

「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 環境部
-----	----------------------------------

—目次—

・概要	Ａ-1
・用語集	用語集-1
I. 事業の位置付け・必要性について	
I.1 NEDOの関与の必要性・制度への適合性	
I.1.1 NEDOが関与することの意義	I.1-1
I.1.2 実施の効果	I.1-4
I.2 事業の背景・目的・位置付け	I.2-1
II. 研究開発マネジメントについて	
II.1 事業の目標	II.1-1
II.2 事業の計画内容	
II.2.1 研究開発の内容	II.2-1
II.2.2 研究開発の実施体制	II.2-4
II.2.3 研究開発の運営管理	II.2-6
II.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	II.2-8
II.3 情勢変化対応	II.3-1
II.4 評価に関する事項	II.4-1
III. 研究開発成果について	
III.1 事業全体の成果及び達成度	III.1-1
III.2 研究開発項目毎の達成度と成果の意義	
III.2.1 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発	III.2.1-1
III.2.1.1 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	III.2.1.1-1
III.2.1.2 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	III.2.1.2-1
III.2.1.3 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	III.2.1.3-1
III.2.1.4 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	III.2.1.4-1
III.2.1.5 その他の反応	III.2.1.5-1
III.2.2 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	III.2.2-1
III.2.2.1 ケイ素-炭素結合形成技術	III.2.2.1-1
III.2.2.2 ケイ素-酸素結合形成技術	III.2.2.2-1
III.2.2.3 ケイ素-ケイ素結合形成技術	III.2.2.3-1
III.2.2.4 触媒固定化技術	III.2.2.4-1
III.3 知的財産権の取得と成果の普及	III.3-1
III.3.1 特許出願、論文、外部発表の状況	III.3-1
III.3.2 成果の普及	III.3-1
III.4 最終目標の達成可能性	III.4-1
IV. 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて	IV-1
IV.1 成果の実用化の見通し	IV-1
IV.2 実用化に向けた具体的取り組み	IV-3
IV.3 波及効果	IV-3

(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 H24.5
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 H26.2制定、H26.6改訂、H26.7改訂、H27.2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 H23.7
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 H24.5
3. NEDO POST 平成26年度新規/拡充研究開発プロジェクト（案）概要 H26.1
4. NEDO 事前評価書 H26.1
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 H26.2

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

概要

最終更新日 平成 28 年 10 月 28 日

プログラム（又は 施策）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/担当者	<p>担当推進部 平成 24 年 10 月-平成 26 年 3 月 経済産業省 製造産業局 化学課機能性化学品室 平成 26 年 4 月-現在 環境部 環境化学グループ</p> <p>経済産業省 担当者氏名 課長補佐（技術担当）松田 正樹 平成 24 年 10 月-平成 25 年 3 月 課長補佐（技術担当）五嶋 俊一 平成 25 年 4 月-平成 26 年 3 月</p> <p>技術係長 山田 智也 平成 24 年 10 月-平成 25 年 5 月 技術企画・調査係長 岡野 泰久 平成 25 年 6 月-平成 26 年 3 月</p> <p>環境部 担当者氏名 主任研究員 山野 慎司 平成 26 年 4 月-平成 28 年 4 月 主任研究員 吉澤 由香 平成 28 年 5 月-現在 主査 高木 雅敏 平成 26 年 4 月-平成 28 年 3 月 主査 佐藤 秀治 平成 28 年 4 月-現在</p>		
0. 事業の概要	<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が、一方、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>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、技術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、それを用いる幅広い下流産業にもよい影響を与え、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、現在抱えている種々の問題を解決するための新たな技術を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>		
I. 事業の位置付け・必要性について	<p>本事業は、平成 26 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」（平成 27 年 6 月 19 日閣議決定）及び「科学技術イノベーション総合戦略 2016」（平成 28 年 5 月 24 日閣議決定）においても、革新的触媒技術等の開発について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づけられている。</p> <p>また、平成 22 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・サステイ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が記載されており、本事業は政策に合致している。</p> <p>有機ケイ素部材は多くの産業で必要とされている重要な部材であり、本事業で行う技術開発は極めて広い産業分野への波及効果があることから、本技術開発により高機能部材を獲得することによって日本の産業競争力が強化される。あわせて、プロセス改良による製造工程の省エネルギー化も達成される。本技術開発はこれら国家的な課題の解決に貢献するものであり、社会的必要性が大きい技術開発である。一方で、本事業で行う技術開発は、触媒の基礎探索から開始して最終的に実用化技術につなげていく、広範囲の内容を含む技術開発であることから、本事業の技術開発は長期間に亘り実施することとなる。そのため、単独の企業にとっては開発リスクが高く、企業による自主的な取り組みに任せては技術開発が進まない懸念がある。さらに、本技術開発は難度が高いため、国内の産学官のトップランナーの知見を結集して実施することが有効である。以上から、NEDO が培ってきたマネジメントの能力を生かし、NEDO が関与して国家プロジェクトとして実施すべ</p>		

	き事業である。
<p>II. 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、平成24年度から未来開拓研究プロジェクトの1つとして経済産業省直執行事業で開始され、平成26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する。</p> <p>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」</p> <ul style="list-style-type: none"> 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 ①-2Q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 <p>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」</p> <ul style="list-style-type: none"> 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 <p>本事業においては、平成26年度(事業開始から通算して3年目、平成26年9月26日に実施済み)、28年度(同5年目)、31年度(同8年目)にそれぞれ中間評価を実施する。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>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」</p> <p>【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。</p> <p>【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。</p> <p>【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。 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(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。 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>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」</p> <p>【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。</p> <p>【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。</p> <p>【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。</p> <p>【最終目標(平成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。</p>

事業の計画内容	主な実施事項	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	H32fy	H33fy	H34fy
	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											
開発予算 (会計・勘定別に事業費の実績額を記載) (単位：百万円)	会計・勘定	H24fy	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	H30fy	H31fy	H32fy	H33fy	合計
	一般会計	200	200									
	特別会計（需給）			200	200	184						
	加速予算 (成果普及費を含む)			10	420	147						
	総予算額	200	200	210	620	(331)	(200)	(200)	(200)	(200)	(200)	(2,560)
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	産業技術総合研究所 触媒科学融合研究センター 研究センター長 佐藤 一彦										
	委託先（*委託先が管理法人の場合は参加企業数および参加企業名も記載）	委託先 平成 24 年 10 月-現在 国立研究開発法人産業技術総合研究所 平成 26 年 4 月-現在 国立大学法人 群馬大学 公立大学法人 大阪市立大学 学校法人 早稲田大学 学校法人 関西大学 再委託先 平成 24 年 10 月-平成 26 年 3 月 国立大学法人 群馬大学 公立大学法人 大阪市立大学 学校法人 早稲田大学 学校法人 関西大学 平成 27 年 6 月-現在 国立大学法人 大阪大学										
情勢変化への対応	平成 26 年度に本事業を経済産業省直執行から NEDO に移管した。それに伴い、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。 平成 26 年度の間接評価結果を受け、産学官の綿密な情報交換のもとで効果的・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性の指摘があった。それに伴い、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。											
評価に関する事項	事前評価	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 （添付資料②-1） NEDO 環境部 平成 26 年 1 月 （添付資料②-4）										
Ⅲ. 研究開発成果について	本事業で研究開発を進める 2 つの研究開発項目について、現時点では以下の成果を得た。 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 ・シリカからテトラメトキシシランを高収率・高選択的に製造可能な複数の触媒系を見いだした。 ・モデル化合物において、水素ガスを還元剤としてヒドロシランを製造する触媒系を見いだした。 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 ・ヒドロシリル化反応の卑金属（鉄やニッケル）錯体触媒および鉄ナノ微粒子触媒を開発した。 ・無水条件で不安定なシラノールを合成する触媒的手法を開発した。 ・高選択的にアルコキシシランを合成するゼオライト触媒系を見いだした。 ・ジシランを効率的に製造可能な遷移金属担持固体触媒を見いだした。											
	投稿論文	「査読付き」 16 件										
	特 許	「出願済」 64 件（うち国際出願 19 件）、「登録」 0 件、「実施」 0 件										

