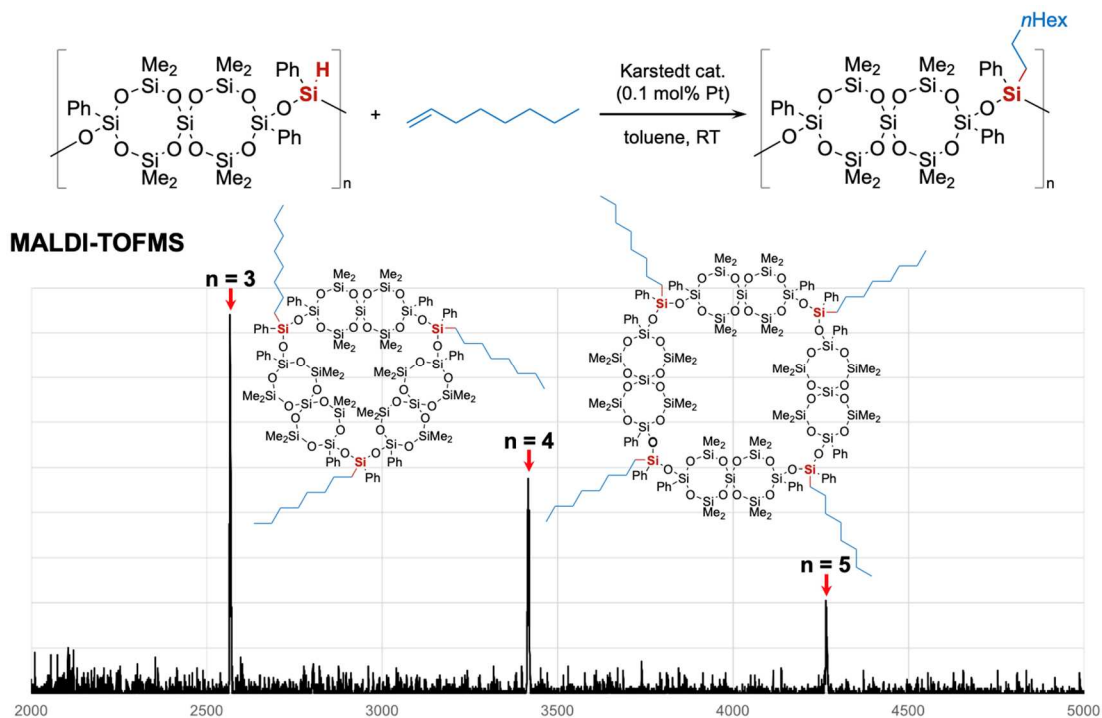


### MALDI-TOFMS



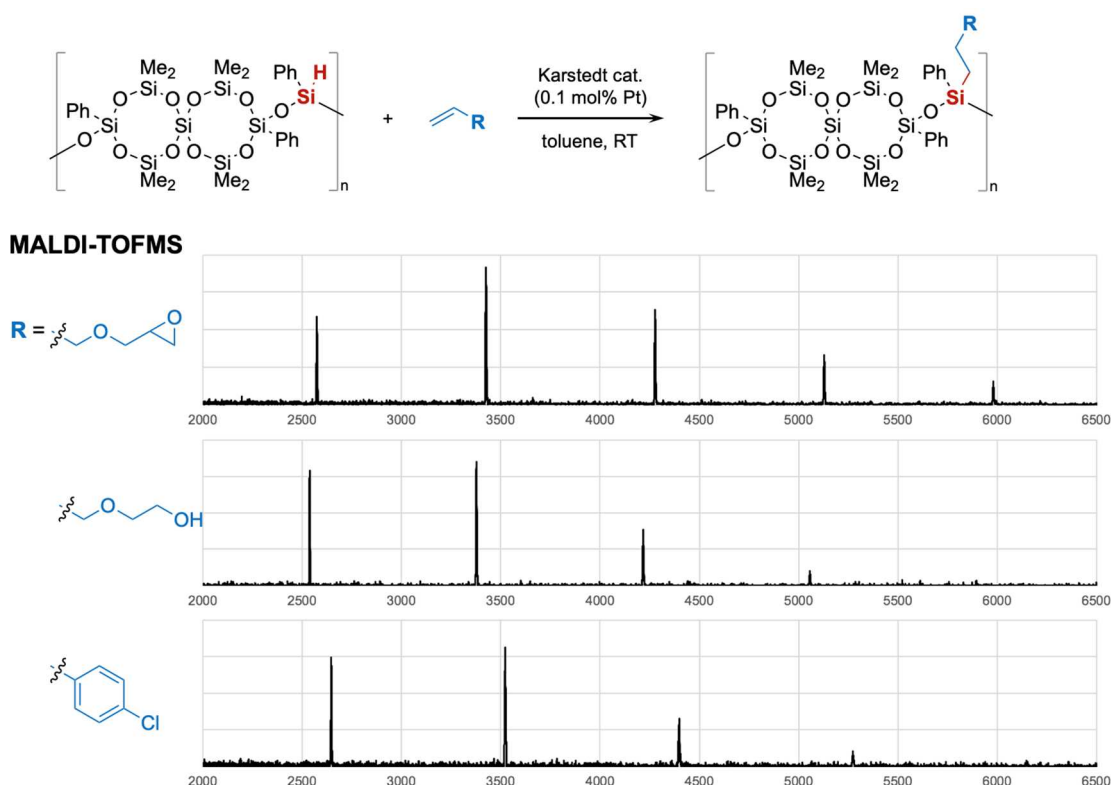
図②-2-1-4-11 規則的に Si-H 基を有する定序性ポリシロキサン合成：MALDI-TOFMS

得られた大環状ポリシロキサンは規則的に Si-H 基を有している。そこで、オレフィンとのヒドロシリル化による修飾を検討した(図②-2-1-4-12)。市販の白金触媒(Karstedt 触媒)存在下、1-オクテンとの反応を試みたところ、スピロ構造と大環状構造を保持したまま、全ての Si-H 基が消費されて、オクチル基へと変換されることを確認した。



図②-2-1-4-12 オレフィンのヒドロシリル化による大環状スピロポリシロキサンの修飾

ついで、官能基を有するオレフィンのヒドロシリル化を検討した (図②-2-1-4-13)。エポキシドを有するグリシジルアシルエーテル、水酸基を有するエチレングリコールモノアシルエーテル、そして各種クロスカップリングに適用可能なクロロ基を有する *p*-クロロスチレンとの反応を検討したところ、いずれにおいても、大環状及びスピロ構造が保持されたまま、円滑にヒドロシリル化が進行することがわかった。



図②-2-1-4-13 官能基を有するオレフィンのヒドロシリル化による大環状スピロポリシロキサンの修飾

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本ワンポット合成技術により、既存手法では合成困難な配列異性体やスピロシロキサンなどの様々な構造制御オリゴシロキサンを簡便に合成できることを明らかにした。本合成技術では、さまざまな構造制御オリゴシロキサンを合成することが可能である。例えば、実際に材料として利用されているポリジメチルジフェニルシロキサンなどのオリゴマーモデル化合物を合成することもできる。今後は、分子量と配列構造が明確な種々のモデル化合物を合成するとともに、その詳細な物性評価を行うことで、シロキサンの構造物性相関研究を行うことが可能となる。また、Si-OR 基を 2 つ有するオリゴシロキサンとトリヒドロシランを B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒による脱炭化水素的クロスカップリング反応により共重合させることで、規則的に Si-H 基を有する定序性ポリシロキサンが得られることを見出した。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒による脱炭化水素的クロスカップリング反応を用いてポリシロキサンを合成する試みは以前から行われているが、バックバイティングや Si-H/Si-OR の交換反応といった副反応が顕著に起こってしまうため、この手法による重合では構造制御を行うことは困難とされていた<sup>11)</sup>。これに対して、本成果により、基質を適切に設計することで、これらの副反応を効果的に抑制して、構造制御ポリシロキサンが合成可能であることを示した。今

後は、本共重合に適用可能な Si-OR 基を複数有するオリゴシロキサンを設計することにより、新規な定序性ポリシロキサンの合成が期待される。特に、合成の最終段階でのヒドロシリル化により、エポキシドや水酸基などの官能基を導入できるため、新規な骨格を有する変性シリコーンとしての応用が期待される。

(5) 参考文献

- 1) (a) Matsumoto K.; Oba Y.; Nakajima Y.; Shimada S.; Sato K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4637; (b) Matsumoto K.; *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2021**, *64*, 307.
- 2) (a) Merrifield R. B; *Science* **1965**, *150*, 178; (b) Caruthers M. H. *Science* **1985**, *230*, 281; (c) Plante O. J.; Palmacci E. R.; Seeberger P. H. *Science* **2001**, *291*, 1523.
- 3) (a) Li J.; Ballmer S. G.; Gillis E. P.; Fujii S.; Schmidt M. J.; Palazzolo A. M. E.; Lehmann J. W.; Morehouse G. F.; Burke M. D. *Science*, **2015**, *347*, 1221; (b) Woerly E. M.; Roy J.; Burke M. D. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 484.
- 4) Matsumoto K.; Shimada S.; Sato K. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 920.
- 5) Chang Z.; Kung M. C.; Kung H. H. *Chem. Commun.* **2004**, 206.
- 6) Arzumanyan A. V.; Goncharova I. K.; Novikov R. A.; Milenin S. A.; Boldyrev K. L.; Solyev P. N.; Tkachev Y. V.; Volodin A. D.; Smol' yakov A. F.; Korlyukov A. A.; Muzafarov A. M. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1467.
- 7) Oestreich M.; Hermeke J.; Mohr J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202.
- 8) Kawatsu T.; Choi J.-C.; Sato K.; Matsumoto K. *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000593.
- 9) Chojnowski J.; Fortuniak W.; Kurjata J.; Rubinsztajn S.; Cella J. A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3802.
- 10) Kawatsu T.; Fuchise K.; Takeuchi K.; Choi J.-C.; Sato K.; Matsumoto K. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 2222.
- 11) (a) Chojnowski J.; Kurjata J.; Fortuniak W.; Rubinsztajn S.; Trzebicka B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2654; (b) Kurjata J.; Fortuniak W.; Rubinsztajn S.; Chojnowski J. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3372.

## ②-2-1-5 アルコキシシラン等の選択的製造技術（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

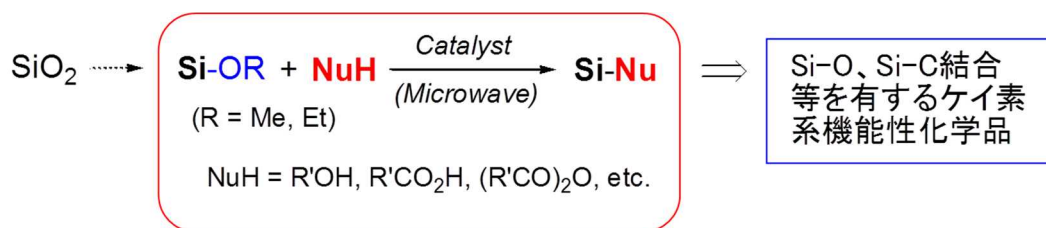
産総研では、アルコキシシラン等の選択的製造技術について取り組んだ。アルコキシシラン類は、有機ケイ素材料の中間原料として極めて重要な化合物である。市販品として入手できるものは、同一のアルコキシ基を持つものに限られるが、物性や反応性が異なる異種のアルコキシ基を同一ケイ素原子上に導入した化合物は、構造や物性を制御した有機ケイ素材料製造のための新しい原料としての応用が期待される。産総研では、そのような化合物を選択的に合成する手法の開発を目的に検討を行ってきた。2016年度までに、さまざまな触媒をスクリーニングした結果、入手容易なメトキシまたはエトキシシラン類をアルコールと反応させることにより、原料中の複数のメトキシ基またはエトキシ基の一部だけを他のアルコキシ基に選択的に変換させることができる触媒反応系を見出した。本反応では、生成物の精製も簡便な操作で行うことができ、目的のアルコキシシラン類を良好な収率かつ高純度で単離できた。また、生成物の基本的物性・反応性について検討を始め、工業的応用を図るための反応のスケールアップについても基礎的検討を行った。

2017年度以降は、メトキシ基またはエトキシ基と他のアルコキシ基を有するアルコキシシラン（以下、非対称アルコキシシラン）に関して、水に対する反応性をさらに詳細に検討して、構造と反応性の相関関係について整理した。また、アルコール以外の求核剤に関しては、カルボン酸無水物との反応でアシロキシシラン類が良好な収率で得られる触媒反応系を見出しているが、合成できるアシロキシシランの拡張を行うとともに、非対称アルコキシシランと無水酢酸の反応で得られるアセトキシ化アルコキシシランを用いた表面処理剤への応用等についても検討を行った。さらに、固体酸触媒を用いた反応系では、スケールアップの検討を行い、1 kg以上の製造を可能とする基礎データが得られた。

今後は、得られたアルコキシシラン類、アシロキシシラン類等の反応性や応用の検討を継続することによって、それらを利用する有機ケイ素系機能性化学品・材料の実用化を進めていく。

### (2) 目的・背景

アルコキシシラン類は、さまざまな工業分野で広範に利用されている重要なケイ素化合物である。特に複数のアルコキシ基を有する化合物は重要性が高く、たとえば、テトラメトキシシランやテトラエトキシシランはシリコーンレジンの原料であるとともに、ゼオライトや半導体関連材料の原料として利用されている。また、各種シランカップリング剤も複数のアルコキシ基を有する化合物である。一般に入手できるものは、同一のアルコキシ基を持つものに限られるが、物性や反応性が異なる異種のアルコキシ基を同一ケイ素原子上に導入した化合物は、構造を制御した有機ケイ素材料製造のための新しい原料としての応用が期待される。しかし、このような化合物を選択的に合成する手法はこれまで知られていなかった。本研究開発項目では、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等の入手容易なアルコキシシラン類を原料にして、アルコールやカルボン酸無水物等の適当な求核剤を反応させることにより、メトキシ基やエトキシ基を選択的に他のアルコキシ基やアシロキシ基等に変換する手法を開発することを目的に検討を行った（図②-2-1-5-1）。

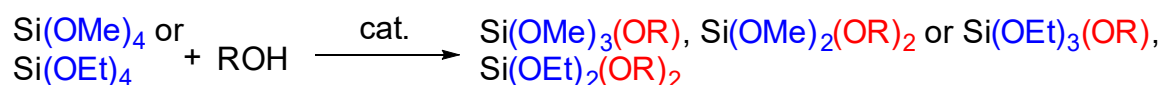


図②-2-1-5-1 メトキシシランまたはエトキシシラン類と求核剤の反応

### (3) 成果

2016年度までの研究では、入手容易なメトキシシラン類やエトキシシラン類をアルコールと反応させ、メトキシ基やエトキシ基を選択的に他のアルコキシ基に変換するプロセスに関して検討を行った。その結果、特に、H-USY型等のゼオライト系触媒を用いると、反応が室温で進行するとともに、1置換体または2置換体が高い選択率・収率で得られることがわかった。また、ビニル基のような反応性の置換基を有するシランでも、ビニル基の重合のような副反応を起こさずにアルコキシ化を行うことが可能であった。さらに、テトラエトキシシランのようにエトキシ基を4個有する原料シランにも本反応を適用することが可能であった。

これらの反応は固体触媒を用いる不均一の反応系であるため、触媒の分離や生成物の単離精製も容易に行うことができる。2017年度以降の検討では、入手しやすく価格的にも有利なテトラメトキシシランやテトラエトキシシランを用いて、非対称アルコキシシランの合成を検討するとともに、基本的物性や反応性を調べるために、反応のスケールアップの検討を行い、数十～百gのレベルで、目的物を得ることができた(図②-2-1-5-2)。この反応系では、原料のテトラアルコキシシランが、砂のような天然資源から直接製造することが可能であることも大きな利点である。今回の検討では、天然物の香料系アルコールである、チモール、カルバクロール、(-)-メントール、(-)-シトロネロール等を用いた反応系でも、それらに由来するアルコキシ基を1個または2個有する非対称アルコキシシランを合成できた。各種のアルコールを用いて得られた1置換型または2置換型の非対称アルコキシシランに関しては、沸点、粘度、屈折率、誘電特性等の基本物性を測定した。その測定例を下記に示す(表②-2-1-5-1)。



図②-2-1-5-2 テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランとアルコールの反応

表②-2-1-5-1 非対称アルコキシシランの例と基本物性

アルコキシシラン	沸点 (°C/mmHg)	粘度 (mPa ·s)	屈折率 (nD)	アルコキシシラン	沸点 (°C/mmHg)	粘度 (mPa ·s)	屈折率 (nD)
Si(OEt) <sub>3</sub> (OHex)	85-87/1.1	1.26	1.3395	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-2-Oct)	74-76/2.0	1.63	1.4044
Si(OEt) <sub>2</sub> (OHex) <sub>2</sub>	125-127/1.1	2.04	1.4131	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-2-Oct) <sub>2</sub>	137-139/2.0	3.36	1.4177
Si(OEt) <sub>3</sub> (OHex)	85-87/1.1	1.26	1.3395	Si(OMe) <sub>3</sub> (ODec)	113-115/1.0	2.49	1.4140
Si(OEt) <sub>2</sub> (OHex) <sub>2</sub>	125-127/1.1	2.04	1.4131	Si(OMe) <sub>2</sub> (ODec) <sub>2</sub>	189-191/1/0	5.84	1.4304
Si(OEt) <sub>3</sub> (O-cyc-Hex)	84-86/1.1	1.98	1.4173	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-2-THF)	104-106/10	1.89	1.4151
Si(OEt) <sub>2</sub> (O-cyc-Hex) <sub>2</sub>	123-125/1.1	6.56	1.4430	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-2-THF) <sub>2</sub>	163-165/10	-	1.4184
Si(OEt) <sub>3</sub> (ODec)	130-132/1.1	2.43	1.4137	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	86-88/2.0	2.34	1.4628
Si(OEt) <sub>3</sub> (OPh)	84-86/1.8	2.14	1.4176	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-2-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	149-151/2.2	6.44	1.5082
Si(OEt) <sub>2</sub> (OPh) <sub>2</sub>	145-148/1.8	6.79	1.4411	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	113-115/5	3.24	1.4695
Si(OEt) <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> Ph)	97-99/0.7	1.84	1.4533	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	173-175/6	9.76	1.4976
Si(OEt) <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	156-158/0.7	4.00	1.5003	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-2- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	110-111/2.0	4.15	1.4653
Si(OEt) <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	89-91/10	1.04	1.3937	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-2- <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	178-179/2.0	19.0	1.4962
Si(OEt) <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub>	114-117/10	1.54	1.4050	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-2-Me-5- <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	81-83/0.2	-	1.4647
Si(OEt) <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH)	78-80/2.0	1.32	1.4215	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-2-Me-5- <sup>i</sup> Pr-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	149-151/0.15	-	1.5000
Si(OEt) <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH) <sub>2</sub>	118-119/2.0	2.47	1.4592	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-2- <sup>i</sup> Pr-5-Me-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	95-97/0.6	-	1.4671
Si(OMe) <sub>3</sub> (OHex)	107-109/20	1.18	1.3964	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-2- <sup>i</sup> Pr-5-Me-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	159-161/0/8	-	1.5033
Si(OMe) <sub>2</sub> (OHex) <sub>2</sub>	163-165/20	1.98	1.4125	Si(OMe) <sub>3</sub> (O- <sup>i</sup> Amyl)	115-117/123	1.23	1.3914
Si(OMe) <sub>3</sub> (O-cyc-Hex)	88-91/10	1.90	1.4177	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-(-)-Mentyl)	107-109/3.0	-	1.4300
Si(OMe) <sub>2</sub> (O-cyc-Hex) <sub>2</sub>	147-149/10	6.25	1.4457	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-(-)-Mentyl) <sub>2</sub>	155-157/0.9	-	1.4530
Si(OMe) <sub>3</sub> (OOct)	89-90/1.2	1.70	1.4072	Si(OMe) <sub>3</sub> (O-(-)-Citronellyl)	91-93/0.3	-	1.4244
Si(OMe) <sub>2</sub> (OOct) <sub>2</sub>	154-156/1.2	3.55	1.4217	Si(OMe) <sub>2</sub> (O-(-)-Citronellyl) <sub>2</sub>	161-163/0.3	-	1.4463

また、得られた非対称アルコキシシランの反応性に関して、酸性触媒存在下での水に対する反応性を調べた（図②-2-1-5-3；水/アルコキシシラン=2、USY型ゼオライト触媒、アセトニトリル溶媒）。その結果、非対称アルコキシシランは、水との反応において、下記のような特徴を示すことがわかった。

(a) 非対称アルコキシシランは、同程度の分子量の対称アルコキシシランに比べ、水に対して一般に高い反応性を示す。

(b) メトキシ基を含む非対称アルコキシシランは、エトキシ基を含むものより反応性が高い。

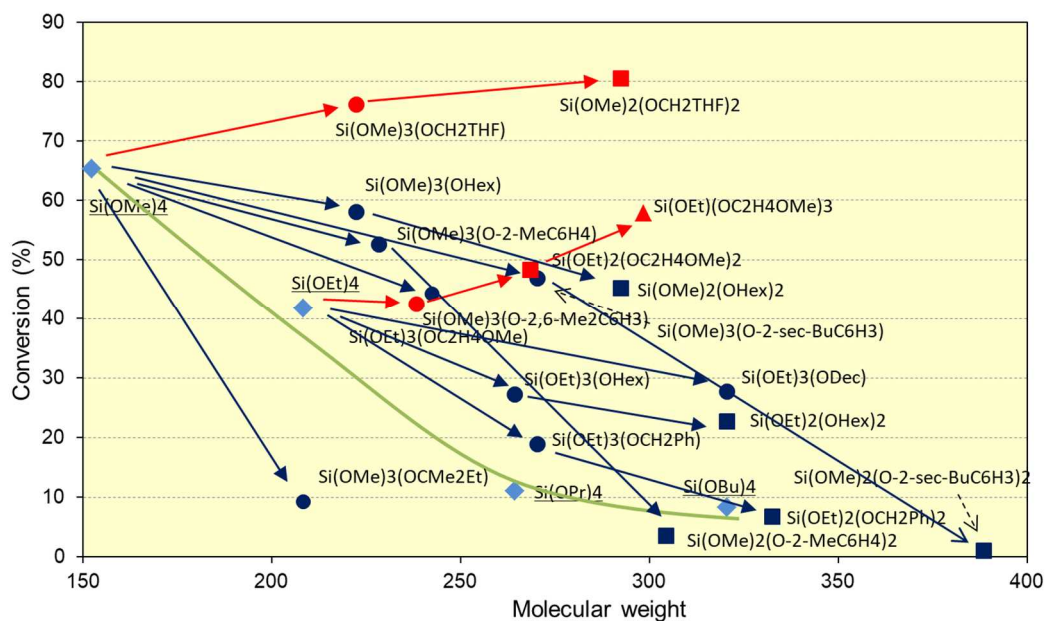
(c) 非対称アルコキシシランの反応性は、アルコキシ基の種類と数によって大きく変化する。

(d) 非対称アルコキシシランにおいて、アルコキシ基が疎水性のアルキル基、アラルキル基のアルコキシ基（ヘキソキシ基、デシロキシ基、ベンジルオキシ基等）の場合は、アルコキシ基の数が減るにしたがって反応性は低下する。

(e) 一方、アルコキシ基がエーテル結合を含む親水性基（2-メトキシエトキシ基、2-テトラヒドロメチルオキシ基等）の場合は、アルコキシ基の数が減るにしたがって反応性が上昇する。

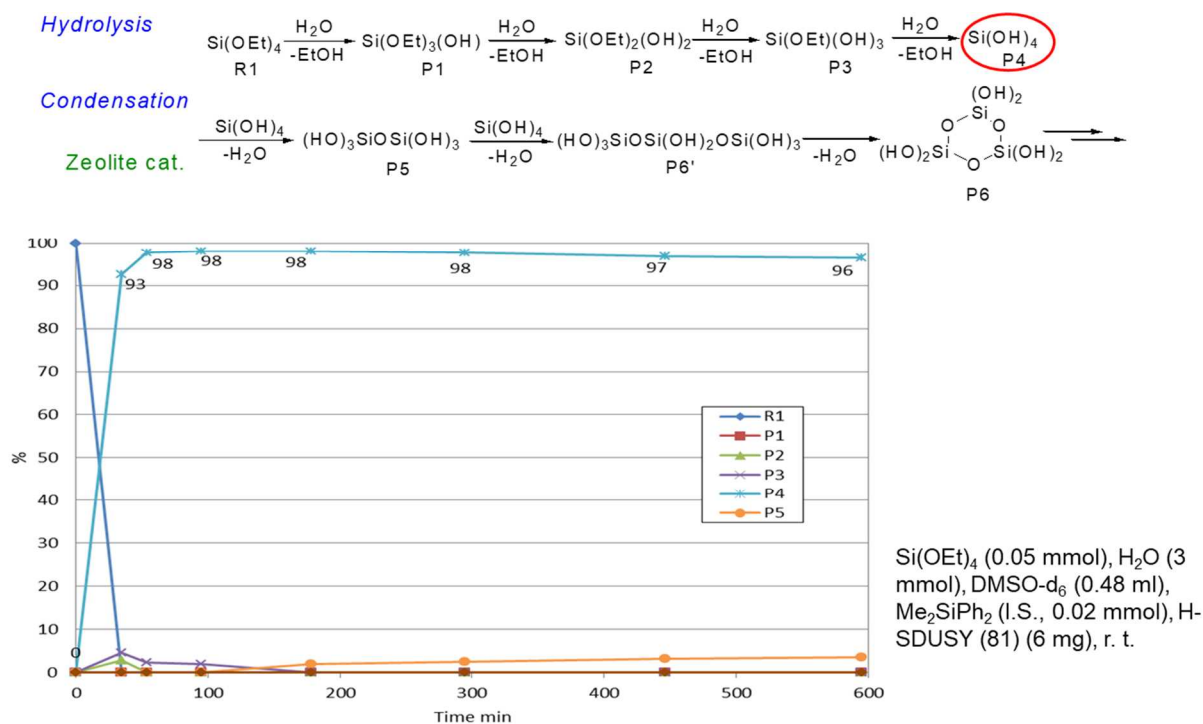
非対称アルコキシシランは、対称アルコキシシランにはない構造特異的な反応性を有することから、このような反応性を利用した応用や材料開発を進める。





図②-2-1-5-3 非対称アルコキシシランの水に対する反応性

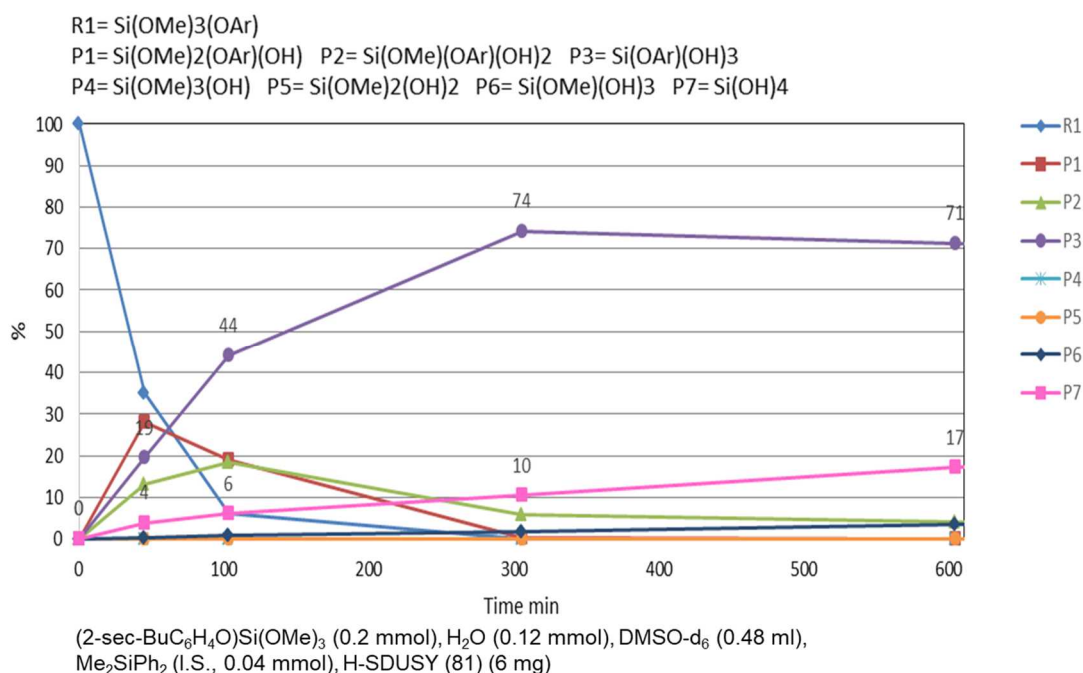
固体酸触媒存在下でのアルコキシシランの加水分解では、溶媒の種類もシラノールの生成と安定性に大きな影響を与えることがわかった。たとえば、Si(OEt)<sub>4</sub>の反応を、USY型ゼオライト触媒存在下、DMSO (DMSO-d<sub>6</sub>) 中で行った結果、加水分解が迅速に進行し、生成したSi(OH)<sub>4</sub>が安定に存在した (図②-2-1-5-4)。



図②-2-1-5-4 DMSO-d<sub>6</sub>中でのゼオライト触媒によるSi(OEt)<sub>4</sub>の加水分解

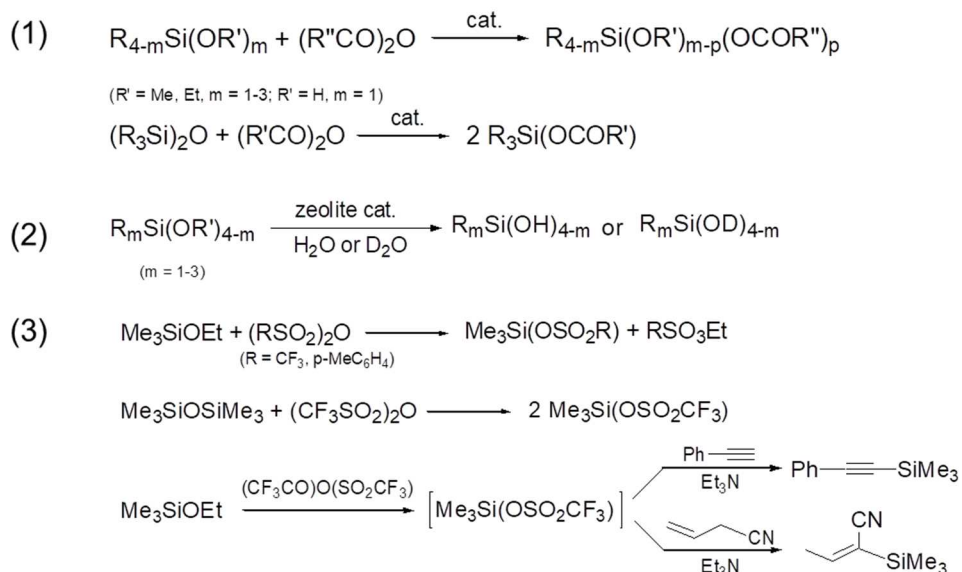
また、メトキシ基と他のアルコキシ基を有する非対称アルコキシシランを用いて、USY型ゼ

ゼオライト触媒存在下での加水分解を行った結果、アルコキシ基の種類によっては、メトキシ基が選択的に反応してアルコキシ基を残存したシラノールが比較的高い収率で生成することがわかった。たとえば、比較的高いアリーロキシ基を有する  $\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{OAr})$  ( $\text{Ar}=2\text{-}sec\text{-BuC}_6\text{H}_4$ ) を、 $\text{DMSO-d}_6$  中、USY 型ゼオライト触媒存在下で加水分解させると、アリローキシシラントリオールが 74% の収率で生成した (図②-2-1-5-5)。したがって、アルコキシ基の種類によってはアルコキシ基を残存させた形で対応するシラノールを効率よく生成させることが可能であると考えられる。



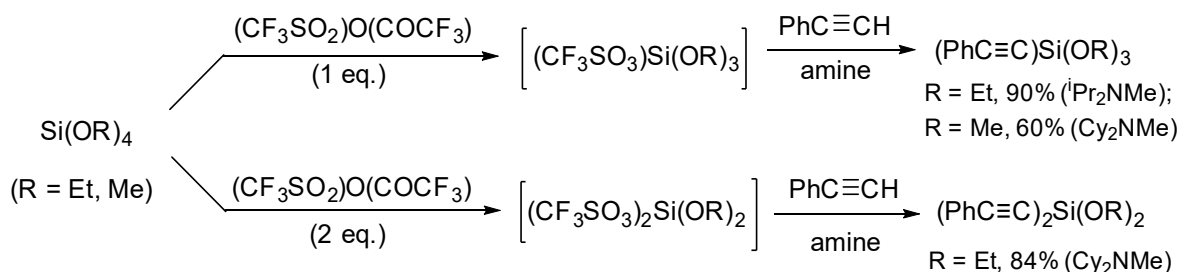
図②-2-1-5-5 ゼオライト触媒による  $\text{Si}(\text{OEt})_3(\text{OAr})$  ( $\text{Ar}=2\text{-}sec\text{-BuC}_6\text{H}_4$ ) の加水分解

次に、アルコール以外の求核剤について検討を行った。2016年度までの検討では、(1)ゼオライト触媒や、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 等のトリフルオロメタンスルホン酸塩または過塩素酸塩等のルイス酸触媒を用いることにより、アルコキシシラン、シラノール、またはジシロキサン化合物と、カルボン酸無水物との反応がスムーズに進行して、さまざまなアシロキシシラン類が得られること、(2)ゼオライト触媒存在下で、アルコキシシランと水(軽水または重水)との反応が効率よく進行して、対応するシラノール(シランモノオール、ジオール、またはトリオール)が得られること、(3)スルホン酸無水物がエトキシシランやジシロキサン化合物と反応してスルホン酸シリルエステルを与えること、および系中で生成させたシリルエステルが、アセチレン化合物等と反応して、ワンポットの反応操作で有機シランを与えること、などを見出している(図②-2-1-5-6)。



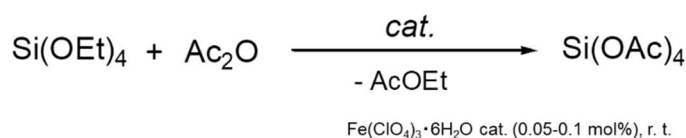
図②-2-1-5-6 アルコキシシラン、ジシロキサン化合物等と各種求核剤との反応例

また、Q 単位ケイ素化合物であるテトラアルコキシシラン ( $Si(OEt)_4$ 、 $Si(OMe)_4$ ) を原料にすることも可能で、アルキニル基やアルケニル基を導入した 1 置換体、2 置換体を選択的に得ることもできた (図②-2-1-5-7)。このプロセスにより、Q 単位ケイ素化合物のアルコキシ基を、有機金属化合物等を使用せずに、ワンポットの操作で有機基に変換することが可能になった。



図②-2-1-5-7 Q 単位ケイ素化合物のスルホン酸エステルと炭素系求核剤の反応例

さらに、図②-2-1-5-1 に示した求核剤の中で、最も実用性が高いカルボン酸無水物である無水酢酸を用いた反応系に関して検討を行った。具体的には、アセトキシシラン合成に関連して、砂より製造できる  $Si(OEt)_4$  と無水酢酸の反応による  $Si(OAc)_4$  合成について検討した。その結果、触媒として、0.05-0.1 mol% 程度の  $Fe(ClO_4)_3$  を用いることにより、室温でも反応がスムーズに進行して、 $Si(OAc)_4$  を良好な単離収率で得ることができた (図②-2-1-5-8)。この反応系では、生成物が結晶性化合物として沈殿するため、容易に生成物の分離精製を行うことができる。 $Si(OAc)_4$  は、従来  $SiCl_4$  と無水酢酸との反応等により製造されていたが<sup>1)</sup>、 $SiCl_4$  は加水分解により腐食性の高い塩化水素を発生しやすい等の問題があった。本反応系では、腐食性の問題がある塩素系原料を使用せずに  $Si(OAc)_4$  を合成できる利点がある。

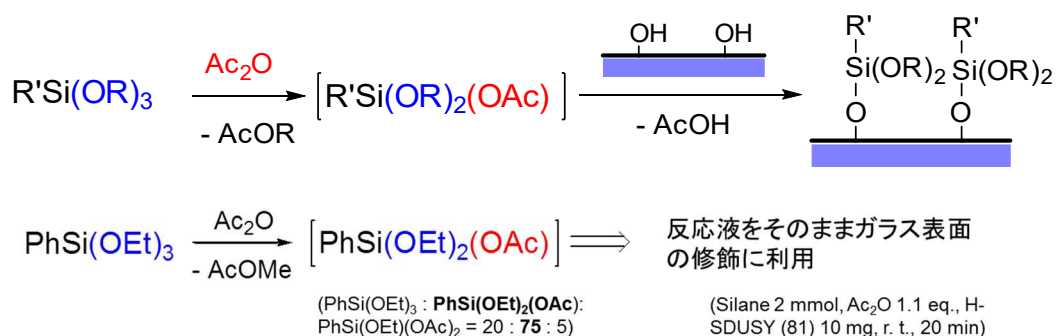


図②-2-1-5-8 Si(OEt)<sub>4</sub>と無水酢酸の反応によるSi(OAc)<sub>4</sub>合成

また、1 kg 以上の製造を可能とする反応のスケールアップに関連して、固体酸触媒を用いたバッチ式システムの反応系を検討した結果、数百 g のスケールでも特に問題なく反応が進行することを確認できた。たとえば、Si(OEt)<sub>4</sub>の無水酢酸によるアセトキシ化反応では、陽イオン交換樹脂触媒 (Amberlyst15、Si(OEt)<sub>4</sub>に対して約 1.7wt%) を用いて反応を行うことにより、モノアセトキシ化体である (MeCO<sub>2</sub>)Si(OEt)<sub>3</sub> 等が効率よく得られた (たとえば、60 °C、1.5 時間の反応条件で、無水酢酸の反応率 ≥ 95%)。

さらに、アルコキシシランのアセトキシ化に関しては、スケールアップに有利なフロー系システムの利用を検討した結果、カラムに充填した固体酸触媒を用いることにより、触媒分離のための濾過等の操作をすることなく、アセトキシ化体を製造できた。たとえば、Amberlyst 15 (強酸性陽イオン交換樹脂 Amberlyst 15、Amberlyst は Rohm and Haas 社の登録商標) を触媒として、Si(OEt)<sub>4</sub>と無水酢酸の混合溶液を、触媒を充填したカラムに室温で連続的に流すことにより、アセトキシ化体である (MeCO<sub>2</sub>)Si(OEt)<sub>3</sub> 等が直接得られた。なお、フロー系システムでは、触媒活性が低下する現象が観察されたが、少量の酢酸を添加することにより、触媒活性の低下を抑制できることがわかった。

一方、2016 年度までの検討では、トリエトキシシランやトリメトキシシラン等のアルコキシシランに無水酢酸を反応させて生成するアセトキシ化されたアルコキシシランを表面処理剤として使用することにより、ガラス系材料の表面状態の親水性/疎水性制御に効果的に行うことができることを見出している (図②-2-1-5-9)。



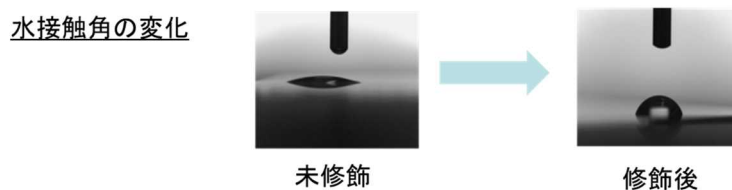
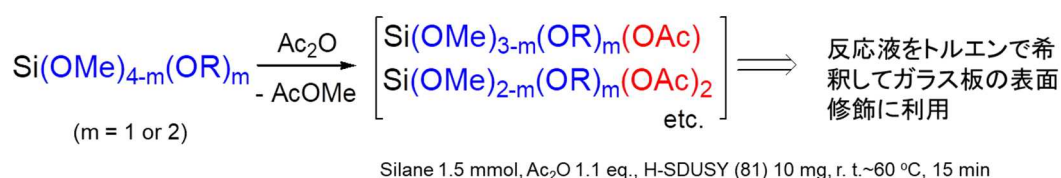
アルコキシシラン	水の接触角(°)	アルコキシシラン	水の接触角(°)
PhSi(OEt) <sub>3</sub>	71	PhMeSi(OMe) <sub>2</sub>	85
HexSi(OEt) <sub>3</sub>	81	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	84
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>	105	Si(OEt) <sub>4</sub>	77
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>	112	Si(OMe) <sub>4</sub>	68

図②-2-1-5-9 系中で生成させたアセトキシシランによる表面修飾の例

アセトキシ基はアルコキシ基よりも固体表面のシラノール性官能基に対する反応性が高いため<sup>2)</sup>、表面修飾が効率的に進行したと考えられる。

そこで、2017年度以降の検討では、砂より製造できる  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  や  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  とアルコールの反応で得られる非対称アルコキシシランを用いて、それら化合物のアセトキシ化と表面修飾への応用について、より詳細な検討を行った。

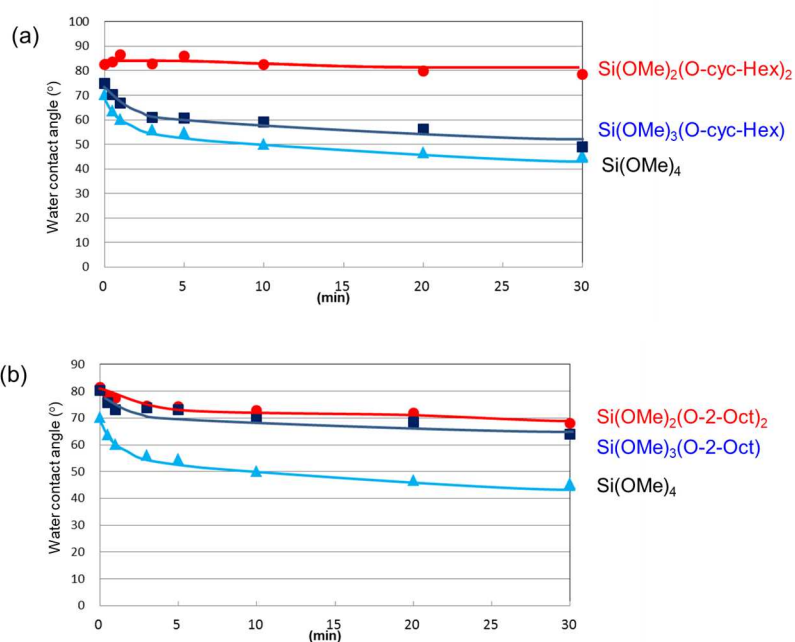
具体的には、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$  または  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  のメトキシ基またはエトキシ基の1個または2個が他のアルコキシ基で置換された非対称アルコキシシランを原料として、ゼオライト触媒存在下で無水酢酸を反応させて部分アセトキシ化を行い、その反応液にガラス板を浸漬させる方法で表面修飾を行った(図②-2-1-5-10)。部分アセトキシ化では、 $^{29}\text{Si}$  NMR および GC-MS による生成物の分析の結果、メトキシ基またはエトキシ基が優先してアセトキシ基に変換されることがわかった(アセトキシ体の合計収率は50~90%程度)。部分アセトキシ体を用いた表面修飾後、水接触角を測定し、さらに、修飾表面の水に対する安定性を評価するために、修飾ガラス板を水に一定時間浸漬させて、水接触角の変化を調べた。



図②-2-1-5-10 アセトキシシランの生成法、表面修飾法と水接触角測定

その結果、修飾後の水接触角や水に対する安定性は、非対称アルコキシシランのアルコキシ基の種類に大きく依存することがわかった。たとえば、 $\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{O-cyc-Hex})$  または  $\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{O-cyc-Hex})_2$  を用いて、そのアセトキシ化とガラス板の表面修飾を行い、水に対する安定性の経時変化を調べると、 $\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{O-cyc-Hex})$  では時間の経過と共に水接触角の低下が観察されたが、 $\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{O-cyc-Hex})_2$  では水接触角の低下は非常に小さいことがわかった(図②-2-1-5-11(a))。一方、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$  を用いて、同様にガラス板の修飾表面修飾を行った場合にも、水への浸漬により、水接触角の大きい低下が観察された。

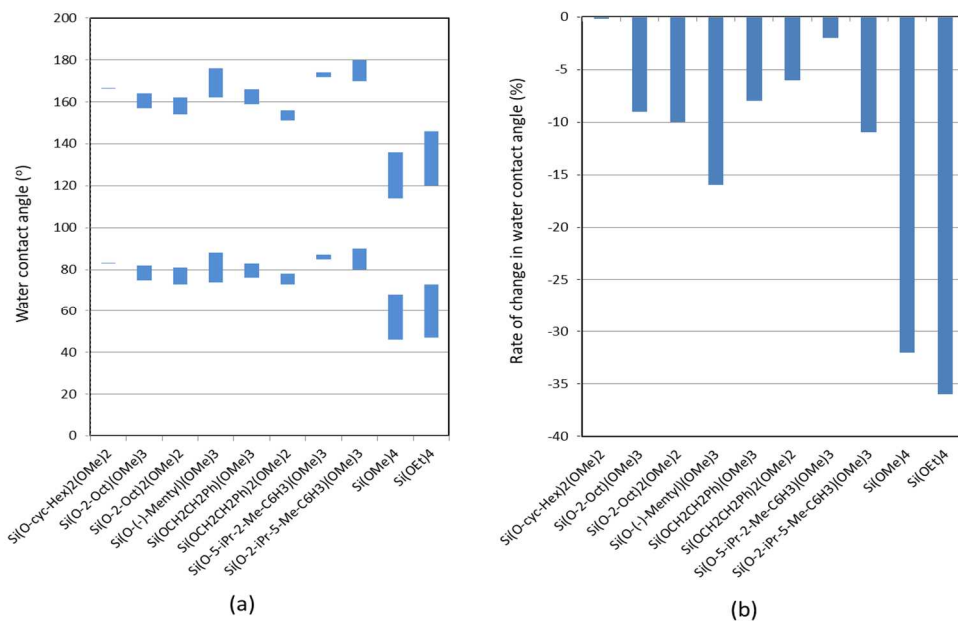




図②-2-1-5-11 修飾ガラス板の水への浸漬処理と、水接触角の変化

これらのことは、 $\text{Si}(\text{OMe})_4$ や $\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{O-cyc-Hex})$ を用いた表面修飾では、修飾表面の水に対する安定性が高くないため、水への浸漬により水接触角が低下しやすいが、 $\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{O-cyc-Hex})_2$ を用いた場合は安定性が高くなり、水接触角の変化が小さくなることを示している。修飾表面の水に対する安定性は、アルコキシ基の種類によって大きく変化し、 $\text{Si}(\text{OMe})_3(\text{O-2-Oct})$ または $\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{O-2-Oct})_2$ を用いて表面修飾を行った場合は、両方とも水接触角の変化が小さいことがわかった（図②-2-1-5-11(b)）。アルキル基の鎖長が長い2-オクチル基は水に対する安定性を向上させる効果が比較的大きいためと考えられる。

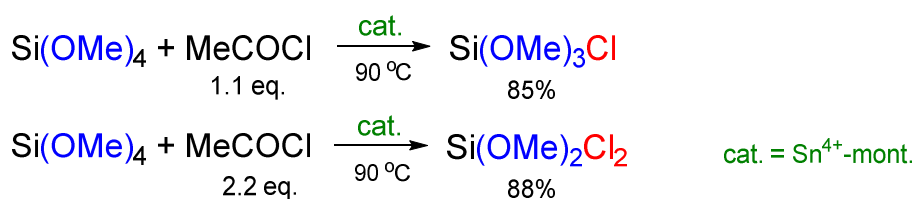
さらに、各種のアルコキシ基を有する非対称アルコキシシランを用いて、修飾表面の水に対する安定性を評価した結果、(1) $\text{Si}(\text{OMe})_4$ や $\text{Si}(\text{OEt})_4$ では水接触角の低下が大きいが、アルコキシ置換基を1個または2個有する非対称アルコキシシランでは水接触角の低下が抑えられる傾向があること、(2)アルコキシ基として2個のシクロヘキシルオキシ基を有する場合や比較的高いアリーロキシ基を有する場合などは、低下の割合が特に小さく安定性が增大すること、などがわかった（図②-2-1-5-12）。



図②-2-1-5-12 非対称アルコキシシランによる表面修飾と水接触角の変化  
 (a) 上端と下端はそれぞれ修飾直後の水接触角と水に10分浸漬後の水接触角 (°)  
 (b) 水に浸漬前後の水接触角の変化率 (%)

上記の結果は、非対称アルコキシシランに導入するアルコキシ置換基の種類や数によって、修飾後の表面物性や安定性を制御できることを示している。Si(OMe)<sub>4</sub>等より得られる非対称型アルコキシシランはQ単位の構造を有するもので、表面修飾で一般的に使用されているT単位の構造を有する化合物と比較すると、水に対する安定性等の面では劣ることが考えられる。しかしながら、価格的にはT単位のものより安価に提供できる可能性があることや、アルコキシ基の反応性、分解性を利用した徐放性、剥離性等の機能発現も期待できることなどから、従来のシランカップリング剤にはない新しい用途や利用分野を開拓できる可能性がある。

一方、現在のケイ素化学工業では、クロロシラン類が広範に利用されている。そこで、クロロシラン類製造に関連して、アルコキシシランをカルボン酸塩化物を用いてクロロシランに変換する効率的反応系の検討を行った。その結果、アシロキシシラン製造で使用された固体酸触媒は、アルコキシシランをクロロシランに変換する触媒としても効果的に作用することがわかった。たとえば、アルコキシシラン (Si(OMe)<sub>4</sub>、Si(OEt)<sub>4</sub>等)は、金属カチオン含有モンモリロナイト触媒存在下、塩化アセチルを反応させることにより、モノクロロシランあるいはジクロロシランを選択的に与えた (図②-2-1-5-13)。



図②-2-1-5-13 固体酸触媒を用いたアルコキシシランのクロロシランへの選択的変換例



#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

入手容易なメトキシシランまたはエトキシシラン等を原料とし、工業的に安価なアルコール、カルボン酸無水物、またはカルボン酸塩化物と、ゼオライト触媒等を用いて、有機ケイ素材料製造の中間体等として有用な非対称アルコキシシラン、アシロキシシラン、またはクロロシランを効率よく合成できる手法を開発した。また、非対称アルコキシシランやアシロキシシランの応用に関連して、アシロキシ化された非対称アルコキシシランが新しい表面処理剤として利用できることなどがわかった。

上記の結果は、工業的に利用されている安価な求核剤やゼオライト触媒等を使用することにより、さまざまなシロキサン系化合物を効率よく合成できることを示すもので、アセトキシシラン系の生成物は表面処理剤等として実用性も高いと考えられる。異種のアルコキシ基やアシロキシ基等を有するシラン類を簡便かつ選択的に合成できる技術の開発はこれまで例がないもので、それらを利用した反応開発や材料開発を大きく促進できる可能性がある。

さらに、実用化に向けた取り組みに関しては、アルコキシシラン、アシロキシシランについて、固体酸触媒を用いたスケールアップが可能であることを確認し、1 kg以上の製造を可能とする基礎データを得ることができた。今後、生成物の物性、反応性、利用法等の検討を通じて、成果の実用化を目指していきたい。

#### (5) 参考文献

- 1) Schuyten H. A.; Weaver J. W.; David Reid J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2110.
- 2) 中村吉伸、永田員也、シランカップリング剤の効果と使用法、第1章、S&T出版(2012).

## ②-2-1-6 ケイ素－酸素結合形成技術（群馬大学）

### (1) 成果の概要

群馬大学では、2016年までに三塩化インジウムを用いたヒドロシランとシラノールとの新規脱水素縮合反応の開拓と応用、新規高機能材料の原料として有望なヤヌスキューブ合成を報告した<sup>1)</sup>。2017年度以降は、ヤヌスキューブが高機能材料として企業から高い注目を集めたことを踏まえ、新規骨格を有する化合物の合成、さらに実用化に向け工業生産に適した合成法の開拓の2点に重点を置いて研究を進め、大量生産に適した手法で、高い機能が期待できる多種の骨格を有する化合物の合成に成功した。

さらに、企業との共同研究を積極的に進め、シロキサン骨格を含む材料に大きな需要があることを認識した。2020年度からの研究においては、新しい骨格形成による高い物性の実現に加え、これらの骨格に反応性置換基を導入することで、無機材料の出発物、有機材料とハイブリッド化する部材などに応用することが可能になることを考え、反応性置換基を有する新規骨格シロキサンの合成に取り組み、数多くの新規化合物の合成に成功した。これらは既に共同研究先で応用が行われ、新しい物性を有する材料へと転換されていった。

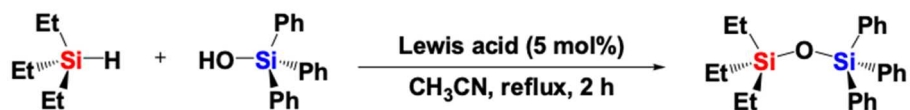
### (2) 目的・背景

本研究開発項目においては、1.2①に記載した研究開発項目で行なっている金属ケイ素を経由せず、シリカからテトラアルコキシシランを直接合成する成果を最大限に活用し、更に高付加価値の材料へと導く基本反応を開拓することが求められる。群馬大学のグループでは、これまでに構造が高度に規制されたシロキサン類を合成し、その高い物性を明らかにしてきた。本プロジェクトではこれらの研究成果を背景に、以下の点に注力して研究を進めてきた。(i)シロキサン合成の新規反応開拓、(ii)新しい骨格を有するシロキサン合成、(iii)実用化を踏まえた新規化合物合成。特に2017年度以降は多くの企業とコンタクトをとり、実用化につなげるためには何が必要かという点について検討を重ね、新しい骨格に加えて反応性の置換基を導入することで、応用が実現的になることを明らかにした。そこで上記(iii)の研究においては、反応性の置換基の導入と、合成した化合物の応用を目指し、プロジェクトには参加していない企業との共同研究を進めていった。

### (3) 成果

2015年までは、ケイ素－酸素結合形成の触媒技術開発を行い、ヒドロシランとシラノールまたはアルコキシシランを原料とし、三塩化インジウムを触媒として用いることにより、これまで触媒として用いられていた $B(C_6F_5)_3$ が不得意としていた立体障害が大きいシロキサン合成についても収率よく行えることを見出した。その結果、アセトニトリル中 $InCl_3$ を触媒として用いることで、トリエチルトリフェニルジシロキサンを高い収率で得ることができた(表②-2-1-6-1)。同一の反応を $B(C_6F_5)_3$ を触媒として行くと、収率は約半分の47%であり、本新規触媒が効率的に反応を進行させることが明らかとなった。この反応では、他の置換基ならびにシラノールの代わりにアルコキシシランを用いても同様の反応が起こることを確認した。

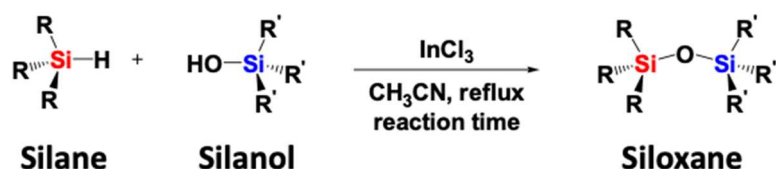
Optimization of Lewis acid



Entry	Hydrosilane	Price(yen/mol)	Price(yen/g)	Yield [%]
1	TiCl <sub>4</sub>	9	68	No reaction
2	AlCl <sub>4</sub>	15	36	No reaction
3	SbCl <sub>3</sub>	20	86	15
4	BiCl <sub>3</sub>	32	100	3
5	ZnCl <sub>3</sub>	11	175	No reaction
6	FeCl <sub>3</sub>	121	750	No reaction
7	InCl <sub>3</sub>	466	1650	88
8	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	6205	12000	47

表②-2-1-6-1 ルイス酸を用いた新規ケイ素-酸素結合形成反応

これにより、安定性が低く高価である B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> を用いず、かつ原料の立体障害が大きい反応についても、脱水素または脱アルコール反応を効率よく進行させることができるようになった。表②-2-1-6-2 に様々な反応例についてまとめた。また、既存の方法では合成できないシロキサンの合成にも成功した (図②-2-1-6-1)。

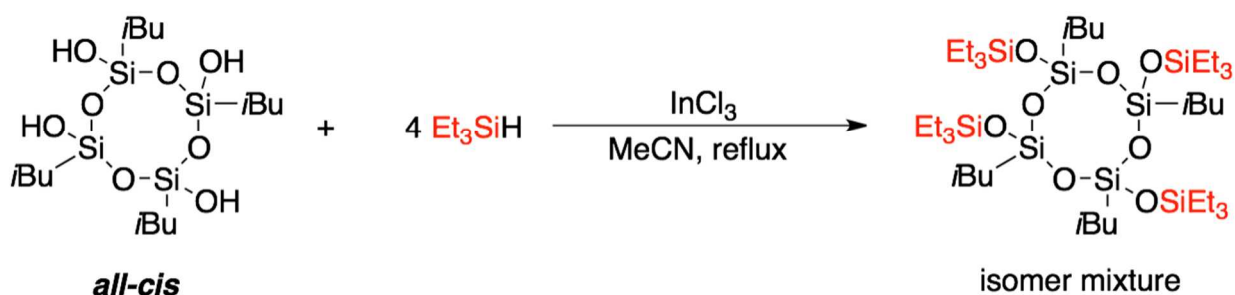


Entry	Hydrosilane	Silanol	Reaction time		Yield [%]	
			5 mol%	10 mol%	5 mol%	10 mol%
	<b>InCl<sub>3</sub></b>					
1	Et <sub>3</sub> SiH	Ph <sub>3</sub> SiOH	2 h	2 h	88	86
2	Et <sub>3</sub> SiH	Ph <sub>2</sub> MeSiOH	2 h	2 h	35	42
3	Et <sub>3</sub> SiH	PhMe <sub>2</sub> SiOH	2 h	2 h	20	37
4	Ph <sub>3</sub> SiH	Et <sub>3</sub> SiOH	2 h	2 h	trace	--
5	Ph <sub>2</sub> MeSiH	Ph <sub>3</sub> SiOH	2 d	1 d	*1	*2
6	Ph <sub>2</sub> MeSiH	PhMe <sub>2</sub> SiOH	1 d	1 d	25	30
7	Ph <sub>2</sub> MeSiH	Et <sub>3</sub> SiOH	1 d	1 d	30	55
8	PhMe <sub>2</sub> SiH	Ph <sub>3</sub> SiOH	2 h	2 h	20	38
9	PhMe <sub>2</sub> SiH	Ph <sub>2</sub> MeSiOH	2 h	2 h	21	28
10	PhMe <sub>2</sub> SiH	Et <sub>3</sub> SiOH	2 h	2 h	37	49
11 <sup>*3</sup>	<i>i</i> Bu <sub>3</sub> SiH	Ph <sub>3</sub> SiOH	2 h	2 h	29	45
12	<i>i</i> Bu <sub>3</sub> SiH	Ph <sub>2</sub> MeSiOH	2 h	2 h	54	32
13	<i>i</i> Bu <sub>3</sub> SiH	PhMe <sub>2</sub> SiOH	2 d	1 d	65	62

\* 1, \* 2 complex mixture containing target compound

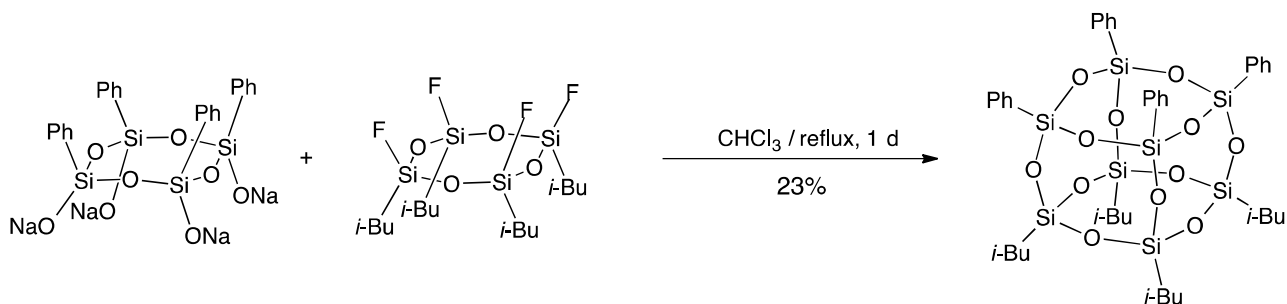
\* 3 catalyst : B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Yield 8%

表②-2-1-6-2 種々のジシロキサン合成



図②-2-1-6-1 かさ高い置換基を有する環状シロキサン合成

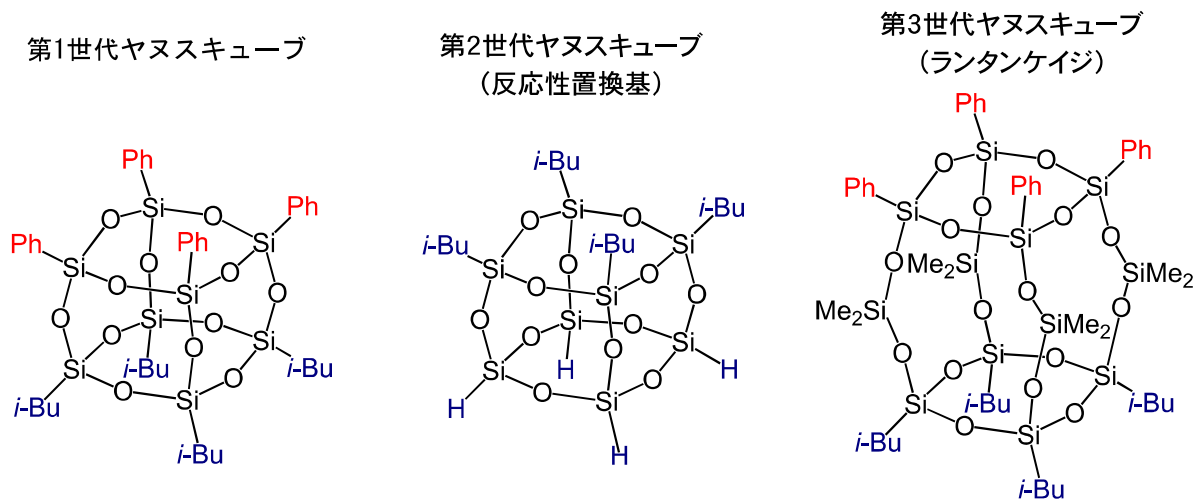
2016年には図②-2-1-6-2に示したフルオロシランを用いた新規合成法により、環境に配慮した手法でヤヌスキューブが合成できることを報告した。2017年度からは、この研究を更に進め、環境負荷が低く大量生産に適した手法で、高機能材料として有望なケイ素化合物の合成を行うことを目的とし、数多くの新規骨格化合物を開拓した。また、実用化をふまえ、本プロジェクトに直接参画していない企業との共同研究も推進した。



図②-2-1-6-2 環状フルオロシロキサンからのヤヌスキューブ合成

その過程において、これまでに合成したシロキサン化合物を部材として使用することで高い物性（耐熱性、透明性、紫外線耐性）などを付与できることが期待されているものの、既存の置換基（フェニル基、アルキル基など）を有する化合物では化学反応により材料へと変換することができず、このことが応用展開の妨げとなっていることがわかった。そこで、2020年度から、反応性の有機置換基を導入することを検討し、多くの新規化合物を合成した。具体的には、骨格としてかご型、はしご型、ダブルデッカー型構造を有し、反応性置換基としては、ビニル基、アリル基、メルカプト基、チオアセチル基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、ヒドロシリル基、水酸基を有する化合物である。

2017年度には、かご型シルセスキオキサンの対面に2種類の置換基を配するヤヌスキューブ（第一世代）に引き続き、反応性の置換基を有するヤヌスキューブ（第二世代）、かご型シルセスキオキサン（ $T_8$ ）のケイ素8個からなるものより大きな骨格を有するヤヌスキューブ（ランタンケイジ：第三世代）の合成を行った。図②-2-1-6-3に示した化合物は、いずれもフェニルトリメトキシシランやイソブチルトリメトキシシランなどの市販原料から数ステップで合成することができ、簡便な分離操作により比較的大きなスケールでの合成が可能である。



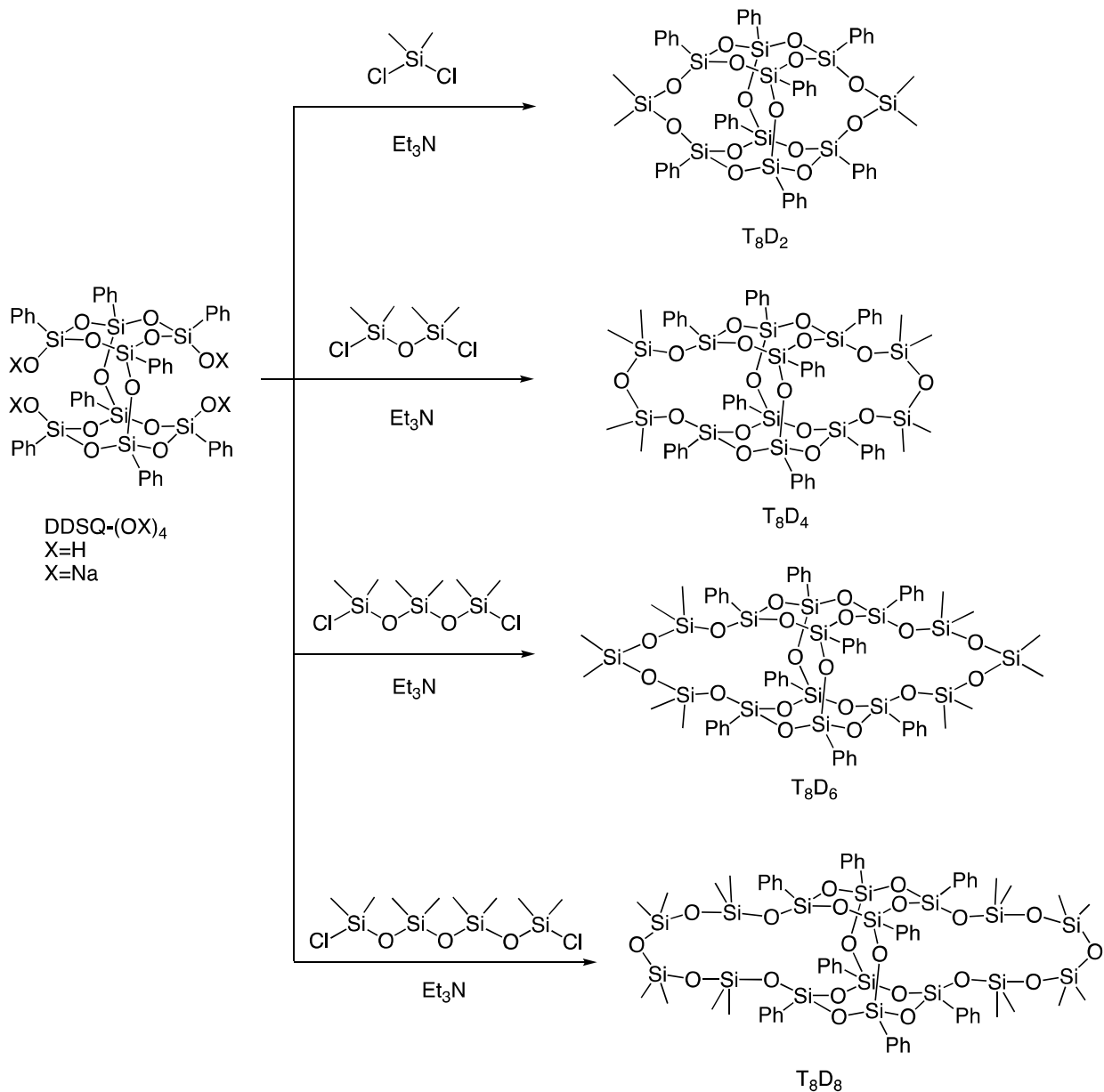
図②-2-1-6-3 新規骨格ヤヌスキューブの合成

第 1 世代のヤヌスキューブは、2 つの環状シロキサンを反応させることで合成できたが (図②-2-1-6-2)、第 2 世代ヤヌスキューブでは、前駆体となる水素を置換基として有する環状シロキサンが合成できないため、イソブチル置換の環状シロキサンの側鎖を変換する方法により初めて合成できた。反応性置換基を複数有する最初の非対称置換シルセスキオキサンである。当初の合成では上記イソブチル置換体は常温で液体であり、完全な純品を得ることはできなかったが、2018 年度には、合成と分離条件を見直し、純品を固体として得ることができた。通常ケイ素を 8 個有するかご型オクタシルセスキオキサンは固体であり、融点も 300℃以上である。ところが今回得られた *i*-Bu/H ヤヌスキューブは融点が 80℃であり、200℃付近の沸点を持ち、気化する。このことは本化合物が蒸留や昇華により大量精製が可能であるばかりではなく、スピニングなどで膜にして材料応用することも可能であることを意味する。また、2019 年度には本化合物を原料として、ヒドロシリル化により新たに置換基変換ができることも見出した。今後合成を最適化し、材料として応用していく予定である。

ケイ素 8 個のオクタシルセスキオキサンを骨格とする第一、第二世代と異なり、第三世代のランタンケイジは、異なった大きさを有するシロキサンである。かごのサイズを大きくすることで、耐熱性材料であることに加え、空孔に起因するホスト分子としての機能、低誘電率性などが期待できる。X 線構造解析においては、骨格の酸素原子が内側に移動し、空孔を埋めるような構造であることが明らかになった。内部に取り込む原子や分子の大きさにより、形を変えることができるという期待を込めて、日本の提灯に由来するランタンケイジと命名している<sup>2)</sup>。

2018 年度からの研究では、より簡便に骨格が構築できるダブルデッカーシロキサンの合成にも着手した。ダブルデッカーシロキサンとは、以下の図に示したとおり上下の環状シロキサンを架橋し繋いだもので、これまでにいくつかの合成例がある。我々のグループでは、上下の架橋鎖の長さを変えることで、より大きな骨格を有するダブルデッカーシロキサンの合成に成功した (図②-2-1-6-4)。この合成では市販原料である  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  から簡便な合成法 (反応後濃縮・結晶化させ溶媒で洗うのみ) で得られるダブルデッカーナトリウム塩を原料とし、反応させるクロロシランを変化させることで、様々な大きさのかご型シロキサンを合成した。

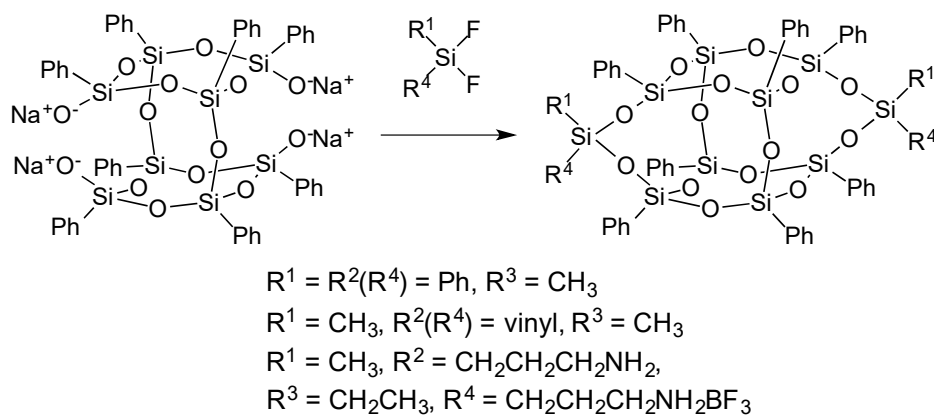
この化合物については剛直な T 骨格に加えて、フレキシブルで自由に動くことができる D 単位の側鎖を持つことから、その形状を蝶にたとえ、バタフライケイジと呼称した<sup>3)</sup>。当初 D 単位の側鎖を有することから、熱的安定性は D 単位からなる一般のシリコーンと同程度であると予想をしていたが、意外にすべて T 単位からなるかご型シルセスキオキサンと同等の安定性を示した。これにより、有機・無機材料に耐熱性を付与するための添加物、あるいは骨格を構成するモノマーに関して、様々な構造のシロキサンが有効であることが示される。



図②-2-1-6-4 バタフライケージの合成

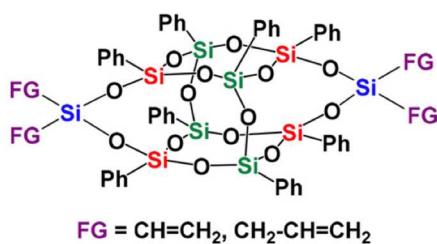
さらに、反応性の置換基を有するダブルデッカー化合物の合成も行った。これまでに合成してきたシロキサン・シルセスキオキサンは有機反応性置換基をもったものは含まれていないが、ビニル基やスチリル基を骨格に導入すれば、ヒドロシリル化やオレフィンメタセシス、共重合などで、シルセスキオキサン骨格を有する高分子を簡単に合成できる。規則性が高く、高い諸物性を持つかご型シルセスキオキサンを有する高分子は、機能性高分子としての応用が期待できる。我々は企業（本プロジェクトには直接参加していない企業）との共同研究で、加水分解性のあるクロロシランを用いず、水にも安定で分解しないフルオロシランを原料とし、反応性置換基を有するダブルデッカーシロキサンを合成した<sup>4)</sup>（図②-2-1-6-5）。この化合物はポリイミドフィルムに変換することが可能で、従来の材料と比較し高い耐熱性を示すことが明らかとなった。





図②-2-1-6-5 反応性ダブルデッカー合成

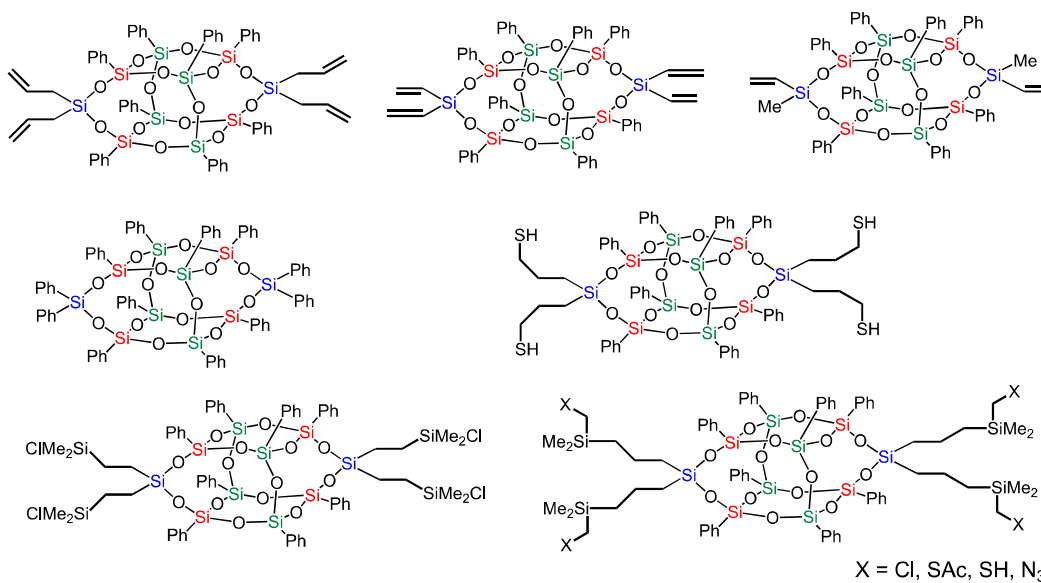
また、簡便に大量合成が可能で、シンプルな骨格を有するダブルデッカーにビニル基またはアリル基4つを導入することにも成功した(図②-2-1-6-6)。この化合物は4つの反応性置換基を有することから、スピロ型ネットワークポリマーの原料として使用することができ、新しい骨格の機能性高分子を構築することができる<sup>5)</sup>。同様に、ラダーシロキサンについても種々の反応性置換基を導入した。



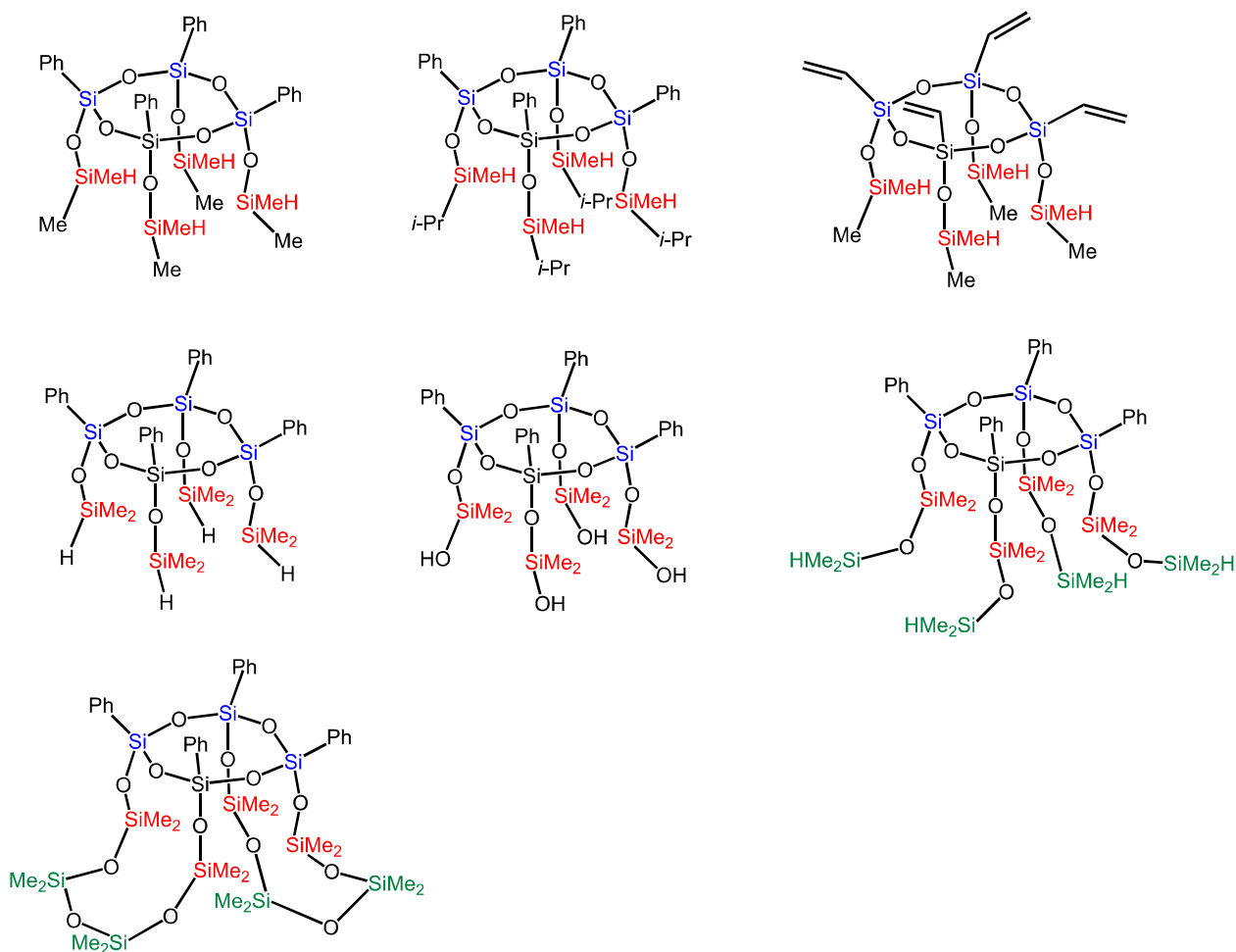
図②-2-1-6-6 4官能性ダブルデッカー

2020年度以降合成した、反応性置換基を有するシロキサン化合物を以下のとおりにまとめた(図②-2-1-6-7)。いずれの化合物も、合成法を工夫することにより、反応後結晶化と溶媒洗浄により精製が可能で、大量合成が容易に行えるようになっている。これらのうち、図②-2-1-6-8に示した化合物については、大量合成を行い、企業に提供し実用化を検討している。

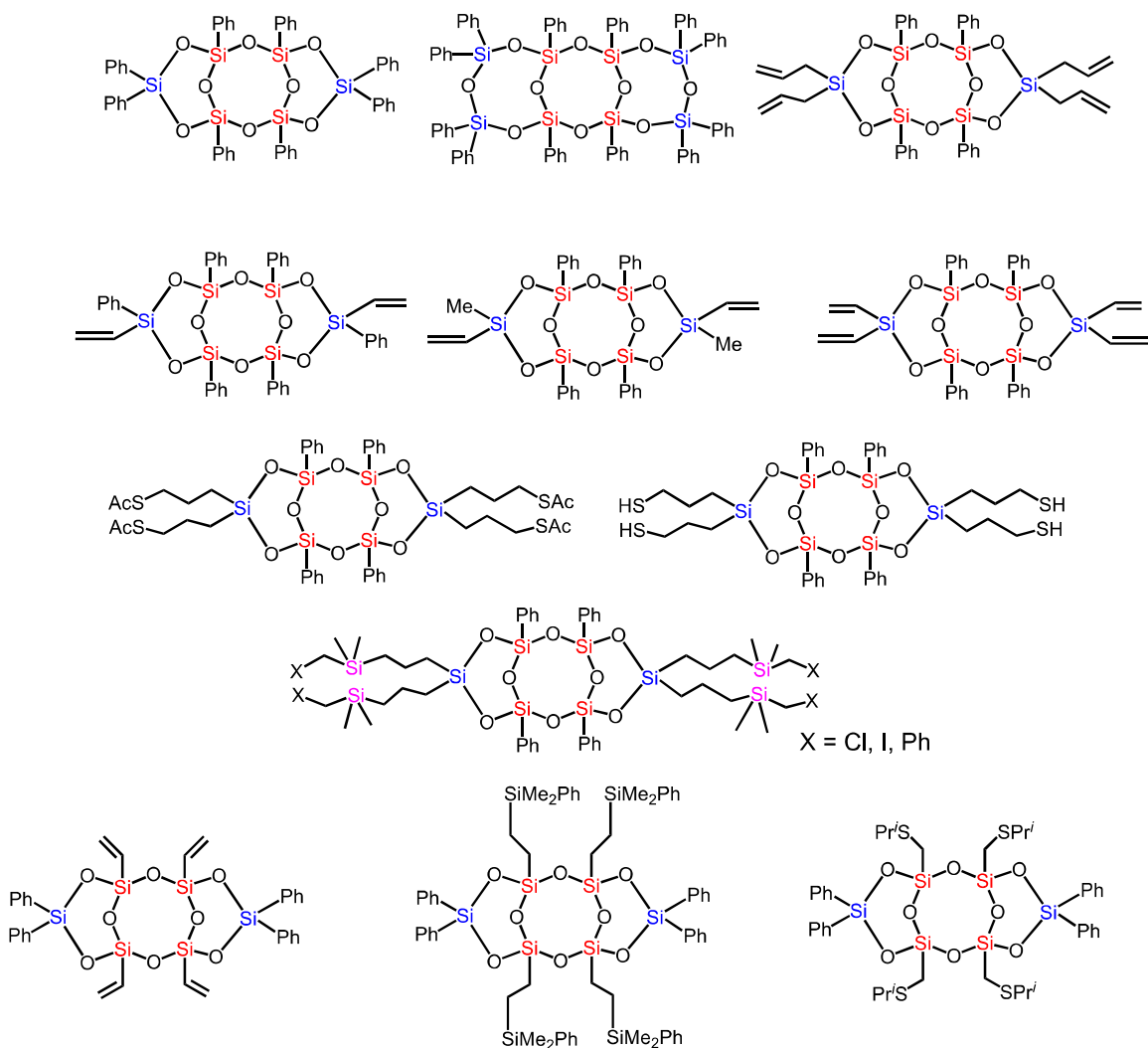
## ダブルデッカーシロキサン



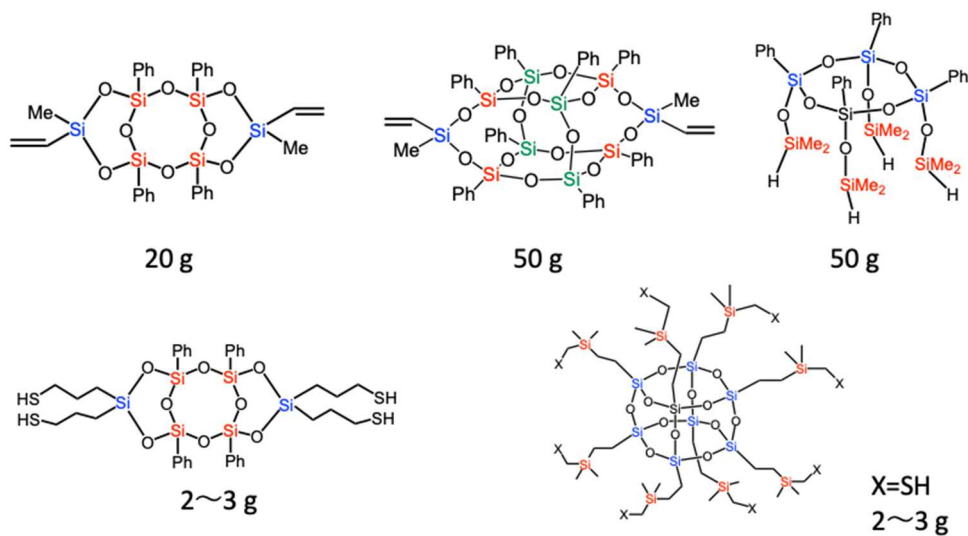
## 環状シロキサン



ラダーシロキサン

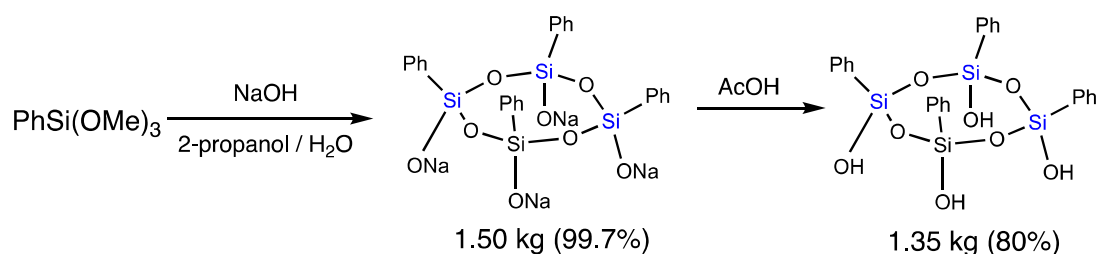


図②-2-1-6-7 合成した反応性置換基を有するシロキサン類



図②-2-1-6-8 企業に提供した反応性置換基を有するシロキサン

以上にあげた化合物は、かご型の一例を除き、全て次に示した反応で得られる環状シラノールまたはダブルデッカーシラノールから合成されている。今後高機能材料として実用化された場合、原料の大量合成と供給は必須になると考え、2020～2021年度においては、環状シラノールの1 kg スケールでの合成について検討した。



図②-2-1-6-9 環状シラノールの1kgスケール合成

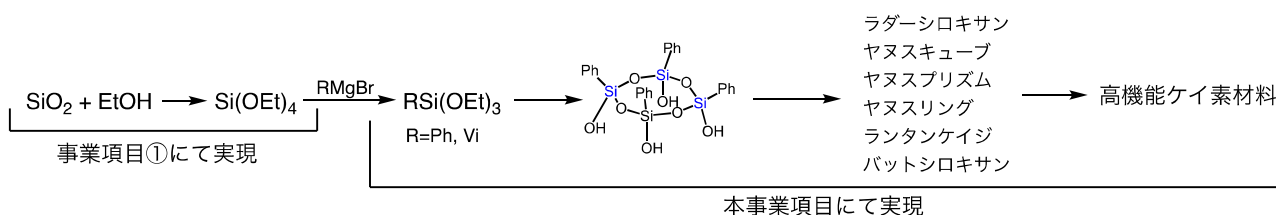
大学の研究室では一回に行える反応量が限られるため、委託合成企業と協力し、大スケールでの反応条件を詳細に検討することにより、上図に示したとおり1 kg以上のスケールで収率80%の合成を達成できた。これにより、今後本反応で合成できる様々な骨格を有する高機能ケイ素材料が実用化された場合も、今回合成を行った企業を通じて、遅延なく原料が供給できる見通しがたった。今回は大スケールと収率を達成するため、企業における合成について協力して条件検討を行ったため、3ヶ月程度の期間を必要としその分のコストがかかっているが、今後は決定された方法を繰り返すことで、更に安価に合成できると考えられる。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本研究開発項目においては、材料として有用な、高度に構造が規制されたオリゴシロキサン形成のための新反応を開拓することを目標としているが、本研究では新しいヤヌスキューブ、さらに新しい骨格を有するシロキサン、反応性置換基を有するシロキサンを、応用を見据えた効率的・簡便な合成法で得ることができた。既に企業で材料に向けて高分子合成も行われており、目標は十分に達成できていると考えている。

合成した新規骨格には、ヤヌスキューブを初めとして、より大きな環を有するバットシロキサン<sup>6)</sup>、環状構造の上下に異なる置換基を配し、一面には反応性の置換基を導入したヤヌスリング<sup>7)</sup>などが含まれる。さらに、反応性の置換基を導入したことで、炭素系のポリマーに組み込むことが可能となり、ミシガン大学との共同研究では、シロキサン骨格を直鎖からラダーやダブルデッカーに変えることで、従来電子の非局在化が不可能（そのため絶縁体として用いられる）であったシロキサンが、骨格を操作することで電子を非局在化させ、材料の発光の長波長シフトが観測されることが明らかになった<sup>8)</sup>。また、ラダーシロキサンの大量合成が可能になったことにより、ラダーシロキサンとかご型シルセスキオキサンを含むハイブリッド材料が多孔質の形状を示し、有害金属や色素の吸着に有効であることも示した<sup>9)</sup>。

図②-2-1-6-5に示したアミノ基側鎖を有するダブルデッカーはポリイミドフィルムに変換可能で、シロキサン骨格を含むが高い透明性は保たれ、耐熱性は向上した。また、光学特性にも優れ、今後ディスプレイ用途への応用を検討している。またこれ以外の新規化合物については、屈折率測定やさらなる反応などを行い、その物性を活かす形で応用展開する。



図②-2-1-6-10 完成した一貫通プロセス

以上の成果により、フェニルトリエトキシシランやビニルトリエトキシシランを原料とし、数多くの新規骨格を有する有用な材料を合成することができた。原料として用いる置換トリエトキシシランは TEOS とフェニルまたはビニルのグリニアル試薬によって合成されるものであり、これにより砂からケイ素材料の一貫通が達成できたと考えている（図②-2-1-6-10）。

本研究の総括として、プロジェクト開始当初の予想を超えた、以下のような成果を上げることができた。

- (1) 機能性材料につながる様々な新しい骨格のシロキサン化合物合成
- (2) (1) の化合物の合成に当たり、カラムクロマトグラフィーやHPLCなど、大スケールで行うことが困難な分離操作を回避し、溶媒留去と洗浄のみで目的物を得る効率的な合成を多くの化合物において達成できた
- (3) 当初想定された耐熱性材料などの用途だけではなく、光機能性材料としての応用も可能になった
- (4) シロキサン結合の形成反応において、新規ルイス酸を用いる合成法、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を触媒とし、水を共存させることで、ヒドロシランからシロキサンの直接合成の2つの新反応を開拓した

一方で、以下の点については研究期間内では未達であった。

- (1) 合成した新規化合物を用いた新しい製品の上梓
- (2) ヤヌスキューブの、新規3Dシランカップリング剤としての応用

(1) については、原料としての化合物提供が最終年度になり、企業での研究が進行中でまだ実用化の見通しについての情報を得ていないが、近い将来に製品化ができると考えている。(2) については、カップリング剤として機能するヤヌスキューブが現在までのところ簡便に合成できておらず、また安定性が問題となり純品として単離できないことが問題となっている。しかし最近の共同研究により、環状シラノール（ヤヌスリング）に長鎖アルキル基を導入した all-*cis* 体が、シリコーンポリマーにフィラーを高い濃度で混入する際用いられるシランカップリング剤に対し、材料の物性において大きなアドバンテージを有することが明らかとなった。これを足がかりとし、新規シランカップリング剤についてはヤヌスキューブにこだわらず、その他の骨格化合物についても検討を続ける予定である。

(5) 参考文献

- 1) Oguri N.; Egawa Y.; Takeda N.; Unno M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9336.
- 2) Uchida T.; Egawa Y.; Adachi T.; Oguri N.; Kobayashi M.; Kudo T.; Takeda N.; Unno M.; Tanaka R. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1683.
- 3) Kunthom R.; Adachi T.; Liu Y.; Takeda N.; Unno M.; Tanaka R. *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 4179.
- 4) Tanaka T.; Hasegawa Y.; Kawamori T.; Kunthom R.; Takeda N.; Unno M., *Organometallics* **2019**, *38*, 743.
- 5) Liu Y.; Takeda N.; Ouali A.; Unno M. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4093.
- 6) Chaiprasert T.; Liu Y.; Intaraprecha P.; Kunthom R.; Takeda N.; Unno M., *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2000608.
- 7) Chaiprasert T.; Liu Y.; Takeda N.; Unno M. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13533.
- 8) Guan J.; Sun Z.; Ansari R.; Liu Y.; Endo A.; Unno M.; Ouali A.; Mahbub S.; Furgal J. C.; Yodsinn N.; Jungsuttiwong S.; Hashemi D.; Kieffer J.; Laine R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11115.
- 9) Du Y.; Unno M.; Liu H. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 1535.

## ②-2-2 シリコン版クロスカップリング反応

(産業技術総合研究所、早稲田大学)

### ②-2-2-1 遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応による非対称シロキサン化合物の高選択的合成 (産業技術総合研究所)

#### (1) 成果の概要

産総研では、ベンジルオキシシランとハロゲン化ケイ素をパラジウム触媒存在下反応させることでクロスカップリング型シロキサンを選択的に合成できることを見出した<sup>1)</sup>。本反応は不均一系の遷移金属触媒で進行することから、従来の均一系の Lewis 酸触媒系に比較して触媒の除去が容易であることが利点である。また、シラノールとヒドロシランとの反応において、金触媒を利用することにより、ヒドロシリル基を有するシロキサン化合物(ヒドロシロキサン)を選択的に合成することに成功した<sup>2)</sup>。ヒドロシロキサン類はケイ素化学において重要な反応性官能基であるヒドロシリル基を有することから、様々な変換が可能な有用なビルディングブロックである。本反応では最適な配位子を選択することで、SiH<sub>2</sub>基を有するジヒドロシロキサンと SiH 基を有するモノヒドロシロキサンを高選択的に作り分けることが可能である。特に、ジヒドロシロキサンの選択的合成法はこれまで極めて限定されており、汎用性のある非対称型のジヒドロシロキサン選択的合成法としては初めての例である。

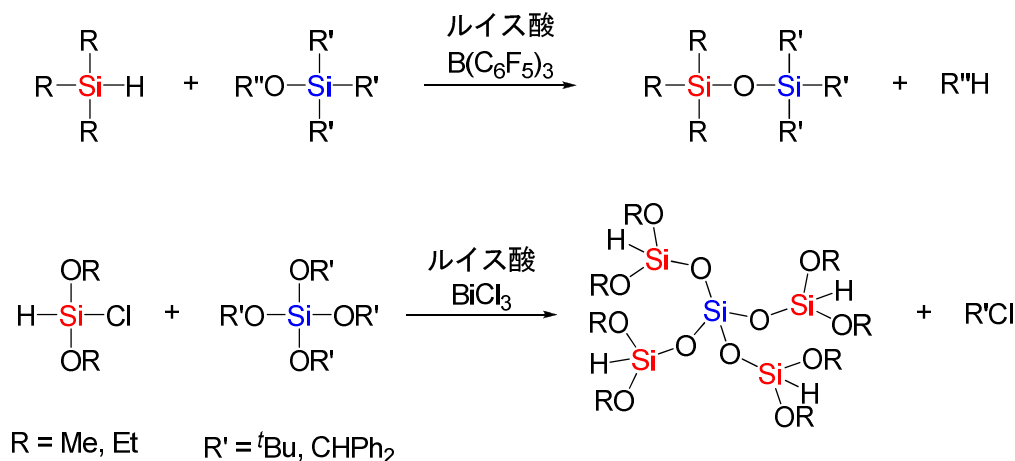
#### (2) 目的・背景

有機ケイ素材料シリコンは、その骨格がケイ素-酸素結合からなっており、二次元あるいは三次元の構造を持っている。有機ケイ素材料の性能向上・新機能発現のためには、ケイ素-酸素結合形成を高度に制御し、望みの構造を構築可能な触媒技術の開発が極めて重要である。しかし、現在の製造法は構造制御が困難な加水分解法であり、複雑な混合物となってしまう問題を抱えている。

この観点から、近年、クロスカップリング反応に注目が集まっている。クロスカップリング反応としては、遷移金属触媒を用いたシラノールとヒドロシランとの脱水素カップリング反応が報告されている<sup>3)</sup>。しかし、シラノールは縮合性が高いため、いずれの報告においても嵩高い一部のシラノールのみ限定され、汎用性が高い反応とは言い難く、報告例は限られている。そこで最近、シラノールを基質として用いない Lewis 酸触媒を用いたシロキサンのクロスカップリング反応が開発されてきている(図②-2-2-1-1)。Lewis 酸触媒を用いたシロキサンのクロスカップリング反応としては、均一系の Lewis 酸である B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> を触媒として用いたヒドロシランとアルコキシシランの脱アルカンのクロスカップリング反応 (Piers-Rubinsztajn 反応) や<sup>4)</sup>、黒田らが開発した BiCl<sub>3</sub> 触媒による、*tert*-ブチル置換シランまたはジフェニルメトキシ置換シランとクロロシランの反応によるクロスカップリング反応などがある<sup>5)</sup>。しかしながら、シロキサンのクロスカップリング反応は開発の緒に就いたばかりであり、さらなる研究開発が求められている。

そこで、新たなシロキサンのクロスカップリング反応の開発を目的として、Pd/C 触媒を用いたベンジルオキシシランとハロシランとのクロスカップリング反応、また、金触媒を利用したヒドロシリル基を有するシロキサン化合物(ヒドロシロキサン)の選択的合成について検討した。



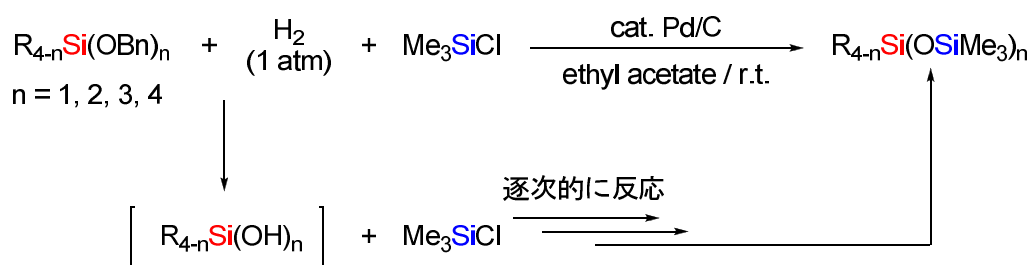


図②-2-2-1-1. クロスカップリング反応の例

### (3) 成果

#### (3)-1. Pd/C 触媒を用いたベンジルオキシシランとハロシランとのクロスカップリング反応

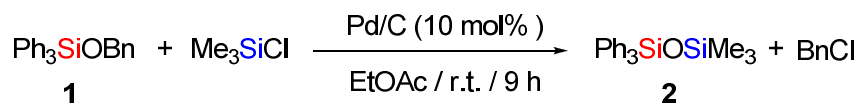
独自に開発したベンジルオキシシランの水素化分解によるシラノールの無水条件製造法<sup>6)</sup>をもとに、従来法では製造できない非対称構造を持つシロキサンを選択的に合成可能なクロスカップリング反応の開発に取り組んだ。具体的にはベンジルオキシシランの水素化分解の反応系中に水に不安定な塩化ケイ素を共存させて反応を行えば、シラノールが生成すると同時に、シラノールがハロゲン化ケイ素と反応し、クロスカップリング体が得られると考え、検討を行った。実際に反応を検討した結果、目的どおりクロスカップリング体を得ることができた(図②-2-2-1-2)。



図②-2-2-1-2. 無水条件シラノール合成法を利用したクロスカップリング反応

触媒の種類による反応性の違いを明らかにするため、触媒として、エヌ・イー ケムキャット社製のパラジウム炭素の中から ASCA-2、NX タイプ、OH タイプを用い  $\text{Ph}_3\text{SiOBn}$  ( $\text{Bn} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ) (1) とトリメチルクロロシランの反応を検討した(表②-2-2-1-1)。その結果、クロスカップリング体の収率は ASCA-2 (収率 64%)、NX タイプ (収率 13%) 及び OH タイプ (収率 96%) であり、OH タイプが適していることが分かった。

表②-2-2-1-1. 種々Pd/Cを用いた **1** と Me<sub>3</sub>SiCl のクロスカップリング反応.