	その他の外部発表 (学会、プレス発表等)	134 件 (うちプレス発表 30 件)
IV. 実用化の見通し について	<p>本事業では、本研究開発で開発された技術によるサンプルの顧客への提供が開始されることを実用化と定義している。</p> <p>本プロジェクトの最終目標は、研究開発項目①②とも、1kg スケールで所定の目標数値を達成すること等を設定しているが、最終年度終了後数年の実用化に向けた検討を行った後に実用化を達成する予定としている。但し、一部の研究開発については一歩進んですでに実用化が見えてきたレベルまで進んでいる状況にあり、これらについては条件が整えば、プロジェクト終了前に本プロジェクトから離れ、別の枠組みで実用化に向けての独自の研究を進めることも視野に入れる。</p>	
V. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 26 年 2 月制定
	変更履歴	<p>平成 26 年 6 月、プロジェクトリーダーの委嘱に伴う改訂。</p> <p>平成 26 年 7 月、「技術調査の実施」の追記に伴う改訂。</p> <p>平成 27 年 2 月、評価制度の見直しに伴う改定。</p>

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。
アリル基	allyl group	2-プロペニル基の慣用名（ $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ）。
アルコキシシラン	alkoxysilane	アルコキシ基（ $-\text{OR}$, 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_4 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。
イオン性保護剤	ionic surfactant	分散剤（界面活性剤）の一種で、親水性を示す極性基またはイオン基と疎水性を示す炭化水素鎖からなる両親媒性分子。臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB）が代表的なイオン性保護剤である。
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。
Wurtz-Fittig 反応	Wurtz-Fittig reaction	日本語ではウルツーフिटティッヒ反応と言う。2 分子の有機ハロゲン化物がアルカリ金属によりカップリングして $\text{C}-\text{C}$ 結合が生成する反応であり、金属ナトリウムが良く用いられる。シリルハロゲン化物からジシランを合成する反応にも適応可能である。
Ullmann カップリング反応	Ullmann coupling reaction	遷移金属錯体触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応の手法の一つ。一般的には銅を用いてハロゲン化アリアルをカップリングさせる反応を指す。ビアリアル化合物合成の有効な手法である。
X 線光電子分光分析法	X-ray photoelectron spectroscopy	X線照射により放出される光電子の運動エネルギー分布を測定し、試料表面（数 nm 程度の深さ）に存在する元素の種類・存在量・化学結合状態に関する知見を得る手法。
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。
カラム精製	purification on column chromatography	物質の精製をシリカゲルやアルミナなどの吸着物質を詰めた筒（カラム）で、溶媒等の移動相を用いて行う方法。
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。
官能基交換反応	functional group exchange reaction	化合物の特定の官能基が、別の化合物の特定の官能基と交換する反応
貴金属	precious metal	地球上で存在が希少であり、耐腐食性があることを特徴とする金属。一般には Au、Ag、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os を指す。
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示す。
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。
凝集	cohesion	ナノ粒子やコロイドなどの微粒子が分子間引力によって寄り集まってより大きな集合体になる現象。
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ェンの中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。
交換反応	exchange reaction	化合物中において、特定の原子や置換基が同種または別種の原子や原子団等に置き換わる反応。
後周期遷移金属	late transition metal	周期律表の 8 族から 11 族にあたる遷移金属を差す。具体的には、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Ag、Os、Ir、Pt、Au が挙げられる。
小杉-右田-Stille クロスカップリング反応	Kosugi-Migita-Stille cross-coupling reaction	遷移金属錯体触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応の手法の一つ。一般的には 0 価パラジウム錯体を触媒とし有機ハロゲン化物と有機スズ化合物との反応を指す。
固体 NMR 装置	solid-state NMR	固体状の物質のスペクトルを測定できる NMR (核磁気共鳴) 装置。
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。
ジイミン誘導体	diimine derivative	1 つの分子中に N=C 結合部位 (イミン部位) を 2 つもつ化合物で、2 つの窒素原子が遷移金属に配位して 2 座配位子として作用する。種々の置換基をもつジイミンが比較的容易に合成できるので、配位子として広く利用されている。
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 Si_2H_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はジシランの方が圧倒的に早く、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。

ジシロキサン	disiloxane	Si-O-Si 骨格を有する化合物の総称。ケイ素上の置換基は有機置換基でも水酸基でもよい。
ジメチルアセトアミド (DMA)	dimethylacetamide	化学式 C_4H_9NO 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、DMA や DMAc 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 C_3H_7NO の構造を有する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、エステル等に可溶な有機溶剤である。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。
シルセスキオキサン	silsesquioxane	ケイ素原子に酸素原子が3つと有機置換基が1つ結合した化合物の総称。かご型やはしご型、ランダム構造など、多岐にわたる構造が可能になる。構成単位は T である。
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スルホナート(TfO・CF ₃ SO ₃)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。
水素受容体	hydrogen acceptor	酸化還元反応において、他物質から水素を受けてそれ自身は還元される物質。
水添反応	hydrogenation	水素が炭素-炭素不飽和結合に付加する反応。水素分子が脱離して炭素-炭素不飽和結合を生成する逆反応は脱水素反応(dehydrogenation)である。
鈴木-宮浦反応	Suzuki-Miyaura reaction	遷移金属錯体触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応の手法の一つ。一般的には0価パラジウム錯体を触媒とし、有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化合物とのクロスカップリング反応を指す。多置換アルケンや芳香族基を導入する有用な化学変換反応である。
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。
速度論	chemical kinetics	反応速度を解析して、化学反応の機構や生成物を論ずる手段。
ゾル・ゲル反応	sol-gel reaction	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にして、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。
辻トトロスト型クロスカップリング	Tsuji-Trost type cross-coupling reaction	遷移金属錯体触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応の手法の一つ。一般的にはπ-アリルパラジウム錯体を触媒とした炭素求核剤との反応を指す
Ziegler 触媒	Ziegler catalyst	K. Ziegler が見出したトリエチルアルミニウム (Et ₃ Al) と四塩化チタン (TiCl ₄) との反応混合物からなる触媒。それまでにエチレンの重合は高圧力を必要としたが、この触媒を使うと常温常圧での重合が可能になった。
TON	turnover number	触媒関係でよく用いる用語で、1 分子の触媒が何回触媒作用を示すかを表す数字。日本語ではターン オーバー数あるいは触媒回転数と言ひ、略号として TON が用いられる。この値が大きいほど触媒能が高いことを示す。
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、資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。
D ₃ , D ₄ , D ₅ , D ₆	D ₃ , D ₄ , D ₅ , D ₆	ケイ素原子が 2 個の炭素置換基と 2 個の酸素原子が結合した単位を D で表し、ケイ素の数を下付き数字で示す。D ₃ とは(R ₂ SiO) ₃ で表される 6 員環環状シロキサンを表す。
TG-DTA	TG-DTA	熱重量測定 (TG) は、試料を一定速度で加熱しながらその重量変化を連続的に測定する方法。一方、示差熱分析 (DTA) は、基準物質とともに

		に試料を加熱したときの両者の温度 差の変化を測定する方法
電気陰性度	electro negativity	ある原子がマイナスの電子を引き付ける相対的な強度を示し、電気陰性度が小さい原子ほど、電子を放出しやすい傾向がある。
電子供与性	electron donative	分子の特定の位置に対して、電子密度を増加させる効果を持つ場合の性質。その結果、求核反応を起こしやすくなる。
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、この現象をりよして闕所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。
内部アルケン	internal alkene	鎖状アルケン分子において、C=C 二重結合が分子の末端ではなく、鎖の内部にある構造をもつ物質。
ナノ粒子	nanoparticle	ナノメートル (10^{-9} m) サイズの大きさの粒子。通常 1~100 nm。通常の大きさの粒子に比べて特有な性質を持つようになる。
二座型配位子	bidentate ligand	分子内の2か所で金属と配位する配位子。
白金族	platinum group metals	主に触媒としての性質や、物理的・化学的性質が似ている、周期表8-10族に位置する貴金属の総称。具体的には、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、オスmium、ルテニウム金属などを指す。
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。
ハロゲン化ケイ素	silicon halide	ケイ素上にハロゲンを有する化学種。
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。
ヒドロシランの脱水素カップリング反応	dehydrogenative coupling reaction of hydrosilane	Si-H 結合を有する化合物(ヒドロシラン)が2分子反応して、脱水素反応が起こり、その結果 Si-Si 結合が生成する反応。この反応も通常は触媒を必要とする。水素以外の副生成物が生じないクリーンな反応として 注目されている。
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 触媒が知られている。
フェニルシラントリオール	phenylsilanetriol	PhSi(OH) ₃ の構造の物質。
不均化反応	disproportionation	不均化とは、同一種類の化学種(分子)が2個以上互いに反応して2種類以上の異なる種類の生成物を与える化学反応である。シリコン化合物の例を挙げると、SiH 基含有ジシロキサン(HMe ₂ Si) ₂ O はルイス酸存在下で不均化反応を起こし、 $2(\text{MeHSi})_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_2\text{SiH}_2 + \text{Me}_2\text{HSi}(\text{OSiMe})_2\text{OSiHMe}_2$ のように二級シランと直鎖状トリシロキサン化合物を生成する。
frustrated Lewis pair	frustrated Lewis pair	FLP とも略される。立体的に嵩高い置換基を有するルイス酸とルイス塩基を混合すると立体障害により酸塩基反応が阻害され、ルイス酸性とルイス塩基性が保持される。この特性を利用して、D.W. Stephan は一分子中にルイス酸性及びルイス塩基性を有する化合物を合成(2006年)し、水素分子を活性化により水添反応触媒として有望であることを示した。
プラズマ	plasma	気体を構成する分子が電離し、陽イオンと電子に分かれて自由に運動している状態。
フルオロシラン	fluorosilane	ケイ素原子にフッ素が結合した化合物の総称。
平衡反応	equilibrium	可逆反応において、順反応と逆反応の速度が釣り合って、結果として出発物質と生成物の量が変わらない状態にある反応。

ベンジルオキシシラン	benzyloxysilane	ケイ素上にベンジルオキシ基 (PhCH ₂ O-基) を有する化学種。
ベンジル保護	benzyl protection	ベンジル基はパラジウム触媒存在下水素添加を行うことで切断される (加水素分解)。この性質を利用し、アルコール等の保護基として利用される。
ポリケイ酸	polysilicic acid	ケイ酸としても知られているもので、ジシロキサン (Si-O-Si) 構造とシラノール (Si-OH) 構造を有する無機ケイ素化合物である。組成的には、オルトケイ酸 (H ₄ SiO ₄)、メタケイ酸 (H ₂ SiO ₃) 等のものが知られている。
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) _n -結合をもつ。
分散剤	dispersant	液体中で凝集している固体金属微粒子を液体中に溶解させたり、液体中で安定化させる働きがある試薬。一般には、界面活性剤等がこれにあたる。
マイクロ波照射	microwave irradiation	化学反応で使用されるマイクロ波の周波数帯は通常 2.45GHz 帯 (電子レンジと同じ周波数帯) で、一般には極性が高い物質ほどマイクロ波を吸収しやすい性質があり、そのような物質の化学反応を促進させる効果がある。
末端基	terminal group	鎖状分子の末端にある置換基。
溝呂木-Heck 反応	Mizoroki-Heck reaction	遷移金属錯体触媒を用いる炭素-炭素結合形成反応の手法の一つ。一般的には0価パラジウム錯体を触媒とし、ハロゲン化アリールと末端オレフィンとの反応によるオレフィンに芳香族置換基を導入する反応を指す。
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 ₄ 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 ₈)の対面に4つずつ2種類の置換基を有する化合物。
四座三脚型配位子	tripodal tetradentate ligand	金属に対し4つの結合を形成し、三脚型の構造を有する配位子を示す。
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。
立体障害	steric effect	分子を構成する原子、置換基、原子団が嵩高いために別の部分とぶつかりが起こり、回転や反応等に障害を与える現象。
理論計算	theoretical calculation	コンピュータを使って、原子・分子の電子状態の計算や反応のシミュレーションを行うこと。
Lewis 酸	Lewis acid	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。

I. 事業の位置付け・必要性について

I.1 NEDOの関与の必要性・制度への適合性

I.1.1 NEDOが関与することの意義

1) 事業概要とNEDOが関与する意義

日本の化学産業は出荷額約43兆円、従業員数約86万人を擁する我が国の主要産業の一つである。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ており、他の産業に広く貢献している。しかしながら、その製造工程では多量のエネルギーを消費しており、それによる二酸化炭素排出量は、日本の製造業分野の約23%と大きな割合を占めている。その様な状況において、化学品の製造工程の革新による省エネルギー化は、日本全体でのCO₂排出量削減を進めていくための課題の1つとなっている（図I.1.1-1）。また、この省エネルギー化を含め、技術革新による技術力の向上により達成される産業競争力の強化も、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。

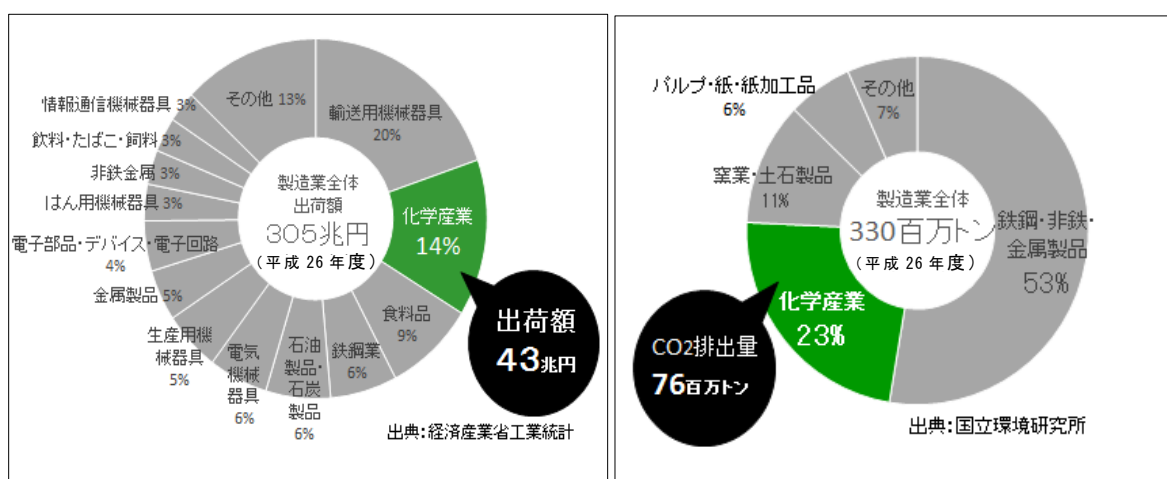


図 I.1.1-1 日本の製造業における出荷額と二酸化炭素排出量（平成26年度）

有機ケイ素産業は化学産業の中でもシリコンやシランカップリング剤等の高機能な有機ケイ素部材を幅広い産業に提供する工業であり、国内市場規模は2,700億円（平成26年時点）である。一般の炭素（Carbon）を主な構成元素とする化学品と比較して高価な部材であるが、その特徴ある物性（耐候性、柔軟性、透明性、安定性、絶縁性、撥水性など）により用途は広く、多くの産業分野で使用されており、その産業的な波及効果が大きい高機能部材である。

例えば、有機ケイ素由来のオイルは真空ポンプの潤滑性や真空度維持に用いられ、ゴムやグリースは真空用パッキングなどの機器構造材として用いられる。更にこれらの部材を組み合わせ化粧品やシャンプーなどの日用品やコーティング剤にも用いられる。更に耐水性や透明性といった部材の特性を活用し、太陽電池パネルやLEDの封止剤に利用される。この様に単一の部材から、これらを複雑に組み合わせた製品まで、さまざまな形態で使用されている（図I.1.1-2）。