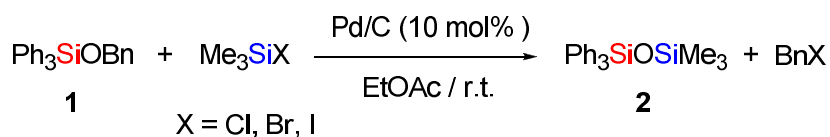


Entry	Pd/C	Conv (%) <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>	Selectivity (%) <sup>d</sup>
1	ASCA-2 (Pd 4.5wt%, Pt 0.5wt%)	96	61	64
2	NX type (Pd 5wt%)	16	2	13
3	OH type (Pd 10wt%)	100	96	96

<sup>a</sup>Reaction conditions: **1** (0.550 mmol), Me<sub>3</sub>SiCl (1.10 mmol) and Pd/C (10 mol% Pd metal) in EtOAc (6 mL) were stirred at room temperature for 9 h under Ar. <sup>b</sup>Conversion of compound **1**. <sup>c</sup><sup>1</sup>H NMR yield by using hexamethylbenzene as an internal standard. <sup>d</sup>Selectivity = Yield / conversion (%).

続いて、ベンジルオキシシランとハロゲン化シラン類との反応について検討した。はじめに、ハロゲンの種類による反応性の違いを明らかにするため、触媒としてはパラジウム炭素を用い、ケイ素上にベンジルオキシ基を1つ有するトリフェニルベンジルオキシシランと、各種ハロゲン原子を有するトリメチルシランとの反応を検討した(表②-2-2-1-2)。その結果、クロスカップリング体の収率はクロロシラン(収率97%)、ブロモシラン(収率98%)及びヨードシラン(収率76%)であり、入手容易なクロロシランでも反応が高収率で進行することが分かった。

表②-2-2-1-2. 1 と Me<sub>3</sub>SiX (X = Cl, Br, I) のクロスカップリング反応.

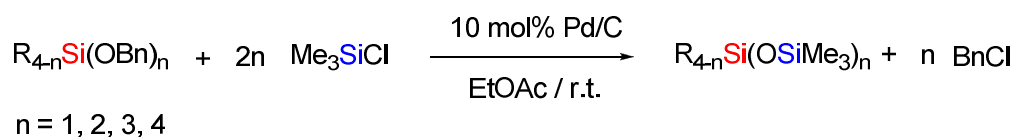


Entry	Me <sub>3</sub> SiX	Time (h)	Me <sub>3</sub> SiX / 1	Yield (%) <sup>c</sup>
1	Me <sub>3</sub> SiCl	9	2	96
2	Me <sub>3</sub> SiBr	6	2	98
3	Me <sub>3</sub> SiI	1	2	76
4 <sup>b</sup>	Me <sub>3</sub> SiI	1	3	95

<sup>a</sup>Reaction conditions: **1** (0.550 mmol), Me<sub>3</sub>SiX (1.10 mmol) and Pd/C (OH type, 10 mol% Pd metal) in EtOAc were stirred at room temperature under Ar. <sup>b</sup>Me<sub>3</sub>SiI (1.65 mmol) was used. <sup>c</sup>Yields were determined by <sup>1</sup>H NMR analysis by using hexamethylbenzene as an internal standard.

そこで、触媒を OH タイプに絞り、ベンジルオキシシランの適応範囲を検討した (表②-2-2-1-3)。ベンジルオキシシランとしては同一ケイ素上にベンジルオキシ基を 1 つ、2 つ、3 つおよび 4 つ有するシランを用い、トリメチルクロロシランとの反応を検討した。ベンジルオキシ基を 1 つ有する基質として **1** を用いた場合、収率は 96%であったが、**1** のフェニル基を一つ嵩高い <sup>t</sup>Bu 基に置き換えた Ph<sub>2</sub><sup>t</sup>BuSiOBn を用いると、収率は 65%に減少し、反応に要する時間も 72 時間と長時間が必要であった。一方、**1** のフェニル基を嵩の低い Me 基に置き換えるほど、収率だけでなく選択性も低くなることが分かった。これは、ベンジルオキシ基とクロロ基の間で交換反応が起こり、生成した PhMe<sub>2</sub>SiCl の嵩が低い為にホモカップリング反応が比較的早く進行し、収率および選択性ともに低くなったためである。また、ベンジルオキシ基を二つ有する、Ph<sub>2</sub>Si(OBn)<sub>2</sub> の反応では反応率および選択性 (92%) 良くクロスカップリング反応が進行することが分かった。Me<sub>2</sub>Si(OBn)<sub>2</sub> の反応では交換反応後のホモカップリングが進行してしまい、選択性が悪く (54%)、ジベンジルオキシシランの反応では置換基の嵩高さにより反応性が異なることが分かった。トリベンジルオキシシランの反応では嵩高さによらず、比較的選択性良くクロスカップリング体が得られることが分かった。PhSi(OBn)<sub>3</sub> および MeSi(OBn)<sub>3</sub> の反応では反応率はいずれも 100%で、選択性はそれぞれ 89%と 88%であった。また、最も選択性が悪くなると予想されたテトラベンジルオキシシラン (Si(OBn)<sub>4</sub>) との反応では、反応率 (100%) および選択性 (93%) とともに良い結果となった。

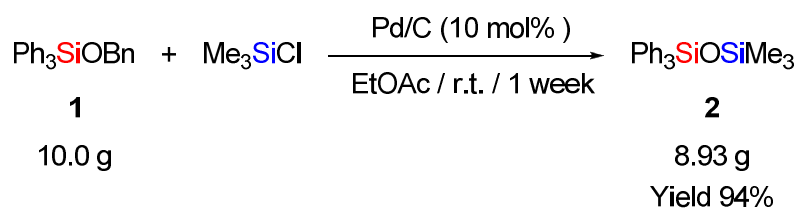
表②-2-2-1-3. 種々のベンジルオキシシランと Me<sub>3</sub>SiCl のクロスカップリング反応.



Entry	Benzyloxysilane <sup>e</sup>	Time (h)	Conv (%) <sup>b</sup>	Yield (%) <sup>c</sup>	Selectivity (%) <sup>d</sup>
1	Ph <sub>3</sub> SiOBn	9	100	Ph <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub> 96 (94) <sup>e</sup>	96
2	Ph <sub>2</sub> <sup>t</sup> BuSiOBn	72	91	Ph <sub>2</sub> <sup>t</sup> BuSiOSiMe <sub>3</sub> 65	71
3	Ph <sub>2</sub> MeSiOBn	9	100	Ph <sub>2</sub> MeSiOSiMe <sub>3</sub> 74	74
4	PhMe <sub>2</sub> SiOBn	9	100	PhMe <sub>2</sub> SiOSiMe <sub>3</sub> 54	54
5	Ph <sub>2</sub> Si(OBn) <sub>2</sub>	5	100	Ph <sub>2</sub> Si(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 92	92
6 <sup>f</sup>	Me <sub>2</sub> Si(OBn) <sub>2</sub>	9	100	Me <sub>2</sub> Si(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 54	54
7	PhSi(OBn) <sub>3</sub>	9	100	PhSi(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 89	89
8 <sup>f</sup>	MeSi(OBn) <sub>3</sub>	3	100	MeSi(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 88	88
9	Si(OBn) <sub>4</sub>	6	100	Si(OSiMe <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 93	93

<sup>a</sup>Reaction conditions: Benzyloxysilane (0.550 mmol), Me<sub>3</sub>SiCl (2n × 0.550 mmol) and Pd/C (OH type, n × 10 mol% Pd metal) in EtOAc were stirred at room temperature (n = numbers of BnO groups in benzyloxysilanes). <sup>b</sup>Conversion of benzyloxysilanes. <sup>c</sup><sup>1</sup>H NMR yield by using hexamethylbenzene as an internal standard. The value in parentheses shows the yield of isolated product. <sup>d</sup>Selectivity = Yield of R<sub>4-n</sub>Si(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>n</sub>/conversion (%). <sup>e</sup>Ph<sub>3</sub>SiOBn (10.0 g, 27.3 mmol) was used. <sup>f</sup>Conversion and yield based on benzyloxysilanes were determined by integral value of <sup>29</sup>Si NMR analysis using inverse-gated decoupling pulse sequence with 1,4-bis(trimethylsilyl)benzene as an internal standard.

また、以下に示すように 10 グラムスケールでの反応を検討した (図②-2-2-1-3)。基質として **1** を 10.0 g 用い、トリメチルクロロシランとの反応を検討した。スケールを上げたことにより、反応時間は一週間を必要とした。反応終了後、クーゲルローアー蒸留により生成物を単離し、目的化合物である Ph<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> を 8.93 g 得ることができ、収率は 94%であった。



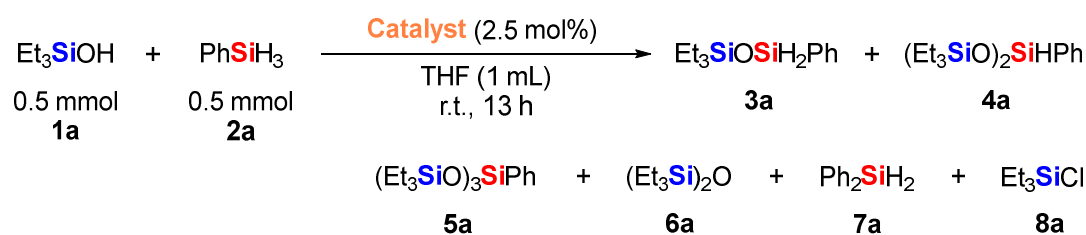
図②-2-2-1-3. 10 グラムスケールによる **2** の合成

(3)-2. シラノールとトリヒドロシランとの反応によるジヒドロシロキサン化合物の合成

これまでに開発されているクロスカップリング反応によるシロキサン化合物の合成反応において、原料間において置換基交換反応が進行することや、反応点を多数有する原料を使用した際に反応制御が困難であることなど、問題点も明らかとなった。現状では、有用な官能基を有しビルディングブロックになりうるシロキサン類の選択的な合成法は極めて限定されている。そこで、この問題点を克服し、構造制御されたオリゴシロキサンやポリシロキサンを合成するためのビルディングブロックとして有用な、反応性官能基を有するシロキサン化合物を高選択的に合成する手法を開発することを目的とした。具体的には、反応性官能基としてヒドロシリル基を有するシロキサン化合物を選択的に合成する手法の開発を目指した。

トリエチルシラノール (**1a**) とフェニルシラン (**2a**) との反応をモデル反応として触媒を探索した。表②-2-2-1-4 には、THF 溶媒として検討したのうち代表的なものを示した。まず、文献記載の  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  触媒<sup>3a)</sup> を検討したが、**1a** と **2a** を 1:1 で用いているにもかかわらず、一置換体生成物であるジヒドロシロキサン (**3a**) の選択率は低く、二置換体 **4a** が主生成物であった。さらに、三置換体 **5a** とともに不均化生成物 **7a** やクロロシラン **8a** も生成した (entry 1)。また、アルコールやカルボン酸のシリル化に有効な  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})]_2$  触媒<sup>7)</sup> も選択性は低かった (entry 2)。 $\text{BiCl}_3$ <sup>8a)</sup> を触媒として使用すると、**3a** の他にクロロシラン (**8a**) が収率 10%

表②-2-2-1-4. トリエチルシラノールとフェニルシランとの反応における触媒検討

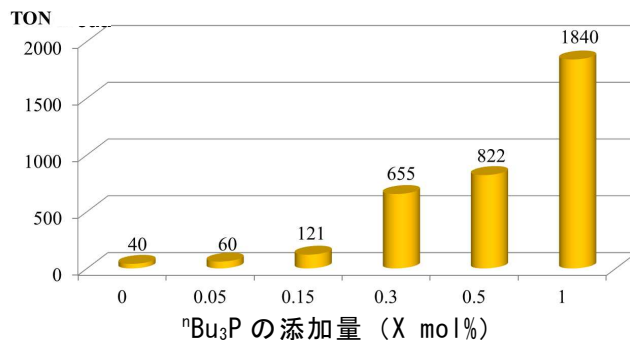
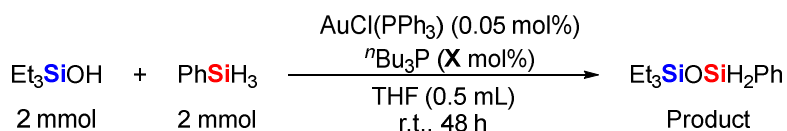


Entry	Catalyst	<sup>29</sup> Si NMR Yield (%)					
		3a	4a	5a	6a	7a	8a
1	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6	51	4	0	14	2
2	[RuCl <sub>2</sub> ( <i>p</i> -cymene)] <sub>2</sub>	8	6	0	0	0	2
3	BiCl <sub>3</sub>	14	0	0	0	0	10
4	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	15	0	0	82	0	0
5	AuCl(PPh <sub>3</sub> )	36	0	0	0	0	0
6	AuCl(PPh <sub>3</sub> )/PPh <sub>3</sub>	97	0	0	0	0	0

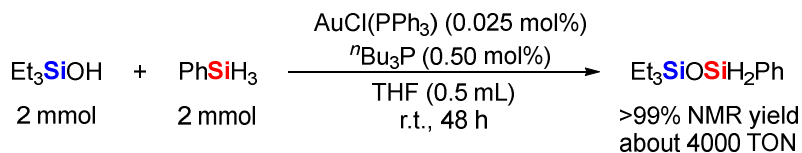
で得られた (entry 3)。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒<sup>8b, c)</sup>を使用するとシラノールの縮合反応が優先的に進行し、収率 82%でシラノールの縮合生成物 (6a) が得られた (entry 4)。一方、カルボニル化合物等のヒドロシリル化反応において高活性な錯体として知られているトリフェニルホスフィン塩化金錯体 (AuCl(PPh<sub>3</sub>))<sup>7)</sup> が高い選択性を示すことを見出した (entry 4)。副生成物を一切生成することなく、収率は低いながら一置換体 3a のみを収率 36% で与えた。同じ金錯体にトリフェニルホスフィン (PPh<sub>3</sub>) を添加することにより、触媒活性が大きく向上し収率 97% で 3a を得た (entry 5)。

以上のように、本反応においては金触媒が特異的に選択性が高く、高収率にてジヒドロシロキサンが得られることがわかった。一方、Rh 錯体や Ru 錯体など Si-H 結合に対し酸化的付加反応を起こす触媒は、ジヒドロシロキサンを形成した後にジヒドロシロキサンの Si-H 結合にも酸化的付加反応を起こすため、一置換体で反応を止めることが困難であると考えられる。また B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒のような、強い Lewis 酸性を有する化合物は、Si-H 結合よりも Si-OH 結合を優先的に活性化するため、シラノールの縮合反応が優先的に進行することもわかった。

本検討で見出した金触媒についてさらに検討したところ、添加する配位子としてはトリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィンがより好ましく、その添加量を増やすことで劇的に触媒能が向上することも明らかとなった (図②-2-2-1-4)。これは、金錯体に対し過剰量のホスフィン配位子を添加することで、金錯体の凝集化を防ぎ高活性な金触媒が維持できるためだと考えている。現段階で、触媒量は 0.025 mol% まで減らすことが可能であり、触媒回転数約 4000 回を達成している (図②-2-2-1-5)。

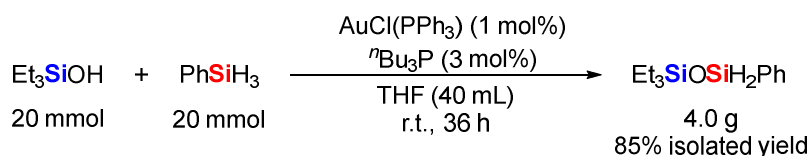


図②-2-2-1-4. ホスフィン配位子の添加効果



図②-2-2-1-5. 触媒回転数の検討

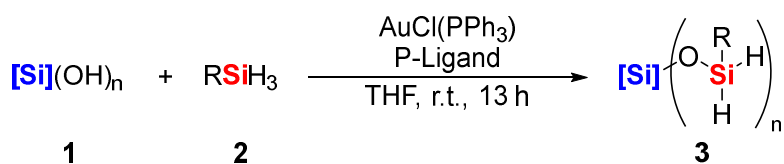
また、本反応によりグラムスケールでもジヒドロシロキサン化合物を容易に合成することが可能である (図②-2-2-1-6)。


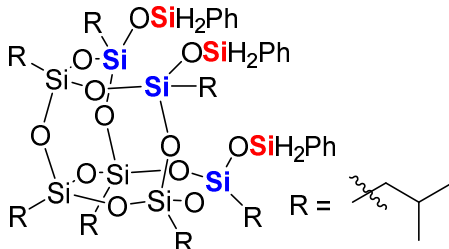
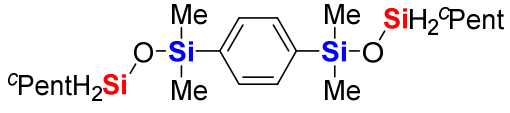


図②-2-2-1-6. グラムスケールでの検討



表②-2-2-1-5. 金触媒によるジヒドロシロキサンを選択的合成



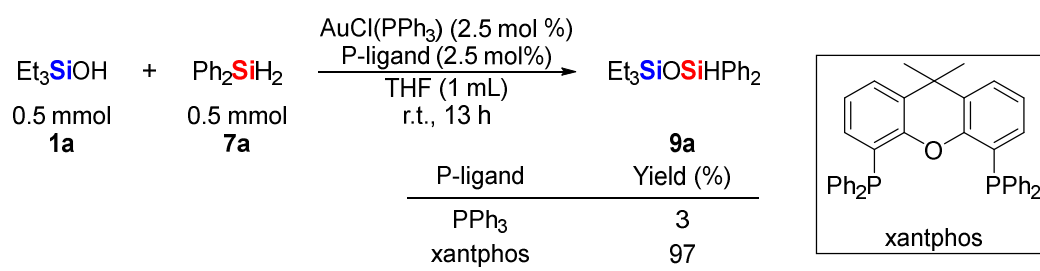
Product / Isolated yield / (P-ligand, mol%) / Catalyst Loading (mol%)			
$\text{Et}_3\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ $\mathbf{3a}$ 84% (PPh <sub>3</sub> , 2.5) 2.5 mol%	$\text{Me}_3\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ $\mathbf{3b}$ 76% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 3.0) 1.0 mol%	$\text{iPr}_3\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ $\mathbf{3c}$ 76% (PPh <sub>3</sub> , 2.5) 2.5 mol%	$\text{tBuMe}_2\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ $\mathbf{3d}$ 85% (PPh <sub>3</sub> , 2.5) 2.5 mol%
$\text{Ph}_3\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ $\mathbf{3e}$ 89% (PPh <sub>3</sub> , 2.5) 2.5 mol%	$(\text{tBuO})_3\text{Si-O-SiH}_2\text{Ph}$ $\mathbf{3f}$ 80% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 7.5) 2.5 mol% <sup>a</sup>	$\text{Ph}_3\text{Si-O-SiH}_2\text{Hex}$ $\mathbf{3g}$ 76% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 3.0) 1.0 mol%	 $\mathbf{3h}$ 75% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 6.0) 2.0 mol% <sup>b</sup>
$\text{Ph}_2\text{Si}\left(\text{O-SiH}_2\text{Hex}\right)_2$ $\mathbf{3i}$ 90% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 7.5) 2.5 mol% <sup>c,d</sup>	$\text{PhSi}\left(\text{O-SiH}_2\text{Hex}\right)_3$ $\mathbf{3j}$ 95% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 7.5) 2.5 mol% <sup>c,e</sup>	 $\mathbf{3l}$ 93% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 7.5) 2.5 mol% <sup>c,e</sup>	
 $\mathbf{3k}$ 90% ( <sup>n</sup> Bu <sub>3</sub> P, 7.5) 2.5 mol% <sup>d</sup>			

<sup>a</sup>70 °C. <sup>b</sup>2 (2 equiv) was used. <sup>c</sup>AuCl was used as gold-catalysts. <sup>d</sup>2 (3 equiv) was used.  
<sup>e</sup>2 (3.3 equiv.) was used.

最適条件下、種々のシラノールとトリヒドロシランとを反応させた結果を以下に示す（表②-2-2-1-5）。いずれの場合もシラノールの縮合反応等の副反応を抑制し、目的とするジヒドロシロキサン化合物を高選択的かつ高収率で与えることがわかった。一般に、ヒドロシランに酸化的付加を起こすことで反応が進行する Rh 触媒や Ru 触媒は立体障害の大きい原料を使用すると収率の低下がみられる。一方、今回見出した金触媒は原料の嵩高さに依存しない結果が得られた。単純なアルキル基やアリール基を持つもののみならず、アルコキシ基を持つ **3f** やピロール環を持つ **3h** も良好な収率で得られた。また、ジシラノールやトリシラノールでも反応は選択的に進行し、高収率でシロキサン **3i-3l** が得られた。

(3)-3 シラノールとジヒドロシランとの反応によるモノヒドロシロキサンの合成

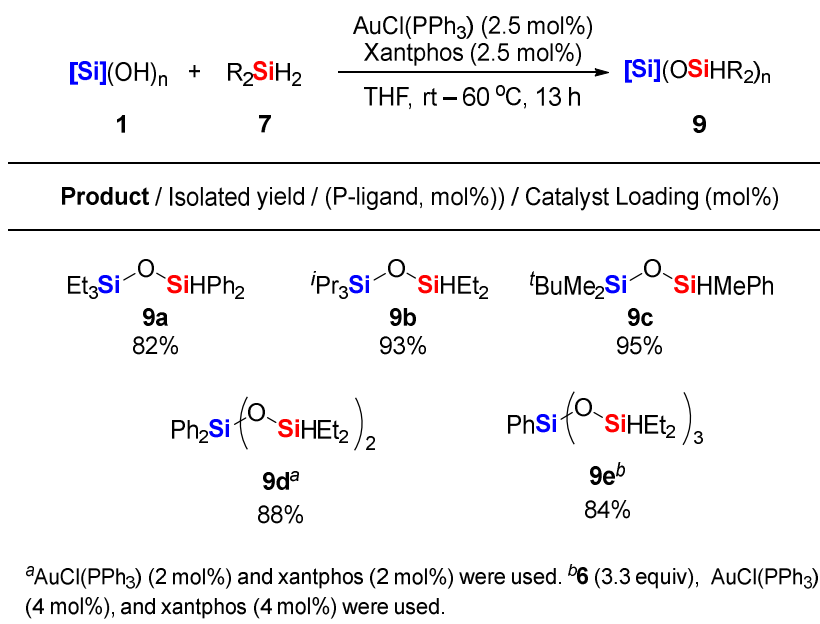
上記のように、AuCl(PPh<sub>3</sub>)/PR<sub>3</sub>系触媒は、生成物のジヒドロシロキサンのジヒドロシリル基 (SiH<sub>2</sub>) がさらにシラノールと反応することはなく、高選択的にジヒドロシロキサンが得られた。この結果から明らかなように、この触媒系ではジヒドロシランとシラノールとの反応は進行しない。そこで、金触媒によりジヒドロシランとシラノールとの反応によるモノヒドロシロキサンの合成が可能かどうか、モデル反応としてトリエチルシラノール **1a** とジフェニルシラン **7a** との反応を選び、AuCl(PPh<sub>3</sub>)触媒存在下、様々なホスフィン配位子を使用し検討した。その結果、Xantphos 配位子を使用した際にのみ特異的に触媒活性を示し、モノヒドロシロキサン **9a** が収率 97%で得られた (図②-2-2-1-7)。なお、Xantphos 配位子を持つ金錯体は、アルコールのシリル化に有効であることが報告されている<sup>4)</sup>。



図②-2-2-1-7. トリエチルシラノールとジフェニルシランとの反応

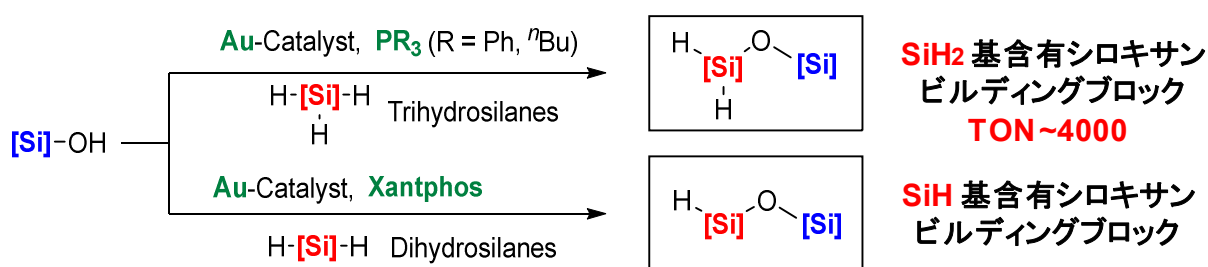
表②-2-2-1-6 には、本触媒系で種々のモノヒドロシロキサンを合成した結果をまとめた。シランモノオールだけでなく、シランジオール、シラントリオールからも高選択的にモノヒドロシリル基を有するシロキサンが得られた。

表②-2-2-1-6. 金触媒によるモノヒドロシロキサンの選択的合成



#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

以上のように、Pd/C 触媒を用いたベンジルオキシシランとハロシランとのクロスカップリング反応の開発に成功した。不均一系の遷移金属触媒で進行することから、触媒の除去が容易であるということが利点として挙げられる。また、金錯体触媒を用いたシラノールとヒドロシランとのクロスカップリング型反応を開発し、従来法では選択的合成が困難であったジヒドロシリル基及びモノヒドロシリル基を有するシロキサンビルディングブロックを、ホスフィン配位子を変えることで高選択的に合成することに成功した (図②-2-2-1-8)。触媒回転数も 4000 回を達成しており、数グラムスケールでの合成も容易に達成することができた。これまでに報告されているクロスカップリング反応では、いずれも置換基交換反応等の副反応を完全に抑制できた例はなく、本反応は今後のクロスカップリング反応開発に大きく貢献する成果であり、本研究開発項目における交換反応の抑制を目指した目標を十分に達成できたと考える。本反応により、様々なシラノールとヒドロシランを組み合わせることで、構造制御された種々のオリゴシロキサンビルディングブロックを合成することが可能である。これらは、構造制御されたポリシロキサンやオリゴシロキサンの形成に非常に有効であり、構造制御されたオリゴシロキサンやポリシロキサンの合成に有効な触媒系や反応系を開発することができ、目標を十分に達成したと考えている。今後は展示会、学会発表、サンプル提供などを通して開発した合成技術の周知に努め、実用化に向けサンプル提供や共同研究への展開を行う。



図②-2-2-1-8 金ホスフィン錯体触媒による高選択的なヒドロシリル基含有シロキサンビルディングブロックの合成

#### (5) 参考文献

- 1) Igarashi, M.; Kubo, K.; Matsumoto, T.; Sato, K.; Ando, W.; Shimada, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 19099.
- 2) Satoh, Y.; Igarashi, M.; Sato, K.; Shimada, S. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1836.
- 3) (a) Michalska, Z. M. *Transition Met. Chem.* **1980**, *5*, 125; (b) Li Y.; Kawakami Y. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8768; (c) Foston M.; Beckham, H. W. *Polymer* **2010**, *51*, 2515.
- 4) (a) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090; (b) Rubinsztajn, S.; Cella, J. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1061; (c) Zhou, D.; Kawakami, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6902; (d) Thompson, D. B.; Brook, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 32.
- 5) Wakabayashi, R.; Kawahara, K.; Kuroda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5273.

- 6) Igarashi, M.; Matsumoto, T.; Sato, K.; Ando, W.; Shimada, S. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 429.
- 7) Ito, H.; Yajima, T.; Tateiwa, J.; Hosomi, A. *Chem. Commun.* **2000**, 981.
- 8) (a) Wakabayashi, R.; Kawahara, K.; Kuroda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5273; (b) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090; (c) Rubinsztajn, S.; Cella, J. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1061.

## ②-2-2-2 アシロキシシラン類とシラノールを用いたクロスカップリング反応によるオリゴシロキサン／ポリシロキサン合成技術（産業技術総合研究所）

### (1) 成果の概要

産総研では、2016年度までの検討において、固体酸触媒を用いたモノアセトキシシランとシラノール（シランモノオール、シランジオール）の選択的クロスカップリング反応、無触媒条件下でのジ-、トリ-またはテトラアセトキシシランとシラノール（シランモノオール、シランジオール）の選択的カップリング反応等を見出している。特にテトラアセトキシシランを用いた場合は、シランジオールとの反応が段階的に進行し、反応性のアセトキシ基を有し、ビルディングブロックとして有用な鎖状3量体、環状4量体、および2環式5量体を得ることができた。

そこで、2017年度以降の検討では、基質の拡張や反応条件の改良等の検討を行った結果、(a)ジアセトキシシランとシラノールの反応が触媒存在下で効率的に進行すること、(b)テトラアセトキシシランと各種シランジオールの段階的反応により、さまざまな環状4量体や2環式5量体を得られること、(c)アセトキシ基を有する2環式5量体化合物をビルディングブロックとしてポリマー合成を行うと、熱安定性にすぐれた新規な構造規則的ポリシロキサンが得られることなどがわかった。また、スケールアップに関する基礎データを得ることもできた。

今後は、得られたオリゴシロキサンやポリシロキサンの応用等の検討を継続することによって、それらを利用する有機ケイ素系機能性化学品・材料の実用化を図りたい。

### (2) 目的・背景

構造規則的なオリゴシロキサン／ポリシロキサン合成のためには、ジシロキサン（Si-O-Si）結合を選択的に形成できるクロスカップリング反応の開発が重要な課題である。本事業で開発した方法により、アルコキシシランからアシロキシシランやシラノールを容易に合成できるようになったため、それらを用いる効率的なクロスカップリング反応の検討を行った結果、アセトキシシランがテトラ-またはトリアセトキシシランの場合、無塩基かつ無触媒の条件でも、シランモノオールとの反応が選択的に進行して、対応するカップリング化合物が生成することを見出している。一方、ジアセトキシシランの場合は、無塩基、無触媒の条件では反応性が低く、温和な条件では反応が進行しにくいという問題があった。そこで、ジアセトキシシランの反応系に関して、効果的な触媒の検討を行った。

また、テトラアセトキシシランを用いた場合、ジフェニルシランジオールとの反応系で、直鎖状3量体、環状4量体、および2環式5量体が、それぞれワンポットの操作で得られることを見出している。そこで、今回は、シランジオールの種類の拡張について検討した。さらに、高機能性ポリシロキサン材料の開発を目指して、得られた2環式5量体を用いた新規なポリシロキサン合成と生成ポリマーの基本的物性についても検討を行った。

以上の検討により、効果的な触媒系や反応系について詳細な知見を得るとともに、構造制御されたオリゴシロキサン／ポリシロキサンを合成するために最適な触媒系や反応系に関する指標を得ることを目的とした。

### (3) 成果

アシロキシシランとシラノールのクロスカップリング反応については、2016年度までの検討で、モデル化合物のエネルギー計算等を行った結果、クロロシランとシラノールのカップリング反応に比べるとエネルギー的には有利であると予想され、実際、USY系ゼオライト触媒存在下で、モノアセトキシシランとシラノールのカップリング反応が進行することを見出している。また、反応例は少ないものの、ジ-、トリ-、およびテトラアセトキシシランとシラノールの反応系では、触媒が存在しない場合でも反応が進行することを見出した。そこで、2017年度以降の検討では、それらの反応の詳細について検討を進め、効果的な触媒系の探索やケイ素系機能性材料合成への応用等に関して検討を行った。

まず、モノアセトキシシランとシランモノオールの反応系において、固体酸触媒の影響を検討した(表②-2-2-2-1)。その結果、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が80程度のUSY系ゼオライトや、Sn<sup>4+</sup>含有モンモリロナイト、Amberlyst 15のような陽イオン交換樹脂を用いることにより、室温の条件でもカップリング生成物がほぼ定量的に生成することがわかった。アセトキシシランとシラノールの反応は、副生する酢酸を除去するため、従来法では、クロロシランの反応系<sup>1)</sup>と同様にアセトキシシランに対して当量以上の大量の塩基を使用していたが<sup>2)</sup>、今回の酸触媒による方法では、大量の塩基を使用せずにカップリング反応を行うことができた。

表②-2-2-2-1 Me<sub>3</sub>SiOAc と Ph<sub>3</sub>SiOH のカップリング反応における触媒の影響

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Me}_3\text{SiOAc} + \text{Ph}_3\text{SiOH} & \xrightarrow{-\text{AcOH}} & \text{Me}_3\text{Si-O-SiPh}_3 \\
 \mathbf{1a} & \mathbf{2a} & \mathbf{3a}
 \end{array}$$

Catalyst (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%) <sup>a)</sup>
none	r. t.	16	3
none	90	0.5	≤2
H-ZSM-5 (32)	r. t.	0.5	7
H-M (26)	r. t.	0.5	2
H-M (89)	r. t.	0.5	19
H-Y (5)	r. t.	0.5	2
H-SUSY (5)	r. t.	0.5	68
H-SDUSY (28)	r. t.	0.5	95
H-SDUSY (81)	r. t.	0.5	≥99
H-Beta (25)	r. t.	0.5	89
Acid clay	r. t.	0.5	2
Activated clay	r. t.	0.5	2
Sn <sup>4+</sup> -mont	r. t.	0.5	≥99
Amberlyst15	r. t.	0.5	96

**1a** 0.2 mmol, **2a** 0.2 mmol, cat. 1 mg, MeCN or CD<sub>3</sub>CN, 0.3 mL. <sup>a)</sup> NMR yield.

そこで、USY 系ゼオライト触媒を用いて、各種のアセトキシシランとシラノールの反応を検討した（表②-2-2-2-2）。その結果、アセトキシシランとして、Me<sub>3</sub>SiOAc または PhMe<sub>2</sub>SiOAc を使い、シラノールとして、Ph<sub>3</sub>SiOH、Ph<sub>2</sub>MeSiOH、PhMe<sub>2</sub>SiOH、または Et<sub>3</sub>SiOH を用いた場合も、USY 系ゼオライト触媒の存在下でスムーズに反応が進行して、非対称型ジシロキサンを得ることができた。非対称型ジシロキサンの収率は、シラノールのケイ素上にフェニル基が多く存在する場合ほど、高くなる傾向が見られた。

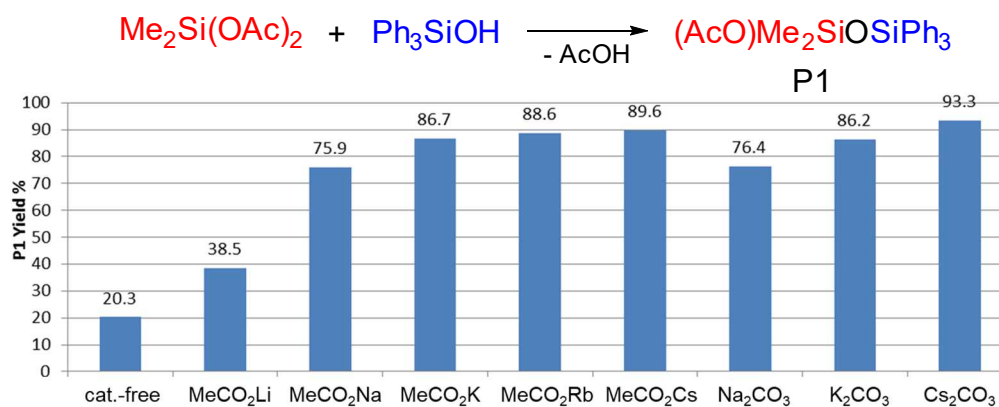
表②-2-2-2-2 アセトキシシランとシラノールのカップリング反応

$$\begin{array}{ccc}
 \text{R}_3\text{SiOAc} & + & \text{R}'_3\text{SiOH} \xrightarrow[\text{-AcOH}]{\text{cat.}} \text{R}_3\text{Si-O-SiR}'_3 \\
 \mathbf{1} & & \mathbf{2} & & \mathbf{3} \\
 \mathbf{1a: Me}_3\text{SiOAc,} & & \mathbf{2a: Ph}_3\text{SiOH, 2b: Ph}_2\text{MeSiOH,} & & \\
 \mathbf{1b: PhMe}_2\text{SiOAc} & & \mathbf{2c: PhMe}_2\text{SiOH, 2d: Et}_3\text{SiOH} & & 
 \end{array}$$

Acetoxysilane 1	Silanol 2	Catalyst	Solvent	Yield (%) <sup>a)</sup>
Me <sub>3</sub> SiOAc	Ph <sub>3</sub> SiOH	H-SDUSY (81)	MeCN	≥95
Me <sub>3</sub> SiOAc	Ph <sub>2</sub> MeSiOH	H-SDUSY (81)	MeCN	90
Me <sub>3</sub> SiOAc	PhMe <sub>2</sub> SiOH	H-SDUSY (81)	MeCN	66
Me <sub>3</sub> SiOAc	Et <sub>3</sub> SiOH	H-SDUSY (81)	MeCN	60
Me <sub>3</sub> SiOAc	Et <sub>3</sub> SiOH	H-SUSY (5)	MeCN	66
Me <sub>3</sub> SiOAc	Et <sub>3</sub> SiOH	H-SDUSY (81)	THF	75
PhMe <sub>2</sub> SiOAc	Ph <sub>3</sub> SiOH	H-SDUSY (81)	MeCN	90
PhMe <sub>2</sub> SiOAc	Ph <sub>2</sub> MeSiOH	H-SDUSY (81)	MeCN	70

1 0.2 mmol, 2 0.2 mmol, cat. 1 mg, solvent 0.3 mL, r. t., 0.5 h. <sup>a)</sup> NMR yield.

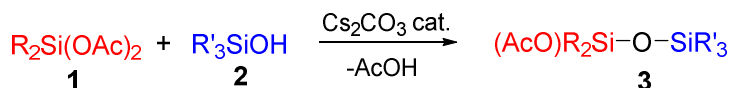
一方、アセトキシシランとして、ジアセトキシシランを用いた場合は、塩基性触媒存在下でシラノールとの反応が効率よく進行することがわかった。触媒として、アルカリ金属の酢酸塩あるいは炭酸塩の効果を調べると、セシウムまたはカリウムの酢酸塩、炭酸塩が最も効果的だった（図②-2-2-2-1）。



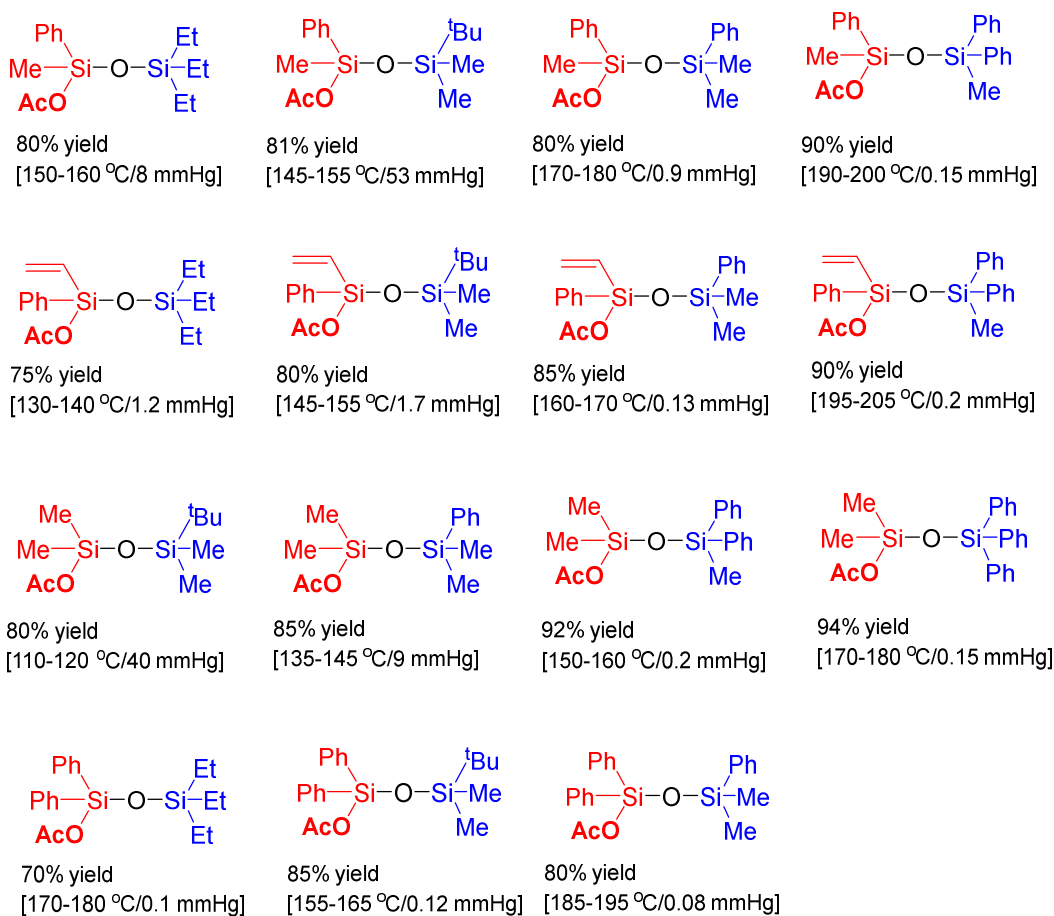
Me<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub> (1.3 mmol), Ph<sub>3</sub>SiOH (1.2 mmol), cat. 1mol%, Me<sub>2</sub>CO (2 mL), r. t., 1 h, shaking, in PPCO bottle



図②-2-2-2-1  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  と  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  との反応における無機系塩基触媒の影響  
 たとえば、セシウム炭酸塩を用いることにより、各種のジアセトキシシランとシラノールのカップリング反応を行うことができ、各生成物はショートパス蒸留による簡便な操作で、収率よく単離できることがわかった（図②-2-2-2）。

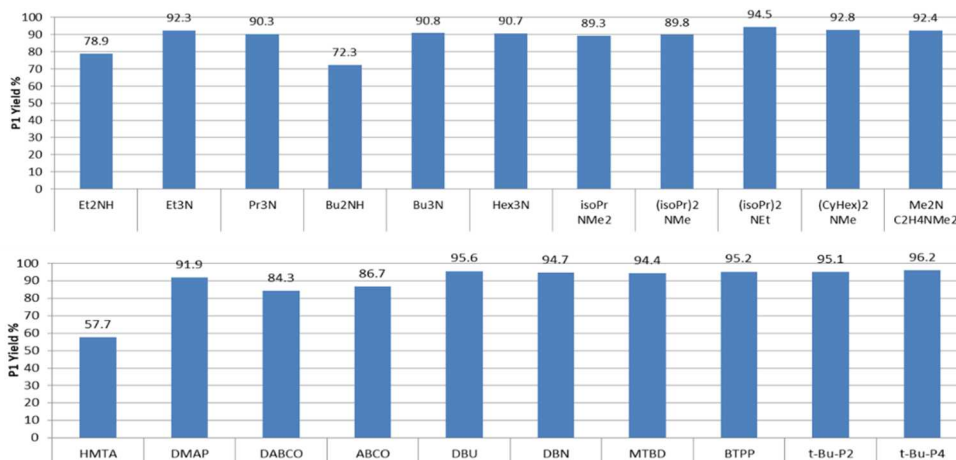
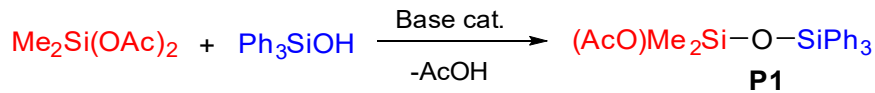


1a:  $\text{PhMeSi}(\text{OAc})_2$  1b:  $\text{PhViSi}(\text{OAc})_2$  2a:  $\text{Et}_3\text{SiOH}$  2b:  $\text{tBuMe}_2\text{SiOH}$  2c:  $\text{PhMe}_2\text{SiOH}$   
 1c:  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_4$  1d:  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  2d:  $\text{Ph}_2\text{MeSiOH}$  2e:  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$



図②-2-2-2-2 ジアセトキシシランとシラノールのカップリング反応生成物

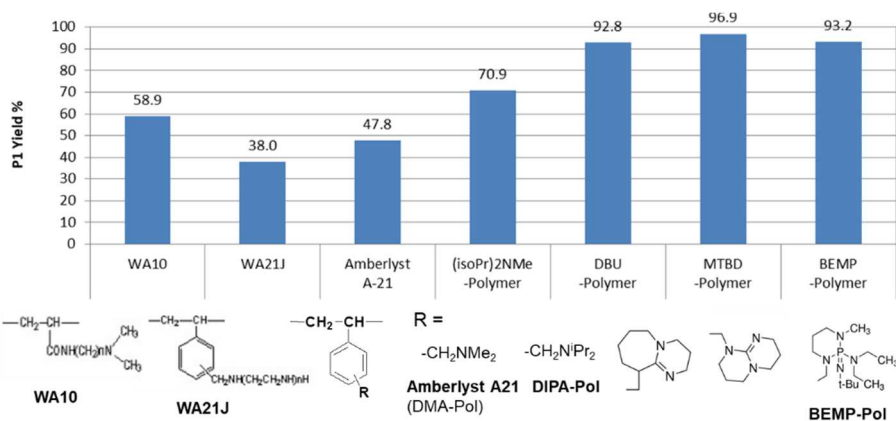
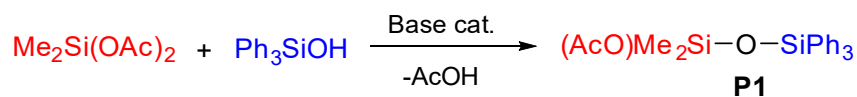
また、有機塩基についても検討を行った結果、DBU 等の塩基を用いることにより、効率的に反応が進行することがわかった（図②-2-2-2-3）。



$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  (0.33 mmol),  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  (0.30 mmol), cat. (1 mol%), MeCN (0.5 mL), r. t., 1 h.

図②-2-2-2-3  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  と  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  との反応における有機系塩基触媒の影響

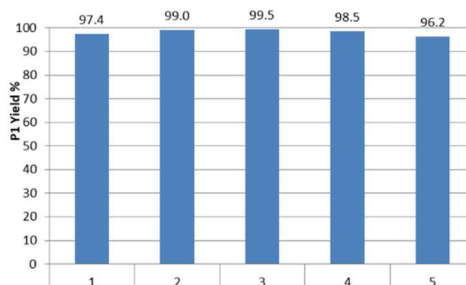
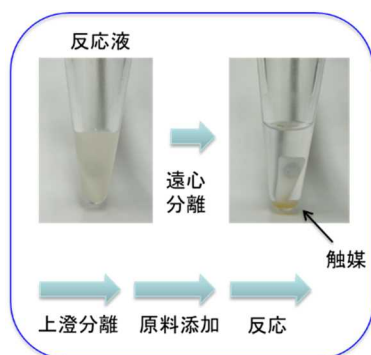
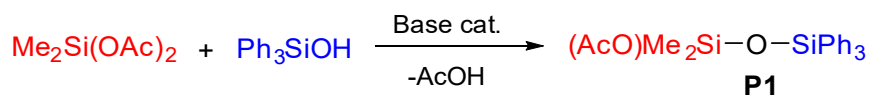
さらに、有機系固体塩基を使用することも可能で、とくに、TBDユニット (TBD=1, 5, 7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) を有する MTBD-Polymer (MTBD=7-methyl-1, 5, 7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) を用いると、カップリング生成物が高収率で得られた (図②-2-2-2-4)。



$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  (0.33 mmol),  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  (0.30 mmol), cat. (1 mol%), MeCN (0.5 mL), r. t., 1 h.

図②-2-2-2-4  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  と  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  との反応における有機系固体塩基触媒の影響

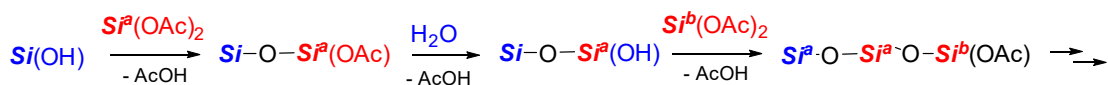
この固体塩基触媒は、繰り返し再利用も可能で、収率の低下を伴うことなく再利用できることがわかった (図②-2-2-2-5)。



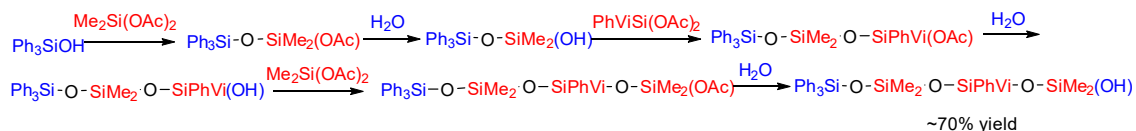
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  (0.264 mmol),  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  (0.24 mmol), cat. (4 mol%), MeCN (0.4 mL), 70 °C, 20 min.

図②-2-2-2-5  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  と  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  との反応における固体塩基触媒の繰り返し再利用

上記の反応で得られる生成物中に残存するアセトキシ基は、水を添加することによりほぼ選択的にヒドロキシ基に変換できた。生成したシラノールはジアセトキシシランと反応可能で、この操作を繰り返すことにより、構造規則的なオリゴシロキサンを合成できた（図②-2-2-2-6）。

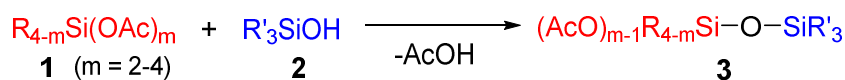


Ex. (DBU cat., 1 mol%)

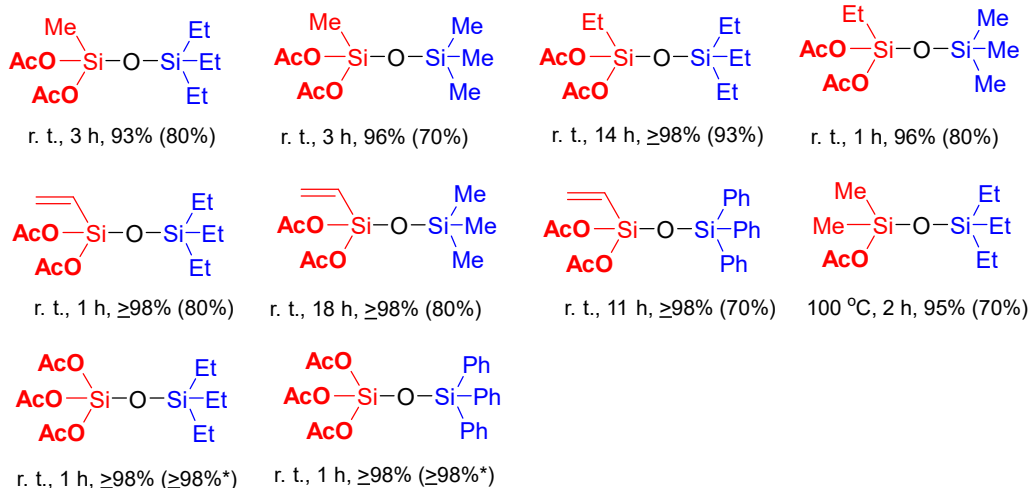


図②-2-2-2-6 シラノールとジアセトキシシランおよび水との連続反応による構造規則的オリゴシロキサン合成

上記のモノアセトキシシランおよびジアセトキシシランの反応系では、基本的には、酸触媒あるいは塩基触媒が必要であったが、トリアセトキシシランやテトラアセトキシシランの場合は、無触媒でも、室温程度の温和な条件下でスムーズに反応が進行して、1:1 のモル比の反応では、対応するジシロキサン化合物が高収率で得られた（図②-2-2-2-7）。

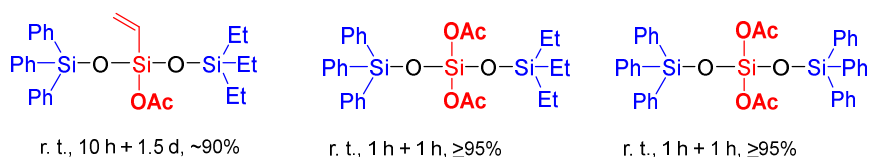
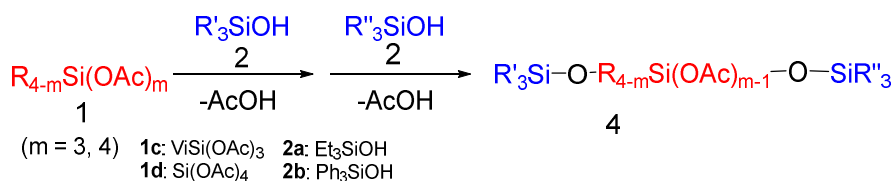


**1a:** MeSi(OAc)<sub>3</sub> **1b:** EtSi(OAc)<sub>3</sub> **1c:** ViSi(OAc)<sub>3</sub>    **2a:** Et<sub>3</sub>SiOH **2b:** Ph<sub>3</sub>SiOH  
**1d:** Si(OAc)<sub>4</sub> **1e:** Me<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub>



図②-2-2-2-7 トリ-またはテトラアセトキシシランとシラノールのカップリング反応によるジシロキサン合成

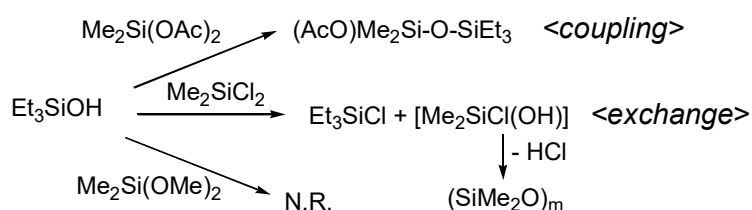
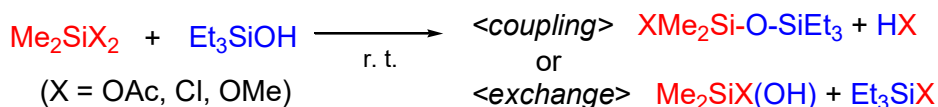
また、トリアセトキシシランやテトラアセトキシシランを用いた場合、1:1 のモル比で反応させて得られる生成物中には、2 個または 3 個のアセトキシ基が残存しているため、さらにシラノールを反応させて、構造規則的なトリシロキサンを得ることもできた (図②-2-2-2-8)。



図②-2-2-2-8 トリ-またはテトラアセトキシシランとシラノールの連続的カップリング反応によるトリシロキサン合成

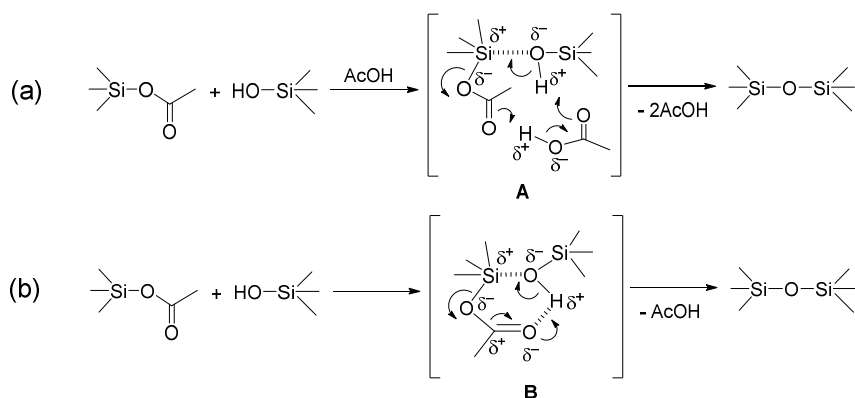
これらの反応系は、クロロシランの反応系とは異なり、当量以上の塩基を添加する必要がなく、塩を除く必要もないクリーンな反応系である。したがって、生成物の単離精製は、生成物の沸点があまり高くない場合は、ショートパス蒸留等の簡便な操作で、容易に行うことができた。

アセトキシシランの反応性に関しては、クロロシランとの違いを明らかにするために、 $\text{Me}_2\text{SiX}_2$  ( $\text{X} = \text{OAc}, \text{Cl}, \text{OMe}$ ) と  $\text{Et}_3\text{SiOH}$  の反応を行った (図②-2-2-2-9)。その結果、原料が  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  の場合、カップリング化合物がほぼ選択的に生成するが、原料が  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  の場合は、塩素原子とヒドロキシ基の交換反応を経て生成したクロロシラン  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  と環状オリゴシロキサン ( $\text{SiMe}_2\text{O}$ )<sub>m</sub> ( $m=4-6$ ) と推定される化合物が選択的に生成することがわかった。このことは、アセトキシシランはクロロシランに比べて、シラノールとのカップリング反応に対する選択性が非常に高いことを示している。



図②-2-2-2-9  $\text{Me}_2\text{SiX}_2$  ( $\text{X} = \text{OAc}, \text{Cl}, \text{OMe}$ ) と  $\text{Et}_3\text{SiOH}$  との反応

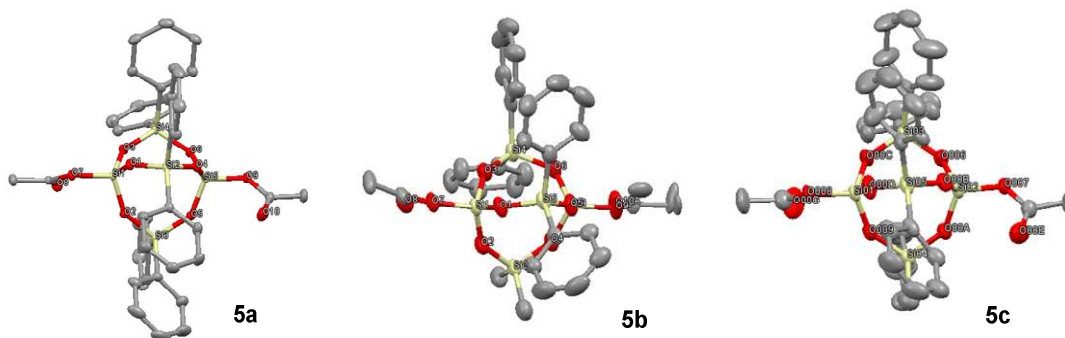
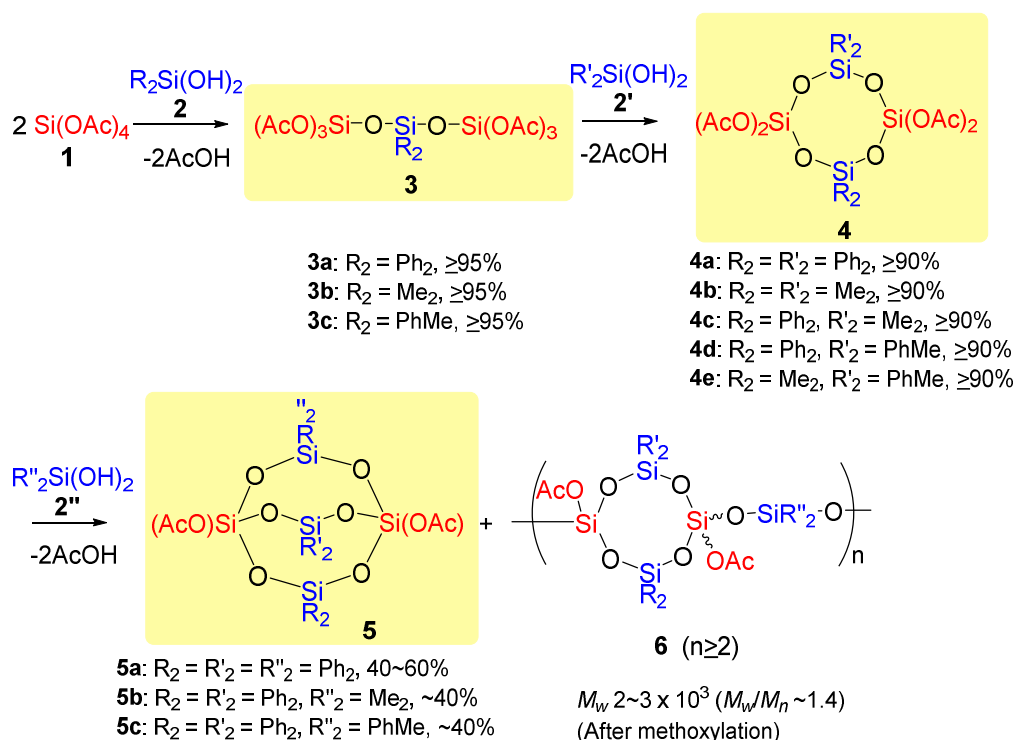
アセトキシシランとシラノールのカップリング反応の反応機構としては、たとえば、(a) 副生する酢酸が触媒となってカップリングを促進する機構、(b) 6員環状遷移状態を経る無触媒的な機構などが考えられる (図②-2-2-2-10)。酢酸の触媒効果の有無については、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$  と  $\text{R}_3\text{SiOH}$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ) の反応系において酢酸を添加して反応を行った結果、カップリング化合物の生成速度は、無添加の場合とほとんど変わらなかった。このことは、酢酸が触媒作用を行う (a) の反応機構よりも (b) の可能性が高いことを示唆している。



図②-2-2-2-10 アセトキシシランとシラノールのカップリング反応の推定機構

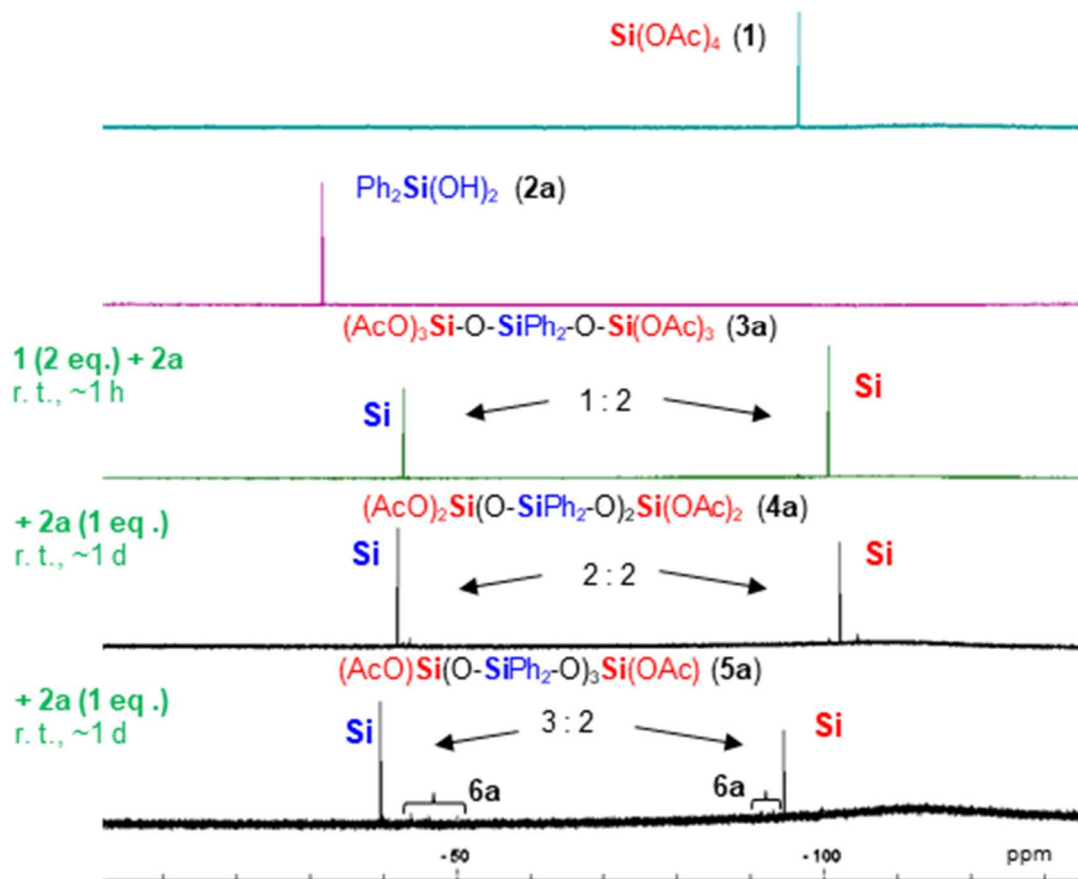
アセトキシシランとして 4 個のアセトキシ基を有するテトラアセトキシシランを用いた場合は、シランジオールとの反応が選択的かつ段階的に進行することがわかった (図②-2-2-2-11)。たとえば、2 当量のテトラアセトキシシランとシランジオールの反応で

は、それらが 2:1 の比で反応した直鎖状トリシロキサンがほぼ定量的に得られた。次に、そのトリシロキサンに、1 当量のシランジオールを添加すると、環状テトラシロキサンがほぼ選択的に生成した。さらに、この環状シロキサンに 1 当量のシランジオールを添加すると、2 環式 5 量体の **5** と環状構造を含むシロキサンポリマー ( $M_w$   $2\sim 3\times 10^3$ ) と考えられる化合物 **6** が生成した。2 環式 5 量体 **5a-c** については、単結晶 X 線構造解析で構造を確認した。



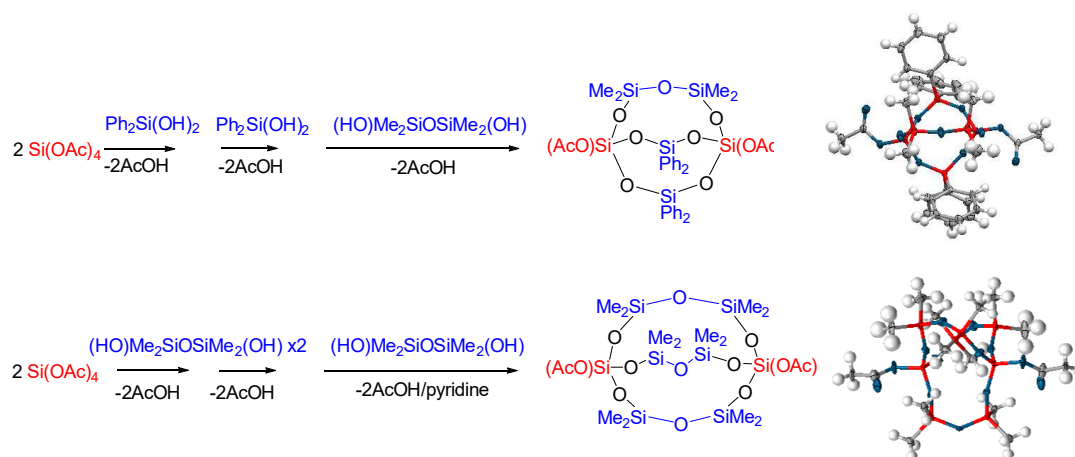
図②-2-2-2-11  $\text{Si(OAc)}_4$  とシランジオールとの連続的カップリング反応

このワンポットの操作によるカップリング反応は、高選択的に進行するため、 $^{29}\text{Si}$  NMR で各化合物の生成を、段階的にモニターすることができた (図②-2-2-2-12)。また、2 環式 5 量体 **5** とシロキサンポリマー **6** の生成比は、反応の濃度に依存し、たとえば **5a** では、低濃度 (約 0.0025 M 程度) で反応を行った時に、最も高い収率 (約 60%) で **5a** が生成した。



図②-2-2-2-12  $\text{Si}(\text{OAc})_4$  と  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  との連続的カップリング反応の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル

この反応系では、モノシランジオールの代わりにジシロキサジオールを用いることにより、同様のワンポットの手法で、2個のアセトキシ基を有する2環式6量体や2環式8量体を得ることもできた（図②-2-2-2-13）。



図②-2-2-2-13 2環式6量体および2環式8量体の合成例



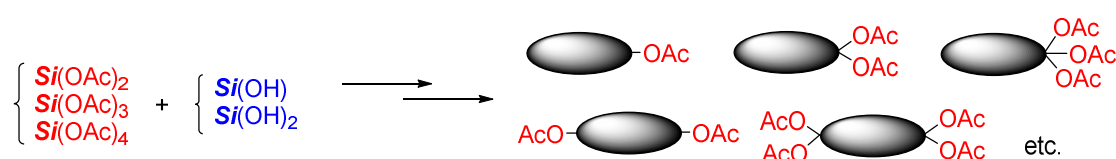
本反応系で得られた 2 環式 5 量体については、類似の化合物に関する報告例はあるものの、橋頭位にアセトキシ基のような反応性官能基を持つ化合物を合成した例はなかった。また、これまでの報告例は、クロロシラン<sup>3)</sup>、ブロモシラン<sup>4)</sup>、またはアミノシラン<sup>5)</sup>と、シラノールとのクロスカップリング反応等によるもので、ハロシランを用いる反応では副生するハロゲン化水素捕捉のために塩基を多量に使用する必要があるなどの問題があった。今回の反応系は、反応操作が簡便な点、塩基を必要としない等の点で、大きい利点があると考えられる。

上記の反応系で生成するアセトキシ体は、アルコール／塩基等で処理することにより、アルコキシ体等に変換できた。たとえば、MeOH/Et<sub>3</sub>N または水で処理すると、メトキシ体またはシラノール体を高収率で得ることができた（図②-2-2-2-14）。



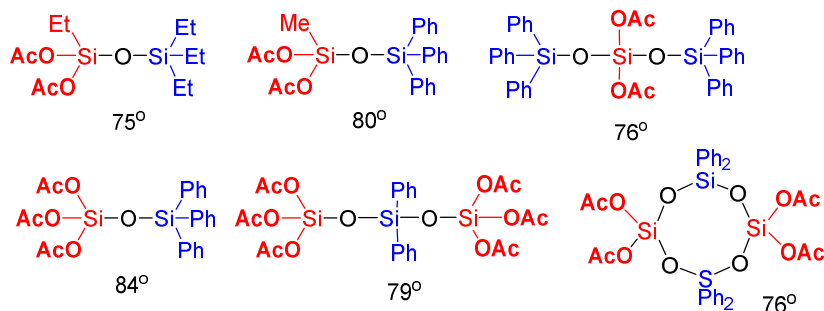
図②-2-2-2-14 アセトキシ体のメトキシ体またはシラノール体への変換

また、ジ-、トリ-、またはテトラアセトキシシランとシラノールの反応で得られる生成物は、反応性が高い残存アセトキシ基を有しているため、固体材料の表面処理剤として利用できることがわかった（図②-2-2-2-15）。たとえば、2 個または 3 個のアセトキシ基が残存するジ-またはトリシロキサン化合物や 4 個のアセトキシ基を有する環状 4 量体等を用いた場合、ガラス表面を疎水的に修飾することができた（修飾後の水接触角は 70~90° 程度）（図②-2-2-2-16）。上記の反応では、アセトキシ基が残存するさまざまな直鎖状／環状構造のオリゴシロキサン類が得られることから、各種材料の表面物性を精密に制御するための表面処理剤等としての応用が期待される。



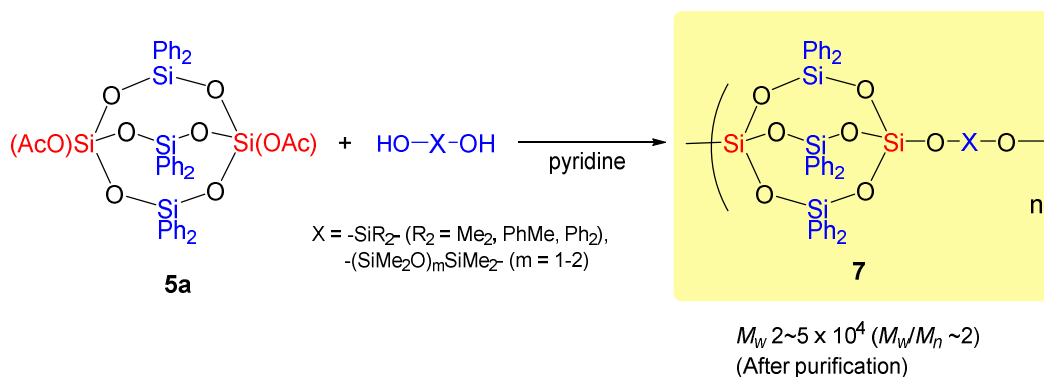
新規表面処理剤

図②-2-2-2-15 アセトキシ含有生成物の表面処理剤としての応用



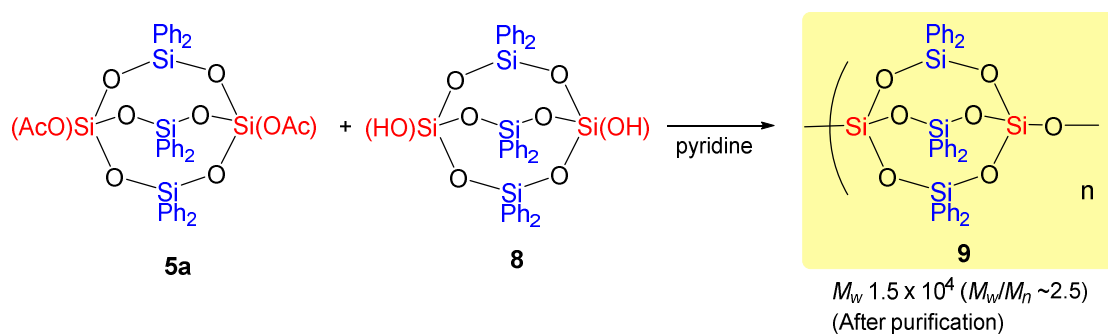
図②-2-2-2-16 ジ-またはトリアセトキシ体等によるガラス板の表面修飾後の水接触角

一方、上記の 2 環式 5 量体の中で、 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  を用いて得られた化合物は比較的高収率で単離できる。そこで、この 2 環式 5 量体をビルディングブロックとしてポリシロキサン合成を検討した結果、シランジオールとの塩基存在下での反応で、シロキサンユニットあるいはオリゴシロキサンユニットをスペーサー成分とする新規ポリシロキサンが得られることがわかった (図②-2-2-2-17)。ジ-またはトリシロキサンユニットを有するポリマーは溶媒溶解性やコーティング性も良好で、透明なハードコーティング膜を作成できた。



図②-2-2-2-17 2 環式 5 量体とシランジオールの反応によるポリシロキサン合成

また、ジアセトキシ体の 2 環式 5 量体に水を作用させて得られるジオール体を用いて、ジアセトキシ体等と塩基存在下で反応させることにより、2 環式 5 量体のユニットが連結したポリシロキサンを得ることができた (図②-2-2-2-18、表②-2-2-2-3)。



図②-2-2-2-18 2 環式 5 量体のカップリング反応によるポリシロキサン合成

これらの重合反応で生成したポリシロキサンは、再沈殿法により容易に精製でき、分子量  $M_w$  が 1~6 万程度のポリシロキサンが得られた。また、図②-2-2-2-18 の反応では、モノアセトキシシラン ( $\text{Me}_3\text{SiOAc}$  等) および/またはシランモノオール ( $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  等) を共存させて反応を行うと、それらの化合物由来のシリル基を末端部位に有するポリシロキサン (2 環式 5 量体ユニットが 2~4 個連結したポリシロキサン) を得ることもできた。

これらの反応で得られた 2 環式 5 量体ユニットを含むポリシロキサン 7 および 9 について、熱重量分析等の測定を行った結果、それらは非常に高い熱安定性を有することが

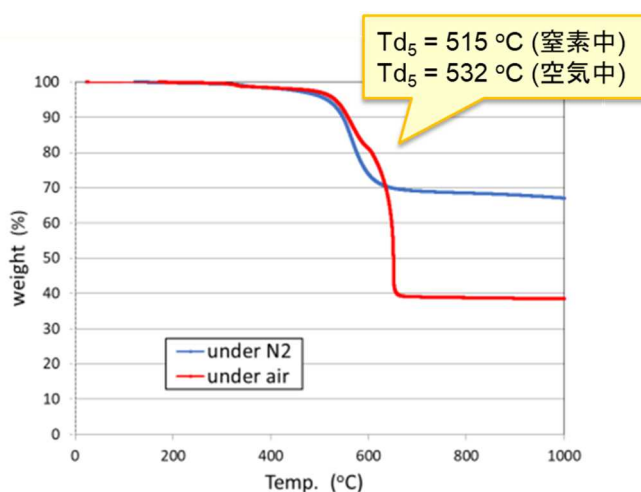
わかった (表②-2-2-2-3)。

表②-2-2-2-3 2環式5量体ポリマーの熱物性

X	M <sub>w</sub> (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ) <sup>a)</sup>	TGA (under N <sub>2</sub> )		TGA (under air)	
		Td <sub>5</sub> (°C)	char (%)	Td <sub>5</sub> (°C)	char (%)
SiMe <sub>2</sub>	59800 (2.2) <sup>b)</sup>	521	72	513	44
	18100 (2.2) <sup>c)</sup>	531	70	520	45
SiPhMe	23100 (2.3) <sup>b)</sup>	519	70	526	41
	16300 (1.9) <sup>c)</sup>	529	69	526	44
SiPh <sub>2</sub>	8500 (1.8) <sup>b)</sup>	515	66	532	38
	19500 (2.2) <sup>b)</sup>	542	58	527	39
	13100 (2.1) <sup>c)</sup>	537	63	551	38
-	15300 (2.5) <sup>b)</sup>	525	42	535	41

<sup>a)</sup> By GPC using polystyrene standards; <sup>b)</sup> Prepared in THF; <sup>c)</sup> Prepared in toluene.

たとえば、**5a** の2環式5量体ユニットと Ph<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> のピリジン存在下での反応 (THF中) で得られるポリシロキサン (M<sub>w</sub> 8500) は、窒素中および空気中の5%重量減温度 (Td<sub>5</sub>) が、それぞれ 515 °C および 532 °C で、ポリシロキサンとしては最高レベルの熱安定性を示した (図②-2-2-2-19)。また、分子量が大きいポリマー (M<sub>w</sub> 19500) は、さらに高い熱安定性を示した (窒素中および空気中の Td<sub>5</sub> はそれぞれ 542 °C および 527 °C)。

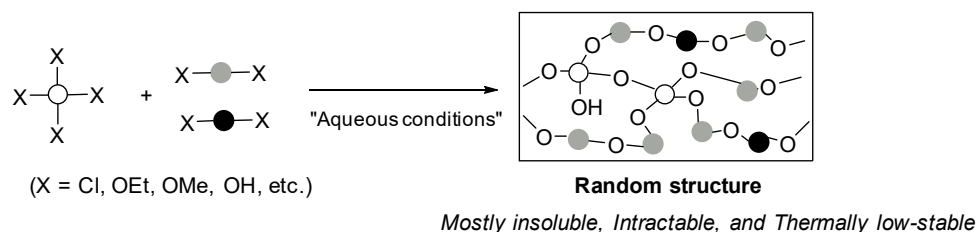


図②-2-2-2-19 2環式5量体ポリマー **7** (X=SiPh<sub>2</sub>) の熱重量分析の例

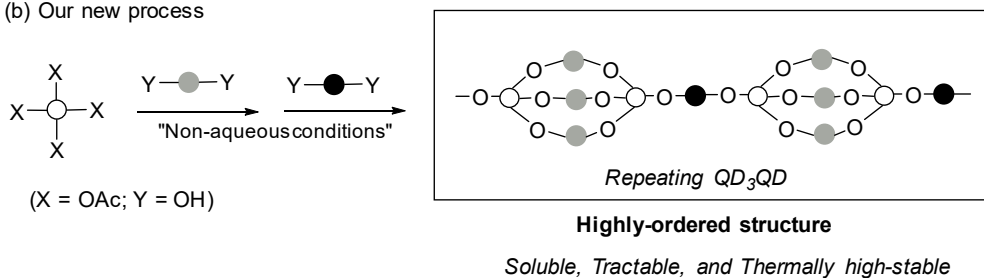
このような高い熱安定性は、熱的に安定な2環式5量体を含む規則構造に基づくものと考えられる。比較のために、同じQ単位およびD単位の組成比で、従来のゾル・ゲル法により合成したポリシロキサン重合体 (Si(OEt)<sub>4</sub>/Ph<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub> = 1/2 の加水分解重合体) では、Td<sub>5</sub>は約 280 °C (窒素中および空気中) であり、対応する2環式5量体ポリマーの Td<sub>5</sub> (窒素中で 515 °C、空気中で 532 °C など) に比べると、非常に低いものであった。また、溶媒溶解性の点でも、ゾル・ゲル法によるポリシロキサン重合体はほとんど

不溶性であったが、2環式5量体ポリマーは可溶性であった。このことは、Q/D単位より構成されるポリシロキサン構造規則性が、熱的安定性や溶解性等の物性の制御・向上に大変重要であることを示している（図②-2-2-2-20）。

(a) Conventional sol-gel process



(b) Our new process



図②-2-2-2-20 Q/D骨格を有するポリシロキサン合成法と物性の比較

- (a) 従来のゾル・ゲル法によるランダム構造ポリシロキサン、  
(b) アセトキシシランとシラノールの選択的カップリングによる高規則構造ポリシロキサン

以上の結果をまとめると、アセトキシシランとシラノールの選択的カップリング反応を利用して、さまざまなオリゴシロキサンやポリシロキサンの合成法を開発した。アセトキシシランとシラノールの種類により、酸触媒または塩基触媒が効果的な場合があるが、トリアセトキシシランやテトラアセトキシシランでは、無触媒でも効率よく反応が進行することがわかった（図②-2-2-2-21）。

	Si(OH)	Si(OH) <sub>2</sub>	Si(OH) <sub>3</sub>	Si(OH) <sub>4</sub>
Si(OAc)	● (1+1)	● (1+1, 2+1)	● (3+1)	○ (4+1)
Si(OAc) <sub>2</sub>	○ (1+1)	○ (1+1, 2+1)	○ (3+1)	○ (4+1)
Si(OAc) <sub>3</sub>	◎ (1+1)	◎ (1+1, 2+1, 2+2)	◎ (3+1)	◎ (4+1)
Si(OAc) <sub>4</sub>	◎ (1+2)	◎ (1+1, 2+1, 2+2, 2+3)	◎ (3+1)	-

● 酸触媒で進行

○ 塩基触媒で進行

◎ 無触媒で進行

Si(OAc): Me<sub>3</sub>SiOAc

Si(OAc)<sub>2</sub>: Me<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub>, PhMeSi(OAc)<sub>2</sub>, Ph(CH<sub>2</sub>=CH)Si(OAc)<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>Si(OAc)<sub>2</sub>

Si(OAc)<sub>3</sub>: MeSi(OAc)<sub>3</sub>, EtSi(OAc)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>=CH)Si(OAc)<sub>3</sub>

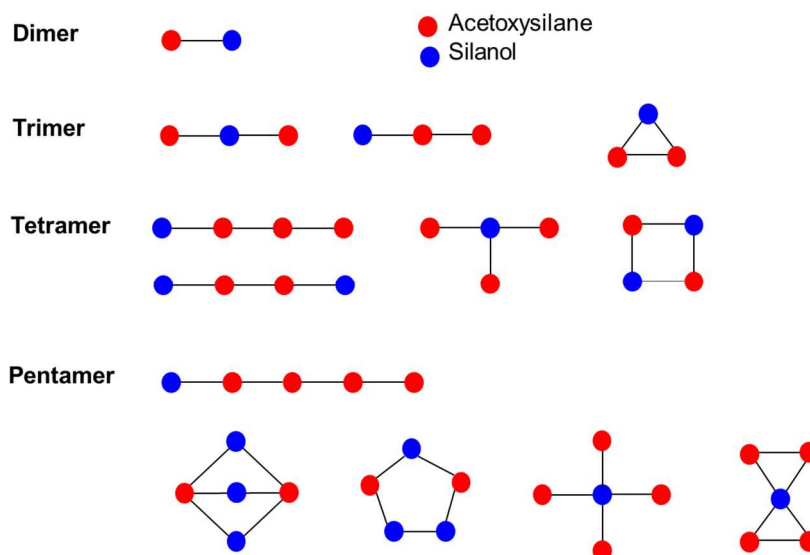
Si(OH): Me<sub>3</sub>SiOH, Et<sub>3</sub>SiOH, Ph<sub>3</sub>SiOH, (tBuO)<sub>3</sub>SiOH

Si(OH)<sub>2</sub>: Ph<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>, MePhSi(OH)<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub>

Si(OH)<sub>3</sub>: PhSi(OH)<sub>3</sub>

図②-2-2-2-21 アセトキシシランとシラノールの反応形式の例と最適条件

また、この高選択的カップリング反応を利用して、さまざまな直鎖状／環状のオリゴシロキサン／ポリシロキサンを合成できるようになった（図②-2-2-2-22）。

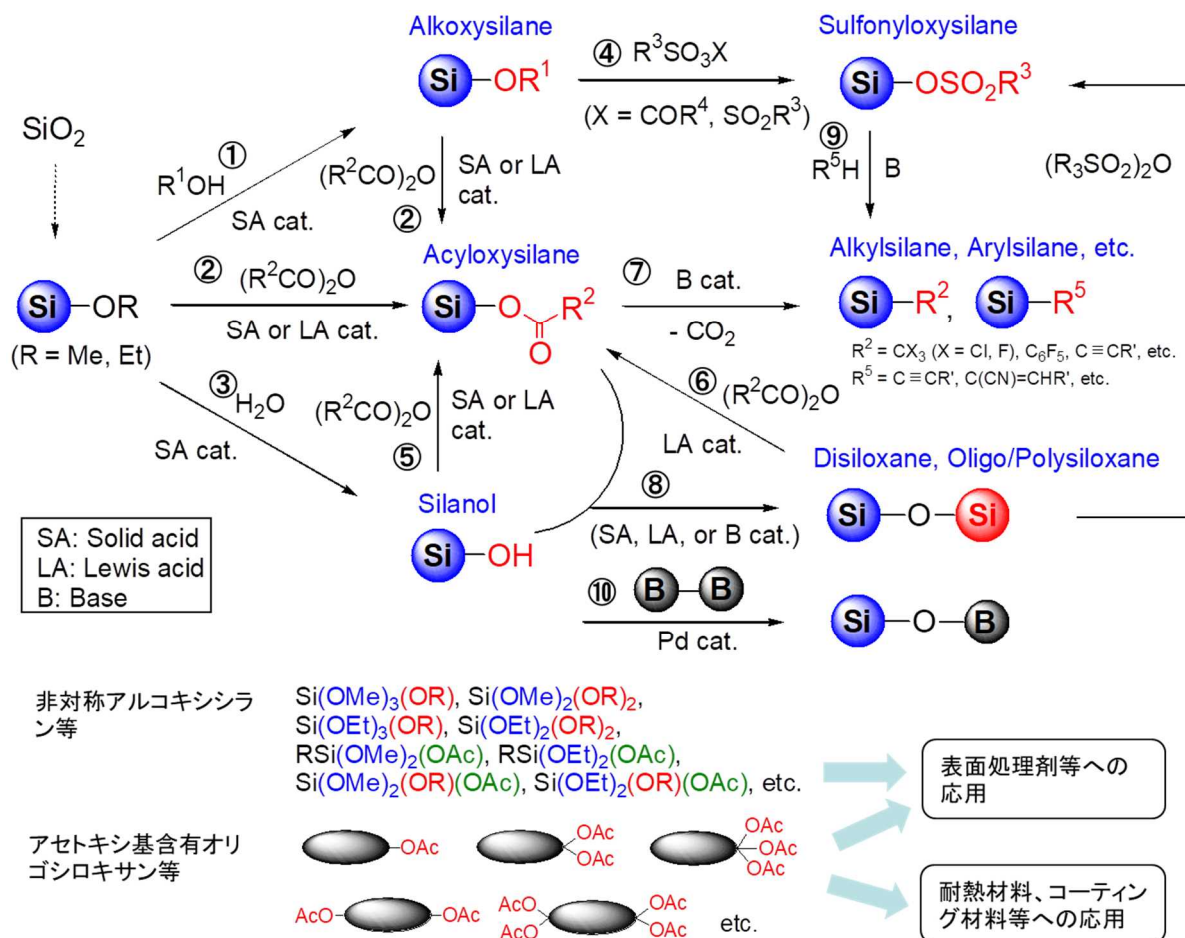


図②-2-2-2-22 アセトキシシランとシラノールの反応によるオリゴシロキサン例

(4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

アシロキシシランとシラノールの選択的クロスカップリング反応等により、反応性のアセトキシ基やメトキシ基等を有し、構造が精密に制御された、鎖状、環状、および2環式のオリゴシロキサンを合成できることがわかった。反応性の置換基を有するこれらのオリゴシロキサンは、新規ポリシロキサン合成用のビルディングブロックとしての応用が期待される。また、クロスカップリング反応を促進する触媒としては、ゼオライト系固体酸や塩基触媒等が効果的であることを見出した。これらの結果は、構造制御されたオリゴシロキサンやポリシロキサンを効率よく合成するための重要な知見と考えられる。

前記のアルコキシシランやアシロキシシランの合成反応と合わせた全体像としては、砂より製造可能なアルコキシシラン等を原料として、Si-O結合の生成・変換に関わるさまざまな反応を開発できた（図②-2-2-2-23）。



図②-2-2-2-23 Si-O結合の変換反応と生成物の応用分野

たとえば、入手容易な、メトキシシラン、エトキシシラン等を原料とし、工業的に安価なアルコールまたはカルボン酸無水物と、ゼオライト触媒等を用いて、①非対称アルコキシシラン類と②アシロキシシラン類を効率よく合成できる手法を開発した。また、他の求核剤として、水またはスルホン酸無水物等の反応系を検討した結果、③シラノールと④スルホニルオキシシランが得られることを見出した。アシロキシシラン合成に関しては、⑤シラノールあるいは⑥ジシロキサン結合を含む化合物とカルボン酸無水物の反応でも合成できた。さらに、アシロキシシランを利用する反応に関連して、⑦脱炭酸により Si-C 結合を有する有機シランへの変換が可能であること、⑧シラノールとの選択的クロスカップリングにより直鎖状/環状構造を有する各種のオリゴシロキサン/ポリシロキサンを合成できることなどを明らかにした。Si-C 結合生成に関しては、アルコキシシランより系中で生成させたスルホニルオキシシランに炭素系求核剤を反応させて、⑨アルキニルシランやアルケニルシランを得ることもできた。また、ヘテロ原子を含むシロキサン化合物に関連して、⑩Si-O-B 結合を効率よく形成する触媒反応系を開発した。一方、生成物の応用に関しては、アセトキシ基等の反応性基を有する生成物が、表面処理剤や耐熱材料用ビルディングブロック等として利用できることを示した。

実用化に向けた取り組みに関しては、アルコキシシラン、アシロキシシラン、シラノール等を原料とするシロキサン化合物について、1 kg 以上の製造を行うためのスケール

アップに関する基礎データを得ることができた。今後は、反応の一層の効率化や生成物の利用法等の検討を通じて、成果の実用化を目指していきたい。

(5) 参考文献

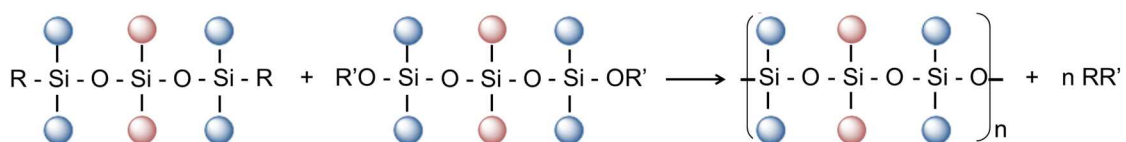
- 1) Nguyen K. T. *Silicon* **2014**, *6*, 21.
- 2) Lewis R. N.; Mich T. US3792072.
- 3) Brown, Jr. J. F. US3145225.
- 4) Xue W.; Kung M. C.; Kung H. H. *Chem. Commun.* **2005**, 2164.
- 5) Zhdanov A. A.; Izmailov B. A.; Myakushev V. D.; Sobolevskii M. V.; Sobolevskaya L. V.; Dobrovinskaya E. K. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1981**, *30*, 1530.