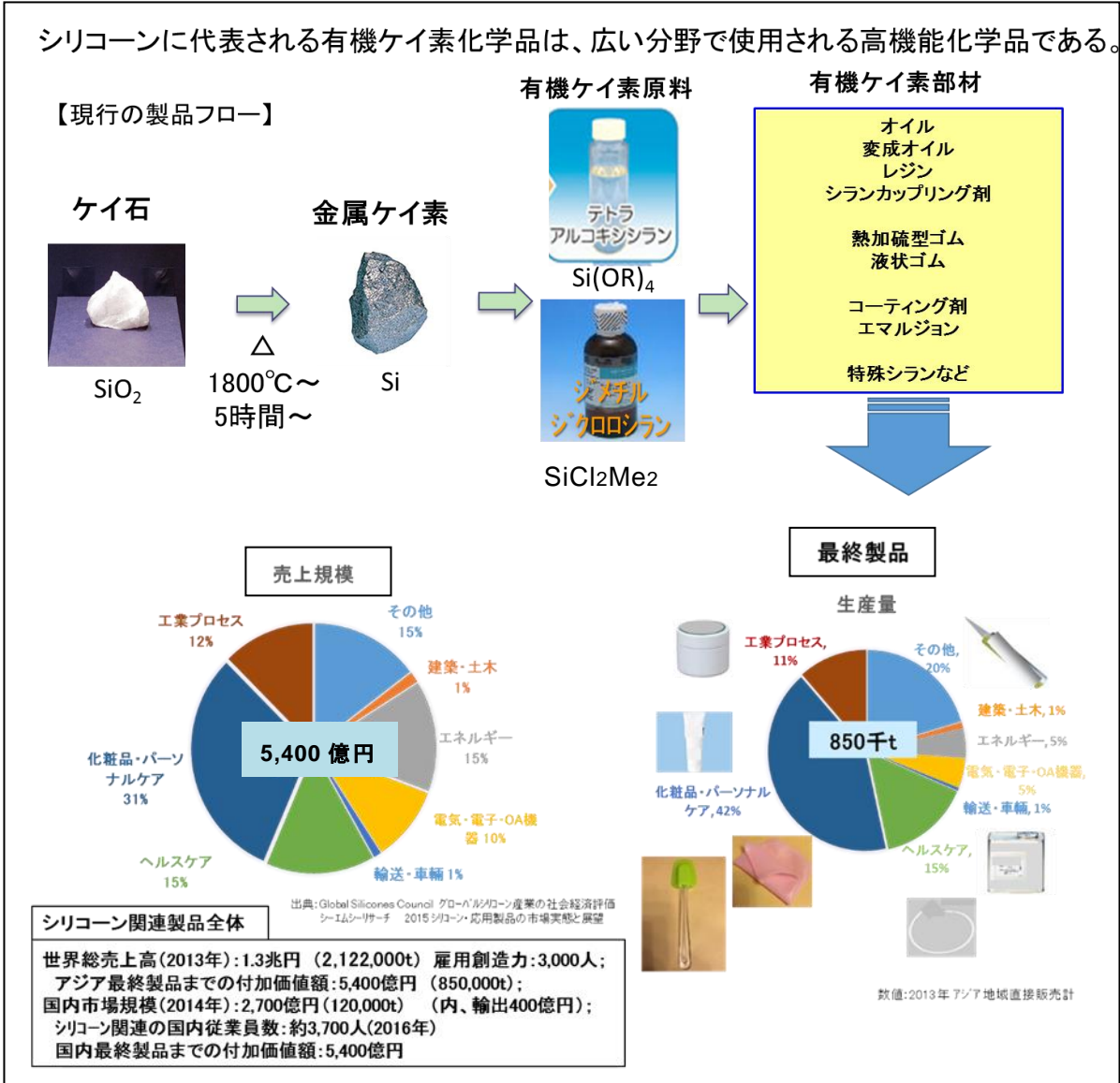


図 I.1.1-2 有機ケイ素産業の概要

しかしながら、下記 I.2 項で示すように、有機ケイ素産業は、有機ケイ素部材の原料である有機ケイ素原料の製造工程及び有機ケイ素原料からの有機ケイ素部材の製造工程において種々の解決すべき課題、即ち製造工程で多大なエネルギーを使用、希少金属である Pt を触媒として使用、ポリマー構造がランダムである事による性能への悪影響、コンタミによる製品性能への悪影響、などを抱えている。これらの課題を解決することによって有機ケイ素産業におけるプロセス技術レベルが向上し、プロセスの省エネルギー化が達成されるとともに、より高機能な有機ケイ素部材をより安価に供給できるようになる。

本事業では上記の課題解決を目的として、

- ・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」を実施する。

有機ケイ素部材は多くの産業で必要とされている重要な部材であり、本事業で開発された技術で製造される製品は極めて広い産業分野への波及効果があることから、本技術開発

により高機能部材が低コストで製造可能となることによって日本の産業競争力が強化される。あわせて、プロセス改良による製造工程の省エネルギー化も達成される。更に、入手しやすい砂を原料として用いることで、製品の供給安定性が確保される。本技術開発はこれら国家的な課題の解決に貢献するものであり、社会的必要性が大きい技術開発である。一方で、本事業で行う技術開発は、触媒の基礎探索から開始して最終的に実用化技術につなげていく、原料入手、加工から部材の製品化まで長いサプライチェーンを持ち、且つ広範囲の内容を含む技術を、数多く、且つゼロベースから開発する必要があることから、本事業は長期間に亘り実施することが必要である。そのため、単独の企業にとっては開発リスクが高く、企業による自主的な取り組みに任せては技術開発が進展しない懸念がある。さらに、本技術開発は、例えば科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、開発難度が高い技術を複数開発することが必要なことから、国内の産学官のトップランナーの知見を結集して実施することが必須となる。以上から、NEDO が培ってきたマネジメントの能力を生かし、技術実施の先導者（プロジェクトリーダー：PL）と共に多数のメンバー、機関、技術群のマネジメントをしながら、NEDO が関与し、国家プロジェクトとして実施すべき事業である。

2) 本事業に関連する経済産業政策

本事業は、図 I.1.1-3 に示すように、平成26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。



出典：内閣府「科学技術イノベーション総合戦略2014」
平成 26 年度 6 月 24 日 工程表 p.112

図 I.1.1-3 経済産業政策上の位置づけ

その後の「科学技術イノベーション総合戦略 2015」（平成 27 年 6 月 19 日閣議決定）及び「科学技術イノベーション総合戦略 2016」（平成 28 年 5 月 24 日閣議決定）においても、革新的触媒技術等の開発について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づけられている。

また、平成 22 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」及び技術項目「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。

I.1.2 実施の効果

1) 事業費

本事業の事業費の推移を表 I.1.2-1 に示す。開発期間を 10 年間とし、総額約 26 億円の規模の事業費を予定している。なお、平成 26 年度に加速予算 10 百万円が計上されているが、これは、II.2.4 項で述べる情報収集に係る費用である。

表 I.1.2-1 事業費の推移

(単位：百万円)

	平成 24 年度*1	平成 25 年度*1	平成 26 年度	平成 27 年度	平成 28 年度	平成 24～ 28 年度 総額	10 年間の総額 (予定)
当初 予算	200	200	200	200	184	984	2,560
加速 予算	—	—	10	420	147	577	
繰越	—	—	—	—	—	—	
実績	200	200	210	619	(331)*2	(1560)*2	

*1：経済産業省の直執行 *2：カッコ表示は見込み額

2) 効果

本事業を完遂することにより、従来の製法と比べてエネルギー消費量の少ない有機ケイ素原料及び部材の製法を確立して製造工程の省エネルギー化を達成するとともに、有機ケイ素部材の高機能化を達成することにより、有機ケイ素部材の市場拡大に貢献し、産業競争力強化を達成する。平成 42 年に本事業によって得られる効果の推定値を図 I.1.2-1 に示す。