### ②-2-2-3 Lewis 酸触媒を用いたシリコン版クロスカップリング反応（早稲田大学）

#### (1) 成果の概要

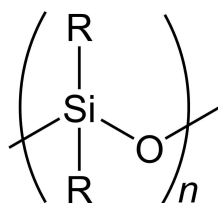
早稲田大学では、側鎖有機基の種類や数の異なるケイ素単位の配列が制御された規則構造ポリシロキサンの合成を行った。2020年度までは、側鎖有機基の異なる D 単位ケイ素の配列が制御された鎖状ポリシロキサンの合成について検討した。側鎖有機基の配列に対称性を有し、末端基として Si-Cl、Si-OEt 基を有する鎖状オリゴシロキサンの Lewis 酸触媒を用いたシロキサン結合形成反応（図②-2-2-3-1）により、ABA 型、ABBA 型、ABBBA 型、BABAB 型 (A:-Me<sub>2</sub>SiO-, B:-Ph<sub>2</sub>SiO-) などの周期的なモノマー配列を有する規則構造ポリシロキサンの合成を達成した。また、ヒドロシリル化などに利用可能なビニル基を有する ABA 型 (A:-Me<sub>2</sub>SiO-, B:-SiViMeO-) の規則構造ポリシロキサンの合成にも成功した。さらに 2018 年度以降には、本手法を T 単位ケイ素や Q 単位ケイ素を含む種々の規則構造ポリシロキサンの合成に展開し、規則構造を持たないポリシロキサンとの物性比較を行った。



図②-2-2-3-1 側鎖有機基の配列に対称性を有する二種類のオリゴシロキサンを用いた規則構造ポリシロキサンの合成

#### (2) 目的・背景

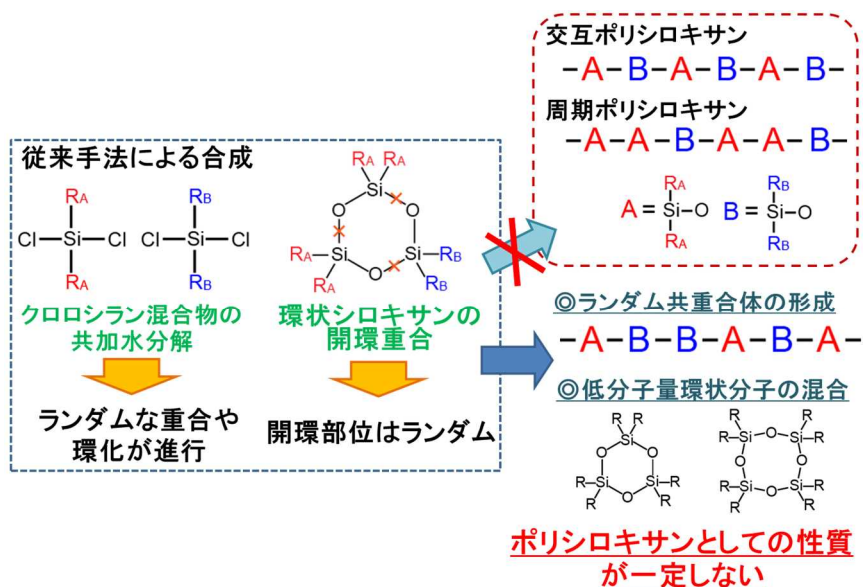
ポリオルガノシロキサンは図②-2-2-3-2 に示した構造を有し、有機高分子と比較して耐熱性や耐寒性に優れており、電子機器、化学・化粧品、建築、輸送機器など様々な分野で利用されている。ポリオルガノシロキサンの特性はケイ素原子に結合している側鎖有機基の種類を変えることで変化するため、ポリオルガノシロキサンの構造制御は重要である。特に側鎖有機基を二種類以上有するポリオルガノシロキサンに関しては、側鎖有機基の配列が特性に影響すると考えられるため、その配列を制御可能な合成法の確立が望まれる。当研究開発項目ではこの側鎖有機基の配列が制御されたポリオルガノシロキサン（規則構造ポリシロキサン）の合成法の開発を目的とした。



図②-2-2-3-2 ポリオルガノシロキサン

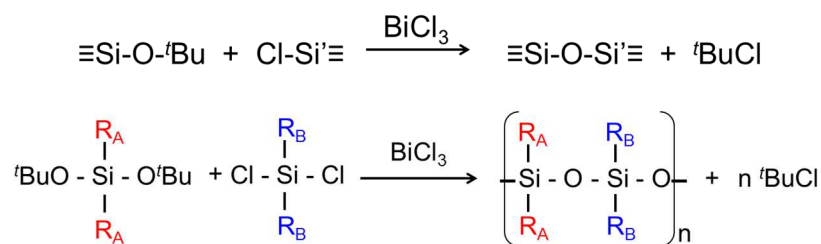
これまでも規則構造ポリシロキサンの合成の試みは報告されており、その手法は 2 つに大別できる（図②-2-2-3-3）。一つは環状シロキサンの開環重合法である。この方法では一部の側鎖有機基（メチル基とビニル基）では配列制御に成功しているものの<sup>1)</sup>、その他の有機基

ではランダム構造の割合が多くなってしまう<sup>2)</sup>。この原因としては、出発物質の環状シロキサンが重合開始部位を複数持つこと、また、開始部位の選択性が側鎖有機基の電子吸引力や立体障害、反応開始剤との相互作用により異なることなどが考えられる。そのため、配列制御が可能な条件は限定的である。2つ目の有機シラン化合物の重縮合は、モノマーを設計することで様々な縮合反応を用いることが出来る。この方法でも規則構造ポリシロキサンの合成は検討されており、側鎖有機基がメチル基とフェニル基の交互ポリシロキサンに関しては合成が達成されている<sup>3)</sup>。また、メチル基とフェニル基が交互ではない周期の側鎖有機基を持つ規則構造ポリシロキサンについても合成が試みられており、目的の規則構造の形成が確認されているが、同時にランダム構造体も形成していることが課題となっている<sup>4)</sup>。

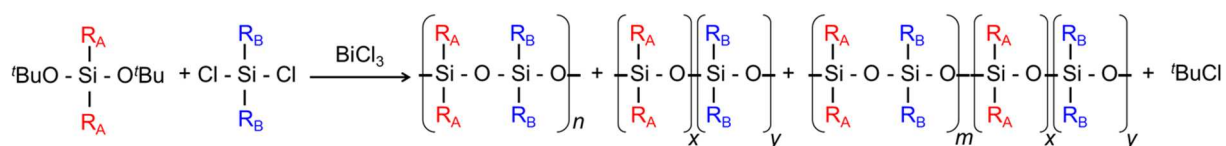


図②-2-2-3-3 従来の規則構造ポリシロキサンの合成法

当研究開発項目では2012～2014年度にBiCl<sub>3</sub>触媒によるアルコキシシランとクロロシランのクロスカップリング反応<sup>5)</sup>を利用して規則構造ポリシロキサンの合成を検討してきた。所望の反応が選択的に進行した場合、ランダム構造体は形成せず、規則構造ポリシロキサンのみが形成すると期待していた(図②-2-2-3-4)。しかしながら、実際にはBiCl<sub>3</sub>触媒によるクロスカップリング反応が進行する際には、アルコキシシランとクロロシランの間でアルコキシ基とクロロ基が交換する官能基交換反応が競合することが明らかになり、ランダム構造体も同時に形成してしまうことが明らかになった(図②-2-2-3-5)。この官能基交換反応の抑制を目的に側鎖有機基の立体障害や電子供与性の影響を評価したが、官能基交換反応は抑制できなかった。

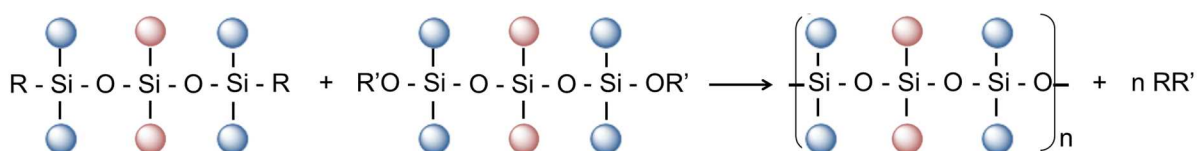


図②-2-2-3-4 BiCl<sub>3</sub>触媒を用いたクロスカップリング反応と規則構造ポリシロキサン合成

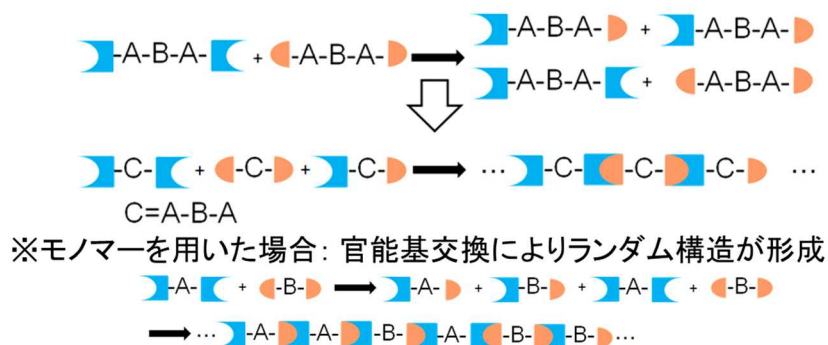


図②-2-2-3-5 BiCl<sub>3</sub>触媒によるジアルコキシシランとジクロロシランの縮合において進行していた反応

そこで2015年度以降、規則構造ポリシロキサンの合成に向けた新たな合成指針として、官能基交換反応を抑制するのではなく、官能基交換反応がクロスカップリング反応に競合した場合にも目的の規則構造ポリシロキサンが形成するように出発物質の構造を設計すればよいと着想した。具体的には、側鎖有機基の配列に対称性を有する二種類のオリゴシロキサンを出発物質として用い(図②-2-2-3-6)、これらを重合させれば官能基交換反応が進行したとしても規則構造ポリシロキサンが形成すると考えた(図②-2-2-3-7)。

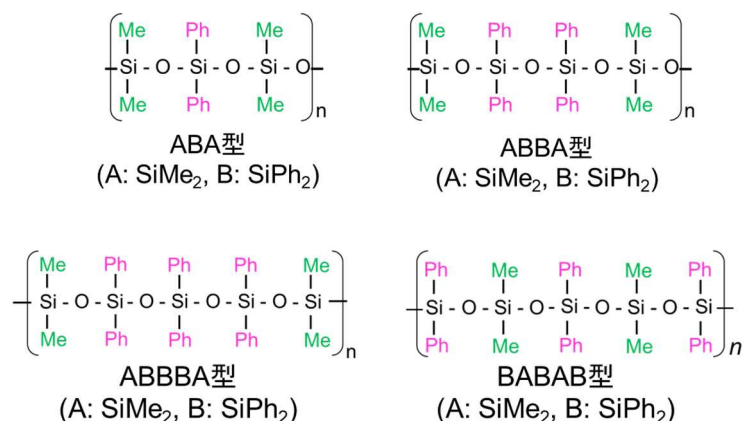


図②-2-2-3-6 側鎖有機基の配列に対称性を有する二種類のオリゴシロキサンを用いた規則構造ポリシロキサンの合成



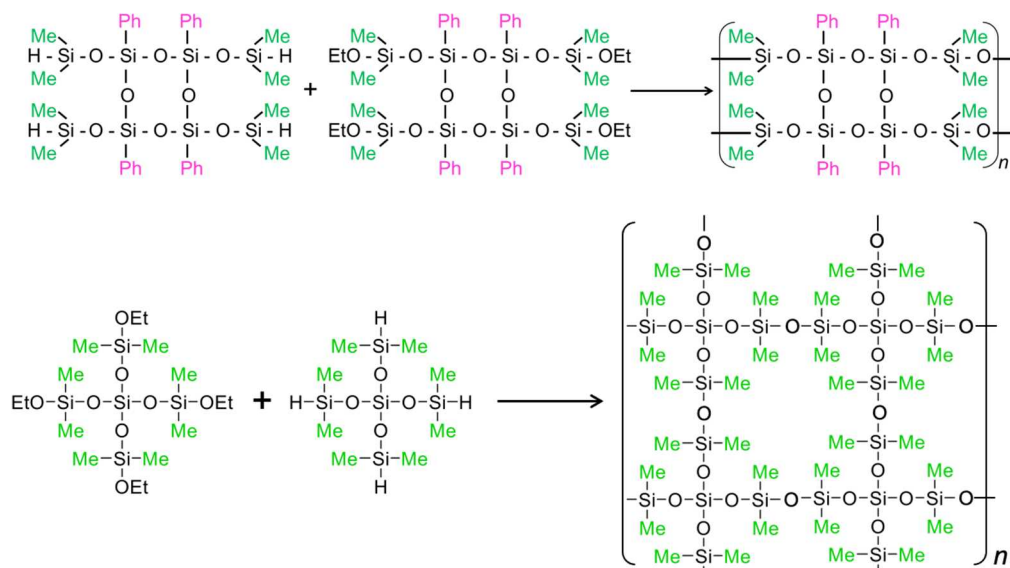
図②-2-2-3-7 側鎖有機基の配列に対称性を有する二種類のオリゴシロキサンを用いた規則構造ポリシロキサンの合成スキームとモノマーを用いた場合との比較

この考えに基づき、側鎖有機基がジメチル、ジフェニルの ABA 型、ABBA 型、ABBBA 型、BABAB 型 (A:  $-\text{Me}_2\text{SiO}-$ , B:  $-\text{Ph}_2\text{SiO}-$ ) の配列を有する規則構造ポリシロキサン (図②-2-2-3-8) の合成を検討した。また、ジメチル、メチルビニルの ABA 型規則構造ポリシロキサンの合成についても検討した。ABA 型、ABBBA 型、BABAB 型ポリシロキサンについては、スケールアップの検討も行った。



図②-2-2-3-8 ABA 型、ABBA 型、ABBBA 型、BABAB 型ポリシロキサン

T 単位構造や Q 単位構造を有する規則構造ポリシロキサンの合成も検討した。前者については、T 単位構造のケイ素 4 原子からなる環状シロキサンの各頂点に D 単位ケイ素が結合したオリゴシロキサンを合成する。また後者については、Q 単位構造のケイ素に D 単位ケイ素が分岐状に結合したオリゴシロキサンを合成する。これらは対称性を有するオリゴシロキサンと見なすことができるため、それぞれ異なる官能基 (Si-H 基、Si-OEt 基) を持つ 2 種のオリゴシロキサンを合成し、共重合させる。これにより、これまでの検討と同様に規則的な配列構造を持ち、なおかつ架橋構造を有するポリシロキサンが形成すると考えた (図②-2-2-3-9)。得られた規則構造ポリシロキサンと、同組成でランダム構造を有するポリシロキサンとの物性を比較する。これにより前者の有意な点を見出し、シロキサン材料開発ならびに実用化の指標を得る。



図②-2-2-3-9 上) T 単位構造を有する規則構造ポリシロキサン、  
下) Q 単位構造を有する規則構造ポリシロキサンの合成

### (3) 成果

構造に対称性を有する二種類のオリゴシロキサンの Lewis 酸触媒を用いたクロスカップリング反応により規則構造ポリシロキサンの合成を行った。具体的には、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン ( $B(C_6F_5)_3$ ) により触媒される、アルコキシシリル基とヒドロシリル基の脱アルカン縮合によるシロキサン結合形成反応である Piers-Rubinsztajn 反応（以下 PR 反応と表記する）を用いた。これにより、側鎖有機基がジメチル、ジフェニルの ABA 型ポリシロキサンおよび ABBA 型ポリシロキサンの合成 ((3)-1)、側鎖有機基がジメチル、メチルビニルの ABA 型ポリシロキサンの合成 ((3)-2)、側鎖有機基がジメチル、ジフェニルの ABBA 型および BABAB 型ポリシロキサンの合成 ((3)-3)、T 単位ケイ素を含む規則構造ポリシロキサンの合成 (3.4)、Q 単位ケイ素を含む規則構造ポリシロキサンの合成 ((3)-5) を検討した。また、(3)-3、(3)-4 節にて得られた規則構造ポリシロキサンの耐熱性を測定し、規則構造を持たないポリシロキサンとの比較を行った。

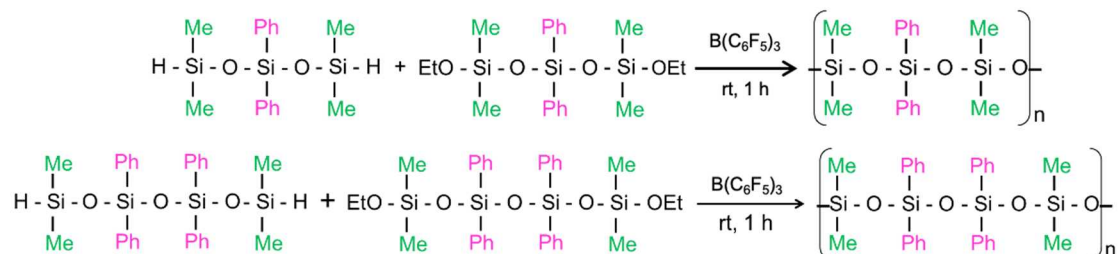
#### (3)-1. ABA 型ポリシロキサン、ABBA 型ポリシロキサン (A: $-Me_2SiO-$ 、B: $-Ph_2SiO-$ ) の合成

末端に Si-H 基または Si-OEt 基を有し、ABA 配列、ABBA 配列を有する鎖状トリシロキサン、テトラシロキサンを合成し、PR 反応によりポリシロキサンを合成した (図②-2-2-3-10)。各ポリシロキサンの  $^{29}Si$  NMR スペクトルを以下に示す (図②-2-2-3-11)。ABA 型ポリシロキサンについては、ABA 型配列の  $SiMe_2$  と  $SiPh_2$  に帰属可能なシグナルを積分強度比 2:1 で検出した。またその周辺には構造の乱れに起因するシグナルがほとんど検出されず、規則構造を持つことが示された。一方、ABBA 型ポリシロキサンについては、ABBA 型配列の  $SiMe_2$  と  $SiPh_2$  に帰属可能なシグナルを積分強度比 1:1 で検出した。いずれのスペクトルにおいても、その周辺に構造の乱れに起因するシグナルが観測されたがその強度は小さく、大部分は規則構造を持つことが示された。副生成物としてケイ素 3 員環、ケイ素 4 員環の形成が示されたものの、これらはゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により除去可能であった。また、MALDI-TOF-

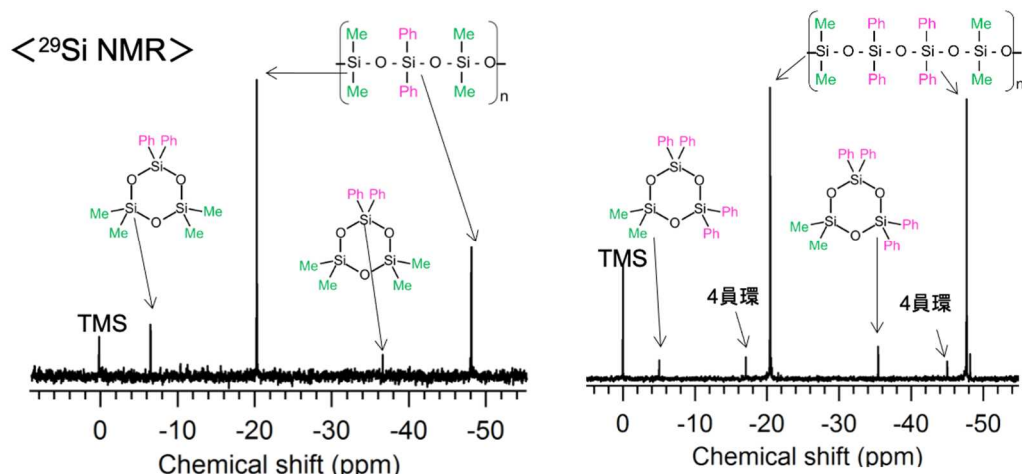


MS 測定の結果、ABA 型では  $n = 3-12$  の  $\text{Na}^+$ 付加体に対応するピーク、ABBA 型では  $n = 4-18$  の  $\text{Na}^+$ 付加体によるピークが観測された。

ABA 型ポリシロキサン合成では、原料、溶媒ならびに触媒の量を 10 倍とした条件でも同様のスペクトルが得られ、スケールアップ後も本手法による側鎖有機基の配列制御が達成された。



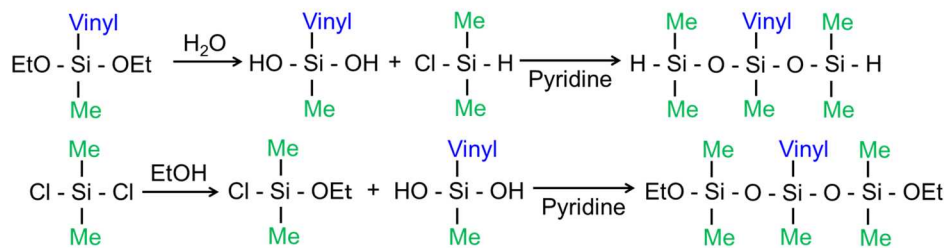
図②-2-2-3-10 (上段) ABA 型ポリシロキサン、  
(下段) ABBA 型ポリシロキサン(A:  $-\text{Me}_2\text{SiO}-$ 、B:  $-\text{Ph}_2\text{SiO}-$ )の合成



図②-2-2-3-11 (左) ABA 型ポリシロキサン、  
(右) ABBA 型ポリシロキサン(A:  $-\text{Me}_2\text{SiO}-$ 、B:  $-\text{Ph}_2\text{SiO}-$ )の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル

### (3)-2. ABA 型ポリシロキサン(A: $-\text{SiMe}_2\text{O}-$ 、B: $-\text{SiMeViO}-$ )の合成

側鎖有機基がジメチル-メチルビニル-ジメチルという配列で ABA 型ポリシロキサンの合成が可能であるか実験した。ビニル基を選択した理由としては、ビニル基はチオール-エン反応、ヒドロシリル化反応等によって様々な修飾を施すことが可能であるため、合成後の展開が幅広いことが挙げられる。出発物質として 1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチル-3-ビニルトリシロキサン (以下、H 末端 ABA オリゴマー) ならびに 1, 5-ジエトキシ-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチル-3-ビニルトリシロキサン (以下、EtO 末端 ABA オリゴマー) を以下に示す経路で合成した (図②-2-2-3-12)。H 末端 ABA オリゴマー、EtO 末端 ABA オリゴマーを  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  触媒を用いて共重合縮合させることで ABA 型規則構造ポリシロキサンを合成した (図②-2-2-3-13)。

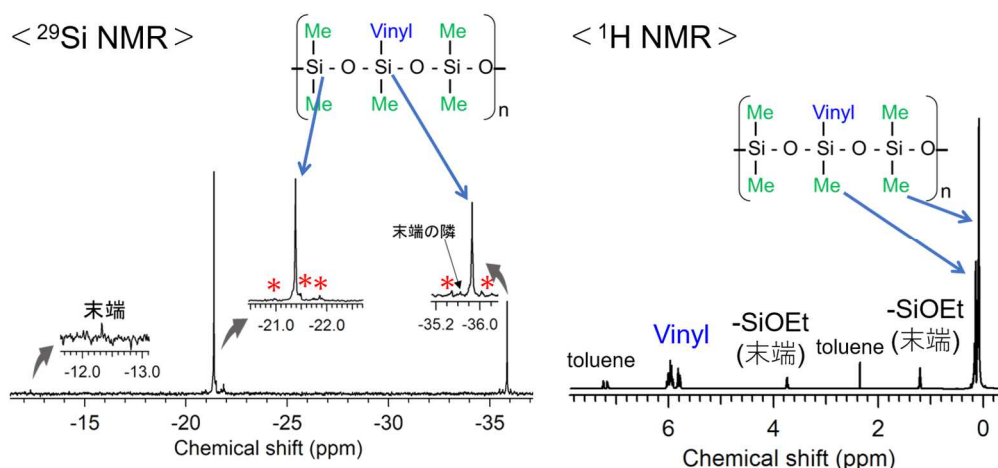


図②-2-2-3-12 H 末端 ABA オリゴマー、EtO 末端 ABA オリゴマーの合成



図②-2-2-3-13 ABA 型ポリシロキサン(A:-SiMe<sub>2</sub>O-, B:-SiMeViO-)の合成

得られたポリシロキサンの <sup>29</sup>Si、<sup>1</sup>H NMR スペクトルを以下に示す (図②-2-2-3-14)。<sup>29</sup>Si NMR スペクトルから ABA 型の規則構造ポリシロキサンの SiMe<sub>2</sub> および SiMeVi に帰属可能な二つのシグナルを観測し、それらのシグナルの積分強度比は 2:1 であった。また、<sup>1</sup>H NMR スペクトルから Vi 基と Me 基の比が ABA 型規則構造ポリシロキサンの計算値と一致していたこと、ポリマーの末端が -SiMe<sub>2</sub>(OEt) 基であることがわかった。B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 触媒によってヒドロシリル化反応が進行することが報告されている<sup>6)</sup>が、ビニル基が依然検出されており、またエチレン基は未検出であったため、ヒドロシリル化反応が進行することなく ABA 型ポリシロキサンが生成したことが示された。

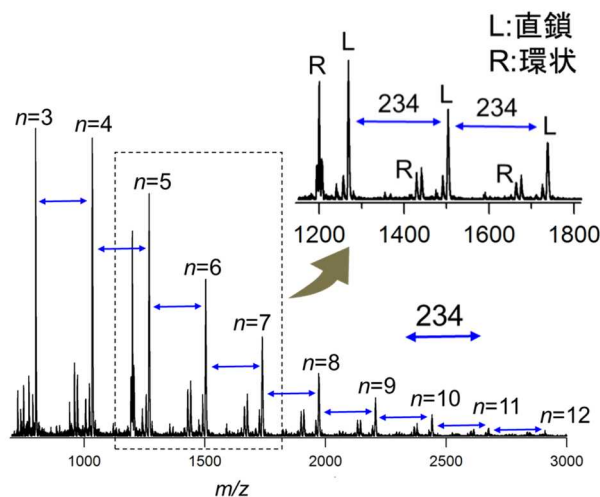


図②-2-2-3-14 ABA 型ポリシロキサン(A:-SiMe<sub>2</sub>O-, B:-SiMeViO-)の <sup>29</sup>Si、<sup>1</sup>H NMR スペクトル (\*は規則構造のわずかな乱れに由来)

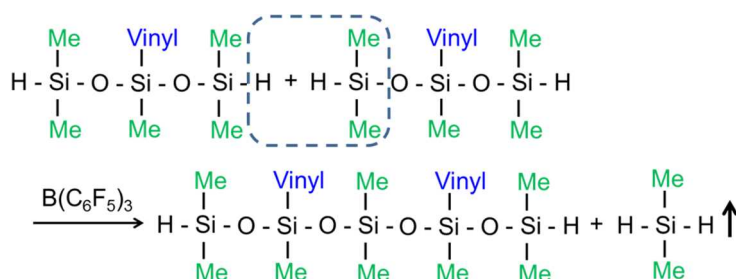
次に、得られたポリシロキサンの MALDI-TOF-MS スペクトルを以下に示す (図②-2-2-3-15)。繰り返し構造単位数 n が 3~12 の Na<sup>+</sup>付加体に帰属可能なシグナルを、繰り返し構造単位の質量数である 234 おきに観測したことから、生成物が ABA 型の規則構造ポリシロキサンである



ことが支持された。また、それぞれの繰り返し数に対応した環状シロキサンに対応するシグナルも観測した。一方で、末端がHであるポリマーに帰属可能なシグナルが検出されなかったことから、 $^{29}\text{Si}$  NMR に引き続き全てのポリシロキサンの末端が $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$ 基であることが支持された。この原因としては、ジメチルシラン脱離と呼ばれる反応<sup>7)</sup>の進行が原因であると考えられる(図②-2-2-3-16)。これによりH末端のポリシロキサン同士で縮合が進行し、過剰となった $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$ 基末端のポリシロキサンが得られたと考えられる。



図②-2-2-3-15 ABA型ポリシロキサン(A: $-\text{SiMe}_2\text{O}-$ 、B: $-\text{SiMeViO}-$ )のMALDI-TOF-MSスペクトル



図②-2-2-3-16 ジメチルシラン脱離反応

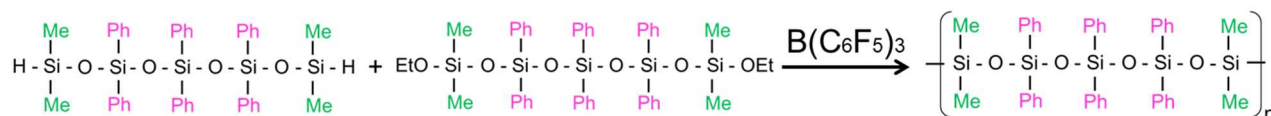
### (3)-3. ABBBA型、BABAB型ポリシロキサン(A: $-\text{Me}_2\text{SiO}-$ 、B: $-\text{Ph}_2\text{SiO}-$ )の合成

本手法の汎用性を調査するために2018年度以降、ABBBA型、BABAB型ポリシロキサンの合成を行った。これらは同組成で有機基の配列の異なる規則構造ポリシロキサンであり、有機基の配列の違いが物性に及ぼす調査の一環として熱分析による比較も行った。

#### (3)-3-1. ABBBA型ポリシロキサン(A: $-\text{Me}_2\text{SiO}-$ 、B: $-\text{Ph}_2\text{SiO}-$ )の合成

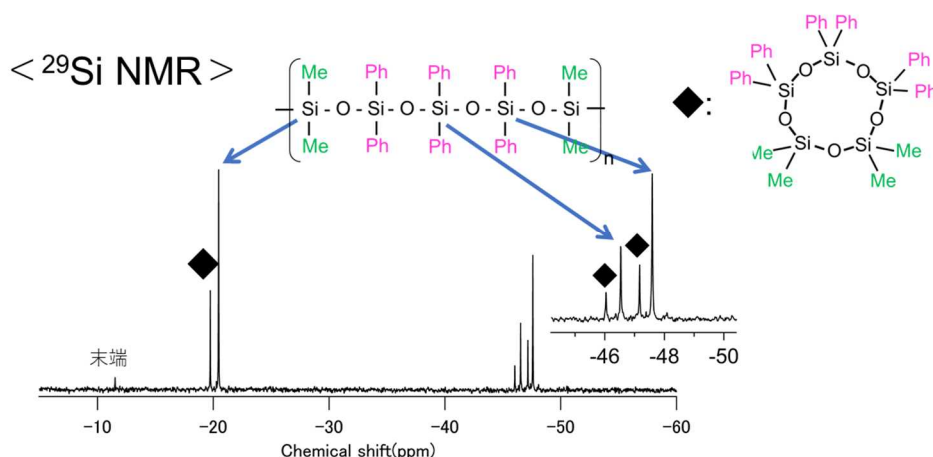
これまでの検討と同様の手法でABBBA型ポリシロキサンの合成を実施した。具体的には、規則構造の繰り返し単位であるABBBA型構造を持つ1,1,9,9-テトラメチル-3,3,5,5,7,7-ヘキサフェニルペンタシロキサンと1,9-ジエトキシ-1,1,9,9-テトラメチル-3,3,5,5,7,7-ヘキサフェニルペンタシロキサンをそれぞれ合成し、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 触媒下で重縮合を行った(図②-2-2-

3-17)。



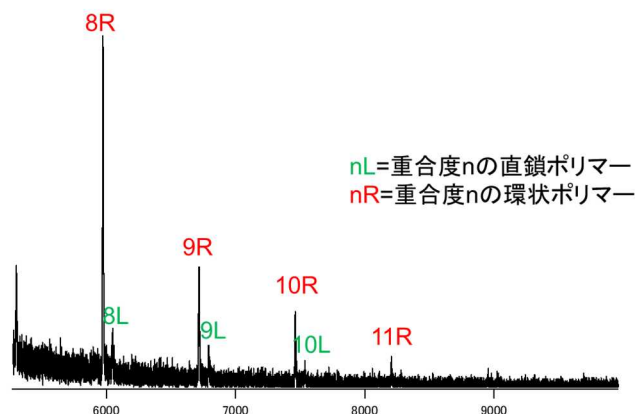
図②-2-2-3-17 ABBBA 型ポリシロキサン(A:-Me<sub>2</sub>SiO-, B:-Ph<sub>2</sub>SiO-)の合成

得られたポリシロキサンの <sup>29</sup>Si NMR スペクトルを以下に示す (図②-2-2-3-18)。繰り返し単位構造-ABBBA-のうち、BBA-AB、-ABBBA-、BBBA-A の下線部のケイ素に帰属可能な三つのシグナルを観測し、積分強度比は 2:1:2 であった。このことから、ABBBA 型ポリシロキサンの生成が示された。その一方で、出発物質が持つ官能基のうち一方が官能基交換反応を起こし、続いて分子内での PR 反応により環化したと考えられるケイ素 5 員環分子に帰属可能なシグナルも存在し、不純物としてケイ素 5 員環分子の存在が示された。この分子は GPC により除去することが可能であった。



図②-2-2-3-18 ABBBA 型ポリシロキサンの <sup>29</sup>Si NMR スペクトル

次に、得られた ABBBA 型ポリシロキサンの MALDI-TOF-MS 測定の結果を以下に示す (図②-2-2-3-19)。質量電荷比 8500 以下の領域において、繰り返し構造単位 ABBBA に相当する分子量 743 ごとにピークが検出された。それぞれは繰り返し構造単位数 n が 11 までの、環状または直鎖状ポリシロキサンのナトリウムイオン付加体に帰属可能であった。以上のことより、得られたポリシロキサンは ABBBA 型の配列制御が達成されていることが強く支持された。GPC による分子量分布測定の結果、重量平均分子量  $M_w = 1.4 \times 10^4$  という値を得た。



図②-2-2-3-19 ABBBA 型ポリシロキサンの MALDI-TOF-MS スペクトル

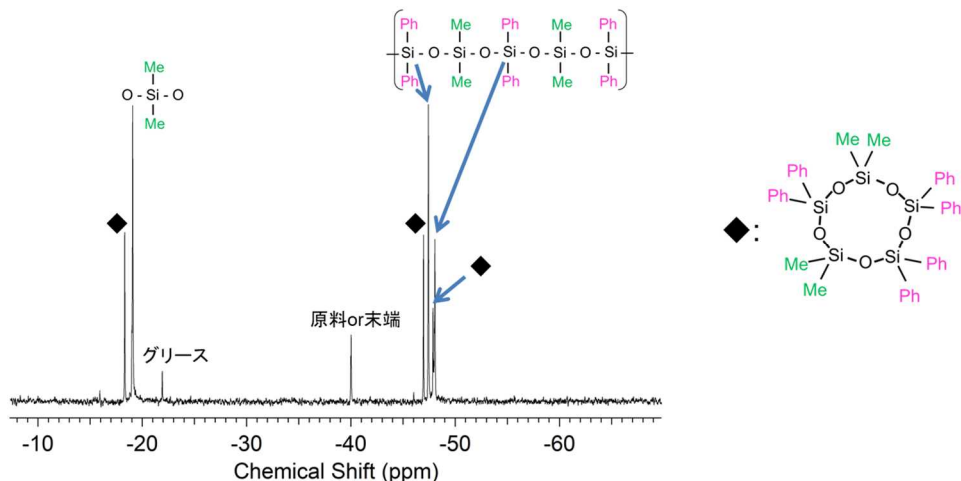
(3)-3-2. BABAB 型ポリシロキサン (A:  $-\text{Me}_2\text{SiO}-$ 、 B:  $-\text{Ph}_2\text{SiO}-$ ) の合成

同様の手法で BABAB 型ポリシロキサンの合成を実施した。具体的には、規則構造の繰り返し単位である BABAB 型構造を持つ 3, 3, 7, 7-テトラメチル-1, 1, 5, 6, 9, 9-ヘキサフェニルペンタシロキサンと 1, 9-ジエトキシ-3, 3, 7, 7-テトラメチル-1, 1, 5, 6, 9, 9-ヘキサフェニルペンタシロキサンをそれぞれ合成し、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  触媒下で重縮合を実施した (図②-2-2-3-20)。



図②-2-2-3-20 BABAB 型ポリシロキサンの合成

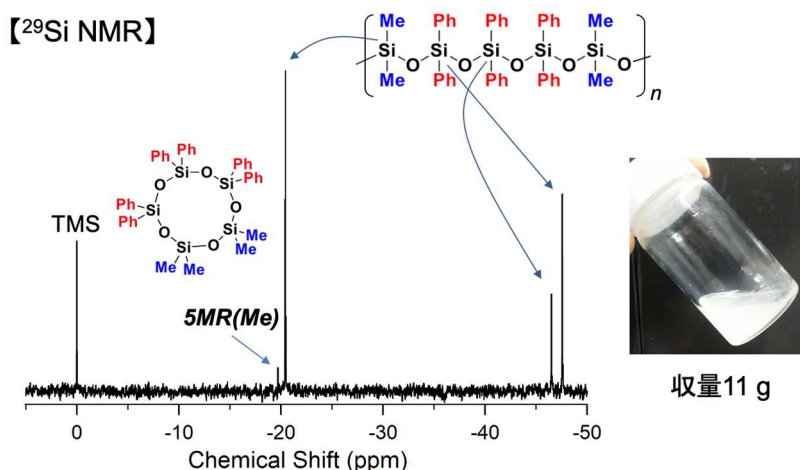
得られたポリシロキサンの  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルを以下に示す (図②-2-2-3-21)。繰り返し単位構造-BABAB-のうち、ABAB-B、BABBA、-BABAB-の下線部のケイ素に帰属可能な三つのシグナルを観測し、積分強度比は 2:2:1 であった。このことから、BABAB 型ポリシロキサンの生成が示された。その一方で、不純物としてケイ素 5 員環分子の存在が示された。この分子は GPC により除去することが可能であった。



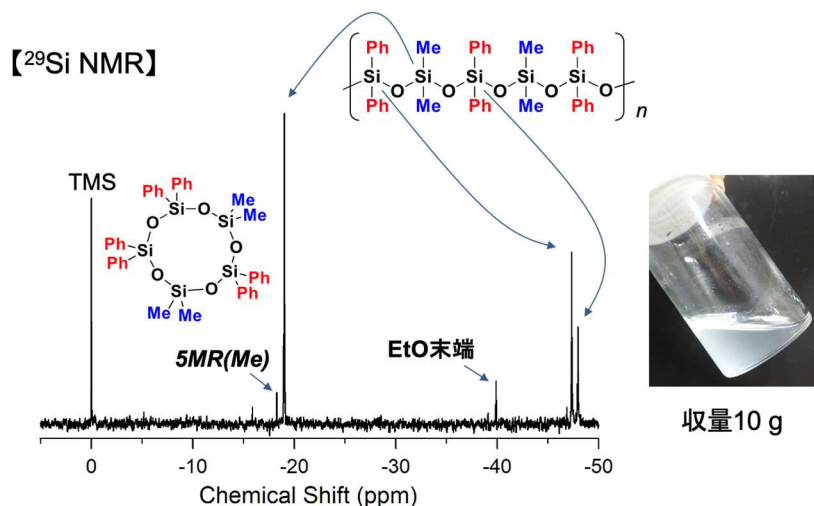
図②-2-2-3-21 BABAB 型ポリシロキサンの  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル

### (3)-3-3. ABBBA 型、および BABAB 型ポリシロキサンのスケールアップ合成

ABBBA 型、BABAB 型ポリシロキサンのスケールアップ合成においては、不純物であるケイ素 5 員環分子の生成が問題となる。上記のようにこの分子は GPC により除去することが可能であるが、GPC で一度に精製できるポリシロキサンの量は 0.3 g 以下と限られているため、ポリシロキサンの選択率を高める必要がある。そこで、溶媒の有無や反応温度の検討を行い、従来の室温から 60°C に反応温度を高めることで、分子内縮合による 5 員環分子の生成を大幅に低減できることがわかった。10 グラムスケールで合成した ABBBA 型、BABAB 型ポリシロキサンの  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルをそれぞれ以下に示す (図②-2-2-3-22、図②-2-2-3-23)。ABBBA 型、BABAB 型ポリシロキサンに帰属されるシグナルが主に観測され、5 員環分子のシグナルはわずかに観測されるのみであった。以上の結果から、ABBBA 型、BABAB 型ポリシロキサンのスケールアップ合成が容易に行えるようになった。



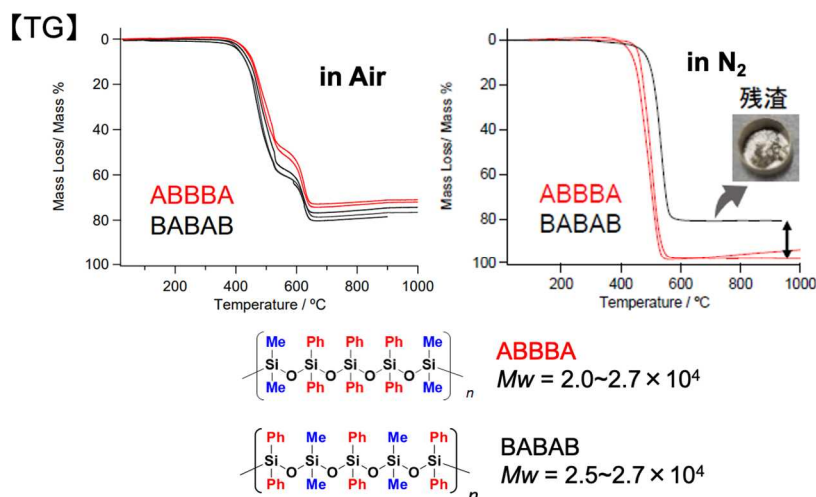
図②-2-2-3-22 ABBBA 型ポリシロキサンの  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル (反応温度 60 °C)



図②-2-2-3-23 BABAB 型ポリシロキサンの  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトル (反応温度 60 °C)

### (3)-3-4. ABBBA 型、および BABAB 型ポリシロキサンの物性比較

合成した ABBBA 型、および BABAB 型ポリシロキサンは幅広い分子量分布を有するため、GPC により分子量をそれぞれ  $M_w = 2.0 \sim 2.7 \times 10^4$ 、 $2.5 \sim 2.7 \times 10^4$  の範囲に揃えたうえで、熱重量 (TG) 分析を行った (図②-2-2-3-24)。空気中での熱分解挙動には大きな変化は見られなかった。一方、不活性雰囲気 (窒素フロー) での分解挙動には差が見られ、900 °C まで加熱した後の残渣の重量が BABAB 型ポリシロキサンのほうが大きかった。Si-Ph の開裂は主に 500 °C 以上で起こり、ラジカルの形成を伴って Si-C-Si 結合を形成することが報告されている<sup>8)</sup>。ジフェニル基の配列がこの架橋反応に影響を与えた可能性が示唆された。



図②-2-2-3-24 ABBBA 型ポリシロキサン、BABAB 型ポリシロキサンの TG 分析結果

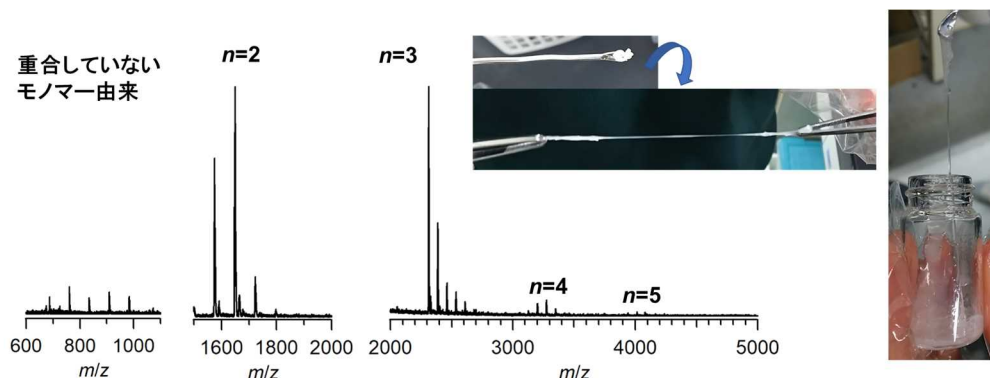
### (3)-4. T 単位構造を含む規則構造ポリシロキサンの合成

#### (3)-4-1. T 単位構造を含む構造制御ポリシロキサンの合成

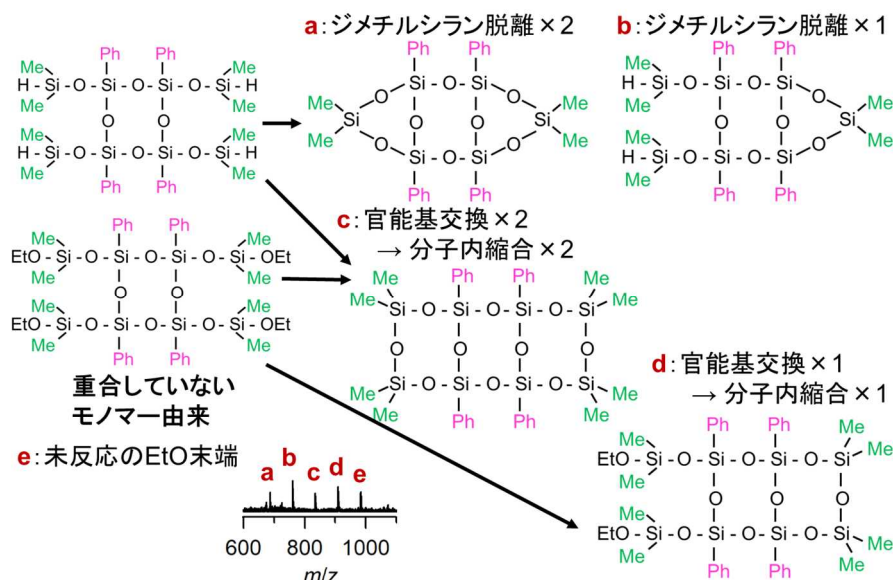
D、T 単位構造からなる、対称性を有する二種類のオリゴシロキサンを出発物質とすることで D 単位構造と T 単位構造の配列が規定された規則構造ポリシロキサンの合成を行った。具

体的には、T 単位ケイ素 4 員環構造の各頂点に D 単位構造ケイ素を結合させた、対称的な構造を有する、1,3,5,7-テトラキス（ジメチルシロキシ）-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンならびに 1,3,5,7-テトラキス（エトキシジメチルシロキシ）-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンを合成し、 $B(C_6F_5)_3$  触媒下で重縮合を実施した（図②-2-2-3-9 上段）。

生成物の概観および MALDI-TOF-MS スペクトルを以下に示す（図②-2-2-3-25）。MALDI-TOF-MS スペクトルより、質量電荷比 600~4500 の領域に、繰り返し構造単位数  $n$  が 1~5 に相当するピークがそれぞれの繰り返し数ごとに複数検出された。これらは、官能基交換反応またはジメチルシラン脱離の影響により、末端の構造が図②-2-2-3-26 のように様々に変化したためであると考えられる。全ての繰り返し構造単位数に対し、図②-2-2-3-26 による説明ができるため、生成物は末端以外、その配列が制御されていることが支持された。



図②-2-2-3-25 生成物の概観と MALDI-TOF-MS スペクトル

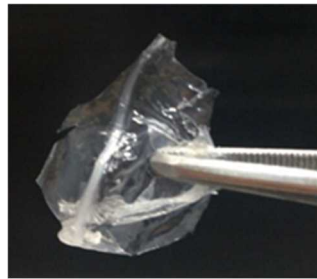


図②-2-2-3-26 副反応による末端構造の変化

GPC によって、得られた生成物中の低分子量成分を分離・除去することに成功した。このようにして得られた高分子量成分のみからなる規則構造ポリシロキサンは、フィルム状の形態



を示した (図②-2-2-3-27)。

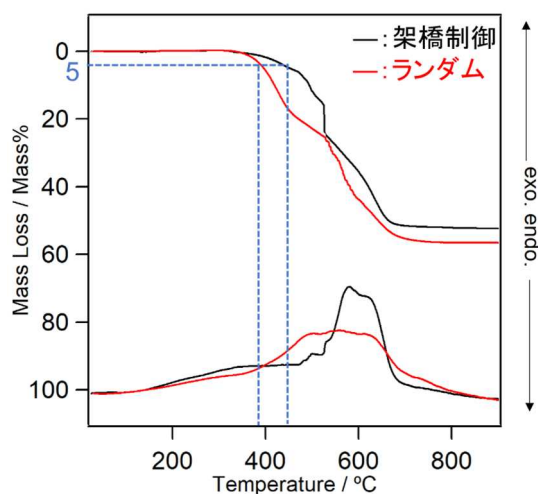


図②-2-2-3-27 フィルム状態の概観

### (3)-4-2. T 単位構造を含む構造制御ポリシロキサンとランダム構造体との比較

T 単位構造を含むシロキサン系ポリマーの架橋構造制御が物性に与える影響を評価するため、同種の構造単位を含み組成も変わらないランダム架橋レジンを作成し、本検討で作製した T 単位構造を含む構造制御ポリシロキサンと物性を比較した。ランダム架橋レジンには、ジエトキシジメチルシラン、フェニルトリメトキシシランを 1:1 のモル比で混合し、塩酸存在下で加水分解・重縮合させることで作製した。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR ならびに二次元固体 NMR (2D  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  CP/MAS HETCOR) でその合成を確認した。また、クロロホルムで洗浄することにより低分子量成分を除去可能であることも確認された。

T 単位構造を含む構造制御ポリシロキサンと上記ランダム架橋レジンとを、低分子量成分を除去した後に熱分析 (TG-DTA) で熱分解挙動を評価した。比較する値として試料の重量が 5% 減少する温度 (5% 重量減少温度) を測定した。それぞれの試料の TG-DTA 曲線を以下に示す (図②-2-2-3-28)。5% 重量減少温度は構造制御ポリシロキサンの場合約 450 °C、ランダム架橋レジンの場合約 400 °C であり、本手法で得た T 単位構造を含む構造制御ポリシロキサンはランダム架橋レジンよりも熱分解温度が上昇した。このことから、シロキサン系材料において架橋構造の制御が物性に影響を及ぼすことが示され、また架橋構造制御に対する本手法の有用性が示された。



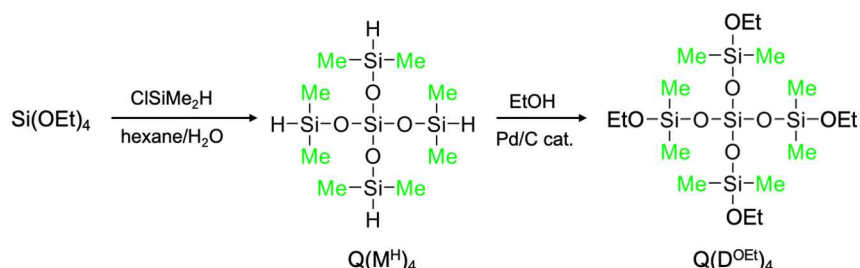
図②-2-2-3-28 各試料の TG-DTA 曲線



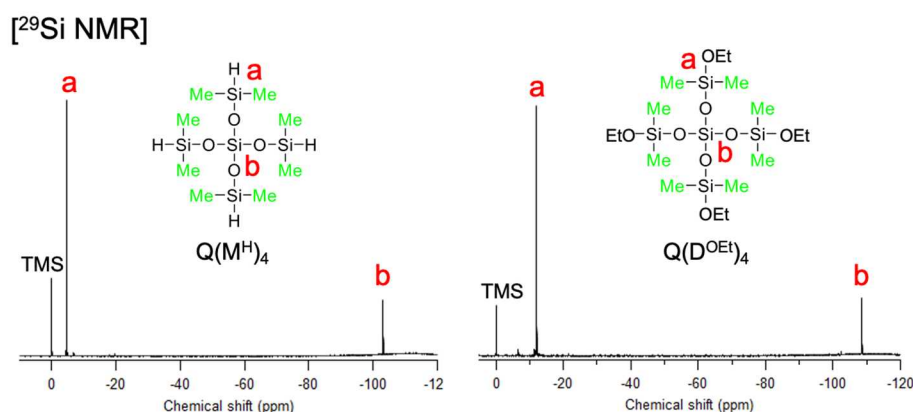
### (3)-5. Q 単位構造を含む三次元ポリシロキサンの合成

#### (3)-5-1. Q 単位と D 単位構造からなる分岐状オリゴシロキサンの合成

D、Q 単位構造からなる、対称性を有するオリゴシロキサンを出発物質とすることで D 単位構造と Q 単位構造の配列が規定された規則構造 3 次元ポリシロキサンの合成を行った。出発物質として、Q 単位構造のケイ素に 4 つの D 単位または 4 つの D-D 単位が結合した分岐状シロキサンオリゴマーを合成した。はじめに、ヘキサン-水の二相系で TEOS の加水分解とジメチルクロロシランによるシリル化を進行させることで Q 単位ケイ素に 4 つのジメチルシリル基が結合したオリゴマー  $Q(M^H)_4$  を合成した。次に、Pd/C 触媒存在下でエタノールと反応させることで Si-H 基を Si-OEt 基に変換した (図②-2-2-3-29)。合成は  $^1H$ 、 $^{13}C$ 、 $^{29}Si$  NMR (図②-2-2-3-30) ならびに質量分析によって確認した。TEOS とジメチルクロロシランを 1:16 のモル比で一定時間反応させた後、これらの反応物を再度 1:4 のモル比で追加添加して攪拌する操作を繰り返すことによって、容易にスケールアップ合成が可能なプロセスを確立した。これにより、産業技術総合研究所にてもみ殻を原料として製造された TEOS を用いて、1 バッチで 98g の  $Q(M^H)_4$  を 88% という高い収率で合成することに成功した。



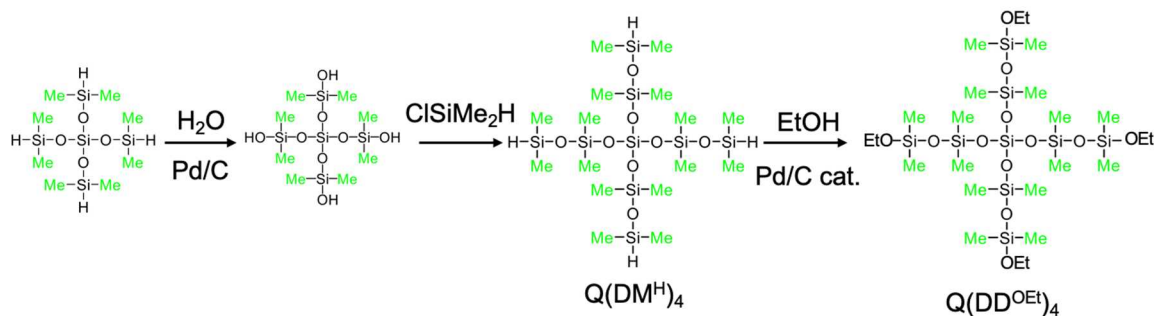
図②-2-2-3-29 分岐状オリゴシロキサン  $Q(M^H)_4$ 、 $Q(D^{OEt})_4$  の合成



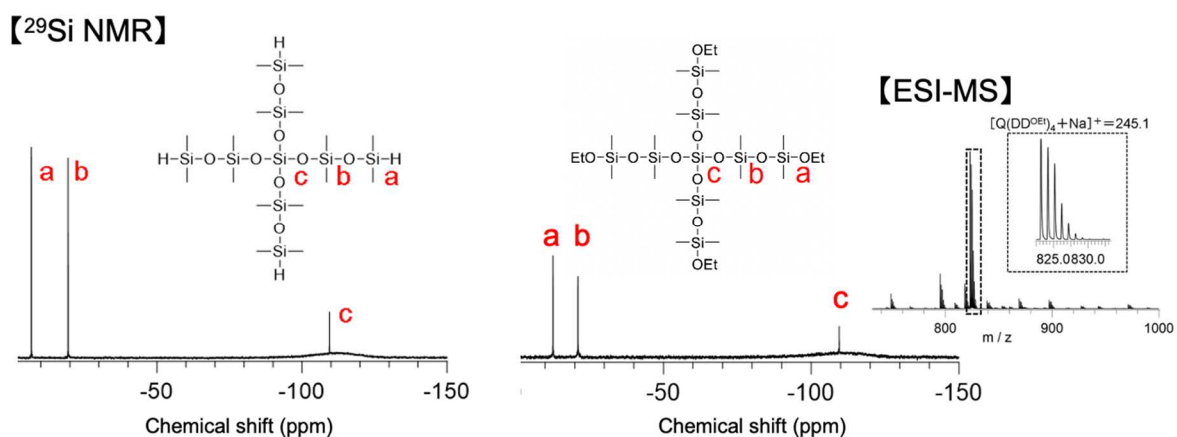
図②-2-2-3-30 分岐状オリゴシロキサン  $Q(M^H)_4$ 、 $Q(D^{OEt})_4$  の  $^{29}Si$  NMR スペクトル

$Q(M^H)_4$  を出発物質として用いて  $Q(DD)_4$  型オリゴシロキサンの合成を行った。はじめに、Pd/C 触媒存在下で Si-H 基を Si-OH 基に変換し、ジメチルクロロシランを用いたシリル化反応によって  $Q(DM^H)_4$  を合成した。次に、Si-H 基を Si-OEt 基に変換することで  $Q(DD^{OEt})_4$  を合成した (図②-2-2-3-31)。合成は  $^1H$ 、 $^{13}C$ 、 $^{29}Si$  NMR (図②-2-2-3-32) ならびに質量分析によって確

認した。



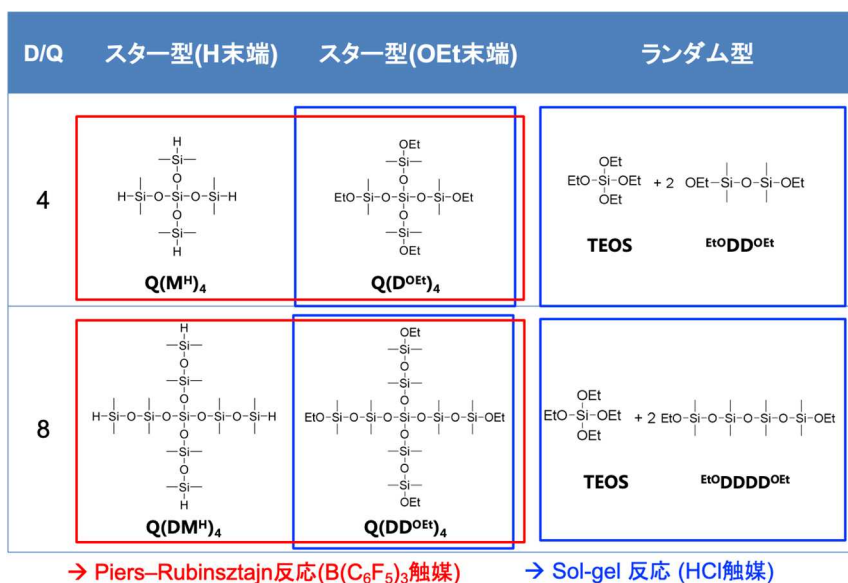
図②-2-2-3-31 分岐状オリゴシロキサン  $\text{Q}(\text{DM}^{\text{H}})_4$ 、 $\text{Q}(\text{DD}^{\text{OEt}})_4$  の合成



図②-2-2-3-32 分岐状オリゴシロキサン  $\text{Q}(\text{DM}^{\text{H}})_4$ 、 $\text{Q}(\text{DD}^{\text{OEt}})_4$  の  $^{29}\text{Si}$  NMR スペクトルおよび  $\text{Q}(\text{DD}^{\text{OEt}})_4$  の ESI-MS スペクトル

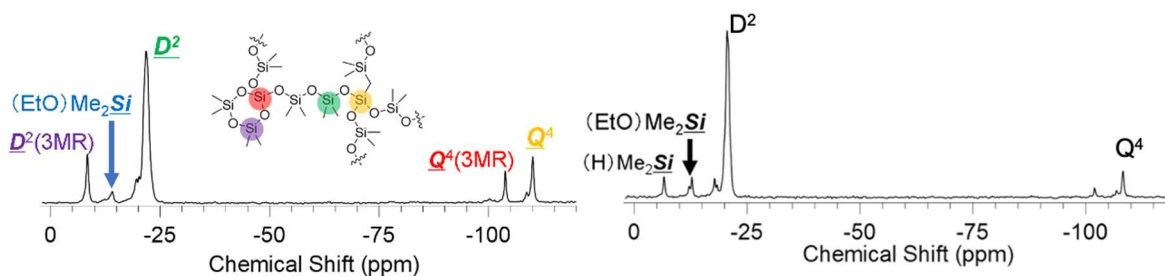
### (3)-5-2. Q 単位構造を含む三次元ポリシロキサン合成

前述の(3)-5-1 で合成した分岐状オリゴシロキサンを出発物質として用い、PR 反応によりポリシロキサンの合成を行った。また比較として、酸触媒を用いた Sol-Gel 反応によるポリシロキサンの合成、さらに、TEOS と D 単位ジシロキサン、TEOS と D 単位構造テトラシロキサンの共重合反応によるランダムポリシロキサンの合成も行った (図②-2-2-3-33)。



図②-2-2-3-33 Q 単位構造を含むポリシロキサン合成に用いた出発物質

Q(M<sup>H</sup>)<sub>4</sub>とQ(D<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>、Q(DM<sup>H</sup>)<sub>4</sub>とQ(DD<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>のPR反応では、急速に反応が進行し弾力性のある無色固体が得られた。固体<sup>29</sup>Si NMRスペクトル(図②-2-2-3-34)からは、Si-H基とSi-OEt基の縮合反応によるシロキサン骨格の形成が確認された。Q(M<sup>H</sup>)<sub>4</sub>とQ(D<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>の反応では、ケイ素3員環に帰属される低磁場シフトしたシグナルが比較的強く観測された。Si-H基とSi-OEt基の交換反応の後、分子縮合が進行したと考えられる。これらの固体生成物は有機溶媒に不溶であったことから、3次元架橋構造を有することが示唆された。



図②-2-2-3-34 Piers-Rubinsztajn反応によって得られたQ単位構造を含むポリシロキサンの固体<sup>29</sup>Si NMRスペクトル(左: Q(M<sup>H</sup>)<sub>4</sub>+ Q(D<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>、右: Q(DM<sup>H</sup>)<sub>4</sub>+ Q(DD<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>)

一方、Q(D<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>とQ(DD<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>それぞれ単独でのSol-Gel反応では、いずれも無色の粘性液体が得られた。溶液の<sup>29</sup>Si NMRスペクトルからは、末端Si-OEt基の加水分解・重縮合反応によるシロキサン結合の形成が確認され、未反応基は観測されなかった。縮合反応が十分に進行しているにも関わらず、液体生成物が得られた原因として、環構造の形成により3次元架橋構造の形成が抑制された可能性ある。Q(DD<sup>OEt</sup>)<sub>4</sub>より得られた液状の生成物は、分子量がM<sub>n</sub> = 5.2 × 10<sup>2</sup>、M<sub>w</sub> = 1.6 × 10<sup>3</sup>と算出され、2~3分子の縮合体であることが確認された。

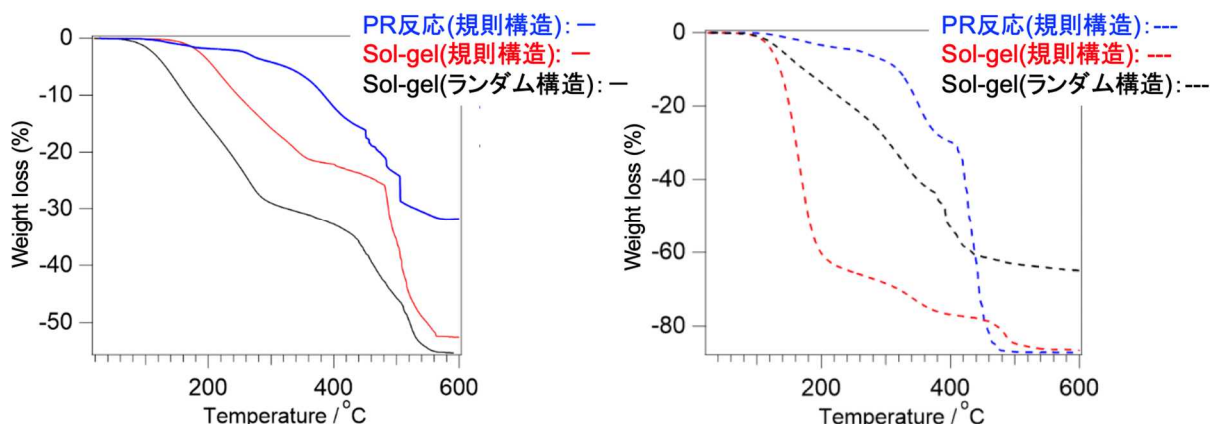
ランダム構造を有するポリシロキサンの合成については、TEOSとD単位ジシロキサンのSol-Gel反応では弾力性のある無色固体が得られた。固体<sup>29</sup>Si NMRスペクトルにおいては、Si-OEt

基の加水分解・重縮合反応によるシロキサン骨格の形成が確認された。しかしながら、PR 反応で得られたポリシロキサンと比較すると、シグナルはブロード化しており、構造規則性が低いことが示唆された。一方、TEOS と D 単位構造テトラシロキサンの Sol-Gel 反応では、粘性液体と不溶性固体の混合物が得られ、液体成分は D 単位のみからなる環状ポリシロキサン ( $M_n = 1.4 \times 10^3$ 、 $M_w = 3.1 \times 10^3$ ) であることが  $^{29}\text{Si}$  NMR により確認された。このことから、反応中に Q 単位と D 単位成分の相分離が起こり、共重合が抑制されたことが明らかとなった。

### (3)-5-3. Q 単位構造を含む三次元ポリシロキサンの熱分解性の比較

上記の各反応によって得られたポリシロキサンの TG 分析結果を以下に示す (図②-2-2-3-35)。D 単位と Q 単位の比  $D/Q = 4$  の各サンプルについての 5% 重量減少温度は、PR 反応 (規則構造) : 323 °C、Sol-gel (規則構造) : 209 °C、Sol-gel (ランダム構造) : 139 °C となり、PR 反応によって得られた規則構造ポリシロキサンが最も高い安定性を示した。200 °C 以下の低温域における重量減少の要因として、D 単位モノマー同士の縮合や D 単位ポリシロキサンの分解による環状シロキサン形成が挙げられる。以上の結果から、ランダム構造のポリシロキサンと比較して、規則構造ポリシロキサンが高い熱的安定性を有することを確認した。

D 単位と Q 単位の比  $D/Q = 8$  の各サンプルについての 5% 重量減少温度は PR 反応 (規則構造) : 259 °C、Sol-gel (規則構造) : 124 °C、Sol-gel (ランダム構造) : 139 °C となり、 $D/Q = 4$  のポリシロキサンと同様、PR 反応で得られた規則構造ポリシロキサンが最も高い熱安定性を示した。Sol-gel (規則構造) では、200 °C までに 60% の重量減少を示したが、これは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によるものである。 $D/Q$  比が 4 から 8 に増加すると、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するため、ルイス酸触媒を用いたクロスカップリング反応が有効と言える。



図②-2-2-3-35 各反応で得られたポリシロキサンの TG 分析結果  
(左 :  $D/Q = 4$ 、右 :  $D/Q = 8$ )

### (3)-6. 本項目で開発したポリシロキサンの構造制御技術の意義

(2) 目的・背景において述べたように、ポリシロキサンは様々な分野で利用されている。特に近年では高出力 LED 用の封止材としての利用が着目されている。この封止材には高屈折率、高耐熱・耐光性、接着性、耐クラック性、低ガス透過性、蛍光剤の分散性などの特性が求められる。現在利用されているシリコン系材料の一つに、ヒドロシル硬化型のフェニ

ルシリコン系の化合物がある。フェニル基を有するポリシロキサンはメチル基を有するものに比べて屈折率が高く、ガスの透過率も低減できる。これに M、D、T、Q 構造の比率の制御やヒドロシリル化によるポリマー間の架橋を組み合わせることで、所望の特性を有する材料が合成されている。この現行技術から高出力 LED 用の封止材の作製にはポリシロキサンの化学組成と分子構造の同時制御が重要であることがわかる。

本研究開発項目では、出発物質の構造を設計することにより、生成するポリシロキサンの側鎖有機基の配列を精密に制御することができる技術を開発した。この技術では出発物質の構造設計により生成物の構造・物性を精密に制御可能であると期待できる。例えば、出発物質の有機基の選択により、生成物の化学組成を制御することができる。また、今回明らかにしたように、出発物質に T 単位構造を導入することで、ランダム重合体とは異なり、架橋部位の距離が精密に制御されたポリシロキサンを合成できる。また、得られたポリマーの末端には反応性官能基が存在しており、ヒドロシリル化などによる架橋部位として利用可能である（ただし、本手法では二種類の官能基が混在するため、今後、単一化が検討課題となる）。このように本項目で開発した合成技術は産業上においても、所望の物性を有するポリシロキサンの合成に有用であると期待できる。

また、本技術では出発物質の合成が必須となるが、その合成は市販の化合物を用いて簡便に実施することができる。例として、ABBBA 型規則構造ポリシロキサンの合成に用いた 1, 1, 9, 9-テトラメチル-3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘキサフェニルペンタシロキサンは、THF、純水溶媒中でヘキシルアミン存在下、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン(富士フィルム和光純薬: 25 g ¥64, 700, 東京化成工業: 5 g ¥10, 600)を加水分解により開環し、抽出・再結晶で単離した後に THF 溶媒、ピリジン存在下でクロロジメチルシラン(東京化成工業: 250 mL ¥25, 400)を反応させ、溶媒留去後、副生成物のピリジン塩酸塩からヘキサン抽出により単離できる(収率 86%)。1, 9-ジエトキシ-1, 1, 9, 9-テトラメチル-3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘキサフェニルペンタシロキサンは、1, 1, 9, 9-テトラメチル-3, 3, 5, 5, 7, 7-ヘキサフェニルペンタシロキサンを Pd/C 触媒存在下でエタノールと反応させ、Pd/C をろ別後に溶媒留去にて単離・精製した。このとき副生成物として発生する水素は分離すれば利用可能である。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

事業当初の目標である規則構造ポリシロキサンとして、ルイス酸触媒を用いたポリシロキサン形成の主要な副反応である末端官能基の交換反応の影響を受けない新しい手法を確立した。対称性オリゴシロキサンのクロスカップリング反応により、側鎖有機基の種類や、繰り返し構造単位に含まれるケイ素の数およびその配列、T 単位構造、Q 単位構造の有無が異なる様々なポリシロキサンの合成を達成した。またこれらの規則構造ポリシロキサンの合成において、 $B(C_6F_5)_3$  触媒を用いた PR 反応による重縮合が妥当な選択肢であることを明らかにした。さらに比較的スケールの大きい合成においても本手法が有効であることが示された。

一部のオリゴシロキサン原料 (Q 単位構造を含む分岐状オリゴシロキサン) については、100 g 以上のスケールで収率 80%を越える合成を可能とする簡便なプロセスを確立した。また、PR 反応自体の反応率は高いものの、鎖状ポリシロキサンの合成においては、分子内縮合による環状オリゴマー (副生成物) の形成によって選択率が低下する。そこで反応条件の最適化により分子内縮合を大幅に抑制し、ポリシロキサン選択率 80%以上を達成した。

周期性の高い規則構造ポリシロキサンは、ポリシロキサンの構造と物性の相関を明らかにする上で重要であり、応用面のみならず学術的にも意義深い。配列異性体の関係にある ABBBA 型ポリシロキサン、BABAB 型ポリシロキサンについては、GPC により分子量分布を揃えて熱分析を行い、メチル基とフェニル基の配列が熱分解挙動に及ぼす影響を明らかとした。さらに、T 単位構造を含む規則構造ポリシロキサン、Q 単位構造を含む規則構造ポリシロキサンについては、同組成でランダム構造を有するポリシロキサンと比較して高い耐熱性を有し、材料としての優位性を示すことも明らかとした。

実用化に向けた取り組みとして、原料オリゴシロキサン、規則構造ポリシロキサンをユーザー企業に提供する体制を整備した。一部の原料オリゴシロキサンについては反応率 80%、選択率 80%で 1 キログラムスケールでの製造が可能なプロセスを確立している。ベンチスケール検証は産業技術総合研究所と連携して行うことを予定している。

#### (5) 参考文献

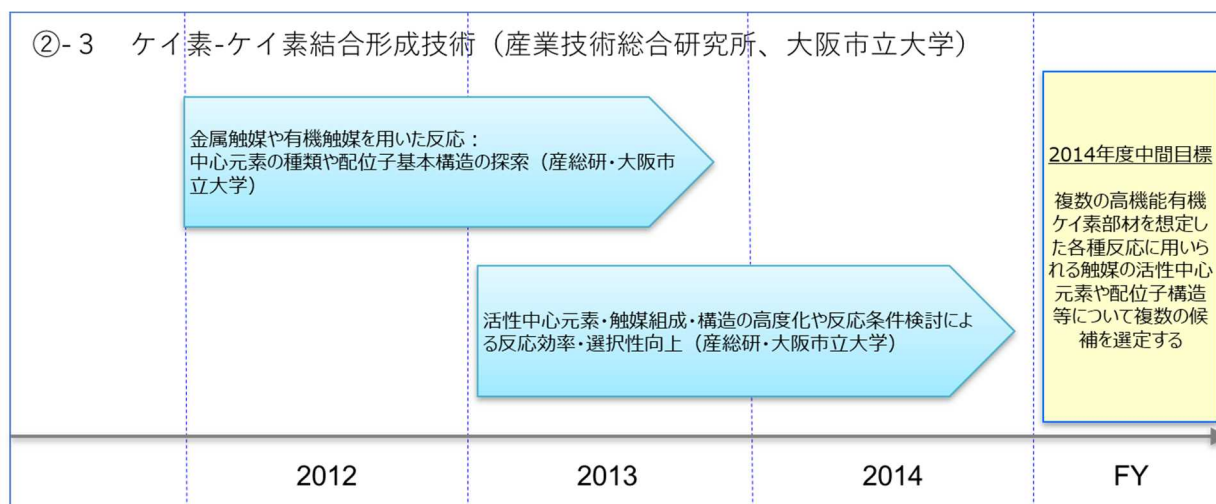
- 1) Weber W. P.; *et al.*, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4355.
- 2) Cypriak M.; *et al.*, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1536.
- 3) Nguyen K. A. T.; *et al.*, *Silicon* **2014**, *6*, 21.
- 4) Rubinsztajn S.; *et al.*, *Polym. Prepr.* **2004**, *45*, 635.
- 5) Wakabayashi R.; Kawahara K.; Kuroda K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5273.
- 6) (a) Rubin M.; Schwier T.; Gevorgyan V.; *et al.*, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936;  
(b) Xunjun C.; Yingde C.; Guoqiang Y.; Liewen L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1007.
- 7) Chojnowski J.; *et al.*, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3802.
- 8) Grassie N.; *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.* **1980**, *2*, 67.



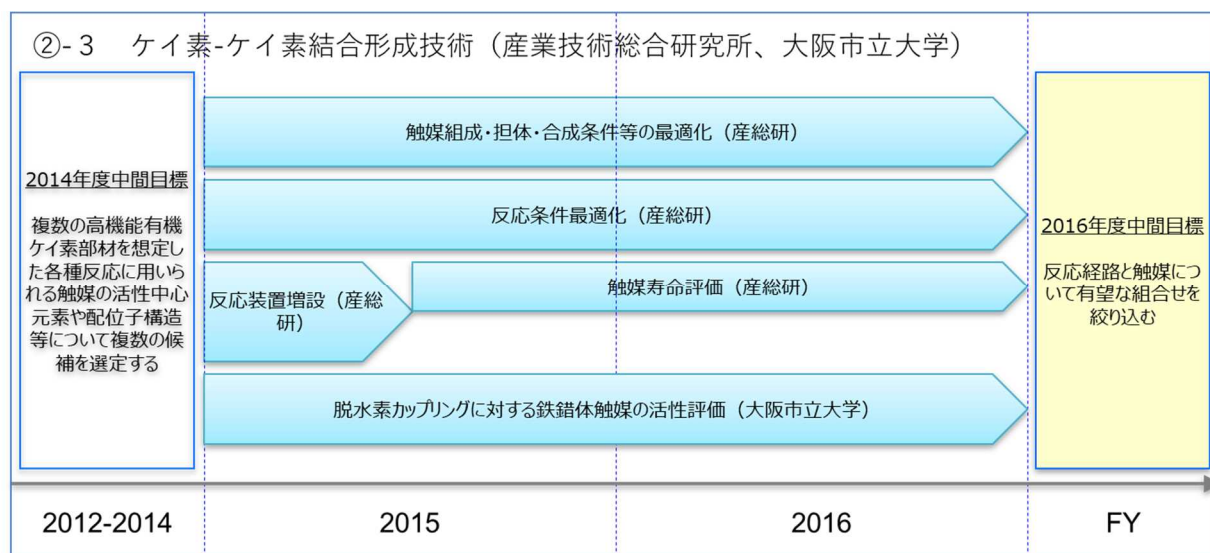
### ②-3 ケイ素-ケイ素結合形成技術

(産業技術総合研究所－(共同実施)昭和電気株式会社、  
大阪市立大学－(再委託)北里大学)

研究開発項目②-3の年度計画(2012-2013年度は経済産業省事業)を以下に示す(図②-3-1～図②-3-4)。

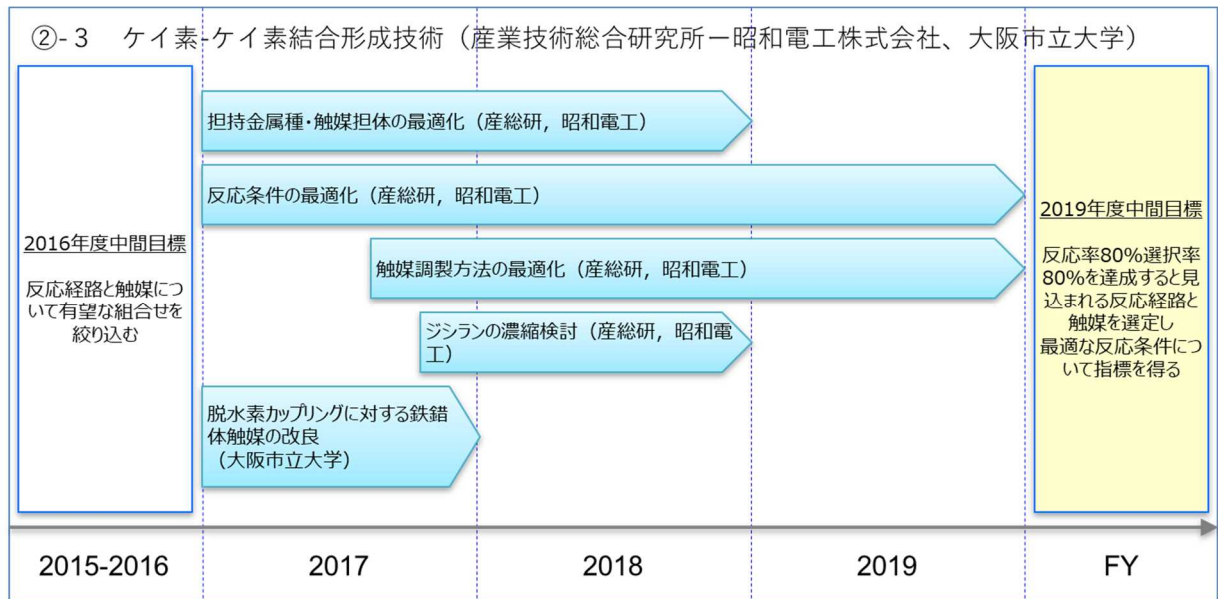


図②-3-1 ケイ素-ケイ素結合形成技術に関する2012～2014年度計画

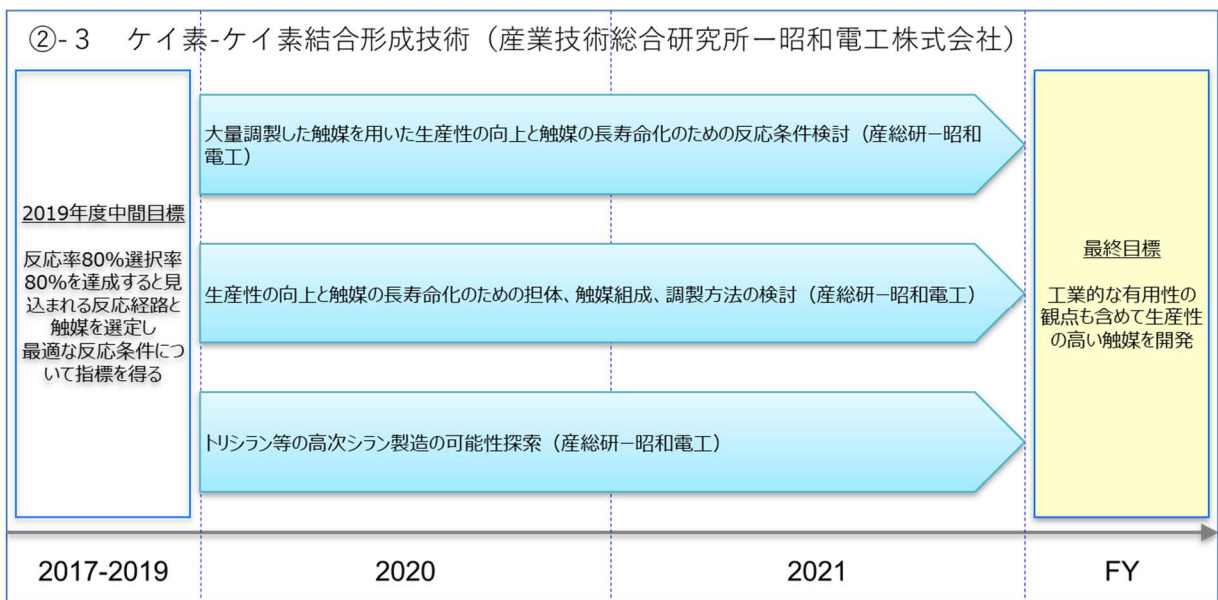


図②-3-2 ケイ素-ケイ素結合形成技術に関する2015～2016年度計画





図②-3-3 ケイ素-ケイ素結合形成技術に関する 2017～2019 年度計画



図②-3-4 ケイ素-ケイ素結合形成技術に関する 2020～2021 年度計画

## ②-3-1 脱水素縮合反応によるジシランの製造（産業技術総合研究所－（共同実施）昭和電工株式会社）

### (1) 成果の概要

ケイ素-ケイ素結合を有する化合物のひとつであるジシランは、現在主流の半導体原料であるモノシランに比べ、薄膜シリコンの成膜性に優れた材料である。しかし、モノシランと比べて非常に高価（数 10 万円/kg）であり、世の中ではまだ広く使われていない。本研究開発開発項目では、ジシランをより安価に製造するために、原料であるモノシランから触媒を用いることにより、現行の製造法である無触媒－高温熱二量化法よりも低温で高収率でジシランを得ることを目指し検討を行った。

モノシランの脱水素カップリング反応を、固定床固体触媒により連続気相反応で検討した。遷移金属を担持したゼオライトを用いると、反応温度 300 °C 以下において高収率でジシランが得られることがわかった（無触媒法は反応温度 400 °C 以上）。さらに、遷移金属成分として特定の前周期遷移金属担持ゼオライト触媒を用いるとジシラン収率が高く、触媒寿命が長くなることを見出した。特に Mo 担持 ZSM-5 触媒では、200 °C で反応を開始し、収率 8%未満になるたびに 10 °C ずつ昇温を行うことでジシラン収率 8%以上、3065 時間維持した。

さらに、触媒改良および反応条件の最適化により、最大ジシラン収率は 20%に達し、ジシラン以外にも次世代半導体原料として有望なトリシランも 7%以上生成した。

また、シラン除去後、空気で焼成すれば、1 回であれば触媒再生可能であることも見出した。

実用化に向けた触媒の大量調製方法の最適化検討については、産業技術総合研究所の共同実施先である昭和電工株式会社で実施し、合計で 60kg の触媒を安定製造できる技術を確立した。

その後の実用化のための調査で、実機想定条件（STY（単位触媒（1 kg）あたり単位時間（1 時間）あたりに生成するジシラン量 g）270 g-ジシラン/（kg-触媒×h）以上）では触媒寿命が 98 時間では触媒あたりのジシランの生成量（STY×寿命）が十分とは言えず、触媒あたりのジシランの生成量を 2 倍にする目的で 200 時間（2 倍）以上の触媒寿命を目指す検討を実施した。

触媒調製改良方法として、Mo 担持前に ZSM-5 を高温焼成し、Mo を 4%ZSM-5 に担持する触媒は、高い収率でジシランを得ることがわかった。これに対して、Mo4%担持後に高温焼成した場合は、XRD 分析でゼオライト骨格構造が破壊され、ジシランをほとんど生成しないことがわかった。

Mo 担持前に ZSM-5 高温焼成後、Mo4%担持 ZSM-5 触媒（改良触媒）で寿命試験を行ったところ、ジシランの生産性（STY）270 g-ジシラン/（kg-触媒×h）以上、触媒寿命 200 時間以上となった。

次に、寿命改善として触媒劣化が触媒へのポリシランの沈着によるものと推測されたため、劣化原因であるポリシランの生成を抑制するために水素を反応系に加える検討を行った。少量水素を加える条件（250 °C、シラン分圧 0.3 MPa、水素分圧 0.125 MPa、全流速 4 ml/分、W/F=0.2）で寿命試験を実施したところ、STY 300 g/kg・h 以上で 200 時間以上の寿命とな

った。

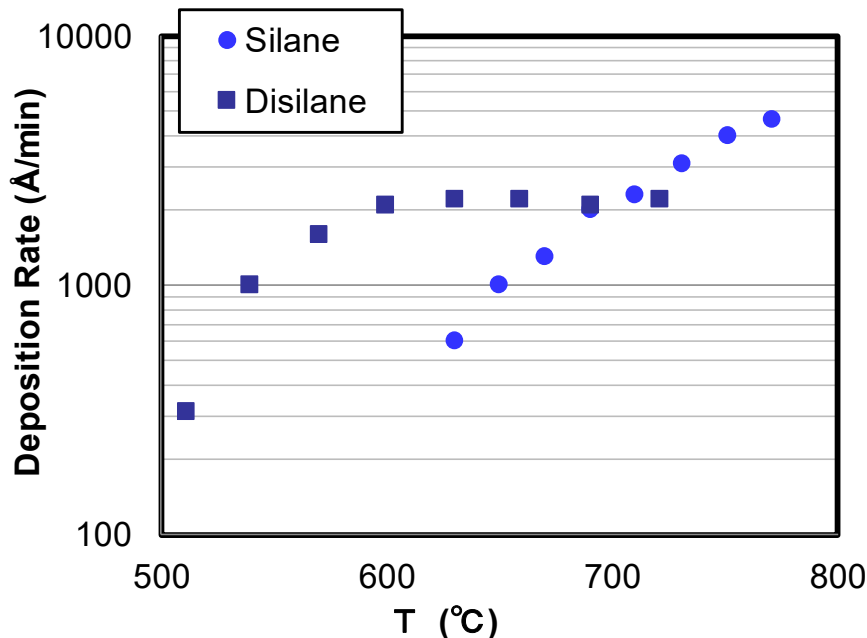
触媒寿命としてはまだ改善の余地があるが、実機評価を検討可能なレベルの触媒技術、反応条件最適化を達成した。現行法ではジシランを回収しながら、未反応のシランをリサイクルすることで反応率 80%、選択率 80%をすでに達成しており、製造した触媒 60 kg を使用することで 500 kg 以上のジシランを製造できる見込みである。

## (2) 目的・背景

水素のみを置換基とするジシランを含む高次シランは、薄膜シリコンを成膜する際にモノシランよりもより均一な膜厚の成膜が可能でありかつ、成膜時の製造コストやエネルギー低減が期待できる有用な成膜材料であることが知られている。本研究では、ジシランを含む高次シランを高効率・高選択的に製造するための触媒技術を開発することを目的としている。固定床固体触媒による連続気相反応プロセスでシランの脱水素カップリング経由でジシランを含む高次シランを製造できれば、製造コストを大幅に低減できる可能性がある。過去には、熱のみ（無触媒：400～500 °C）等でのシランの脱水素カップリングが検討されてきたが、1パスあたりから回収されるジシラン収率が 2～3%と十分ではなく、未反応シランのリサイクル回数を増やす必要があった。反応温度を上げて収率を上げる場合、ポリシランが多く副生する課題があった（表②-3-1-1）。

また、実用化条件に近い W（触媒重量）/F（シラン流速）では、実用化条件としての触媒寿命が十分ではなく、さらなる触媒性能の向上が必要であることがわかった。

さらにジシラン以外にトリシランの製造に関しても併せて検討した。



図②-3-1-1 シランとジシランのポリシリコンの成膜速度の温度依存性

表②-3-1-1 ジシラン製造における無触媒法（従来法）と本法（触媒使用）の比較

	シラン熱重合法①	シラン熱重合法②	本法
触媒	なし	なし	遷移金属 触媒
反応温度(°C)	380~420	420~480	200~300
ジシラン収率(%)	2~4	6~8	8~20
ポリシラン生成	なし	多い	なし(気相側)

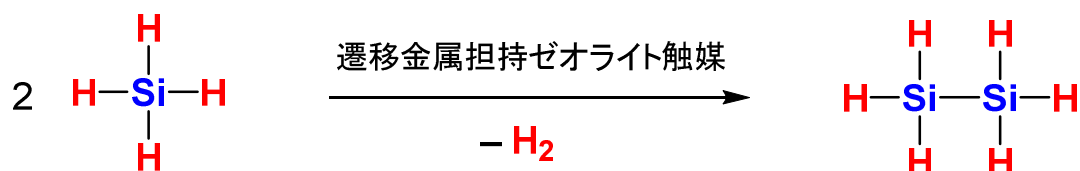
注) Mg<sub>2</sub>Si 法はシランを原料としていないため比較からは除外

### (3) 成果

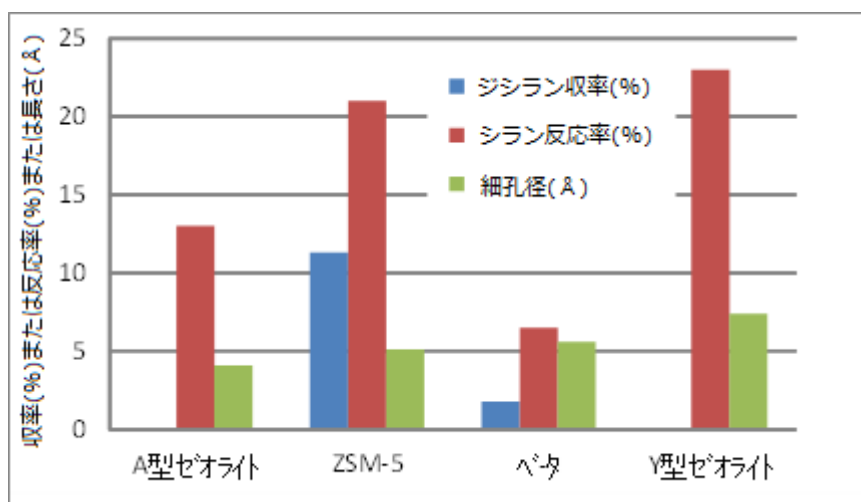
#### (3)-1. 形状選択性を有するゼオライトを用いるシランからジシランへの合成

白金を担持した特定の細孔径を有するゼオライト(ZSM-5)を触媒として用いることで、シランからジシランが高収率(10%)で得られた(図②-3-1-2)。

さらに種々の細孔径の異なるゼオライトに白金を担持してシランの反応を行った。ZSM-5よりも細孔径の小さいA型ゼオライトに白金を担持した触媒、ZSM-5よりも細孔径の大きいY型ゼオライトに白金を担持した触媒はともにジシランは生成しなかった。それに対して白金を担持したZSM-5、白金を担持したベータはジシランが生成した。これによりゼオライトが特定の細孔径を有することで形状選択性を発現しジシランを選択的に生成していることがわかった(図②-3-1-3)。

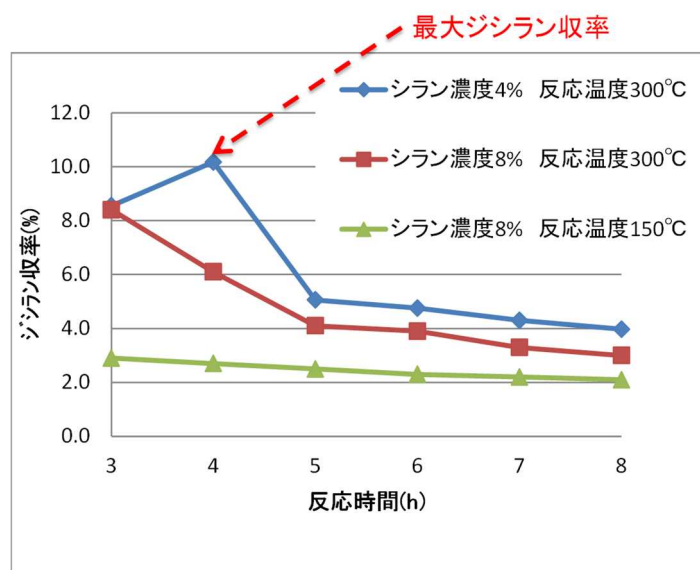


図②-3-1-2 シランの脱水素カップリングによるジシランの合成



図②-3-1-3 白金担持ゼオライト触媒におけるゼオライトの種類とジシラン収率、シラン反応率、細孔径の関係

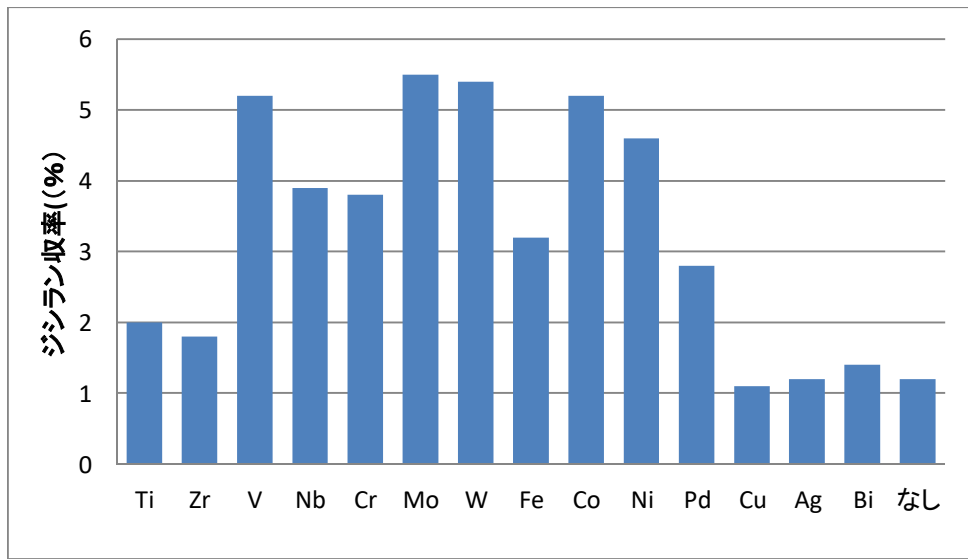
しかし、白金担持 ZSM-5 は、4 時間後の収率は 10%と高いものの、8 時間後には収率 4%以下に低下した。触媒劣化が早く、触媒寿命の改善が必要であることがわかった（図②-3-1-4）。



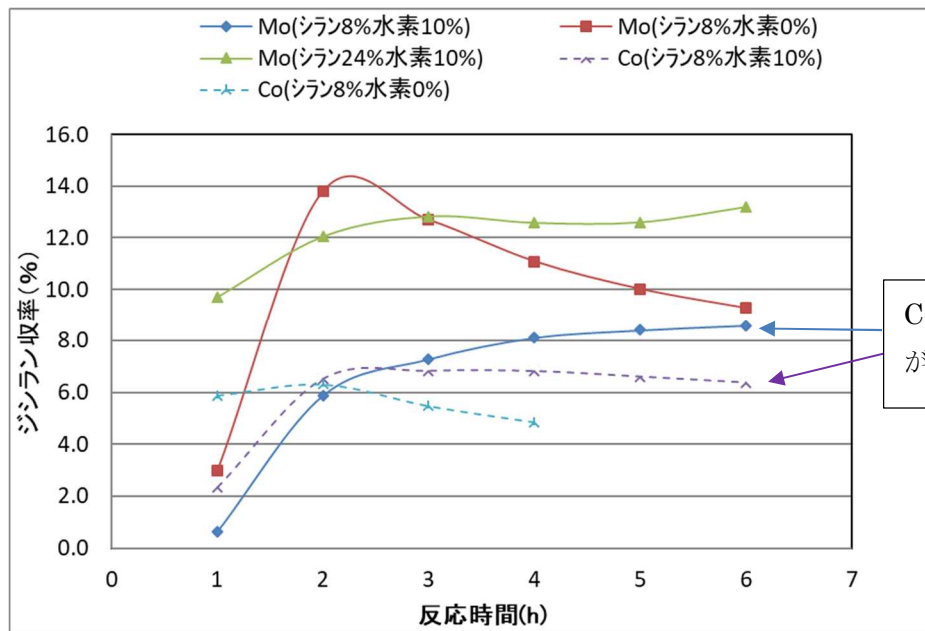
図②-3-1-4 白金担持 ZSM-5 による、反応時間とジシラン収率の関係

### (3)-2. 触媒寿命改善のための検討

白金担持 ZSM-5 が高収率でジシランを生成することがわかった（図②-3-1-3、図②-3-1-4）が、産業的には触媒寿命が短いと実用化は困難である。そのため、再度ゼオライトに担持する遷移金属種を変えて最適化検討を実施した。種々の金属を担持した触媒を検討した結果、ジシラン収率は V:5.2%、Mo:5.4%、W:5.3%、Co:5.2%、Ni:4.6%と優れていた（図②-3-1-5）。これらの中でも触媒劣化が小さくジシラン収率が高くなる Mo 担持触媒は特に優れていた（図②-3-1-6）。



図②-3-1-5 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 °C、ガス組成：シラン 8%、水素 10%)

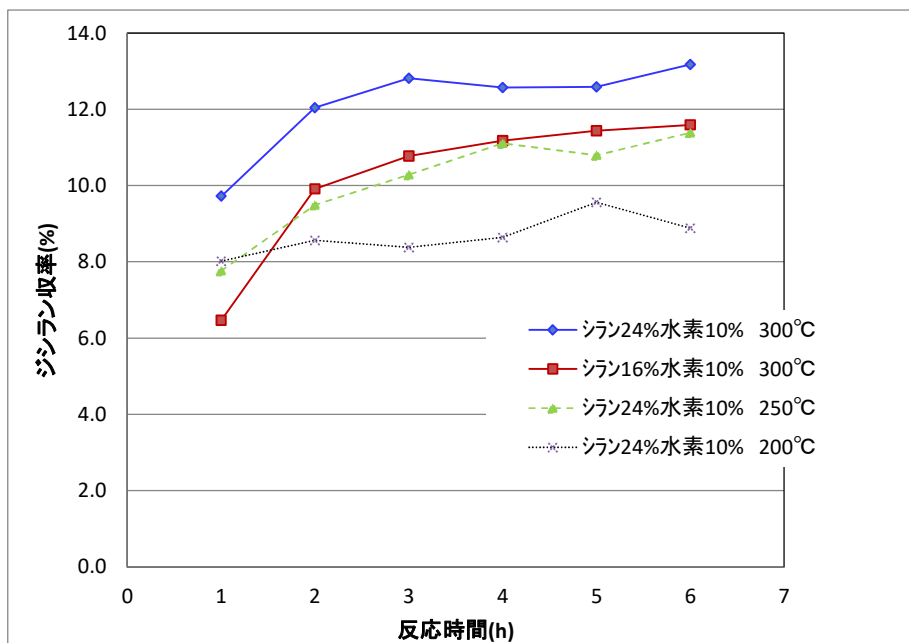


図②-3-1-6 Mo 担持触媒と Co 担持触媒の比較 (反応温度 300 °C)  
(凡例の ( ) 内は、ガス組成を記載)

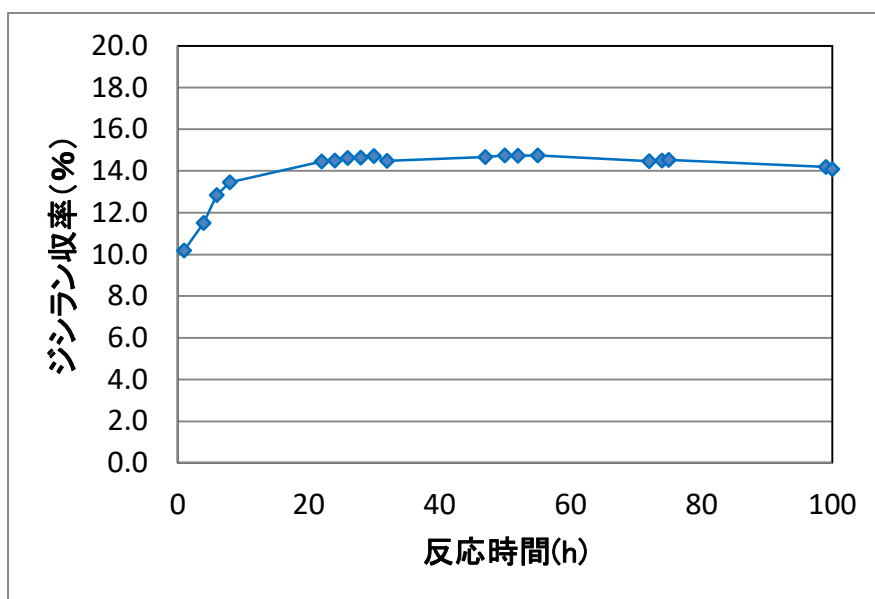
Mo 担持 ZSM-5 触媒が収率、触媒寿命の観点で最適であったので、当初装置の安全側で実施できる範囲の He 希釈下でシランが高濃度 (24%) になる反応条件で検討を実施した (図②-3-1-7)。反応温度 300 °C、シラン濃度 24%、水素濃度 10% の条件 (◆) では、反応時間 6 時間までジシラン収率は低下せず、高いジシラン収率 (12% 以上) を維持した。