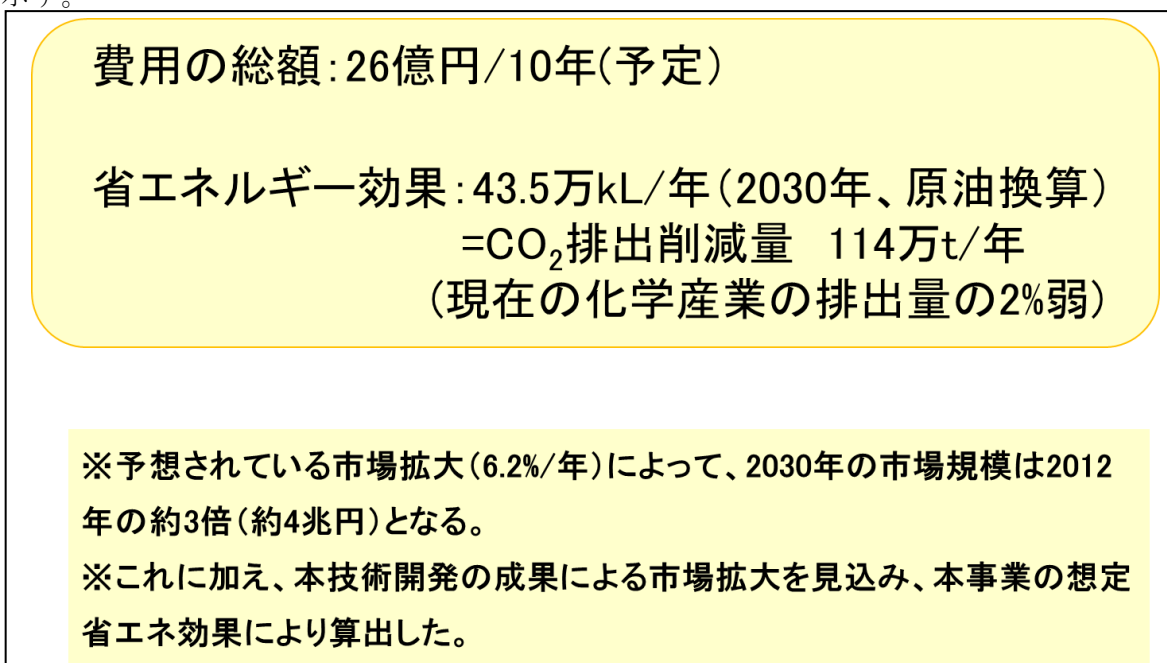


図 I.1.2-1 平成 42 年(予測)における本事業の推定効果

有機ケイ素部材の市場は今後年率 6.2%の伸びが予測されており、これによって平成 42 年には平成 24 年の日本の出荷量(約 20 万 t)の約 3 倍に出荷量が拡大することになる。

なお、平成 26 年現在の有機ケイ素の国内市場規模は輸出入を含め 1,999 億円程度と推定（シーエムシー・リサーチ社）されており、出荷量と同規模に市場が成長すれば、国内で 6,000 億円程度の市場規模になると期待される。また、この予測された市場拡大に加えて、本事業の成果の実用化による市場拡大分を加味し、この生産規模において製造プロセスの省エネ化が達成されるとして試算すると、平成 42 年には、本事業で開発される製法による有機ケイ素部材生産において、現在の製法による有機ケイ素部材生産と比較して、原油換算で年間 43.5 万 kL の省エネとそれによる年間約 114 万 t の CO₂ 削減に貢献することをシリコン工業会では見込んでいる。但し、現段階では、今後開発し、選択する製造プロセスの詳細が固まっておらず多くの仮定を含んでいるため、これらの数値は、今後プロセスの絞り込みが進んだところで精査する必要がある。

一方で、有機ケイ素部材は、その使用段階における CO₂ 削減効果が他の部材と比較して大きいことが知られている。日米欧の業界団体によって種々の有機ケイ素部材用途における CO₂ 削減効果が調べられており、その平均として、有機ケイ素部材の使用段階において生産及び廃棄の際に発生する CO₂ の約 9 倍の CO₂ 削減効果があるとされている（表 I.1.2-2）。

表 I.1.2-2 有機ケイ素部材使用用途別の CO₂ 削減効果のケーススタディー

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

シリコン工業会「シリコンのカーボンバランス」より引用
<http://www.siaj.jp/ja/pdf/pamph/carbonbalance.pdf>

たとえば、「複層ガラス窓ユニット用シーラント」の用途では、日米欧で 56,700 トンの有機ケイ素部材の市場があり、この用途で有機ケイ素部材を使用することによって、他の材料を使用した場合と比較して 12,226 千トンの CO₂ 削減効果があるとされている。

調査対象用途における CO₂ 削減効果を合計すると、有機ケイ素部材は、日米欧における使用段階で年間約 5,420 万トン、平成 24 年の日本の市場規模では約 570 万トンの CO₂ 排出削減に貢献していることになる。今後、本事業の技術開発により新たに開拓される用途でも同程度の CO₂ 削減への貢献があるとすれば、将来的な CO₂ 排出削減への貢献はさらに大きいものとなる。このように、製品の使用段階におけるアウトカムとしても、本事業の成果は CO₂ 排出削減に大きく貢献する。

I.2 事業の背景・目的・位置付け

I.1 項でも述べたように、化学産業は我が国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が、一方、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。

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、技術開発によってさらに競争力を高めることにより、有機ケイ素を製造するサプライヤー自体のみならず、それを用いる幅広い下流産業にもよい影響を与え、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。

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、現在抱えている種々の問題を解決するための新たな技術を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、有機ケイ素を製造するサプライヤー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。

本事業の概要を、図 I.2-1 に示す。

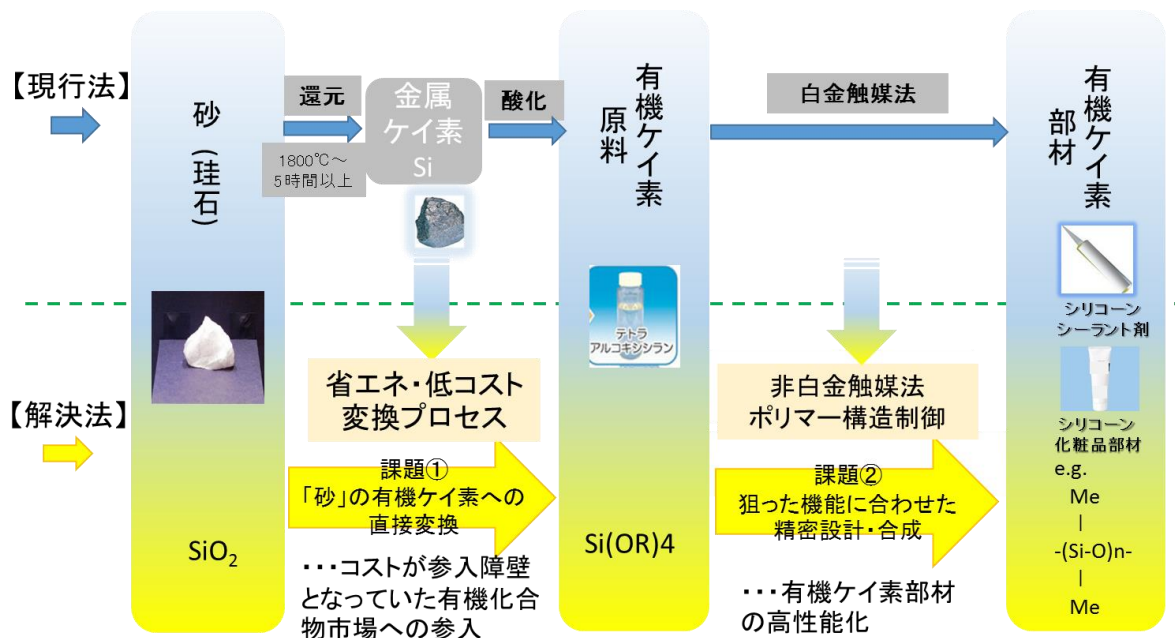


図 I.2-1 本事業の概要

有機ケイ素産業は、製造工程に多くの課題を抱えている。その1つは、有機ケイ素部材

の原料である有機ケイ素原料の製造工程において多大なエネルギーを使用していることである。有機ケイ素原料は、現在、金属ケイ素を経由して製造されているが、一般的な金属ケイ素の製造工程は、 SiO_2 と炭素を混合して 1800°C で 5 時間以上加熱し SiO_2 を還元するという方法であり、これに多大な電気エネルギーが使われるため、有機ケイ素原料の製造はエネルギー多消費プロセスとなっている。日本は他国と比べてエネルギー価格が高いため、この工程を国内で実施する事は経済的に困難であり、現在では金属ケイ素を海外から輸入して使用している。一方、 SiO_2 は世界的に偏在せず、日本国内で良質なものを調達することが可能であり、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。これに加え、前述した製造工程における使用エネルギーが大幅削減されることで、産業競争力の強化に更に大きく貢献することになる。

他方、有機ケイ素原料からの有機ケイ素部材製造工程においても多くの課題を抱えている。この工程において最も頻繁に用いられるオレフィン類のヒドロシリル化反応では、塩化白金酸 (H_2PtCl_6) などの白金化合物が触媒として用いられており、これは 50 年以上変わらず使用されている。Pt 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を用いるものであり、特にシリコンの硬化の工程で用いられる場合は、製品中に残存するため回収が困難である。オレフィンのヒドロシリル化触媒については Pt 系触媒からの脱却が求められている。

また、有機ケイ素部材の代表であるシリコン類の現在の製造法は、メチルクロロシラン類の加水分解によるものである。この方法では、求める構造以外の副生成物が混在することが多いため、平均分子量を制御して種々の物性のシリコンを製造しているものの、分子量分布や分子構造の制御を行うことは極めて困難である。現在の製法によるシリコンであってもその優れた物性のため幅広い産業分野で使用されているものの、分子量分布や分子構造などが制御されたシリコンが製造できれば、それだけで、より高い機能やより好ましい物性が発現し、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。

さらに、上記製法では、塩素系の有機ケイ素原料が使用されているため塩素の混入の回避が難しく、このためシリコンを用いた製品の性能や寿命が十分ではないケースも想定される。このため、ハロゲンを使用しない新規な有機ケイ素部材の製造方法が求められている。同様に、製品中に残存する触媒成分も有機ケイ素部材の物性面で問題となる。残留した場合、製品使用中に好ましくない副反応として製品構成部材の安定性にダメージを与える恐れがあるため、触媒成分の混入を防止する技術も求められている。

加えて、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シリコンなど、特定の有機ケイ素部材やその原料の製法において、Grignard 試薬などの有機金属化合物を原料とする場合は、製造工程で多量の無機塩が副生する。これは環境負荷の大きい製法であり、また製品が高価になる要因でもあるため、このような特殊な有機金属化合物原料を用いない新たな製法が求められている。

本事業では、上記のような種々の課題を、新規触媒及び新規触媒プロセスの開発によって解決するために、以下の 2 つの研究開発項目を実施する。

- ・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」

・ 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、極めて安定な SiO_2 を触媒的化学反应によって変換しようとするものであり、いわば「非常識的」なアプローチである。そのため、実用化を目標とする開発は知られていない。よってこの部分は、研究開発自体が世界に先駆けた Challenging なものである。

研究開発項目②は、学術的には触媒の研究が精力的に行われている分野である。しかしながら前述したとおり、たとえばオレフィンのヒドロシリル化用 Pt 触媒は 50 年以上変わらずに使用されている状況であり、新たに開発された触媒が実用化された例は、知られていない。よってこの部分は、学術レベルで世の中に蓄積されている多くの知見を参考にしつつ、実用化に結びつき得る触媒の開発を行い、それを触媒反応プロセスに適用して、世界に先駆けて実用化に結びつけることを目的とした開発である。

II. 研究開発マネジメントについて

II.1 事業の目標

本事業は、既存のエネルギー多消費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あり、有機ケイ素産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産業の国際的競争力の強化につながるものである。

本事業は、平成24年度から未来開拓研究プロジェクトの1つとして経済産業省直執行事業で開始され、平成26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

本事業においては、平成26年度（事業開始から通算して3年目、平成26年9月26日に実施済み）、28年度（同5年目）、31年度（同8年目）にそれぞれ中間評価を実施する。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。

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(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。
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。
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」

【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)】

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。

最終目標及び中間目標の設定の考え方は以下の通りである。

研究開発項目①については、最終目標として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スケールであれば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と考えたためである。なお、目標数値は実施内容の難度を考慮して設定した。

研究開発項目①で実施する研究開発内容は難度が高いものが多く、また類似の研究がほとんどなく参考となる知見も限られているため、最終目標を達成するための研究開発の方針としては、可能性のある反応及び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とし、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に基づき中間目標を設定した。また、ケイ砂を原料として用いるに当たっては、その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個別の中間目標を設定した。

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と同様である。また目標数値は実施内容の難度を考慮して設定した。そのほか、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、それぞれ個別に最終目標を設定した。

研究開発項目②で実施する開発内容については、学術的には触媒の開発が精力的に行われているため参考になる知見は多いが、我々が知る限り工場で実際に使用されている例は知られていない。そのため、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、平成26～28年度の3年間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て最終目標を達成するという方針としている。この方針に沿ったスケジュールを設定して、必要な中間目標を設定した。なお、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は、個別の中間目標を設定している。

表Ⅱ.1-1 に、平成 28 年度中間評価の目標を再掲し、あわせてその設定根拠を示す。研究開発項目①②とも、最終目標を達成するためには、反応経路と触媒の開発を継続しつつ、平成 28 年度末にはその後のスケールアップに向けた技術の絞り込みと工業的なプロセスを試行した技術が選定されている必要があるため、表記の目標を設定している。

表Ⅱ.1-1 研究開発目標（平成 28 年度の中間目標）と根拠

研究開発項目 （個別テーマ）	研究開発目標 （平成28年度の中間目標）		根拠	
	共通目標	個別目標	共通部分	個別部分
①砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発	反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。	ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。	平成29年度より、本年度までに絞り込んだ反応経路と、その触媒候補につき、最適条件を探索する検討開始するため。	実践的な工業プロセス確立を想定し、原料をより実用的なケイ砂を中心として、これを処理する方法を選定するため。
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		触媒技術の開発を行う。		実践的な工業プロセス確立を想定した触媒を工業的水準で評価するため。

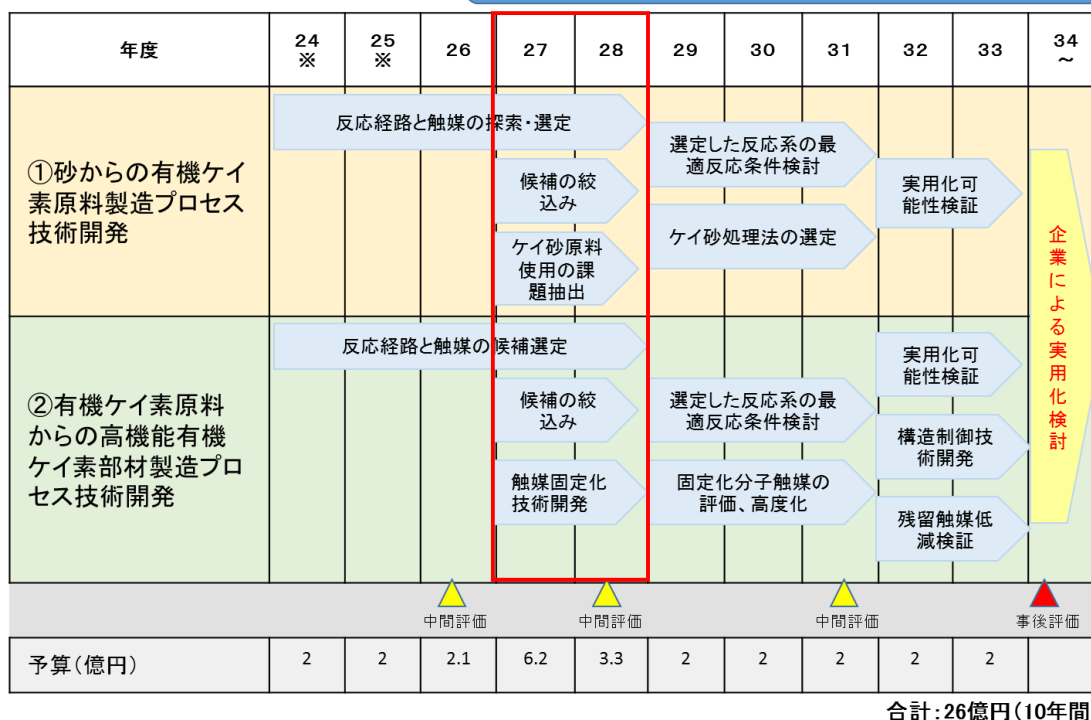
II.2 事業の計画内容

II.2.1 研究開発の内容

II.1項で示した中間目標及び最終目標に基づく全体スケジュールと、予定している本事業の予算額を図II.2.1-1に示す。本事業は、平成24～25年度は経済産業省直執行事業（未来開拓研究PJ）として実施され、平成26年度からNEDO事業として実施している。