さらに実機では He 希釈を行わないため、反応装置の安全対策を強化した上でこの触媒を用いて He で希釈を行わずにシランを高濃度で反応させ、300 °C で 100 時間の連続反応

試験を実施した（図②-3-1-8）。反応時間 100 時間後もジシラン収率 14%と高かった。



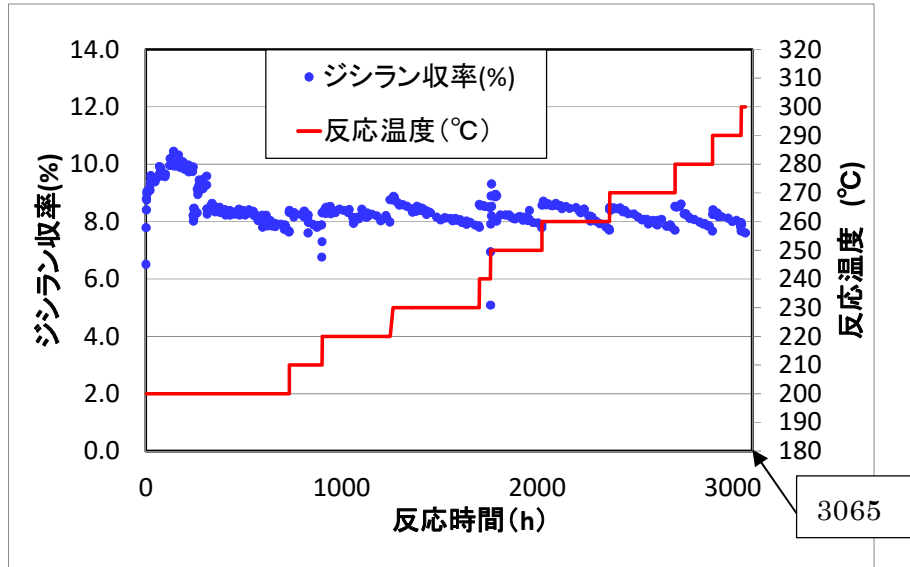
図②-3-1-7 種々の反応条件とジシラン収率の関係



図②-3-1-8 反応時間とジシラン収率の関係(100 時間連続試験)  
(反応温度 300 °C、シラン 60%、水素 25%、Ar 15% (内部標準) )

さらに、長い寿命での評価を行うために、Mo 触媒を用いて反応温度 200 °C で反応を開始して、反応活性の低下に応じて、反応温度を 10 °C ずつ上げていくことでジシラン収率が常に 8% 以上を維持するようにしながら連続運転試験を実施した（図②-3-1-9）。停電等やむを得ず反応を中断した場合も、中断後に反応を再開し、反応時間は通算して連続運転試験とした。反応時間 3065 時間まで収率 8% 以上を維持した。



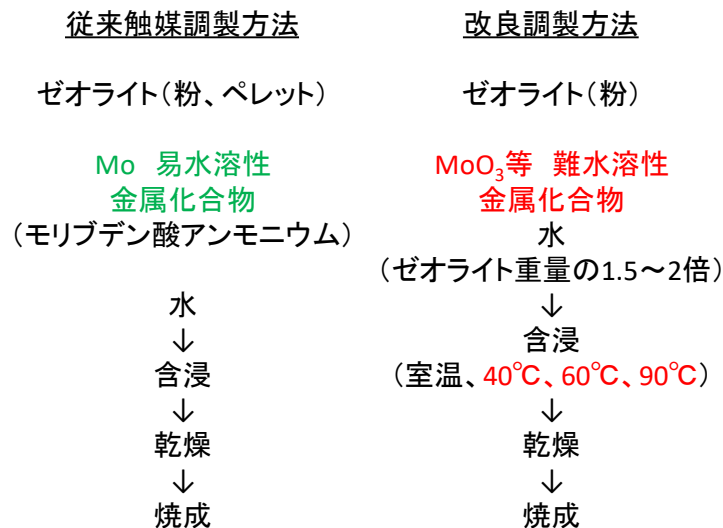


図②-3-1-9 反応時間とジシラン収率の関係(長寿命試験 触媒量 1 g)

(3)-3. ジシラン収率向上の検討① (触媒調製方法の最適化)

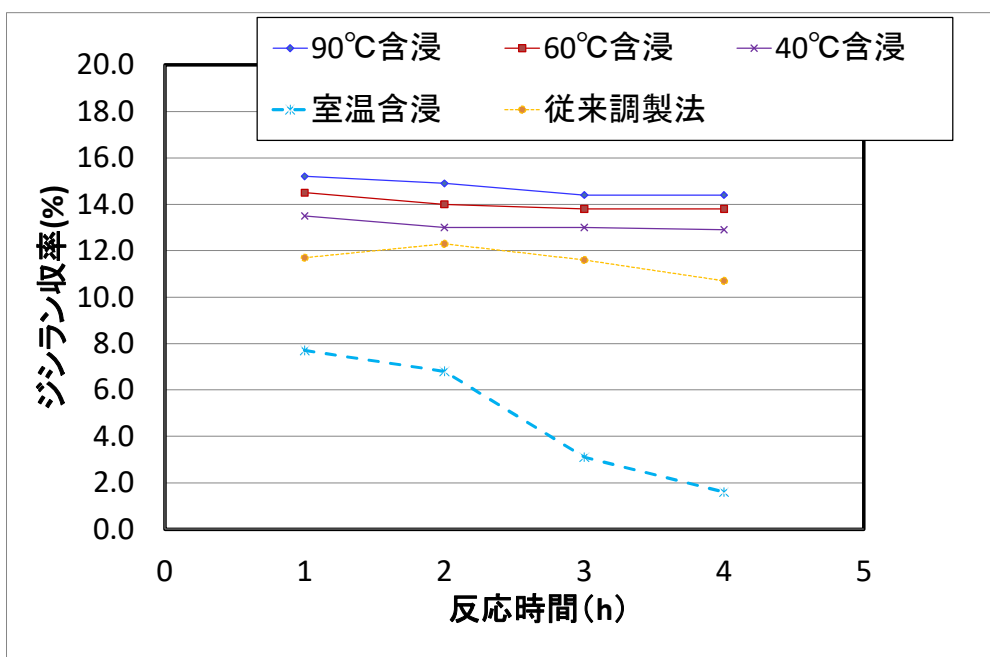
Mo 触媒を用いたジシランのさらなる収率向上を目指して、触媒調製方法の改良検討を実施した(図②-3-1-10)。具体的には改良調製方法として含浸温度 40 °C、60 °C、90 °C で調整した。従来法触媒よりもジシラン収率は高く、含浸温度が高いほど収率は高い。

触媒調製方法の改良検討



図②-3-1-10 従来調製方法と改良調製方法の比較

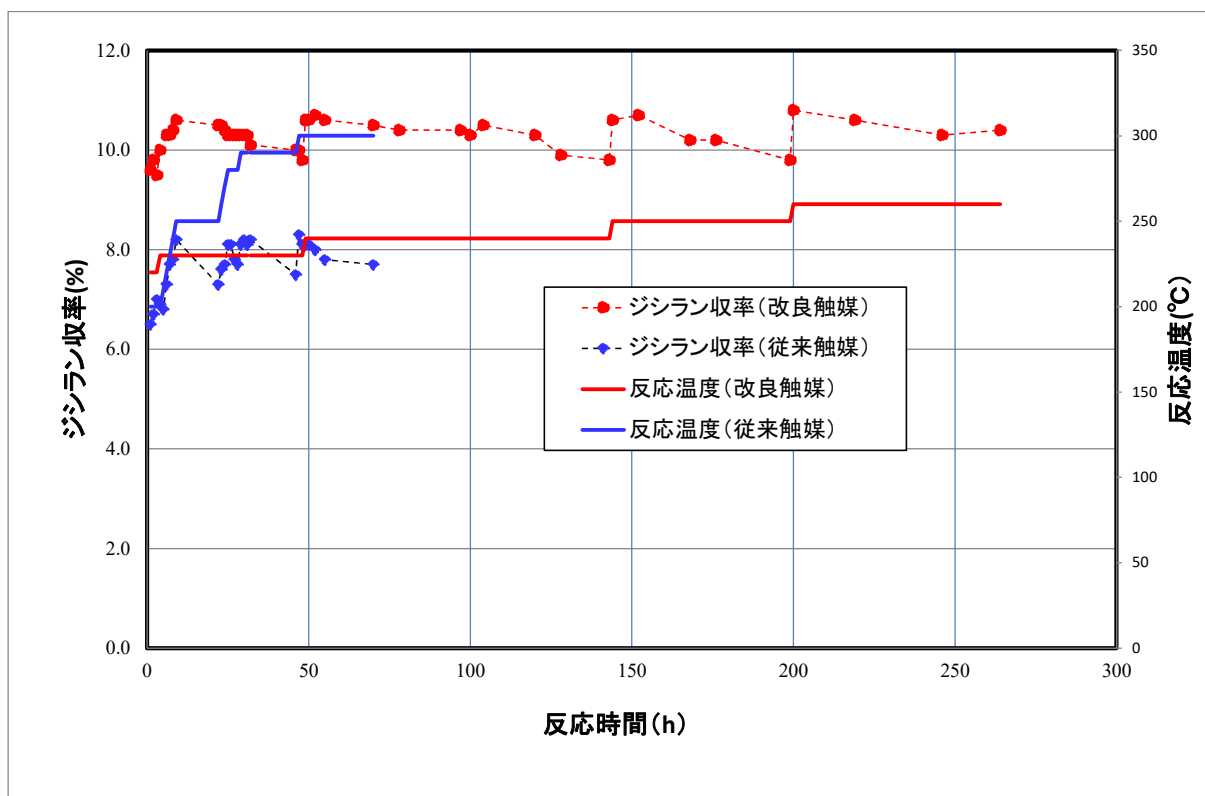
短時間で触媒劣化評価を行うために、触媒量を 1 g→0.1 g と 1/10 にして触媒劣化を早めて改良調製法触媒、従来調製法触媒の評価を行った(図②-3-1-11)。改良調製法(90 °C 含浸、60 °C 含浸、40 °C 含浸)は従来調製法よりもジシラン収率は高く、改良調製法触媒での比較では含浸温度 90 °C が最も収率は高かった。



図②-3-1-11 改良触媒調製法（含浸温度）、従来調製法の比較  
触媒量 0.1 g（ガス組成：シラン 60%、水素 25%、Ar15%）

次に、調製方法改良触媒と、従来触媒との触媒寿命の比較を行った。従来触媒を触媒量 0.1 g とすると触媒劣化が早すぎて評価が難しいため改良触媒ともに触媒量 0.2 g で実施した。改良触媒は、ジシラン収率 10% を 264 時間以上維持した。従来触媒は、ジシラン収率 8%、寿命 70 時間であったので、ジシラン収率、寿命とも大幅な向上が見られた。

また、改良触媒は、220 °C→260 °C、264 時間でジシラン収率 10% を維持するのに対して、従来触媒では、200 °C→300 °C、70 時間とより早く昇温する必要があり、昇温をより遅くできる点で工業的には好ましい。



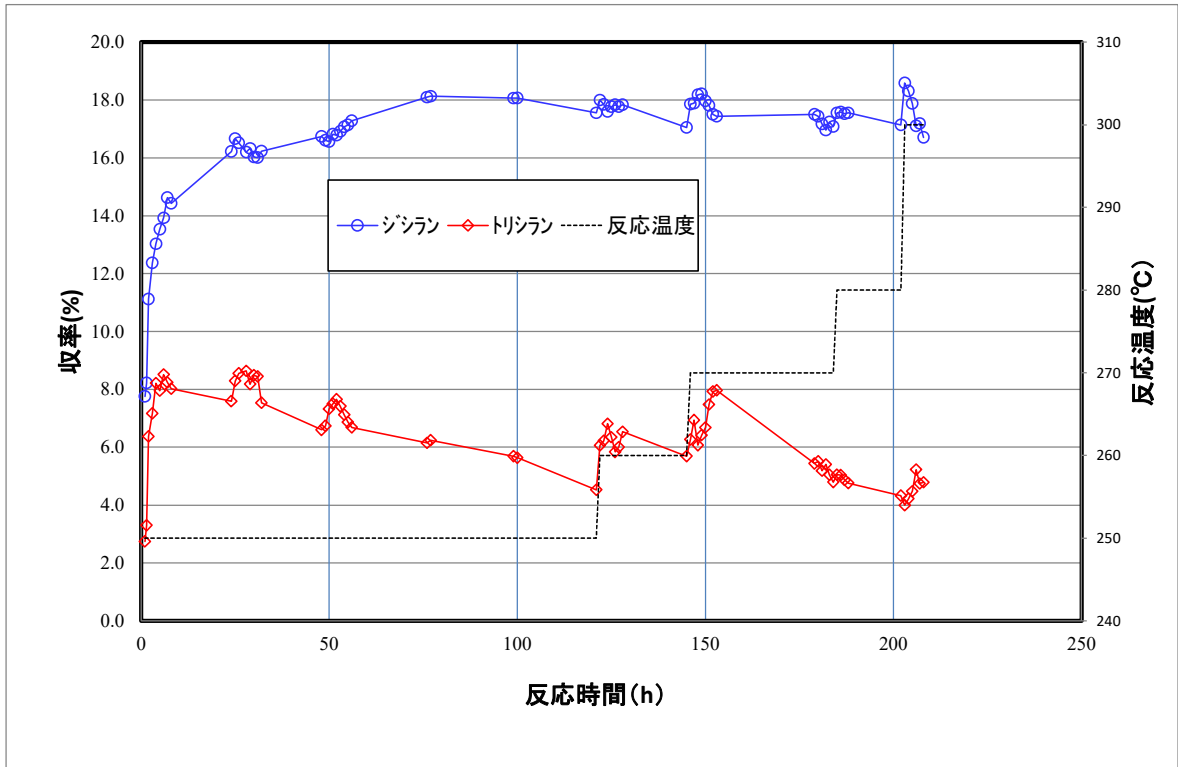
図②-3-1-12 反応時間とジシラン収率の関係 (触媒量 0.2 g)

#### (3)-4. ジシラン収率向上の検討② (反応条件の検討)

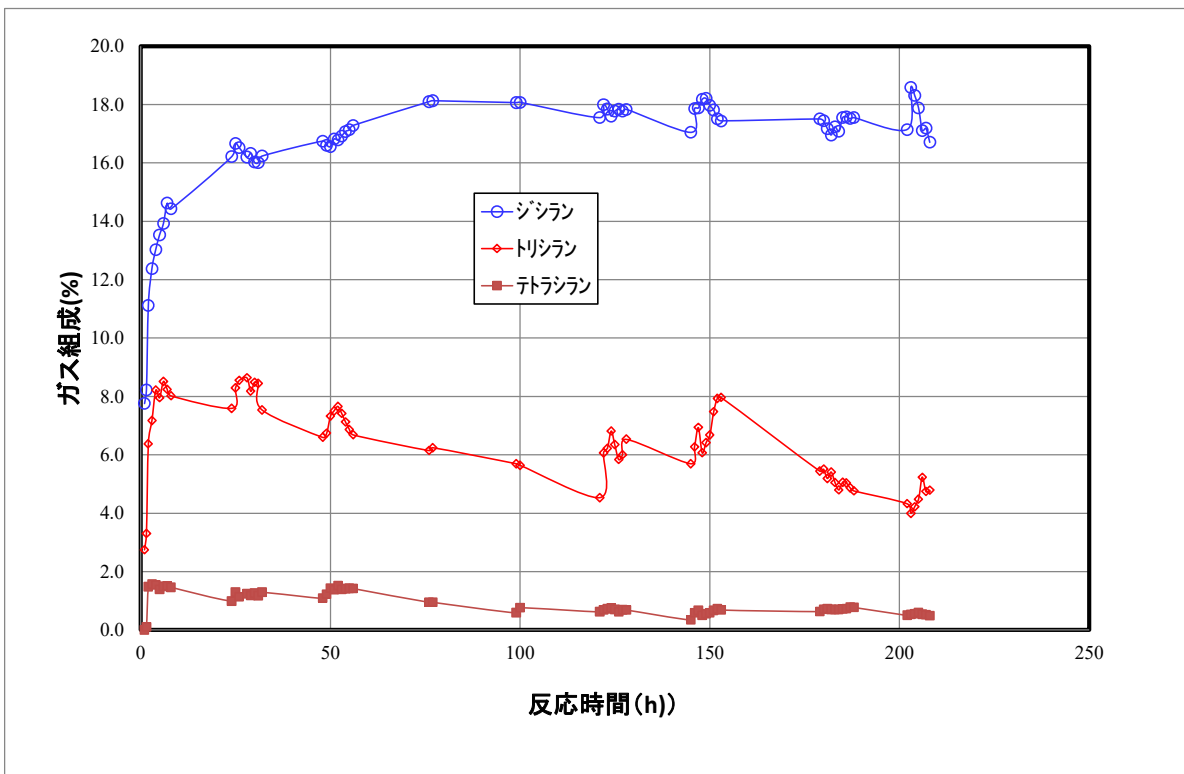
反応圧力を圧力 0.4 MPa (装置の制約上の使用可能最大圧力) にすることでさらに、ジシラン収率を向上できないかを検討した。

300 °C よりも 250 °C の方が触媒劣化しにくいことから、触媒劣化の少ない 250 °C を反応開始温度として収率低下に合わせて 10 °C ずつ反応温度を上げて評価を行った (図②-3-1-13、14)。

ジシラン収率 19.4% (無触媒法では最大 8%)、トリシラン収率 8.6% (無触媒法では 1% 未満) と高い値を示した。



図②-3-1-13 反応時間とジシラン、トリシラン収率の関係



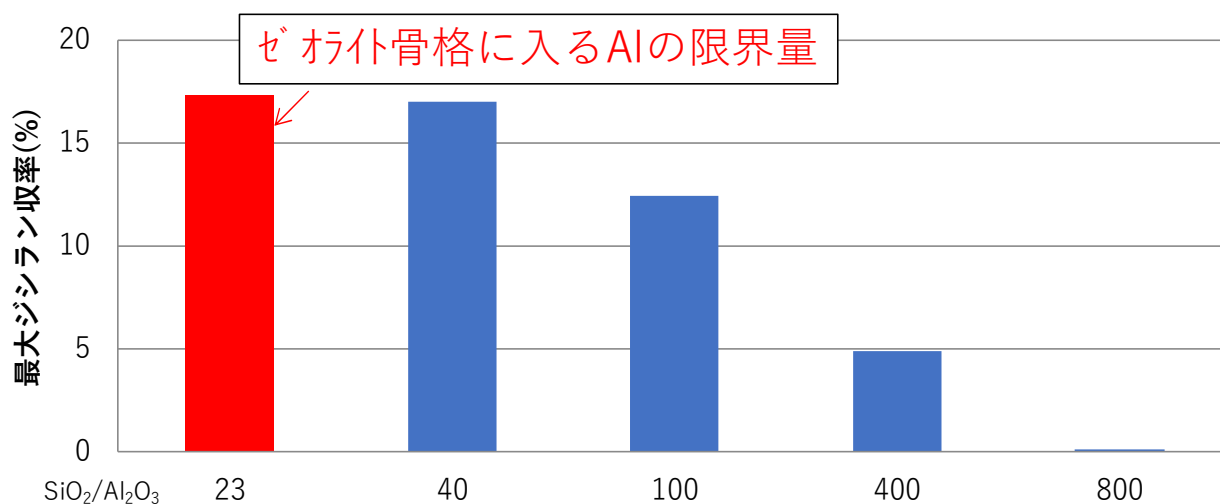
図②-3-1-14 反応時間とガス組成の関係

(3)-5. ジシラン収率向上の検討③ (ZSM-5 A1 含有量の性能比較と A1 添加)

図②-3-1-13 でジシラン収率は 19.4%と高い値を示したが、長寿命化も求められていること

から、さらなる触媒改良検討を実施した。

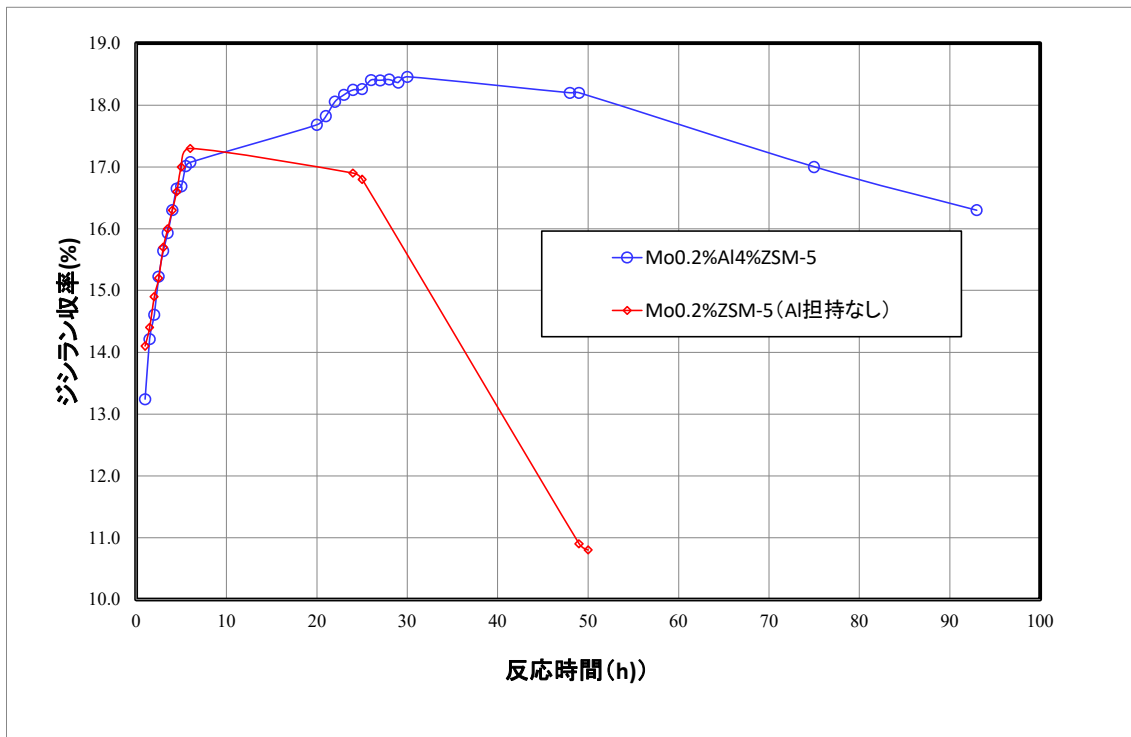
SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の異なる ZSM-5 に Mo を担持した触媒でジシラン収率を比較したところ、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 (23) のゼオライトを用いた触媒が最もジシラン収率が高かった (図②-3-1-15)。現在のゼオライト合成技術では、これ以上 Al をゼオライト骨格に安定に入れるのは困難である (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比=23 の触媒は、図②-3-1-9、図②-3-1-13 で評価)。



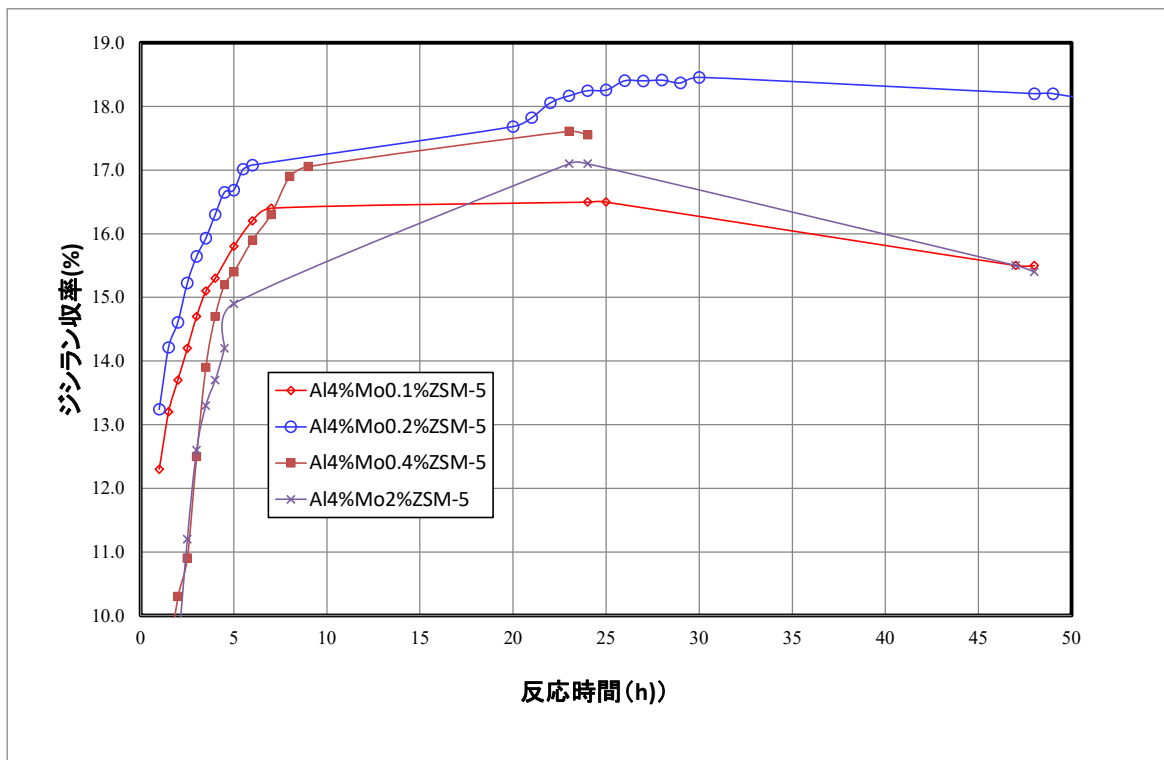
図②-3-1-15 Mo 担持 ZSM-5 触媒の ZSM-5 中の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比と最大ジシラン収率の関係

そこで、Mo 担持前に、ZSM-5 にあらかじめ硝酸アルミニウム水溶液 (Al 4%含有量に相当) を含浸、焼成させたのちに、Mo 担持する方法で触媒を調製して、Al 担持しない触媒触媒と比較評価を行った (図②-3-1-16)。Al なしの従来触媒では 20 時間→50 時間で大幅に収率が低下するのに対して Al 4%を前担持した触媒は、20 時間→50 時間では収率が低下せず、触媒劣化が抑制された。

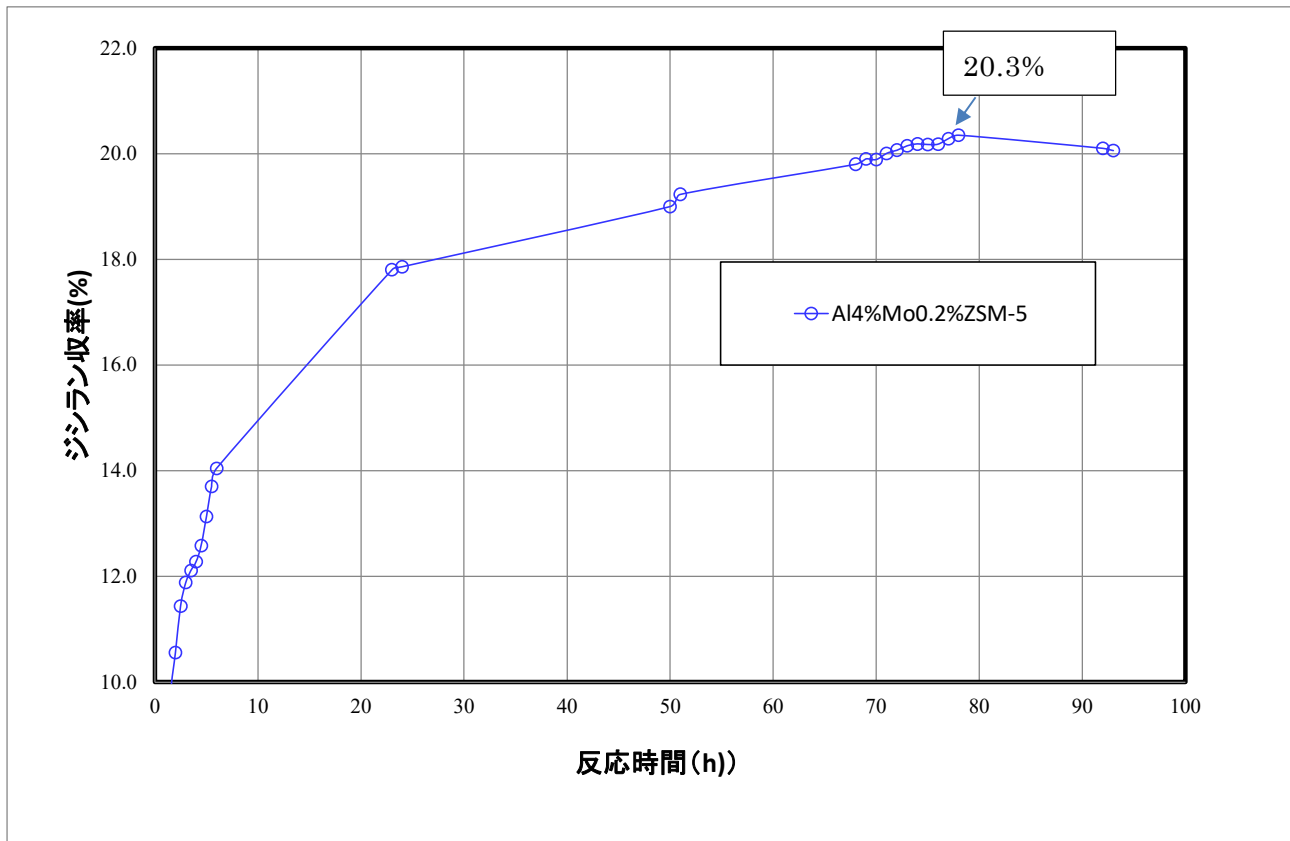
さらに、Mo 担持量の最適化検討を実施したところ、Al 4%、Mo 0.2%を担持した ZSM-5 触媒が優れていた (図②-3-1-17)。Al 4%、Mo 0.2%担持 ZSM-5 触媒を用いて、圧力 0.4MPa、水素なし、250 °C の条件で従来触媒と比較評価を行った (図②-3-1-18)。最大ジシラン収率は 20.3%と当初目標であった 20%を超えることができた。シランとジシランの平衡収率 (250 °C の反応条件で平衡に達するジシラン収率) に近いレベルまで到達したので、これ以上ジシラン収率を上げるには、生成した水素を反応系から除去する必要があると思われる。



図②-3-1-16 Al 4%前担持 Mo 触媒と Al 担持なし触媒の比較



図②-3-1-17 Al 前担持 Mo 触媒の Mo 担持量の比較



図②-3-1-18 Al 4%, Mo 0.2%触媒の評価 (高収率条件)

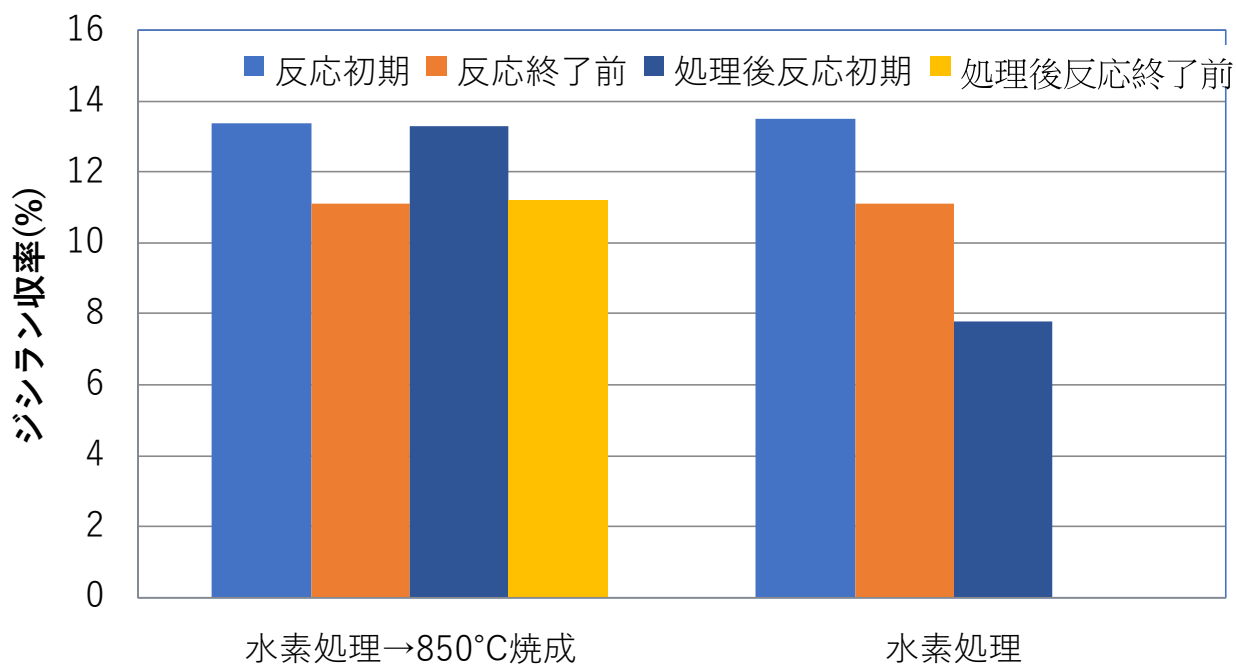
### (3)-6. 触媒再生の検討

MTB (methane to benzene) 触媒は、反応劣化 (主に、コーキング) 後に、空気または酸素を含むガスを流通させることで触媒再生を行うことで再使用可能である。ジシラン製造触媒は、反応劣化により、ポリシランが触媒に沈着し (重量は 2 割以上増加)、表面積の低下していることがわかっている。生成したポリシランを除去できれば MTB 触媒のように触媒再生ができる可能性があると考え、触媒再生の検討を行った。

1 回目のシラン反応終了後に、500 °C で水素処理のみ行う、500 °C で水素処理後 850 °C で焼成する検討を行った (図②-3-1-19)。水素のみでは、反応終了前→処理後 2 回目反応初期でジシラン収率が低下しており、触媒再生はできなかったが、水素処理→850 °C 焼成することで、反応終了前→処理後反応初期でジシラン収率が増加し、反応初期のレベルまで回復したことから、1 回は触媒再生できることがわかった。

しかし、2 回目以降は触媒再生ができないことが実用化に向けた今後の課題である。





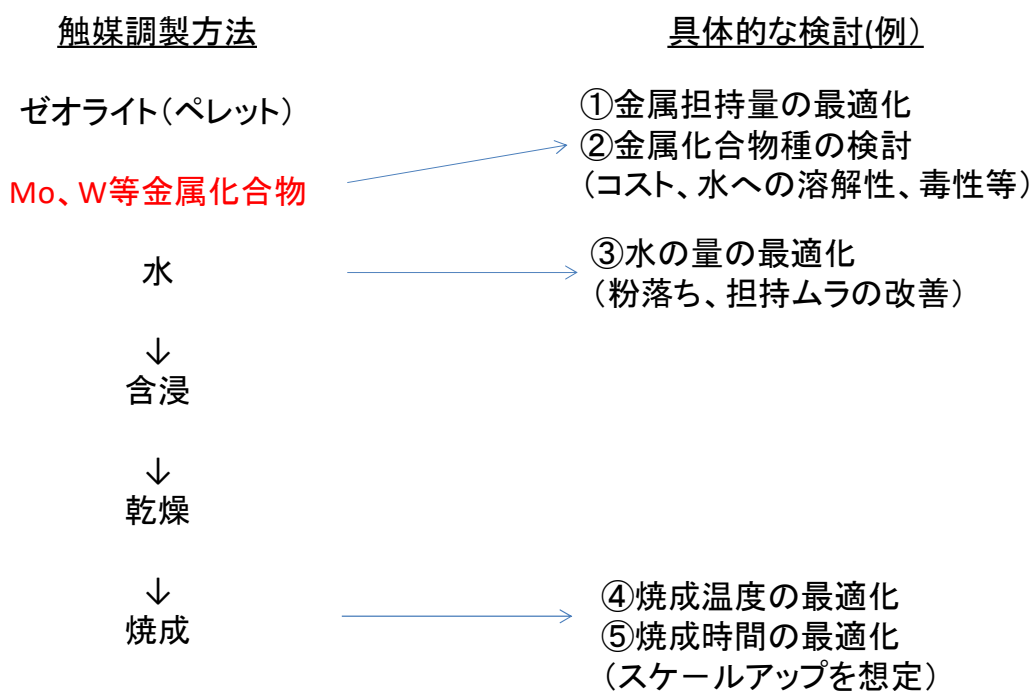
図②-3-1-19 触媒再生検討

(3)-7. 実用化に向けた触媒の大量調製方法の最適化検討

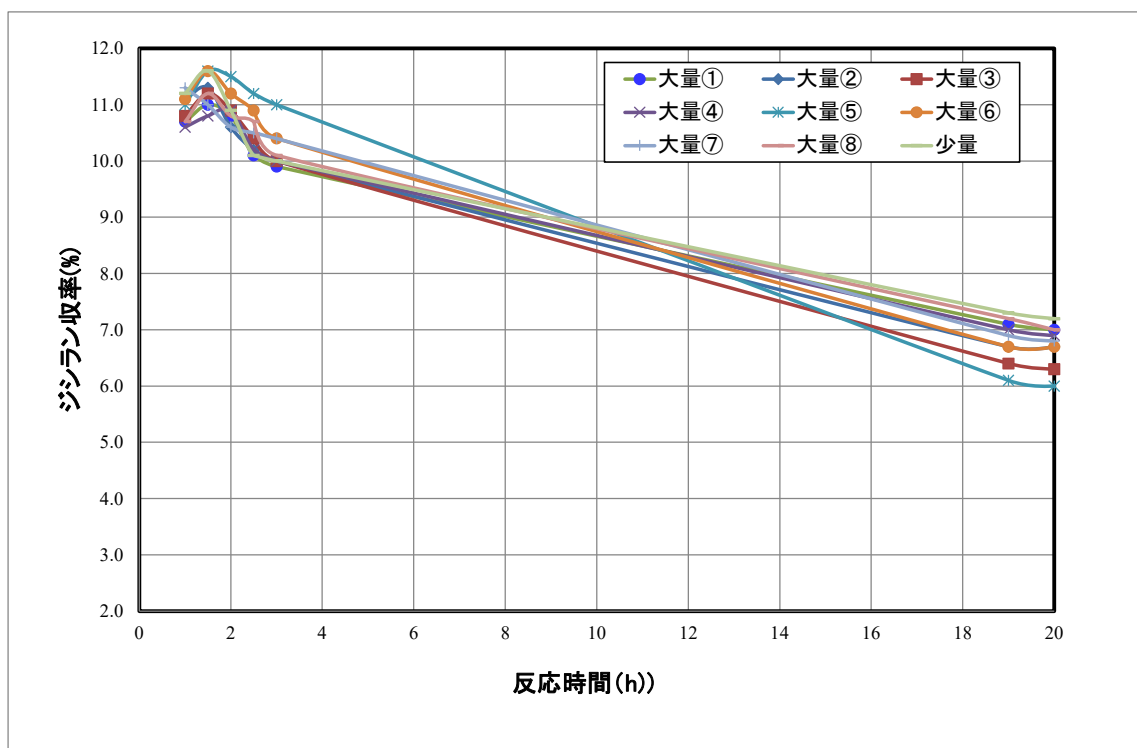
昭和電工株式会社において、実用化に向けた触媒の大量調製方法の最適化検討を実施した（図②-3-1-20）。さらに、安定的に触媒調製できる方法が明らかになったので、従来 g 単位であった触媒調製スケールを kg 単位にスケールアップを行い、8 バッチの大量触媒調製を実施した。

産総研では得られた 8 バッチの触媒の評価（劣化促進のため触媒量 0.1 g で実施）を行った（図②-3-1-21）。8 バッチとも少量調製品（g 単位）とほぼ同等の性能を示した。この試作した合計 60 kg の調製触媒は当初目的性能を発現することを確認した。

## 触媒の安定製造に向けた取り組み(SDK)



図②-3-1-20 触媒調製方法の最適化検討



図②-3-1-21 大量触媒調製品の評価 (触媒量 0.1 g、劣化加速評価)

### (3)-8. 実機想定条件での評価

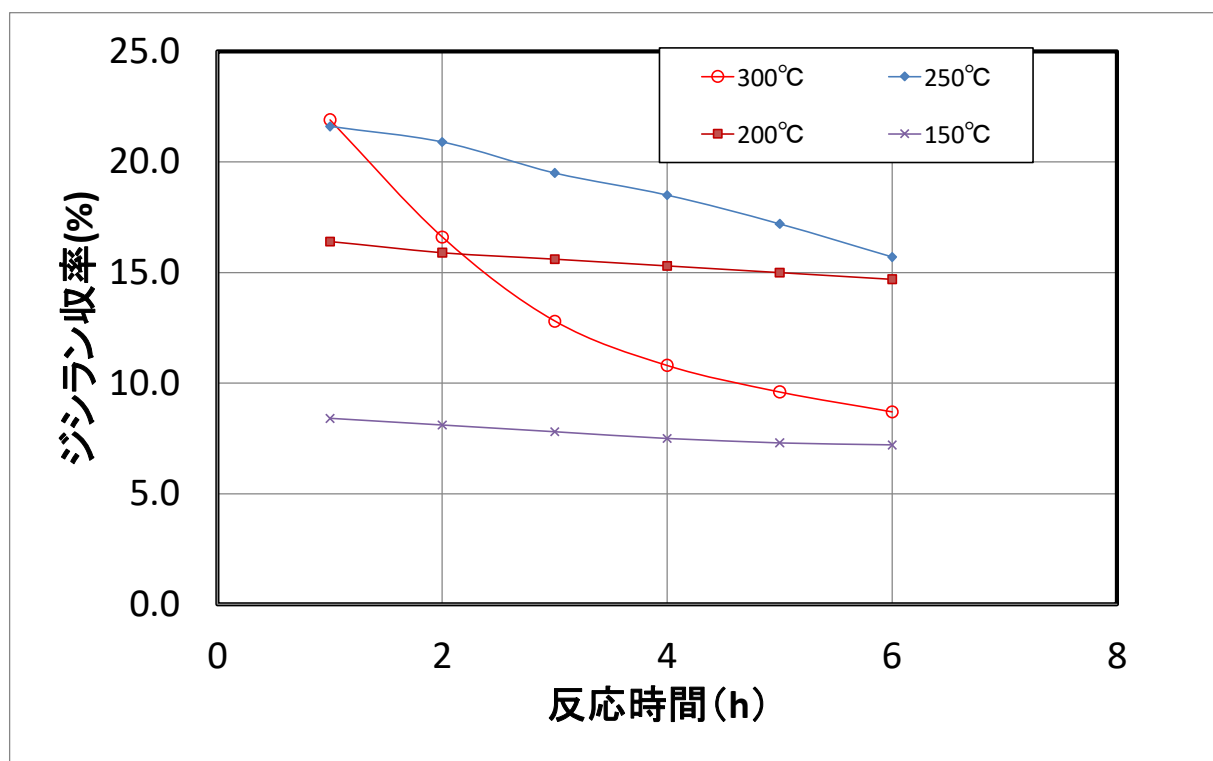
昭和電工株式会社の調査により、実機では、今まで検討してきた W (触媒量) / F (シラン流速) = 4 よりも小さい (触媒あたりに流れるシランの流量が多い) ことがわかり、その条件で

再度検討した。

寿命 3085 時間試験（産総研）： $W$ （触媒-kg）/ $F$ （シラン流量-kg/h）=4（(3)-2 で実施）

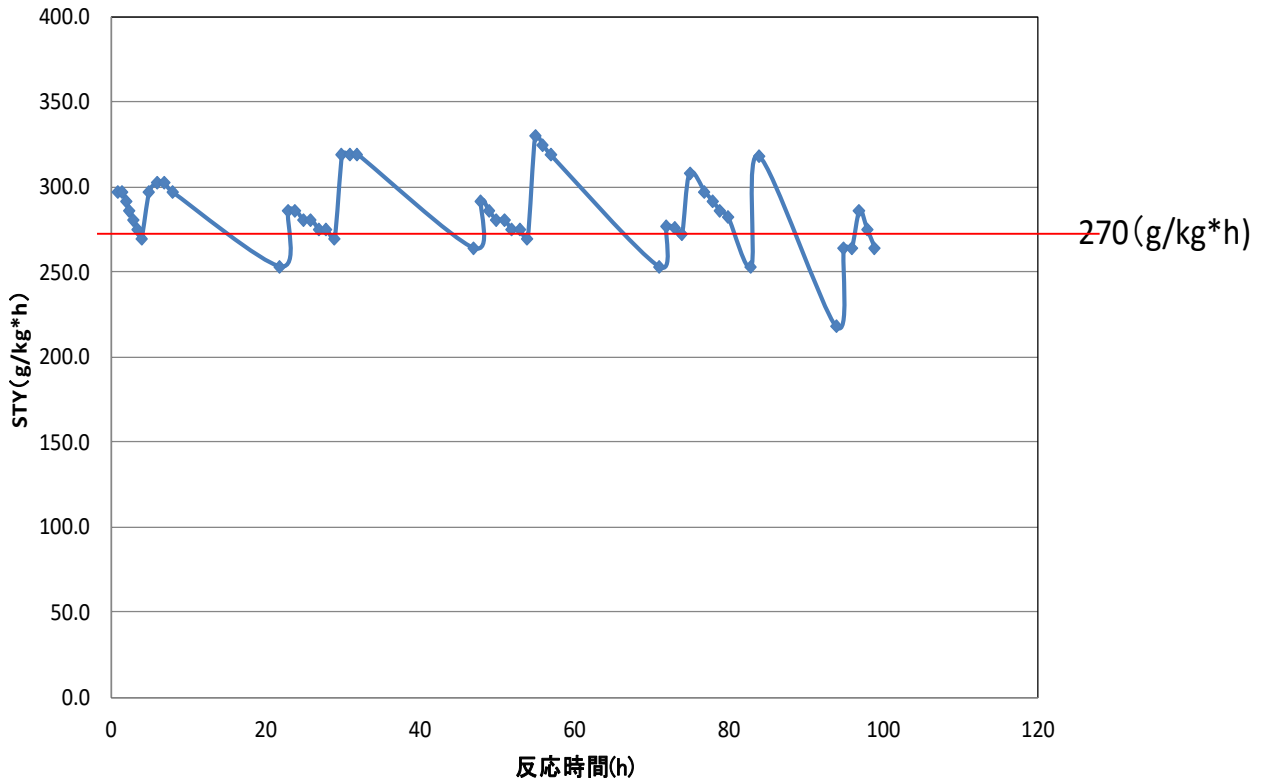
実機想定条件： $W$ （触媒-kg）/ $F$ （シラン流量-kg/h）=0.2~0.4

実機想定同一流量であれば充填可能触媒量は 1/20~1/10 での実施が必要で、少量の触媒での評価を行った（図②-3-1-22）。温度が高いほど収率は高くなるが、劣化が非常に速かった。低温では、劣化は遅いが収率は低かった。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ことがわかった。



図②-3-1-22 W/F=0.4（実機想定）条件での評価（触媒量 0.1 g、0.4 MPa、水素なし）

次に、共同実施先である昭和電工株式会社の調査により、STY（ジシランの生産性の指標で高いほど好ましい）として 270 g-ジシラン/kg-触媒・h-時間 以上であることが、ジシラン製造コスト（触媒コスト）がより小さくなる点で好ましいとのことであったので、その条件で触媒寿命を調べた。また、W/F=0.2 が好ましいとのことであったので、それに相当する触媒量 0.05 g として 200 °C から 10 °C ずつ昇温して 300 °C まで反応を行った（図②-3-1-23）。98 時間までは STY 270 g（ジシラン）/kg（触媒）×h を維持した。触媒寿命としては十分とは言えず、寿命 2 倍（200 時間）以上を目標とすることで触媒コスト（1/2 以下）を目指した。



図②-3-1-23 実機想定寿命試験 (触媒量 0.05 g)

(3)-9. 実機想定条件での寿命改善検討 (触媒改良検討)

触媒寿命改善を目指す目的で触媒のさらなる収率改善検討を実施した。具体的には触媒調製方法改良の検討を実施した。下記に示すように、焼成条件、Mo 担持量を変え、触媒を調製した (図②-3-1-24、25)。

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

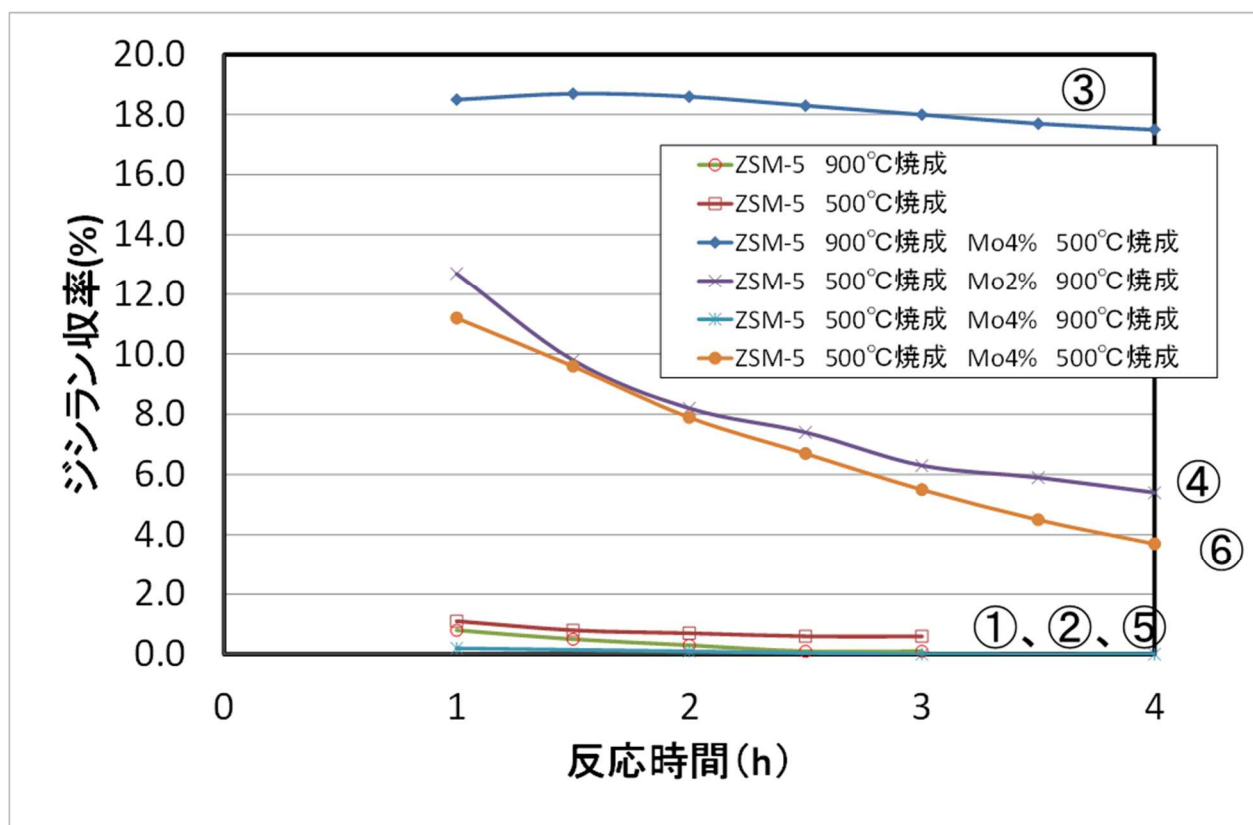
図②-3-1-24 触媒調製方法

	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℃

図②-3-1-25 触媒調製サンプル (6種類: ④が従来触媒に相当)

上記6触媒サンプルを用いて反応評価を行った(図②-3-1-26)。③が最もジシラン収率が高かった。前焼成と後焼成の順序を変えた⑤ではジシランはほとんど生成しなかった。その違いがなぜ起きたかを明らかにするためにAlを核種とするNMR、XRDを昭和電工株式会社にて実施した。

	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%

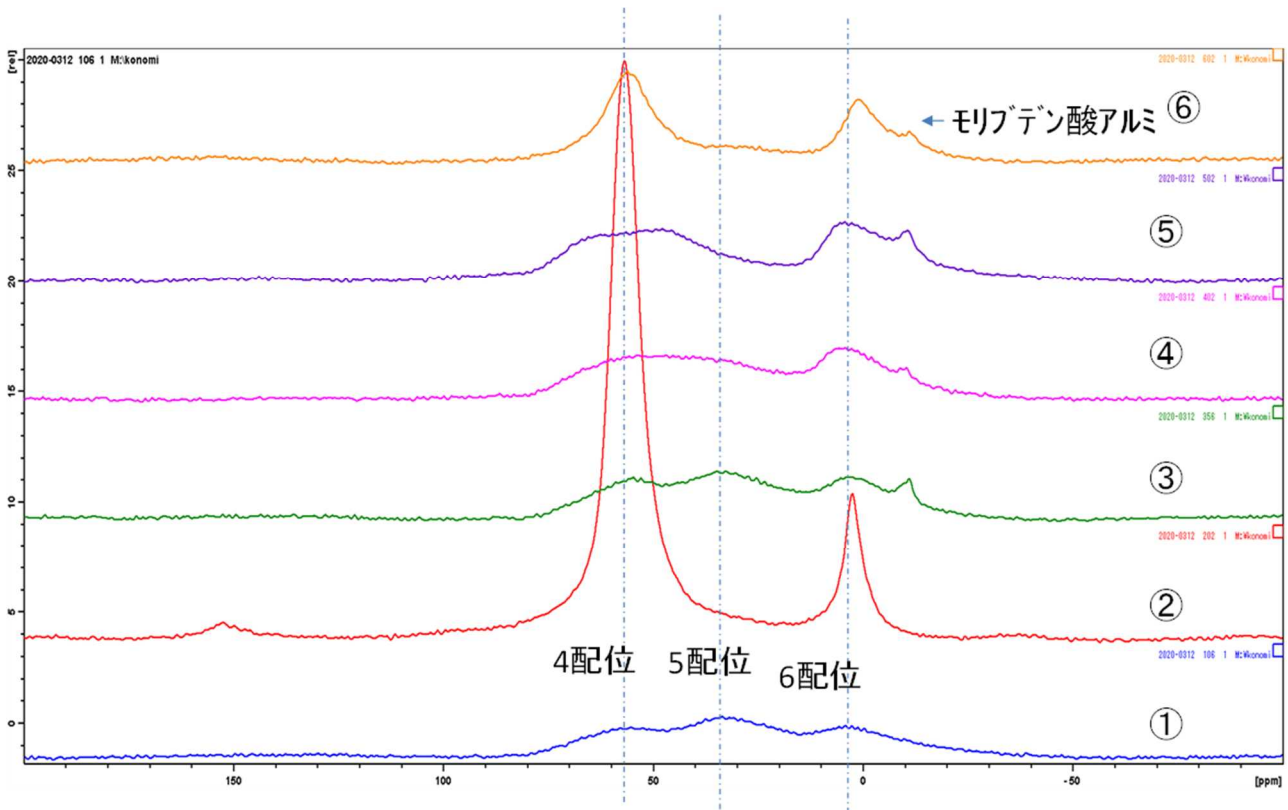


図②-3-1-26 触媒性能評価 (触媒量 0.1 g、全圧 0.4 MPa、水素なし)

Al-NMRの分析結果を以下に示す(図②-3-1-27)。高温焼成することで4配位のAlの割合が低下することで、Mo-O-Alが形成されやすくなり、活性点の割合が増加して③のジシラン収率が向上したものと考えられる。さらに、⑤がジシランをほとんど生成しない理由を解明す

るために XRD を分析した。

	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%

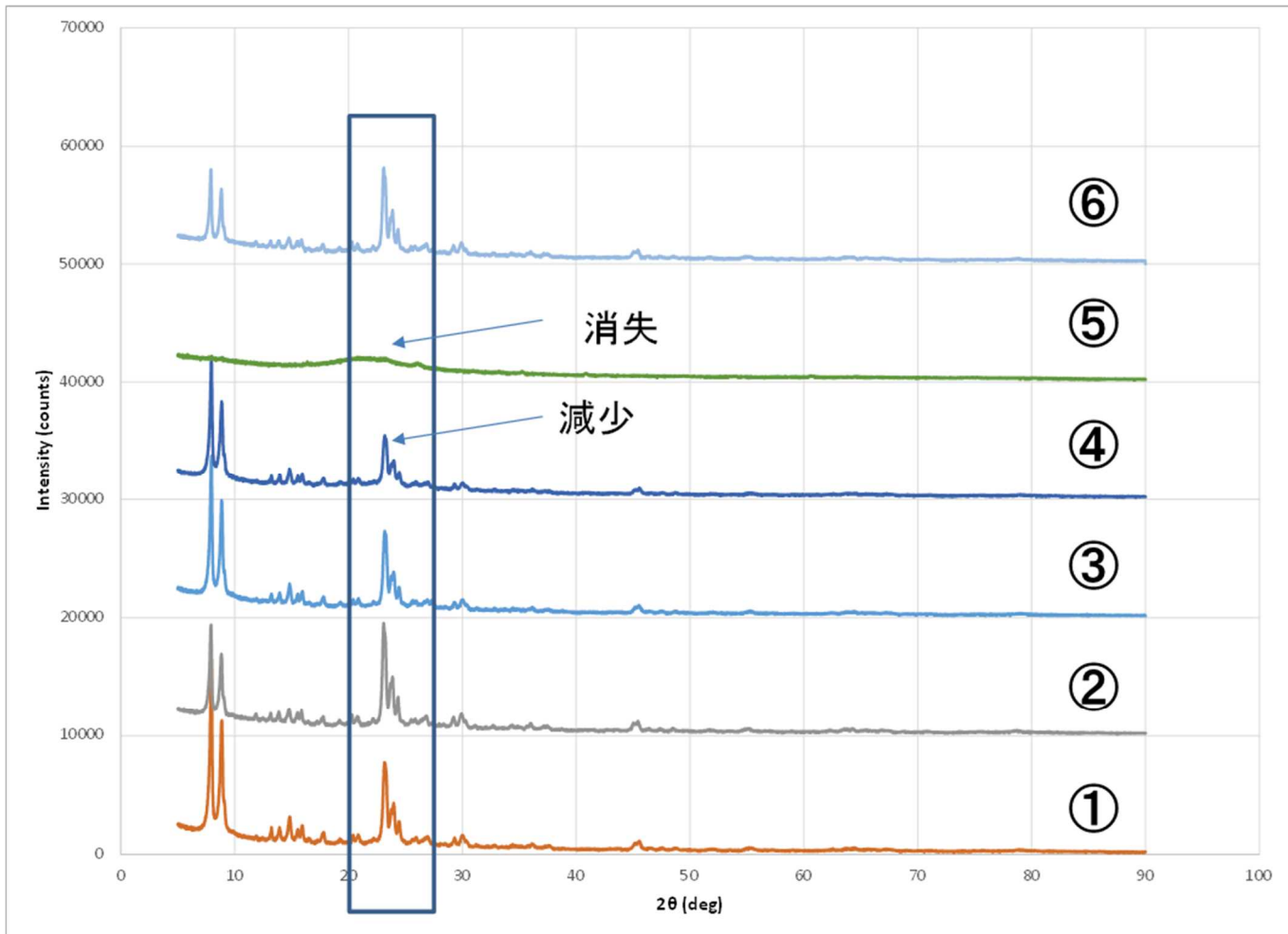


図②-3-1-27 Al-NMR 分析結果

XRD 分析結果を以下に示す (図②-3-1-28)。□で囲んだ部分が ZSM-5 の構造に由来するピークであるが、⑤のみピークが消失していることから触媒活性がなくなったものと考えられる。

以上の結果から、高い Mo 担持量で高温焼成すると ZSM-5 構造の骨格が壊れて触媒活性を失うが、Mo 担持前に高温焼成して、Mo を高担持することで高いジシラン収率を示す触媒が得られることがわかった。

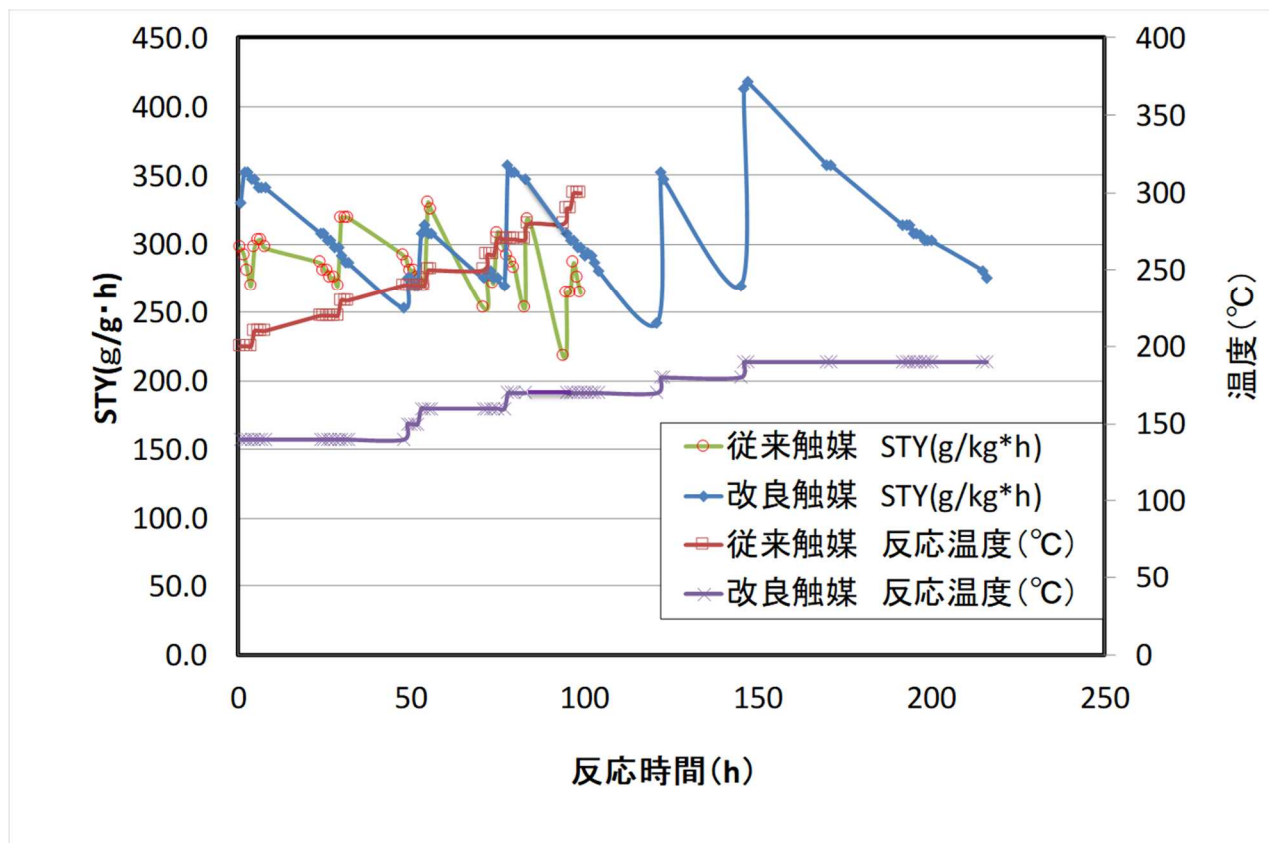
	①	②	③	④	⑤	⑥
Mo担持前焼成	900℃	500℃	900℃	500℃	500℃	500℃
Mo担持量	none	none	4wt%	2wt%	4wt%	4wt%
Mo担持後焼成	none	none	500℃	900℃	900℃	500℃
ジシラン収率(3時間後)	0.1%	0.6%	18%	6.3%	0%	5.5%



図②-3-1-28 XRD 分析結果

つぎに収率向上した触媒（改良触媒）を用いて寿命試験を行い、従来の調製方法で製造した触媒（従来触媒）と比較した（図②-3-1-29）。改良触媒は STY 270 g/kg<sub>h</sub> で 216 時間以上の寿命を有し、従来触媒の 2 倍以上であった。完全に触媒劣化する 300 °C まで反応温度を昇温する余地も十分残っており、さらに長い触媒寿命を有していると思われる。





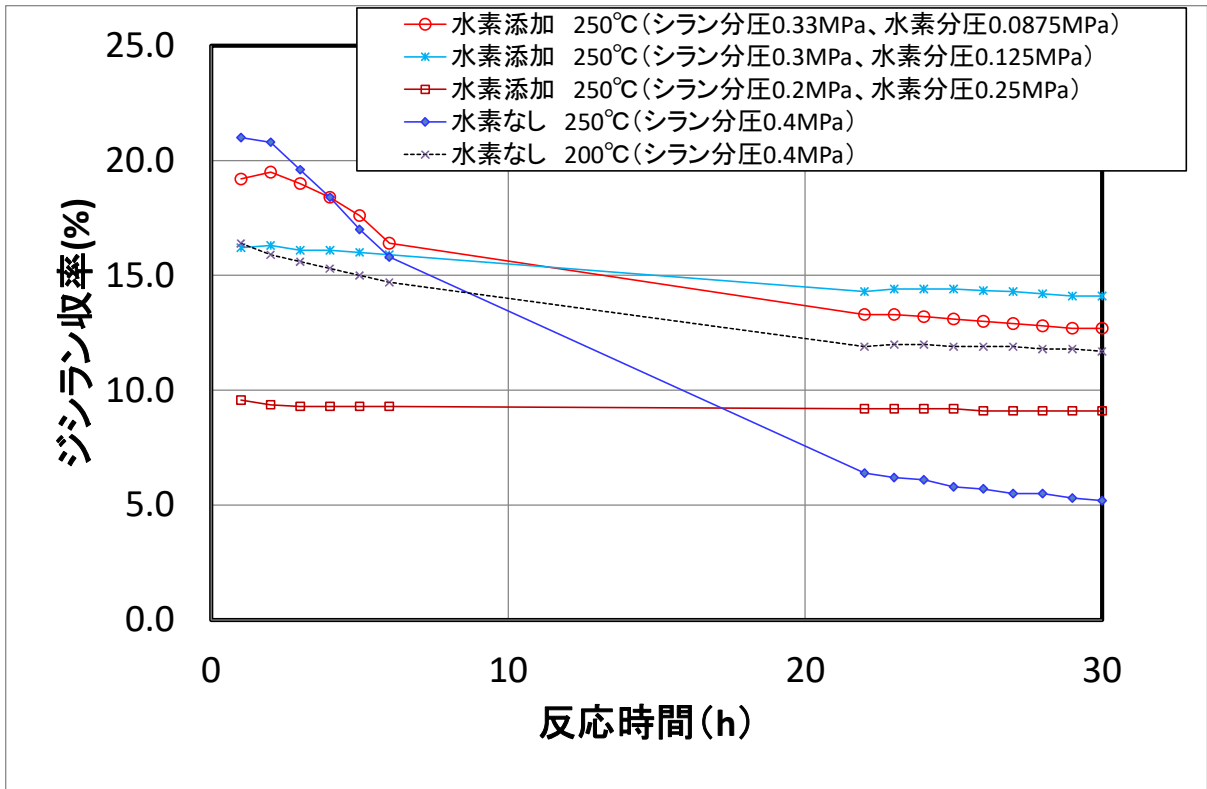
図②-3-1-29 触媒性能評価（触媒量 0.1 g、全圧 0.4 MPa、水素なし）

(3)-10. 実機想定条件での寿命改善検討（反応系の水素添加の検討）

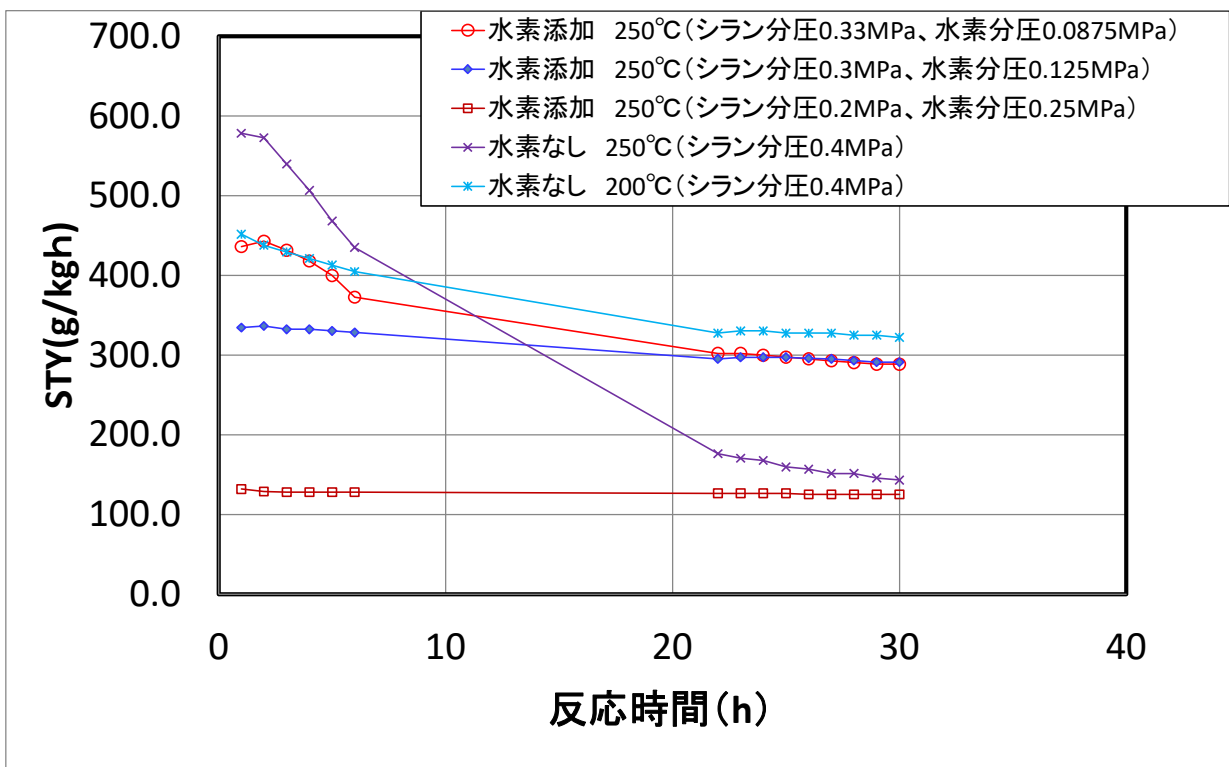
触媒寿命改善を目指す目的で反応条件の最適化検討を実施した。具体的には触媒劣化が触媒へのポリシランの沈着によるものと推測されたため、ジシラン収率は低下するが劣化原因のポリシランの生成抑制可能な水素を反応系に加える検討を行った（図②-3-1-30）。

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（250 °C、シラン分圧 0.3 MPa、水素分圧 0.125 MPa）であれば、水素なし（200 °C、シラン分圧 0.4 MPa）よりも 20 時間以降ではジシラン収率は高かった。

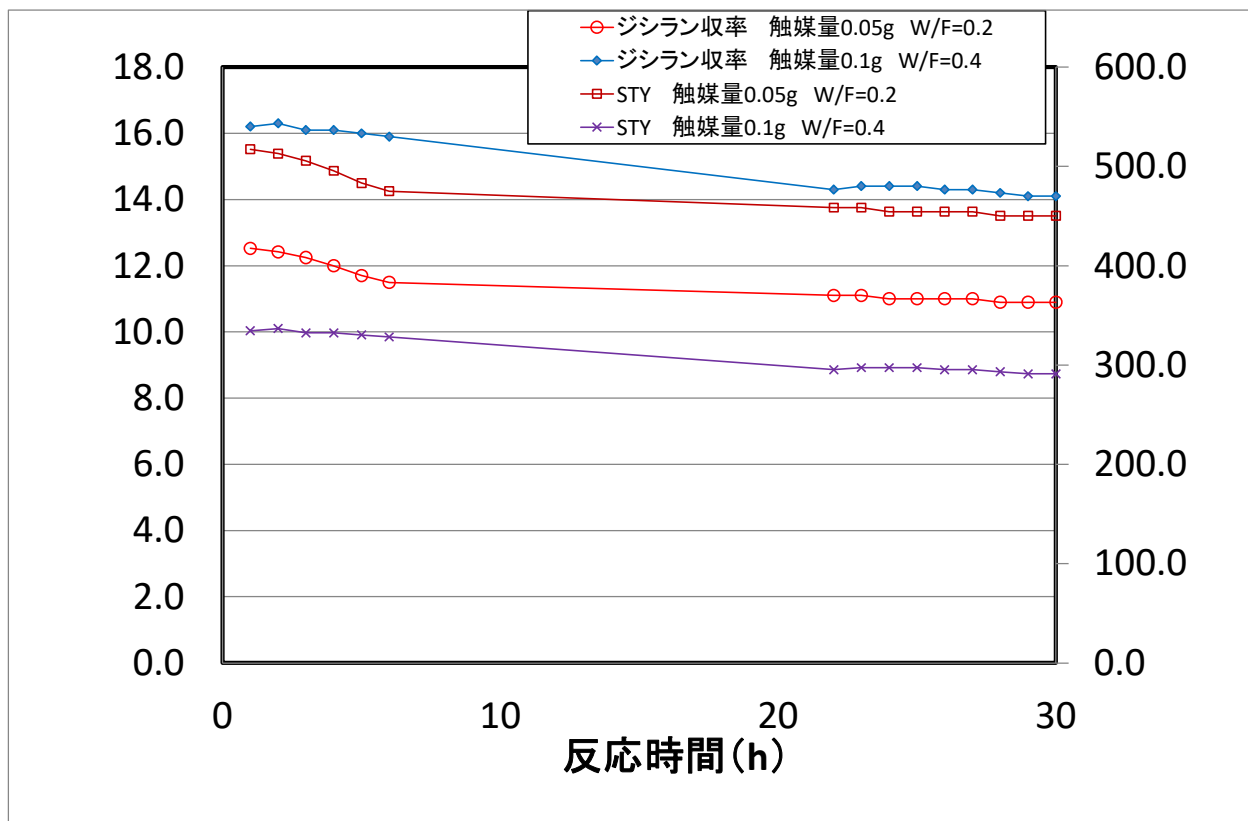
次にジシランの STY を比較した（図②-3-1-31）。少量の水素添加（250 °Cシラン分圧 0.3 MPa、水素分圧 0.125 MPa）であれば、水素なし（200 °C、シラン分圧 0.4 MPa）と STY は近く触媒劣化は抑制された。さらに STY 向上を目的に触媒量半分で評価を実施した（図②-3-1-32）。少量の水素添加の条件（250 °C、シラン分圧 0.3 MPa、水素分圧 0.125 MPa）で触媒量を半分にする事でジシラン収率は低下するものの触媒劣化を抑制でき、STY は高くなった。



図②-3-1-30 水素添加の検討 (触媒量 0.1g、0.4 MPa、全流速 4 ml/min)

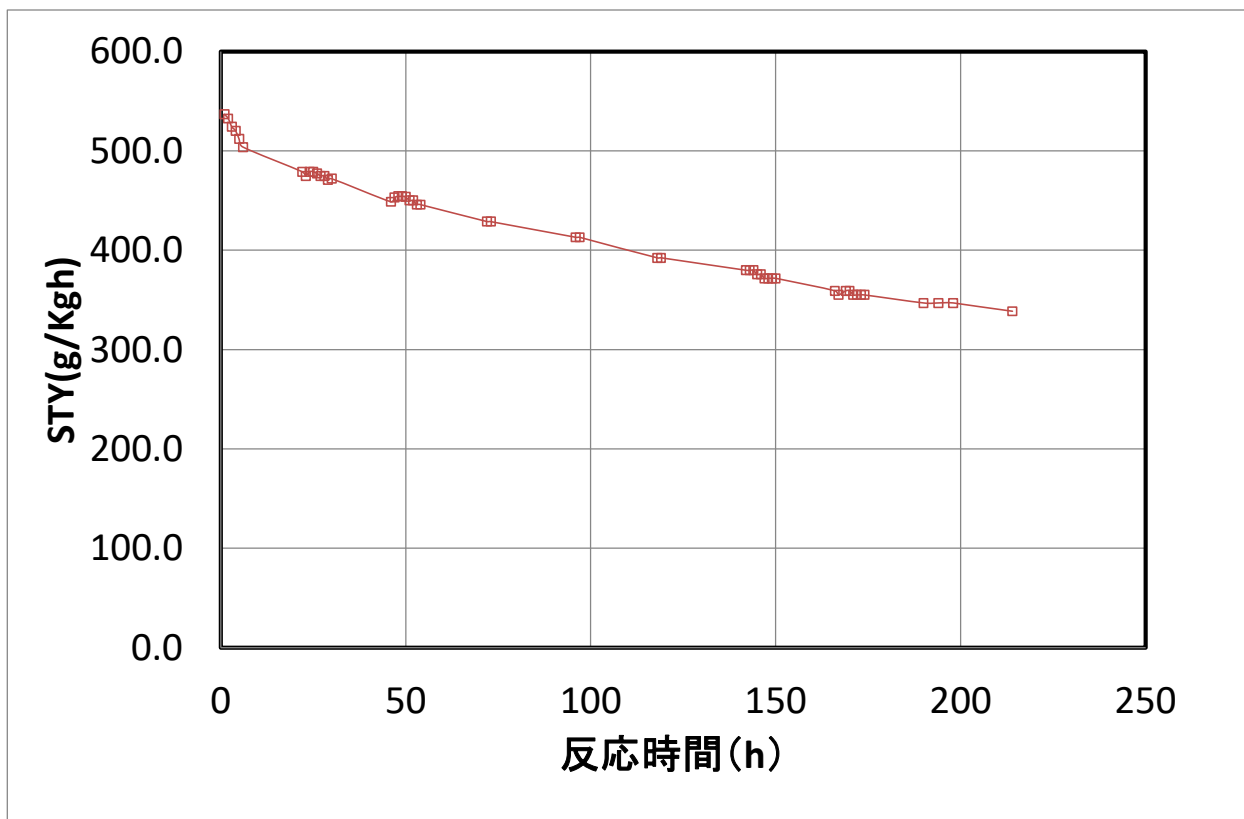


図②-3-1-31 水素添加の検討 (触媒量 0.1 g、全圧 0.4 MPa、全流速 4 ml/min)



図②-3-1-32 水素添加の検討 (250 °C、シラン分圧 0.3 MPa、水素分圧 0.125 MPa、全流速 4 ml/min)

次に、STYが高くなった W/F=0.2 (触媒量 0.05 g) の条件で寿命試験を実施した (図②-3-1-33)。STY 300 g/kg・h 以上で 200 時間以上の寿命となり、反応条件での最適化でも 2 倍以上の寿命を達成した。また、STY は経時で低下するものの、反応温度等を変えない一定条件で寿命改善できたことにより、実機想定では、運転を容易にできると思われる。



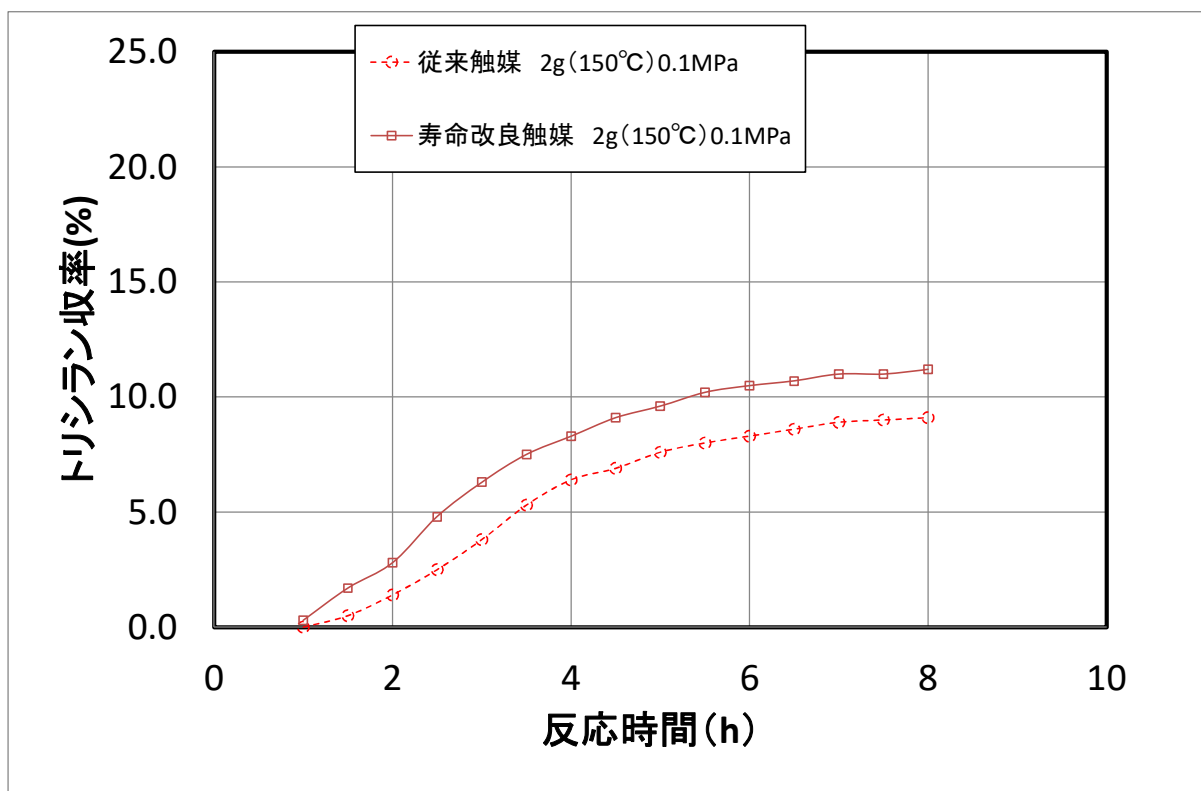
図②-3-1-33 寿命試験 (250 °C、シラン分圧 0.3 MPa、水素分圧 0.125 MPa、全流速 4 ml/min、W/F=0.2)

### (3)-11. トリシラン収率向上検討

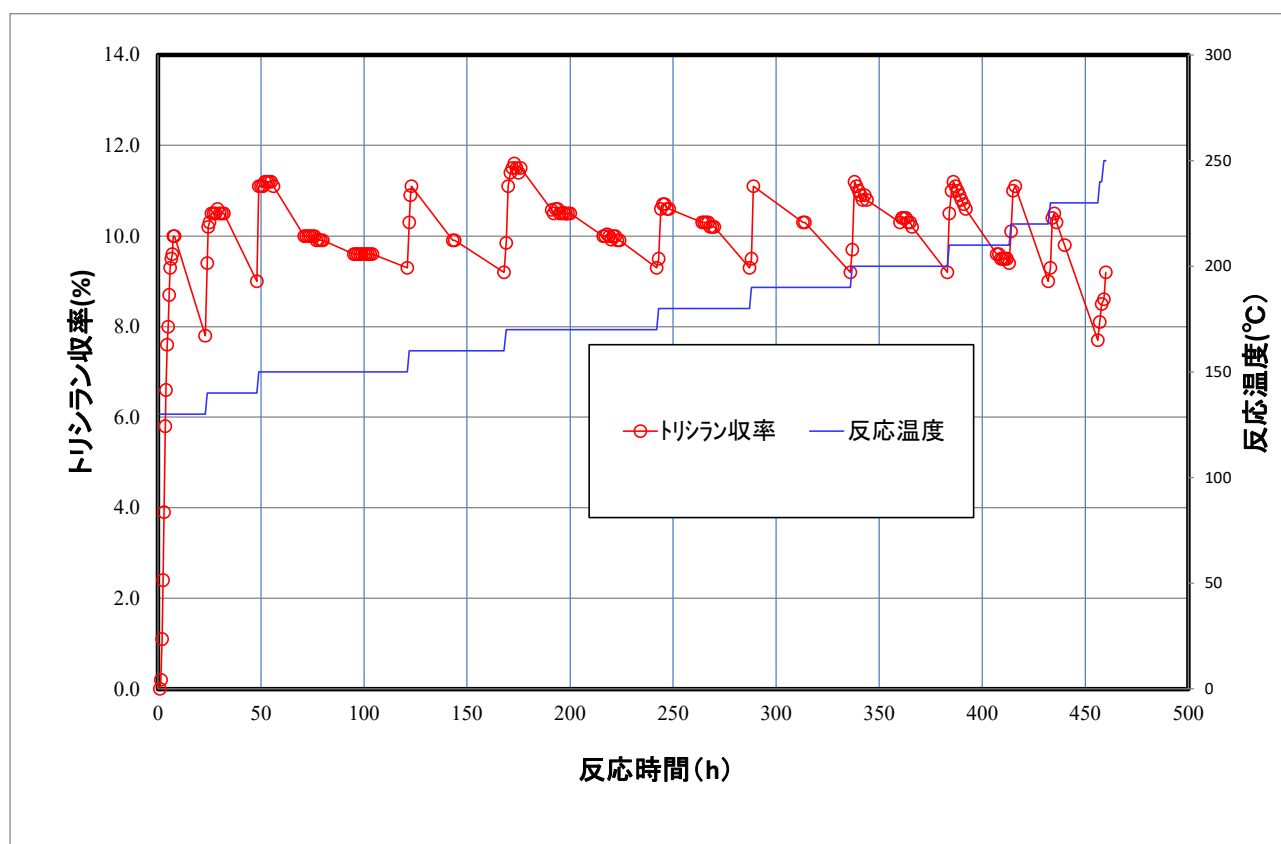
トリシランはジシランの次に有望な材料として期待があるが、無触媒法では1%未満の収率しか得られない。これは低温ではシラン反応性が低いため、トリシランの生成が少ないこと、高温側ではトリシランの重合性が高いため、トリシランが生成してもすぐにポリシランまで重合が進行するためである。(高い収率のトリシランを得るためには、触媒を用いて低温で反応させることが有利である。)

触媒あたりの生産性は低くなるが、高トリシラン収率の達成には触媒量が多く、流速が小さい方が有利であるため、触媒量 2 g、W/F=16、150 °Cの条件でシラン反応を評価した(図②-3-1-34)触媒は従来触媒 (Mo2%担持 ZSM-5)、寿命改良触媒 ((図②-3-1-29、ジシラン収率が向上) の 2 種類で検討した。寿命改良触媒を用いることでトリシラン収率は最大 11%に達した。

つぎに、トリシラン収率 10%以上を維持するようにトリシラン収率の低下に合わせて 10 °C ずつ昇温する方法で触媒寿命試験を実施した。トリシランの生産性は高くないがトリシラン収率 10%を維持して、440 時間の触媒寿命を達成した。



図②-3-1-34 トリシラン評価 (150 °C、触媒量 2 g、シラン分圧 0.4 MPa、全流速 4 ml/min、W/F=16)



図②-3-1-35 トリシラン評価 (触媒量 2 g、シラン分圧 0.4 MPa、全流速 4 ml/min、W/F=16)

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、課題と今後の予定

ジシランは、シランと比較してシリコン薄膜の成膜性に優れることが知られており、ポリシリコン薄膜製造用の有用な材料として期待されている。しかし、現状非常に高価格であるため、安価な製造方法の確立が求められている。

本研究開発においては、複数の触媒候補を選定し探索を継続した結果、Mo 担持 ZSM-5 触媒を用い、200 °C で反応を開始し、収率の低下のたびに 10 °C ずつ昇温を行うことでジシラン収率 8% 以上の触媒活性を 3065 時間維持した。さらに、反応条件の最適化により、最大ジシラン収率は 20% に達した。

また、実用化に向けた触媒の大量調製方法の最適化検討については、共同実施先である昭和電工株式会社で実施し、合計で 60 kg の触媒を安定製造できる技術を確認した。

その後の実用化のための調査で、実機想定条件 (STY 270 g-ジシラン/ (kg-触媒×h) 以上) では触媒寿命が 98 時間と十分とは言えず、2 倍以上の触媒寿命を目指す検討 (実用化のための最終目標として「ジシランの生産性 (STY) 270 g-ジシラン/ (kg-触媒×h) 以上、触媒寿命 200 時間以上」を追加で設定) を実施した。

触媒調製改良方法として、Mo 担持前に ZSM-5 を高温焼成し、Mo を 4%ZSM-5 に担持する触媒は、高い収率でジシランを得ることがわかった。また、Mo4%担持後に高温焼成した場合は、XRD 分析でゼオライト骨格構造が破壊され、ジシランをほとんど生成しないことがわかった。

Mo 担持前に ZSM-5 高温焼成後、Mo4%担持 ZSM-5 触媒 (改良触媒) で寿命試験を行ったところ、ジシランの生産性 (STY) 270 g-ジシラン/ (kg-触媒×h) 以上、触媒寿命 200 時間以上 (最終目標) を達成した。次に、寿命改善として触媒劣化が触媒へのポリシランの沈着によるものと推測されたため、ジシラン収率は低下するが劣化原因のポリシランの生成抑制可能な水素を反応系に加える検討を行った。

少量水素を加える条件 (250 °C、シラン分圧 0.3 MPa、水素分圧 0.125 MPa、全流速 4 ml/min、W/F=0.2) で寿命試験を実施したところ、STY 300 g/kg・h 以上で 200 時間以上の寿命となり、最終目標を達成した。

また、ジシランの次に有望な材料であるトリシランについても収率 10%、440 時間の触媒寿命を得る触媒、反応条件を見出した。

以上の結果から、実用化のために追加で設定した「ジシランの生産性 (STY) 270 g-ジシラン/ (kg-触媒×h) 以上、触媒寿命 200 時間以上」という最終目標を達成し、触媒寿命としてはまだ改善の余地があるが、実機評価を検討可能なレベルの触媒技術、反応条件最適化を達成した。今後は、実用化検討と事業化検討を昭和電工株式会社にて進める予定である。

#### (5) 参考文献

- 1) 「高次シランの製造方法」, 昭和電工、特開平 3-183614
- 2) 「ジシランの製造方法」, 昭和電工、特開平 3-183613
- 3) Voltaic newsletters, 2010 年 2 月

## ②-3-2 鉄錯体触媒による脱水素縮合反応（大阪市立大学）

### (1) 成果の概要

大阪市立大学では、鉄錯体触媒による脱水素縮合反応によるケイ素-ケイ素結合形成反応開発に取り組んだ。②-1-1-4に記載したように、オレフィンのヒドロシリル化反応に対して、イミノピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体が良い触媒活性を示すことを見出した。そこでこの鉄錯体が、ケイ素-ケイ素結合生成に有力な反応であるヒドロシランの脱水素縮合反応に対して、どのような触媒活性を示すかを調べた。その結果、この鉄錯体が脱水素カップリング反応に対しても触媒活性を示すことが分った。また、イミノピリジン配位子上に種々の置換基をもつ鉄錯体の触媒能の検討を行い、置換基によって触媒能が大きく変化する現象は見られないことが分かった。

### (2) 目的・背景

ケイ素-ケイ素結合をもつ化合物は、有機化合物にはない物性を有しており、特に電子材料や光機能材料などとして期待されている。しかし、ケイ素-ケイ素結合形成技術は極めて限られており、合成可能な構造も限定されている。通常用いられる方法は、クロロシランをナトリウム等の金属を用いて還元的に縮合させる Wurtz-Fittig 反応に限定されていると言って良く、この合成法では構造制御はほとんどできない。また、Wurtz-Fittig 反応では塩素化合物やナトリウム塩などの混入を避けることは難しく、電子材料等に用いる場合には材料の物性に悪影響を与える。

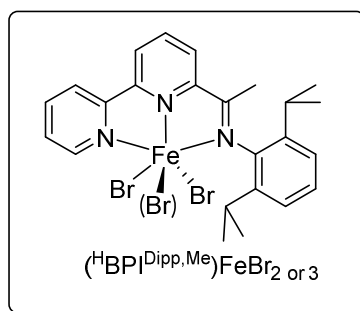
ケイ素-ケイ素結合を形成するもう一つの方法は触媒を用いたヒドロシランの脱水素縮合反応である。この反応によりケイ素-ケイ素結合を生成したのは、尾島らによるロジウム触媒を用いた報告が最初である<sup>1)</sup>。また、脱水素縮合法がポリシラン合成に用いられるようになったのは、Harrod らによりチタン錯体がフェニルシラン ( $\text{PhSiH}_3$ ) の重合に有効であることが見出されて以来である<sup>2)</sup>。その後、4族遷移金属を中心とした触媒による研究が行われてきたが、その多くはフェニルシランからの直鎖状ポリシラン ( $\text{PhSiH}_2$ )<sub>n</sub> 合成に関するものに限定されている。また、これまでの触媒では高分子量体の合成が困難であるという問題も抱えている。

### (3) 成果

本研究開発項目では、鉄錯体を触媒とする脱水素縮合反応によるケイ素-ケイ素結合形成反応の構築を目指して研究を行った。2014年度までの検討において、非対称ターピリジン鉄錯体を触媒とする脱水素縮合反応によるSi-Si結合を有する化合物の生成反応の検討を行い、 $\text{PhSiH}_3$ に対して縮合生成物 ( $\text{PhH}_2\text{Si-SiH}_2\text{Ph}$ ) が生成することを見出した。

2015年度および2016年度においては、ヒドロシリル化反応において高い触媒活性を示したイミノピリジン誘導体を有する錯体<sup>3)</sup>について、脱水素縮合反応の検討を行った。ここで対象とした鉄錯体の構造を以下に示す（図②-3-2-1）。

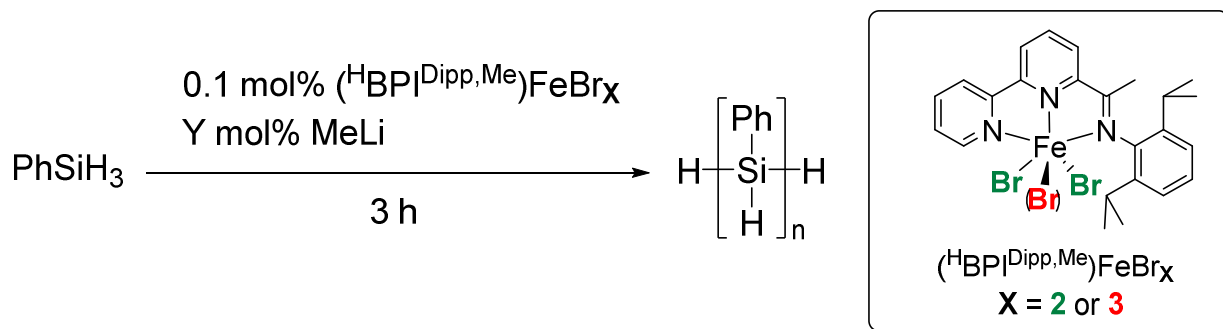




図②-3-2-1 脱水素反応による Si-Si 結合形成反応に用いた鉄錯体

一級シランとして PhSiH<sub>3</sub> を使い、これに対して鉄錯体を 0.1 mol%、助触媒として MeLi を 0.6~0.9 mol% 共存させて反応を行った (表②-3-2-1)。これより反応温度により分子量および分子量分布が若干変化するものの、いずれの場合もポリシランが生成することが分かった。

表②-3-2-1 一級シランの脱水素縮合反応

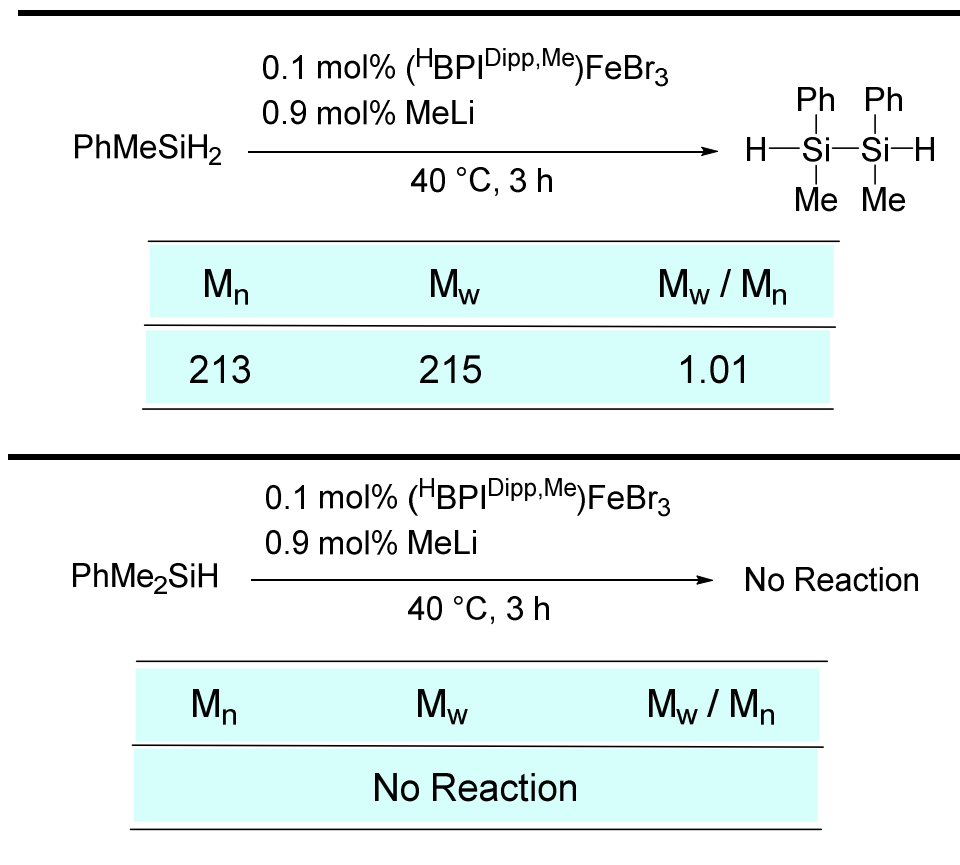


X	Y	Temp (°C)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>
2	0.6	20	682	1290	1.89
2	0.6	40	386	961	2.49
2	0.6	60	563	1477	2.62
2	0.6	100	363	965	2.66
3	0.9	20	444	530	1.19
3	0.9	40	641	984	1.54
3	0.9	60	658	979	1.49
3	0.9	100	373	784	2.10