◆研究開発のスケジュールと開発予算

※平成24-25年度は経済産業省直執行事業(未来開拓研究PJ)
平成26年度からNEDO事業として実施



図II.2.1-1 研究開発のスケジュールと開発予算

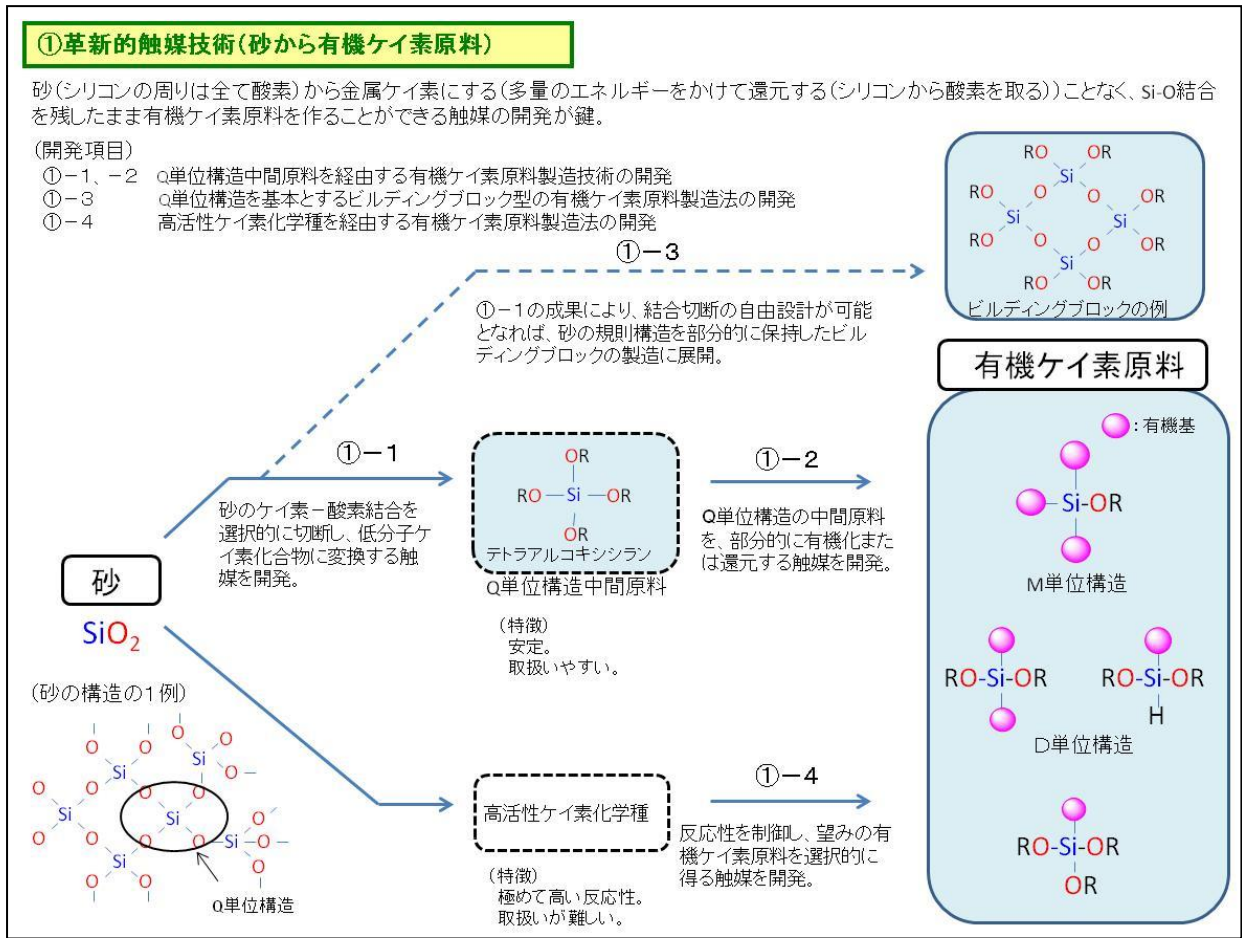
研究開発項目①においては、平成26～28年度の3年間は、それぞれの反応経路とそれに用いる触媒を広く探索し、その後検討内容を踏まえて、有望な反応経路と触媒を徐々に絞り込み、反応率や選択率の向上等のために反応条件を最適化した上で、最終的に1kgスケールで実用化可能性を検証することとしている。さらに、SiO₂を原料として用いるための技術の開発を行う。

研究開発項目②では、平成26～28年度の3年間は、それぞれの反応経路とそれに用いる触媒候補を選定し、その後検討内容を踏まえて、有望な触媒に絞り込み、反応率や選択率の向上等のために反応条件を最適化した上で、最終的に1kgスケールで実用化可能性を検証することとしている。さらに、開発した触媒の利用のための技術としての触媒固定化技術や、開発した触媒を用いた生成物の構造制御技術の開発を行う。

各研究開発項目における具体的な研究開発内容を以下に示す。

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」

概要を図Ⅱ.2.1-2に示した。



図Ⅱ.2.1-2 研究開発項目①の概要

詳細は以下の通りである。

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、液状もしくは溶媒に可溶性な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。