次に二級シランである PhMeSiH<sub>2</sub>、およびに三級シランである PhMe<sub>2</sub>SiH の脱水素縮合

反応についての検討を行った（表②-3-2-2）。二級シランに対しては、2分子縮合が選択的に起こり、ジシランのみを与えた。これに対して、三級シランは全く脱水素縮合が進行せず、原料回収に留まった。

表②-3-2-2 二級シランおよび三級シランの脱水素縮合反応



これまではイミノ炭素にメチル基、イミノ窒素にジイソプロピルフェニル基を有するイミノピピリジン配位子とする鉄錯体について触媒活性を検討してきた。2017年度はその他の置換基を有する鉄錯体について、ヒドロシランの脱水素縮合反応の触媒能の検討を行い、置換基の影響を検討した。

その結果、置換基を変えても触媒作用に大きな影響は見られなかった。つまり、一級シランに対しては脱水素縮合反応が進行し、ケイ素が 10 個程度つながったポリシランが生成した。二級シランに対してはジシランが生成し、オリゴシランやポリシランは生成しなかった。また三級シランに対しては、全く脱水素縮合反応生成物は得られなかった。これまでの研究で得られた成果を特許とした<sup>4)</sup>。

2018年度以降は、ケイ素プロジェクトの他のテーマ（②-1-1-5 および②-4）に注力するため、このテーマは休止することとなった。

#### (4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

本研究では、オレフィンのヒドロシリル化反応に良い触媒活性を示したイミノピピリ

ジン誘導体を配位子とする鉄錯体触媒を用いて、ヒドロシランの脱水素縮合反応の検討を行った。その結果、通常鉄錯体では示さない触媒作用がこの鉄錯体を触媒とすることで観測されることが分かった。しかし、本事業における他の研究テーマ（②-1-1-5 および②-4）に人材と予算を投入することが急務となったため、本研究テーマは 2018 年度以降は休止とした。

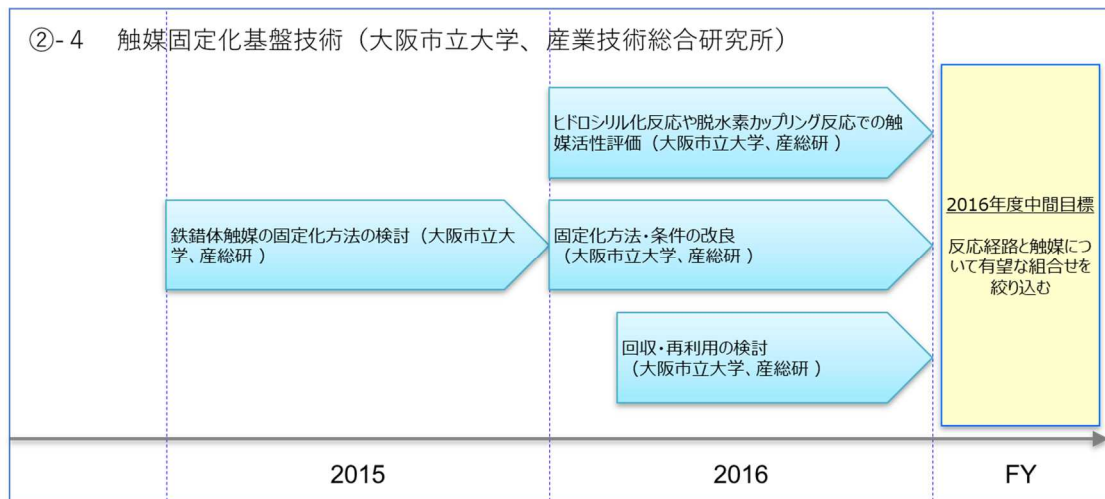
(5) 参考文献

- 1) Ojima I.; Inaba S.; Kogure T.; Nagai Y. *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 55, C7.
- 2) Aitken C.; Harrod J. F.; Samuel E. *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 279, C11.
- 3) Hayasaka K.; Kamata K.; Nakazawa H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, 89, 394.
- 4) 中沢浩, 早坂和将, 西村俊也, 島田茂, 佐藤一彦, 特願2016-241493、特許登録6865362号（登録日2021-4-8日）

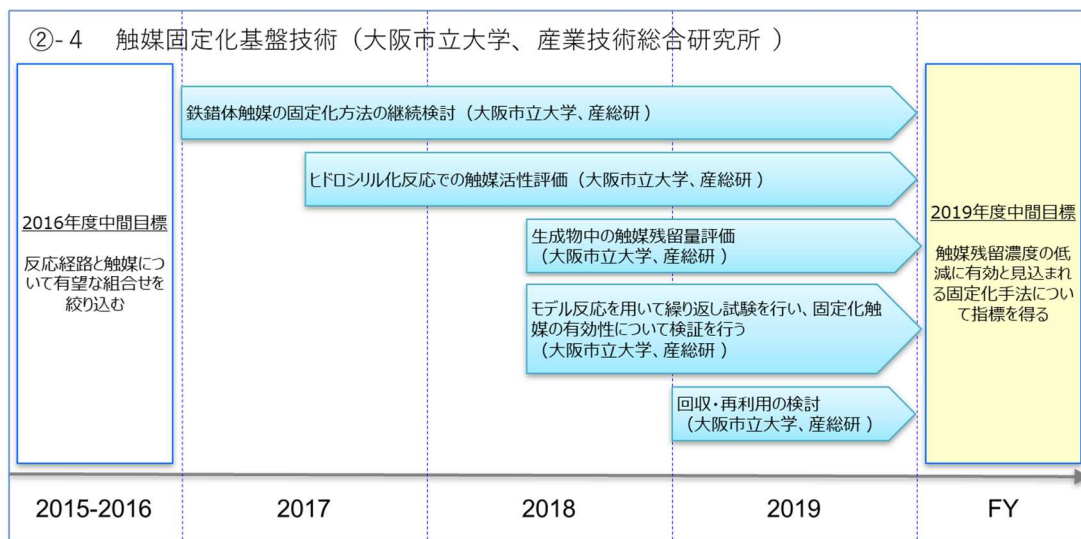
## ②-4 触媒固定化技術

(大阪市立大学、産業技術総合研究所)

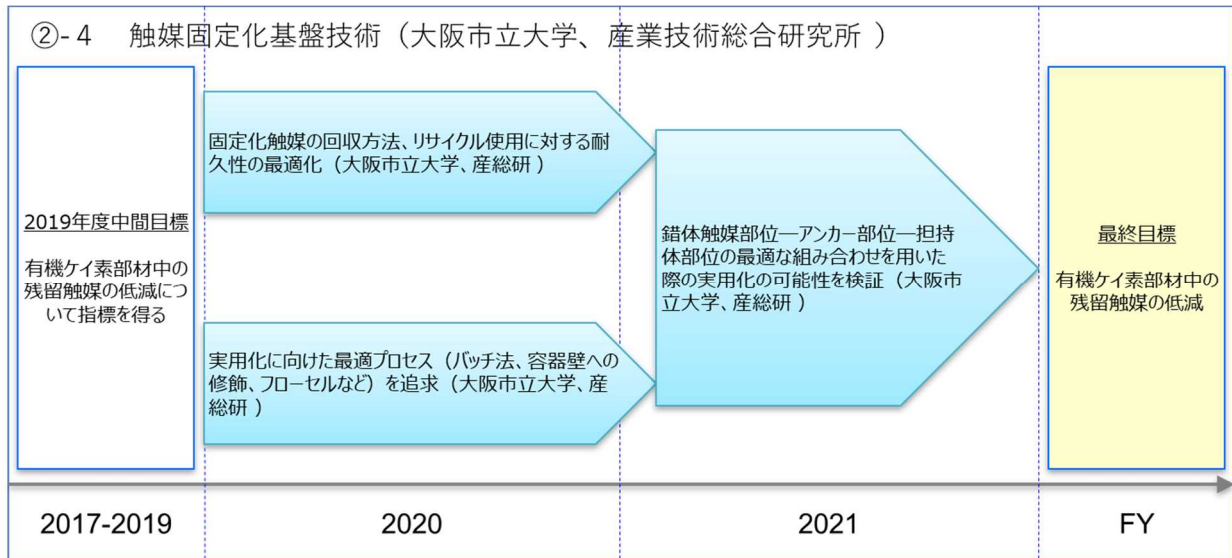
研究開発項目②-4の年度計画を以下に示す(図②-4-1～図②-4-3)。



②-4-1 触媒固定化技術に関する 2015～2016 年度計画



②-4-2 触媒固定化技術に関する 2017～2019 年度計画



②-4-3 触媒固定化技術に関する 2020～2021 年度計画

## (1) 成果の概要

大阪市立大学では、オレフィンのヒドロシリル化反応において本事業で開発してきた卑金属錯体触媒を、触媒反応終了後に回収及び再利用を行うことを目的として、錯体触媒の固定化技術開発に取り組んだ。配位子および中心金属の検討の結果、ターピリジンを配位子とするコバルト錯体をシリカゲルに担持する方法を確立し、得られた錯体固定化触媒が高い触媒能を示すことを明らかにした。そしてこの技術をバッチ法、ガラス容器法、フローリアクター法に適応した。バッチ法では、反応中に Co の漏出が検出されないこと、ガラス容器法では 10 回の再利用でも触媒性能の低下が見られないこと、またフローリアクター法では 50 時間にわたって触媒性能の低下が見られないことを明らかにした。また、シリカゲルへの Co 錯体の担持量を見積もることに成功した。これを基に均一系と不均一系でのターピリジン Co 錯体の触媒活性を比較したところ、不均一系の方が高い触媒活性を示すことが分かった。加えて、出発コバルト錯体にアセテート塩あるいは臭化物塩を固定化した触媒を用いると、通常では必要となる反応開始用の活性化剤を用いることなくヒドロシリル化反応が進行することも見出した。以上の結果は、錯体固定化触媒を用いた反応の実用化に向けての大きな前進となった。

## (2) 目的・背景

本研究では、ケイ素-炭素結合形成を行うオレフィンのヒドロシリル化反応、ならびにケイ素-ケイ素結合形成を行うヒドロシランの脱水素縮合反応に対して、高い触媒活性を示す鉄錯体並びにコバルト錯体の開発を行った。これらの錯体は均一系で触媒作用を示すものであり、反応終了後に反応溶液の蒸留により目的のケイ素化合物を単離することができる。一方で、触媒反応終了後には時間と労力をかけて合成した錯体触媒は廃棄されることになる。錯体触媒の実用化を実現するためには、反応後に残留する錯体を除去する労力を軽減し、また錯体触媒を再利用する道を探ることが必要となる。もし錯体を固体に担持して不均一系で触媒反応を行うことができれば、反応終了後にろ過をするだけで触媒を除去することができ、また触媒の再利用が可能となることが考えられるため、時間、経費、労力の大幅削減が期待できる。

そこで、我々が開発してきたターピリジンを配位子とする卑金属錯体<sup>1-8)</sup>を固体に担持し、触媒活性の検討、ならびに触媒回収と再利用の可能性について検討を行った。

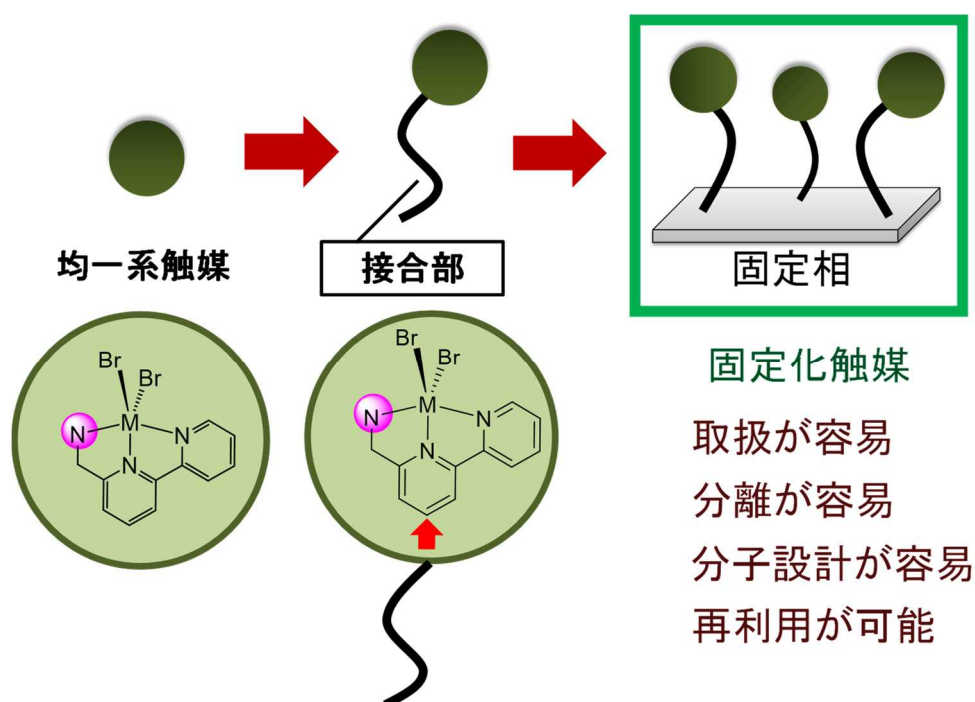
## (3) 成果

### (3)-1. 錯体固定化触媒の合成とその活用法（大阪市立大学）

一般に遷移金属錯体が触媒として機能する場合は均一系反応となるため、触媒活性サイトが単一であり、一種類の触媒反応が進行する場合が多く、生成物も単一となるという特徴がある。また、錯体触媒には分子設計を行うことにより反応サイトを目的に応じて調節できるという特徴もある。一方で反応後に触媒残渣と目的物を分離するのに労力を要するため、錯体の再利用は極めて困難である。これに対して不均一系触媒反応は固体表面で起こるので、複数の触媒活性サイトが存在し、そのため複数の触媒反応が並行して起こり、生成物も複数となる場合が多い。一方で反応後はろ過をするだけで触媒を取り除くことが可能であり、また場合によっては分離した固体触媒を再利用することも

可能となる。

本研究では上述した均一系触媒と不均一系触媒の特徴を兼ね備えた固体触媒の探索を行った。すなわち、触媒活性サイトには錯体触媒部分を利用し、この錯体と固定相を接合部で結合させて固定化触媒を作成する（図②-4-4）。これにより、触媒の取扱、分離、ならびに分子設計が容易となり、また触媒の再利用の可能性が開ける。

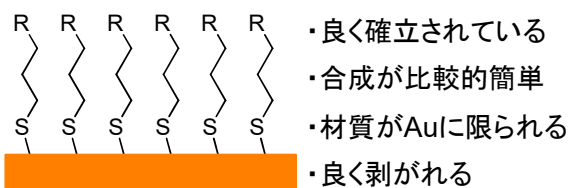


図②-4-4 錯体触媒を担持した固定化触媒の特徴

錯体担持型固定化触媒を設計するにあたり、固定相、接合部、錯体に何を使用するかを考慮する必要がある。過去の研究例を調査したところ、固定相と接合部の組み合わせとして以下の4種が主に利用されている（図②-4-2）。(1) Au-チオール系（*Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1103 など）：Au-S結合を利用して接合部を金表面に固定化する方法で、合成が比較的容易であるが、固定相が金に限られ、さらに剥離が起こりやすい。(2) 酸化物-ホスホン酸系（*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 26786 など）：酸化物であれば固定相として利用可能であり、合成も容易であるが、剥離が起こりやすい。(3) ポリピロール系（*Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5105 など）：ポリピロールと固定相間の疎水結合を利用したもので、固定相には多くの材質が利用可能であるが、剥離の抑制に工夫を要する。(4) 酸化物-SiO系（*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2750 など）：酸化物であれば固定相として利用可能であるが、接合に工夫を要する。固定相と接合部の結合が強固であるため剥離が起こりにくい。以上の特徴を勘案し、本研究では(4)を採用し、固定相としてシリカゲルを用い、固定相と接合部には強固なSi-O結合を用いることにした。また錯体触媒として②-1-1-5節で述べた卑金属錯体を用いた。

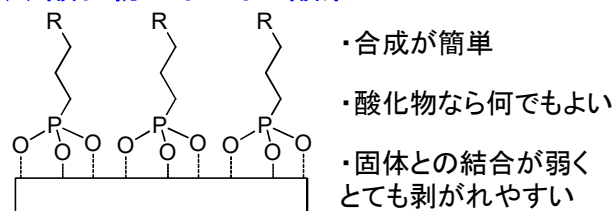


### (1) Au-チオール系



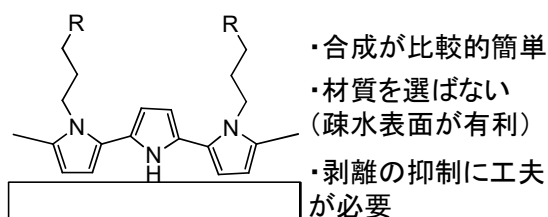
*Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103 など

### (2) 酸化物-ホスホン酸系



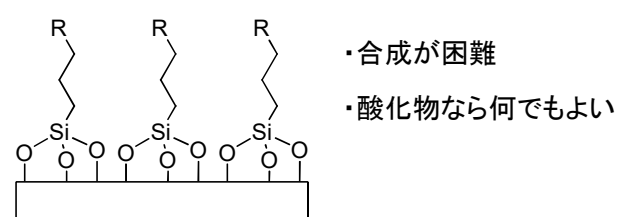
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 26786 など

### (3) ポリピロール系



*Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5105 など

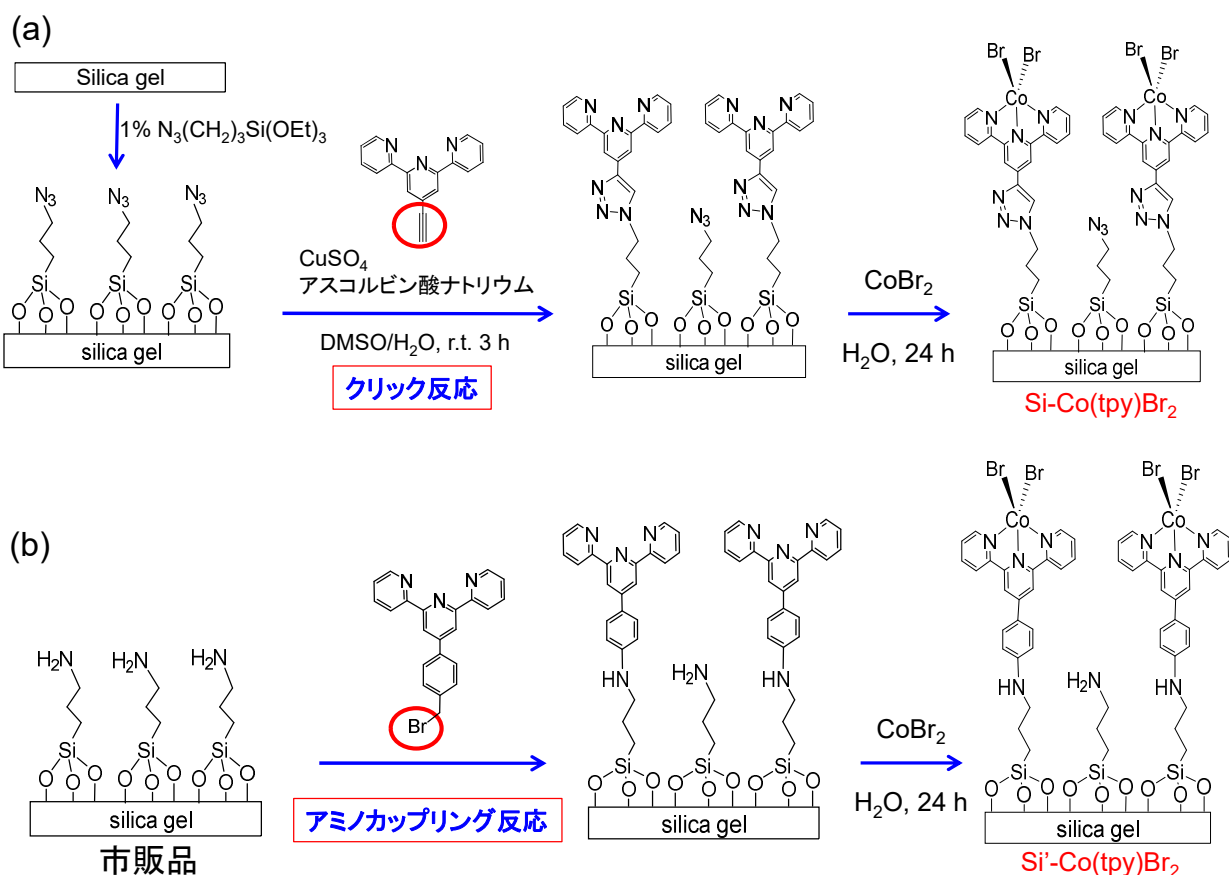
### (4) 酸化物-SiO系



*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2750 など

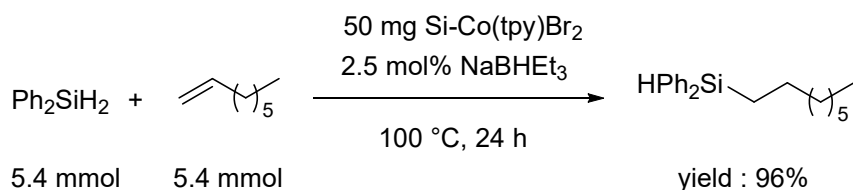
図②-4-5 固定相と接合部の組み合わせ

本研究で用いたターピリジン Co 錯体担持型固定化触媒について、2つの合成スキームを以下に示す (図②-4-6)。1つ目は、シリカゲルと  $\text{N}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  との反応により、アジド基を有するピラーをシリカゲル表面に取り付け、その後アルキニル基を有するターピリジンとのクリック反応により、ターピリジン配位子部分を接合部に導入し、最後に  $\text{CoBr}_2$  を反応させて、ターピリジン Co 錯体を有するシリカゲル固定相 ( $\text{Si-Co}(\text{tpy})\text{Br}_2$ ) を得る方法である (図②-4-6(a))。もう1つは、アミノ基をピラーとするシリカゲル (市販品) と臭化アルキル基を有するターピリジンとの脱臭化水素反応 (アミノカップリング反応) により、ターピリジン配位子部分を接合部に導入し、最後に  $\text{CoBr}_2$  を反応させてターピリジン Co 錯体を有するシリカゲル固定相 ( $\text{Si}'\text{-Co}(\text{tpy})\text{Br}_2$ ) を得る方法である (図②-4-6(b))。



図②-4-6 ターピリジン Co 錯体のシリカゲルへの固定化スキーム

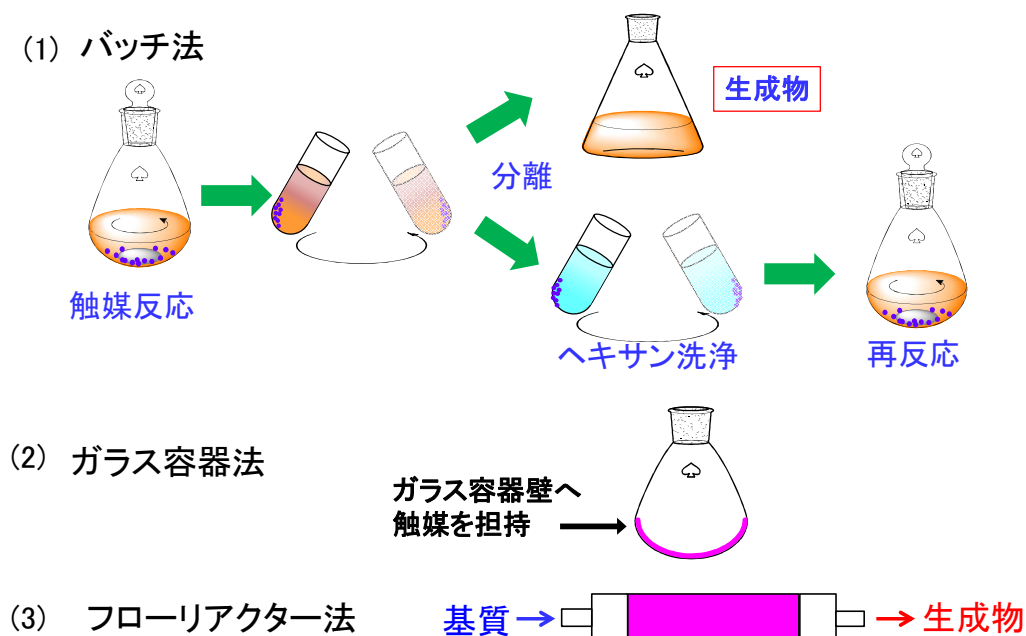
[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]錯体を固定化したシリカゲル (Si-Co(tpy)Br<sub>2</sub>) を用いてヒドロシリル化反応を行ったところ、高い触媒活性を示した (図②-4-7)。



図②-4-7 ターピリジン Co 錯体固定化シリカゲルを触媒とするヒドロシリル化反応

次に、オレフィンのヒドロシリル化反応に触媒活性を示した[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]錯体担持シリカゲルを用いて、次の3種類の活用法について検討した (図②-4-8)。(1) シリカゲルビーズ/粉末に錯体を担持し、そのビーズ/粉末を添加して反応を行い、反応後に固体触媒をろ過あるいは遠心分離などにより分離し、ヘキサン洗浄後に再使用する (バッチ法)。(2) 通常のガラスはシリカゲルでできているので、ガラス容器内壁に錯体を担持する。こうすることによりその容器内で反応を行い、終了後に容器を傾けて反応物を取り出して、その容器をそのまま次の反応に使用する (ガラス容器法)。この方法では錯体担持固体

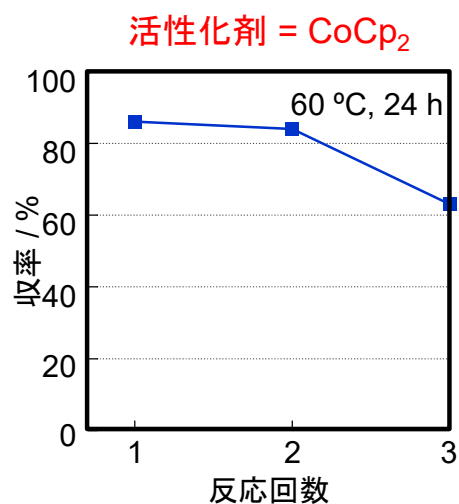
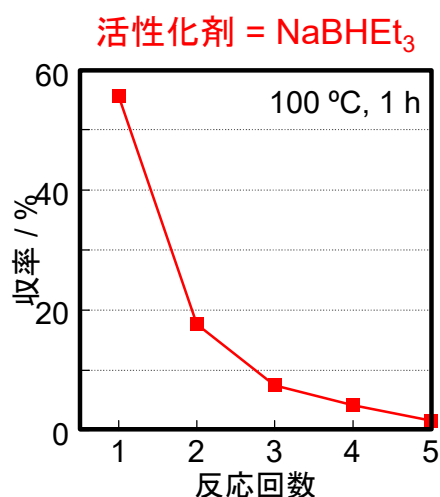
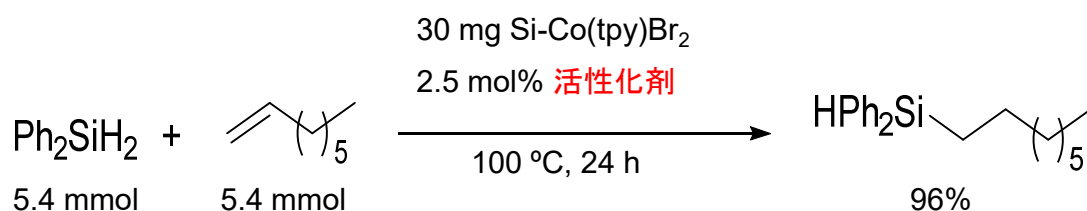
分離のためのろ過操作が不要になる。(3) 錯体を固定化したシリカゲルビーズ/粉末をガラス管に詰め、一端から反応試剤を流しこみ、もう一端から生成物を流出させる（フローリアクター法）。理想的には反応試剤をこのフローリアクターを通すだけで目的生成物に変換されるので、操作が極めて簡便となる。



図②-4-8 錯体担持型固定化触媒の活用方法

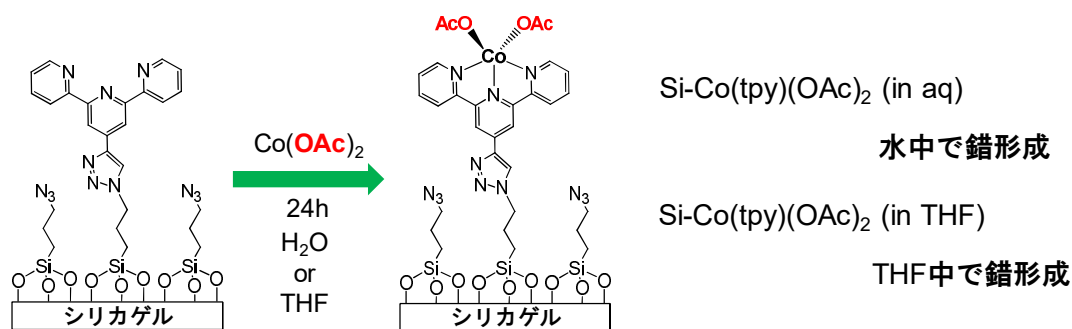
### (3)-2. 錯体固定化触媒のバッチ法活用（大阪市立大学）

まず、バッチ法による、ターピリジン Co 錯体担持シリカゲル触媒の繰り返し使用について検討した<sup>9,10</sup>。図②-4-9 上部に示した反応を 1 時間行い、その後シリカゲル触媒を単離して、2 回目の反応の触媒として使用した。この操作を 5 回行った結果を以下に示す（図②-4-9（左））。2 回目以降は触媒能が大きく低下する結果となった。種々検討の結果、触媒活性種に誘導するために用いた活性化剤（還元剤）である  $\text{NaBHET}_3$  が、錯体をシリカゲル表面から剥がしていることが推測された。そこで別の活性化剤（還元剤）としてコバルトセン ( $[\text{CoCp}_2]$ ) を使用したところ、繰り返し使用に対して活性の低下を抑えることができた（図②-4-9（右））。



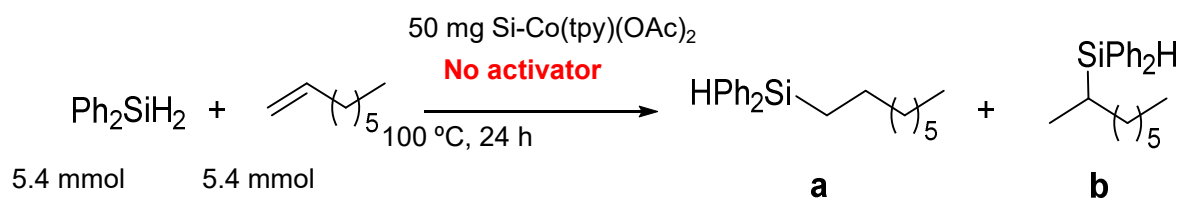
図②-4-9 ターピリジン Co 錯体担持シリカゲル触媒 (Si-Co(tpy)Br<sub>2</sub>)を用いた繰返しヒドロシリル化反応：活性化剤 = NaBHET<sub>3</sub> (右)、活性化剤 = CpCp<sub>2</sub> (左)

コバルトセンは本触媒系でよい活性化剤（還元剤）であることが分かったが、高価であることなどから実用化には不向きと判断し、活性化剤を用いない触媒系の開発を行った。その結果、アセテートを配位子とする錯体をシリカゲルに担持したものは、活性化剤を用いなくても触媒活性を示すことを見出した。その担持触媒の合成法を図②-4-10に、また触媒活性評価の結果を以下に示す（表②-4-1）。この結果は、実用化に向けて大きな進展といえる。



図②-4-10 Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub> の合成

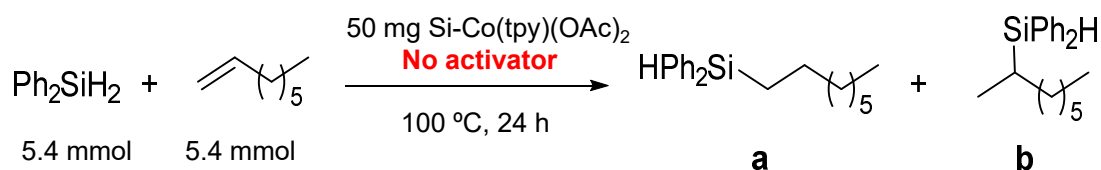
表②-4-1 Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub> を用いたオレフィンのヒドロシリル化反応



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

次に、この固定化触媒が繰り返し使用に耐えるかの調査を行った（表②-4-2）。これより水中で合成したものは少なくとも 3 回までは触媒活性が低下することなく使用できることが明らかとなった。

表②-4-2 Si-Co(tpy)(OAc)<sub>2</sub> 触媒を用いた繰り返し触媒反応

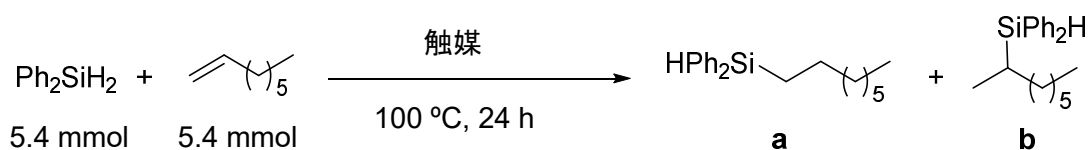


固定化触媒	反応回数	収率 (%)	
		a	b
Si-Co(tpy)(OAc) <sub>2</sub> (in aq)	1	96	1.9
	2	95	4.1
	3	96	4
Si-Co(tpy)(OAc) <sub>2</sub> (in THF)	1	90	5
	2	88	3.7
	3	74	3.2

この結果より、反応試剤（オレフィンとヒドロシラン）を反応容器に入れ、本研究で開発した固定化触媒（コバルト錯体担持シリカゲルのビーズ）を加え、加熱攪拌を行った後、ろ過により反応溶液とシリカゲルビーズを分離するだけで、ヒドロシリル化生成物が得られる。分離したシリカゲルビーズはヘキサンで洗浄するだけで再使用が可能となる。つまり極めて簡便な触媒反応系が構築できたとと言える。

さらなる研究の結果、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$  の代わりに  $\text{CoBr}_2$  を用いて合成した固定化触媒 ( $\text{Si-Co}(\text{tpy})\text{Br}_2$ ) も活性化剤なしで触媒活性を示すことを見出した。確認のため、シリカゲルに配位子部分 (tpy) のみを担持した化合物 (コバルトを導入していない化合物)、およびシリカゲルに担持していないコバルト錯体 ( $[\text{Co}(\text{tpy})\text{Br}_2]$ ) のみを使用して、活性化剤を添加しない実験を行ったところ、ほとんど触媒反応が観測できなかった (表②-4-3)。これより、シリカゲルに担持したコバルト錯体が活性化剤なしの条件で触媒活性を示すという、大変興味深い結果が得られた。

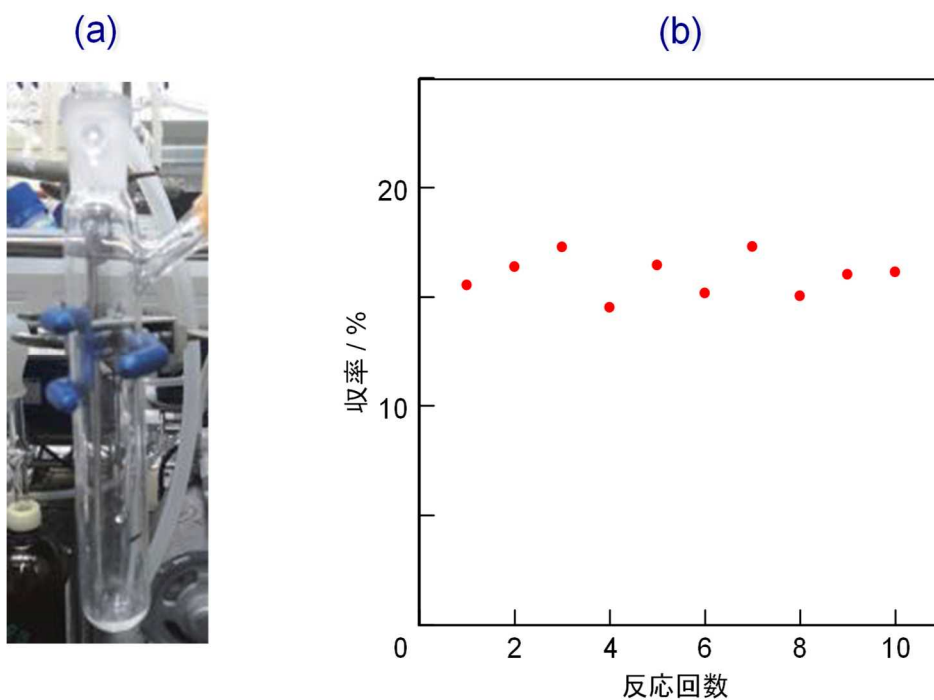
表②-4-3 種々の触媒を用いたヒドロシリル化反応の比較



触媒	錯形成条件 (固定化触媒)	触媒量	活性化剤	収率(%)	
				a	b
$\text{Si-Co}(\text{tpy})\text{Br}_2$ (in aq)	$\text{CoBr}_2/\text{H}_2\text{O}$	50 mg	–	96.1	2.6
$\text{Si-Co}(\text{tpy})\text{Br}_2$ (in aq)	$\text{CoBr}_2/\text{H}_2\text{O}$	30 mg	$\text{NaBHET}_3$	92.8	7.0
$\text{Si-Co}(\text{tpy})\text{Br}_2$ (in THF)	$\text{CoBr}_2/\text{THF}$	50 mg	–	97.9	0.5
$\text{Si-Co}(\text{tpy})\text{Br}_2$ (in THF)	$\text{CoBr}_2/\text{THF}$	30 mg	$\text{NaBHET}_3$	74.3	4.0
Si-tpy		50 mg		N.D.	N.D.
$[\text{Co}(\text{tpy})\text{Br}_2]$		0.1 mol%	$\text{NaBHET}_3$	51.6	2.4
$[\text{Co}(\text{tpy})\text{Br}_2]$		0.1 mol%	–	< 2	N.D.
$[\text{Co}(\text{tpy})_2](\text{PF}_6)_2$		0.1 mol%	$\text{NaBHET}_3$	49.6	1.1

### (3)-3. 錯体固定化触媒のガラス容器法活用 (大阪市立大学)

ターピリジン Co 錯体のガラス容器法へ展開した結果を述べる。図②-4-7 で示した方法により、ターピリジン Co 錯体をガラス容器内壁に担持し (図②-4-11 (a))、表②-4-1 に示した反応を行った。100 °Cで 24 時間反応を行った後、傾斜法により反応溶液を容器より取り出し、ヘキサンで容器内壁を洗浄して、2 回目の反応に使用した。この操作を 10 回繰り返した (図②-4-11 (b))。これより、ガラス容器法では少なくとも 10 回の繰返し使用に耐えることが明らかとなった。ただしここで注意すべき点は、マグネチック攪拌子を用いて溶液を攪拌すると攪拌子が容器内壁に衝突し、それにより担持した錯体が物理的に剥離する傾向が認められた。従って、ガラス内壁に触れないメカニカルスターラーを使用して攪拌することが肝要となる。

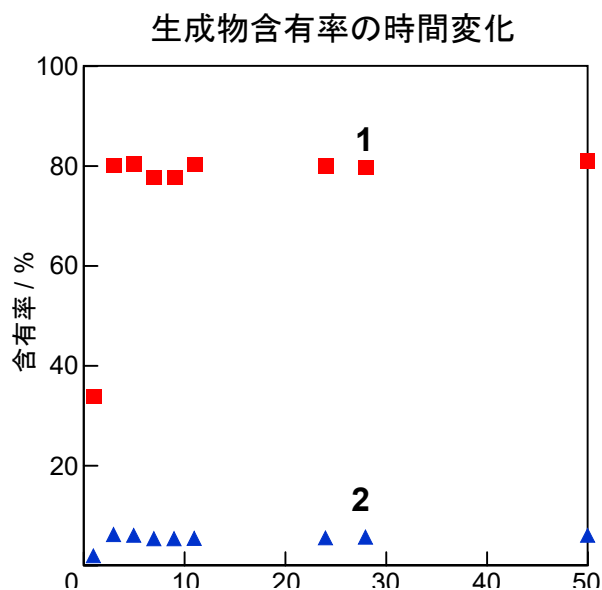
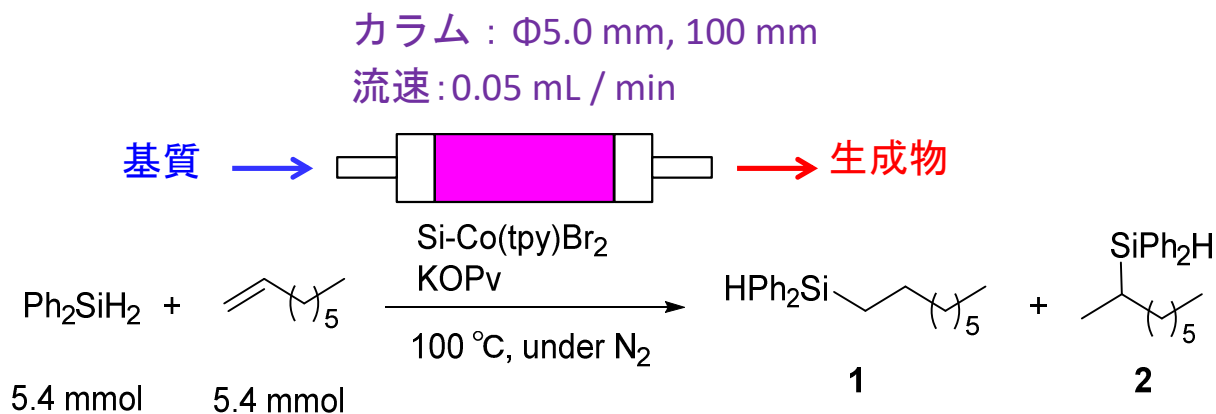


図②-4-11 ターピリジン Co 錯体を担持したガラス容器を用いた触媒反応  
 (a) 錯体を担持したガラス容器、(b) ガラス容器の繰返し使用状況

### (3)-4. 錯体固定化触媒のフローリアクター法活用 (大阪市立大学)

ターピリジン Co 錯体をフローリアクター法へ展開した結果を述べる。ターピリジン Co 担持シリカゲルビーズおよび活性化剤としての KOPv を内径 5.0 mm、長さ 100 mm のカラムに詰め、流速 0.05 mL/min で基質 ( $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  と 1-オクテンのモル比 1:1 混合溶液) を通過させ、溶出液の成分を調べた (図②-4-12)。主生成物は直鎖型ヒドロシリル化生成物で、50 時間に渡って生成物の含有率の低下は見られなかった。この結果より、耐久性に優れたフローリアクター法は実用化に適していると言える。





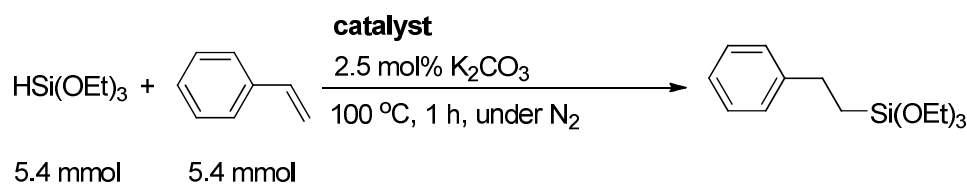
図②-4-12 フローリアクター法によるヒドロシリル化反応

### (3)-5. 固定化錯体の定量 (大阪市立大学、産業技術総合研究所)

バッチ法やフローリアクター法ではシリカゲル粒子表面にターピリジン Co 錯体を担持した固体触媒を用いたが、定量的議論を行うにはどの程度の錯体が担持されたかを求める必要がある。そこで EDX (Energy Dispersive X-ray) 測定および元素分析によりシリカゲルに担持された Co 錯体の量を求めた。その結果、シリカゲル中の Co の量は 0.10 wt%であることが分かった。また Co と Br のモル比は 1:2.01 であり、これは Co が [Co(tpy)Br<sub>2</sub>]としてシリカゲルに担持されていることを強くサポートしている。

シリカゲルに担持された Co 錯体の量が分かったので、[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]を均一系触媒として用いた場合と固定化触媒として用いた場合の触媒活性を比較した。直鎖型ヒドロシリル化生成物のみが得られる HSi(OEt<sub>3</sub>)とスチレンとの反応を、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を活性化剤として用い、反応時間を 1 時間として生成物を比較した (表②-4-4)。均一系触媒反応では TOF = 6910 に対して、不均一系触媒反応では TOF = 9120 であった。これより、[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]錯体はシリカゲルに固定化して用いた方が高い触媒活性を示すことが分かった。

表②-4-4 均一系と不均一系における[Co(tpy)Br<sub>2</sub>]錯体触媒能の比較

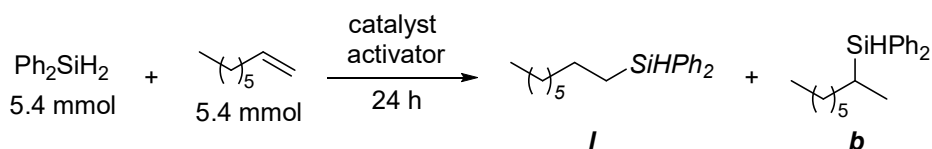


entry	catalyst	Co amount	yield	TON = TOF (h <sup>-1</sup> )
1	[Co(tpy)(Br) <sub>2</sub> ]	0.011 mol%	76%	6910
2	Si-Co(tpy)(Br) <sub>2</sub> 30 mg (Co: 0.1 wt%)	0.0094 mol%	86%	9120

(3)-6. 固定化錯体漏出の検討 (大阪市立大学、産業技術総合研究所)

ターピリジン Co 錯体をシリカゲルに固定化した固体触媒を用いたヒドロシリル化反応において、Co 錯体の漏出に関する検討を行った。Ph<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> と 1-オクテンを 3 種の活性化剤を用いて 24 時間反応を行い、その後遠心分離により固定化触媒を除去し、上澄み液の ICP 分析を行った (表②-4-5)。いずれの場合も Co は検出されなかった (Co 検出下限の 0.5 µg/g 以下であった)。これより、本研究においてシリカゲルに固定化した Co 錯体は、100 °C、24 時間のヒドロシリル化反応条件下において漏出してこないことが明らかとなった。

表②-4-5 ターピリジン Co 錯体担持固定化触媒を用いたヒドロシリル化反応における Co の漏出検査



entry	触媒	触媒量	活性化剤	温度 (°C)	収率 (%)			Co (µg/g)
					1	b	total	
1	Si-Co(tpy)(Br) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	50 mg	2.5 mol% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	78	2	80	< 0.5
2	Si-Co(tpy)(Br) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	50 mg	2.5 mol% KOPv	100	88	4	92	< 0.5
3	Si-Co(tpy)(Br) <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	50 mg	2.5 mol% K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	77	2	79	< 0.5

(4) 目標の達成状況と成果の意義、実用化に向けた取り組み

担持体であるシリカゲル表面に Si-O 結合を利用して接合部 (ピラー) を取り付け、クリック反応あるいはアミノカップリング反応を利用し接合部先端に配位子を取り付け、最後に遷

移金属を導入することにより、遷移金属錯体担持型シリカゲルの合成を行った。特にターピリジン部位をクリック反応によりシリカゲル表面に担持し、それに  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  あるいは  $\text{CoBr}_2$  を反応させることにより合成したコバルト錯体担持型シリカゲルは、均一系触媒では通常必要とされる触媒活性化剤を必要とせずに触媒活性を示すことが分かった。これは錯体を固体に担持したために見られた効果であり、大変興味深い結果である。

ターピリジン Co 錯体をシリカゲルに担持する方法を用いて、バッチ法、ガラス容器法、フローリアクター法による固定化触媒性能を調べ、いずれも高い触媒能を示し、耐久性も高く、再利用が可能であり、錯体触媒の漏出がないことが明らかとなった。これにより実用化へ大きく近づくことができた。これらの成果を基に、必要とあれば他の錯体を導入した固定化触媒についても検討を行っていく。

#### (5) 参考文献

- 1) Hayasaka, K.; Kamata, K.; Nakazawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2016**, *89*, 394.
- 2) Toya, Y.; Hayasaka, K.; Nakaawa, H. *Organometallics*, **2017**, *36*, 1727.
- 3) 中沢浩, 早坂和将, 佐藤一彦, 島田茂、特願2017-524904、特許登録6763525 (登録日2020-9-14)
- 4) Kobayashi, K.; Izumori, Y.; Taguchi, D.; Nakazawa, H. *ChemPlusChem*, **2019**, *84*, 1094.
- 5) 中沢浩、小林克彰、田口大輔、中島裕美子、佐藤一彦、特願2019-113966.
- 6) Kobayashi, K.; Taguchi, D.; Moriuchi, T.; Nakazawa, H. *ChemCatChem*, **2020**, *12*, 736.
- 7) Taguchi, D.; Kobayashi, K.; Moriuchi, T.; Nakazawa, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2020**, *93*, 1086.
- 8) Kobayashi, K.; Nakazawa, H. *Inorg. Chim. Acta*, **2021**, *523*, 120403.
- 9) 中沢浩、小林克彰、中島裕美子、佐藤一彦、特願2020-140869.
- 10) Kobayashi, K.; Nakazawa, H. *Chem. Asian J.*, **2021**, *16*, 3695.

### ③プロジェクト成果による地球温暖化ガス(Green House Gas (GHG))削減効果

本プロジェクトでは、研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」と研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」を両輪として進めた。①の成果としては、ケイ砂から TEOS を直接製造するための基礎となる合成手法を開発した。当該手法は TEOS の製造のみならず、今後の展開によって幅広いシリコン材料の製造に応用可能であると考えられる。また、②については、②-1 ケイ素－炭素結合形成技術、②-2 ケイ素－酸素結合形成技術、②-3 ケイ素－ケイ素結合形成技術、②-4 触媒固定化基盤技術について研究開発を重ねた結果、高機能シリコン製品の基盤となる新規有機ケイ素材料を開発し、ユーザー企業に試料提供を行っている。

以上から、本プロジェクト成果による GHG 排出量削減効果については、下記のように整理される。ここでは、以下、1)について③-1 に、2)について③-2 に記述する。

1) 本プロジェクトで開発した新規有機ケイ素機能性化学品合成法<sup>1)</sup>の普及によるシリコン等の製造に伴う GHG 排出量削減効果

2) 本プロジェクトで開発した優れた有機ケイ素機能性化学品の普及によるシリコン市場拡大に伴う GHG 排出量削減貢献量

③-1 本プロジェクトで開発した新規有機ケイ素機能性化学品合成法の普及によるシリコン等の製造に伴う GHG 排出量削減効果

TEOS については①で紹介したとおり、詳細なライフサイクル分析を行い、既存の製造方法による GHG 排出量  $5.2 \text{ kg} \cdot \text{CO}_2\text{e}/\text{kg} \cdot \text{TEOS}$  を新製造法では 74%削減できることを明らかにした<sup>2-4)</sup>。TEOS の市場については、2019 年に約 80 千トン/年と考えられることから、2030 年には 117 千トン/年になると想定される (CAGR3.5%と仮定)。SDGs の認知拡大等に代表される環境意識の高まりは今後も加速し、2030 年には抜本的省エネルギーが可能となる上に、環境汚染物となる塩化物を排出しない本プロジェクトで開発した新製造法は市場の 3 分の 2 程度を占めると想定する。以上の数値から TEOS 製造における本プロジェクト開発手法の GHG 排出量削減効果は下記の式で計算される。

$$5.20 \times 0.74 \times 117,000 \times 0.67 = \underline{302,000} \text{ (トン-CO}_2\text{e/年)}$$

TEOS 以外のシリコン製品の製造に伴う GHG 削減効果については、TEOS よりは小さくなるものの、シリコン製造に伴う GHG 排出量の 66%を占める金属ケイ素製造工程が省けることから 50%の省エネルギーになると推定する。

本プロジェクトの成果が実装されやすいと考えられる分野は③-2 で詳しく紹介する GSC レポート<sup>5)</sup>の 26 ケーススタディ (表③-2-3-1) のうち、機能性が重要と考えるシーラントや輸送機関用部材の以下の 15 ケースと想定される (太字アンダーラインは特にプロジェクト成果の実装可能性が高い 6 用途)。

キッチン/浴室用シーラント

エキスパンションジョイント用シーラント

変圧器用オイル

耐熱産業用コーティング剤

家庭用器具の耐熱コーティング剤

グリーンタイヤ

車輻排気管用コーティング剤

自動車接着剤

複層ガラス窓ユニット用シーラント

構造接着用シーラント

ガラス繊維処理剤用シラン

コーティング剤用接着促進剤

自動車エンジン廻り用エラストマー

ポリカーボネート用コーティング剤

船底塗料

各ケーススタディの製品の製造に伴う GHG 排出量 (Carbon Footprint of Products (CFP)、 $\text{kg}\cdot\text{CO}_2\text{e}/\text{kg}$ ) は、表③-2-3-2 の B. と C. から求めることができる ( $2.00\sim 7.37 \text{ kg}\cdot\text{CO}_2\text{e}/\text{kg}\cdot\text{製品}$ 、詳細は③-2-3 で記述)。2030 年には環境負荷の小さい省エネルギー製造法が浸透し、太字アンダーラインで示した用途用には 40%、その他の用途用には 20%を占めると想定すると、各用途における GHG 排出量削減効果は表③-1-1 の E 列 (新製造法による GHG 削減効果) のとおりとなる。E 列の合計値は 749 千トン- $\text{CO}_2\text{e}/\text{年}$ となるので、本プロジェクトの成果による 2030 年における GHG 排出削減量は下記の式により、1,051 千トン- $\text{CO}_2\text{e}/\text{年}$ と算出される。

$$\begin{aligned} & 302 \text{ 千トン-}\text{CO}_2\text{e}/\text{年} \text{ (TEOS)} + 749 \text{ 千トン-}\text{CO}_2\text{e}/\text{年} \text{ (その他シリコン製品)} \\ & = \underline{1,051} \text{ 千トン-}\text{CO}_2\text{e}/\text{年} \end{aligned}$$

表③-1-1 本プロジェクトで開発した製造法による GHG 排出量削減効果

ケーススタディ	D. 出荷量 (日米欧) (t/年) <sup>*1</sup>	E. 新製造法による GHG削減効果 (ktCO <sub>2</sub> e/y)
キッチン／浴室用シーラント	79,400	95.28
複層ガラス窓ユニット用シーラント	56,700	81.97
エキスパンションジョイント用シーラント	38,900	15.56
構造接着用シーラント	10,100	7.78
変圧器用オイル	2,500	4.64
ガラス繊維処理剤用シラン	10,100	0.65
耐熱産業用コーティング剤	9,300	1.81
コーティング剤用接着促進剤	4,700	0.44
家庭用器具の耐熱コーティング剤	8,700	1.13
自動車エンジン廻り用エラストマー	9,600	44.89
グリーンタイヤ	360,100	7.08
ポリカーボネート用コーティング剤	10,200	1.33
車輻排気管用コーティング剤	1,900	0.29
船底塗料	1,900	0.07
自動車接着剤	3,200	3.94
シリコーン製品合計(2010年の日米欧市場 1,140kt/年)		266.86
シリコーン製品合計(2030年の世界市場 3,200kt/年)		749.09

D 列の数値（出荷量）は参考資料<sup>5)</sup>の Table 1 を基に作成

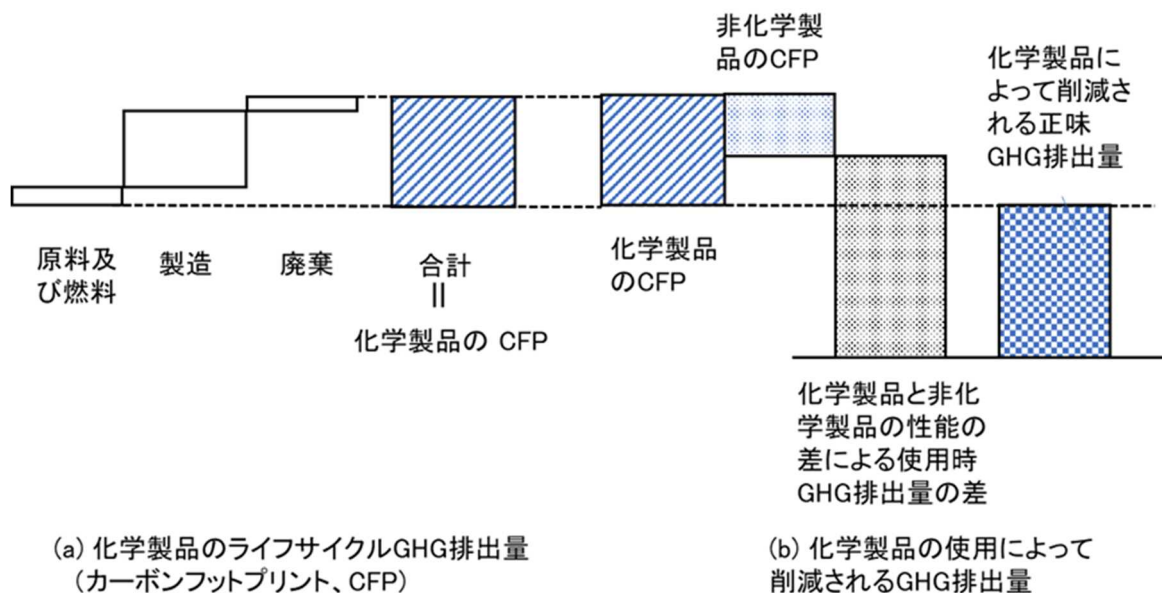
③-2 本プロジェクトで開発した優れた有機ケイ素機能性化学品の普及によるシリコーン市場拡大に伴う GHG 排出削減貢献量

③-2-1 有機ケイ素化学品のカーボンバランス

研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」の図①-1-21 では、有機ケイ素化学品の一つである TEOS について、原料調達、製造から製品に至るまでの GHG 排出量（カーボンフットプリント、CFP）の算出結果を従来製造法と新製造法で比較した。この手法は、各製品製造における CFP 絶対値を計算するものであり、当該製品を利用することによって削減される GHG 排出量は考慮されない。

近年、ある製品が社会の持続可能性（Sustainability）に及ぼす真の影響（Impact）を評価するためには、当該製品を利用せず他の製品を利用した場合の GHG 排出量と比較する必要があるとの議論がなされている<sup>6,7)</sup>。自動車の軽量化に寄与する合成樹脂を例としてあげれば、

合成樹脂の CFP のみによって持続可能性に及ぼす影響を評価するだけでは不十分であり、合成樹脂の利用による車体軽量化によって減少する自動車の燃料消費を考慮した上で、持続可能性に及ぼす影響を「カーボンバランス」として評価すべきとの議論である。



図③-2-1-1 カーボンライフサイクル分析(c-LCAの考え方)

(参考資料<sup>6)</sup>のExhibit 2を参考にして作図)

国際化学工業協会協議会 (International Council of Chemical Association, ICCA) は 2009 年に、化学製品を使用した最終製品のライフサイクル全体で排出される GHG 排出量と、当該化学製品以外を用いた場合のライフサイクル全体で排出される GHG 排出量の比較により化学製品による GHG 排出量削減効果を算定する、“カーボン・ライフサイクル分析 (c-LCA)” と呼ばれる解析を行い、カーボンバランスとしては、化学製品が世界の GHG 排出量削減に貢献していることを示した (図③-2-1-1)<sup>6)</sup>。図が示すとおり、化学製品の CFP が非化学製品の CFP より大きい場合でも、使用時の GHG 排出量について非化学製品が化学製品を大きく上回る場合に、化学製品の使用による GHG 排出量削減効果が生じる。このような考え方により算出される GHG 排出削減効果は削減貢献量あるいは回避排出量 (アボイデッドエミッション、Avoided emissions) と呼ばれ、化学業界を中心に普及が図られている<sup>7)</sup>。

欧州、北米、日本のシリコン工業会を統括する Global Silicones Council (GSC)では、同様の手法を用いて、欧州、北米、日本の三地域で、シリコン製品の製造、利用、廃棄の GHG 排出量を求め、用途ごとに比較製品の GHG 排出量と比較し、その結果から上記 GHG 削減貢献量を算出した<sup>5)</sup>。以下、③-2-2～③-2-3 では、参考資料<sup>5)</sup>で紹介されているシリコン製品による GHG 削減貢献量算出結果の要点を示す。

### ③-2-2 シリコン製品製造の GHG 排出量の算出

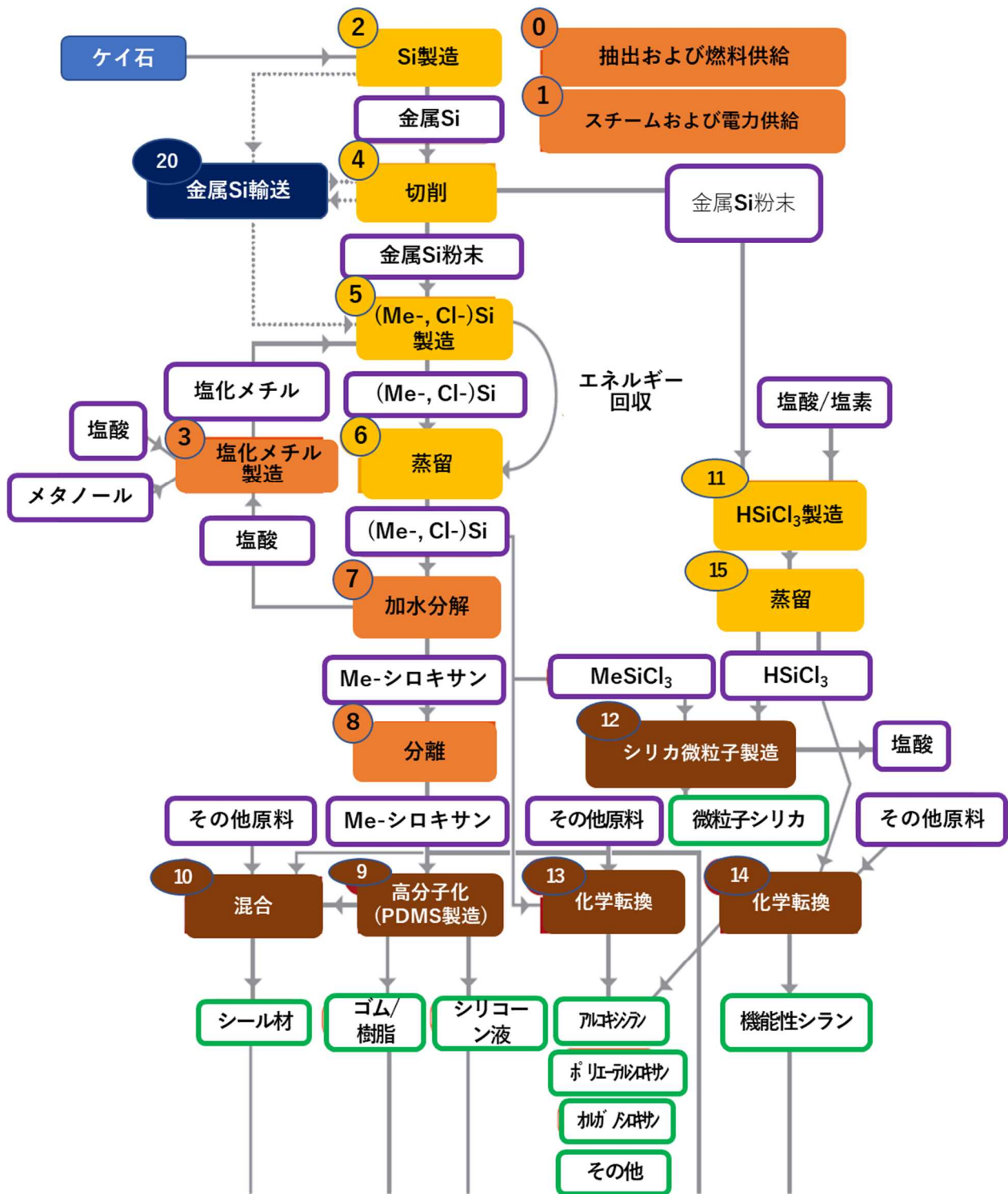
従来法によるシリコン (シロキサン) の代表的な製造工程を示す (図③-2-2-1)。シロキサンとシランの製造に使用される主な原材料は、金属ケイ素、メタノール、塩酸である。シ



シリコンのライフサイクルにおける GHG 排出量 (CFP) の中では、金属ケイ素の製造に伴う GHG 排出量が最も大きく、60%以上を占めている。金属ケイ素は、採掘された高純度ケイ石と還元剤から電気アーク炉で製造される。還元剤としては、石炭、石油コークス、コークスなどの化石原料や、木炭、ウッドチップなどのバイオベース原料から製造される合成ガス (CO、H<sub>2</sub>) が用いられる。

2010 年の金属ケイ素の世界総生産量は約 190 万トンであり、うち中国の生産量が約 115 万トンで、世界生産量の 60%を占めている。金属ケイ素の世界需要については、40~50%がアルミニウム合金用に、20%が半導体、太陽電池製造インゴット用に、30%がシリコン原料用となっている。欧州、北米、日本におけるシリコン製品に使用される金属ケイ素製造の GHG 排出量を調査した結果、約 10.0 kg (±2.5 kg)・CO<sub>2</sub>e/kg・Si という値が得られた。

上記算出における GHG 排出量の不確実性の最大要因は電力構成であり、電力源を石炭火力など化石資源燃料とするか再生可能エネルギーとするかによって金属ケイ素製造に伴う GHG 排出量は大きく異なる。GSC のレポートでは、Euroalliages (Association of European Ferro-Alloy Producers、欧州合金鉄製造者協会) のデータ、文献データ、専門家のアドバイス、欧州の電力構成と還元剤構成を用いて金属ケイ素製造の GHG 排出量を算出している。その結果、電力消費に伴う GHG 排出量として 6.0 kg・CO<sub>2</sub>e/kg・Si、還元ガス製造に伴う GHG 排出量として 3.9 kg・CO<sub>2</sub>e/kg・Si を算出し、合計値 9.9 kg±2.5 kg・CO<sub>2</sub>e/kg・Si (± 25 %)を全 GHG 排出量として報告している。± 25 %の誤差の主原因は、上述のとおり、世界各地での電力構成の違いであり、金属ケイ素製造 (図③-2-2-1 における②の工程) が行われた場所の電力構成がシリコン製品の GHG 排出量を左右することとなる。



図③-2-2-1 従来法によるシリコンの製造工程

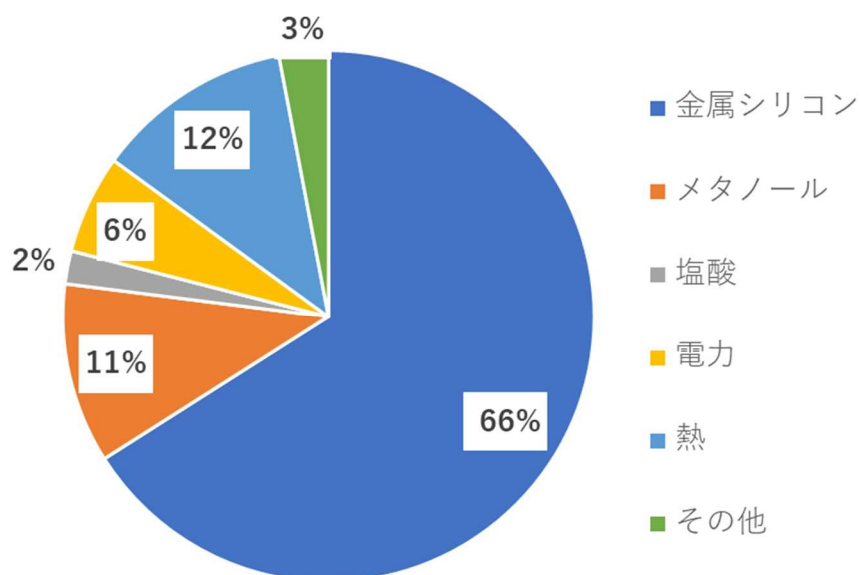
注) 緑枠で囲まれた製品が GHG 排出量を算出した主要シリコン製品。黄色および橙色で示す工程が主要シリコン製造工程。うち、②、④、⑤、⑥の GHG 排出量大きい。

(参考資料<sup>5)</sup> の Figure 1 を基に作成)

表③-2-2-1 各工程およびシリコン製品の GHG 排出量

対象物質	工程	GHG 排出量 (kg-CO <sub>2</sub> e/kg product)
	原材料の輸送	0.10
	メチルシロキサン(MS)製造	6.12
<b>メチルシロキサン</b>	<b>小計</b>	<b>6.22</b>
	液、油への高分子化 (PDMS 製造)	0.10
<b>PDMS, 液および油状シリコン</b>	<b>小計</b>	<b>6.31</b>
	ゴム、樹脂への高分子化	0.19
	混合	0.17
<b>PDMS, ゴムおよび樹脂状シリコン</b>	<b>小計</b>	<b>6.58</b>
	製品の搬送	0.19
<b>その他</b>	クロロシラン製造	3.40
	メチルクロロシラン製造	3.38
<b>シリカ</b>	焼成シリカ製造	9.50

(参考資料<sup>5)</sup> の Table 2 を基に作成)



図③-2-2-2 シリコン製造の GHG 排出量における各要素の構成割合

(参考資料<sup>5)</sup> の Figure 2 を基に作成)

シリコーン製品の総市場量の90%以上を占めるシリコーンオイル、シーラント、ゴム、樹脂の化学組成は、ポリジメチルシロキサン（PDMS、図③-2-2-1の⑨）と同じもしくは類似である。このため、各シリコーン製品製造に伴うGHG排出量（CFP）については、PDMSをベースとして算出した。表③-2-2-1は、金属ケイ素（②）から出発して、図③-2-2-1に沿って、メチルシロキサン（図中、Me-シロキサン）、PDMS類似組成のシリコーン液、ゴム/樹脂状シリコーンを製造する工程のGHG排出量を表す。液・樹脂状PDMSのGHG排出量は、おおよそ $6.3 \pm 1.3 \text{ kg} \cdot \text{CO}_2\text{e}/\text{kg} \cdot \text{PDMS}$ と算出される。図③-2-2-2はシリコーン製造工程における各要素のGHG排出量の割合を示す。前述のとおり、金属ケイ素製造に伴うGHG排出量が66%を占め、さらに、熱、電力などの投入エネルギーが20%近くとなっている。

一部のシリコーンやシラン（例えば、アルコキシシラン、ポリエーテルシロキサン）、シリコーン樹脂、機能性シラン、焼成シリカの製造には、クロロシランやメチルクロロシランが使用される（図③-2-2-1の右側⑩、⑮の流れ）。トリクロロシラン（ $\text{HSiCl}_3$ ）は、水素を官能基で置換して、機能性シランの製造に使用される。機能性シランについては、製造に必要とされる官能基置換原料（例、高級アルコール）のGHG排出量も大きな影響を及ぼすが、加水分解、アルコール分解など、蒸留後の下流工程は、蒸留までの工程と比較して影響が小さい。合成非晶質シリカ（微粒子シリカまたは焼成シリカ）は、クロロシランまたはメチルクロロシランを燃焼して製造する。生成する塩酸は回収され、塩化メチル化プロセスで再使用されることとなる。以上の諸条件を加味して算出された値を表③-2-2-1最下段（シリカの欄）に示す。

### ③-2-3 シリコーン製品使用時のGHG排出削減貢献量（回避排出量）の算出

シリコーン製品の使用がGHG排出量に及ぼす効果は多様であり、少量のシリコーン製品が膨大なGHG排出量削減につながる例もあれば、GHG排出量削減効果がない場合もある。GSCのレポートでは、表③-2-3-1に示した26のケーススタディでGHG排出量削減効果を調査している。いくつかのケースでは、シリコーンだけではなく、他の製品や技術の組み合わせによってGHG排出量削減が可能となるものもあるため、シリコーン製品の寄与は適切に按分して求めた。廃棄時のGHG排出については十分な情報が得られず、誤差が大きい。廃棄時のGHG排出量はCFP全体の3%程度であることから、総合的には大きな誤差要因とはならないと考えられる。表に示す26のケーススタディによって、日米欧の合計シリコーン販売量1,141,900トンの59%をカバーしている。

表③-2-3-1 26 ケーススタディの概要

(参考資料<sup>5)</sup>のTable 3を基に作成)

ケーススタディ	GHG排出量に及ぼす影響
建築用	
キッチン／浴室用シーラント	他物質と比較して使用時の影響はない
複層ガラス窓ユニット用シーラント	密閉性の差が熱貫流率(U値)に影響を与えるため、エネルギー消費量に差異をもたらす
エキスパンションジョイント用シーラント	他物質と比較して使用時の影響はない
構造接着用シーラント	シリコンを用いたシステムは材料使用量を削減し、冷暖房時のエネルギー削減をもたらす
石造物撥水剤－コンクリート用	シラン製品は内部コンクリート構造を保護するため、コンクリートや鉄鋼の削減をもたらす
石造物撥水剤－レンガ用	シリコン製品はレンガ材を湿度から保護すると同時に、熱貫流率を改善し、暖房エネルギーの削減に寄与する
建築物断熱材用ポリウレタン添加剤	発泡剤によってカーボンフットプリント(CFP)が異なる
電気/電子製品用	
電気製品断熱材用ポリウレタン添加剤	断熱効果の差は電力エネルギー消費の差をもたらす；また、添加剤によってCFPが異なる
変圧器用オイル	シリコン利用によって小型化され、安全性が高まる；両者により他構造の節減につながる
電気絶縁体	他物質と比較して使用時の影響はない；漏洩電流の違いは定量化できない
太陽電池グレードシリコン用クロロシラン	太陽光発電にはソーラーグレードシリコンが必要；太陽光発電により化石資源使用量が節減できる
産業用	
紙製造用消泡剤	高速生産によってパルプ工場の効率が向上し、蒸発によって失われる水量と化学薬品使用量が減少する
塗料添加剤	表面平滑化用の塗料添加剤により、塗料使用量と乾燥エネルギーが節減できる
ガラス繊維処理剤用シラン	ガラス繊維強化によりポリマー材料効率が向上する（ポリマー材料が節減できる）
耐熱産業用コーティング剤	ホウロウ使用量あるいは鉄/亜鉛塗装が節減できる
コーティング剤用接着促進剤	塗料の製造量および製造時に用いる溶剤蒸発量が削減できる
日用品/生活用品	
洗剤用消泡剤	洗剤および洗浄時の電力資料量が削減できる

哺乳瓶用乳首	使用時は影響ないが、寿命の違いによる交換頻度を考慮する
家庭用器具の耐熱コーティング剤	塗料の製造量および製造時に用いる溶剤蒸発量が削減できる
加熱調理器具	他物質と比較して使用時の影響はない
自動車/船舶用	
自動車エンジン廻り用エラストマー	モーターの効率化に貢献し、燃費削減に寄与する
グリーンタイヤ	ころがり摩擦の減少により燃費削減に寄与する
ポリカーボネート用コーティング剤	自動車部品の軽量化により燃費削減に寄与する
車輻排気管用コーティング剤	塗料の製造量および製造時に用いる溶剤蒸発量が削減できる
船底塗料	船底の汚染防止により燃費削減に寄与する
自動車接着剤	他物質と比較して使用時の影響はない

GSC レポートが取り上げた 26 のケーススタディについての GHG 排出量削減効果をまとめた結果を示した（表③-2-3-2）。シリコン製品ではシリコンがフィラーや他の材料と混合され、製品におけるシリコンの割合（「製品中に含まれるシリコン割合」、A.）が、100%ではない場合がある。従って、シリコン（含有）製品の市場はシリコン出荷量を A. の数値で除して求めた。シリコン製品の利用によって実現された GHG 削減量（「シリコン利用による GHG 削減量」、B.）については、負の場合は削減効果があることを、正の場合は排出量が増加することを示す。

一番右のカラム（C.）は、シリコン製品の利用によって削減される GHG 排出量をシリコン製造から廃棄に至るまでの GHG 排出量で割った値である。したがって、1 より大きい数値は、シリコン製品の生産と廃棄処理による GHG 排出量よりもシリコン利用によって削減される GHG 排出量の方が大きいことを示す。すなわち、C のカラムが 1 より大きい値であれば、B のカラムは負となり、シリコン製品の利用によって GHG 排出量が削減されることになる。

表③-2-3-2 26 ケーススタディの製品中シリコン割合と GHG 排出量削減効果

(参考資料<sup>5)</sup> の Table 4 の数値を基に作成)

ケーススタディ	A. 製品中のシリコン割合 (%) <sup>*1</sup>	B. シリコン製品利用によるGHG削減量 (kg・CO <sub>2</sub> ・e/kg・製品) <sup>*2</sup>	C. GHG 排出量の(節減/製造)比 <sup>*3</sup>
キッチン/浴室用シーラント	90%	-0.6	1.1
複層ガラス窓ユニット用シーラント	90%	-193.0	27.7
エキスパンションジョイント用シーラント	45%	0.2	0.9
構造接着用シーラント	45%	-41.2	11.7
石造物撥水剤-コンクリート用	100%	-149.5	25.3
石造物撥水剤-レンガ用	100%	-64.4	13.2
建築物断熱材用ポリウレタン添加剤	100%	-8.7	2.7
電気製品断熱材用ポリウレタン添加剤	100%	-79.8	17.0
変圧器用オイル	100%	-3.2	1.6
電気絶縁体	50%	-6.7	2.4
太陽電池グレードシリコン用クロロシラン	100%	-25.6	7.5
紙製造用消泡剤	20%	-48.6	27.1
塗料添加剤	100%	-2.5	6.8
ガラス繊維処理剤用シラン	100%	-89.7	27.1
耐熱産業用コーティング剤	100%	-35.7	7.3
コーティング剤用接着促進剤	100%	-393.4	170.1
洗剤用消泡剤	100%	-99.8	12.7
哺乳瓶用乳首	100%	4.4	0.3
家庭用器具の耐熱コーティング剤	100%	-90.4	13.8
加熱調理器具	100%	-1.7	1.2
自動車エンジン廻り用エラストマー	100%	-566.5	86.3
グリーンタイヤ	100%	-362.1	66.5
ポリカーボネート用コーティング剤	100%	-14.0	2.9
車両排気管用コーティング剤	100%	-46.8	9.2
船底塗料	100%	-1.257.8	182.2
自動車接着剤	100%	-183.1	28.4



---

\*1シリコン製品中に含まれるシリコンの割合。

\*2シリコン製品を1 kg利用することによって削減されるGHG排出量(図③-2-1-1参照)。

\*3シリコン製品利用によって削減されるGHG排出量をシリコン製品製造に要するGHG排出量で除した値。

調査したケーススタディについて、シリコン製品利用による正味 GHG 排出量削減効果の全体量を以下に示す(表③-2-3-3 (F.))。F. のカラムの数値は、それぞれについてのシリコンの出荷量 (D.) を表③-2-3-1 の A. のカラムの値 (製品中のシリコンの割合) で除してシリコン(含有)製品の量を求め、さらに B. のカラムの値 (シリコン製品利用による GHG 削減量) を乗じて算出した。表③-2-3-3 に示すとおり、調査した 26 ケーススタディで実現した GHG 排出量削減効果は年間約 51 Mt-CO<sub>2</sub>e で、節減量/排出量比の平均は 13.7 と算出された。

表③-2-3-3 26 ケーススタディにおけるシリコン利用による正味 GHG 削減効果

26のケーススタディ	D. 出荷量 (日米欧) (t/年) <sup>*1</sup>	C. GHG排 出量の(節 減/製造)比	F. 正味GHG排 出量削減効果 (Kt-CO <sub>2</sub> e/年) <sup>*2</sup>
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
石造物撥水剤-コンクリート用	2,500	25.3	-378
石造物撥水剤-レンガ用	10,100	13.2	-650
建築物断熱材用ポリウレタン添加剤	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
コーティング剤用接着促進剤	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

ケーススタディの合計	670,900	13.7	-51,208
Ⅱ. ケーススタディ対象外用途	114,000	6.7	-5,530
Ⅲ. GHG削減効果が確認されていない用途	357,000	0.0	-2,500
全市場／加重平均	1,141,900	8.9	-54,240

\*1日米欧を合計した各ケーススタディにおけるシリコンの出荷量。

\*2各ケーススタディにおけるGHG排出削減量。シリコン(含有)製品の出荷量は、D. 市場規模(日米欧)をA. 製品中のシリコン割合で除した量であるため、 $F = B \times D \div A$ によって求められる。

(参考資料<sup>5)</sup>のTable 8を基に作成)

シリコン製品の利用によってGHG排出量が削減される例は下記のとおりである。

#### A. 化石燃料消費削減への貢献

- 1) 効率的輸送への貢献  
(グリーンタイヤ、自動車用エラストマー、船底塗料)
- 2) 自動車の軽量化による燃料節約への貢献  
(自動車用接着剤、ポリカーボネート用コーティング剤)
- 3) 暖房エネルギーの節約に貢献  
(高品質のシーラントや接着剤、レンガ用撥水剤、塗料添加剤)
- 4) 電力消費量の削減への貢献  
(電気製品断熱材用ポリウレタン添加剤、洗剤用消泡剤)
- 5) プロセス効率化への貢献  
(紙製造用消泡剤)
- 6) 太陽電池生産への貢献  
(太陽電池用シリコンの生産に使用されるクロロシラン)

#### B. 他の材料の生産量節約への貢献

- 7) シリコンコーティングによる材料寿命延伸への貢献  
(石造物撥水剤、車両排気管用・工業用・その他のコーティング剤)
- 8) 材料のより効率的な使用への貢献  
(塗料添加剤、接着促進剤、ガラス繊維処理剤用シラン、洗剤用消泡剤、変圧器用オイル)
- 9) 他材料との比較において、材料の節減、生産・回収の効率化、等により同等の機能を果たすことによる貢献  
(キッチン／浴室用シーラント、変圧器用オイル、ベーカリー、建築物・電気製品断熱)

## 材用ポリウレタン添加剤)

特に GHG 排出量削減効果が大きいのは以下の 3 ケースであり、合計約 80%を占める (表③-2-3-3 (F.) )。

### 1) 自動車エンジン廻り用エラストマー

エンジンがより高温で作動可能となり、エンジン効率が向上する。シリコンゴムは、エンジン廻りの高温に耐えることが可能な唯一のゴムであり、耐久性が高く、硬化も脆化もしない。アイソレータ、シーラント、封止材 (スパークプラグブーツなど) などに使用され、乗用車や商用車の燃料節約に貢献する。調査した全 GHG 排出量削減効果の 38%に相当する。

### 2) 複層ガラス窓ユニット用シーラント

複層ガラス (IG) 窓ユニットは日光に晒されるため、安定性が高く、紫外線に強いシリコンが多く用いられる。他のシーラントは経時的に脆化し、IG ユニットの気密性が失われ、断熱性能が低下するが、シリコンシーラントでは、窓の寿命が尽きるまで気密性が保たれるため、冷暖房エネルギーの低減に貢献する。調査した全 GHG 排出量削減効果の 24 %に相当する。

### 3) 太陽電池グレードシリコン用クロロシラン

クロロシランは、太陽電池や半導体ウェハに使用される高純度金属ケイ素の精製に用いられる。高純度 (ソーラーグレード) 金属ケイ素は太陽光発電の主力製品であり、化石エネルギー資源使用による GHG 排出量削減に貢献する。調査した全 GHG 排出量削減効果の 18%に相当する。

また、GHG 排出削減合計量の 95%以上は、上記 3 ケースおよび下記 8 ケースを合わせた 11 のケースによる。

### 4) グリーンタイヤ

タイヤにシランや析出シリカを混合することで、転がり抵抗を減らし、燃料消費を低減する。

### 5) 紙製造用消泡剤

パルプ製造におけるシリコンベースの消泡剤は、鉱物油ベースの消泡剤よりも効率的であり、洗浄工程での水と化学薬品の使用量を最小限に抑えることができる。

### 6) 自動車用接着剤

ガラス繊維強化プラスチックのような軽量素材は、スポット溶接ができず、車体との接着が必要である。シリコン接着剤は、自動車の軽量化により燃費低減に貢献する。

### 7) 構造接着用シーラント

シリコン系接着剤を用いてガラスを接着する構造は、ゴム製ガスケットを用いてガラスを窓枠に固定する構造に比べて、断熱性や気密性に優れている。これにより、冷暖房のエネルギー需要を低減することに貢献する。

### 8) 洗浄用消泡剤

少量のシリコン系消泡剤の添加によって、少量の洗剤による低温での洗濯が可能に

なる。

9) コーティング剤用接着促進剤

シランベースの接着促進剤によりコーティング塗膜の寿命が延びるため、必要な塗料及び溶剤量の節減を可能にする。

10) 石造物撥水剤ーレンガ用

レンガ外壁を乾燥状態に保つことにより、断熱性や保温性が向上し、暖房エネルギーの節減を可能にする。

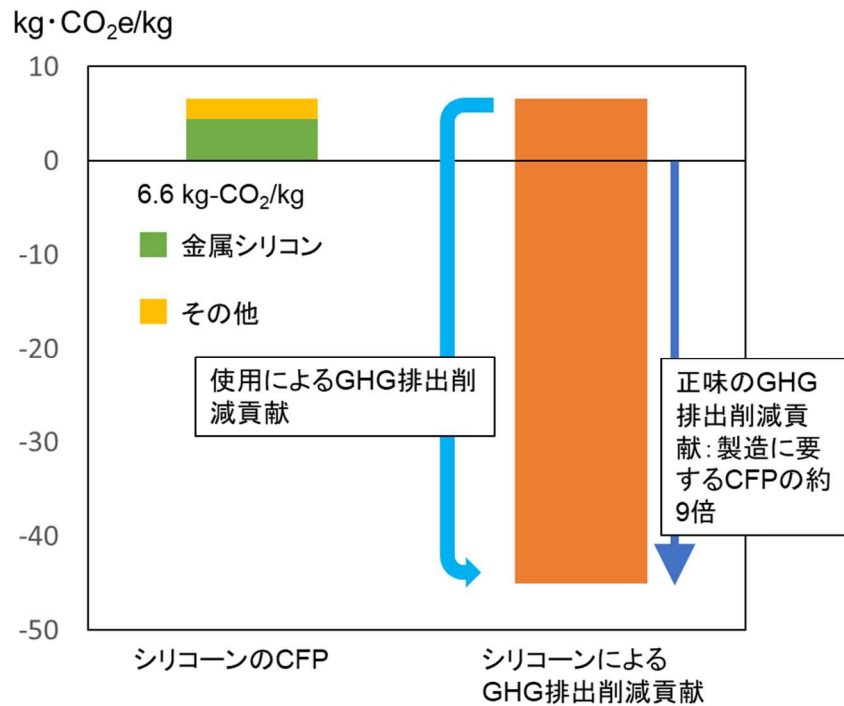
11) 電気製品断熱材用ポリウレタン添加剤

ポリエーテルシロキサンの添加により、微細なポリウレタン (PU) フォームの製造が可能となる。この PU フォームは優れた断熱性により、冷蔵庫など電気製品の電力消費量の削減に貢献する。

③-2-4 シリコンおよびシラン製品カーボンバランスについてのまとめ

シリコンおよびシラン製品のカーボンバランス (GHG 排出削減貢献量。製造、流通、廃棄に要する GHG 排出量と使用に伴い削減される GHG 排出量の比較) を求めるため、市場全体の 59% をカバーする 26 のケースについて調査し、51.2 百万トン/年の削減効果があることがわかった (表③-2-3-3、I)。次に、ケーススタディ対象外のうち、ケーススタディの結果を応用可能な用途について外挿し、さらに 5.5 百万トンの GHG 排出量が削減されていることがわかった (表③-2-3-3、II)。残りのシリコン製品 (35.7 百万トン/年) については、製造及び廃棄に要する GHG 排出量 (2.5 百万トン/年) のみを考慮し、使用に際して GHG 排出量は削減されないこと (削減貢献量はゼロ) とした (表③-3-2-3-3、III)。

以上を総合すると、日米欧で使用されているすべてのシリコン、シロキサン、シラン製品によって実現される正味の GHG 削減貢献量は、これらの製品の製造、流通、廃棄に要する GHG 排出量の約 9 倍 (誤差範囲: 7~12) であり (図③-2-4-1)、正味 GHG 排出削減貢献量は、約 54 百万トン-CO<sub>2</sub>e/年 (誤差範囲: 42 百万トン-CO<sub>2</sub>e/年 (-22%) ~ 71 百万トン-CO<sub>2</sub>e/年 (+31%)) である。



図③-2-4-1 シリコーンによる GHG 削減貢献 (参考資料<sup>5)</sup> の Figure 6 を基に作成)

シリコーン、シロキサン、シラン製品の 1 kg あたりの製造に要するカーボンフットプリント (CFP、6.3~6.6 kg·CO<sub>2</sub>e/kg) は、他の多くの材料よりもはるかに高い (一般的なプラスチックが 2~4 kg·CO<sub>2</sub>e/kg、鉄が 0.5~4.5 kg·CO<sub>2</sub>e/kg) にもかかわらず、上記結果は、製造による GHG 排出量をはるかに上回る GHG 削減効果を生み出すことを示している。例えば、化学産業全製品についての GHG 排出量の節減/製造比は 2.66 であるのに対して、シリコーン製品では 8.9 である。また、調査した 26 件のケーススタディの中では、2 例 (エキスパンションジョイント用シーラントと哺乳瓶用乳首) のみが、GHG 排出量の (節減/製造) 比 < 1 であった。すなわち、他の 24 例ではシリコーン製品の製造、使用、廃棄の段階における GHG 排出量が、代替製品の GHG 排出量よりも少ないことを表している。以上の結果は、シリコーン製品は普及にともなって、GHG 排出量の削減に大きく貢献することを示している。

### ③-2-5 本プロジェクトの成果による GHG 排出削減貢献量

本プロジェクトの成果を活用した高性能有機ケイ素機能材料が社会実装されることにより、シリコーン製品の市場拡大が期待される。③-2-4 までで紹介したとおり、シリコーン製品の普及は GHG 排出量削減に貢献することから、本プロジェクトのアウトカムとしての GHG 削減貢献量については以下のように考えられる。

本プロジェクト成果の社会実装可能性が高い表③-2-5-1 に示す 15 分野において、プロジェクト成果の応用によりシリコーン市場が 5% (太字で示した特に社会実装可能性が高い 6 用途では 10%) 拡大すると仮定すると、各用途における GHG 排出量削減効果 (Avoided Emissions)

は右側の列 (G.) のように計算される。本プロジェクト成果により普及が拡大する有機ケイ素機能性化学品による GHG 排出削減貢献量は、G. 列の合計値 10,075 千トン-CO<sub>2</sub>e/年と算出される。

この数値を③-1 で求めた「本プロジェクトで開発した新規有機ケイ素機能性化学品合成法の普及によるシリコン等の製造に伴う GHG 排出量削減効果」約 1,031 千 t/年 (TEOS 製造に関わる 282 千トン・CO<sub>2</sub>e/年と表③-2-5-1 の E. の合計 749 千トン・CO<sub>2</sub>e/年の和) と比較するとおよそ一桁大きく、使用時の GHG 排出量の影響の大きさを示している。

表③-2-5-1 本プロジェクトで開発した製造法による GHG 排出量削減効果

ケーススタディ	E. 新製造法による GHG 削減効果 (KtCO <sub>2</sub> e/y)	G. 普及による GHG 排出削減貢献量 (Kt-CO <sub>2</sub> e/y)
キッチン/浴室用シーラント	95.28	5.4
複層ガラス窓ユニット用シーラント	81.97	1222.6
エキスパンションジョイント用シーラント	15.56	-1.6
構造接着用シーラント	7.78	92.5
変圧器用オイル	4.64	1.4
ガラス繊維処理剤用シラン	0.65	8.35
耐熱産業用コーティング剤	1.81	5.6
コーティング剤用接着促進剤	0.44	36.55
家庭用器具の耐熱コーティング剤	1.13	7.1
自動車エンジン廻り用エラストマー	44.89	1916.2
グリーンタイヤ	7.08	232.5
ポリカーボネート用コーティング剤	1.33	1.3
車輻排気管用コーティング剤	0.29	1.25
船底塗料	0.07	6.3
自動車接着剤	3.94	53.8
<b>シリコン製品合計</b> (2010 年の日米欧市場 1,140Kt/年)	266.86	3,589.25
<b>シリコン製品合計</b> (2030 年の世界市場 3,200Kt/年)	749.09	10,075.09



#### 参考文献

- 1) Fukaya N.; Choi S. J.; Horikoshi T.; Kataoka S.; Endo A.; Kumai H.; Hasegawa M.; Sato K.; Choi J. *New J. Chem.* **2017**, 41, 2224.
- 2) Nguyen T.; Fukaya N.; Sato K.; Choi J.; Kataoka S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 2192.
- 3) Nguyen T.; Fukaya N.; Choi S.; Sato K.; Choi J.; Kataoka S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 19997.
- 4) Nguyen T.; Fukaya N.; Sato K.; Choi J.; Kataoka S. *Bioresour. Technol.* **2022**, 344, 126188.
- 5) Brandt B.; Kletzer E.; Pilz H.; Hadzhiyska D.; Seizov P. “Silicon-Chemistry Carbon Balance (An assessment of Greenhouse Gas Emissions and Reductions)”, Executive Summary, Commissioned by Global Silicones Council (GSC), Centre Européen des Silicones, Silicones Environmental, Health and Safety Council of North America, Silicone Industry Association of Japan, [https://www.silicones.eu/wp-content/uploads/2019/05/SIL\\_exec-summary\\_en.pdf](https://www.silicones.eu/wp-content/uploads/2019/05/SIL_exec-summary_en.pdf)
- 6) “温室効果ガス削減に向けた新たな視点 (化学産業が可能にする低炭素化対策の定量的ライフサイクル評価); [https://www.nikkakyo.org/sites/default/files/iccaLCA\\_report2009.pdf](https://www.nikkakyo.org/sites/default/files/iccaLCA_report2009.pdf)
- 7) 岩本宗、化学経済、**2012**(6)、10.

### 3.3 研究発表・講演、文献、特許等の状況

#### 3.3.1 特許出願、論文、外部発表の状況

本事業の特許、論文、外部発表等の件数を以下に示す（表 3.3.1-1）。

表 3.3.1-1 特許、論文、外部発表等の件数（内訳）

年度	特許出願			論文		外部発表		
	国内	外国	PCT* 出願	査読 付き	その 他	学会発 表・講演	新聞・雑誌等 への掲載	その他
2012 年度	1	0	0	0	0	4	0	0
2013 年度	7	0	1	0	0	11	0	0
2014 年度	17	0	1	3	0	28	12	1
2015 年度	17	3	5	4	0	48	0	1
2016 年度	23	10	9	13	2	39	29	5
2017 年度	21	5	7	7	0	48	19	2
2018 年度	21	6	5	9	0	30	2	2
2019 年度	22	6	2	7	0	51	1	4
2020 年度	16	2	2	11	0	19	5	3
2021 年度	14	5	0	8	4	39	4	4
合計	159	37	32	62	6	317	72	22

(※Patent Cooperation Treaty：特許協力条約)

2022 年 9 月現在

### 3.3.2 成果の普及

成果の普及に向けた主な活動としては、以下が挙げられる。

#### 1) プレス発表

本事業の成果について、下記 10 件のプレス発表を実施し、成果の普及に努めた。

#### 1. 『砂の主成分であるシリカからケイ素化学産業の基幹原料を効率的に合成ー有機ケイ素原料の省エネルギー・低コスト製造に新たな道ー』

(2014年5月20日、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2014/pr20140520/pr20140520.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2014/pr20140520/pr20140520.html)

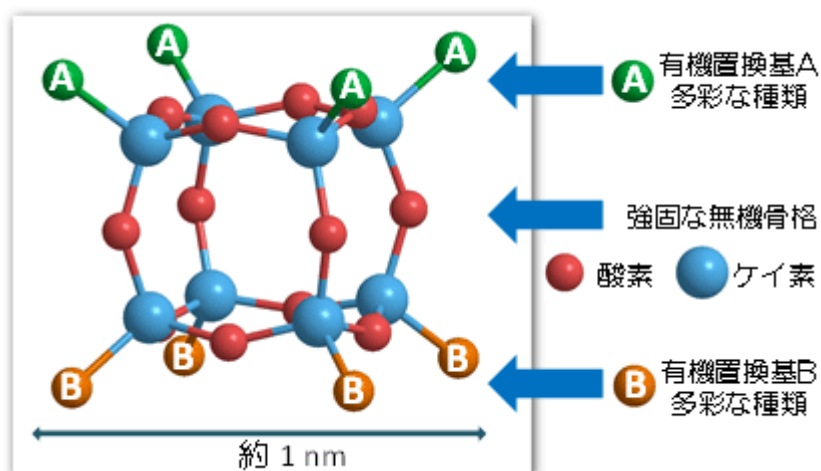


#### 2. 『ヤナスキューブの簡便な合成法を開発し、結晶構造の解析に成功ー2つの顔を持つケイ素と酸素からなる立方体ー』

(2016年5月27日、群馬大学、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2016/pr20160527/pr20160527.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20160527/pr20160527.html)



3. 『砂や灰などからケイ素化学の基幹原料を高効率に直接合成 —化学原料を安価で豊富な砂から製造する新たな可能性—』

(2016年10月25日、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2016/pr20161025/pr20161025.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2016/pr20161025/pr20161025.html)

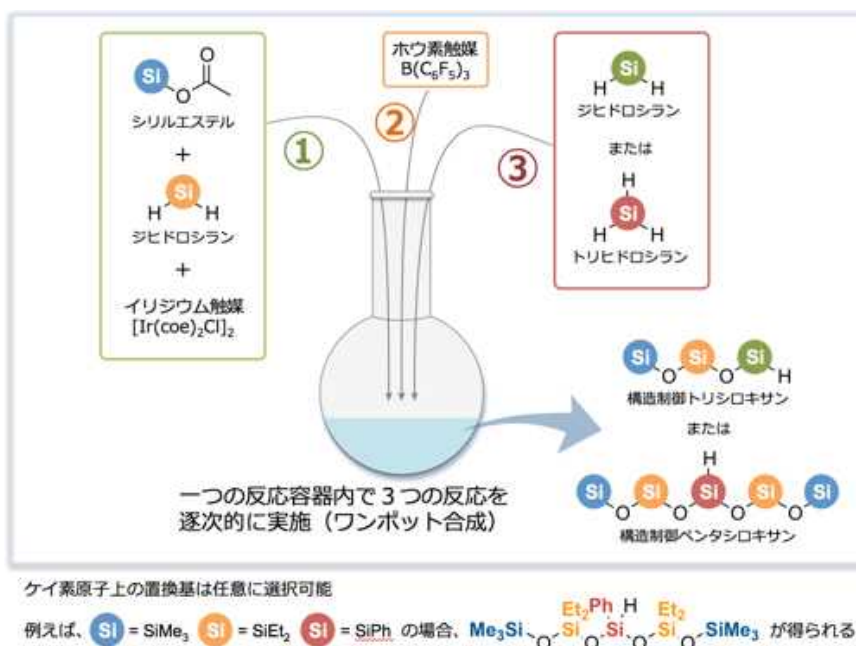


4. 『シロキサン結合のワンポット合成技術を開発 —高機能・高性能シリコン材料創出の鍵に—』

(2017年2月2日、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2017/pr20170202/pr20170202.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20170202/pr20170202.html)

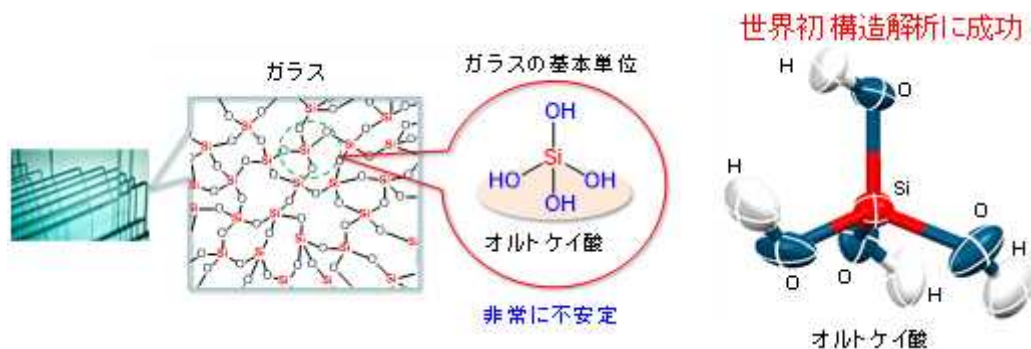


5. 『200年にわたる謎に終止符、ガラスの基本単位の構造を決定 — オルトケイ酸を用いた高機能・高性能ケイ素材料の創出に期待—』

(2017年7月26日、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2017/pr20170727/pr20170727.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2017/pr20170727/pr20170727.html)

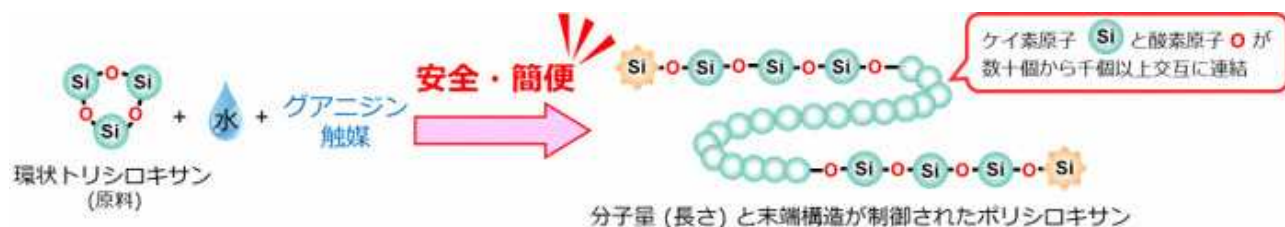


6. 『分子量や末端構造が制御されたポリシロキサン of 簡便な合成法を開発 — 高分子の構造制御による高機能・高性能シリコン材料創出の鍵に—』

(2018年2月20日、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2018/pr20180220/pr20180220.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2018/pr20180220/pr20180220.html)



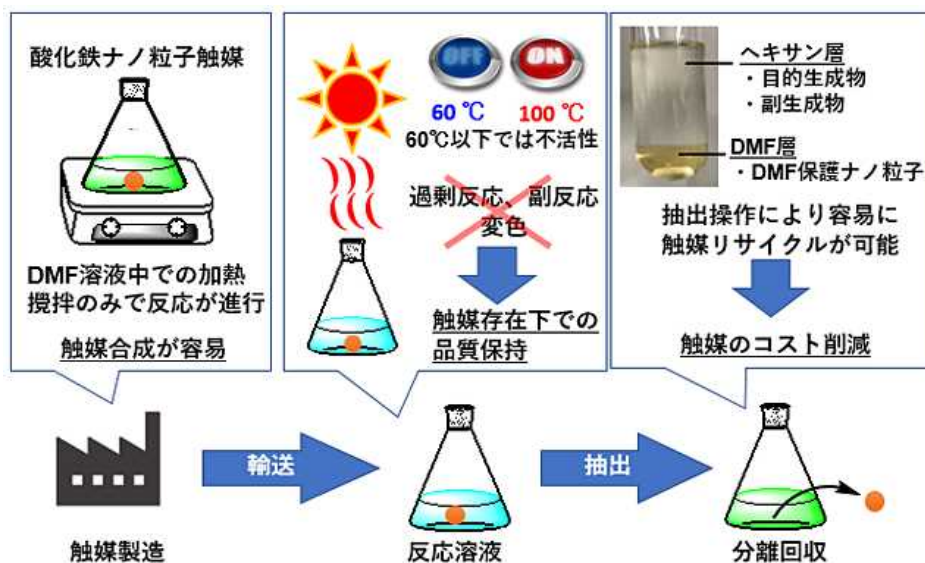
7. 『高性能な有機ケイ素材料製造のための酸化鉄ナノ粒子触媒を開発—製造プロセスの大幅な省エネルギー化とコスト低減を実現—』

(2019年4月15日、関西大学、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

<https://www.kansai-u.ac.jp/global/guide/pressrelease/2019/No4.pdf>



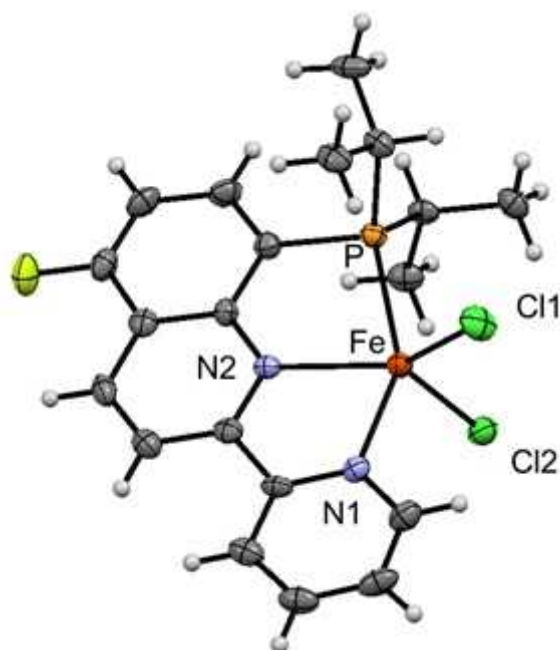


8. 『高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功 —空气中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売—』

(2020年12月14日、北里大学、大阪市立大学、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_101390.html](https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101390.html)

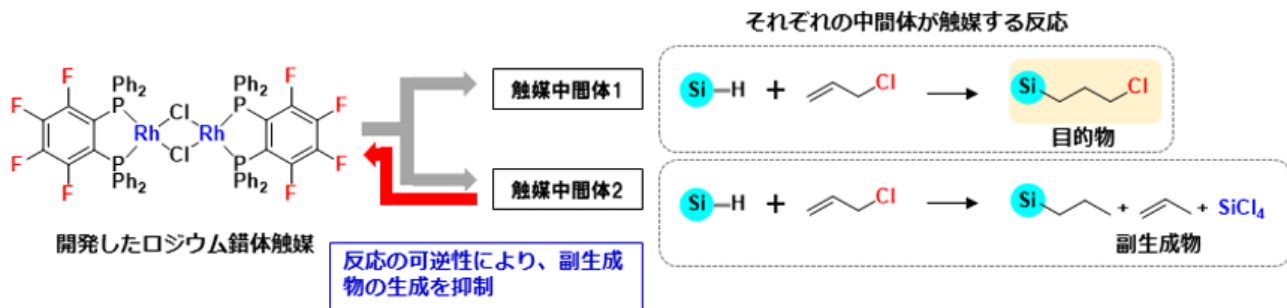


9. 『有機ケイ素原料を効率的に合成できるロジウム錯体触媒を開発 —シランカップリング剤の供給コストを抑え、高機能複合材料の低価格化を推進—』

(2021年5月11日、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2021/pr20210511/pr20210511.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20210511/pr20210511.html)

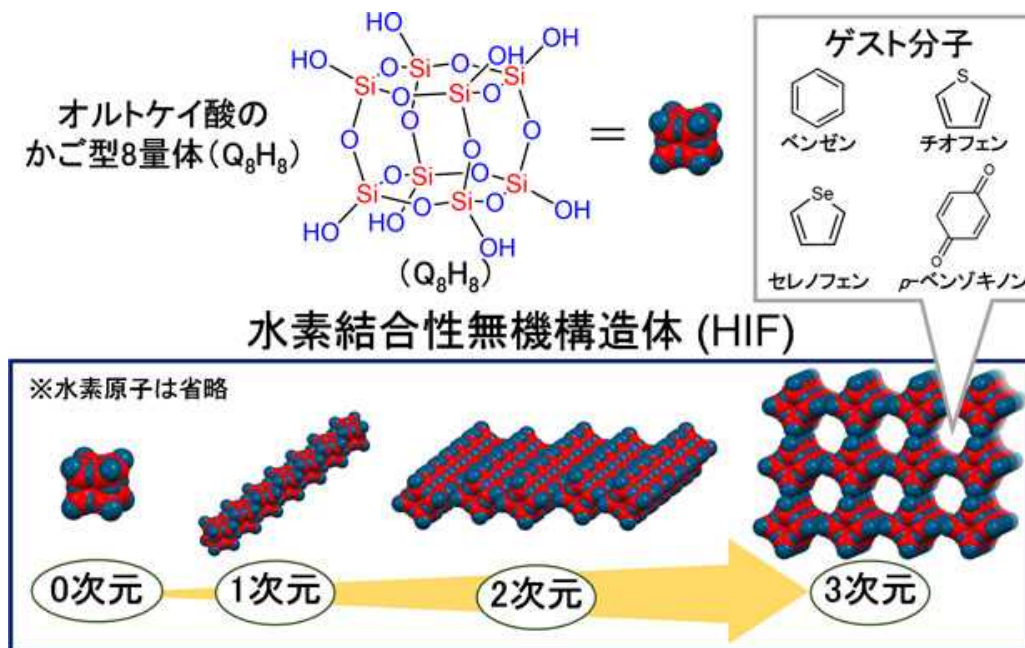


10. 『ベンゼン分子を平行に積層することに初めて成功 —水素結合性無機構造体 (HIF) を開発—』

(2021年12月10日、産業技術総合研究所、株式会社 リガク)

内容は、下記 URL で参照することができる。

[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2021/pr20211210/pr20211210.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2021/pr20211210/pr20211210.html)





## 2) ホームページでの情報発信

産業技術総合研究所触媒化学融合研究センターのホームページの中にケイ素事業のホームページを作成し（<http://silicon.pj.aist.go.jp/>）、ケイ素事業の概要や成果について紹介している（図 3.3.2-1）。

経済産業省未来開拓研究プロジェクト（2012-2013年度）／NEDOプロジェクト（2014-2021年度）

# 有機ケイ素機能性化学品 製造プロセス技術開発

（通称：ケイ素プロジェクト）

### プロジェクトの概要

本研究開発では、「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」および「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」という2つの研究課題に取り組むことにより、有機ケイ素材料の性能向上、新機能発現とともにコストダウンを達成し、エネルギー関連部材・電子機器用部材をはじめとする高性能・高機能部材開発を通して、有機ケイ素部材の市場拡大に繋がる基盤技術の開発を行います。

[→プロジェクト概要へ](#)

### トピックス

2022年02月01日	<a href="#">最終成果報告会が開催されます（2月25日）</a>
2021年12月10日	<a href="#">プレス発表：ベンゼン分子を平行に積層することに初めて成功－水素結合性無機構造体（HIF）を開発－（12/10）</a>
2021年05月12日	<a href="#">プレス発表 産総研：有機ケイ素原料を効率的に合成できるロジウム錯体触媒を開発</a>
2021年04月01日	<a href="#">早稲田大学の成果を掲載しました</a>
2021年04月01日	<a href="#">プロジェクト最終年度となりました</a>

[→トピックス一覧へ](#)

**お問い合わせ  
技術相談**

図 3.3.2-1 ケイ素事業ホームページ

3) 産総研テクノブリッジフェアで成果を企業にアピール

産総研における研究成果を企業にアピールする産総研テクノブリッジフェアにて、本事業の成果を紹介している（図 3.3.2-2）。これをきっかけとして、企業からの問い合わせが寄せられており、今後本事業成果の実用化に繋がるケースも出てくるものと期待される。



図 3.3.2-2 産総研テクノブリッジフェアでの出展例

4) 産総研一般公開にてプロジェクトの概要・成果紹介

毎年 7 月に行っている産総研一般公開にて、本事業の概要や成果について、一般市民にわかりやすく紹介している（図 3.3.2-3）。



図 3.3.2-3 産総研一般公開での出展例

## 5) 展示会への出展

2021年度ナノテク展をはじめとして、プロジェクト期間中に7件の展示会出展を行い、成果物の展示やサンプル提供が可能であることのPR活動を行った（表3.3.2-1）。

表 3.3.2-1 展示会への出展

出展した展示会	内容	出展日
nano tech 2022	有機ケイ素プロジェクトの成果を説明（実用化検討に向けたサンプルPR）	2022年1月26日－28日
nano tech 2021	ヒドロシリル化反応に高い活性を有する触媒と、精密に構造制御されたシロキサン化合物をサンプル提供することをPR	2020年12月9日－11日
nano tech 2020	周期的な骨格を有するポリシロキサンと構造制御されたオリゴシロキサンを中心に、実際に合成した化合物を化学式とともに展示	2020年1月29日－31日
nano tech 2019	有機ケイ素プロジェクトでの反応経路をデスクトップ展示で全体的に説明	2019年1月30日－2月1日
nano tech 2018	有機ケイ素プロジェクト概要説明（砂からの有機ケイ素原料）とプレスリリースしたヤヌスキューブを展示	2018年2月14日－16日
2021年度サステナブルマテリアル展	構造規制性の有機ケイ素部材を展示	2021年12月8日－10日
NEDO フェスタ in 関西 2019	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス、固体担持型ヒドロシリル化錯体触媒、革新的な酸化鉄ナノ粒子触媒を展示	2019年12月17日－10日

## 6) 成果発表会

中間（2020年12月16日）および最終成果報告会（2022年2月25日）を開催し、本プロジェクトで得られた成果の広く一般聴講者に報告し、サンプル提供の可能性などについても説明した（図3.3.2-4）。

The image shows a screenshot of a website on the left and a poster on the right. The website is the NEDO homepage, with a navigation menu and a main content area. The main content area has a heading: 「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」中間成果報告会配布. Below the heading, there is a paragraph of text and a section titled 「1. 開催概要」 (Event Overview) with details on date, time, and location. The poster on the right is for the final event, titled 「最終成果報告会」 (Final Results Report Meeting). It features a QR code, the date 「2022. 2.25 金」 (2022. 2.25 Friday), and the time 「10:30 ~ 16:30」. The poster also mentions 「オンライン開催」 (Online Event) and 「事前登録制 (参加無料)」 (Advance registration system (free of charge)).

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) は、2020年12月16日に「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」中間成果報告会を開催しました。

有機ケイ素プロジェクトの研究開発成果を一般に共有し、今後の実用化への移行を促進することを目的に、高機能有機ケイ素原料となる有機ケイ素原料の新規な製造技術を実現するための触媒技術と触媒プロセス技術の研究開発の中間成果を報告しましたの資料を掲載します。

**1. 開催概要**

日時：2020年12月16日（水） 10時30分～15時50分  
場所：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川崎本部2101～2103会議室  
〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番 ミューザ川崎セントラルタワー（WEBオンラインでの開催を併設）

**2. 配布資料**

**中間成果報告会（2020/12/16）  
NEDO川崎本部／オンライン ハイブリッド開催**

**最終成果報告会（2022/2/25）  
オンライン開催**

図 3.3.2-4 中間および最終成果報告会



#### 4. 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて

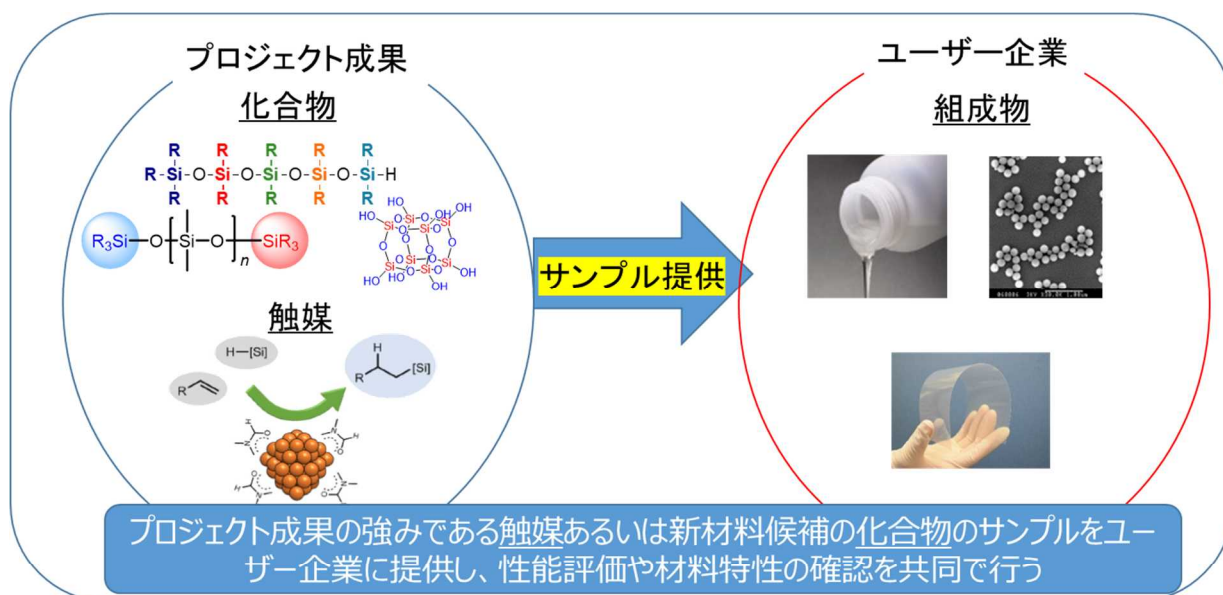
本事業における「実用化」の考え方は以下の通りである。

- 当該研究開発で開発された技術によって製造されたサンプルの顧客への提供が開始されることをいう。

なお、ここでの「サンプルの顧客への提供」は、ユーザー企業が要求する機能を発現する同品質のものを繰り返し提供できるものとする。

##### 4.1 成果の実用化の見通し

本事業の成果の強みは、有機ケイ素機能性化学品を製造するための「触媒」あるいは新材料候補の「化合物」であり、それらのサンプルをユーザー企業に提供し、性能評価や材料特性の確認を事業実施者と共同で行うことで成果の実用化を目指していく（図 4.1-1）。



##### 産総研・各大学

NEDO特別講座の拠点も活用しながら、MTAを通じた触媒や化合物サンプル提供・個別の共同研究を展開

##### コルコート、昭和電工、信越化学工業

大型ベンチからパイロットスケール検討で製造技術の高度化を進めながら、新製造プロセスによる製品サンプルへのユーザー企業への提供・評価を検討

図 4.1-1 実用化に向けた戦略

本プロジェクトの研究開発成果の実用化検討の進め方を以下に示す（図 4.1-2）。産業技術総合研究所と大学が主体となっている成果は、サンプル提供と並行してユーザー企業とともに製品の課題解決を目指す共同研究を推進し、実用化への繋いでいく計画である。またプロ

プロジェクト体制内の企業であるコルコート株式会社・昭和電工株式会社・信越化学工業株式会社は、自社顧客であるユーザー企業と連携しながら製品開発を推進して、成果の実用化を図っていく。

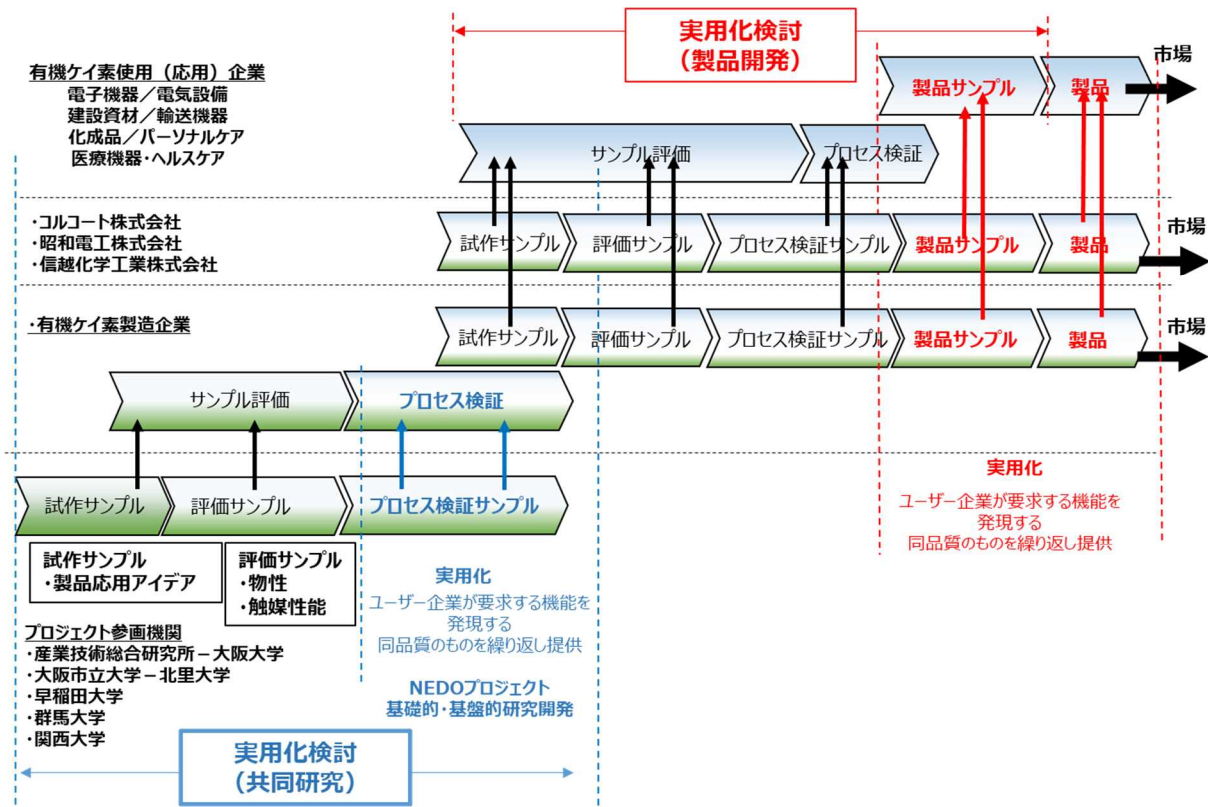


図 4.1-2 実用化検討の進め方

上記の取り組みを具体化させるため、2022年度からは、NEDO「有機ケイ素先端材料開発技術者養成に係る特別講座」において、人材育成・人的交流展開、成果普及・発展の周辺研究を推進する。この特別講座の拠点を活用して、サンプル提供や分析・評価手法の検討、及び有機ケイ素先端材料の周辺研究を行い、新しい産業分野、用途への活用と広がりを目指す。これら取組みを通じて、更なる本格的な検討を希望する企業に対しては、企業を支援できる機関とマッチング等を行い、個別の共同研究へと繋げる仕組みを構築する計画である（図 4.1-3）。

## 有機ケイ素先端材料開発技術者養成に係る特別講座

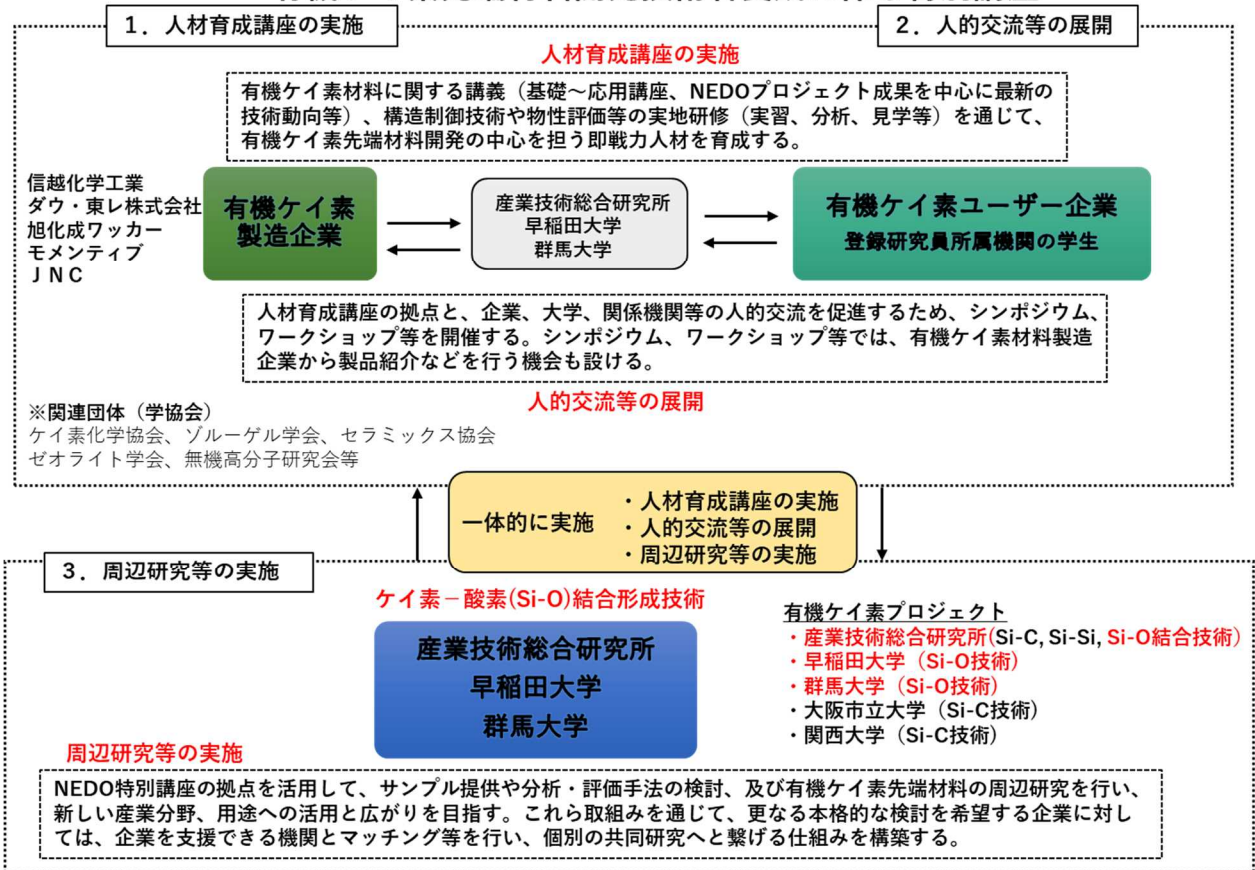


図 4.1-3 NEDO 特別講座を活用した実用化への取り組み

事業期間中の研究開発の状況をもとに、主だったものについて実用化が期待される技術とその出口イメージ（図 4.1-4）と全体の状況（図 4.1-5）を示す。様々な有用な技術を開発し、実用化が有望視できる技術も出てきた。②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」において開発を進めている技術は、①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」の技術進捗とは独立して実用化に結びつきうる技術であるが、最難関の課題であるテトラアルコキシシランのアルキル化や水素化が達成できれば、砂等のシリカ原料から最終製品までの一気通貫の技術になることが期待される。現在、この最難関の課題についても、本事業の取り組みの結果、一部の反応では、可能性が見えてきた状況である。研究開発項目①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」（表 4.1-1）および研究開発項目②「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」（表 4.1-2）それぞれについて、今後の実用化に向けての課題を整理した。本事業終了後も実施者間の連携関係を維持して、成果の実用化に向けた取り組みを継続する。



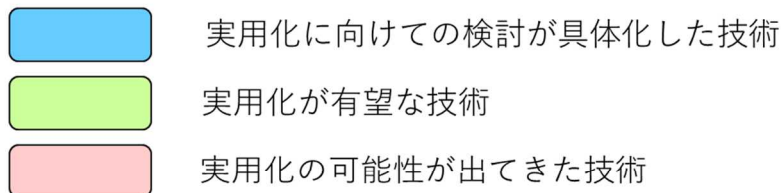
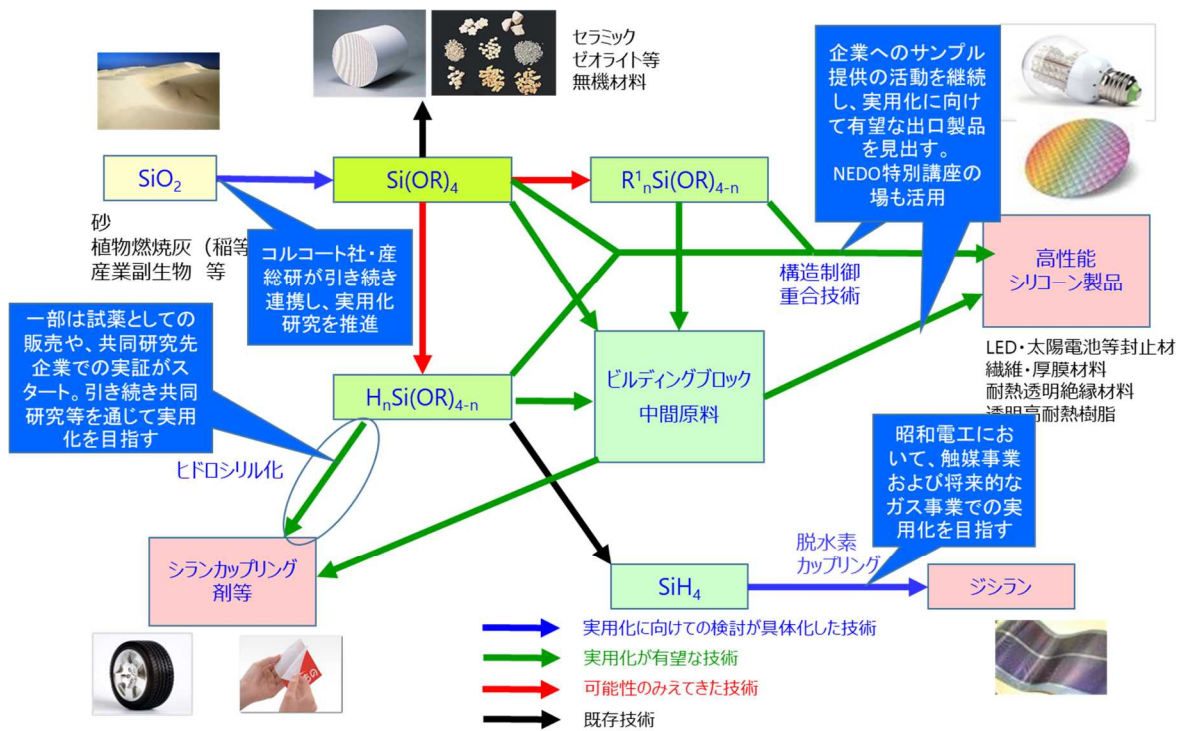


図 4.1-4 実用化が期待される技術



- ユーザー企業へのサンプル提供実績20件(特に②-2の新材料で多くの実績)
- プロジェクト成果をベースにした民間企業との共同研究10社

図 4.1-5 実用化に向けた本事業の全体図

表 4.1-1 研究開発項目①の実用化に向けた課題

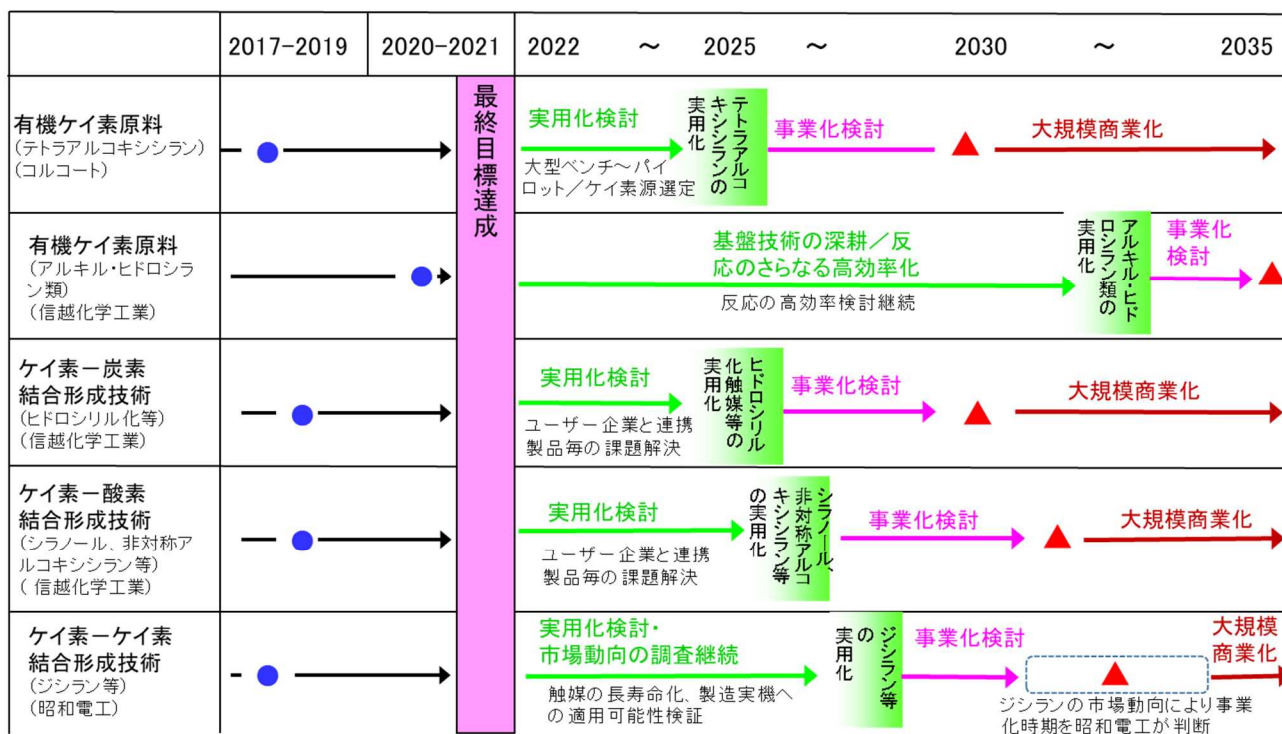
	実用化に向けた課題
①-1 金属ケイ素を経由しないQ単位構造中間原料製造法の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・さらなる反応のスケールアップ(大型ベンチ~パイロット)実証試験実施。その際の生産コスト・プロセスエネルギーの検証(コルコート社-産総研間の連携)</li> <li>・工業生産に対して十分に安定的かつ安価に入手可能なSiO<sub>2</sub>源の選定</li> </ul>
①-2 Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・プロジェクト期間中に開発したヒドロシラン合成やアルキルシラン合成に関する基盤技術のさらなる高効率化検討を継続。新しい触媒反応プロセスの探索を自主事業として継続。</li> </ul>

表 4.1-2 研究開発項目②の実用化に向けた課題

	実用化に向けた課題
②-1 ケイ素-炭素結合形成技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>開発した触媒のユーザー企業へのサンプル提供の継続と共同研究の推進。</li> <li>対象となる製品の課題をユーザー企業と協力して解決する実用化研究の推進。</li> </ul>
②-2 ケイ素-酸素結合形成技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>・開発したシラノール化合物や構造精密制御シロキサン化合物のユーザー企業へのサンプル提供の継続と共同研究の推進。対象となる製品の課題をユーザー企業と協力して解決する実用化研究の推進。</li> <li>・2022年度に開始したNEDO特別講座を活用した人材育成・人的交流展開、成果普及・発展の周辺研究推進。</li> </ul>
②-3 ケイ素-ケイ素結合形成技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ジシラン製造触媒のさらなる長寿命化などの改良と量産プロセスへの適用可能性検証。</li> <li>・ジシランの市場動向を継続的にウォッチする。</li> </ul>
②-4 触媒固定化基盤技術	<ul style="list-style-type: none"> <li>②-1の展開に合わせて、対象製品への固定化触媒の適用可能性をユーザー企業と連携して検証。</li> </ul>

## 4.2 実用化に向けた具体的取り組み

本事業で開発を進めている有機ケイ素原料の新規製造技術や有機ケイ素部材製造法の開発は多岐に渡っている。研究は最終目標レベルに到達して実用化が期待できる有望な技術も多数見出されて、一部の研究開発課題に関しては、実用化を見据えて企業と共同開発を進めている状況にある。また、ケイ素-酸素結合形成技術等では、多くの基盤技術を確認し、今後さらに実用化を見据えた具体的なターゲットを設定して、ユーザー企業へのサンプル提供や共同研究を推し進めて、基盤技術の幅広い展開を図っていく。



●:基本技術確立 ▲:事業化

図 4.2-1 実用化に向けたロードマップ

### 4.3 波及効果

#### ・学術の推進・他分野への波及

本事業の研究開発において生み出した技術について、成果の普及に努めた結果、プロジェクト実施者の技術シーズポテンシャルが認知され、民間企業が抱えるプロジェクト外の個別課題解決のための資金提供型の共同研究に発展している（研究開発項目①関連で共同研究4件、研究開発項目②関連で共同研究6件）（図4.3-1）。これは本事業で生み出した成果が端緒となり、民間企業がリスクをとって資金提供をして課題解決したいテーマを大学や公的研究機関に持ち込み、新しいイノベーションに取り組む仕組みが生まれつつあり、ケイ素化学産業だけでなく、半導体産業や自動車部材産業など幅広い分野の産業競争力強化に波及する可能性を持つ。

#### プロジェクト成果が基盤となった民間企業との共同研究への波及

本プロジェクトで生み出した技術について、成果の普及に努めた結果、プロジェクト実施者の技術シーズポテンシャルが認知され、民間企業が抱えるプロジェクト外の個別課題解決のための共同研究に発展している。

研究開発項目①関連：共同研究4件

研究開発項目②関連：共同研究6件

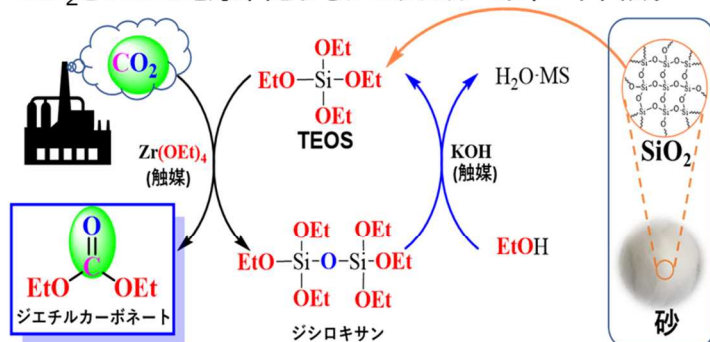
大阪市立大学／再委託先北里大学で開発した鉄触媒が東京化成工業で製品化され、2020年末から販売開始

図 4.3-1 波及効果①

また本事業の研究開発において生み出した  $\text{SiO}_2$  からテトラアルコキシシランを直接製造する技術は、テトラエトキシシランと  $\text{CO}_2$  を反応させることで、ポリウレタン原料として有用なジエチルカーボネートを高効率に合成できる技術開発の成功へ波及した（図4.3-2）。この内容については、2021年度からNEDOグリーンイノベーション事業／「 $\text{CO}_2$ 等を用いたプラスチック原料製造技術開発」に採択され、有機ケイ素PJの成果も活用しながら、コルコート社・産総研は技術の実用化に向けた研究開発を継続する。



## CO<sub>2</sub>とTEOSを原料とするジエチルカーボネート合成



- CO<sub>2</sub>とケイ素化合物からポリカーボネートやポリウレタンの原料を合成する触媒技術を開発
- 水を副生しない反応プロセスで触媒が長寿命化
- CO<sub>2</sub>を炭素資源として再利用するカーボンリサイクル社会への貢献に期待

「砂からテトラアルコキシシランを合成する技術」と組み合わせることで、CO<sub>2</sub>と砂という実質的に無尽蔵ともいえる資源から有用化学品を製造する可能性を拓く

採択されたNEDOグリーンイノベーション基金事業の中で、東ソー／コロコート／産総研で連携し、有機ケイ素PJの成果も活用しながら実用化を目指す

**産総研 TOSOH** 資料配布: 2020年11月27日 14時  
掲載日時: 資料配布と同様

CO<sub>2</sub>とケイ素化合物からポリカーボネートやポリウレタンの原料を合成  
— 水が副生しない新しい反応で高効率な合成を実現 —

2020年11月27日  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
東ソー株式会社

- ポイント ■
- ・ CO<sub>2</sub>とケイ素化合物からポリカーボネートやポリウレタンの原料を合成する触媒技術を開発
  - ・ 水を副生しない反応プロセスで触媒が長寿命化
  - ・ CO<sub>2</sub>を炭素資源として再利用するカーボンリサイクル社会への貢献に期待
- 概要 ■
- 国立研究開発法人 産業技術総合研究所【理事長 石村 和彦】(以下「産総研」という)触媒化学融合研究センター【研究センター長 佐藤 一郎】ヘテロ原子化学チーム 深谷 訓久 研究チーム長、Putro Wahyu 研究員、触媒固定化設計チーム 崔 準賢 研究チーム長らは、東ソー株式会社(以下「東ソー」という)と共同で、CO<sub>2</sub>とケイ素化合物を原料として、ポリカーボネートやポリウレタンの原料となる「ジエチルカーボネート」を効率的に合成する触媒技術を開発した。
- 今回、CO<sub>2</sub>とケイ素化合物(テトラエトキシシラン)を原料としてジエチルカーボネートを合成する新たな触媒反応を見いだした。この反応は水を副生しないため、触媒が長寿命化し、高い反応率が実現できた。この技術が実用化されれば、CO<sub>2</sub>を炭素資源として再利用するカーボンリサイクル社会への貢献が期待できる。
- 本研究成果は、2020年11月24日(中央ヨーロッパ時間)に「Chemistry Europe」が発行する「ChemSusChem」誌のオンライン速報版で公開された。

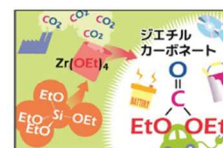


図 4.3-2 波及効果②

### ・人材育成

本事業は、企業から集中研に出向している研究者との日常的な共同研究を通して、産総研所属の研究員・博士研究員・テクニカルスタッフ等の産業人材育成に大きく貢献している。

また、2016年度からは、産総研リサーチアシスタント(RA)制度により、大学院博士後期課程の学生をRAとして本事業に参加させるなど、大学等での純粋基礎研究の課題に加え、本事業で目的基礎研究の課題に取り組むことにより、幅広い視野を持った研究者の育成に繋がるものと考えている。

## 「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」 実施計画

平成24年5月30日  
産業技術環境局  
製造産業局

### 1. 未来開拓研究プロジェクトの目標及びその研究開発の内容

#### (1) 研究開発の概要

化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。一方で、同産業は化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。

太陽エネルギーにより水から水素を製造する光触媒のエネルギー変換効率を30倍以上に飛躍的に向上させることにより、二酸化炭素と水を原料に太陽エネルギーでプラスチック原料等基幹化学品の製造が可能となる。これにより、2030年頃にはオレフィンの原料であるナフサを17%程度削減できると推測される。また、ケイ素に適用可能な新たな触媒を開発することにより、有機ケイ素部材の高性能化等が可能となり、これら高機能有機ケイ素部材を活用した次世代LED、有機EL、太陽電池等の高付加価値で省エネに大きく寄与する製品の市場拡大や新市場の創造に大きく貢献する。

本プロジェクトでは、無尽蔵な太陽エネルギーを利用して水等の分解により得られる水素等（以下「ソーラー水素等」という。）を高効率で製造する「革新的光触媒」や「分離膜」等を研究開発し、また水素と二酸化炭素等からプラスチック原料等基幹化学品を製造する「合成触媒」及び「反応プロセス」等の研究開発を行うことにより、将来にわたる基幹化学品の持続的な確保を実現する。また、金属ケイ素を経ない砂（ケイ砂）からの有機ケイ素原料や、同原料からの高機能有機ケイ素部材を製造する「触媒」等の研究開発を行うことにより、有機ケイ素部材の高性能化や製造プロセスの省エネ化（低コスト化）による高機能有機ケイ素部材（次世代LED封止材、有機EL封止材、太陽電池用部材等）を活用した製品の市場拡大等を実現する。

## (2) 各研究開発テーマの内容

### ①二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発

#### (i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

「水」又は「水と二酸化炭素」を原料に太陽エネルギーによりソーラー水素等を製造することを目的に、光触媒や助触媒、水素分離膜、及びこれらのモジュール化技術等の研究開発を行う。

具体的には、光触媒のバンド準位の制御による吸収波長の長波長化や欠陥の少ない触媒の合成、光触媒と助触媒の界面の設計等の研究開発を行い、スラリー型、電極型及びそれらのハイブリッド型のモジュールを想定し、大表面積と物質拡散性を両立するモジュールの設計等を行う。この際、大規模な展開を考慮して希少金属を使用しない元素戦略的な触媒設計を目指す。また、水素分離膜については、より小さい開孔径を有する薄膜の生成機構の解明やそれを踏まえた薄膜合成法等の研究開発や水素を安全に分離可能なモジュールの設計等を行う。

これにより、後述(ii)の二酸化炭素資源化プロセスに必要な不可欠なソーラー水素等を低コストで安全に製造するプロセス基盤を確立する。

#### (ii) 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）

(i)で得られるソーラー水素等を原料として、プラスチック原料等基幹化学品を高選択的に製造することを目的に、合成触媒及び反応プロセスの研究開発、小型パイロットでの実証試験等を行う。

具体的には、触媒の組成探索による炭素数2～4のオレフィン選択性の高い合成触媒の研究開発やプロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化の検討及び小型パイロットでの連続運転による触媒寿命の長期化等の検証等を行う。

これにより、(i)の研究開発と組み合わせることで、石油資源に依存しない二酸化炭素と水を原料とした太陽エネルギーによるプラスチック原料等の基幹化学品を製造するプロセス基盤を確立する。

### ②有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発

#### (i) 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

砂から金属ケイ素を経由せずに有機ケイ素原料を製造することを目的に、触媒等の研究開発を行う。



具体的には、ケイ砂を効率的に反応させるための処理方法の検討や不純物の影響の解析等、触媒の中心元素の種類や配位子構造の検討等を行う。更に、温度や反応媒体等の反応条件についても検討し、触媒反応のプロセス化に向けた要素技術の検証等を行う。これらを複数の反応経路を想定して実施する。

これにより、有機ケイ素原料を金属ケイ素を経ずに製造する触媒反応プロセス基盤を確立する。

#### (ii) 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

有機ケイ素原料から高機能有機ケイ素部材を製造することを目的に、現行の白金触媒を代替する非金属系等の触媒や有機ケイ素部材の高度な構造制御を可能とする触媒等の研究開発を行う。

具体的には、複数の高機能有機ケイ素部材を想定し、触媒の活性中心元素や配位子構造の検討等を行い、更に触媒反応のシミュレーションを実施する等、触媒の高活性化や反応の高効率化を検討する。また、有機ケイ素部材中の残留触媒を低減するため、触媒の固定化等を行う他、得られる有機ケイ素部材の構造解析等を行う。

これにより高機能有機ケイ素部材の性能向上や製造プロセスの省エネ化（低コスト化）を可能とするプロセス基盤を確立する。

### (3) 各研究開発テーマの目標

#### ①二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発

##### (i) ソーラー水素等製造プロセス技術開発（革新的光触媒）

###### 【中間目標（26年度末）】

光触媒等の変換効率（太陽エネルギーが水素等の生成に寄与する率）1%を達成する。

光触媒等の変換効率を最大限引き出すモジュール化に向けた技術課題の抽出を行う。

水素と窒素系で高い透過係数を持つ複数の分離膜を開発し、水素・酸素分離膜候補を抽出する。

###### 【中間目標（28年度末）】

光触媒等の変換効率3%を達成する。

光触媒等のモジュール化の個別要素技術を確立する。

水素・酸素系での分離膜性能を確認し、分離膜を確定する。また、安全に分

離できるモジュールの仕様を明確にする。

**【中間目標（31年度末）】**

光触媒等の変換効率7%を達成する。

小型バッチ式で変換効率を最大限引き出すモジュールを設計する。

モジュールベースで水素を安全に分離する技術を確立する。

**【最終目標（33年度末）】**

光触媒等の変換効率10%（現在の30倍）を達成する。

小型フロー式で変換効率を最大限引き出し、長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

水素を安全に分離可能な長期耐久性も兼ね備えたモジュールを設計する。

**(ii) 二酸化炭素資源化プロセス技術開発（プラスチック原料等基幹化学品への変換触媒）**

**【中間目標（26年度末）】**

投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として70%（ラボレベル）を達成する。

プロセスのコストシミュレーションによる反応プロセスの最適化を行い、小型パイロットの仕様を確定する。

**【最終目標（28年度末）】**

投入された水素又は二酸化炭素由来の炭素のオレフィンへの導入率として80%（ラボレベル）を達成する。

小型パイロット規模でのプロセスを確立する。

**②有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発**

**(i) 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発**

**【中間目標（26年度末）】**

複数の反応経路とそれぞれの反応における触媒の中心元素の種類や配位子構造等について複数の候補を選定する。

**【中間目標（28年度末）】**

ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。

反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

**【中間目標（31年度末）】**

ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

原料に用いるケイ砂の処理方法等を選定する。

**【最終目標（33年度末）】**

1kgスケールでケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成する。

触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的実施可能性を1kgスケールで検証する。

**(ii) 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発**

**【中間目標（26年度末）】**

複数の高機能有機ケイ素部材を想定した各種反応に用いられる触媒の活性中心元素や配位子構造等について複数の候補を選定する。

**【中間目標（28年度末）】**

反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

**【中間目標（31年度末）】**

有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

**【最終目標（33年度末）】**

1kgスケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。

有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。

有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。

## 2. 未来開拓研究プロジェクトの成果を事業化するための取組その他未来開拓研究プロジェクトの内容に関する事項

### (1) 推進体制の構築

1.(2)に掲げる各研究開発テーマに関する研究開発及び事業化の段階において優れた技術、知見を有し、相互補完的な関係にある企業、大学、公的研究機関等から構成される事業推進体制（以下「推進体制」という。）を構築する。推進体制を構成する企業等の選定に当たっては公募を実施し、採択決定後、参加企業等がそれぞれどのような役割を担うのか、他の参加企業等とどのように連携するのか分かるよう、体制図を定めることを求める。

### (2) 推進体制の効果的な運用

#### ①知的財産権の取扱い

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「産業技術力強化法（平成12年4月19日法律第44号）」第19条及び同法施行令第11条の規定等に基づき、同法令を遵守することを条件に原則として、委託先に帰属させることとする。

また、推進体制を構成する企業等が相互に連携しつつ、研究開発及び事業化を効果的に推進するために、知的財産管理規程等を定めることを求める。

#### ②大学における人材の流動化等に係る取組

大学の研究者の企業等への出向を容易にするための取組や守秘義務を課した形での大学院生やポスドク等のプロジェクトの参加などの本プロジェクトを活用した実践的人材の育成への取組を促すこととする。また、大学側も、これらの取組を促進する方策について検討するものとする。

### (3) 関連独立行政法人の協力

#### ①新エネルギー・産業技術総合開発機構の協力

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下「NEDO」という。）では本プロジェクトに関連する光触媒や化学プロセス関連の各種技術開発を実施してきており、当該分野での実施主体、事業内容に係る知見、ノウハウ等を有することから、経済産業省は、必要に応じて、NEDOに対して協力を求めるものとする。協力を求める場合、具体的には、事業者公募時の採択審査における審査委員の選定、実施計画に沿った具体的な研究計画等の策定、推進体制の構築、進捗状況の把握・分析等を行うに際し、支援を求めるものとする。

## ②産業技術総合研究所の協力

独立行政法人産業技術総合研究所では、光触媒による水分解、二酸化炭素の化学変換、ケイ素系高分子材料等に関する研究開発を実施してきており、本プロジェクトに関する技術的知見等を有することから協力を求めるものとする。また、技術的な難易度が高く、本プロジェクトでは対象としていない、二酸化炭素及びケイ素等から機能性化学品を製造する技術について、将来のプロジェクト化に向けた触媒・プロセス技術に関する基盤研究を行うこととしているが、その成果について定期的に意見交換を行い、本プロジェクトの研究開発又は事業化の方向性を検討する等連携を行うものとする。

## ③工業所有権情報・研修館の協力

本プロジェクトにおける知的財産に関する戦略策定や管理方法の検討に当たって、必要に応じて、独立行政法人工業所有権情報・研修館に知財プロデューサーの派遣を求めることとする。

## (4) 他省庁の施策との連携体制の構築

経済産業省は、必要に応じて、文部科学省の「元素戦略プロジェクト」や独立行政法人科学技術振興機構の「先端的低炭素化技術開発」など基礎研究及び基盤的研究開発の実施体制と緊密に連携するため、各プロジェクトの統括者、主要参加企業、大学等の責任者、所管省庁等の課室長等から構成される連携体制を構築する。当該連携体制では、プロジェクト間の、事業計画の調整、成果の共有や取扱いの調整、設備の共用や研究人材交流の促進等について協議を行うものとする。

## (5) その他事業化促進の取組

研究開発段階から新技術の安全性・性能に係る評価基準の策定、当該基準に基づく認証の活用、知的基盤の質的向上を検討する等、研究開発から事業化まで一貫した推進体制を構築する。

また、事業戦略と一体となった国際標準化を進めるとともに、諸外国に先んじて国際標準を獲得するため、業界団体等の内部でのコンセンサス形成を必須としない「トップスタンダード制度」を活用する等、国際標準提案に係る戦略的かつ迅速な国際標準獲得等のための体制を整備する。

## 3. その他実施計画に関する事項

### (1) 担当課

本実施計画の作成責任課は、製造産業局化学課及び産業技術環境局研究開発課である。

(2) 実施計画の改定

①随時の見直し

経済産業省は、関連技術や市場の動向を随時把握し、最新の技術や知見を取り込むこととし、必要に応じて、実施計画に掲げられた研究開発プロジェクトの目標や研究開発の内容を変更するものとする。

②中間評価を踏まえた見直し

経済産業省は、外部有識者による評価を原則として平成26年度、28年度、31年度に実施することとし、内外の研究開発動向の変化、社会・経済情勢の変化、政策動向の変化その他の情勢の変化を踏まえ、本プロジェクトの必要性、目的、目標、研究開発の内容、推進体制等について見直しを行い、必要に応じて、実施計画又は基本方針の別添を改定するものとする。

(3) 実施計画の改定履歴

平成24年5月、制定。

P 1 4 0 0 3

## 「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」基本計画

材料・ナノテクノロジー部

## 1. 研究開発の目的・目標・内容

## (1) 研究開発の目的

## ① 政策的な重要性

化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。一方で、同産業は化石資源を大量に消費し、二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。

本プロジェクトは、エネルギー多消費の既存の有機ケイ素原料の製造プロセスに代わる新たな革新的省エネプロセスと高機能な有機ケイ素部材の製造プロセスを実現するための触媒技術及び触媒プロセス技術を開発するものであり、有機ケイ素工業のエネルギー制約を克服するためには不可欠な技術開発である。さらには、本技術の確立は、我が国の有機ケイ素工業の国際的競争力の強化につながるものである。

本プロジェクトは、我が国が抱える環境・エネルギー制約等の構造的課題を克服するために、国内トップレベルの実施主体による産学連携研究体制で進める長期プロジェクトである未来開拓型研究として実施しているものであり、また、内閣府総合科学技術会議が策定した、「科学技術イノベーション総合戦略（平成29年6月2日、閣議決定）」において、エネルギーシステム全体を横断して各分野の機能を維持・向上し、大幅な省エネルギーへ貢献する重要な技術として位置付けられている。

## ② 我が国の状況

有機ケイ素工業は化学産業の中でもシリコン等の高機能な部材を提供するものであり、炭素系材料と比べて高価ではあるものの、電子材料分野や塗料分野等、幅広い産業で使用されている。しかし、現在の有機ケイ素工業は、主原料のSiO<sub>2</sub>をSi金属に変換する工程を含むプロセスに依存しており、この工程で多大なエネルギーを必要とする。このことが、シリコン等の有機ケイ素部材が高価となっている要因の一つである。このため、Si金属を経由しない有機ケイ素製造プロセスの確立が求められている。

また、有機ケイ素工業においてシリコンの硬化や有機ケイ素化合物の製造に広く用いられるヒドロシリル化触媒は、古くから利用されているPt触媒であり、使用量が微量ではあるものの、高価である、供給不安がある、部材中に残存する使用法の場合は回収が困難である、残存による製品性能が低下する、等の問題があり、これを代替する触媒の開発が求められている。加えて、有機ケイ素工業の主製品であるシリコンは、安定性、耐侯・耐熱性、透明性といった特性から、有機ポリマー部材に比べて高価であるにもかかわらず広い産業分野で使用されているが、より性能を向上させることが求められており、これには構造制御や



コンタミの防止が重要な課題である。さらに、特定の構造を有する有機ケイ素部材は、その製造工程で大量の無機物が排出され、環境面・コスト面で問題があるため、このような問題の無い製造プロセスが求められている。

以上のように、有機ケイ素工業がエネルギー面、コスト面等の問題を解決し、高機能な有機ケイ素部材を安定的かつ安価に提供するための革新的製造プロセスの確立が求められている。

### ③ 世界の取組状況

有機ケイ素部材の世界市場は2013年調査で推定1.3兆円であり、年率6%の成長が見込まれている。日本企業のシェアは出荷額ベースで約20%を占める。世界でも屈指の生産規模を有する信越化学工業、高付加価値用途であるSi系LED封止材でトップシェアを有する東レ・ダウコーニングなど、この分野の日本企業は高い技術力を有している。本プロジェクトで解決を目指す技術課題は世界的にも解決が求められており、有機ケイ素部材の製造にかかる触媒については、企業や大学等で主に基礎的レベルでの個別の技術開発が進められている。一方、SiO<sub>2</sub>から金属ケイ素を経由しない有機ケイ素の製造プロセスについては、世界的に見ても例がない状況である。

### ④ 本事業のねらい

本プロジェクトでは、有機ケイ素製造に係る新たな触媒技術及び触媒プロセス技術を開発することにより、前述した課題を解決することを目的とする。これにより、有機ケイ素原料製造プロセスを確立し、大幅な省エネルギー化を実現させる。また、有機ケイ素部材の製造コストの低減と性能の向上を図り、その市場を拡大させるとともに、我が国の産業競争力を強化させる。

## (2) 研究開発の目標

### ① アウトプット目標

本事業の終了時及び中間時点におけるアウトプット目標は以下のとおりとする。

#### 【最終目標】

研究開発項目① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

- ・1kgスケールでケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の反応率50%、及び選択率50%を達成する。ただし、別紙1に記載されている研究開発内容のうち(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)については、反応率70%及び選択率70%を達成する。

- ・触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的实施可能性を1kgスケールで検証する。

研究開発項目② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

- ・1kgスケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。

- ・有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。
- ・有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。

#### 【中間目標】

#### 研究開発項目① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

##### 【平成26年度末】

複数の反応経路とそれぞれの反応における触媒の中心元素の種類や配位子構造等について複数の候補を選定する。

##### 【平成28年度末】

ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。  
反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

##### 【平成31年度末】

ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。ただし、別紙1に記載されている研究開発内容のうち(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)については、平成31年度前半までに反応率70%及び選択率70%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

原料に用いるケイ砂の処理方法等を選定する。

#### 研究開発項目② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

##### 【平成26年度末】

複数の高機能有機ケイ素部材を想定した各種反応に用いられる触媒の活性中心元素や配位子構造等について複数の候補を選定する。

##### 【平成28年度末】

反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

##### 【平成31年度末】

有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

#### ② アウトカム目標

新規有機ケイ素原料製造プロセスの実用化により、2030年には従来プロセスによる製造と比較して44万kL/年の使用エネルギーを削減するとともに、101万t/年のCO<sub>2</sub>排出量削減が期待される。また、高機能有機ケイ素部材製造プロセスの実用化により、高機能有機ケイ素部材の提供が可能となり、LEDや太陽電池等、さまざまな製品の性能向上で省エネルギー化に貢献する。もって、有機ケイ素部材の提供価格の低下や性能の向上等によって適用分野を広げ、2030年には、有機ケイ素部材の日本の出荷額を1兆円規模に拡大することを目指し、産業競争力強化を達成する。

#### ③ アウトカム目標達成に向けての取組

本プロジェクトで開発した成果を基に、プロジェクト終了後に参画企業が実用化に向けた

検討を行い、事業化する見込みである。NEDOは、実用化が早期に達成されるよう、本プロジェクトの成果目標が着実に達成されるべく進捗管理を行うとともに、必要に応じて、各企業が主体的に実施する実用化に向けた技術開発への支援を行う。

### (3) 研究開発の内容

上記目標を達成するために、以下の研究開発項目について、別紙の研究開発計画に基づき研究開発を実施する。

#### 【委託事業】

研究開発項目① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

研究開発項目② 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

本研究開発は、実用化まで長期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する研究開発であり、委託事業として実施する。

## 2. 研究開発の実施方式

### (1) 研究開発の実施体制

プロジェクトマネージャーにNEDO材料・ナノテクノロジー部の山田 浩主査を任命して、プロジェクトの進行全体の企画・管理を担当させ、プロジェクトに求められる技術的成果及び政策的効果を最大化させる。本研究開発は、我が国の将来の成長の糧となるイノベーションを創出する未来開拓研究プロジェクト「革新的触媒」において実施されるものであり、平成24年度に経済産業省が、企業、大学等の研究機関（委託先から再委託された研究開発実施者を含む）から公募によって研究開発実施者を選定し、共同研究契約等を締結する研究体を構築して開始したものである。平成26年度からNEDOが本研究開発の運営・管理を承継するに当たっては、その時点までの進捗状況を踏まえて研究開発を実施する。

なお、各実施者の研究開発能力を最大限に活用し、効率的かつ効果的に研究開発を推進する観点から、NEDOは研究開発責任者（プロジェクトリーダー）として、国立研究開発法人産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センターの佐藤一彦研究センター長を選定し、各実施者はプロジェクトリーダーの下で研究開発を実施する。

### (2) 研究開発の運営管理

NEDOは、研究開発全体の管理、執行に責任を負い、研究開発の進捗のほか、外部環境の変化等を適時に把握し、必要な措置を講じるものとする。運営管理に当たっては、効率的かつ効果的な方法を取り入れることとし、次に掲げる項目を実施する。

#### ①研究開発の進捗把握・管理

NEDOは、主としてプロジェクトリーダーを通して研究開発実施者と緊密に連携し、研究開発の進捗状況を把握する。また、外部有識者で構成する技術検討委員会を組織し、定期的に技術評価を受け、目標達成の見通しを常に把握することに努める。

## ②技術調査の実施

NEDOは、本技術開発に関する調査を実施し、その調査結果を適宜研究開発に反映させる。これにより、研究開発がより有効なものになるように、本事業の運営管理を行うこととする。

## 3. 研究開発の実施期間

平成26年度から平成33年度までの8年間とする。

なお、本プロジェクトは、平成24年度から平成25年度までは経済産業省により実施したが、平成26年度からNEDOが実施する。

## 4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義及び将来の産業への波及効果等について、外部有識者による評価を実施する。

評価の時期は、中間評価を経済産業省での事業開始から通算して3年目（平成26年度）、5年目（平成28年度）、8年目（平成31年度）、事後評価を終了年度の次年度（平成34年度）とし、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

また、中間評価結果を踏まえ、必要に応じ研究開発の加速・縮小・中止等の見直しを迅速に行う。

## 5. その他重要事項

### (1) 研究開発成果の取扱い

#### ①共通基盤技術の形成に資する成果の普及

研究開発実施者は、研究成果を広範に導入・普及するように努めるものとする。また、NEDOは、研究開発実施者による研究成果の広範な普及・導入を促進する。

#### ②標準化施策等との連携

本研究開発で得られた成果については、標準化等との連携を図るため、標準案の提案等を必要に応じて実施する。

#### ③知的財産権の帰属

本研究開発の成果に関わる知的財産権については、「国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、全て委託先に帰属させることとする。

### (2) 基本計画の変更

NEDOは、当該研究開発の進捗状況及びその評価結果、社会・経済的状況、国内外の研究開発動向、政策動向、研究開発費の確保状況等、プロジェクト内外の情勢変化を総合的に勘案し、必要に応じて目標達成に向けた改善策を検討し、達成目標、実施期間、実施体制等、プロジェクト基本計画を見直す等の対応を行う。

(3) 根拠法

本プロジェクトは国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第十五条第一号ニ及び第二号に基づき実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

平成26年2月、制定。

平成26年6月、プロジェクトリーダーの委嘱に伴う改訂。

平成26年7月、「技術調査の実施」の追記に伴う改訂。

平成27年2月、評価制度の見直しに伴う改訂。

平成29年2月、アウトプット目標と期限の追記に伴う改訂。

平成30年5月、NEDO担当部署の変更及びプロジェクトマネージャー変更に伴う改訂。

平成31年2月、(別紙2) 研究開発スケジュールの変更に伴う改訂。

## (別紙1) 研究開発計画

## 研究開発項目① 「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」

## 1. 研究開発の必要性

有機ケイ素原料の製造プロセスの省エネ化を実現するためには、砂から金属ケイ素を経由せずに製造する基盤技術が必要となる。砂はケイ素原子の全てが酸素と結合しており、これら全てのケイ素-酸素を開裂するのではなく、必要な分だけを選択的に開裂させて有機基に置換した有機ケイ素原料を合成する反応経路を確立する。すなわち、反応経路として、砂から、テトラアルコキシシラン等のQ単位構造中間原料を経由し、そのケイ素-酸素結合の一部をケイ素-炭素結合等に変換することによる、有機ケイ素原料製造法の開発や、高機能有機ケイ素部材の原料として期待されているビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発、高活性ケイ素化学種を経る有機ケイ素原料製造法の開発等に取り組む。

## 2. 研究開発の具体的内容

## (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

砂からの有機ケイ素原料製造に当たり、固体原料である砂のケイ素-酸素結合を開裂することにより低分子化して、液体又は溶媒に可溶なQ単位構造中間原料（テトラアルコキシシランなど）に変換するルートに関する触媒技術の開発を行う。テトラアルコキシシランの合成に関しては、アルコール、金属アルコキシド、炭酸ジアルキル等をケイ砂（シリカ）と反応させる方法等を検討する。

## (2) Q単位構造中間原料からの有機ケイ素原料製造技術の開発

テトラアルコキシシラン等のQ単位構造中間原料からの有機ケイ素原料合成法として、有機化剤を用いて有機基をケイ素上に導入する方法、酸素原子を還元剤で取り除く方法等に有用な触媒技術の開発を行う。

## (3) 砂からQ単位構造を基本構造とするビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発

砂の規則構造を部分的に保持したQ単位構造を基本構造とするビルディングブロックを選択的に切り出すための触媒技術の開発を行う。

## (4) 高活性ケイ素化学種を経由した有機ケイ素原料製造法の開発

砂から高活性ケイ素化学種を経由して有機ケイ素原料を製造する方法の開発を行う。

## (5) その他の反応

金属ケイ素を経ずに有機ケイ素原料を効率的に製造する技術の開発は極めて難度が高いため、(1)～(4)以外の方法についても検討し、必要に応じて開発に着手する。

### 3. 達成目標

**【中間目標(平成26年度末)】**

複数の反応経路とそれぞれの反応における触媒の中心元素の種類や配位子構造等について複数の候補を選定する。

**【中間目標(平成28年度末)】**

ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。

反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

**【中間目標(平成31年度末)】**

ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。さらに、2.(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)については、平成31年度前半までに反応率70%及び選択率70%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

原料に用いるケイ砂の処理方法等を選定する。

**【最終目標(平成33年度末)】**

1kgスケールでケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成する。さらに、2.(1)については反応率70%及び選択率70%を達成する。

触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的实施可能性を1kgスケールで検証する。



## 研究開発項目② 「有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発」

## 1. 研究開発の必要性

有機ケイ素工業においてシリコーンの硬化や有機ケイ素化合物の製造に広く用いられるヒドロシリル化触媒は、古くから利用されている白金触媒であり、使用量が微量ではあるものの、高価である、供給不安がある、用途によっては回収が困難である、残存による製品性能が低下する、等の問題があり、これを代替する触媒の開発が求められている。また、有機ケイ素工業の主製品であるシリコーンは、安定性、耐候・耐熱性、透明性といった特性から、有機ポリマー部材に比べて高価であるにもかかわらず広い産業分野で使用されているが、更に性能を向上させることが求められており、これにはコンタミの防止や構造制御が重要である。さらに、特定の構造を有する有機ケイ素部材は、その製造工程で大量の無機物が排出され、環境面・コスト面で問題があるため、このような問題の無い製造プロセスが求められている。

これらの技術課題を解決するため、有機ケイ素部材の代表であるシリコーンの主要構造である「ケイ素－炭素結合」及び「ケイ素－酸素結合」、特異な電子・光物性を持つ有機ケイ素部材であるポリシランの主要構造である「ケイ素－ケイ素結合」の3つの基本的な含ケイ素結合形成のための触媒技術開発に取り組む。

## 2. 研究開発の具体的内容

## (1) ケイ素－炭素結合形成技術

ケイ素－炭素結合形成法として、白金触媒を用いるヒドロシリル化反応や、有機マグネシウム原料を用いる方法が主として用いられているが、前者では触媒コストが高い、白金触媒が製品中に残存して製品品質に悪影響を及ぼすなどの課題が、後者では、原料のコストが高い、副生マグネシウム塩が多量に発生するなどの課題がある。これらの課題を克服し、更に高効率・高選択的な反応の開発を目指し、ヒドロシリル化反応用の非金属や卑金属触媒等の開発、及び高価な有機マグネシウムなどの有機金属原料を用いず副生塩が発生しない新規なケイ素－炭素結合形成技術の開発を行う。

## (2) ケイ素－酸素結合形成技術

ケイ素－酸素結合は、原料であるクロロシラン類やアルコキシシラン類の加水分解反応で形成されるのが一般的であるが、ランダムに反応が起こり、結合形成の制御が容易ではない。そこで、反応を制御しつつ、特異的なシリコーン構造を構築するための技術として、ケイ素－酸素結合を選択的に形成できる触媒技術の開発や、シリコーン版のクロスカップリング反応技術の開発を行う。また、これらの技術を、はしご型ポリシロキサンやかご状シロキサンなど構造が制御されたシリコーンや、異なる単位構造が規則的に配列した規則性シリコーンなど、特徴的な物性が期待されるシリコーンの合成の検討に展開する。なお、得られるシリコーンの構造解析手法も検討する。

### (3) ケイ素－ケイ素結合形成技術

ケイ素－ケイ素結合形成に通常用いられる方法は、クロロシランをナトリウム等の金属を用いて還元的にカップリングさせる方法に限定されている。この方法では、構造制御は困難であり、また、塩素化合物やナトリウム塩などが生成物に混入してしまい、電子部材等に用いる場合は性能劣化の原因となる。そこで、ヒドロシランの脱水素縮合等によるケイ素－ケイ素結合形成法の開発とヒドロシラン等の原料の安価な製造法の開発を行う。

### (4) 触媒固定化基盤技術

ケイ素－炭素結合形成やケイ素－酸素結合形成等の有機ケイ素部材合成反応に高活性・高選択性を示す触媒活性種（分子触媒、金属ナノ粒子など）をシリカなどの担体に固定化することにより、有機ケイ素部材製造プロセスにおける触媒の分離・リサイクルを容易にし、製品純度を高めるだけでなく、連続流通プロセスでの生産性向上を実現させるための基盤技術の開発を行う。具体的には、触媒機能を最大化させるための担体の開発、担体への触媒活性種の固定化技術の開発、固定化触媒によるケイ素部材合成技術の開発及びプロセス化に向けた実用化研究について検討する。

## 3. 達成目標

### 【中間目標(平成26年度末)】

複数の高機能有機ケイ素部材を想定した各種反応に用いられる触媒の活性中心元素や配位子構造等について複数の候補を選定する。

### 【中間目標(平成28年度末)】

反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

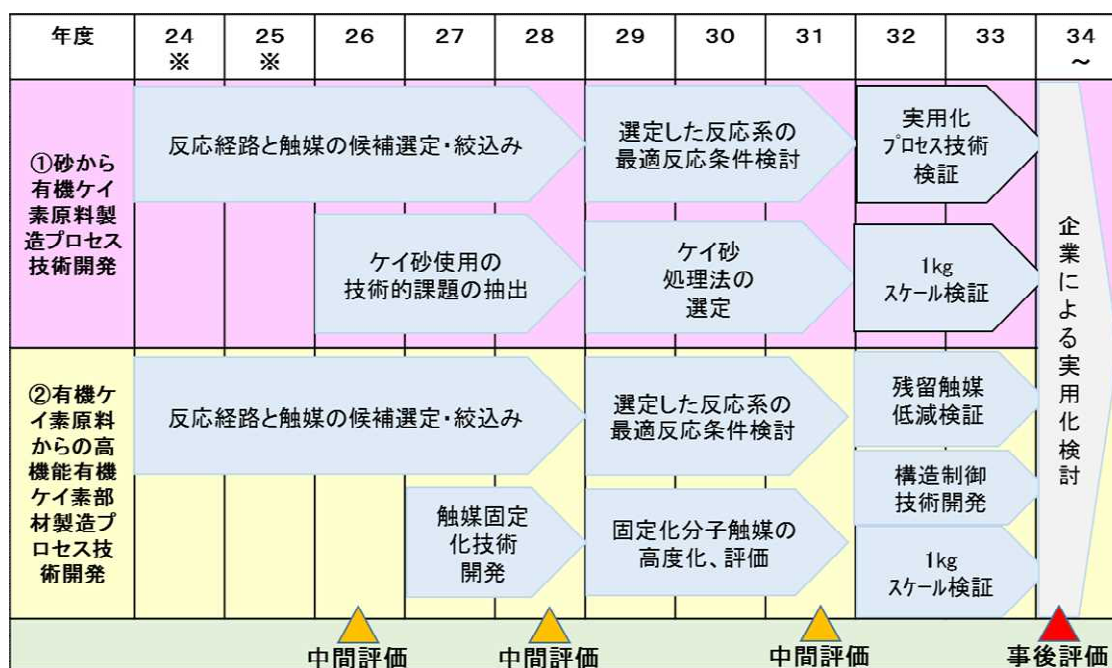
### 【中間目標(平成31年度末)】

有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

### 【最終目標(平成33年度末)】

1 kgスケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。  
有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。  
有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。

## (別紙2) 研究開発スケジュール



※平成24年度から25年度は経済産業省直執行事業。

平成26年度からNEDO事業として実施。



「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス  
基盤技術開発（触媒を利用した化学品基幹原料  
等の革新的プロセス技術開発）」  
事前評価報告書

平成23年7月  
産業構造審議会産業技術分科会  
評 価 小 委 員 会

## はじめに

研究開発の評価は、研究開発活動の効率化・活性化、優れた成果の獲得や社会・経済への還元等を図るとともに、国民に対して説明責任を果たすために、極めて重要な活動であり、このため、経済産業省では、「国の研究開発評価に関する大綱的指針」(平成20年10月31日、内閣総理大臣決定)等に沿った適切な評価を実施すべく「経済産業省技術評価指針」(平成21年3月31日改正)を定め、これに基づいて研究開発の評価を実施している。

今回の評価は、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の事前評価であり、評価に際しては、当該研究開発事業の新たな創設に当たっての妥当性について、省外の有識者から意見を収集した。

今般、当該研究開発事業に係る検討結果が事前評価報告書の原案として産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会(小委員長:平澤 冷 東京大学名誉教授)に付議され、内容を審議し、了承された。

本書は、これらの評価結果を取りまとめたものである。

平成23年7月

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会  
委員名簿

委員長	平澤  泠	東京大学  名誉教授
	池村  淑道	長浜バイオ大学 バイオサイエンス研究科研究科長 バイオサイエンス学部学部長 コンピュータバイオサイエンス学科  教授
	大島  まり	東京大学大学院情報学環  教授 東京大学生産技術研究所  教授
	太田  健一郎	横浜国立大学  特任教授
	菊池  純一	青山学院大学法学部長・大学院法学研究科長
	小林  直人	早稲田大学研究戦略センター  教授
	鈴木  潤	政策研究大学院大学  教授
	中小路  久美代	株式会社S R A先端技術研究所  所長
	森  俊介	東京理科大学理工学部経営工学科  教授
	吉本  陽子	三菱UFJリサーチ&コンサルティング株式会社 経済・社会政策部  主席研究員

(委員敬称略、五十音順)

事務局:経済産業省産業技術環境局技術評価室



グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発  
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)  
の事前評価に当たり意見をいただいた外部有識者

大久保 達也	国立大学法人 東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 教授
佐藤 一彦	独立行政法人 産業総合研究所 総括企画主幹
御園生 誠	国立大学法人 東京大学 名誉教授

(敬称略、五十音順)

事務局：経済産業省製造産業局化学課

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発  
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)  
の評価に係る省内関係者

【事前評価時】

製造産業局 化学課機能性化学品室長 山崎 知巳(事業担当室長)

産業技術環境局 産業技術政策課 技術評価室長 秦 茂則

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発  
(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)  
事前評価

審議経過

- 新規研究開発事業の創設の妥当性に対する意見の収集(平成23年5月)
  
- 産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会(平成23年7月22日)
  - ・事前評価報告書(案)について

## 目 次

はじめに

産業構造審議会産業技術分科会評価小委員会 委員名簿

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の事前評価に当たり意見をいただいた外部有識者

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の評価に係る省内関係者

グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)事前評価 審議経過

ページ

第1章 技術に関する施策及び新規研究開発事業の概要

1. 技術に関する施策の概要 ..... 1
2. 新規研究開発事業の創設における妥当性等について ..... 1
3. 新規研究開発事業を位置付けた技術施策体系図等 ..... 3

第2章 評価コメント ..... 4

第3章 評価小委員会のコメント及びコメントに対する対処方針 ..... 6

参考資料 グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発(触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)の概要(PR資料)

## 第1章 技術に関する施策及び新規研究開発事業の概要

### 1. 技術に関する施策の概要

化学産業は、技術面から環境・エネルギー及び安全・安心の問題解決に貢献できるキーテクノロジーを有する産業であり、2009年12月に閣議決定された「新成長戦略（基本方針）」において掲げられた「グリーン・イノベーション（環境・エネルギー分野革新）」及び「ライフ・イノベーション（医療・介護分野革新）」を推進していくことが期待される。

このような背景から、化学分野の研究開発を進める上で、

- I. 原料のグリーン化
- II. 製造工程のグリーン化
- III. グリーン・イノベーションに資する先端ケミカル部材・材料の提供
- IV. 排水、廃棄物等の処理工程のグリーン化
- V. 素材・部材としての化学分野の共通評価基盤の整備

の5つの視点から研究開発を行う。

### 2. 新規研究開発事業の創設における妥当性等について

化学分野を含むナノテク・部材分野においては、①ナノテクノロジー及び革新的部材技術の確立、②エネルギー消費効率の改善、③安心安全な国民生活の実現、の3つの視点からの施策が必要とされており、このうち①及び②について、「環境に貢献するエネルギー制約の克服」、「環境に貢献する環境制約の克服」及び「環境に貢献する資源制約の克服」が目標として挙げられている（別添「新規要求事業の位置付け」を参照。）。

現状では、化学産業は石油製品の18.9%を原料として使用しているとともに、全産業の約13%、日本全体の約5%のCO<sub>2</sub>を排出している。このため、製造段階でのエネルギー利用効率化、製造プロセスでのCO<sub>2</sub>削減、バイオマスや気体原料の利用など非石油由来資源への転換といった課題を克服する必要がある。さらに、触媒技術の抜本的高度化により、レアメタルの代替や、水質等の汚染物質の発生抑制の効果も大いに期待されている。

本事業は、具体的には、以下のテーマを実施する予定としている。

- ① 石油化学品の革新的製造プロセス基盤の開発及びこれを更に発展させた太陽光と水と空気から化学品基幹原料を製造する技術開発
- ② 新・機能性化学品の革新的製造プロセス基盤の開発  
(スーパー反応場、高機能有機ケイ素反応触媒)
- ③ 微生物触媒を活用した革新的発電プロセス技術の開発

これらのテーマは、エネルギーや資源制約からの脱却、地球温暖化の主要因と考えられるCO<sub>2</sub>の排出抑制に貢献するために、触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術を開発するものであり、1.のうち「I.原料のグリーン化」、「II.製造工程のグリーン化」、「IV.排水、廃棄物等の処理工程のグリーン化」に該当する。また、別添の体系図における目標との関係が明確で、その目標を達成するために必要不可欠であり、適切にマッチングしていると言える。

(1) 事業の目的及び実施によるアウトプット、アウトカムについて（研究開発の定量的目標、社会的課題への解決や国際競争力強化への対応等）

本事業においては、それぞれのサブテーマごとに、それぞれ以下のような目的をターゲットとして取り組む予定である。

- ① 基幹化学品の製造では、最先端の光触媒技術の開発により、原料の脱石油化（原料は空気中のCO<sub>2</sub>と水）を実現する（2030年）。
- ② 機能性化学品の製造では、多段階生産工程をワンパス化し、反応温度の低温下等のプロセスイノベーションを実現し、また、白金触媒を代替する新規触媒開発による製造コストの抜本的な改善と製品性能の高性能化を実現する（2020年）。
- ③ 微生物触媒を活用した発電では、汚泥を原料（えさ）とする微生物触媒により革新的発電プロセスを確立し、下水・排水処理施設の使用電力の削減、自立系システムを確立する（2030年）。

これにより、化学産業の中長期的な競争力強化、更には化学技術を活用した抜本的省エネルギー・省電力化が実現する。

さらに、化学産業の大規模かつ省エネプロセスでの基礎化学品等の製造が可能となるのみならず、フィルム、繊維、ゴム、医薬品、香料等、様々な製品への波及効果も極めて大きい。

(2) 事業の必要性について（出口を見据え成果を社会へ普及させる戦略（研究開発のみならず、実証や性能評価・標準化等を含む実用化に向けた取組等））

本事業は、単に研究成果を挙げることにとどまらず、それぞれ次のような実用化に向けた具体的な取組を想定した上で、プロジェクトをスタートさせる予定である。

- ① 基幹化学品の製造では、プロジェクト期間中の 2016 年度までに中規模パイロットプラントにおける実証を行い、更にその時点での経済環境に応じて、国内外の各社のエチレンプラントに適用してビジネス展開を図る。その間開発された分離膜の製造方法等については、実プラントへ適用される部分で膜モジュールの標準化を行うことで、本技術の普及を図る。
- ② 機能性化学品の製造では、ユーザー企業を巻き込んで、知的財産権と標準化の棲み分けをしつつ、実用化に向けた取組を推進する。
- ③ 微生物触媒を活用した発電では、電極触媒、電極構造、リアクター構成などの各要素技術を確立・パッケージ化して、国内の下水処理場、工場の排水処理工程を始めとするビジネス展開を図る。

(3) 次年度に予算要求する緊急性について

革新的触媒技術は、省エネルギー・省電力の大きな可能性を秘めた未開拓化学技術であり、本年3月に発生した東日本大震災により、電力需給の逼迫が産業空洞化を左右する中においては、その徹底活用を知を集結し着手することにより、化学産業の国内残留、中長期的な競争力強化、抜本的省エネルギー・省電力化を通じた災害対応力の強化に早急に着手する必要がある。

また、2010年の鈴木・根岸両教授のクロスカップリング触媒技術に関するノーベル化

学賞のダブル受賞により、アカデミア、産業界ともに改めて触媒技術に注目が集まっている。このタイミングで革新的触媒技術に着目した非連続型の大規模ナショナルプロジェクトを開始することは、本分野の人材育成、ひいては20年後、30年後にも引き続き国際的に強みを持つ化学技術の基盤を引き続き維持する意味でも極めて重要である。

海外に目を向けてみても、近年、BASF（独）がCO/H<sub>2</sub>からオレフィン製造技術の検討を開始し、欧米では太陽光からのエネルギー変換技術開発の大型プロジェクトが幾つもスタートしており、日本リードの本技術分野で急速な追い上げが見られる。また、微生物触媒関連分野については、米国（DOE）は2000年以降、約50億円を投じて研究開発を進めている。

日本は、触媒分野での基本的な技術的強みを有しているが、我が国技術、企業の国際的優位性を確保するため、政府としても早急に取り組む必要がある。

#### （4）国が実施する必要性について（非連続型研究、民間とのデマケの整理等）

本技術開発は技術面・投資面で民間単独で取り組むにはハードルが高く、基盤技術の確立については国の一定の関与が必要である。さらに、化学品原料を石油資源から非石油由来資源に転換することは、温暖化対策という観点から政策的にも重要な課題であり、基礎化学品、機能性化学品の製造等の基幹産業におけるプロセスの簡素化・省エネルギー等に資する基盤技術の開発は、その技術的波及効果が大きい点からも、国家プロジェクトとして実施する事業として適切であると判断される。

なお、本事業が対象とする技術はリスクが極めて高く、国が支援する必要があるが、個別の製品化への応用については企業単独の取組とすることにより、民間とのデマケを整理している。

#### （5）省内又は他省庁の事業との重複について

現時点では省内又は他省庁との事業の重複はなく、当面は化学産業特有の技術ということで化学課が研究開発課と連携して研究に取り組んでいく予定である。

特定の応用分野が見えてくるにつれて、当該応用分野の省内担当課や、他省庁との強力な連携体制を取る予定。

### 3. 新規研究開発事業を位置付けた技術施策体系図等（上記1. 技術に関する施策の体系的整理図）

（別添「新規要求事業の位置付け」を参照。）



## 第2章 評価コメント

### 事業の目的・政策的位置付け（新規研究開発事業の創設）の妥当性等に対するコメント

化学関連分野では触媒や微生物など、大きなポテンシャルを有する新しい技術の創出が不可欠である。基礎化学品製造技術、機能性化学品製造技術は重要な柱であり、触媒開発の難易度は高いが、革新的触媒技術によって両者のプロセス革新を同時に国主導で進める本事業は化学産業全体に大きく貢献する。

ソーラー水素は日本が基礎研究で先行しており、これが実現した場合のインパクトは非常に大きく、我が国の優位性を確保するためにも、緊急に予算化し、長期ビジョンを持って取り組むことが極めて重要である。また、微生物発電技術は自立的に下水処理を進めるポテンシャルを有した技術であり、ともに緊急なプロジェクト化が望まれる。

ケイ素系部材開発は、炭素—ケイ素、ケイ素—酸素結合等を精密に構築する触媒技術開発が鍵であり、難易度は高いが、画期的な新機能性材料の開発に繋がる可能性が高い。

なお、全体計画の成否はソーラー水素次第であり、太陽光発電と水電解を組み合わせた水素製造システムとの競合に勝つことが必要。そのための技術課題と実現可能性をより明確にする必要がある。また、微生物発電は、目標に到達するための具体的技術課題とその解決法を明確にすべきである。

#### ○肯定的意見

- ・震災後の今日、長期ビジョンをもった戦略的な取組が、ますます重要になっている。化学関連分野では触媒や微生物など、大きなポテンシャルを有する新しい技術の創出が不可欠である。
- ・GSCは化学産業及びそれを基盤とする様々な産業が持続的に発展するための鍵である。
- ・基礎化学品製造技術、機能性化学品製造技術は重要な柱であり、革新的触媒技術によって両者のプロセス革新を同時に国主導で進める本事業は化学産業全体に大きく貢献する。
- ・ソーラー水素を二次エネルギー源として捉えた取組は増えているものの、化学品原料に用いる検討例は依然として限られており、国として取り組むことは極めて重要である。光触媒関連、ソーラー水素触媒は日本発の、我が国がこれまでに世界をリードしてきた分野であるが、ここ数年で米国や欧州が大きなプロジェクトを次々に発足させている。我が国の優位性を確保するためにも、緊急に予算化し、長期ビジョンを持って取り組むことが極めて重要である。
- ・太陽光／水／空気からの基礎化学品製造技術開発はインパクトが大きく、タイムリーな提案である。触媒開発の難易度は高いが、事業実施により基幹原料のプロセス革新が期待される。
- ・ソーラー水素は日本が基礎研究で先行しており、成績も顕著に改善している。これが実現した場合のインパクトは非常に大きい。技術的課題がある程度具体的になっており、実現可能性が期待される。したがって、長期的・持続的研究課題としてふさわしいと言える。後段のCO<sub>2</sub>利用の化学品製造は、要素技術（膜技術、触媒）がかなり進んでいるようなので、実現可能性は十分にある。これについては、ソーラー水素とは別にしても、

十分な意義が見いだせる。

- ・製造プロセスを抜本的に削減することは大きな省エネ・低炭素化につながり、また微生物発電は自立的に下水処理を進めるポテンシャルを有した技術であり、ともに緊急なプロジェクト化が望まれる。
- ・ケイ素系部材開発は、炭素—ケイ素、ケイ素—酸素結合等を精密に構築する触媒技術開発が鍵であり、難易度は高いが、画期的な新機能性材料の開発に繋がる可能性が高い。
- ・スーパー反応場技術による省エネ効果は理解できる。
- ・微生物発電は微生物触媒技術が鍵となる。高難易度ではあるが技術課題も明確である。

#### ○問題点・改善すべき点

- ・Neo Sunshine Project に関しては、触媒技術を中心に据えることは当然であるが、更には反応と分離を組み合わせた技術の開発なども組み込むことで、より大きな展開が期待される。
- ・太陽光／水／空気からの基礎化学品製造技術開発について、出口の一つとして  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{オレフィン}$  による機能性化学品製造等も入れたらどうか。
- ・全体計画の成否はソーラー水素次第であり、太陽光発電と水電解を組み合わせた水素製造システムとの競合に勝つことが必要。そのための技術課題と実現可能性をより明確にする必要がある。
- ・スーパー反応場プロジェクトに関しては、高分子反応場の化学的耐久性に関する視点、微生物発電に関しては、下水処理における速度論（出力）に関する視点を加える必要があるのではないか。
- ・高分子担持金属触媒及び類似の触媒には長い研究の歴史があり、これらと比較して、“スーパー反応場”触媒の「オリジナリティー」と「高機能性」を明確に示す必要がある（触媒構造、物性、触媒性能を具体的データで比較。）。解決すべき技術要素をはっきりさせてほしい。
- ・次世代封止材に関する企業ニーズは多いので、ケイ素系部材開発の中でも中心的な位置づけにしてはどうか。
- ・省エネ高機能ケイ素系部材は技術的課題と出口（用途）の具体的説明が不十分に思える。内容を整理して、技術課題と応用の強調点を明確にすることが必要。
- ・微生物発電技術の現状が不明（定量的に示すべき。）。下水処理に応用可能か否かも不明である。まず、現状の性能データと下水処理に必要な性能との比較を定量的に行うべきである。目標値までの距離が相当ありそうだが、どの程度か分からない（性能を何ヶタあげる必要があるのか、基質依存性は大丈夫か、どの程度の規模の装置になるのか、など）。その次に、目標に到達するための具体的技術課題とその解決法を明確にすべき。

### 第3章 評価小委員会のコメント及びコメントに対する対処方針

本研究開発事業に対する評価小委員会のコメント及びコメントに対する推進課の対象方針は、以下のとおり。

#### (コメント①)

水素製造触媒による基幹化学品製造技術については、太陽光発電と水分解を組み合わせた既存のシステムに対する優位性を十分検討した上で、技術課題を明確にして取り組むことが必要である。

#### (コメント②)

微生物触媒による発電技術についても、メタン発酵－熔融炭酸塩型燃料電池による発電等、既存の技術に対する優位性を十分検討した上で、当該構想の実用化に当たっての技術課題を明確にして取り組むことが必要である。

#### (コメント③)

一般的に、触媒探索のような研究開発は、既にある競争的な技術やプロセスに対抗できる有効な要素技術が未だ不明な段階においては、多額の資金を集中的につぎ込むのではなく、分散的・試行的に取り組んだ上で、有望な物質を絞り込んでいく手法が有効であることから、その実施方法についても十分検討することが望まれる。

#### (対処方針①)

一般的に、現状の太陽光発電の発電コストは高く、かつ、水素を太陽光発電と水電気分解で作る場合、光触媒により直接水素を製造するよりもプロセスが複雑になる。光触媒を用いた可視光による水の直接分解において、5パーセント超の光エネルギー変換効率が達成できれば、現行プロセス(ナフサクラッカーからオレフィン製造)と比較して経済的に十分な競争力が見込まれるのみならず、省エネ性、CO<sub>2</sub>削減効果においても優位性があることから技術開発を行う意義は十分あると考えられる。指摘も踏まえ、技術課題を明確にしつつ、最大限の効果を得られるように事業に取り組む。

#### (対処方針②)

メタン発酵－熔融炭酸塩型燃料電池による発電は、廃棄物から直接電力取り出しが可能な微生物発電システムと比較してプロセスが複雑になってしまう。また、生ごみ及び都市ガスのエネルギーを補足しなければ、エネルギー収支が取れない。他方、微生物触媒による発電は新しい科学的発見を基礎とした革新的プロセスであり、非常にシンプルであり、現状の下水処理場の反応槽に電極を設置するだけでよいため、運転コストの面でも有利と考えられる。技術開発によりシステム効率が向上すれば、自立型の下水処理システムの構築が可能となり、研究開発を行う意義は十分にあると考えられ、指摘も踏まえ、技術課題を明確にしつつ、最大限の効果を得られるように事業に取り組む。

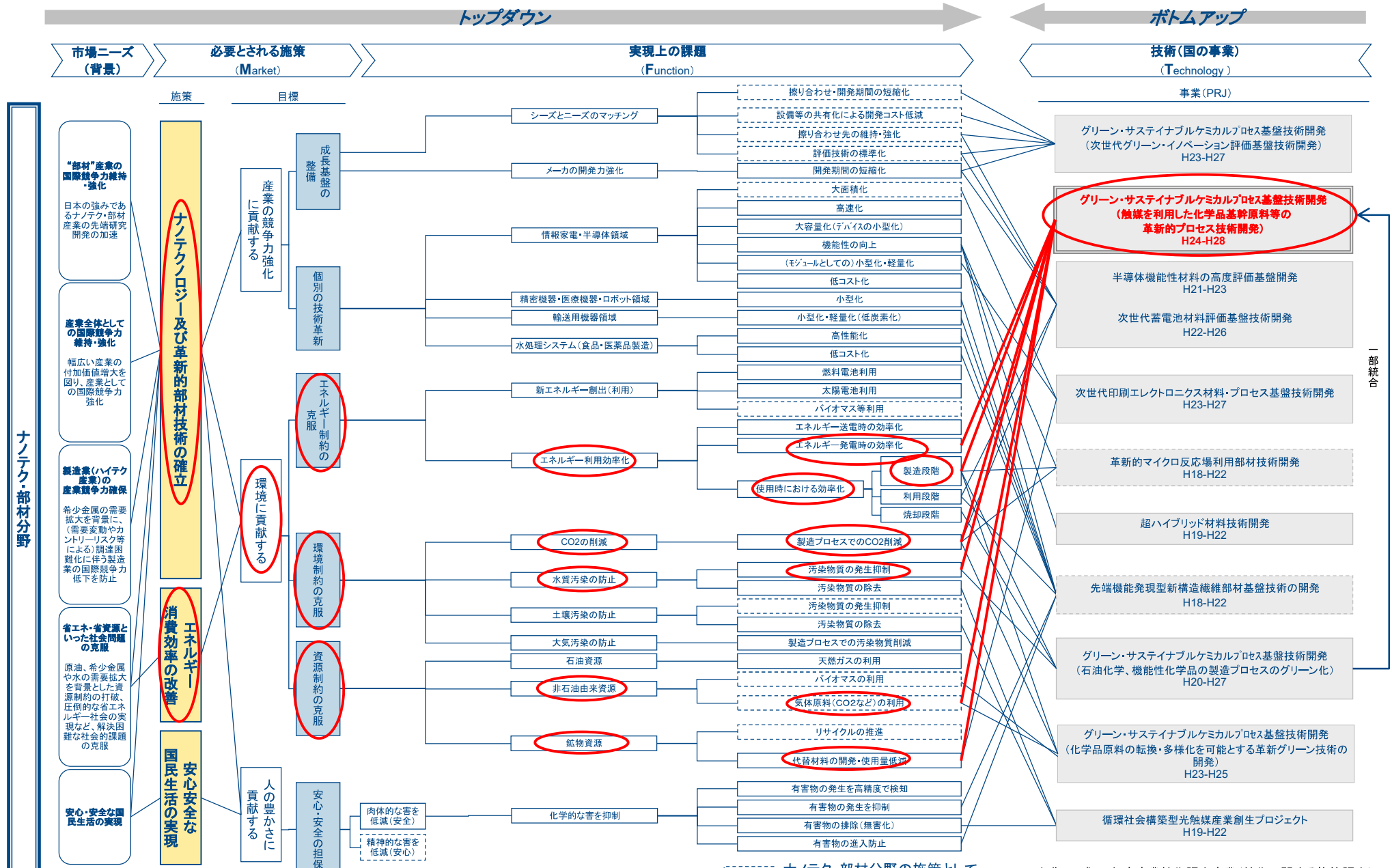
(対処方針③)

既存技術の延長線上にない、夢のある非連続型の技術革新によって日本再生を果たすべく、国が研究開発で新たな道を切り開く分野を絞り込み、研究開発投資を重点化すべきである。指摘も踏まえ、産学官の関係者が入る強者連合等を活用し、最大限の効果を得られるよう事業に取り組む。

# 新規要求事業の位置付け

別添

添付資料②-1



ナノテク・部材分野の施策として着手されていない課題

出典:平成21年度産業技術調査事業(技術に関する施策調査)、委託先:アーサー・D・リトル(ジャパン)株式会社

# グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発 (触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発)

添付資料②-1

参考資料

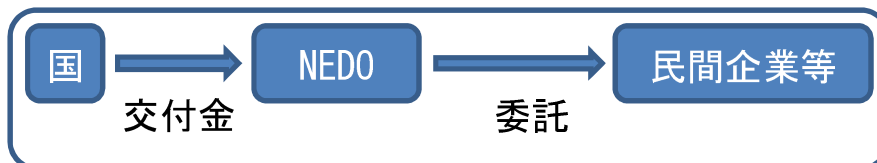
## 事業の内容

### 事業の概要・目的

○グリーン・サステナブルケミストリー(GSC)は、化学品原料、石油化学、機能性化学、材料評価までの川上～川下までを通じ、人と環境への負荷を低減する概念であり、いわばグリーン・イノベーションを化学技術で実現していくものです。

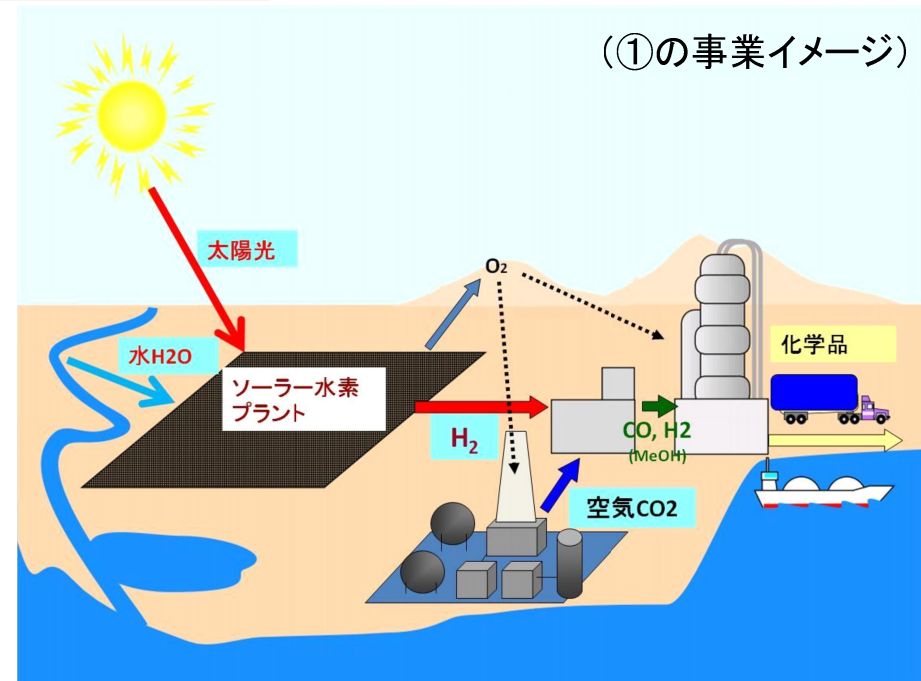
○特に24年度からは、触媒、微生物機能など省エネルギー、省電力の大きな可能性を秘めた未開拓化学技術の徹底活用に着手することにより、化学分野等の抜本的省エネルギー・省電力化を通じた震災対応力の強化を図ることとし、「触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発」に取り組めます。

### 条件(対象者、対象行為、補助率等)



## 事業イメージ

### (①の事業イメージ)



○具体的には、以下のテーマを実施。

- ①石油化学品の革新的製造プロセス基盤の開発及びこれを更に発展させた太陽光と水と空気から化学品基幹原料を製造する技術開発
- ②新・機能性化学品の革新的製造プロセス基盤の開発
- ③微生物触媒を活用した革新的発電プロセス技術の開発

「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」  
実施計画（案）に対する意見募集の結果について

平成24年5月30日  
経 済 産 業 省  
製 造 産 業 局 化 学 課

平成24年4月27日付けで、「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発（革新的触媒）」実施計画（案）に対する意見の募集を行った結果、以下のとおり御意見をいただきました。御意見の概要及び御意見に対する考え方を取りまとめましたので公表いたします。

御協力をいただきありがとうございました。

1. 意見公募の実施期間等

- (1) 募集期間：平成24年4月27日（金）～5月10日（木）
- (2) 実施方法：電子政府の総合窓口（e-Gov）及び  
経済産業省ホームページにおける掲載
- (3) 意見提出方法：郵送、FAX、電子メール、e-Govホームページ

2. 御意見の到達件数

3件（1名）

3. 御意見の概要及び御意見に対する考え方

別紙のとおりです。

4. 本件に関するお問い合わせ先

経済産業省 製造産業局 化学課  
電話：03-3501-1737



(別紙)

## 御意見の内容及び御意見に対する考え方

番号	御意見の内容	御意見に対する考え方
1	目標値は、理解できるがそれに要する投資額を合わせて示していただきたい。少なくとも投じられる税金の上限を明らかにしていただきたい。上限のない事業を国の事業とすることには賛同致しかねます。	平成24年度から平成33年度の10年間で、事業規模は170億円程度を想定しております。ただし、中間評価等の結果を勘案し、事業規模・内容は必要に応じて見直すこととしております。限られた予算を活用し、本研究開発を効果的かつ効率的に推進してまいります。
2	現在の太陽電池で生産された電力による電気分解で得られた水素と比較してどの程度高い目標であるのかなど、現在実現可能な技術との優劣を示していただきたい。	現状では、太陽光発電による電気分解では発電コストが高くプロセスが複雑であり、光触媒により直接水素を製造することで効率化が期待されます。光触媒を用いた可視光による水の直接分解において10%の変換効率が達成できれば、現行プロセス（ナフサクラッカーからオレフィンを製造）と比較して経済的に十分な競争力が見込まれるのみならず、省エネ性、CO <sub>2</sub> 削減効果においても優位性があると考えており、本研究開発においては、更なる将来を見据えた検討を進めてまいります。
3	目標値が達成できなかった場合、他の技術に対して優位性を失った場合の中止の判断基準を示していただきたい。	本研究開発は外部有識者による定期的な評価を行うこととしており、目標と成果に相当程度の乖離が認められるなど、評価結果を踏まえ、実施計画、研究開発の内容、事業化の戦略等について適切な見直しを行ってまいります。



## プロジェクト名：有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発

### 研究開発の目的

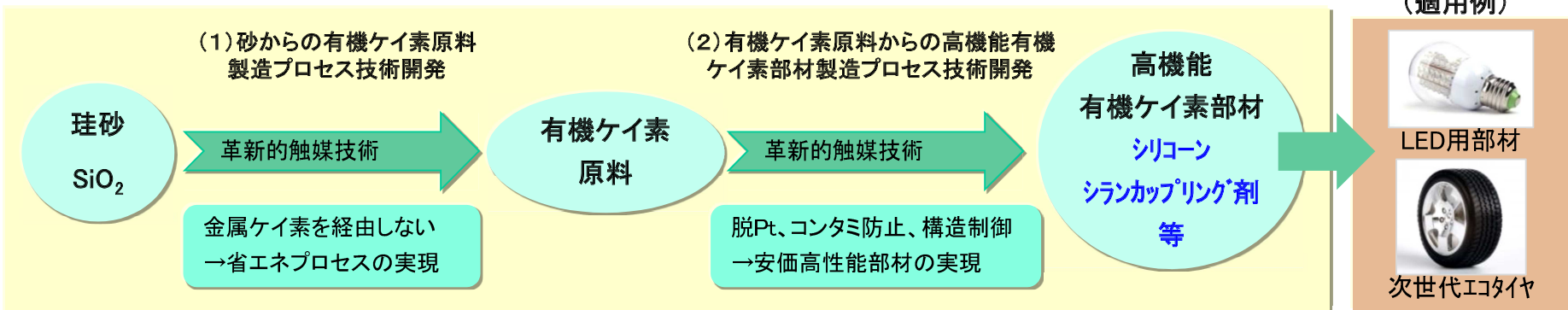
化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出しているが、一方で、同産業は化石資源を大量に消費しており、その削減が求められている。また、省エネ等の観点から、最終製品の機能向上を達成するため、化学産業が提供する部材の更なる高機能化が求められている。このため、化学産業においては、革新的イノベーションの実現により、こうした要求を実現していくことが急務となっている。

本プロジェクトは、エネルギー多消費の有機ケイ素原料の製造プロセスに代わる新たな革新的省エネプロセスと高機能な有機ケイ素部材の製造プロセスを実現するための触媒技術及び触媒プロセス技術を開発するものであり、有機ケイ素工業のエネルギー制約を克服するためには不可欠な技術開発である。さらには、本技術の確立は、我が国の有機ケイ素工業の国際的競争力の強化につながるものである。

### プロジェクトの規模

- ・事業費総額 16億円(予定)
- ・NEDO予算総額 16億円(予定)
- ・実施期間 平成26～33年度(8年間)

### 成果適用のイメージ



### 研究開発の内容

#### (1) 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

砂から、テトラアルコキシシラン等の中間原料を経由し、そのケイ素-酸素結合の一部をケイ素-炭素結合に変換することによる、有機ケイ素原料製造法の開発や、高活性ケイ素化学種を経る有機ケイ素原料製造法の開発等に取り組む。

<ポイント>

- ・安定なSiO<sub>2</sub>を反応させる製造プロセス及びそれに用いる触媒の開発
- ・高活性ケイ素化学種の取扱い技術の開発

#### (2) 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

有機ケイ素部材の代表であるシリコンの主要構造である「ケイ素-炭素結合」及び「ケイ素-酸素結合」、特異な電子・光物性を持つ有機ケイ素部材であるポリシランの主要構造である「ケイ素-ケイ素結合」の3つの基本的な含ケイ素結合形成のための触媒技術開発等に取り組む。

<ポイント>

- ・白金触媒を代替する卑金属触媒の開発
- ・構造制御された有機ケイ素部材の製造プロセス及びそれに用いる触媒の開発
- ・大量の無機塩が副生しない有機ケイ素部材製造プロセス及びそれに用いる触媒の開発
- ・有機ケイ素部材製品中の残存触媒を低減する技術の開発



## 事前評価書

		作成日	平成 26 年 1 月 22 日
1. プロジェクト名	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発		
2. 推進部署名	環境部		
3. プロジェクト概要（予定）			
<p>(1) 概要</p> <p>1) 背景</p> <p>化学産業は我が国の一大産業であり、高い国際競争力を誇る製品を多数生み出している。一方で、同産業は化石資源を大量に消費し、二酸化炭素排出量も多い。地球温暖化が懸念され、輸入に頼る石油の価格上昇や枯渇リスクに直面する中、化学品製造の革新的イノベーションの実現により、こうした課題を乗り越えていくことが急務となっている。</p> <p>有機ケイ素工業は、化学産業の中でもシリコン等の高機能な部材を幅広い産業に提供する工業である。現在の有機ケイ素工業では、有機ケイ素原料を製造するに当たり、二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)を金属ケイ素(Si)に変換する工程に頼らざるを得ず、この工程では、多大なエネルギーを必要とする状況である。Siを経由しない有機ケイ素原料製造プロセス技術が確立できれば、経済性の高い省エネルギーの製造プロセスが実現し、我が国の産業競争力は格段に高まる。</p> <p>一方、高機能な有機ケイ素部材の製造において広く用いられているヒドロシリル化触媒は、白金(Pt)触媒であり、これを代替する触媒の開発が求められている。また、有機ケイ素工業の主製品であるシリコンは広い産業分野で使用されているが、より性能を向上させることが求められており、これにはコンタミの防止技術や構造制御技術が必要である。更には、特定の構造を有する有機ケイ素部材は、その製造工程から大量の無機物が排出されるため、このような物質を排出しない環境に優しい製造プロセスの開発が求められている。</p> <p>2) 目的</p> <p>本プロジェクトでは、有機ケイ素工業における上記課題を解決するために、高機能な有機ケイ素を製造する触媒技術・触媒プロセス技術を確立し、もって有機ケイ素工業における省エネ化を促進させるとともに、有機ケイ素工業の国際的産業競争力を強化させることを目的とする。</p>			

## 3) 実施内容

有機ケイ素機能性化学品製造プロセスに係る技術開発として、以下の研究内容に取り組む。

## (i) 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

反応経路として、砂から、テトラアルコキシシラン等の中間原料を経由し、そのケイ素-酸素結合の一部をケイ素-炭素結合に変換することによる、有機ケイ素原料製造法の開発や、高機能有機ケイ素部材の原料として期待されているビルディングブロック型の有機ケイ素原料製造法の開発及び高活性ケイ素化学種を経る有機ケイ素原料製造法の開発等に取り組む。

## (ii) 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

有機ケイ素部材の代表であるシリコーンの主要構造である「ケイ素-炭素結合」及び「ケイ素-酸素結合」、特異な電子・光物性を持つ有機ケイ素部材であるポリシランの主要構造である「ケイ素-ケイ素結合」の3つの基本的な含ケイ素結合形成のための触媒技術・触媒プロセス技術開発に取り組む。

(2) 規模 総事業費 (需給) 16 億円/8 年 (委託) を想定

平成 24、25 年度 (経済産業省 (METI) 直執行) 予算 : 各 2 億円 (一般)

平成 26 年度予算 : 2 億円 (需給)

(3) 期間 平成 26 年度～33 年度 (8 年間)

[平成 24、25 年度は METI 直執行。]

[平成 26～33 年度の 8 年間で NEDO 執行予定。]

## 4. 評価内容

## (1) プロジェクトの位置付け・必要性について

## 1) NEDOプロジェクトとしての妥当性

本プロジェクトの研究開発は、民間企業はシーズとなる技術を有しておらず、学術レベルでの基礎技術を元に民間企業が実用化技術とする必要があり、現段階において民間に任せて開発を進めるのは困難である。

本プロジェクトは、国内トップレベルの実施主体による産学連携研究体制で進める長期プロジェクトである未来開拓型研究として平成24年度から経産省直執行プロジェクトとして実施されているものである。また、内閣府総合科学技術会議が策定した、「科学技術イノベーション総合戦略 (平成25年6月6日)」において、クリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発として位置づけられている。さらに「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 第3期中期計画」において、「化石

資源からの脱却や低炭素社会の実現のためのキーテクノロジーであり、我が国が世界トップレベルの技術を有する触媒技術を活用し、国際的優位性を確保しながら、資源問題・環境問題を同時に解決することを目指して新規なGSCプロセスの技術開発を実施する。」と明記しており、本プロジェクトはこの計画に基づき、NEDOが実施することが適当である。

## 2) 目的の妥当性

この分野の日本企業は高い技術力を有しているが、生産プロセスにかかる問題（SiO<sub>2</sub>からのSiの生産において多大なエネルギーが必要でその製造コストが高い点、硬化触媒として白金触媒を使用しており、高価であると共に今後の供給に不安がある点、Si-C結合やSi-H結合を形成するプロセスで原料由来の多量の無機塩が副生し、原料が高価であると共に環境負荷が高い点）や、製品の品質にかかる問題（製造工程で使用する触媒成分や塩素が製品中に残存することにより製品の劣化が起こる点、有機ケイ素製品の構造制御が不十分なため、耐熱性等の物性が不十分である点）を抱えており、解決が望まれている。

(i) のSiを経由しない有機ケイ素原料の触媒技術が開発されれば、従来法と比べてコスト競争力の高い技術となるため、十分に開発する意義がある。また、(ii) の触媒技術が開発されれば、有機ケイ素製品の高性能化、製品の安価・安定供給、用途の拡大等に資するため、その産業上の意義は大きく、有機ケイ素工業の省エネ化、産業競争力の強化に繋がるものである。

## (1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価

本プロジェクトは、国内トップクラスの実施主体により実施される長期プロジェクト(未来開拓型研究)として平成24年度から経産省直執行プロジェクトとして実施されており、また、内閣府総合科学技術会議が策定した「科学技術イノベーション総合戦略」にもクリーンで経済的なエネルギーシステムの実現のために重点的に取り組むべき技術開発として位置づけられている重要な研究開発である。有機ケイ素工業の産業競争力低下のリスクを避けるためにも必要性が高い。また研究開発の難度が高いため民間に任せるのは困難な基盤技術開発を実施するものであり、NEDOプロジェクトとして実施すべき基盤的技術開発である。

## (2) プロジェクトの運営マネジメントについて

### 1) 成果目標の妥当性

本プロジェクトの成果目標は以下の通りである。

- (i) 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発
  - ・1 kgスケールでケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成する。

・触媒反応の実用化に向けて必要となるプロセス要素技術を特定し、その工業的実施可能性を1 kg スケールで検証する。

(ii) 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発  
 ・1 kg スケールで有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成する。

・有機ケイ素部材中の残留触媒の低減を達成する。

・有機ケイ素部材の構造制御技術を確立する。

以上の通り具体的な成果目標を設定している。

## 2) 実施計画の想定と妥当性

上記最終目標を達成するために中間年度に達成することが求められる中間目標を3、5、8年目に設定している。

(i) 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

【中間目標 (26年度末)】

複数の反応経路とそれぞれの反応における触媒の中心元素の種類や配位子構造等について複数の候補を選定する。

【中間目標 (28年度末)】

ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。

反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

【中間目標 (31年度末)】

ケイ砂の反応率50%、有機ケイ素原料の選択率50%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

原料に用いるケイ砂の処理方法等を選定する。

(ii) 有機ケイ素原料からの高機能有機ケイ素部材製造プロセス技術開発

【中間目標 (26年度末)】

複数の高機能有機ケイ素部材を想定した各種反応に用いられる触媒の活性中心元素や配位子構造等について複数の候補を選定する。

【中間目標 (28年度末)】

反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。

【中間目標 (31年度末)】

有機ケイ素原料の反応率80%、有機ケイ素部材の選択率80%を達成すると見込まれる反応経路と触媒を選定し、温度や反応媒体等の最適な反応条件について指標を得る。

また各目標を達成するために適切な年度予算を設定する。既存技術の改良では対応できない新たな技術開発項目を計画に盛り込み、また、目標を達成



<p>するために、国内で蓄積された基礎技術を取り込み、プロセス開発までを視野に入れた計画としている。</p>
<p><b>3) 評価実施の想定と妥当性</b></p> <p>外部有識者による評価として、プロジェクト期間の 3、5、8 年目に中間評価を、また終了後に事後評価を、NEDO にて作成している標準的評価項目・評価基準（基礎的基盤的研究開発）に則して行う予定である。</p>
<p><b>4) 実施体制の想定と妥当性</b></p> <p>本プロジェクトで実施する研究開発の基礎となる個別の要素技術を保有する大学・研究機関と、技術の実用化において事業主体となる有機ケイ素工業に関わる国内企業が参画し、相互の連携により技術開発を実施する、オールジャパンの技術開発体制を想定している。なお、触媒開発や有機ケイ素化学の分野において豊富な経験を有する研究者に、プロジェクトリーダーを委嘱する予定である。</p>
<p><b>5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性</b></p> <p>プロジェクト終了後に参画企業が成果を持ち帰り、実用化に向けた技術開発を実施することを想定しているが、研究開発項目の進捗によっては、プロジェクトの終了を待たずに実用化に着手させることを想定している。</p>
<p><b>6) 知財戦略の想定と妥当性</b></p> <p>委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「産業技術力強化法（平成 12 年 4 月 19 日法律第 44 号）」第 19 条及び同法施行令第 11 条の規定等に基づき、同法令を遵守することを条件に原則として、委託先に帰属させることを想定している。</p>
<p><b>7) 標準化戦略の想定と妥当性</b></p> <p>必要に応じて、国際標準提案に係る戦略的かつ迅速な国際標準獲得等のための体制を整備することを想定している。</p>
<p><b>(2) プロジェクトの運営マネジメントについての総合的評価</b></p> <p>成果目標とそれに至る道筋を定めた中間目標を設定しており、また新たに開発することが必要な技術開発項目を設定している。また、評価は、プロジェクト開始後 3、5、8 年度目と終了後に、標準的評価項目・評価基準に即して外部評価を実施する予定であり、マネジメントは妥当である。</p>
<p><b>(3) 成果の実用化・事業化の見通しについて</b></p>
<p><b>1) プロジェクト終了後における成果の実用化・事業化可能性</b></p> <p>計画の策定に当たっては、事業化の観点で必要な技術開発を開発項目として設定し、各々の技術開発成果は具体的なアウトプットを想定しているため、技術開発が目標通り達成されれば事業化につながることを期待される。課題は明確であり、課題解決の方針もある。</p>

**2) 成果の波及効果**

技術的には、世界的にも強い日本の触媒分野の更なる技術レベル向上に貢献する。

本開発で得られる技術で製造するシリコン等の有機ケイ素部材は、LEDや太陽電池等の電子工業分野の他、塗料、ゴム（エコタイヤ）など幅広い産業に用いられており、その技術レベルが向上することにより、更に多くの産業分野への波及効果が期待できる。

**(3) 成果の実用化・事業化の見通しについての総合的評価**

アウトプットは明確であり、事業化の可能性は高い。技術開発の課題は明確であり、その解決方針もある。プロジェクトの技術開発により、錯体触媒を中心とした触媒技術のレベル向上に資するとともに、人材育成も期待される。また、本プロジェクトで開発する技術が事業化されると、シリコン等の有機ケイ素部材のユーザー全般に影響を与えることになり、その波及効果は多くの産業分野に及ぶことが期待される。

「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発 基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成26年2月12日  
NEDO  
環境部

NEDO POSTにおいて標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。

1. パブリックコメント募集期間  
平成26年1月30日～平成26年2月12日
2. パブリックコメント投稿数<有効のもの>  
計0件

以上



## 添付資料

## 1 特許

## 2012年度

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	(独) 産業 技術総合研 究所	特願 2013-045262	国内	2013/03/ 07 2014/02/ 03	出願  国優 みな し取 下	アルコキシシラン 類の製造方法	山下浩, 羽鳥 真紀子

## 2013年度

番号	出願人	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	産業技術総 合研究所	特願 2013-097091 特開2014- 218449 登録 6015949	国内	2013/05/ 02 2014/11/ 20 2016/10/ 07	出願  公開  登録	シロキサン製造法	五十嵐正安、島 田茂、佐藤一彦
2	関西大学、産 業技術総合 研究所	特願 2013-212124 特開 2015-074634	国内	2013/10/ 09 2015/04/ 20 2017/07/ 19	出願  公開  拒絶 受入	アリアルシラン類 の製造方法及びア リアルシラン類合 成用触媒組成物	大洞康嗣, 小川 真司, 豊田圭, 五十嵐正安, 島 田茂, 佐藤一彦
3	関西大学、産 業技術総合 研究所	特願 2014-001428 特開 2015-129103 登録 6355078	国内	2014/01/ 08 2015/07/ 16 2018/06/ 22	出願  公開  登録	有機シラン化合物 の製造方法及び有 機シラン化合物合 成用触媒組成物	大洞康嗣, 川崎 英也, 中道星也 , 矢野敬規, 五 十嵐正安, 島田 茂, 佐藤一彦

4	産業技術総合研究所	特願 2014-018925	国内	2014/02/ 03 2015/05/ 04	出願  国優 見な し取 下	シラノールの製造 法	五十嵐正安，島 田茂，佐藤一彦 ，松本朋浩
5	産業技術総合研究所	特願 2014-024178 特開 2015-151345 登録 6269940	国内	2014/02/ 12 2015/08/ 24 2018/01/ 12	出願  公開  登録	ニッケル錯体化合物、触媒組成物、及び有機ケイ素化合物の製造方法	中島裕美子、田 中真司、卜部泰 子、島田茂、佐 藤一彦
6	大阪市立大学、産業技術総合研究所	特願 2014-030412 特開 2015-155387 登録 6308547	国内	2014/02/ 20 2015/08/ 27 2018/03/ 23	出願  公開  登録	有機ケイ素化合物 の製造方法	中沢浩、五十嵐 正安、中島裕美 子、島田茂、佐 藤一彦
7	産業技術総合研究所	PCT/JP2014/05 5584 W02014/136822	PCT	2014/03/ 05 2014/09/ 12 2015/09/ 02	出願  公開  移行	アルコキシシラン 類の製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代
8	産業技術総合研究所、信越化学	特願 2014-061427 特開 2015-182980 拒絶 2018-012198 登録 6447988	国内	2014/03/ 25 2015/10/ 22 2018/06/ 12 2018/12/ 25	出願  公開  拒絶  登録	環状シロキサン化合物を含む組成物、環状シロキサン化合物の製造方法、及びシロキサン重合体の製造方法	八木橋不二夫、 五十嵐正安、松 本朋浩、津島大 輔、佐藤一彦、 島田茂、田部井 栄一

## 2014年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	群馬大学、産業技術総合研究所	特願 2014-076446 特開 2015-196672 登録 6292552	国内	2014/04/ 02 2015/11/ 09 2018/02/ 23	出願  公開  登録	シロキサン化合物の合成方法	海野雅史、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦
2	産業技術総合研究所	特願 2014-097628	国内	2014/05/ 09 2015/08/ 10	出願  国優見なし取下	テトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、佐藤一彦、安田弘之
3	産業技術総合研究所	特願 2014-097748	国内	2014/05/ 09 2015/08/ 10	出願  国優見なし取下	テトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、佐藤一彦、安田弘之
4	産業技術総合研究所	特願 2014-119539 特開 2015-231965	国内	2014/06/ 10 2015/12/ 24 2018/09/ 27	出願  公開  拒絶受入	有機ケイ素化合物の製造方法及び触媒組成物	venu srinivas、島田茂、佐藤一彦、中島裕美子
5	産業技術総合研究所	特願 2014-121387	国内	2014/06/ 12 2015/09/ 12	出願  国優見なし取下	有機ケイ素化合物の製造方法及び触媒組成物	佐藤一彦、島田茂、田中真司、中島裕美子



6	産業技術総合研究所	特願 2014-126314 特開 2016-003326 登録 6288711	国内	2014/06/ 19 2016/01/ 12 2018/02/ 16	出願  公開  登録	ポリシラン化合物の製造方法	島田茂、HUANG Jiadi、佐藤一彦
7	産業技術総合研究所	特願 2014-127715 特開 2016-008176 登録 6311983	国内	2014/06/ 20 2016/01/ 18 2018/03/ 30	出願  公開  登録	シロキサン化合物の製造方法	中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
8	産業技術総合研究所	特願 2014-140459 特開 2016-017010 登録 6249487	国内	2014/07/ 08 2016/02/ 01 2017/12/ 01	出願  公開  登録	モノハロシランの製造方法	石原吉満、津島大輔、松本朋浩、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦
9	産業技術総合研究所	特願 2014-143066 特開 2016-017071 登録 6332682	国内	2014/07/ 11 2016/02/ 01 2018/05/ 11	出願  公開  登録	ヒドロシラン化合物の製造方法	島田茂、津島大輔、佐藤一彦、五十嵐正安
10	産業技術総合研究所	特願 2014-157663 特開 2016-034912 登録 6320229	国内	2014/08/ 01 2016/03/ 17 2018/04/ 13	出願  公開  登録	アルキルシラン化合物（又はアリールシラン化合物）の製造方法	橋本享昌、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
11	(独)産業技術総合研究所	特願 2014-159468	国内	2014/08/ 05 2015/07/ 21	出願  国優見なし 取下	有機無機層状ペロブスカイト型化合物及び有機無機層状ペロブスカイト型化合物の製造方法	片岡祥、遠藤明

1 2	(独)産業技術総合研究所、昭和電工(株)	特願 2014-167788	国内	2014/08/ 20 2015/08/ 12	出願  国優 見なし 取下	オリゴシランの製造方法	石原吉満、濱田秀昭、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安、内田博
1 3	(独)産業技術総合研究所	特願 2014-179029	国内	2014/09/ 03 2015/09/ 02	出願  国優 見なし 取下	アルコキシシラン類、オリゴシロキサン類の製造方法	山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代、島田茂、佐藤一彦
1 4	(独)産業技術総合研究所	特願 2014-192789 特開 2016-060738 登録 6265431	国内	2014/09/ 22 2016/04/ 25 2018/01/ 05	出願  公開  登録	アルコキシハロシラン化合物の製造方法	黒田一幸、下嶋敦、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦
1 5	(独)産業技術総合研究所	特願 2014-249742 特開 2016-014005 登録 6333710	国内	2014/12/ 10 2016/01/ 28 2018/05/ 11	出願  公開  登録	有機ケイ素化合物の製造方法及び触媒組成物	中島裕美子、田中真司、VENU SRINIVAS、佐藤一彦、島田茂
1 6	学校法人関西大学・(独)産業技術総合研究所	特願 2015-018255 特開 2016-141644 登録 1459126	国内	2015/02/ 02 2016/08/ 08 2019/01/ 11	出願  公開  登録	有機シラン化合物の製造方法及び有機シラン化合物合成用触媒組成物	大洞康嗣・佐藤一彦・島田茂
1 7	(独)産業技術総合研究所	PCT/JP2015/052996 W02015/115664	PCT	2015/02/ 03 2015/08/ 03 2016/08/ 03	出願  公開  移行	シラノール化合物、組成物、及びシラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩

18	(独)産業技術総合研究所	特願 2015-046808	国内	2015/03/10 2016/03/09	出願 国優見なし取下	アシロキシシラン類の製造方法およびそれにより得られるアシロキシシラン類	山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代、島田茂、佐藤一彦
----	--------------	-------------------	----	--------------------------	---------------	-------------------------------------	-------------------------

## 2015年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2015/063015 W02015/170665	PCT	2015/04/30 2015/11/12 2016/11/10	出願 公開 移行	テトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、佐藤一彦、安田弘之
2	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2015/063017 W02015/170666	PCT	2015/04/30 2015/11/12 2016/11/10	出願 公開 移行	テトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、佐藤一彦、安田弘之
3	公立大学法人大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2015-125522	国内	2015/06/23 2015/06/23	出願 国優見なし取下	鉄錯体化合物とそれを用いた有機ケイ素化合物の製造方法	中沢浩、佐藤一彦、島田茂
4	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2015/080709 W02016/021402	PCT	2015/07/21 2016/02/11 2014/02/02	出願 公開 移行	有機無機層状ペロブスカイト型化合物及び有機無機層状ペロブスカイト型化合物の製造方法	片岡祥、遠藤明

5	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2015-151174	国内	2015/07/ 30 2016/08/ 01	出願  国優 見なし取 下	シラノール化合物 の製造方法	五十嵐正安、 島田茂、佐藤 一彦
6	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2015-151191	国内	2015/07/ 30 2016/08/ 01	出願  国優 見なし取 下	シロキサン化合物 及びシロキサン化 合物の製造方法	五十嵐正安、 島田茂、佐藤 一彦
7	(国研)産業 技術総合研 究所、昭和電 工株式会社	PCT/JP2015/07 2854 W02016/027743	PCT	2015/08/ 12 2016/02/ 25 2016/12/ 08 2017/02/ 02	出願  公開  譲渡  移行	オリゴシランの製 造方法	石原吉満、濱 田秀昭、島田 茂、佐藤一彦 、五十嵐正安 、内田博
8	(国研)産業 技術総合研 究所、昭和電 工株式会社	TW104126999  201609537  I549909	国外 (台 湾)	2015/08/ 19 2016/03/ 16 2016/09/ 21 2016/11/ 30	出願  公開  登録  譲渡	オリゴシランの製 造方法	石原吉満、濱田 秀昭、島田茂、 佐藤一彦、五十 嵐正安、内田博
9	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2015-504354 特表 2014-136822 特許登録 6099283	国内	2015/09/ 02 2017/02/ 16 2017/03/ 03	移行  再表 示 登録	アルコキシシラン 類の製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代

10	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2015-172618 特開 2016-053021 登録 6631907	国内	2015/09/ 03 2016/04/ 14 2019/01/ 20	出願  公開  登録	アルコキシシラン 類、オリゴシロキ サン類およびその 製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代 、島田茂、佐藤 一彦
11	(国研)産業 技術総合研 究所	W02014/136822 US2016/000227 1 04/772741  特許登録 9657039	国外 (ア メリ カ)	2015/09/ 03 2016/01/ 07 2017/05/ 23	移行  公開  登録	アルコキシシラン 類の製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代
12	(国研)産業 技術総合研 究所	W02014/136822 DE11/2014/001 149.5  特許登録 112014001149	国外 (ド イ ツ)	2015/09/ 07 2015/11/ 19 2019/05/ 29	移行  公開  登録	アルコキシシラン 類の製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代
13	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2015-185965	国内	2015/09/ 18 2016/09/ 14	出願  国優 見なし取 下	対称性を有するオ リゴシラキサンの 重縮合による周期 ポリシロキサンの 製造方法	黒田一幸、下嶋 敦、島田茂、佐 藤一彦
14	公立大学法 人大阪市立 大学、(国研) 産業技術総 合研究所	特願 2015-198815	国内	2015/10/ 06 2017/02/ 07	出願  国優 見なし取 下	鉄錯体化合物とそ れを用いた有機ケ イ素化合物の製造 方法	中沢浩、佐藤一 彦、島田茂
15	国立大学法 人群馬大学、 (国研)産業 技術総合研 究所	特願 2015-204578 特開 2017-075128	国内	2015/10/ 16 2017/04/ 20 2018/04/ 17	出願  公開  取下	異なる置換基を対 面に4つずつ有す るかご型シルセス キオキサン	海野雅史、江川 泰暢、島田茂、 佐藤一彦

1 6	(国研)産業 技術総合研 究所、コルコ ート(株)	特願 2015-215395 特開 2017-088498 登録 6624430	国内	2015/11/ 02 2017/05/ 25 2019/12/ 06	出願  公開  登録	テトラメトキシシ ランの製造方法	深谷訓久、崔 星集、崔準哲、 堀越俊雄、佐藤 一彦、安田弘之 、片岡祥、遠藤 明、長谷川稔、 熊井浩
1 7	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2015-216536 特開 2017-088507 登録 6635257	国内	2015/11/ 04 2017/05/ 25 2019/12/ 27	出願  公開  登録	アミノ基とシリル 基の両方を有する 含窒素含ケイ素 化合物の製造方法	大洞康嗣、佐藤 一彦、島田茂
1 8	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2015-223892 特開 2017-088576 登録 6699003	国内	2015/11/ 16 2017/05/ 25 2020/05/ 06	出願  公開  登録	アリルシラン化合 物の製造方法	大洞康嗣、佐藤 一彦、島田茂
1 9	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2016-026090	国内	2016/02/ 15 2017/02/ 08	出願  見なし取 下	シロキサンの及びそ の製造方法	佐藤靖、島田茂 、佐藤一彦
2 0	(国研)産業 技術総合研 究所、昭和電 工株式会社	特願 2016-026827	国内	2016/02/ 16 2016/10/ 25 2016/11/ 21	出願  譲渡  国優 見なし取 下	オリゴシランの製 造方法	石原吉満、島田 茂、佐藤一彦、 五十嵐正安、内 田博
2 1	国立大学法 人群馬大学、 (国研)産業 技術総合研 究所	特願 2016-030294 特開 2017-145229	国内	2016/02/ 19 2017/08/ 24	出願  公開  拒絶 受入	ルイス酸を用いた 環状シロキサンの 製造方法	海野雅史、江川 泰暢、佐藤一彦 、島田茂

2 2	国立大学法人群馬大学、 (国研)産業技術総合研究所	特願 2016-030330 特開 2017-145231	国内	2016/02/ 19 2017/08/ 24	出願  公開  拒絶 受入	長鎖炭化水素基と ヒドロシリル基を 有する環状シロキ サン及びその製造 方法	海野雅史、江 川泰暢、佐藤 一彦、島田茂
2 3	(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-045337	国内	2016/03/ 09 2017/03/ 09	出願  国優 見なし取 下	シリルアセタール 、オリゴシロキサ ン、及びそれらの 製造方法	松本和弘、島田 茂、佐藤一彦
2 4	(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-045393	国内	2016/03/ 09 2017/03/ 09	出願  国優 見なし取 下	イリジウム触媒等 を用いたアシル化 化合物のヒドロシリ ル化によるシリル 化合物の製造方法	中島裕美子、佐 藤一彦、島田茂 、松本和弘
2 5	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2016/05 7466 W02016/143835	PCT	2016/03/ 09 2016/09/ 15 2017/09/ 09	出願  公開  移行	アシロキシシラン 類の製造方法およ びそれにより得ら れるアシロキシシ ラン類	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代 、韓立彪、島田 茂、佐藤一彦

## 2016年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	昭和電工株式会社、(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-116396	国内	2016/06/ 10 2016/10/ 26 2017/06/ 061	出願  譲渡  見なし取 下	オリゴシランの製 造方法	埜村清志、内田 博、石原吉満、 中島裕美子、島 田茂、佐藤一彦



2	公立大学法人 大阪府立大学、(国研) 産業技術総合研究所	PCT/JP2016/06 8329 W02016/208554	PCT	2016/06/ 21 2016/12/ 29 2017/08/ 24	出願 公開 移行	鉄錯体化合物とそれを用いた有機ケイ素化合物の製造方法	中沢浩、早坂和将、佐藤一彦、島田茂
3	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2016/07 2474 W02017/018543	PCT	2016/08/ 01 2017/02/ 02 2017/12/ 28	出願 公開 移行	シラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩、山本美恵
4	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2016/07 2478 W02017/018544	PCT	2016/08/ 01 2017/01/ 30 2017/12/ 28	出願 公開 移行	シロキサン化合物及びシロキサン化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩
5	(国研)産業技術総合研究所	特願 2015-560077 再表 2015-115664	国内	2016/08/ 02 2015/08/ 06 2019/06/ 14	移行 再表示 拒絶受入	シラノール化合物、組成物、及びシラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩
6	(国研)産業技術総合研究所	W02015/115664 US15/116003 US2017- 0183363A1 US10308670	国外 (アメリカ)	2016/08/ 02 2017/06/ 29 2019/06/ 04	移行 公開 登録	シラノール化合物、組成物、及びシラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩
7	(国研)産業技術総合研究所	W02015/115664 EPO 157426622.2 EP3103805 登録 DE60201506216 3.8	国外 (ヨーロッパ)	2016/08/ 10 2016/12/ 14 2020/11/ 18	移行 公開 登録	シラノール化合物、組成物、及びシラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩

8	(国研)産業 技術総合研 究所	W02015/115664 KR10-2016- 7023558 KR 20160114148 KR 10-1873138	国外 (韓 国)	2016/08/ 18 2016/10/ 04 2018/06/ 25	移行  公開  登録	シラノール化合物 、組成物、及びシラ ノール化合物の製 造方法	五十嵐正安、島 田茂、佐藤一彦 、松本朋浩
9	(国研)産業 技術総合研 究所	W02015/115664 CN 201580006907 CN 106029677  CN 106029677	国外 (中 国)	2016/9/1 8 2016/10/ 12 2019/08/ 06	移行  公開  登録	シラノール化合物 、組成物、及びシラ ノール化合物の製 造方法	五十嵐正安、島 田茂、佐藤一彦 、松本朋浩
1 0	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2016-179618	国内	2016/09/ 14 2017/08/ 30	出願  見なし取 下	ポリシロキサン構 造含有化合物の製 造方法および高分 子組成物	瀧瀬啓太、五十 嵐正安、島田茂 、佐藤一彦
1 1	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2016/07 7135 W02017/047652	PCT	2016/09/ 14 2017/03/ 23 2018/01/ 30	出願  公開  移行	対称性を有するオ リゴシランの重縮 合による周期ポリ シロキサンの製造 方法	黒田一幸、下嶋 敦、島田茂、佐 藤一彦
1 2	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2016/08 0661	PCT	2016/10/ 17 2018/04/ 17	出願  取下	異なる置換基を対 面に4つずつ有す るかご型シルセス キオキサン	海野雅史、江川 泰暢、島田茂、 佐藤一彦
1 3	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2016-517891 特表 2015-170665 特許登録 6238384	国内	2016/11/ 08 2017/04/ 20 2017/11/ 10	移行  再表 示 登録	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、佐藤一 彦、安田弘之

1 4	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2016-517892 再表 2015-170666 特許登録 6238385	国内	2016/11/ 08 2017/04/ 20 2017/10/ 05	移行 再表 示 登録	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、佐藤一 彦、安田弘之
1 5	(国研)産業 技術総合研 究所	W02015/170666 US15/309900  US 2017/0157701 A1 US 10000514	国外 (ア メリ カ)	2015/11/ 12 2017/09/ 21  2018/06/ 19	移行  公開  登録	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、佐藤一 彦、安田弘之
1 6	(国研)産業 技術総合研 究所	W02015/170666 EPO 15789345.4 EP 3141553  登録 FR3141553 登録 DE60201503086 7.0	国外 (フ ラン ス・ ドイ ツ)	2015/11/ 12 2017/03/ 15 2019/05/ 22	移行  公開  登録  登録	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、佐藤一 彦、安田弘之
1 7	(国研)産業 技術総合研 究所	W02015/170666 CN 201580024399. X 登録 ZL20158002439 9.X	国外 (中 国)	2015/11/ 12  2019/04/ 23	移行  登録	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、佐藤一 彦、安田弘之
1 8	昭和電工株 式会社	特願 2016-225853	国内	2016/11/ 21 2017/02/ 14	出願  見な し取 下	オリゴシランの製 造方法	石原吉満、島田 茂、佐藤一彦、 五十嵐正安、内 田博

19	国立大学法人群馬大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-232998 特開 2018-090502 特許登録 6842621	国内	2016/11/30 2018/06/14 2021/02/25	出願 公開 登録	反応性置換基を有するシルセスキオキサンの製造方法	海野雅史、江川泰暢、島田茂、佐藤一彦
20	(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-235362	国内	2016/12/02 2017/11/30	出願 見なし取下	イオウ含有有機ケイ素化合物の製造方法	中島裕美子、VENU SRINIVAS、佐藤一彦、島田茂
21	公立大学法人大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-241493 特開 2018-095731 特許登録 6865362	国内	2016/12/13 2018/06/21 2021/04/08	出願 公開 登録	鉄錯体触媒を用いたヒドロシランの脱水素縮合反応によるポリシランの製造方法	中沢浩、早坂和将、西村俊也、島田茂、佐藤一彦
22	学校法人関西大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-243387 特開 2018-095613	国内	2016/12/15 2018/06/21	出願 公開 審査請求せず	ヒドロシランを利用した含窒素含ケイ素有機化合物の製造方法	大洞康嗣、佐藤一彦、島田茂
23	(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-246389 特開 2018-100231 特許登録 6846736	国内	2016/12/20 2018/06/28 2021/03/24	出願 公開 登録	ボラン還元を用いたヒドロシランの製造方法	大森悠、松本和弘、中島裕美子、佐藤一彦、島田茂
24	学校法人関西大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-004391	国内	2017/01/13 2017/12/22	出願 見なし取下	金属元素含有ナノ粒子を用いたヒドロシリル化による有機ケイ素化合物の製造方法	大洞康嗣、林賢今、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦

25	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-010665 特開 2018-118920 特許登録 6846738	国内	2017/01/24 2018/08/02 2021/03/24	出願 公開 登録	環状アルキル基を有する有機ケイ素化合物の製造方法	林 和史、松本和弘、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
26	公立大学法人大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-011219 特開 2018-118925 特許登録 6933835	国内	2017/01/25 2018/08/02 2021/08/24	出願 公開 登録	鉄錯体触媒を用いたカルボニル化合物のヒドロシリル化反応によるアルコキシシランの製造方法	中沢浩、早坂和将、西村峻也、島田茂、佐藤一彦
27	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-013123 特開 2018-118941 特許登録 6945829	国内	2017/01/27 2018/08/02 2021/09/17	出願 公開 登録	ヒドロシランの製造方法	青柳圭哉、松本和弘、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
28	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-014696 特開 2018-123073 特許登録 6942327	国内	2017/01/30 2018/09/09 2021/09/10	出願 公開 登録	ヒドロシランの製造方法	別部輝生、中島裕美子、松本和弘、佐藤一彦、島田茂
29	(国研)産業技術総合研究所	特願 2016-540142 再表 2016-021402 特許登録 6270183	国内	2017/02/02 2017/06/22 2018/01/12	移行 再表示 登録	有機無機層状ペロブスカイト型化合物及び有機無機層状ペロブスカイト型化合物の製造方法	片岡祥、遠藤明
30	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2017/004637 W02017/141796	PCT	2017/02/08 2017/08/24 2018/07/04	出願 公開 移行	シロキサン及びその製造方法	佐藤靖、島田茂、佐藤一彦

3 1	昭和電工株式会社	PCT/JP2017/00 5240 W02017/141889	PCT	2017/02/ 14 2017/08/ 24 2017/08/ 27	出願 公開 移行	オリゴシランの製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安
3 2	昭和電工株式会社	TW106105095 I633931	国外 (台湾)	2017/02/ 16 2018/09/ 01	移行 登録	オリゴシランの製造方法	石原吉満、濱田秀昭、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安、内田博
3 3	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-027895 特開 2018-131424	国内	2017/02/ 17 2018/08/ 23	出願 公開 審査請求せず	白金触媒を用いたヒドロシリル化反応による有機ケイ素化合物の製造方法	片岡祥、蕪木和孝、遠藤明、五十嵐正安、八木橋不二夫、佐藤一彦
3 4	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-028274 特開 2018-131428	国内	2017/02/ 17 2018/08/ 23 2020/02/ 18	出願 公開 審査請求せず	ポリルシリルエーテルの製造方法	吉村彩、山下浩、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦
3 5	昭和電工株式会社	特願 2016-544187 再表 2016-027743 登録 6478248	国内	2017/02/ 20 2016/02/ 11 2019/02/ 15	移行 再表示 登録	オリゴシランの製造方法	石原吉満、濱田秀昭、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安、内田博
3 6	昭和電工株式会社	W02016/027743 US 15504856 US20170275171	国外 (アメリカ)	2017/02/ 20 2017/09/ 28	移行 公開	オリゴシランの製造方法	石原吉満、濱田秀昭、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安、内田博

3 7	昭和電工株式会社	W02016/027743 KR 2017-7004162 KR 2017-0035953 登録 KR10197013800 00	国外 (韓国)	2017/02/ 20 2017/03/ 31 2019/04/ 17	移行  公開  登録	オリゴシランの製造方法	石原吉満、濱田秀昭、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安、内田博
3 8	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-039676 特開 2018-145119 登録 6842086	国内	2017/03/ 02 2018/09/ 20 2021/02/ 24	出願  公開  登録	アルケニルシランの製造方法	HUANG Jiadi、松本和弘、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
3 9	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-039778	国内	2017/03/ 02 2018/01/ 25	出願  見なし 取下	配列制御オリゴシロキサン、それらの製造方法及びオリゴシロキサン合成機	松本和弘、島田茂、佐藤一彦
4 0	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2017/00 8820 W02017/154846	PCT	2017/03/ 06 2017/09/ 14 2018/09/ 14	出願  公開  移行	イリジウム触媒等を用いたアリル化合物のヒドロシリル化によるシリル化合物の製造方法	中島裕美子、佐藤一彦、島田茂、松本和弘
4 1	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2017/00 8836 W02017/14848	PCT	2017/03/ 06 2017/09/ 14 2018/07/ 08	出願  公開  移行	シリルアセタール、オリゴシロキサン、及びそれらの製造方法	松本和弘、島田茂、佐藤一彦
4 2	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-063739 特開 2018-165261	国内	2017/03/ 28 2018/10/ 25 2020/03/ 29	出願  公開  審査請求せず	ポリシロキサンの製造方法	吉村彩、山下浩、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦



## 2017年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	昭和電工株式会社	W02016/027743 CN 201580043836 CN 106573786  登録 CN 106573786	国外 (中国)	2017/04/ 19  2017/04/ 19  2021/03/ 23	移行  公開  登録	オリゴシランの製造方法	石原吉満、濱田秀昭、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安、内田博
2	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-083845	国内	2017/04/ 20  2018/03/ 05	出願  見なし取下	シラノール化合物及びシラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂、八木橋不二夫
3	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-085683	国内	2017/04/ 24  2018/04/ 24	出願  見なし取下	シロキサン化合物の製造方法および新規なシロキサン化合物	山下浩、篠原由寛、羽鳥真紀子、松本朋浩、吉永充代、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦
4	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-103709	国内	2017/05/ 25  2018/05/ 25	出願  見なし取下	アルコキシシリル基とヒドロシリル基を有するオルガノシロキサン及びその製造方法	佐藤靖、五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂
5	(国研)産業技術総合研究所、昭和電工株式会社	特願 2017-109113 特開 2018-202304	国内	2017/06/ 01  2018/12/ 27  2020/06/ 02	出願  公開  審査請求せず	ゼオライト触媒の製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦

6	昭和電工株式会社	PCT/JP2017/02 1030 W02017/213155	PCT	2017/06/ 06 2017/12/ 14 2018/08/ 07	出願 公開 移行	オリゴシランの製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
7	昭和電工株式会社	TW106119291 I636956	国外 (台湾)	2017/06/ 09 2018/10/ 01	出願 査定	オリゴシランの製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
8	昭和電工株式会社	特願 2017-534754 再表 2017-141889 登録 6563019	国内	2017/06/ 27 2017/08/ 14 2019/08/ 02	移行 再表示 登録	オリゴシランの製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安
9	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-126275 特開 2019-006743	国内	2017/06/ 28 2019/01/ 17	出願 公開 審査請求せず	クロロシランを原料に用いたアルキニルシランの製造方法	別部輝生、松本和弘、佐藤一彦、中島裕美子
10	公立大学法人大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-524904 再表 2016-208554 登録 6763525	国内	2017/08/ 24 2016/12/ 29 2020/09/ 14	移行 再公表 登録	鉄錯体化合物とそれを用いた有機ケイ素化合物の製造方法	中沢浩、早坂和将、佐藤一彦、島田茂
11	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2017/03 1204 W02018/051792	PCT	2017/08/ 30 2018/03/ 22 2019/03/ 14	出願 公開 移行	ポリシロキサン構造含有化合物の製造方法および高分子組成物	瀧瀬啓太、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦

1 2	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2017-505386 再表 2016-143835 登録 6739733	国内	2017/09/ 06 2016/09/ 15 2020/07/ 28	移行  再公 表 登録	アシロキシシラン 類の製造方法およ びそれにより得ら れるアシロキシシ ラン類	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代 、韓立彪、島田 茂、佐藤一彦
1 3	(国研)産業 技術総合研 究所	W02016/143835 US 15/556808  US2018/004435 9 特許登録 US10316046	国外 (ア メリ カ)	2017/09/ 08 2018/02/ 15 2019/06/ 11	移行  公開  登録	アシロキシシラン 類の製造方法およ びそれにより得ら れるアシロキシシ ラン類	山下浩、羽鳥真 紀子、吉永充代 、韓立彪、島田 茂、佐藤一彦
1 4	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2017-177629	国内	2017/09/ 15 2018/09/ 15	出願  見な し取 下	銅触媒を用いたア ルコキシ基を有す るオルガノシロキ サン及びオルガノ シロキサンの製造 方法	佐藤靖、五十嵐 正安、佐藤一彦 、島田茂
1 5	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2017-200517 特開 2019-073473	国内	2017/10/ 16 2019/05/ 16 2020/06/ 18	出願  公開  放棄	錯体化合物及びシ ロキサンの製造方 法	中島裕美子、松 本和弘、竹下智 博、佐藤一彦
1 6	昭和電工株 式会社	W02017/141889 KR 2017-7030425 KR 2017-0125105 登録 KR10194521500 00	国外 (韓 国)	2017/10/ 23 2017/11/ 13 2019/02/ 07	移行  公開  登録	オリゴシランの製 造方法	埜村清志、内田 博、石原吉満、 島田茂、佐藤一 彦、五十嵐正安
1 7	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2017-212890 特開 2019-085352 登録 6967775	国内	2017/11/ 02 2019/06/ 06 2021/10/ 28	出願  公開  登録	アリル化合物のヒ ドロシリル化によ る有機ケイ素化合 物の製造方法	王志安、松本和 弘、中島裕美子 、佐藤一彦、島 田茂

1 8	昭和電工株式会社	W02017/141889 CN20178000145 2.3 CN 107531491  登録 CN107531491	国外 (中国)	2017/11/06  2018/01/02  2020/12/18	移行  公開  登録	オリゴシランの製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、島田茂、佐藤一彦、五十嵐正安
1 9	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-214716 特開 2019-085367 登録 6923199	国内	2017/11/07  2019/06/06  2021/08/02	出願  公開  登録	ハロシランの製造方法	真島和志、劔隼人、Pramanik Suman、佐藤一彦、松本和弘
2 0	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2017/04 2446 W02018/101213	PCT	2017/11/27  2019/06/01	出願  公開  拒絶受入	反応性置換基を有するシルセスキオキサンの製造方法	海野雅史、江川泰暢、島田茂、佐藤一彦
2 1	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2017/04 3100 W02018/101416	PCT	2017/11/30  2018/06/07  2019/05/31	出願  公開  移行	イオウ含有有機ケイ素化合物の製造方法	中島裕美子、VENU SRINIVAS、佐藤一彦、島田茂
2 2	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-231365 特開 2019-099490 登録 6954615	国内	2017/12/01  2019/06/24  2021/10/04	出願  公開  登録	ヒドロシランの製造方法	青柳圭哉、大森悠、松本和弘、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
2 3	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-232345 特開 2019-099507 審判 2021-014840 登録 7016149	国内	2017/12/04  2019/06/24  2021/11/02  2022/02/08	出願  公開  審判  登録	シロキサンの製造方法	松本和弘、中島裕美子、佐藤一彦

2 4	学校法人関西大学、(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2017/04 6103 W02018/131430	PCT	2017/12/ 22 2018/07/ 19	出願 公開 移行	金属元素含有ナノ粒子を用いたヒドロシリル化による有機ケイ素化合物の製造方法	大洞康嗣、林賢今、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦
2 5	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-249517	国内	2017/12/ 26 2018/12/ 26	出願 見なし 取下	助触媒によるテトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤一彦
2 6	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-252112	国内	2017/12/ 27 2018/12/ 27	出願 見なし 取下	酸化カルシウムを用いたテトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、ゲンテュイ、佐藤一彦
2 7	(国研)産業技術総合研究所、コロコロト株式会社	特願 2017-252118	国内	2017/12/ 27 2018/12/ 27	出願 見なし 取下	テトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤一彦、熊井浩、長谷川稔
2 8	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-531422 再表 2017-018543	国内	2017/12/ 28 2017/02/ 02 2019/06/ 17	移行 再公表 拒絶 承諾	シラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩、山本美恵
2 9	(国研)産業技術総合研究所	特願 2017-531423 再表 2017-018544 登録 6562318	国内	2017/12/ 28 2017/02/ 02 2019/08/ 02	移行 再公表 登録	シロキサン化合物及びシロキサン化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩

30	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-010706	国内	2018/01/ 25 2018/03/ 01	出願  見なし取 下	配列制御オリゴシ ロキサン、それら の製造方法及びオ リゴシロキサン合 成機	松本和弘、佐藤 一彦、島田茂
31	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2017-539946 再表 2017-047652 登録 6550626	国内	2018/01/ 30 2018/07/ 05 2019/07/ 12	移行  再表示 登録	対称性を有するオ リゴシロキサンの 重縮合による周期 ポリシロキサンの 製造方法	黒田一幸、下嶋 敦、島田茂、佐 藤一彦
32	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2018/00 7759 W02018/007759	PCT	2018/03/ 01 2018/09/ 07 2019/09/ 02	出願  公開  移行	配列制御オリゴシ ロキサン、それら の製造方法及びオ リゴシロキサン合 成機	松本和弘、佐藤 一彦、島田茂
33	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2018/00 8434 W02018/193732	PCT	2018/03/ 05 2018/10/ 25 2019/08/ 14	出願  公開  移行	シラノール化合物 及びシラノール化 合物の製造方法	五十嵐正安、佐 藤一彦、島田茂 、八木橋不二夫

## 2018年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-083487 特開 2018-184395	国内	2018/04/ 24 2018/11/ 22	出願  公開	シロキサン化合物 の製造方法、新規 なシロキサン化合 物、およびそれら の用途	山下浩、篠原由 寛、羽鳥真紀子 、松本朋浩、吉 永充代、五十嵐 正安、島田茂、 佐藤一彦、野澤 竹志、淵瀬 啓 太

2	昭和電工株式会社、(国研)産業技術総合研究所	特願 2018-084751 特開 2019-188344	国内	2018/04/ 26 2019/10/ 31	出願  公開  放棄	オリゴシラン製造用再生触媒の製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、中島裕美子、佐藤一彦
3	(国研)産業技術総合研究所	特願 2018-087595 特開 2019-189589	国内	2018/04/ 27 2019/10/ 31	出願  公開	環状シロキサン化合物の製造方法、環状シロキサン化合物、組成物、および耐熱性材料	山下浩、篠原由寛、羽鳥真紀子、吉永充代、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦
4	(国研)産業技術総合研究所	特願 2018-554250 特表 2018-101416 登録 6762043	国内	2018/05/ 17 2019/10/ 24 2020/09/ 10	移行  再表示  登録	イオウ含有有機ケイ素化合物の製造方法	中島裕美子、VENU SRINIVAS、佐藤一彦、島田茂
5	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2018/020197 W02018/216807	PCT	2018/05/ 25 2018/11/ 29 2019/09/ 27	出願  公開  移行	オルガノシロキサン及びその製造方法	佐藤靖、五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂
6	(国研)産業技術総合研究所	特願 2018-109134 特開 2018-135397 登録 5652829	国内	2018/06/ 07 2018/08/ 30 2019/08/ 16	出願  公開  登録	シラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩
7	(国研)産業技術総合研究所	特願 2018-117218 特開 2019-218305 登録 7129693	国内	2018/06/ 20 2019/12/ 26 2022/08/ 25	出願  公開  登録	アルコキシ基とアシロキシ基を有するシラン類の製造方法、新規なシラン類、およびそれらの用途	山下浩、吉永充代、羽鳥真紀子、五十嵐正安、佐藤一彦



8	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-123090 特開 2020-002066 登録 7023511	国内	2018/06/ 28 2020/01/ 07 2022/02/ 22	出願  公開  登録	環状シロキサン化 合物の製造方法、 及び環状シロキサ ン化合物	佐藤靖、瀧瀬啓 太、五十嵐正安 、佐藤一彦
9	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-126291 特開 2020-007227	国内	2018/07/ 02 2020/01/ 16	出願  公開  審 査 請 求 せ ず	ハロシラン類化合 物を原料とするア リールシラン化合 物の製造方法	別部輝生、中島 裕美子、佐藤一 彦
1 0	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-500065 再表 2017-141796 登録 6621226	国内	2018/07/ 04 2019/05/ 30 2019/11/ 29	移行  再 公 表  登録	シロキサン及びそ の製造方法	佐藤靖、島田茂 、佐藤一彦
1 1	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-504480 再表 2017-154848 登録 6703287	国内	2018/07/ 04 2019/02/ 21 2020/05/ 12	移行  再 表 示  登録	シリルアセター ル、オリゴシロキ サン、及びそれら の製造方法	松本和弘、島田 茂、佐藤一彦
1 2	昭和電工株 式会社	特願 2018-521742 特表 2017-213155 登録 6969846	国内	2018/08/ 07 2019/05/ 09 2021/11/ 01	移行  再 表 示  登録	オリゴシランの製 造方法	埜村清志、内田 博、石原吉満、 中島裕美子、島 田 茂、佐藤 一彦
1 3	昭和電工株 式会社	W02017/141889 US 15/998663	国 外 (ア メ リ カ)	2018/08/ 16	移行  放棄	オリゴシランの製 造方法	埜村清志、内田 博、石原吉満、 島田茂、佐藤一 彦、五十嵐正安

1 4	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-504478 再表 2017-154846 登録 6598406	国内	2018/09/ 14 2019/02/ 21 2019/10/ 11	移行  再表 示 登録	イリジウム錯体等 を用いたアリル化 化合物のヒドロシリ ル化によるシリル 化合物の製造方法	中島裕美子、島 田茂、佐藤一彦 、松本和弘
1 5	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2018/03 4239	PCT	2018/09/ 15 2020/03/ 02	出願  移行	オルガノシロキサ ン及びオルガノシ ロキサンの製造方 法	佐藤靖、五十嵐 正安、佐藤一彦 、島田茂
1 6	(公立大学 法人)大阪市 立大学、(学 校法人)北里 研究所、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2018-183834 特開 2020-050637	国内	2018/09/ 28 2020/04/ 02	出願  公開	有機ケイ素化合物 の製造方法	中沢浩、神谷昌 宏、中島裕美子 、佐藤一彦
1 7	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-200047	国内	2018/10/ 24 2020/02/ 25	出願  見なし取 下	結晶、結晶の製造 方法、及びシラノ ール化合物を自己 組織化させる方法	五十嵐正安、松 本朋浩、野澤竹 志、八木橋不二 夫、佐藤一彦
1 8	昭和電工株 式会社	W02017/213155 CN 201780034377. 0 CN 109219576	国外 (中 国)	2018/12/ 03 2019/01/ 15	移行  公開	オリゴシランの製 造方法	埜村清志、内田 博、石原吉満、 中島裕美子、島 田茂、佐藤一 彦
1 9	昭和電工株 式会社	W02017/213155 KR2018- 7034956 KR20190004322  KR102164914	国外 (韓 国)	2018/12/ 03 2019/01/ 11 2020/10/ 13	移行  公開  登録	オリゴシランの製 造方法	埜村清志、内田 博、石原吉満、 中島裕美子、島 田茂、佐藤一 彦

20	昭和電工株式会社	W02017/213155 US 16/308323	国外 (アメリカ)	2018/12/07	移行 放棄	オリゴシランの製造方法	埜村清志、内田博、石原吉満、中島裕美子、島田 茂、佐藤一彦
21	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2018/047272 W02019/131518	PCT	2018/12/21 2019/07/04 2020/04/08	出願 公開 移行	助溶媒によるテトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤一彦
22	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2018/047501 W02019/131600	PCT	2018/12/25 2019/07/04 2020/04/08	出願 公開 移行	酸化カルシウムを用いたテトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、ゲンテュイ、佐藤一彦
23	(国研)産業技術総合研究所	TW107147378 20193032 特許登録 I740084	国外 (台湾)	2018/12/27 2019/08/01 2019/09/21	出願 公開 登録	酸化カルシウムを用いたテトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、ゲンテュイ、佐藤一彦
24	(国研)産業技術総合研究所、コルコート株式会社	特願 2018-240859 特開 2019-119736	国内	2018/12/25 2019/07/04	出願 公開	テトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤一彦、熊井浩、長谷川稔
25	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2018/047645 W02019/131672	PCT	2018/12/25 2019/07/04 2020/06/18	出願 公開 移行	テトラアルコキシシランの製造方法	深谷訓久、崔星集、崔準哲、堀越俊雄、片岡祥、Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤一彦、熊井浩、長谷川稔

26	(国研)産業 技術総合研 究所	TW107147379  201927796  特許登録 I688568	国外 (台 湾)	2018/12/ 27 2019/07/ 16 2020/03/ 21	出願  公開  登録	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、片岡祥 、 Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤 一彦、熊井浩、 長谷川稔
27	(国研)産業 技術総合研 究所、昭和電 工株式会社	特願 2018-244962 特開 2020-104058	国内	2018/12/ 27 2020/07/ 09	出願  公開  放棄	オリゴシラン製造 用触媒の製造方法	内田博、石原吉 満、中島裕美子 、佐藤一彦
28	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-009700 特開 2021-011456	国内	2019/01/ 23 2021/02/ 04	出願  公開	二座ホスフィン配 位子を有するロジ ウム錯体及びその 製造方法、並びに 二座ホスフィン配 位子を有するロジ ウム錯体を用いる ハロゲン化アリの のヒドロシリル化	猪股航也、永縄 友規、佐藤一彦 、中島裕美子
29	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-020790 特開 2020-128348	国内	2019/02/ 07 2020/08/ 27 2022/09/ 20	出願  公開  査定	スピロシロキサン 化合物、主鎖中に スピロシロキサン 構造を有する定序 性ポリシロキサン 及びそれらの製造 方法	松本和弘、河津 貴大、佐藤一彦
30	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2018-539618 再表 2018-051792 不服 2021-000678 登録 6893338	国内	2019/02/ 08 2019/06/ 24 2021/02/ 12 2021/06/ 03	移行  再表 示 審判  登録	ポリシロキサン構 造含有化合物の製 造方法及び高分子 組成物	瀧瀬啓太、五十 嵐正安、島田茂 、佐藤一彦

3 1	学校法人関西大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2019-026244 特開 2020-132553)	国内	2019/02/ 18 2020/08/ 31	出願  公開	パラジウムナノ粒子触媒を用いたアリルシラン化合物の製造方法	大洞康嗣、荒川凌汰、中島裕美子、佐藤一彦
3 2	学校法人関西大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2019-026824	国内	2019/02/ 18 2020/01/ 21	出願  見なし 取下	コバルトナノ粒子触媒によるヒドロシリル化反応	大洞康嗣、黒田雄志、中島裕美子、佐藤一彦

## 2019年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	(国研)産業技術総合研究所	PCT/JP2019/01 7873 W02020/003734	PCT	2019/04/ 26 2020/01/ 02	出願  公開  各国移行せず	環状シロキサン化合物の製造方法、及び環状シロキサン化合物	佐藤靖、湊瀬啓太、五十嵐正安、佐藤一彦
2	(国研)産業技術総合研究所	特願 2019-089872 特開 2019-156715	国内	2019/05/ 10 2019/09/ 19	出願  公開	シロキサン化合物及びシロキサン化合物の製造方法	五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦、松本朋浩
3	(国研)産業技術総合研究所	特願 2018-554250 再表 2018-101416 登録 6762043	国内	2019/05/ 31 2019/10/ 24 2020/09/ 10	移行  再表示 登録	イオウ含有有機ケイ素化合物の製造方法	中島裕美子、VENU SRINIVAS、佐藤一彦、島田茂
4	(公立大学法人)大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2019-113966 特開 2021-001118	国内	2019/06/ 19 2021/01/ 07	出願  公開	イミノビピリジンコバルト錯体、及びイミノビピリジンコバルト錯体を利用したヒドロシリル化反応による有機ケイ素化合物の製造方法	中沢浩、小林克彰、田口大輔、中島裕美子、佐藤一彦

5	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-127159 特開 2021-011456	国内	2019/07/ 08 2021/02/ 04	出願  公開	アリルエーテル化 化合物のヒドロシリ ル化による有機ケ イ素化合物の製造 方法	猪股航也、永縄 友規、佐藤一 彦、中島裕美子
6	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2018-561901 特表 2018-131430 登録 6984825	国内	2019/07/ 12 2019/11/ 07 2021/11/ 29	移行  公開  登録	金属元素含有ナノ 粒子を用いたヒド ロシリル化による 有機ケイ素化合物 の製造方法	大洞康嗣、林賢 今、中島裕美子 、島田茂、佐藤 一彦
7	学校法人関 西大学	W02018/131430 US 16/509788  US 2019/337967 US11203605	国外 (ア メリ カ)	2019/07/ 12 2019/11/ 07 2021/12/ 21	移行  公開  登録	金属元素含有ナノ 粒子を用いたヒド ロシリル化による 有機ケイ素化合物 の製造方法	大洞康嗣、林賢 今、中島裕美子 、島田茂、佐藤 一彦
8	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-513255 再表 2018-193732 登録 6894150	国内	2019/08/ 14 2020/03/ 12 2021/06/ 07	移行  再公 表  登録	シラノール化合物 及びシラノール化 合物の製造方法	五十嵐正安、佐 藤 一彦、八木 橋 不二夫、松 本 朋浩、野澤 竹志、島田 茂
9	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-503108 再表 2018-159756	国内	2019/08/ 15 2019/12/ 19	移行  再公 表	配列制御オリゴシ ロキサン、それら の製造方法及びオ リゴシロキサン合 成機	松本和弘、佐藤 一彦、島田茂
1 0	(公立大学 法人)大阪市 立大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2019-156873 特開 2021-037510	国内	2019/08/ 29 2020/03/ 11	出願  公開	錯体固定化触媒	中沢 浩、小林 克彰、中島裕美 子、佐藤一彦

1 1	(国研)産業 技術総合研 究所	W02019/503108 DE11201800110 5.4 DE11201800110 5	国外 (ド イ ツ)	2019/09/ 02 2019/12/ 19	移行  公開	配列制御オリゴシ ロキサン、それら の製造方法及びオ リゴシロキサン合 成機	松本和弘、佐藤 一彦、島田茂
1 2	(国研)産業 技術総合研 究所	W02019/503108 US16/490761  US 2020/0079803 US 10975107	国外 (ア メリ カ)	2019/09/ 03 2020/03/ 12 2021/04/ 13	移行  公開  登録	配列制御オリゴシ ロキサン、それら の製造方法及びオ リゴシロキサン合 成機	松本和弘、佐藤 一彦、島田茂
1 3	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-520332 再表 2018-216807 登録 6826351	国内	2019/09/ 27 2020/03/ 26 2021/01/ 19	移行  再公 表 登録	オルガノシロキサ ン及びその製造方 法	佐藤靖、五十嵐 正安、佐藤一彦 、島田茂
1 4	(国研)産業 技術総合研 究所	W02018/193732 EP 18787977.0  EP 3613749	国外 (ヨ ーロ ッ パ)	2019/10/ 15 2020/02/ 26	移行  公開	シラノール化合物 及びシラノール化 合物の製造方法	五十嵐正安、佐 藤一彦、八木 橋不二夫、松 本朋浩、野澤 竹志、島田茂
1 5	(国研)産業 技術総合研 究所	W02018/193732 CN20188002516 2.7 CN110520430	国外 (中 国)	2019/10/ 15 2018/11/ 29	移行  公開	シラノール化合物 及びシラノール化 合物の製造方法	五十嵐正安、佐 藤一彦、八木 橋不二夫、松 本朋浩、野澤 竹志、島田茂
1 6	(国研)産業 技術総合研 究所	W02018/193732 US16/606487  US 2021/061824	国外 (ア メリ カ)	2019/10/ 18 2021/03/ 04 2022/01/ 06	移行  公開  権利 失効	シラノール化合物 及びシラノール化 合物の製造方法	五十嵐正安、佐 藤一彦、八木 橋不二夫、松 本朋浩、野澤 竹志、島田茂



1 7	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2019/04 1579 W02020/085403	PCT	2019/10/ 23 2020/04/ 30	出願  公開  各 国 移 行	結晶、結晶の製造 方法、及びシラノ ール化合物を自己 組織化させる方法	五十嵐正安、松 本朋浩、野澤竹 志、八木橋不二 夫、佐藤一彦
1 8	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2019-194665 特開 2021-066706	国内	2019/10/ 25 2021/04/ 22	出願  公開	アリルエーテルお よびアリルシラン 骨格を有する化合 物及びその製造方 法	大洞康嗣、鳥居 一幸、中島裕美 子、佐藤一彦
1 9	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-195624 特開 2020-012007	国内	2019/10/ 28 2020/01/ 23	出願  公開	オリゴシロキサン 、及びシリルアセ タールからのオリ ゴシロキサンの製 造方法	松本和弘、島田 茂、佐藤一彦
2 0	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-198848 特開 2021-070651	国内	2019/10/ 31 2021/05/ 06 2022/8/2 2	出願  公開  査 定	化合物及びその製 造方法	五十嵐正安、野 澤竹志、松本朋 浩、八木橋不二 夫、佐藤一彦
2 1	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-199334	国内	2019/10/ 31 2020/10/ 28	出願  見 な し 取 下	化合物及びその製 造方法	五十嵐正安、野 澤竹志、松本朋 浩、八木橋不二 夫、佐藤一彦
2 2	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-199348	国内	2019/10/ 31 2020/10/ 29	出願  見 な し 取 下	化合物及びその製 造方法	五十嵐正安、野 澤竹志、松本朋 浩、八木橋不二 夫、佐藤一彦
2 3	(国研)産業 技術総合研 究所・昭和電 工(株)	特願 2019-239345 特開 2021-107063	国内	2019/12/ 27 2020/07/ 29	出願  公開  放 棄	オリゴシラン製造 用触媒及びオリゴ シランの製造方法	内田博、石原吉 満、中島裕美子 、佐藤一彦

2 4	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2020-007904 特開 2020-132628	国内	2020/01/ 21 2020/08/ 31	出願 公開	コバルトナノ粒子 触媒によるヒドロ シリル化反応	大洞康嗣、黒田 雄志、中島裕美 子、佐藤一彦
2 5	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2020-008846 特開 2021-115497	国内	2020/01/ 23 2021/08/ 10	出願 公開	含ケイ素鉄-白金 ナノ粒子触媒の製 造製方法	大洞康嗣、田中 辰弥、中島裕美 子、佐藤一彦
2 6	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2020-010842 特開 2021-116261	国内	2020/01/ 27 2021/08/ 10	出願 公開	シラノール類の製 造方法および新規 なシラノール類	山下浩、羽鳥真 紀子、五十嵐正 安、佐藤一彦
2 7	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2020-016531 特開 2021-123545	国内	2020/02/ 03 2021/08/ 30	出願 公開	ルテニウムナノ粒 子触媒を利用した 有機ケイ素化合物 の製造方法	大洞康嗣、藤澤 瑞穂、中島裕美 子、佐藤一彦
2 8	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2020-027748 特開 2021-130642	国内	2020/02/ 21 2021/09/ 09	出願 公開	シロキサン化合物 の製造方法、新規 なシロキサン化合 物、およびそれら の用途	山下浩、羽鳥真 紀子、五十嵐正 安、佐藤一彦
2 9	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-542318 再表 2019-054498	国内	2020/03/ 02 2020/11/ 05	移行 再公 表	オルガノシロキサ ン及びオルガノシ ロキサンの製造方 法	佐藤靖、五十嵐 正安、佐藤一彦 、島田茂
3 0	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2020-054124 特開 2021-155337	国内	2020/03/ 25 2021/10/ 07	出願 公開	カルボシランの製 造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、五十嵐正 安、佐藤一彦

## 2020年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-561654 再表 2019-131518 登録 7012382	国内	2020/04/ 08 2020/12/ 10 2022/01/ 20	移行  再公 表  登録	助溶媒によるテト ラアルコキシシラ ンの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、片岡祥 、 Nguyen Thi Hong Thuy、佐 藤一彦
2	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2019-561700 再表 2019-131600 登録 6934683	国内	2020/04/ 08 2020/12/ 24 2021/08/ 26	移行  再公 表  登録	酸化カルシウムを 用いたテトラアル コキシシランの製 造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、片岡祥 、ゲェンテュイ 、佐藤一彦
3	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2020-072650 特開 2021-169417	国内	2020/04/ 15 2021/10/ 28	出願  公開	アシロキシシラン の製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、五十嵐正 安、佐藤一彦
4	(国研)産業 技術総合研 究所	W02019/131672 US 16/955271  US11028106	国外 (ア メリ カ)	2020/06/ 18 2021/06/ 08	移行  特許 査定	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、片岡祥 、 Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤 一彦、熊井浩、 長谷川稔
5	(国研)産業 技術総合研 究所	W02019/131672 DE 112018006623. 1 DE 112018006623	国外 (ド イ ツ)	2020/06/ 23 2020/09/ 03	移行  公開	テトラアルコキシ シランの製造方法	深谷訓久、崔星 集、崔準哲、堀 越俊雄、片岡祥 、 Nguyen Thi Hong Thuy、佐藤 一彦、熊井浩、 長谷川稔
6	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2020-109156 特開 2022-022505	国内	2020/06/ 24 2022/02/ 07	出願  公開	アルキニルシラン の製造方法	松本和弘、崔準 哲、中島 裕美 子、佐藤 一彦、 青柳圭哉、河津 貴大

7	(公立大学法人)大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-140869 特開 2021-037510	国内	2020/08/ 24  2021/03/ 11	優先 権出 願 公開	錯体固定化触媒	中沢浩、小林克彰、中島裕美子、佐藤一彦
8	(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-163112 特開 2022-055604	国内	2020/09/ 29  2022/04/ 08	出願  公開	スルホン酸シリルエステルの製造方法および新規なケイ素化合物	山下浩、羽鳥真紀子、五十嵐正安、佐藤一彦
9	(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-164434 特開 2022-056597	国内	2020/09/ 30  2020/04/ 11	出願  公開	アシロキシシランの製造方法	山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代、五十嵐正安、佐藤一彦
10	(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-167718 特開 2022-059855	国内	2020/10/ 02  2022/04/ 14	出願  公開	スルホン酸シリルエステルの製造方法および新規なケイ素化合物	山下浩、羽鳥真紀子、五十嵐正安、佐藤一彦
11	(公立大学法人)大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-170757	国内	2020/10/ 08  2021/10/ 06	出願  みなし 取下	ヒドロシリル化反応触媒助剤	中沢浩、小林克彰、中島裕美子、佐藤一彦
12	(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-175855 特開 2022-067243	国内	2020/10/ 20  2022/05/ 06	出願  公開	ジメチルシリル基を有する有機ケイ素化合物の製造方法	松本和弘、河津貴大、崔準哲、佐藤一彦
13	(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-175890 特開 2022-067267	国内	2020/10/ 20  2022/05/ 06	出願  公開	ジメチルシリル基を有する有機ケイ素化合物の製造方法	松本和弘、河津貴大、崔準哲、佐藤一彦
14	(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-180261 特開 2022-071356	国内	2020/10/ 28  2022/05/ 16	出願  公開	ホスホリル化合物を含む有機ケイ素化合物およびその製造方法	永縄友規、佐藤一彦、中島裕美子
15	(国研)産業技術総合研究所	特願 2020-180279 特開 2022-071371	国内	2020/10/ 28  2022/05/ 16	出願  公開	ホスフィンボランを含む有機ケイ素化合物およびその製法	永縄友規、佐藤一彦、中島裕美子

1 6	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2020/04 0461 W02021/085482	PCT	2020/10/ 28 2021/05/ 06	移行  公開	化合物及びその製 造方法	五十嵐正安、野 澤竹志、松本朋 浩、八木橋不二 夫、佐藤一彦
1 7	(国研)産業 技術総合研 究所	PCT/JP2020/04 0648 W02021/085535	PCT	2020/10/ 29 2021/05/ 06	移行  公開	化合物及びその製 造方法	五十嵐正安、野 澤竹志、松本朋 浩、八木橋不二 夫、佐藤一彦
1 8	(国研)産業 技術総合研 究所・昭和電 工(株)	特願 2020-215506 特開 2022-101113	国内	2020/12/ 24 2022/07/ 06	出願  公開	ゼオライト触媒 及びその製造方 法、並びにオリゴ シランの製造方 法	内田博、石原吉 満、中島裕美子 、佐藤一彦
1 9	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2021-022387 特開 2022-124640	国内	2021/02/ 16 2022/08/ 26	出願  公開	アルキニルシラン の製造方法	松本和弘、河津 貴大、崔準哲、 佐藤一彦
2 0	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2020-553440 特表 2020-085403 登録 7141140	国内	2021/03/ 15 2021/09/ 02 2022/09/ 13	移行  再公 表  登録	結晶、結晶の製造 方法、及びシラノ ール化合物を自己 組織化させる方法	五十嵐正安、松 本朋浩、野澤竹 志、八木橋不二 夫、佐藤一彦

## 2021年度

番号	出願人	出願番号	国内 国外 PCT	出願日	状態	発明名称	発明者
1	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2021-078754	国内	2021/05/ 06	出願	化合物及びその製 造方法	五十嵐正安、野 澤竹志、松本朋 浩、八木橋不二 夫、佐藤一彦
2	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2021-082316	国内	2021/05/ 14	出願	合成潤滑油	谷田部哲夫、永 縄友規、中島裕 美子、佐藤一彦

3	(国研)産業技術総合研究所	特願 2021-089583	国内	2021/05/ 27	分割 出願	シラノール化合物及びシラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、佐藤一彦、八木橋不二夫、松本朋浩、野澤竹志、島田茂
4	(国研)産業技術総合研究所	W02020/085403 CN20198008061 7.X CN113195801	国外 (中国)	2021/06/ 04 2021/07/ 30	移行 公開	結晶、結晶の製造方法、及びシラノール化合物を自己組織化させる方法	五十嵐正安、松本朋浩、野澤竹志、八木橋不二夫、佐藤一彦
5	(国研)産業技術総合研究所	W02020/085403 EP19876084.5 EP3872240	国外 (ヨーロッパ)	2021/04/ 28 2021/09/ 01	移行 公開	結晶、結晶の製造方法、及びシラノール化合物を自己組織化させる方法	五十嵐正安、松本朋浩、野澤竹志、八木橋不二夫、佐藤一彦
6	(国研)産業技術総合研究所	W02020/085403 US17/288362 US 2022/081305	国外 (アメリカ)	2021/08/ 31/ 2022/03/ 17	移行 公開	結晶、結晶の製造方法、及びシラノール化合物を自己組織化させる方法	五十嵐正安、松本朋浩、野澤竹志、八木橋不二夫、佐藤一彦
7	(国研)産業技術総合研究所	US17/472421 US 2022/056056	国外 (アメリカ)	2021/09/ 10 2022/02/ 24	分割 出願 公開	シラノール化合物及びシラノール化合物の製造方法	五十嵐正安、佐藤一彦、八木橋不二夫、松本朋浩、野澤竹志、島田茂
8	(公立大学法人)大阪市立大学、(国研)産業技術総合研究所	特願 2021-164450 特開 2022-062691	国内	2021/10/ 06 2022/04/ 20	優先 権出 願 公開	ヒドロシリル化反応触媒助剤	中沢浩、小林克彰、中島裕美子、佐藤一彦
9	(国研)産業技術総合研究所	特願 2021-553657	国内	2021/10/ 28	移行	化合物及びその製造方法	五十嵐正安、野澤竹志、松本朋浩、八木橋不二夫、佐藤一彦
10	(国研)産業技術総合研究所	特願 2021-553684	国内	2021/10/ 29	移行	化合物及びその製造方法	五十嵐正安、野澤竹志、松本朋浩、八木橋不二夫、佐藤一彦

1 1	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2021-182669	国内	2021/11/ 09	分割 出願	シロキサンの製造 方法	松本和弘、中島 裕美子、佐藤一 彦
1 2	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2021-192454	国内	2021/11/ 28	出願	チオノアシロキシ シラン類の製造方 法	山下浩、羽鳥真 紀子、深谷訓久 、佐藤一彦
1 3	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2021-197654	国内	2021/12/ 04	出願	アシロキシシラン 類の製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、五十嵐正 安、深谷訓久、 佐藤一彦
1 4	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2022-006967	国内	2022/01/ 10	出願	マンガンナノ粒 子触媒を利用し た有機シラン化 合物の製造方法	大洞康嗣、形山 暢紀、永田達己 、中島裕美子、 佐藤一彦
1 5	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2022-011379	国内	2022/02/ 04	出願	ハロシラン類の 製造方法	山下浩、羽鳥真 紀子、深谷訓久 、佐藤一彦
1 6	学校法人関 西大学、(国 研)産業技術 総合研究所	特願 2022-017800	国内	2022/02/ 08	出願	カルボン酸4-シ リルー2-ブテニ ルエステル化合物 の製造方法	大洞康嗣、香西 凌、田原一輝、 中島裕美子、佐 藤一彦
1 7	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2022-024776	国内	2022/02/ 21	出願	カルボシラン及び ／又はヒドロシラ ンの製造方法	山下浩、中村功 、藤谷忠博、羽 鳥真紀子、深谷 訓久、佐藤一彦
1 8	(国研)産業 技術総合研 究所	特願 2022-035579	国内	2022/03/ 08	出願	シラノール化合物 及び該シラノール 化合物の製造方法 並びに該シラノール 化合物を含む組 成物	五十嵐正安、八 木橋不二夫、松 本朋浩、野澤竹 志、佐藤一彦
1 9	(国研)産業 技術総合研 究所	DE11201800825 1.2	国外 (ド イ ツ)	2022/03/ 17	分割 出願	配列制御オリゴシ ロキサン、それら の製造方法及びオ リゴシロキサン合 成機	松本和弘、佐藤 一彦、島田茂

## 2 論文

## 2014年度

番号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	五十嵐正安、松本朋浩、佐藤一彦、安藤亘、島田茂	(独)産業技術総合研究所	Nonhydrolytic Synthesis of Silanols by the Hydrogenolysis of Benzyloxysilanes	CHEMISTRY LETTERS, 2014, 43 (4), 429.	有	2014/4
2	五十嵐正安、久保恵子、松本朋浩、佐藤一彦、安藤亘、島田茂	(独)産業技術総合研究所	Pd/C-Catalyzed Cross-coupling Reaction of Benzyloxysilanes with Halosilanes for Selective Synthesis of Unsymmetrical Siloxanes	RSC Advances, 2014, 4, 19099.	有	2014/4
3	八木橋不二夫、五十嵐正安、中島裕美子、安藤亘、佐藤一彦、湯本嘉恭、松井智波、島田茂	(独)産業技術総合研究所、信越化学工業(株)	Acid-Catalyzed Condensation Reaction of Phenylsilanetriol: Unexpected Formation of <i>cis,trans</i> -1,3,5-Trihydroxy-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane as the Main Product and Its Isolation	Organometallics, 2014, 33 (22), 6278.	有	2014/11

## 2015年度

番号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	片岡祥、Subhabrata Banerjee、川合章子、上村佳大、崔準哲、小平哲也、佐藤一彦、遠藤明	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Layered Hybrid Perovskites with Micropores Created by Alkylammonium Functional Silsesquioxane Interlayers	J. Am. Chem. Soc., 137 (12), 4158-4163 (2015).	有	2015/04/01



2	Venu Srinivas、中島裕美子、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	(独)産業技術総合研究所	(Salicylaldiminato)Ni(II)-catalysts for Hydrosilylation of Olefins	Catal. Sci. Technol., 2015, <b>5</b> , 2081-2084.	有	2015/05/10
3	中井俊志、松井正樹、清水洋佑、足立有莉奈、大洞康嗣	学校法人関西大学	Palladium-Catalyzed Oxidative Silylation of Simple Olefins to give Allylsilanes Using Hexamethyldisilane and Molecular Oxygen as the Sole Oxidant	Journal of Organic Chemistry, <b>80</b> (14), 7317-7320 (2015).	有	2015/07/17 (Web: 2015/06/18)
4	Kazumasa Hayasaka, Kouji Kamata, Hiroshi Nakazawa	公立学校法人大阪市立大学	Highly Efficient Olefin Hydrosilylation Catalyzed by Iron Complexes with Iminobipyridine Ligand	Bull. Chem. Soc. Jpn. 2016, <b>89</b> (3), 394-404.	有	2016/03/15 (Web: 2015/12/07)

## 2016年度

番号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	Venu Srinivas、中島裕美子、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Bis(acetylacetonato)Ni(II)/NaBHET <sub>3</sub> -catalyzed Hydrosilylation of 1,3-Dienes, Alkenes and Alkynes	J. Organometal. Chem., <b>2016</b> , 809, 57-62.	有	2016/05/01 (Web: 2016/02/23)
2	Jomon Mathew、中島裕美子、崔隆基、卜部泰子、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Olefin Hydrosilylation Catalyzed by a Cationic Nickel(II) Allyl Complex	Chem. Commun., 2016, <b>52</b> (40), 6723-6726	有	2016/05/18 (Web: 2016/04/12)

3	八木橋不二夫、五十嵐正安、中島裕美子、佐藤一彦、湯本嘉、松井智波、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Unexpected Selectivity in the Cyclotetrasiloxane Formation by the Hydrolytic Condensation Reaction of Trichloro(phenyl)silane	Eur. J. Inorg. Chem. <b>2016</b> (18), 2882–2886.	有	2016/06/28 (Web: 2016/05/27)
4	Yasunobu Egawa, Shinji Murakami, Nobuhiro Takeda, Masafumi Unno	国立大学法人群馬大学	Synthesis of Hydrosilyl-substituted Cyclic Siloxane: New Building Block for Materials	Chemistry Letters, <b>2016</b> , 45(7), 738–739	有	2016/07/01
5	深谷訓久・崔星集・堀越俊雄・熊井浩・長谷川稔・安田弘之・佐藤一彦・崔準哲	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Synthesis of Tetramethoxysilane from Silica and Methanol using Carbon Dioxide and an Organic Dehydrating Reagent	Chemistry Letters, <b>2016</b> , 45(7), 828-830	有	2016/07/01
6	Oguri. N.; Egawa. Y.; Takeda. N.; Unno. M.	国立大学法人群馬大学	Janus-Cube Octasilsesquioxane: Facile Synthesis and Structure Elucidation	Angew. Chem., Int. Ed. Engl., <b>2016</b> , 55(32), 9336-9339.	有	2016/08/01
7	橋本享昌、Yuko Kawato、中島裕美子、大木靖弘、巽和行、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Synthesis of Dimethylmanganese(II) Complexes Bearing <i>N</i> -Heterocyclic Carbenes and Nucleophilic Substitution Reaction of Tetraalkoxysilanes by Diorganomanganese(II) Complexes	J. Organometal. Chem., <b>2016</b> , 820, 14-19.	有	2016/10/01 (Web: 2016/07/31)
8	中島裕美子、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Development of Nickel Hydrosilylation Catalysts	Chemical Record, <b>2016</b> , 16(5), 2379-2387	有	2016/10/01 (Web: 2016/08/08)

9	Subhabrata Banerjee、片岡祥、高橋利和、川村佳大、鈴木邦夫、佐藤一彦、遠藤明	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Controlled Formation of Ordered Coordination Polymeric Networks using Silsesquioxane Building Blocks	Dalton Transactions, <b>2016</b> ,45(43), 17082-17086	有	2016/11/21 (Web: 2016/08/22)
10	Yuma Komata, Masashi Yoshikawa, Yasuhiro Tamura, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, 黒田一幸	学校法人早稲田大学	Selective Formation of Alkoxychlorosilanes and Four Different Substituted Organotrialkoxysilane by Intermolecular Exchange Reaction	Chem. Asian J. <b>2016</b> , 11 (22), 3225-3233	有	2016/11/22 (Web: 2016/09/23)
11	深谷訓久、崔準哲	国立研究開発法人産業技術総合研究所	ケイ素化学品原料製造の現状と展望	工業材料, <b>65</b> (1), 45-48 (2017)	無	2017/01/01
12	深谷訓久、崔準哲	国立研究開発法人産業技術総合研究所	砂や灰などからの有機ケイ素原料の効率的な合成法の開発	月刊機能材料, <b>37</b> (2), 52-56 (2017)	無	2017/02/15
13	佐藤靖、五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Highly Selective Synthesis of Hydrosiloxanes by Au-Catalyzed Dehydrogenative Cross-Coupling Reaction of Silanols with Hydrosilanes	ACS Catal., <b>2017</b> , 7 (3), 1836-1840	有	2017/03/03 (Web: 2017/01/27)

14	松本和弘、Kappam Veettil Sajna、佐藤靖、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	By-Product-Free Siloxane-Bond Formation and Programmed One-Pot Oligosiloxane Synthesis	Angew. Chem. Int. Ed., <b>2017</b> , <b>56</b> (12), 3168-3171	有	2017/03/13 (Web: 2017/02/02)
15	深谷訓久、崔星集、堀越俊雄、熊井浩、長谷川稔、安田弘之、佐藤一彦、崔準哲	国立研究開発法人産業技術総合研究所、コルコート株式会社	Direct Synthesis of Tetraalkoxysilane from Silica and Alcohol	New Journal of Chemistry, <b>2017</b> , <b>6</b> (41), 2224-2226	有	2017/03/13

## 2017年度

番号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	五十嵐正安、松本朋浩、八木橋不二夫、山下浩、大原高志、花島隆康、中尾朗子、茂吉武人、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所、日本原子力研究開発機構、総合科学研究機構	Non-aqueous selective synthesis of orthosilicic acid and its oligomers	Nature Communications, <b>2017</b> , <b>8</b> , 140.	有	2017/07/26 (Web: 2017/07/26)
2	Jomon Mathew, 江口勝哉、中島裕美子、佐藤一彦、島田茂、崔隆基	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Tris(pentafluorophenyl)borane-Catalyzed Reaction of Siloxanes: A Combined Experimental and Computational Study	European Journal of Organic Chemistry, <b>2017</b> (33), 4922-4927.	有	2017/09/08 (Web: 2017/

3	Nguyen Thuy, 片岡祥、深谷訓久、佐藤一彦、崔準哲、遠藤明	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Feasibility study of new synthesis route of tetraethoxysilane from rice hull ash	Computer Aided Chemical Engineering, 2017, <b>40</b> , 703-708	有	(Web: 2017/11/09)
4	Venu Srinivas, 中島裕美子、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Sulfur-Containing Olefins	Organic Letters, 2018, <b>20</b> , (1), 12-15.	有	2017/12/08
5	片岡祥、蕪木和孝、Hirayuki Mochizuki, 上村佳大、佐藤一彦、遠藤明	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Hybrid Lead Halide Layered Perovskites with Silsesquioxane Interlayers	Journal of Nonoscience and Nanotechnology, 2018, <b>18</b> , (1), 95-99.	有	2018/01/01
6	Nguyen Thuy, 深谷訓久、佐藤一彦、崔準哲、片岡祥	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Technoeconomic and environmental assessment for design and optimization of tetraethyl orthosilicate synthesis process	Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, <b>57</b> (6), 2192–2199	有	(Web: 2018/01/19)
7	瀧瀬啓太、五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Organocatalytic Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes Initiated by Water with Strong Organic Base Catalysts	Chemical Science, 2018, <b>9</b> (11), 2879-2891	有	2018/03/21 (Web: 2018/02/19)

## 2018年度

番号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	松本和弘、 Jiadi Huang、永 縄友規、 Haiqing Guo、別部 輝生、佐藤 一彦、島田 茂、中島裕 美子	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	Direct Silyl-Heck Reaction of Chlorosilanes	Org. Lett., 2018, <b>20</b> (8), 2481-2484	有	2018/0 4/04 (Web: 2018/0 4/04)
2	松本和弘、 大場雄貴、 中島裕美子 、島田茂、佐 藤一彦	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	One-Pot Sequence- Controlled Synthesis of Oligosiloxanes	Angew. Chem. Int. Ed., 2018, <b>57</b> (17), 4637-4641	有	2018/0 4/16 (Web: 2018/0 3/05)
3	R. Azuma, S. Nakamichi , J. Kimura, H. Yano, H. Kawasaki, T. Suzuki, R. Kondo, Y. Kanda, K. Shimizu, K. Kato, Y. Obora	学校法人関 西大学	Solution Synthesis of N,N- Dimethylformamide- stabilized Iron Oxide Nanoparticles as an Efficient and Recyclable Catalyst for Alkene Hydrosilylation	ChemCatChem, 2018, <b>10</b> (11), 2378-2382	有	2018/0 6/07 (Web: 2018/0 3/30)

4	Valeria Butera、深谷訓久、崔準哲、佐藤一彦、崔隆基	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Alkoxysilane production from silica and dimethylcarbonate catalyzed by alkali bases: A quantum chemical investigation of the reaction mechanism	Inorganica Chimica Acta, 2018, <b>482</b> , 70–76	有	2018/10/01 (Web: 2018/05/28)
5	野澤竹志、松本朋浩、八木橋不二夫、別部輝生、佐藤一彦、五十嵐正安	国立研究開発法人産業技術総合研究所	[Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> ][OH] <sub>8</sub> : Isolation, Structure, and Reactivity of a Cubic Octamer of Orthosilicic Acid	Chemistry Letters, 2018, <b>47</b> (12), 1530-1533	有	2018/12/05 (Web: 2018/10/31)
6	Katsuaki Kobayashi, Sayaka Teratani, Yosuke Izumori, Kazumasa Hayasaka, and Hiroshi Nakazawa	大阪市立大学	Hydrosilylation of Diene Derivatives Catalyzed by Fe-Iminobipyridine Complexes Aiming at Syntheses of Organosilane Compounds Containing a Terminal Olefin Portion	Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2019, <b>92</b> (1), 105–114	有	2019/01/15 (Web: 2018/12/28)
7	松本和弘、島田茂、佐藤一彦	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Sequence-Controlled Catalytic One-Pot Synthesis of Siloxane Oligomers	Chem. Eur. J. 2019, <b>25</b> (4), 920–928	有	2019/01/23 (Web: 2018/11/12)
8	田中徹、長谷川康晴、川守崇司、クントン＝ルンティップ、武田亘宏、海野雅史	国立大学法人群馬大学	Synthesis of Double-Decker Silsesquioxanes from Substituted Difluorosilane	Organometallics, 2019, <b>38</b> (4), 743-747.	有	2019/02/25 (Web: 2019/02/04)

9	Valeria Butera、深谷訓久、崔準哲、佐藤一彦、崔隆基	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Mechanistic Details on the Conversion of Si–O to Si–C Bonds using Metal Hydrides: A Density Functional Theory Study	Eur. J. Inorg. Chem., <b>2019</b> , (10), 1335–1342	有	2019/03/14 (Web: 2019/02/01)
---	----------------------------------	-------------------	---	---	---	---------------------------------

## 2019年度

番号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	永田達己、井上健、林賢今、石元慎也、中道星也、岡秀雄、近藤亮太、鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	Dimethylformamide-Stabilized Palladium Nanoclusters Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Halides with Hydrosilanes/Disilanes	RSC Advances, 2019, <b>9</b> , 17425-17431	有	2019/06/03
2	神谷昌宏、Haruki Kusaka, Hidetaka Yuge	学校法人北里研究所	Development of Activator-free Iron Pincer Complexes for Alkene Hydrosilylation and Elucidation of its Activation Mechanism	Chem. Lett., 2019, 48(10), 1196-1198.	有	2019/07/01
3	小林克彰、Yosuke Izumori, Daisuke Taguchi、中沢浩	大阪市立大学	Hydrosilylation of Ketones Catalyzed by Iron Iminopyridine Complexes and Accelerated by Lewis Bases	ChemPlusChem, 2019, <b>84</b> (8), 1094-1102.	有	2019/08/08
4	Thuy T. H. Nguyen、深谷訓久、崔星集、佐藤一彦、崔準哲、片岡祥	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Impact of Water Removal Method on Tetraethyl Orthosilicate Direct Synthesis: Experiment and Process Assessment	Ind. Eng. Chem. Res. 2019, <b>58</b> , (43), 19997-20002	有	2019/10/7



5	クントン= ルンティッ プ、武田亘 宏、海野雅 史	国立大学法 人群馬大学	Synthesis and Characterization of Unsymmetrical Double- Decker Siloxane (Basket Cage)	Molecules, 2019, <b>24</b> (23), 4252- 4259.	有	2019/1 1/22
6	クントン= ルンティッ プ、足立拓 斗、リュウ= ユジア、武 田亘宏、海 野雅史、田 中陵二	国立大学法 人群馬大学	Synthesis of 'butterfly cage' based on double- decker silsesquioxane	Chemistry, Asian J. 2019, <b>14</b> (23), 4179-4182.	有	2019/1 2/02 (Web: 2019/1 1/06)
7	小林克彰、 Daisuke Taguchi、 Toshiyuki Moriuchi、 中沢浩	大阪市立大 学	Chemoselective Hydrosilylation of Olefin/Ketone Catalyzed by Iminobipyridine Fe and Co complexes	ChemCatChem, 2020, <b>12</b> (2), 736- 739.	有	2020/0 2/05

## 2020年度

番 号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ 番号	査 読	発表年 月
1	佐藤靖、瀧 瀬啓太、野 澤竹志、佐 藤一彦、五 十嵐正安	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	A catalyst- and additive- free synthesis of alkoxyhydrosiloxanes from silanols and alkoxyhydrosilanes	Chem. Commun., 2020, <b>56</b> (59), 8218-8221.	有	2020/0 7/28 (Web: 2020/0 6/18)
2	Putro Wahyu、深 谷圭祐、崔 準哲、崔星 集、堀越俊 雄、佐藤一 彦、深谷訓 久	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	Direct Transformation of Silica from Natural Resources to Form Tetramethoxysilane	Bull. Chem. Soc. Jpn., 2020, <b>93</b> (8), 958-962.	有	2020/0 8/01

3	河津貴大、 青柳圭哉、 中島裕美 子、崔準哲、 佐藤一彦、 松本和弘	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	Catalytic Decarboxylation of Silyl Alkynoates to Alkynylsilanes	Organometallics, 2020, <b>39</b> (16), 2947-2950.	有	2020/0 8/24 (Web: 2020/0 8/13)
4	田口大輔、 小林克彰、 森内敏之、 中沢浩	公立大学法 人大阪大 阪市立大学	Regioselective Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Co-Iminobipyridine Complexes: The Role of Cyclohexyl Substituent on the Imino Nitrogen	Bull. Chem. Soc. Jpn., 2020, <b>93</b> (9), 1086 – 1094.	有	2020/0 8/01
5	神谷昌宏、 湯尻浩太、 弓削秀隆	学校法人北 里研究所	Hemisphere and Distance-dependent Steric Analysis of PNN Iron Pincer Complexes using SambVca 2.1 and its Influence on Alkene Hydrosilylation	Organometallics, 2020, <b>39</b> (19), 3535-3539	有	2020/1 0/12 (Web: 2020/0 9/29)
6	Yujia Liu、 木暮真菜、 小泉杏華、 武田亘弘、 海野雅史、 Armelle Ouali	国立大学法 人群馬大学	Synthesis of Tetrachloro, Tetraiodo, and Tetraazido Double- Decker Siloxanes	Inorganic Chemistry, 2020, <b>59</b> (20), 15478- 15486.	有	2020/1 0/19 (Web: 2020/1 0/7)
7	瀧瀬啓太、 小林敏明、 佐藤一彦、 五十嵐正安	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	Organocatalytic ring- opening polymerization of cyclotrisiloxanes using silanols as initiators for the precise synthesis of asymmetric linear polysiloxanes	Polymer Chemistry, <b>2020</b> , 11 (48), 7625- 7636.	有	2020/1 1/17

8	野澤竹志、 小林敏明、 松本朋浩、 八木橋不二 夫、佐藤一 彦、五十嵐 正安	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	Treating octasilanol [Si <sub>8</sub> O <sub>12</sub> ][OH] <sub>8</sub> with tetramethoxysilane and trimethoxyvinylsilane: a halogen-free synthetic route to alkoxysilyl- substituted double-four- ring siloxanes	Dalton Trans., 2021, <b>50</b> (5), 1594-1598.	有	2021/0 2/07 (Web: 2021/0 1/11)
9	河津貴大、 崔準哲、佐 藤一彦、松 本和弘	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	Facile Synthesis of Sequence-Defined Oligo(dimethylsiloxane- <i>co</i> -diphenylsiloxane)s	Macromolecular Rapid Communications, 2021, <b>42</b> (5), 2000593.	有	2021/0 3/05 (Web: 2020/1 2/03)
10	Thanawat Chaiprasert、 Yujia Liu、Pa - kwan Intaraprec ha、 Rungthip Kunthom、 武田亘弘、 海野雅史	国立大学法 人群馬大学	Synthesis of tricyclic laddersiloxane with various ring sizes (Bat siloxane)	Macromolecular Rapid Communications, 2021, <b>42</b> (5), 2000608.	有	2021/0 3/05 (Web: 2020/1 2/16)
11	鳥居一幸、 川久保篤 志、林賢今、 藤原哲晶、 矢島辰雄、 大洞康嗣	学校法人関 西大学	Palladium-Catalyzed Difunctionalization of 1,3-Diene with Amine and Disilane under a Mild Re-oxidation System	Chem. Euro. J., 2021, <b>27</b> (15), 4888-4892.	有	2021/0 3/15 (Web: 2021/0 2/15)

## 2021年度以降

番号	発表者	所属	論文タイトル	発表誌名、ページ番号	査読	発表年月
1	Thanawat Chaiprasert、Yujia Liu、武田亘宏、海野雅史	群馬大学	Vinyl-Functionalized Janus Ring Siloxane: Potential Precursors to Hybrid Functional Materials	Materials <b>14</b> (8), 2014 (2021).	有	2021/04/16
2	猪股航也、永縄友規、王志安、坂本圭、松本和弘、佐藤一彦、中島裕美子	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Selective hydrosilylation of allyl chloride with trichlorosilane	Communications Chemistry, <b>4</b> , 63 (2021)	有	Web: 2021/05/11
3	小林克彰、中沢浩	大阪市立大学	卑金属錯体を固定相に担持した新規触媒系の開発	化学工業、 <b>72</b> (6), 378-385 (2021)	無	2021/06/01
4	鳥居一幸、田原一輝、大洞康嗣	関西大学	Palladium-Catalyzed Three-Component Silylalkoxylation of 1,3-Diene with Alcohol and Disilane via Oxidative Coupling	Organic Letters, <b>23</b> (12), 4898-4902 (2021).	有	2021/06/18 (Web: 2021/05/26)
5	神谷昌宏	北里大学	Improvements in chemical processes using iron catalysts	Open Access Government	無	Web: 2021/07/01
6	神谷昌宏	北里大学	Replacing platinum catalysts with iron catalysts for silicone production	Open Access Government	無	Web: 2021/10/01
7	五十嵐正安、野澤竹志、松本朋浩、八木橋不二夫、菊池貴、佐藤一彦	国立研究開発法人産業技術総合研究所	Parallel-stacked aromatic molecules in hydrogen-bonded inorganic frameworks	Nature Communications <b>12</b> , 7025 (2021).	有	Web: 2021/12/10

8	小林克彰、 中沢浩	大阪市立大 学	Base Metal-terpyridine Complex Immobilized on Stationary Phase Aimed as Reusable Hydrosilylation Catalyst	Chem. Asian J., <b>16</b> (22) 3695- 3701 (2021).	有	2021/1 2/15 (Web: 2021/0 9/17)
9	Nguyen Thuy、深谷 訓久、佐藤 一彦、崔準 哲、片岡 祥	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	Design and Assessment of an Energy Self-Supply Process Producing Tetraethyl Orthosilicate using Rice Husk	Bioresource Technology, 344, Part B, 126188 (2022).	有	2022/0 1/01 (Web: 2021/1 0/25)
10	永田達己、 田中辰弥、 林賢今、近 藤亮太、鈴 木健之、神 田康晴、鳥 屋尾隆、清 水研一、大 洞康嗣	関西大学	<i>N,N</i> - Dimethylformamide- protected Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> combined with Pt nanoparticles : Characterization and catalysis in alkene hydrosilylation	ChemCatChem, <b>14</b> (2), e202101672 (2022).	有	2022/0 1/21 (Web: 2021/1 1/09)
11	中島裕美子	国立研究開 発法人産業 技術総合研 究所	高機能ヒドロシリル化触 媒の開発と実証化研究	近畿化学協会誌	無	2022/0 6
12	田原一輝、 大洞康嗣	関西大学	Synergic Palladium Catalysis for Aerobic Oxidative Coupling (酸素を用いた酸化的カ ップリングのための協同 的パラジウム触媒作用)	European Journal of Organic Chemistry, e202200618	有	(Web: 2022/0 7/16)

## 3 外部発表

## (a) 学会発表・講演

## 2012年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	○五十嵐正安、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	(独)産業技術総合研究所	水を用いないシラノール合成法開発とシロキサンのクロスカップリング反応開発	平成 24 年度 産総研 環境・エネルギーシンポジウムシリーズ 「21 世紀の化学反応とプロセス - 未来を切り拓く革新触媒 -」	2013/02/19
2	○山下浩、羽鳥真紀子、小橋比呂子、荒沢弘子	(独)産業技術総合研究所	有機ケイ素化合物の誘電特性評価とマイクロ波照射反応	日本化学会第 93 春季年会	2013/03/22
3	○五十嵐正安、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	(独)産業技術総合研究所	新規シラノール合成法を基にしたシロキサン化合物のクロスカップリング反応開発	日本化学会第 93 春季年会	2013/03/23
4	○佐藤靖、大洞康嗣	学校法人関西大学	低原子価ニオブ化合物を用いたアルキンとニトリルの分子間環化付加反応による触媒的三置換体ピリジン誘導体の合成	日本化学会第 93 春季年会	2013/03/24

## 2013年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	○五十嵐正安、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	(独)産業技術総合研究所	Nonhydrolytic Synthesis of Silanols and Development of a Siloxane Cross-coupling Type Reaction	14th European Symposium on Organic Reactivity (ESOR 2013)	2013/09/02

2	○五十嵐正安、佐藤一彦、安藤亘、島田茂	(独)産業技術総合研究所	クロスカップリング型シロキサン結合形成反応開発	第17回ケイ素化学協会シンポジウム	2013/10/25
3	○海野雅史、寺下なづ菜、中島諒、武田亘弘	国立大学法人群馬大学	ルイス酸を用いた新規シロキサン合成反応	第40回有機典型元素化学討論会	2013/12/05
4	○五十嵐正安	(独)産業技術総合研究所	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発	創造機能化学第116委員会	2014/01/20
5	○五十嵐正安、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	(独)産業技術総合研究所	水を用いないシラノール合成法開発とクロスカップリング型シロキサン結合形成反応開発	H25年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ	2014/02/14
6	○山本陽加、中沢浩	公立大学法人大阪市立大学	ジイミン誘導体を配位子とする鉄錯体によるアルケンのヒドロシリル化反応	日本化学会第94春季年会(2014)	2014/03/27
7	○中道星也、矢野敬規、川崎英也、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護鉄ナノ微粒子触媒を用いたヒソロシリル化反応	日本化学会第94春季年会(2014)	2014/03/28
8	○中島裕美子、卜部泰子、島田茂、佐藤一彦	(独)産業技術総合研究所	ニッケルアレーン錯体を触媒とするオレフィンのヒドロシリル化	日本化学会第94春季年会(2014)	2014/03/28
9	○中島裕美子	(独)産業技術総合研究所	Precise Design of 3d Metal Complexes: Attempt to Develop Non-precious Metal Catalyst	日本化学会第94春季年会(2014)	2014/03/28
10	○山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代	(独)産業技術総合研究所	マイクロ波/固体酸触媒を用いたメトキシまたはエトキシシラン類とアルコールの反応によるアルコキシシラン類の合成	日本化学会第94春季年会(2014)	2014/03/29
11	○松井正樹、中井俊志、清水洋佑、大洞康嗣	学校法人関西大学	パラジウム触媒を用いた単純アルケンとジシランとの反応によるアリルシランの合成	日本化学会第94春季年会(2014)	2014/03/30

## 2014年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表 年月日
1	○深谷訓久、 崔 星集、崔 準哲、堀越俊 雄、安田弘之	(独)産業技 術総合研究 所	シリカを原料とするテトラア ルコキシシランの触媒的直接 合成	第3回 JACI/GSC シンポジウム	2014/05/2 3
2	○山下 浩、 羽鳥真紀子、 吉永充代、島 田茂、佐藤一 彦	(独)産業技 術総合研究 所	マイクロ波/固体酸触媒を用 いたメトキシまたはエトキシ シラン類とアルコールの反応	第3回 JACI/GSC シンポジウム	2014/05/2 3
3	○中島裕美 子、卜部泰子、 安藤 亘、佐 藤一彦、島田 茂	(独)産業技 術総合研究 所	ニッケルヒドロシリル化触媒 の開発	第3回 JACI/GSC シンポジウム	2014/05/2 3
4	○中島裕美子	(独)産業技 術総合研究 所	Development of Well- defined Nickel Hydrosilylation Catalysts	ICOMC2014 presymposium	2014/07/1 1
5	○HUANG Jiadi、佐藤 一彦、島田 茂	(独)産業技 術総合研究 所	Dehydrocoupling Reaction of Primary Silanes Catalyzed by Rh and Ir Complexes Bearing Pincer Type Ligands	第26回有機金属 化学国際会議	2014/07/1 5
6	○中島裕美 子、Venu Srinivas、田 中真司、卜部 泰子、佐藤一 彦、島田 茂	(独)産業技 術総合研究 所	Olefin Hydrosilylation Catalyzed by a Well- defined Nickel(II) Complex	第26回有機金属 化学国際会議	2014/07/1 5
7	○中道星也、 矢野敬規、川 崎英也、大洞 康嗣	学校法人関 西大学	DMF-protected Iron Nanoparticles Catalyzed Hydrosilylation of Olefins	ICOMC 2014 Post-Symposium	2014/07/1 9



8	○八木橋不二夫、五十嵐正安、中島裕美子、安藤 亘、佐藤一彦、湯本義之、松井千波、島田茂	(独)産業技術総合研究所、信越化学株式会社	Synthesis, Isolation, Characterization, and Properties of Phenylsilanetriol Cyclic Trimers	第 17 回ケイ素化学国際会議	2014/08/03
9	○五十嵐正安、佐藤一彦、島田 茂、安藤 亘	(独)産業技術総合研究所	Pd/C-Catalyzed Cross-coupling Reaction of Benzyloxysilanes with Halosilanes for Selective Synthesis of Unsymmetrical Siloxanes	第 17 回ケイ素化学国際会議	2014/08/03
10	○津島大輔、五十嵐正安、佐藤一彦、島田 茂	(独)産業技術総合研究所	Ir-Catalyzed Hydrogenation Reaction of Silyl Triflates and Silyl Halides with H <sub>2</sub>	第 17 回ケイ素化学国際会議	2014/08/04
11	HUANG Jiadi、佐藤一彦、○島田茂	(独)産業技術総合研究所	Dehydrocoupling Reaction of Primary Silanes Catalyzed by Rh and Ir Complexes Bearing Pincer Type Ligands	第 17 回ケイ素化学国際会議	2014/08/04
12	Jomon Mathew、中島裕美子、江口勝哉、島田 茂、佐藤一彦、崔隆基	(独)産業技術総合研究所	Theoretical Study of Tris(pentafluorophenyl)borane - Catalyzed Reactions: Hydrosilylation of Imine and Reactions of Siloxanes	第 17 回ケイ素化学国際会議	2014/08/04
13	○中島裕美子、卜部泰子、佐藤一彦、島田 茂	(独)産業技術総合研究所	Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by a Cationic Nickel Arene Complex	第 17 回ケイ素化学国際会議	2014/08/05

14	○島田 茂、 HUANG Jiadi、 佐藤 一彦	(独)産業技術総合研究所	Polysilane Synthesis by Dehydrocoupling Reaction of Primary Silanes Catalyzed by Rh and Ir Complexes Bearing Pincer Type Ligands	ICNM 2014, International Conference on Nanostructured Materials for Health, Energy and Environment	2014/09/02
15	○古俣佑馬、 田村泰弘、下嶋 敦、黒田一幸	学校法人早稲田大学	官能基交換反応によるアルコキシクロロシラン類の選択的合成	第4回 CSJ 化学フェスタ	2014/10/14
16	○八木橋不二夫	(独)産業技術総合研究所	有機ケイ素機能性化学品製造プロジェクトと信越化学の取り組みーシロキサン構造制御合成のための基礎検討	第4回 CSJ 化学フェスタ	2014/10/14
17	○黄佳娣、佐藤一彦、島田茂	(独)産業技術総合研究所	ピンサー型シリル配位子を持つRh及びIr錯体触媒によるヒドロシランの脱水素カップリング反応	第18回ケイ素化学協会シンポジウム	2014/10/17
18	○古俣佑馬、 田村泰弘、下嶋 敦、黒田一幸	学校法人早稲田大学	官能基交換反応によるアルコキシクロロシラン類の選択的合成	第18回ケイ素化学協会シンポジウム	2014/10/17
19	○崔星集、深谷訓久、崔準哲、堀越俊雄、佐藤一彦、安田弘之	(独)産業技術総合研究所	シリカとメタノールからのテトラメトキシシランの合成	第18回ケイ素化学協会シンポジウム	2014/10/17
20	○津島大輔、五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂	(独)産業技術総合研究所	Ir触媒を用いたシリルトリフラートとシリルハライドの水素化反応	第18回ケイ素化学協会シンポジウム	2014/10/17

21	○八木橋不二夫、五十嵐正安、中島裕美子、安藤亘、佐藤一彦、湯本嘉恭、松井智波、島田茂	(独)産業技術総合研究所、信越化学(株)	フェニルシラントリオールから生成する1,3,5-trihydroxy-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxaneの単離、構造と反応性	第18回ケイ素化学協会シンポジウム	2014/10/17
22	大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護金属微粒子を用いた有機返還反応	第355回触媒化学研究センターコロキウム	2015/01/30
23	○八木橋不二夫、五十嵐正安、中島裕美子、安藤亘、佐藤一彦、湯本嘉恭、松井智波、島田茂	(独)産業技術総合研究所、信越化学(株)	Chemistry of Phenylsilsesquioxane Oligomers – Formation and Chemical Properties of Phenyl Substituted Cyclotrisiloxanes and Cyclotetrasiloxanes	The 4 <sup>th</sup> International Symposium on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials	2015/03/09
24	○山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代、島田茂、佐藤一彦	(独)産業技術総合研究所	固体酸触媒/マイクロ波を用いたメトキシまたはエトキシシラン類とカルボン酸無水物の反応におけるアシロキシシラン類の合成	日本化学会第95春季年会	2015/03/26
25	○中道星也、矢野敬規、川崎英也、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護鉄ナノ粒子触媒の合成とアルケンのヒドロシリル化反応	日本化学会第95春季年会	2015/03/27
26	○石元慎也、岡秀雄、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護Pdナノ粒子触媒による炭素-ケイ素結合生成反応	日本化学会第95春季年会	2015/03/28
27	○SRINIVAS, Venu、中島裕美子、佐藤一彦、島田茂、安藤亘	(独)産業技術総合研究所	Regio Selective Hydrosilylation of Dienes Using Bis(acetylacetonato)nickel(I) as a Catalyst Precursor	日本化学会第95春季年会	2015/03/29

28	○崔隆基、 Mathew Jomon、中島裕 美子、島田茂、 佐藤一彦	(独)産業技 術総合研究 所	カチオン性ニッケルアリル錯 体を触媒とするオレフィンの ヒドロシリル化反応の機構に 関する理論的研究	日本化学会第 95 春季年会	2015/03/2 9
----	---	----------------------	---	-------------------	----------------

## 2015年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表 年月日
1	○Venu SRINI VAS、中島裕美 子、佐藤一彦、 安藤亘、島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	Development of Efficient Ni(II) Catalyst Systems for Olefin Hydrosilylation Reaction	7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 4th JACI/GSC Symposium	2015/07/0 7
2	○山下浩、羽 鳥真紀子、吉 永充代、島田 茂、佐藤一彦	(国研)産業 技術総合研 究所	Synthesis of Alkoxysilanes by Reactions of Methoxy- or Ethoxysilanes with Alcohols Using Solid Acid Catalysts and/or Microwave Irradiation	7th International Conference on Green and Sustainable Chemistry, 4th JACI/GSC Symposium	2015/07/0 8
3	大洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF保護シングルナノサイズ金 属微粒子触媒を用いた有機変 換反応	第 48 回有機金属 若手の会夏の学 校	2015/07/1 5
4	○中道星也、 木村淳吾、矢 野敬規、川崎 英也、大洞康 嗣	学校法人関 西大学	DMF保護シングルナノサイズ鉄 ナノ粒子のヒドロシリル化反 応への応用	第 62 回有機金属 化学討論会	2015/09/0 7
5	○早坂和将、 鎌田幸司、中 沢 浩	公立学校法 人大阪市立 大学	イミノピリジン鉄錯体によ る触媒的オレフィンのヒドロ シリル化反応	第 62 回有機金属 化学討論会	2015/09/0 7

6	○吉川昌、古俣佑馬、和田宏明、下嶋敦、黒田一幸	学校法人早稲田大学	Synthesis of Alkoxysilanes with Four Different Functional Groups by Exchange Reaction	International Sol-Gel 2015	2015/09/08
7	島田茂	(国研)産業技術総合研究所	A Challenge in Silicone Chemistry: Progress in Alkoxysilane Syntheses and Details of the Condensation Reaction of Phenylsilanetriol	Second International Seminar on Nanoporous and Nanostructured Materials for Energy, Environment and Health	2015/09/14
8	○中道星也、木村淳吾、矢野敬規、川崎英也、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護シングルナノサイズ鉄微粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応における前駆体の効果	第116回触媒討論会	2015/09/16
9	○早坂和将、鎌田幸司、中沢浩	公立学校法人大阪市立大学	Catalytic Hydrosilylation of Olefin with Hydrosilane Using an Iminobipyridine Iron Complex	錯体化学会第65回討論会	2015/09/23
10	○近藤壮一、吉川昌、下嶋敦、和田宏明、黒田一幸	学校法人早稲田大学	トリシロキサンの重縮合による周期性ポリシロキサンの精密合成	第5回CSJ化学フェスタ2015	2015/10/15
11	大洞康嗣	学校法人関西大学	新規発光材料「DMF保護シングルナノ金属微粒子」の液相合成と触媒反応への展開	第5回CSJ化学フェスタ2015	2015/10/13
12	○石元慎也、岡秀雄、中道星也、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護パラジウムナノ粒子を用いたハロゲン化アリアルとシランのカップリング反応	第5回CSJ化学フェスタ2015	2015/10/13
13	五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	砂の資源化に挑戦～有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発～	第5回CSJ化学フェスタ2015	2015/10/14

14	中島裕美子、 ベヌー スリ ニバス、佐藤 一彦、○島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	Olefin Hydrosilylation Reaction Catalyzed by Ni(II) Complexes	The 5th Asian Silicon Symposium	2015/10/1 9
15	○崔星集、深 谷訓久、安田 弘之、堀越俊 雄、佐藤一 彦、崔準哲	(国研)産業 技術総合研 究所	Direct Synthesis of Tetramethoxysilane from Silica	The 5th Asian Silicon Symposium	2015/10/1 9
16	○小栗直己、 江川泰暢、武 田亘弘、海野 雅史	国立大学法 人群馬大学	Synthesis and Structure of “Janus Cube”: Cage Octasilsesquioxane with Two Different Substituents	The 5th Asian Silicon Symposium	2015/10/1 9
17	○崔隆基、 Jomon Mathew、中島 裕美子、島田 茂、佐藤一彦	(国研)産業 技術総合研 究所	Mechanistic Analysis on Olefin Hydrosilylation Catalyzed by a Cationic Nickel Allyl Complex	The 5th Asian Silicon Symposium	2015/10/2 0
18	○スリニバス ベヌ、中島 裕美子、佐藤 一彦、安藤 亘、島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	ニッケル(II)触媒を用いたオ レフィンのヒドロシリル化の 開発	第19回ケイ素化 学協会シンポジ ウム	2015/10/2 3
19	○八木橋不二 夫、五十嵐正 安、中島裕美 子、安藤亘、 佐藤一彦、湯 本嘉恭、松井 智波、島田茂	(国研)産業 技術総合研 究所	フェニル置換シルセスキオキ サン環状オリゴマーの化学	第19回ケイ素化 学協会シンポジ ウム	2015/10/2 3
20	○近藤壮一、 吉川昌、下嶋 敦、和田宏 明、黒田一幸	学校法人早 稲田大学	Piers-Rubinsztajn反応を用い たトリシロキサンからの周期 ポリシロキサンの精密合成	第34回 無機 高分子研究討論 会	2015/11/0 5

21	○中道星也、 木村淳吾、矢 野敬規、川崎 英也、大洞康 嗣	学校法人関 西大学	DMF-protected iron nanosized catalyst for hydrosilylation of alkenes	The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13)	2015/11/0 9
22	深谷訓久	(国研)産業 技術総合研 究所	シリカを原料とするテトラア ルコキシシランの直接合成	第23回Clayteam セミナー	2015/11/1 1
23	○近藤壮一、 吉川昌、下嶋 敦、和田宏 明、黒田一幸	学校法人早 稲田大学	2種の側鎖有機基を有するオリ ゴシロキサンからの周期ポリ シロキサンの合成	日本ゾルゲル学 会第13回討論会	2015/11/1 9
24	○戸谷有希、 早坂和将、鎌 田幸司、中沢 浩	公立学校法 人大阪市立 大学	イミノビピリジン鉄触媒によ るオレフィンのヒドロシリル 化反応—配位子上の置換基が 及ぼす影響—	第42回有機典型 元素化学討論会	2015/12/0 3
25	○林久美子、 寺下なづ菜、 中島諒、武田 亘弘、海野雅 史	国立大学法 人群馬大学	New siloxane coupling reaction with Lewis acid catalyst	Pacificchem 2015	2015/12/1 7
26	○八木橋不二 夫、五十嵐正 安、中島裕美 子、安藤亘、 佐藤一彦、湯 本嘉恭、松井 智波、島田茂	(国研)産業 技術総合研 究所、信越化 学工業(株)	フェニル置換シルセスキオキ サン環状オリゴマーの化学	平成27年度 産総研 材料・化 学シンポジウム	2016/02/0 5
27	○中島裕美 子、佐藤一彦	(国研)産業 技術総合研 究所	Open a New Field of Catalytic Chemistry	Tunisia-Japan Symposium on Science, Society and Technology (TJASSST 2015)	2016/02/2 3

28	○片岡祥、 遠藤明	(国研)産業 技術総合研 究所	層間に有機ケイ素材料を持つ ハイブリッド型ペロブスカイ トの作製	化学工学会 第 81 年会	2016/03/1 4
29	○石元慎也、 林賢今、中道 星也、岡秀 雄、大洞康嗣	学校法人関 西大学	シングルサイズPdナノ粒子を 触媒とするハロゲン化アリー ルとシランのクロスカップリ ング反応	日本化学会 第 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4
30	○川久保篤 志、林賢今、 大洞康嗣	学校法人関 西大学	パラジウム錯体触媒を用いた 1,3-ジエンのアミノシリル化 反応	日本化学会 第 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4
31	○大西海斗、 林賢今、大洞 康嗣	学校法人関 西大学	Pd微粒子触媒によるジシラン を用いたアリル位シリル化反 応	日本化学会 第 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4
32	○中島裕美 子、松本和弘、 ト部泰子、島 田茂、佐藤一 彦	(国研)産業 技術総合研 究所	イリジウム触媒を用いたアリ ル化合物のヒドロシリル化	日本化学会 第 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4
33	○崔星集、深 谷訓久、安田 弘之、堀越俊 雄、佐藤一 彦、崔準哲	(国研)産業 技術総合研 究所	シリカとアルコールからのテ トラアルコキシシランの直接 合成	日本化学会 第 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4
34	○江口勝哉、 中島裕美子、 青柳圭哉、古 川晴彦、杉江 敦司、安藤亘、 佐藤一彦、島 田茂	(国研)産業 技術総合研 究所、(株) 東レ・ダウコ ーニング	メタロセン型チタン(Ⅲ)錯体 のオレフィンヒドロシリル化 触媒能に関する検討	日本化学会 第 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4
35	○山下浩、羽 鳥真紀子、吉 永充代、吉村 彩、韓立彪、 島田茂、佐藤 一彦	(国研)産業 技術総合研 究所	固体酸触媒／マイクロ波を用 いたアルコールの求核置換反 応による非対称型アルコキシ シラン類の選択的合成	日本化学会 第 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4



36	○吉村彩、山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代、韓立彪、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	メトキシ基またはエトキシ基と他のアルコキシ基を有する非対称型アルコキシシラン類の物性および反応性	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/24
37	○片岡祥、遠藤明	(国研)産業技術総合研究所	層間に有機ケイ素材料を持つハイブリッド型ペロブスカイトの作製	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/24
38	○八木橋不二夫、五十嵐正安、中島裕美子、安藤亘、佐藤一彦、湯本嘉恭、松井智波、島田茂	(国研)産業技術総合研究所、信越化学工業(株)	フェニル置換シルセスキオキサン環状オリゴマーの化学	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/24
39	○松本和弘、Kappam、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	原理的に副生成物を生じないシロキサン結合形成法の開発	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/24
40	○佐藤靖、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	金触媒を用いたシラノールとヒドロシランとの反応による非対称シロキサン化合物の合成	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/24
41	○小栗直己、江川泰暢、武田亘弘、海野雅史	国立大学法人群馬大学	<b>Synthesis and Structure of Janus Octasilsesquioxane</b>	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/24
42	五十嵐 正安	(国研)産業技術総合研究所	シラノールの新規合成法開発	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/25
43	○江口勝哉、中島裕美子、青柳圭哉、古川晴彦、杉江敦司、安藤亘、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所、(株)東レ・ダウコーニング	メタロセン型チタン(Ⅲ)錯体のオレフィンヒドロシリル化触媒能に関する検討	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/25

44	○中島裕美子、松本和弘、卜部泰子、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	イリジウム触媒を用いたアリル化合物のヒドロシリル化	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/25
45	○松本和弘、Kappam、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	原理的に副生成物を生じないシロキサン結合形成法の開発	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/25
46	○佐藤靖、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	金触媒を用いたシラノールとヒドロシランとの反応による非対称シロキサン化合物の合成	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/26
47	○江川泰暢、林久美子、武田亘弘、海野雅史	国立大学法人群馬大学	安価なルイス酸触媒を用いたシロキサン結合形成反応	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/26
48	○小栗直己、江川泰暢、武田亘弘、海野雅史	国立大学法人群馬大学	<b>Synthesis and Structure of Janus Octasilsesquioxane</b>	日本化学会 第96春季年会(2016)	2016/03/27

## 2016年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護シングルナノサイズ金属微粒子触媒を用いた有機合成反応	触媒学会 ファインケミカルズ合成触媒セミナー	2016/05/21
2	○崔星集、深谷訓久、安田弘之、堀越俊雄、遠藤明、片岡祥、佐藤一彦、崔準哲	(国研)産業技術総合研究所	シリカとアルコールを原料とするテトラアルコキシシランの直接合成	第5回 JACI/GSC シンポジウム	2016/06/03

3	○山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代、吉村彩、五十嵐正安、韓立彪、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	固体酸触媒／マイクロ波を用いた非対称型アルコキシシラン類の選択的合成	第5回 JACI/GSC シンポジウム	2016/06/03
4	○吉村彩、山下浩、羽鳥真紀子、吉永充代、五十嵐正安、韓立彪、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	非対称型アルコキシシラン類の物性および反応性	第5回 JACI/GSC シンポジウム	2016/06/03
5	○木村淳吾、中道星也、矢野敬規、川崎英也、大洞康嗣	関西大学	鉄ナノパーティクルを用いたO-アリアル化反応	第5回 JACI/GSC シンポジウム	2016/06/03
6	○N. Oguri, Y. Egawa, Y. Kawakami, N. Takeda, and M. Unno	群馬大学	Fluorosiloxanes: Unusual Properties and Application	47th Silicon symposium	2016/06/21
7	○M. Unno, Y. Egawa, H. Endo, N. Oguri, N. Kumazawa, S. Murakami, C. Kuramochi, and N. Takeda	群馬大学	Several New Methods for Well-defined Silicone Materials	PERCH-CIC congress IX	2016/06/28
8	○崔星集、深谷訓久、堀越俊雄、熊井浩、長谷川稔、安田弘之、佐藤一彦、崔準哲	(国研)産業技術総合研究所、コルコート(株)	Synthesis of Tetraalkoxysilane from Silica and Alcohol	20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX)	2016/07/12

9	○佐藤靖、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Highly Selective Synthesis of Siloxanes Containing Si-H Bonds by Au-catalyzed Reaction of Silanols with Hydrosilanes	ICOMC2016	2016/7/19
10	○M. Unno, N. Oguri, Y. Egawa, and N. Takeda	国立大学法人群馬大学	Fluorosiloxanes: Versatile Precursors of Well-Defined Materials	The 2nd International Conference of NanoMaterials	2016/09/08
11	島田茂	(国研)産業技術総合研究所	シリコーン化学への挑戦	学習院大学理学部化学科講演会	2016/09/14
12	○佐藤靖、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Highly Selective Synthesis of Hydrosiloxanes by Au-catalyzed Dehydrogenative Cross Coupling of Silanols with Hydrosilanes	第 63 回有機金属化学討論会	2016/09/15
13	○中島裕美子、マシュー ジョモン、崔 隆基、卜部 泰子、安藤 亘、佐藤 一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	カチオン性ニッケル(II)アリル錯体を触媒とするオレフィンのヒドロシリル化反応に関する理論的研究	第 63 回有機金属化学討論会	2016/9/15
14	○松本和弘、Kappam Veetil Sajna、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	シリルエステルのヒドロシリル化と転位のワンポット反応によるシロキサン結合形成法の開発	第 63 回有機金属化学討論会	2016/09/16
15	○佐藤靖、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	金触媒を用いたシラノールとヒドロシランとの反応による高選択的なヒドロシロキサン化合物の合成	第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム	2016/10/7
16	○松本和弘、Kappam Veetil Sajna、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	シリルエステルのヒドロシリル化と転位を組み合わせた副生成物を生じないシロキサン結合形成法の開発	第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム	2016/10/7

17	○Butera Valeria、深谷訓久、崔準哲、佐藤一彦、崔隆基	(国研)産業技術総合研究所	Computational Mechanistic Study on the Conversion of Silicon Dioxide to Tetramethylalkoxysilane (TMOS)	第20回ケイ素化学協会シンポジウム	2016/10/7
18	○片岡祥、Subhabrata Banerjee、遠藤明	(国研)産業技術総合研究所	カゴ状有機ケイ素を使った複合材料の開発	無機高分子研究討論会	2016/11/17
19	Butera Valeria、深谷訓久、崔準哲、佐藤一彦、○崔隆基	(国研)産業技術総合研究所	Theoretical study on production of monomeric Si compounds for silicone polymers from silica	Silicon-Containing Polymers and Composites	2016/12/13
20	深谷 訓久	(国研)産業技術総合研究所	砂・灰などを原料とするケイ素化学基幹原料の直接合成	産総研中部センターワークショップ第2回「次世代航空機・宇宙産業に資するセラミックス基材料」	2017/01/10
21	深谷 訓久	(国研)産業技術総合研究所	砂を原料とするケイ素化学基幹原料の直接合成	SAT テクノロジー・ショーケース2017	2017/01/31
22	○Nguyen Thy, 片岡祥、深谷訓久、佐藤一彦、崔準哲、遠藤明	(国研)産業技術総合研究所	Hybrid Lead Halide Layered Perovskites with Organosilicate Interlayers	化学工学会第82年会	2017/03/06
23	○五十嵐正安、松本朋浩、八木橋不二夫、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Synthesis of Orthosilicic acid and its oligomers	5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials	2017/03/06
24	○八木橋不二夫、五十嵐正安、中島裕美子、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Chemistry of silsesquioxane oligomers – The role of cyclic oligomers in the condensation process for the formation of silsesquioxane polymers	5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials	2017/03/06

25	○片岡祥、遠藤明	(国研)産業技術総合研究所	Hybrid Metal Halide-Silsesquioxane Perovskites	5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials	2017/03/08	
26	大西海斗, 林賢今, 大洞康嗣	関西大学	DMF保護パラジウム微粒子触媒によるアリルクロリドとジシランを用いたアリル位シリル化反応	日本化学会 第97春季年会 (2017)	2017/03/16	
27	川久保篤志, 林賢今, 大洞康嗣	関西大学	パラジウム触媒によるアミン及びジシランを用いた1,3-ジエンへのアミノ基とシリル基の選択的導入反応	日本化学会 第97春季年会 (2017)	2017/03/16	
28	○山下 浩・羽鳥 真紀子・吉永 充代・五十嵐 正安・島田 茂・佐藤 一彦	(国研)産業技術総合研究所	アルコキシシランのアセトキシシランへの効率的変換とガラス系材料の表面修飾への応用	日本化学会 第97春季年会 (2017)	2017/03/16	
29	○深谷圭祐・深谷訓久・崔星集・堀越俊雄・佐藤一彦・崔 準哲	(国研)産業技術総合研究所	テトラアルコキシシランの直接合成における有機脱水剤の研究	日本化学会 第97春季年会 (2017)	2017/03/16	
30	○深谷圭祐・深谷訓久・崔星集・堀越俊雄・佐藤一彦・崔 準哲	(国研)産業技術総合研究所	テトラアルコキシシランの直接合成における有機脱水剤の研究 (ATPポスター)	日本化学会 第97春季年会 (2017)	2017/03/17	
31	○青柳圭哉、松本和弘、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	メタロセン型イットリウム触媒を用いたアルコキシシランの還元反応	日本化学会 第97春季年会 (2017)	2017/03/17	
32	○松本和弘・佐藤一彦・島田茂	(国研)産業技術総合研究所	配列制御オリゴシロキサン	の迅速合成	日本化学会 第97春季年会 (2017)	2017/03/17

33	○大森 悠・松本和弘・中島裕美子・佐藤一彦・島田 茂	(国研)産業技術総合研究所	ルイス塩基触媒を用いたアルコキシシランのボラン還元	日本化学会 第97春季年会(2017)	2017/03/17
34	○SRINIVAS Venu、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	イリジウム触媒を用いた硫黄官能基を有するオレフィン類のヒドロシリル化反応	日本化学会 第97春季年会(2017)	2017/03/18
35	○別部輝生、松本和弘、中島裕美子、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	ハロシラン類の水素化分解反応によるヒドロシランの製造技術	日本化学会 第97春季年会(2017)	2017/03/18
36	○石原吉満・濱田秀昭・中島裕美子・佐藤一彦・島田茂・内田博・埜村清志	(国研)産業技術総合研究所・昭和電工(株)	遷移金属担持MFI型ゼオライトを触媒とするシランの脱水素二量化反応	日本化学会 第97春季年会(2017)	2017/03/18
37	○HUANG, Jia di・松本和弘・中島裕美子・佐藤一彦・島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Silyl-Heck Reaction of Chlorosilanes by Nickel/Lewis Acid Catalysis	日本化学会 第97春季年会(2017)	2017/03/18
38	○林和史、松本和弘、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	環状オレフィンのヒドロシリル化による環状アルキル基を有するシラン化合物の製造法	日本化学会 第97春季年会(2017)	2017/03/19
39	○泉森陽介、戸谷有希、早坂和将、中沢浩	大阪市立大学	イミノビピリジン鉄錯体触媒によるカルボニル化合物のヒドロシリル化反応	日本化学会 第97春季年会(2017)	2017/03/16-19

## 2017年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表 年月日
1	大洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF-stabilized Single- nano-sized Metal Nanoclusters as Catalyst for Cross-coupling Reactions	253rd ACS National Meeting, 2017 Priestley Medalist Symposium in honor of Tobin J. Marks	2017/04/0 5
2	○瀧瀬啓太, 五十嵐正安, 佐藤一彦, 島 田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	Controlled ring-opening polymerization of cyclotrisiloxanes initiated by water and catalyzed by organic strong bases	第 61 回高分子 学会年次大会	2017/05/3 1
3	大洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF-stabilized Single- nano-sized Metal Nanoparticles as Catalyst for Organic Reactions	International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017 (ISPAC 2017)	2017/06/1 0
4	五十嵐正安、 松本朋浩、八 木橋不二夫、 佐藤一彦、○ 島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	Synthesis, isolation, and transformation of orthosilicic acid and its oligomers	3rd International Conference NANOAPP 2017	2017/06/16
5	○山下 浩、羽 鳥真紀子、吉 永充代、五十 嵐正安、島田 茂、佐藤一彦	(国研)産業 技術総合研 究所	固体酸触媒を用いるアセト キシシラン類の効率的生成 反応と表面修飾への応用	第 6 回 JACI/GSC シン ポジウム	2017/07/04
6	○深谷圭祐、 深谷訓久、崔 星集、堀越俊 雄、佐藤一彦、 崔 準哲	(国研)産業 技術総合研 究所	シリカを原料とするテトラ アルコキシシランの直接合 成	第 6 回 JACI/GSC シン ポジウム	2017/07/04



7	M. Unno, K. Asami, Y. Nagai, Y. Egawa, N. Takeda	群馬大学	Synthesis and Reactions of Janus Prisms	48th Silicon Symposium	2017/07/08
8	○別部輝生、松本和弘、佐藤一彦、中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	クロロシランと末端アルキンを原料としたアルキニルシランの製造法	有機合成化学協会 関東支部若手セミナー	2017/07/08
9	佐藤靖、五十嵐正安、佐藤一彦、○島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Selective Synthesis of Functionalized Siloxanes	The 18th International Symposium on Silicon Chemistry	2017/08/07
10	○瀧瀬啓太、五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Organocatalytic Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes Using Water as an Initiator and Strong Organic Bases as Catalysts	18th International Symposium on Silicon Chemistry in Conjunction with 6th Asian Silicon Symposium	2017/08/08
11	M. Unno, Y. Egawa, T. Uchida, K. Asami, S. Tanaka, Y. Nagai, C. Kobuna, N. Takeda,	群馬大学	Synthesis and Structures of Various Janus Cubes and Prisms	18th International Symposium on Silicon Chemistry	2017/08/08
12	○五十嵐正安、松本朋浩、八木橋不二夫、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Synthesis and isolation of orthosilicic acid and its oligomers	The 18th International Symposium on Silicon Chemistry	2017/08/08

13	○松本和弘、 Kappam Veetill Sajna、佐藤 靖、佐藤和弘、 島田茂	(国研)産 業技術総合 研究所	Catalytic One-Pot Synthesis of Oligosiloxanes	The 18th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-18)	2017/08/1 0
14	○八木橋不二 夫、五十嵐正 安、佐藤一彦、 島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	Structural Study on Cyclic Silsesquioxane Oligomers for the Elucidation of Polymer Forming Ploycondensation Process	European Symposium on Organic Reactivity 2017 (ESOR)	2017/09/0 4
15	○五十嵐正安 、松本朋浩、八 木橋不二夫、 山下 浩、佐藤 一彦、島田茂	(国研)産業 技術総合研 究所	オルトケイ酸とそのオリゴマ ーの合成、構造および反応性	第 64 回有機金属 化学討論会	2017/09/0 7
16	M. Unno, N. Oguri, Y. Egawa, S. Murakami, C. Kuramochi, H. Endo, N. Takeda	群馬大学	Functionalized Cyclic Si- loxanes: Versatile Prec- ursors to Well-defined Hybrid Materials	19th International Sol-Gel Conference	2017/09/0 7
17	○松本和弘、 佐藤一彦、島 田茂	(国研)産 業技術総合 研究所	Sequence Control in Iterative Siloxane-Bond Formation	第 64 回有機金 属化学討論会	2017/09/0 8
18	深谷訓久	(国研)産業 技術総合研 究所	シリカを基軸とするケイ素機 能性化学品の省エネルギー製 造プロセス開発	第 53 回 GIC セミ ナー	2017/09/1 5
19	○瀧瀬啓太、 五十嵐正安、 佐藤一彦、島 田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	有機強塩基を触媒として用い た開環重合によるポリシロキ サンの精密合成	第 66 回高分子 討論会	2017/09/2 1
20	○Nguyen Thu y, 片岡祥、深 谷訓久、佐藤 一彦、崔準哲、 遠藤明	(国研)産業 技術総合研 究所	Feasibility study of new synthesis route of tetraethoxysilane from rice hull ash	27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering	2017/10/0 1

21	五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	オルトケイ酸の合成と構造	創造機能化学第116委員会	2017/10/10
22	○森岡春香、近藤壮一、吉川 昌、下嶋 敦、和田宏明、黒田一幸	学校法人早稲田大学	側鎖ビニル基の配列が制御されたポリオルガノシロキサンの精密合成	第7回 CSJ 化学フェスタ	2017/10/17
23	大西海斗、及川 慧、鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護パラジウムナノクラスターを用いたアシルシラン合成ならびにインドール合成	第7回 CSJ 化学フェスタ	2017/10/18
24	五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	シラノール及びシロキサン化合物の新規合成法開発	相模中研材料セミナー	2017/10/19
25	○五十嵐正安、松本朋浩、八木橋不二夫、佐藤一彦、島田 茂	(国研)産業技術総合研究所	オルトケイ酸とそのオリゴマーの合成および構造	第21回ケイ素化学協会シンポジウム	2017/10/27
26	○松本和弘、中島裕美子、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	オリゴシロキサンのワンポット配列制御合成法	第21回ケイ素化学協会シンポジウム	2017/10/27
27	○竹下智博、松本和弘、佐藤一彦、中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	PNNP配位子を有するFe錯体の合成、性質および脱水素シロキサン形成反応	第21回ケイ素化学協会シンポジウム	2017/10/27
28	○瀧瀬啓太、五十嵐正安、佐藤一彦、島田 茂	(国研)産業技術総合研究所	水を開始剤、有機強塩基を触媒として用いた開環重合によるポリシロキサンの精密合成	高分子学会関東支部 第32回茨城地区「若手の会」交流会	2017/10/30
29	Valeria Butera、深谷訓久、崔 準哲、佐藤一彦、○崔隆基	(国研)産業技術総合研究所	Theoretical study on production of monomeric Si compounds for silicone polymers from silica	American Chemical Society Asia-Pacific International Chapters Conference	2017/11/06

30	○森岡春香, 近藤壮一, 吉 川 昌, 下嶋 敦, 和田宏 明, 黒田一幸	学校法人早 稲田大学	ポリシロキサンの側鎖ビニル 基の配列制御に向けたオリゴ シロキサンの重縮合	第 36 回無機高分 子研究討論会	2017/11/0 9
31	○八木橋不二 夫、五十嵐正 安、佐藤一彦、 島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	フェニルシルセスキオキサンの ポリマー生成解析のための 環状オリゴマーの構造研究	第 36 回無機高分 子研究討論会	2017/11/0 9
32	○五十嵐正安 、松本朋浩、八 木橋不二夫、 佐藤一彦、島 田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	オルトケイ酸とそのオリゴマ ーの合成と構造	第 36 回無機高分 子研究討論会	2017/11/0 9
33	島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	オリゴ・ポリシロキサン精密合 成への挑戦	第 36 回無機高分 子研究討論会	2017/11/0 9
34	○泉森陽介、 小林克彰、中 沢 浩	大阪市立大 学	ケトンのヒドロシリル化反応 に高い触媒回転頻度を示す鉄 錯体触媒系への塩基添加効果	第 44 回有機典 型元素化学討論 会	2017/12/0 7-09
35	深谷訓久	(国研)産業 技術総合研 究所	砂や灰を原料とするケイ素基 幹化学品の製造プロセス開発	高分子学会 高 分子同友会勉強 会	2018/01/1 7
36	○佐藤靖、五 十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	官能基を持つシロキサン化合 物の位置選択的合成	平成 29 年度 産 総研シンポジウ ム	2018/02/0 2
37	○佐藤靖、五 十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	官能基を持つシロキサン化合 物の位置選択的合成	平成 29 年度 産 総研中国センタ ーシンポジウム	2018/02/2 1
38	○五十嵐正安 、松本朋浩、八 木橋不二夫、 佐藤一彦、島 田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	ガラスの基本単位であるオル トケイ酸の単結晶構造解析	量子ビームサイ エンスフェスタ	2018/03/0 3
39	○片岡祥、蕪 木和孝、遠藤 明	(国研)産業 技術総合研 究所	カゴ状シルセスキオキサンを ビルディングブロックとした 複合体の作製	化学工学会第 83 年会	2018/03/1 5

40	○竹下智博、 佐藤一彦、中 島裕美子	(国研)産業 技術総合研 究所	四座PNNP配位子を有する鉄錯 体を触媒とするヒドロシラン とシラノールの脱水素カップ リング反応によるヒドロシロ キサンの選択的合成	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/2 0
41	○別部輝生、 松本和弘、佐 藤一彦、中島 裕美子	(国研)産業 技術総合研 究所	Ni/Cu触媒によるクロロシラン 類の選択的ものアルキニル化 反応	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/2 0
42	○山下 浩、羽 鳥真紀子、吉 永充代、佐藤 一彦、五十嵐 正安	(国研)産業 技術総合研 究所	アルコキシシランの変換によ るアシロキシシランの効率的 合成と表面修飾への応用	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/2 1
43	○篠原由寛、 山下 浩、羽鳥 真紀子、吉充 代、島田 茂、 佐藤一彦、五 十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	アセトキシシランとシラノー ルの選択的カップリングによ るシロキサン結合生成反応	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/2 1
44	○田中辰弥、 東龍誠、林賢 今、鈴木健之、 大洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF保護鉄-白金混合ナノ粒子 触媒による三級シランを用い たオレフィンのヒドロシリル 化反応	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/2 2
45	○五十嵐正安 、松本朋浩、八 木橋不二夫、 佐藤一彦、島 田茂	(国研)産業 技術総合研 究所	シランテトラオールとそのオリ ゴマーの合成、構造および反 応性	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/2 2
46	○野澤竹志、 松本朋浩、八 木橋不二夫、 別部輝生、佐 藤一彦、五十 嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	シランテトラオールのかご型 8量体の合成、構造および反 応性	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/2 2

47	○佐藤靖、山本美恵、佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	銅触媒を用いたアルコキシヒドロシランとシラノールのカップリングによるアルコキシシリル置換シロキサン類の合成	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/22
48	○青柳圭哉、松本和弘、佐藤一彦、中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	水素化ホウ素ナトリウムを用いたアルコキシシランの還元反応	日本化学会第 98 春季年会	2018/03/22

## 2018年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	○片岡祥、Subhabrata Banerjee、上村佳大	(国研)産業技術総合研究所	シルセスキオキサンを使った複合材料の評価	第 63 回固体 NMR・材料フォーラム	2018/05/31
2	○野澤竹志、松本朋浩、八木橋不二夫、別部輝生、佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	オルトケイ酸のかご型 8 量体の合成と構造解析	第 63 回固体 NMR・材料フォーラム	2018/05/31
3	五十嵐正安、松本朋浩、八木橋不二夫、佐藤一彦、○島田 茂	(国研)産業技術総合研究所	Preparation of SiO <sub>2</sub> precursors soluble in organic solvents	10th International Symposium on Organic Molecular Electronics	2018/06/02
4	○Nguyen Thuy、深谷訓久、崔準哲、片岡祥	(国研)産業技術総合研究所	Conceptual Process Design and Evaluation for Selection of Adsorbents in Water Separation: A Case Study on Ethyl Orthosilicate Synthesis	6th International Congress on Green Process Engineering (フランス、トゥールーズ)	2018/06/02

5	○山下 浩、羽鳥真紀子、吉永充代、佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	アルコキシシラン類のアセトキシシラン類への効率的変換と表面修飾への応用	第7回 JACI/GSC シンポジウム	2018/06/15
6	松本和弘、佐藤靖、瀧瀬啓太、五十嵐正安、佐藤一彦、○島田 茂	(国研)産業技術総合研究所	Controlled Synthesis of Oligo- and Polysiloxanes	10th US-Japan Organic-Inorganic Hybrid Materials Workshop	2018/06/18
7	○瀧瀬啓太、五十嵐正安、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Organocatalytic Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes Initiated by Water with Strong Organic Base Catalysts	World Polymer Congress MACRO 2018 (オーストラリア、ケアンズ)	2018/07/01-05
8	○五十嵐 正安、松本朋浩、野澤竹志、八木橋不二夫、佐藤一彦、島田茂	(国研)産業技術総合研究所	Syntheses, structures, and reactivity of orthosilicic acid and its oligomers	28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2018) (イタリア、フィレンツェ)	2018/07/15-20
9	○八木橋不二夫、五十嵐正安、佐藤一彦、島田 茂	(国研)産業技術総合研究所	Production of Phenyl Substituted Cyclic Silsesquioxane Oligomers and their Stereochemistry	28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2018) (イタリア、フィレンツェ)	2018/07/15-20

10	○片岡 祥、 遠藤 明	(国研)産業 技術総合研 究所	Long-Range Ordered Structures with Silsesquioxane Building Blocks	28th International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC-2018) (イタリア、フ イレンツェ)	2018/07/1 9
11	五十嵐 正安	(国研)産業 技術総合研 究所	ガラスの基本単位であるオ ルトケイ酸 (Si(OH) <sub>4</sub> ) とそ のオリゴマーの合成と構造 解析	平成 30 年度 第 1 回 ガラス科 学技術研究会	2018/07/2 6
12	松本和弘、佐 藤靖、五十嵐 正安、佐藤一 彦、○島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	オリゴシロキサンの精密合 成	第 67 回高分子討 論会	2018/09/1 2
13	○瀧瀬 啓太、 佐藤 一彦、五 十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	有機強塩基を触媒として用 いた開環重合による側鎖官 能性ポリシロキサンの精密 合成	第 67 回高分子討 論会	2018/09/1 2-14
14	○田口大輔、 小林克彰、中 沢浩、森内敏 之	大阪市立大 学	コバルト錯体触媒によるオ レフィン及びケトンへのヒ ドロシリル化反応の選択性	第 65 回有機金属 化学討論会	2018/09/1 9-21
15	○田口大輔、 小林克彰、森 内敏之、中沢 浩	大阪市立大 学	コバルト触媒を用いたヒド ロシリル化反応系への塩基 添加効果と官能基選択性の 制御	第 8 回 CSJ 化学 フェスタ 2018	2018/10/2 3-25
16	○瀧瀬 啓太、 五十嵐 正安、 島田 茂、佐藤 一彦	(国研)産業 技術総合研 究所	分子量と末端構造が制御さ れた直鎖状ポリシロキサ ンの有機強塩基触媒を用いた 精密合成	第 22 回ケイ素化 学協会シンポジ ウム	2018/10/2 6
17	○田中辰弥、 東龍成、林賢 今、近藤亮太、 鈴木健之、大 洞康嗣	関西大学	DMF保護鉄-白金混合ナノ粒 子触媒によるシランカップ リング剤の合成	第 22 回ケイ素化 学協会シンポジ ウム	2018/10/2 6



18	○塚本雄也、川久保篤志、大洞康嗣	関西大学	1,3-ジエンの酸化的アミノ化反応を経由した含窒素含ケイ素化合物合成	第22回ケイ素化学協会シンポジウム	2018/10/26
19	○鳥居一幸、川久保篤志、林賢今、大洞康嗣	関西大学	分子状酸素を用いた1,3-ジエンへのアミノ基とシリル基の簡便な導入法	第22回ケイ素化学協会シンポジウム	2018/10/26
20	○瀧瀬啓太、五十嵐正安、島田茂、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	有機強塩基触媒を用いた開環重合による分子量・末端構造制御ポリシロキサンの精密合成	第11回有機触媒シンポジウム	2018/12/03-04
21	大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF-stabilized metal nanoparticles as catalyst precursors for organic synthesis	International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC 2018)	2018/12/11-13
22	○Tatsuya Tanaka, Ryusei Azuma, Xianjin Lin, Ryota Kondo, Takeyuki Suzuki, Yasushi Obora	学校法人関西大学	DMF-protected Fe-Pt bimetallic nanoparticles catalyst for olefin hydrosilylation	International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals 2018 (C&FC 2018)	2018/12/11-13
23	○山下 浩、羽鳥真紀子、佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	固体酸触媒を用いたアセトキシシランとシラノールの選択的カップリング反応	日本化学会 第99春季年会	2019/03/16
24	○篠原 由寛、山下 浩、島田茂、佐藤 一彦、五十嵐 正安	(国研)産業技術総合研究所	アセトキシシランとシラノールの選択的カップリングによる直鎖状および環状オリゴシロキサンの効率的合成	日本化学会 第99春季年会	2019/03/16
25	○猪股航也、佐藤一彦、中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	2座ホスフィン配位子を有するロジウム錯体を触媒とする塩化アルルの高効率ヒドロシリル化反応	日本化学会 第99春季年会	2019/03/16, 17

26	○荒川凌汰、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護パラジウムナノ粒子触媒によるアリルアルコールとジシランを用いたアリルシラン類の合成	日本化学会 第99 春季年会	2019/03/17
27	○黒田雄志、鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護コバルトナノ粒子触媒によるヒドロシランを用いたオレフィン類のヒドロシリル化反応	日本化学会 第99 春季年会	2019/03/18
28	○鳥居一幸、川久保篤志、林賢今、大洞康嗣	学校法人関西大学	パラジウム錯体触媒を用いた1,3-ジエンへのアミノ基とシリル基の酸化的カップリングによる導入反応	日本化学会 第99 春季年会	2019/03/17
29	○田中辰弥、東龍誠、林賢今、近藤亮太、鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護コバルトナノ粒子触媒によるヒドロシランを用いたオレフィン類のヒドロシリル化反応	日本化学会 第99 春季年会	2019/03/18
30	○河津貴大、松本和弘、崔準哲、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	Precise Synthesis of Macrocyclic Polysiloxanes with Si-H Groups	日本化学会 第99 春季年会	2019/03/19

## 2019年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	A Well-Defined Fe Catalyst System Bearing a Tetradentate PNNP Ligand: Selective Synthesis of Hydrosiloxanes via Dehydronegative Coupling of Silanols with Hydrosilanes	4th Edition of International Conference on Catalysis	2019/05/13
2	○河津貴大、松本和弘、崔準哲、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	Synthesis of Well-Defined Macrocyclic Polysiloxanes with Si-H Groups	17th Korea-Japan Symposium on Catalysis	2019/05/21

3	○瀧瀬啓太、 佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	有機強塩基触媒を用いた開 環重合による側鎖官能性ポ リシロキサンの精密合成 (Precision Synthesis of Side- Chain-Functionalized Polysiloxanes by Ring-Opening Polymerization Catalyzed by Strong Organic Bases)	第 68 回高分子 学会年次大会	2019/05/29 -31
4	○河津貴大、 松本和弘、崔 準哲、佐藤一 彦	(国研)産業 技術総合研 究所	Development of Precise Synthesis of Macrocyclic Polysiloxanes with Si-H Groups	第 68 回高分子 学会年次大会	2019/05/30
5	○崔隆基、But era Valeria、 深谷訓久、佐 藤一彦、崔準 哲	(国研)産業 技術総合研 究所	Functionalized silane formation from silica: Detailed quantum chemical investigation of reaction mechanism	23rd Conference on Organometallic Chemistry	2019/06/19
6	○山下浩、篠 原由寛、羽鳥 真紀子、佐藤 一彦、五十嵐 正安	(国研)産業 技術総合研 究所	アセトキシシランとシラノ ールの選択的カップリング 反応による構造規則的オリ ゴシロキサン合成	第8回JACI/GSC シンポジウム	2019/06/25
7	○猪股航也、 佐藤一彦、中 島裕美子	(国研)産業 技術総合研 究所	ロジウム触媒を用いた塩化 アルルの高効率ヒドロシリ ル化反応	第8回JACI/GSC シンポジウム	2019/06/25
8	○海野雅史、 小栗直己、小 泉杏華、小鮎 知佳、江川泰 暢、リュウユ ジア、武田亘 宏	国立大学法 人群馬大学	Fluorosilanes: Versatile Precursors of Well-Defined Silsesquioxanes	13th international conference on heteroatom chemistry	2019/07/04
9	○瀧瀬啓太、 佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	Precision Synthesis of Polysiloxanes with Ring- Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes Using Strong Organic Bases as Catalysts	12th International Workshop on Silicon-Based Polymers (ISPO 19)	2019/07/2 1-25

10	○瀧瀬 啓太	(国研)産業 技術総合研 究所	Precision Synthesis of Polysiloxanes with Ring- Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes Catalyzed by Strong Organic Bases (有機強塩基触媒を用いた環 状トリシロキサンの開環重 合によるポリシロキサンの 精密合成)	Japan Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2019	2019/07/2 3-27
11	○海野雅史、 リュウユジア 、小栗直己、小 鮎知佳、木暮 真菜、内田大 志、田中陵二、 浅見和典、チ ャイプラセッ トタナワット 、江川泰暢、武 田亘宏	国立大学法 人群馬大学	Recent Development of Janus Siloxanes	The 7th Asian Silicon Symposium	2019/07/2 9
12	○猪股航也、 佐藤一彦、中 島裕美子	(国研)産業 技術総合研 究所	Selective Hydrosilylation Reactions of Allylic Compounds	The 7th Asian Silicon Symposium	2019/07/3 0
13	松本和弘、佐 藤靖、五十嵐 正安、佐藤一 彦、○島田 茂	(国研)産業 技術総合研 究所	Controlled Synthesis of Oligosiloxanes	The 7th Asian Silicon Symposium	2019/07/3 1
14	○田中辰弥、 東龍成、林賢 今、近藤亮太、 鈴木健之、大 洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF-Protected Fe-Pt Bimetallic Nanoparticles as Catalyst for Olefin Hydrosilylation	The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis	2019/08/4 -7
15	○荒川凌汰、 大洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF保護Pd微子触媒による アリルアルコールを用いた アリルシラン類の合成	第39回有機合 成若手セミナー	2019/08/0 8
16	○黒田雄志、 鈴木健之、大 洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF保護コバルトナノ粒子 によるヒドロシリル化反応	第39回有機合 成若手セミナー	2019/08/0 8

17	大洞康嗣	学校法人関西大学	Colloidal DMF-protected Metal Nanoparticles for their Use as Catalyst for Organic Transformations	258th National Meeting of the American Chemical Society	2019/08/25
18	○瀧瀬啓太、 小林敏明、佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	Organocatalytic Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of Cyclotrisiloxanes Catalyzed by Strong Organic Bases	13th International Symposium on Ionic Polymerization (IP'19)	2019/09/08-13
19	○藤森詩織、 竹下智博、佐藤一彦、中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	Si-Cl Bond Cleavage of Chlorosilanes Induced by a PNNP-Fe(0) Complex	第66回有機金属化学討論会	2019/09/14
20	○猪股航也、 佐藤一彦、中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	Highly Selective Hydrosilylation Reactions of Functionalized Olefins	第66回有機金属化学討論会	2019/09/15
21	○鳥居一幸、 川久保篤志、 林賢今、矢島辰雄、大洞康嗣	学校法人関西大学	パラジウム錯体触媒を用いた1,3-ジエンへのアミノ基とシリル基の酸素雰囲気下における一段階導入反応	第66回有機金属化学討論会	2019/09/16
22	中沢浩	大阪市立大学	鉄錯体触媒の底力に魅せられて	錯体化学会 秋の学校	2019/09/24
23	○瀧瀬啓太、 小林敏明、佐藤一彦、五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	有機強塩基を触媒として用いた開環重合による非対称型直鎖状ポリシロキサンの精密合成	第68回高分子討論会	2019/09/25-27
24	○谷田部哲夫、 佐藤一彦、 中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	粘度-温度特性に優れた省エネ潤滑油の開発	第68回高分子討論会	2019/09/26
25	大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護シングルナノサイズ金属微粒子を触媒として用いた有機変換反応	2019年度有機合成化学北陸セミナー	2019/09/27
26	○黒田雄志、 鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護コバルトナノ粒子触媒を用いたヒドロシリル化反応	第9回CSJ化学フェスタ2019	2019/10/15-18

27	○荒川凌汰、 大洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF保護パラジウムナノ粒 子触媒によるアリルアルコ ールとジシランを用いた アリル位シリル化反応	第9回CSJ化学 フェスタ201 9	2019/10/1 5-18
28	○湯尻浩太、 日下晴貴、神 谷昌宏、弓削 秀隆	学校法人北 里研究所	キノリン骨格PNN配位子を 有する鉄錯体の合成とそれ ら錯体を用いたアルケンの ヒドロシリル化反応	第9回CSJ化学 フェスタ201 9	2019/10/1 6
29	深谷訓久	(国研)産業 技術総合研 究所	植物・農業副産物等の燃焼 灰や砂からケイ素化学基幹 原料を製造する技術	「知」の集積と 活用の方 産学官 連携協議会令和 元年度ポスター セッション	2019/10/3 1
30	野澤竹志、松 本朋浩、八木 橋不二夫、佐 藤一彦、○五 十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	オルトケイ酸のかご型8量体 の修飾反応	第23回ケイ素 化学協会シンポ ジウム	2019/11/0 1
31	○日下晴貴、 湯尻浩太、神 谷昌宏、弓削 秀隆	学校法人北 里研究所	キノリン骨格PNNピンサー 配位子を有する鉄錯体によ るアルケンのヒドロシリル 化反応	第23回ケイ素 化学協会シンポ ジウム	2019/11/0 1
32	○鳥居一幸、 川久保篤志、 林賢今、矢島 辰雄、大洞康 嗣	学校法人関 西大学	パラジウム錯体触媒存在の もとアミンとジシランを用 いた1,3-ジエンの酸素雰囲気 による二官能基化反応	第23回ケイ素 化学協会シンポ ジウム	2019/11/0 2
33	○永縄友規、 前川佳史、郭 海卿、田中真 司、佐藤一彦 、稲垣伸二、 中島裕美子	(国研)産業 技術総合研 究所	ビピリジンメソポーラス有 機シリカ担持型白金触媒に よるアルキンのヒドロシリ ル化反応	第23回ケイ素 化学協会シンポ ジウム	2019/11/0 2
34	松本和弘	(国研)産業 技術総合研 究所	シロキサンの精密合成	第23回ケイ素 化学協会シンポ ジウム	2019/11/0 2

35	○田中辰弥、東龍誠、林賢今、近藤亮太、鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	DMF保護酸化鉄-白金混合ナノ粒子触媒による末端アルケンのヒドロシリル化反応	第23回ケイ素化学協会シンポジウム	2019/11/02
36	○立島光二、森岡春香、近藤壮一、吉川昌、下嶋敦、和田宏明、黒田一幸	学校法人早稲田大学	側鎖メチル基とフェニル基の配列を制御したABBBA周期及びBABAB周期ポリシロキサンの合成	第38回無機高分子研究討論会	2019/11/07-08
37	深谷訓久	(国研)産業技術総合研究所	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	第38回無機高分子研究討論会	2019/11/17
38	○鳥居一幸、川久保篤志、林賢今、矢島辰雄、大洞康嗣	学校法人関西大学	Palladium-Catalyzed Difunctionalization of 1,3-dienes with amines and disilanes using a mild oxidation system	12th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-12)	2019/11/21
39	○田中辰弥、東龍成、林賢今、近藤亮太、鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	Hydrosilylation of Terminal Alkene Catalyzed by DMF-protected Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt Bimetallic Nanoparticles	12th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-12)	2019/11/21
40	○黒田雄志、鈴木健之、大洞康嗣	学校法人関西大学	Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes with DMF-protected Cobalt Nanoparticles	12th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-12)	2019/11/21
41	○田口大輔、小林克彰、森内敏之、中沢浩	大阪市立大学	コバルト触媒を用いたヒドロシリル化反応系におけるオレフィン/ケトン選択性の制御	第46回有機典型元素化学討論会	2019/12/05

42	○小林克彰、 中沢 浩	大阪市立大 学	固体表面に固定化されたCo ターピリジン錯体を活性点 とする再利用可能なヒドロ シリル化触媒	第46回有機典型 元素化学討論会	2019/12/0 6
43	深谷訓久	(国研)産業 技術総合研 究所	砂・燃焼灰・熔融スラグを 原料とする機能性素材の開 発	技術情報センタ ーセミナー：灰 【焼却灰, 石炭 灰, バイオマス 灰】の有効利用へ の取り組みと技 術／研究開発の 動向	2019/12/1 2
44	五十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	オルトケイ酸とそのオリゴ マーの合成およびシロキサ ン化合物の構造制御法の開 発	日本セラミック ス協会 2020 年会	2020/03/1 8
45	○鳥居一幸、 大洞康嗣	学校法人関 西大学	パラジウム錯体触媒による アルコールとジシランを用 いた1、3-ジエンの酸素雰 囲気における二官能基化反 応	日本化学会第1 00春季年会	2020/03/2 2
46	○黒田雄志、 鈴木健之、大 洞康嗣	学校法人関 西大学	コバルトナノ粒子触媒を用 いたアルケンおよびアルキ ンのヒドロシリル化反応	日本化学会第1 00春季年会	2020/03/2 2
47	○藤澤瑞穂、 大洞康嗣	学校法人関 西大学	DMF保護Ruナノ粒子触媒に よるアルケンのヒドロシリ ル化反応	日本化学会第1 00春季年会	2020/03/2 2
48	○野澤竹志、 松本朋浩、八 木橋不二夫、 佐藤一彦、五 十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	反応性官能基を有するQ単位 かご型シロキサン化合物の 合成	日本化学会第1 00春季年会	2020/03/2 2
49	○山下浩、羽 鳥真紀子、篠 原由寛、佐藤 一彦、五十嵐 正安	(国研)産業 技術総合研 究所	塩基触媒を用いたアセトキ シシランとシラノールの選 択的カップリング反応	日本化学会第1 00春季年会	2020/03/2 2



50	○神谷昌宏、 日下晴貴、湯 尻浩太、弓削 秀隆	学校法人北 里研究所	非対称ピンサー配位子の簡 便合成と高活性鉄触媒への 展開	日本化学会第1 00春季年会	2020/03/2 2
51	○猪股航也、 永縄友規、郭 海卿、佐藤一 彦、中島裕美 子	(国研)産業 技術総合研 究所	ポリエチレングリコール鎖 を有するアリル化合物の高 選択的ヒドロシリル化反応	日本化学会第1 00春季年会	2020/03/2 3

## 2020年度

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表 年月日
1	○山下浩、羽 鳥真紀子、篠 原由寛、佐藤 一彦、五十嵐 正安	(国研)産業 技術総合研 究所	塩基触媒を用いたアセトキ シシランとシラノールの高 効率カップリング反応	第9回 JACI/GSC シン ポジウム	2020/6/11
2	五十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	オルトケイ酸とそのオリゴ マーの単離、および、新規 なシロキサン結合形成反応 開発	日本セラミック ス協会第33回 秋季シンポジウ ム	2020/9/2
3	○湯尻浩太、 神谷昌宏、弓 削秀隆	北里大学	SambVca 2.1を用いたPNN 鉄錯体の立体因子解析およ びヒドロシリル化反応との 相関評価	第10回 CSJ フ ェスタ 2020	2020/10/2 0
4	中沢浩	大阪市立大 学	卑金属錯体を固定相に担持 した新規触媒系の構築	科学技術振興機 構・新技術説明 会	2020/11/1 0
5	瀧瀬啓太	(国研)産業 技術総合研 究所	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	高分子学会 超 分子研究会・精 密ネットワーク ポリマー研究会 第4回合同講座	2020/11/1 2
6	深谷訓久	(国研)産業 技術総合研 究所	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	有機ケイ素機能 性化学品製造プ ロセス技術開発 中間成果報告会	2020/12/1 6

7	中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	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	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16
8	大洞康嗣	関西大学	金属微粒子触媒を用いたヒドロシリル化プロセスおよび分子状酸素を用いた酸化的カップリング手法によるケイ素-炭素結合形成技術開発	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16
9	中沢浩	大阪市立大学	ヒドロシリル化反応に触媒活性を示す卑金属錯体触媒:均一系触媒 VS 固定化触媒	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16
10	神谷昌宏	北里大学	耐空気、耐湿性を備えた高活性ヒドロシリル化用鉄触媒の開発	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16
11	五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	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	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16
12	松本和弘	(国研)産業技術総合研究所	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	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16
13	下嶋敦	早稲田大学	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	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16
14	海野雅史	群馬大学	高機能材料の原料としてのシロキサン化合物の製造技術	有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発中間成果報告会	2020/12/16

15	○中島裕美子、永縄友規、猪股航也、坂本圭、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	Hydrosilylation of Functionalized Alkenes	5th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering	2021/02/22-24
16	神谷昌宏	北里大学	鉄錯体触媒の開発：貴金属触媒の代替を目指して	北里大学 2020年度第10回理学部セミナー	2021/02/24
17	○永田達己、田中辰弥、林賢今、近藤亮太、鈴木健之、大洞康嗣	関西大学	DMF保護酸化鉄白金混合ナノ粒子触媒による3級シランとアルケンのヒドロシリル化反応	第127回触媒討論会	2021/03/15-16
18	○永田達己、田中辰弥、林賢今、近藤亮太、鈴木健之、大洞康嗣	関西大学	DMF保護酸化鉄-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	日本化学会第101春季年会	2021/03/19
19	○河津貴大、青柳圭哉、片岡祥、中島裕美子、深谷訓久、崔準哲、佐藤一彦、松本和弘	(国研)産業技術総合研究所	シリルアルキノエートの触媒の脱炭酸を用いたアルキニルシランの合成	日本化学会第101春季年会	2021/03/22

## 2021年度以降

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月日
1	○神谷昌宏、湯尻浩太、日下晴貴、弓削秀隆	北里大学	耐空気、耐湿性を備えた有機合成用鉄触媒の開発	第10回 JACI/GSC シンポジウム	2021/06/29
2	○中島裕美子、猪股航也、永縄友規、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	塩化アルルの高選択的ヒドロシリル化反応	第10回 JACI/GSC シンポジウム	2021/06/29

3	○河津貴大、 崔準哲、佐藤 一彦、松本和 弘	(国研)産業 技術総合研 究所	One-Pot Synthesis of Sequence-Defined Oligosiloxanes	The 19th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS 2021)	2021/07/0 7
4	五十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	Q 単位シラノールの単離と 構造解析、および、新規シ ロキサン結合形成反応開発	令和 3 年度「新 しいハイブリッ ド材料を考える 会」シンポジウ ム	2021/08/2 3
5	松本和弘	(国研)産業 技術総合研 究所	オリゴシロキサンの配列制 御合成	第 70 回高分子 討論会	2021/09/0 6
6	○永田達己、 田中辰弥、林 賢今、鈴木健 之、大洞康嗣	関西大学	DMF保護遷移金属ナノ粒子 触媒によるアルコール及び アルケンを用いた有機分子 変換反応	第 67 回有機金 属化学討論会	2021/09/0 9
7	五十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	オルトケイ酸とそのオリゴ マーの単離、および、シロ キサン結合形成反応開発	日本ソルーゲル 学会第 19 回討 論会	2021/09/1 4
6	大洞康嗣	関西大学	DMF保護シングルナノサイ ズ金属微粒子を用いた触媒 有機変換反応	第 128 回触媒討 論会	2021/09/1 5-17
9	○Nguyen Thu y、深谷訓久、 佐藤一彦、片 岡祥	(国研)産業 技術総合研 究所	Assessment of Potential Use of Rice Husk for Tetraethyl Orthosilicate Production	化学工学会第 52 回秋季大会	2021/09/2 1
10	○湯尻浩太、 神谷昌宏、弓 削秀隆	北里大学	カルボキシラト鉄錯体を用 いたアルケンのヒドロシリ ル化	第 25 回ケイ素 化学協会シンポ ジウム	2021/10/2 8
11	五十嵐正安	(国研)産業 技術総合研 究所	オルトケイ酸とそのオリゴ マーの合成、単離および構造 解析	第 25 回ケイ素 化学協会シンポ ジウム	2021/10/2 8

12	深谷訓久	(国研)産業 技術総合研 究所	砂・燃焼灰・熔融スラグを 原料とする機能性素材の開 発	技術情報センタ ーセミナー「灰 【石炭灰, バイ オマス灰, 焼却 灰(ゴミ・汚泥)】 の効利用への取 組みと技術/研 究開発動向」	2021/12/1 6
13	○中島裕美子 、竹下智博、藤 森詩織、佐藤 一彦	(国研)産業 技術総合研 究所	PNNP鉄錯体によるクロシ ランの酸化的付加反応	The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2021/12/1 5-20
14	○海野雅史、 Yujia Liu、武 田亘宏、Armel le Ouali	群馬大学	Synthesis and reaction of double-decker siloxanes with reactive substituents	The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2021/12/1 5-20
15	○Yujia Liu、 Mana Kigure、 Kyoka Koizumi、 Mai Katano 、Aimi Endo、 Riho Okawa、P eiya Zhang、 Kazuki Onode ra、Jun Guan 、Richard M. Laine、武田亘 宏、Armelle O uali、海野雅 史	群馬大学	Innovative Tetrafunctional Double-decker Siloxanes and Laddersiloxanes: Building Blocks for New Materials in Various Applications	The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)	2021/12/1 5-20

16	○永田達己、田中辰弥、林賢今、大洞康嗣	関西大学	N, N-ジメチルホルムアミド保護金属ナノ粒子触媒による有機ケイ素化合物合成法の開発	第26回関西大学先端科学技術シンポジウム	2022/01/27
17	○田原一輝、鳥居一幸、大洞康嗣	関西大学	ジシランを用いた1,3-ジエンの含ケイ素化合物合成技術	第26回関西大学先端科学技術シンポジウム	2022/01/27
18	佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	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—	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	2022/02/25
19	深谷訓久、熊井 浩	(国研)産業技術総合研究所、コルコート株式会社	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	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	2022/02/25
20	中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	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	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	2022/02/25
21	大洞康嗣	関西大学	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	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	2022/02/25
22	中沢 浩	大阪市立大学	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	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	2022/02/25
23	神谷昌宏	北里大学	貴金属代替:ヒドロシリル化用鉄触媒の開発	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	2022/02/25

24	五十嵐正安	(国研)産業技術総合研究所	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	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	2022/02/25
25	野田大輔	信越化学工業株式会社	有機ケイ素新材料の展望	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	2022/02/25
26	松本和弘	(国研)産業技術総合研究所	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	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	2022/02/25
27	下嶋 敦	早稲田大学	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	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	2022/02/25
28	海野雅史	群馬大学	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	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	2022/02/25
29	石原吉満	(国研)産業技術総合研究所	ジシラン製造触媒の開発	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	2022/02/25
30	○形山暢紀、永田達己、鈴木健之、大洞康嗣	関西大学	DMF保護マンガンナノ粒子触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化反応	日本化学会第102春季年会	2022/03/23-26
31	○香西凌、田原一輝、鳥居一幸、藤原哲晶、大洞康嗣	関西大学	パラジウム触媒によるカルボン酸、ジシランを用いた1,3-ジエンの二官能基化反応	日本化学会第102春季年会	2022/03/23-26

32	○山本真菜、永田達己、黒田雄志、鈴木健之、矢島辰雄、大洞康嗣	関西大学	DMF保護遷移金属ナノ粒子触媒によるアルコール及びアルケンを用いた有機分子変換反応	日本化学会第102春季年会	2022/03/23-26
33	○村上朋久、田原一輝、津田進、大洞康嗣	関西大学	パラジウム触媒を用いたアルコール類とジシランによる1,3-ジエンの官能基化	日本化学会第102春季年会	2022/03/23-26
34	○五十嵐正安、野澤竹志、松本朋浩、八木橋不二夫、菊池貴、佐藤一彦	(国研)産業技術総合研究所	水素結合性無機構造体内に平行にスタックした芳香族化合物	日本化学会第102春季年会	2022/03/23
35	○永縄友規、藤田玲、坂本圭、田中真司、佐藤和彦、中島裕美子	(国研)産業技術総合研究所	Ir-Catalyzed Hydrosilylation of Olefins with Phosphorus-Borane Complexes	第68回有機金属化学討論会	2022/09/06
36	○中島裕美子、猪股航也	(国研)産業技術総合研究所	Selective Hydrosilylation of Allyl Chloride for Efficient Synthesis of Silane Coupling Agents	第68回有機金属化学討論会	2022/09/06
37	○香西凌、田原一輝、鳥居一幸、藤原哲晶、大洞康嗣	関西大学	協奏的パラジウム/銅触媒によるカルボン酸とジシランを用いた1,3-ジエンの二官能基化反応	第68回有機金属化学討論会	2022/09/06
38	○形山暢紀、永田達己、山口未来、鈴木健之、大洞康嗣	関西大学	DMF保護マンガナノ粒子触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化	第130回触媒討論会	2022/09/20
39	大洞康嗣	関西大学	高性能な有機ケイ素材料製造のための酸化鉄ナノ粒子触媒の開発	関西大学 新技術説明会	2022/09/22



## (b) 新聞・雑誌等への掲載

## 2014年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	(独)産業技術総合研究所	シリカから有機ケイ素原料を効率的に合成	J-Net21 (WEB)	2014/5/20
2	(独)産業技術総合研究所	産総研, シリカからケイ素化学産業の基幹原料を一段階で合成することに成功	OPTRONICS (WEB)	2014/5/21
3	(独)産業技術総合研究所	産総研、砂から有機ケイ素を製造する新技術を開発	環境ビジネスオンライン (WEB)	2014/5/21
4	(独)産業技術総合研究所	NEDO 有機ケイ素材料の原料の効率的製造技術を開発	ゴムタイムス	2014/5/22
5	(独)産業技術総合研究所	産総研、シリカから有機ケイ素原料テトラアルコキシシランを効率的に合成	マイナビニュース (WEB)	2014/5/22
6	(独)産業技術総合研究所	砂からケイ素産業基幹原料を直接合成	サイエンスポータル (WEB)	2014/5/22
7	(独)産業技術総合研究所	テトラアルコキシシラン 1段階で高効率合成	化学工業日報	2014/5/22
8	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構	有機ケイ素原料 シリカから直接合成	日刊産業新聞	2014/5/22
9	(独)産業技術総合研究所	産総研、有機ケイ素原料をシリカから一段階で安く合成する手法開発	日刊工業新聞 (WEB)	2014/5/23
10	(独)産業技術総合研究所	産総研 有機ケイ素原料安く合成	日刊工業新聞	2014/5/23
11	(独)産業技術総合研究所	砂の成分シリカから1段階で有機ケイ素原料合成—金属ケイ素の製造を経由せず省エネ・低コストで	つくばサイエンスニュース (WEB)	2014/6/4
12	(独)産業技術総合研究所	産総研、有機ケイ素原料をシリカから一段階で安く合成	工業材料 2014年8月号 Vol. 62 No. 8	2014/7/14

## 2016年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	群馬大学、産業技術総合研	新物質「ヤヌスキューブ」群馬大	日本経済新聞	2016/05/2

	研究所	大学院が新合成法		8
2	群馬大学、産業技術総合研究所	新物質「ヤヌスキューブ」群馬大が新合成法	日本経済新聞 電子版(Web)	2016/05/2 8
3	群馬大学、産業技術総合研究所	エコタイヤの性能向上に期待 群大院が「ヤヌスキューブ」合成 法開発	産経新聞	2016/05/2 8
4	群馬大学、産業技術総合研究所	エコタイヤの性能向上に期待 群大院が「ヤヌスキューブ」合成 法開発	産経新聞電子版 (Web)	2016/05/2 8
5	群馬大学、産業技術総合研究所	ヤヌスキューブ簡便合成法 産 総研群馬大 有機ケイ素部材に 有用	化学工業日報	2016/05/3 0
6	群馬大学、産業技術総合研究所	ヤヌスキューブの簡易合成法を 発見 エコタイヤ性能向上期待	上毛新聞	2016/05/3 0
7	群馬大学、産業技術総合研究所	ヤヌスキューブの簡便な合成法 を開発し、結晶構造の解析に成功	J-Net21 (WEB)	2016/05/3 1
8	群馬大学、産業技術総合研究所	ヤヌスキューブ効率的に合成 群馬大と産総研	日刊工業新聞	2016/06/0 2
9	群馬大学、産業技術総合研究所	ヤヌスキューブ簡便な合成法開 発 詳細な分子構造も解明	桐生タイムス	2016/06/0 2
10	群馬大学、産業技術総合研究所	「究極のエコタイヤ」へ新手法 ヤヌスキューブ材料の化合物合 成効率化	読売新聞	2016/06/0 3
11	群馬大学、産業技術総合研究所	ヤヌスの立方体	有機化学美術 館・分館	2016/06/0 6
12	群馬大学、産業技術総合研究所	カゴ型シルセスキオキサン「ヤヌ スキューブ」合成と構造決定	Chem-Station ス ポットライトサ ーチ	2016/06/1 0
13	群馬大学、産業技術総合研究所	ヤヌスキューブ合成	科学新聞	2016/06/1 7
14	産業技術総合研究所	砂や灰などからケイ素化学の基 幹原料を高効率に直接合成	J-Net21 (Web)	2016/10/2 5
15	産業技術総合研究所	産総研とコルコート、NEDOプ ロジェクトで有機ケイ素原材料 の直接合成プロセスを開発	日経電子版(Web)	2016/10/2 5
16	産業技術総合研究所	砂や灰などからケイ素化学の基 幹原料を高効率に直接合成	chem-index (Web)	2016/10/2 5

17	産業技術総合研究所	ケイ素化学の基幹原料合成に新技術—短時間・高効率で省エネ・低コスト化	つくばサイエンスニュース(Web)	2016/10/25
18	産業技術総合研究所	産総研など、天然母材や産業副産物などの有機ケイ素原材料の直接合成プロセスを開発	環境展望台(Web)	2016/10/25
19	産業技術総合研究所	砂や灰からケイ素原料—産総研など、高収率な合成技術を開発	日刊工業新聞	2016/10/26
20	産業技術総合研究所	産総研、砂や灰からケイ素化学の基幹原料を直接合成する技術を開発	マイナビニュース(WEB)	2016/10/26
21	産業技術総合研究所	産総研ら、ケイ素化学の基幹原料を安価・簡単に合成	OPTRONICS ONLINE (Web)	2016/10/26
22	産業技術総合研究所	安価で豊富なケイ素を使いこなしたい！ - 砂や灰から直接化学原料を作る新たな可能性	Academist Journal (Web)	2016/12/01
23	産業技術総合研究所	ケイ素系原料の新製法で電力消費削減	フジサンケイ ビジネスアイ	2016/12/26
24	産業技術総合研究所	ケイ素系原料の新製法で電力消費削減 産官研究チームが開発 出荷1兆円目指す	産経ニュース(Web)	2017/01/03
25	産業技術総合研究所	NEDOなど、シロキサン結合のワンポット合成技術を開発	日経電子版(Web)	2017/02/02
26	産業技術総合研究所	シロキサン結合のワンポット合成技術を開発	J-Net21(Web)	2017/02/02
27	産業技術総合研究所	シロキサン結合のワンポット合成技術—高機能で高性能なシリコン材料創出の鍵に	fabcross for エンジニア(Web)	2017/02/03
28	産業技術総合研究所	産総研、シロキサン化合物を精密合成	日刊工業新聞(Web)	2017/02/10
29	産業技術総合研究所	次世代のシリコン材料創出に新技術を開発—主骨格のシロキサン結合を一つの反応容器内で一気に形成	つくばサイエンスニュース(Web)	2017/02/11

## 2017年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	産業技術総合研究所	ガラス・シリコンの基本単位 オルトケイ酸の構造解明 高機能材料の開発期待	化学工業日報	2017/07/27
2	産業技術総合研究所	NEDOと産総研など、ガラスやシリコンの基本構造を解明	日本経済新聞 (Web)	2017/07/27
3	産業技術総合研究所	世界で初めて、ガラスやシリコンの基本構造を解明	日本の研究.com (Web)	2017/07/27
4	産業技術総合研究所	世界で初めて、ガラスやシリコンの基本構造を解明	J-Net21 (Web)	2017/07/27
5	産業技術総合研究所	ガラスの基本単位の分子構造解明	つくばサイエンスニュース (Web)	2017/07/27
6	産業技術総合研究所	NEDOら、世界で初めてガラスやシリコンの基本構造を解明	OPTRONICS online (Web)	2017/07/27
7	産業技術総合研究所	200年謎だったガラスとシリコンの基本構造を世界初解明、高機能化に道筋	MONoist (モノイスト) (Web)	2017/07/28
8	産業技術総合研究所	およそ200年にわたる謎が解明 - 産総研、ガラスの基本構造「オルトケイ酸」の構造解析に成功	マイナビニュース (Web)	2017/07/28
9	産業技術総合研究所	19世紀以来の謎「ガラスの基本構造」が解明される	財経新聞 (Web)	2017/07/28
10	産業技術総合研究所	NEDOと産総研など、ガラスやシリコンの基本構造を解明	fabcross for エンジニア (Web)	2017/07/28
11	産業技術総合研究所	ガラス・シリコン 基本構造を解明 NEDOなど5者	日刊産業新聞	2017/07/31
12	産業技術総合研究所 深谷訓久	シリカを原料とするケイ素化学基幹原料の効率的合成法に関する研究	JIR ニュース 2017年11月号 14-17 ページ	2017/11
13	産業技術総合研究所 五十嵐正安、佐藤一彦	200年謎だったガラスとシリコンの基本構造を世界初解明、高機能ケイ素部材開発に道筋	自動車技術	2017/12/01
14	産業技術総合研究所 五十嵐正安、佐藤一彦	ガラスの基本単位であるオルトケイ酸の結晶構造解析	季報「四季」	2017/12/25

15	産業技術総合研究所 富田康弘、深谷訓久、片岡祥、Nguyen Thuy、崔準哲	都市ごみの熔融スラグを原料とする機能性材料の製造技術開発	グリーンエネルギー	2017/12/12
16	産業技術総合研究所 五十嵐正安、深谷訓久、中島裕美子、佐藤靖、別部輝生、浅川真澄、佐藤一彦	ケイ素で拓く未来社会へ	nano tech 2018	2018/2/14
17	産業技術総合研究所	ポリシロキサン、分子構造を精密制御、産総研が簡便合成法、シリコーン高機能化	化学工業日報	2018/02/20
18	産業技術総合研究所	高分子の長さ制御、水とグアニジン触媒利用、産総研が合成法	日刊工業新聞	2018/02/21
19	産業技術総合研究所 五十嵐正安、佐藤一彦	ガラスの基本単位であるオルトケイ酸の構造を世界初解明	NEW GLASS	3月号(第123号)

## 2018年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	産業技術総合研究所 松本和弘、瀧瀬啓太	シリコーンをきちんと作る	化学と教育, 2018, 66(9), 440	2018/09/01
2	産業技術総合研究所	砂から頑丈な高機能材料 石油代替の可能性	日経産業新聞	2018/12/04

## 2019年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	関西大学	シリコーン製造 安く簡単に	読売新聞大阪本社版朝刊	2019/08/16

## 2020年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	北里大学	Focusing on the research work undertaken in the Kamitani Group	Impact (英国科学情報誌)	2020/07

2	北里大学、大阪市立大学、NEDO	高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功 -- 空気中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売-- 北里大学	沖縄タイムスプラス (Web)	2020/12/14
		高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功 -- 空気中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売-- 北里大学	北海道新聞電子版 (Web)	2020/12/14
		高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功--空気中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売--北里大学	Biglobe ニュース (Web)	2020/12/14
		高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功 -- 空気中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売-- 北里大学	Infoseek ニュース (Web)	2020/12/14
		高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功 -- 空気中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売-- 北里大学	毎日新聞 (Web)	2020/12/14
			新潟日報 (Web)	2020/12/14
		高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功 - 空気中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売- - 北里大学	朝日新聞デジタル (Web)	2020/12/14
		高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功 --空気中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売--	日本の研究.com (Web)	2020/12/14

			以上 デジタル PR プラットフォ ーム提供	
3	北里大学、大阪市立大学、 NEDO	有機ケイ素材料に適した鉄錯体 触媒	化学工業日報	2020/12/1 8
4	北里大学、大阪市立大学、 NEDO	有機ケイ素材料 高機能化、安価 提供へ	電波新聞	2020/12/2 5
5	北里大学、大阪市立大学、 NEDO	鉄錯体触媒を開発 高活性、白 金代替に	日刊産業新聞	2021/01/2 0

## 2021年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表 年月日
1	産業技術総合研究所、新 エネルギー・産業技術総 合開発機構	有機ケイ素原料 効率合成 産 総研など ロジウム錯体触媒 開発	日刊工業新聞	2021/05/1 2
2	産業技術総合研究所、新 エネルギー・産業技術総 合開発機構	産総研、「ロジウム錯体触媒」開 発 高機能複合材料の低価格化 に貢献	日刊自動車新聞 電子版	2021/05/1 7
3	産業技術総合研究所、新 エネルギー・産業技術総 合開発機構	ロジウム錯体触媒開発 有機ケ イ素原料効率合成	化学工業日報	2021/06/0 2

## (c) その他

## 【プレス発表】

(1) 「砂の主成分であるシリカからケイ素化学産業の基幹原料を効率的に合成ー有機ケイ素原料の省エネルギー・低コスト製造に新たな道ー」

産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構、2014年5月20日

(2) 「ヤヌスキューブの簡便な合成法を開発し、結晶構造の解析に成功ー2つの顔を持つケイ素と酸素からなる立方体ー」

群馬大学、産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構、2016年5月27日

(3) 「砂や灰などからケイ素化学の基幹原料を高効率に直接合成ー化学原料を安価で豊富な砂から製造する新たな可能性ー」

産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構、2016年10月25日

(4) 「シロキサン結合のワンポット合成技術を開発ー高機能・高性能シリコン材料創出の鍵

にー」

産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構、2017年2月2日

(5) 「200年にわたる謎に終止符、ガラスの基本単位の構造を決定ーオルトケイ酸を用いた高機能・高性能ケイ素材料の創出に期待ー」

産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構、2017年7月26日

(6) 「分子量や末端構造が制御されたポリシロキサン of 簡便な合成法を開発ー高分子の構造制御による高機能・高性能シリコン材料創出の鍵にー」

産業技術総合研究所、新エネルギー・産業技術総合開発機構、2018年2月20日

(7) 「高性能な有機ケイ素材料製造のための酸化鉄ナノ粒子触媒を開発ー製造プロセスの大幅な省エネルギー化とコスト低減を実現ー」

関西大学、新エネルギー・産業技術総合開発機構、2019年4月15日

(8) 「高機能な有機ケイ素材料の製造に適した鉄錯体触媒の開発に成功ー空气中で安定な鉄触媒として東京化成工業から発売ー」

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、学校法人北里研究所、公立大学法人大阪、2020年12月14日

(9) 「有機ケイ素原料を効率的に合成できるロジウム錯体触媒を開発ーシランカップリング剤の供給コストを抑え、高機能複合材料の低価格化を推進ー」

国立研究開発法人産業技術総合研究所、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、2021年5月11日

(10) 「ベンゼン分子を平行に積層することに初めて成功ー水素結合性無機構造体(HIF)を開発ー」

産総研、株式会社リガク、2021年12月10日

#### 【成果の普及の努力】

(1) 「天然資源としてのケイ素が鍵を握る機能性材料」、日本化学会第96春季年会ATPセッション、2016年3月25日

(2) 「省エネルギーで、砂からシリコンなどの原料をつくる!」、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、エコプロ2017出展、2017年12月7日-12月9日

(3) 2018年第17回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議出展、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、国立大学法人群馬大学、2018年2月14日-2月16日



- (4) 産業技術総合研究所つくばセンター一般公開、2018年7月21日
- (5) nano tech 2019 出展、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、2019年1月30日-2月1日
- (6) 産業技術総合研究所つくばセンター一般公開サイエンスコーナー出展、2019年7月20日
- (7) NEDO フェスタ in 関西 2019 出展、国立研究開発法人産業技術総合研究所、公立大学法人大阪 大阪市立大学、学校法人関西大学、2019年12月18日-19日
- (8) nano tech 2020 出展、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、2020年1月29日-31日
- (9) nano tech 2021 出展、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、2020年12月9日-11日
- (10) 「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）」中間成果報告会、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、2020年12月16日
- (11) 第1回サステナブルマテリアル展（高機能素材展）出展、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、学校法人早稲田大学、2021年12月8日-10日
- (12) nano tech 2022 出展、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、公立大学法人大阪 大阪市立大学、学校法人早稲田大学、国立大学法人群馬大学、学校法人関西大学、2022年1月26日-28日
- (13) 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、国立研究開発法人新エネルギー・総合開発機構、国立研究開発法人産業技術総合研究所、2022年2月25日

#### 4 受賞

- 1) Poster Prize at 18th International Symposium on Silicon Chemistry in Conjunction with 6th Asian Silicon Symposium, 瀧瀬 啓太、五十嵐 正安、佐藤 一彦、島田 茂、2017年8月
- 2) Poster Prize at 18th International Symposium on Silicon Chemistry in Conjunction with 6th Asian Silicon Symposium, 五十嵐 正安、松本 朋浩、八木橋 不二夫、佐藤 一彦、島田 茂、2017年8月
- 3) 第65回有機金属化学討論会ポスター賞、田口大輔、小林 克彰、中沢 浩、森内 敏之、2018年10月10日
- 4) ケイ素化学協会奨励賞、松本和弘、2018年10月27日
- 5) 第8回CSJ化学フェスタ2018 優秀ポスター賞、田口大輔、小林 克彰、森内 敏之、中沢 浩、2018年11月16日
- 6) 日本化学会BCSJ賞、小林克彰、中沢 浩、2019年1月
- 7) 有機合成化学協会研究企画賞（日産化学工業 研究企画賞）、永縄友規、2019年2月14日
- 8) 石油学会奨励賞、松本和弘、2019年5月28日
- 9) ケイ素化学協会奨励賞、五十嵐正安、2019年11月2日
- 10) ケイ素化学協会奨励賞、永縄友規、2021年10月27日