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。

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。

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。

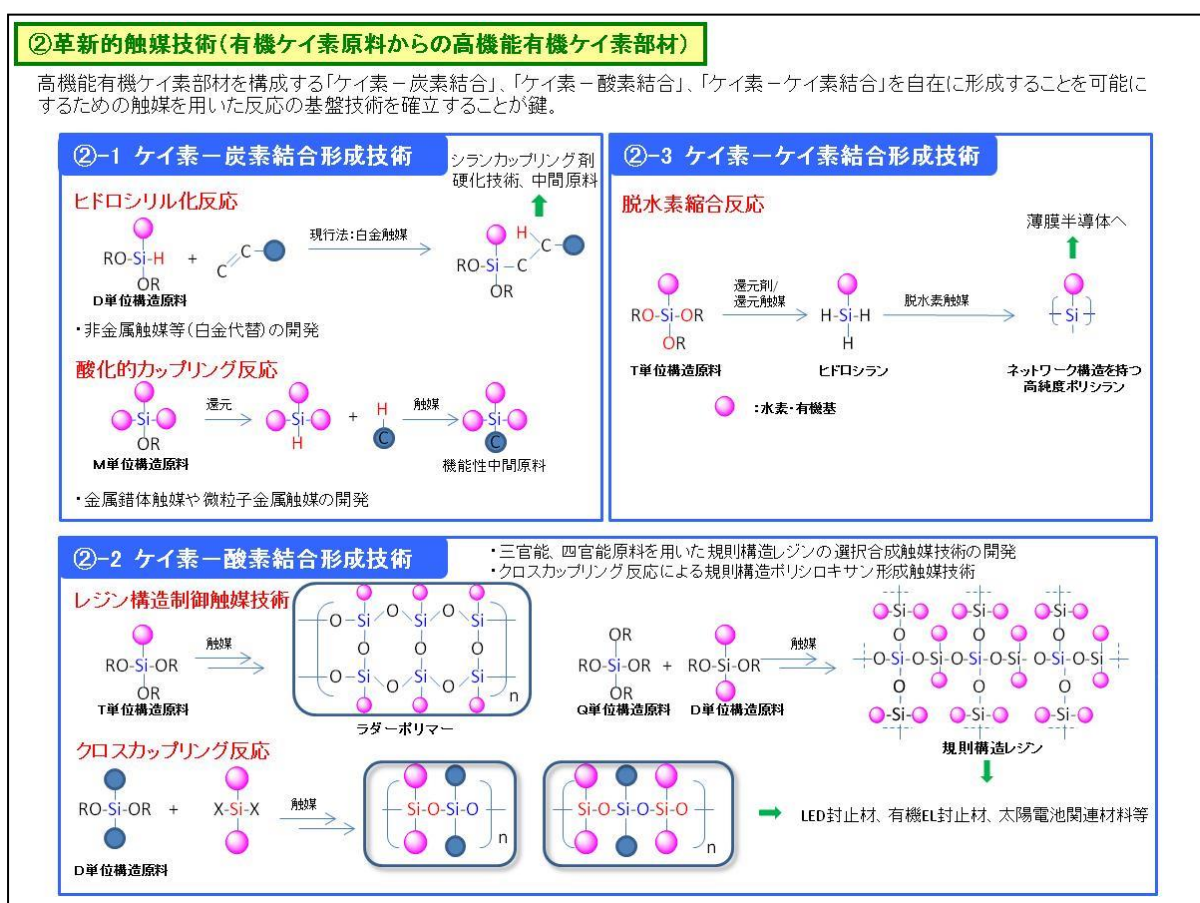
①-5 その他の反応

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ことから、①-1～①-4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。

なお、研究開発項目①の実施項目のうち①-3については、①-1の砂の変換手法を確立した後、その技術を応用して実施する。

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」

概要を図Ⅱ.2.1-3に示した。



図Ⅱ.2.1-3 研究開発項目②の概要

詳細は以下の通りである。

②-1 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、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、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。

②-2 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。併せて得られるシリコーンの構造解析手法も検討する。

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。

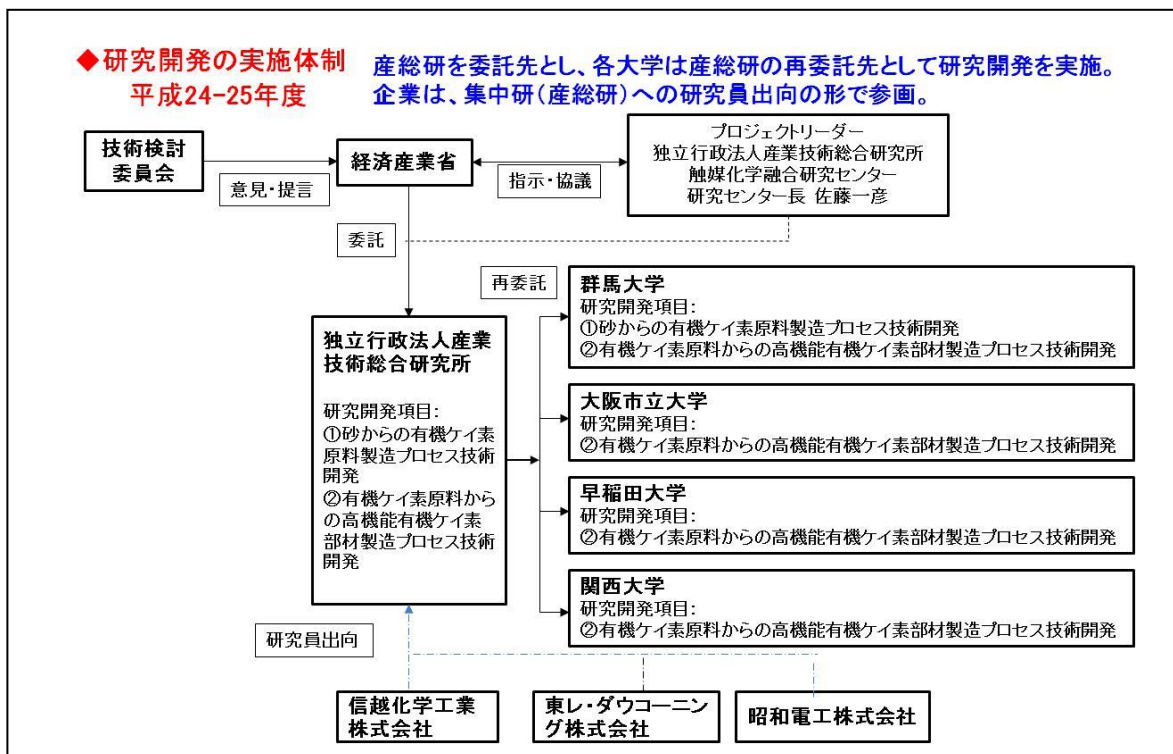
②-4 触媒固定化基盤技術

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。

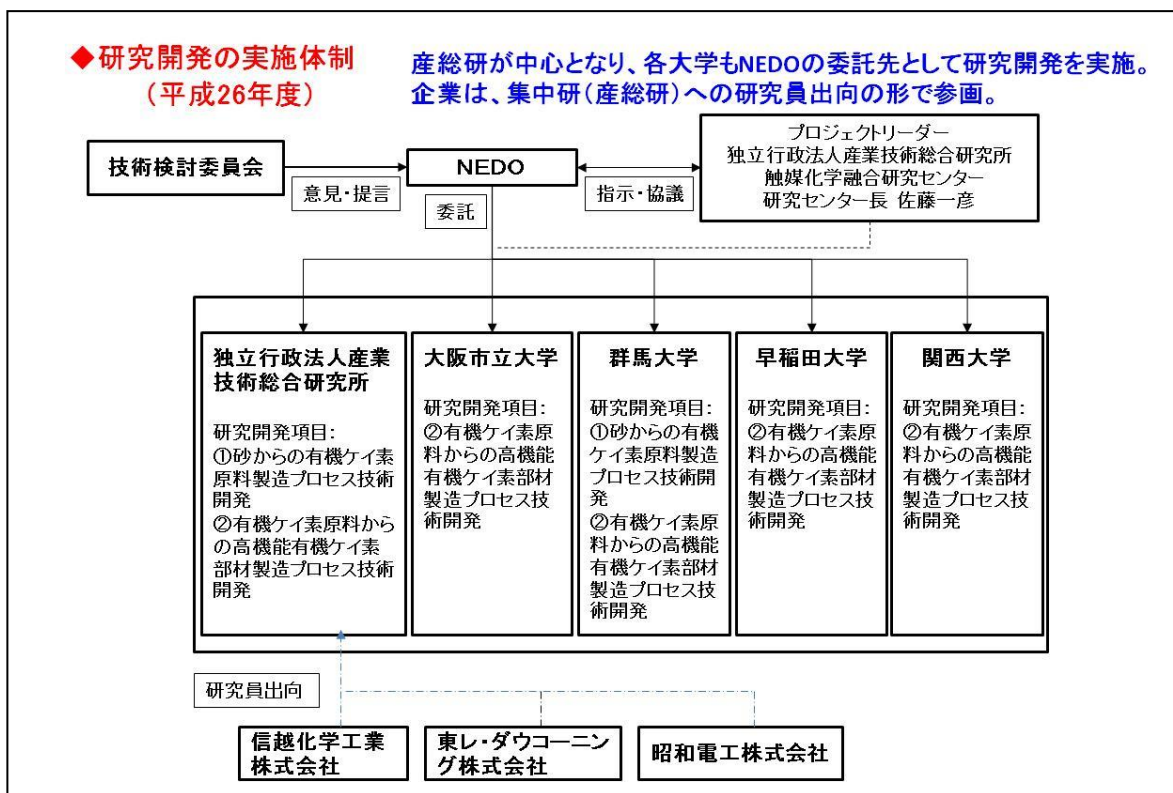
なお、研究開発項目②の実施項目のうち②-4については、②-1～②-3で開発した触媒を固定化するための技術であることから、触媒の開発が進んでから実施すべき内容であり、平成27年度以降に検討を開始し、平成28年度末に本手法の有効性を見極めることとする。

II.2.2 研究開発の実施体制

本事業における研究開発の実施体制については、平成26年4月に事業をNEDOに移管するにあたり、NEDOのマネジメントを強化する目的で変更を行った。変更前（平成24～25年度、経産省直執行事業）の体制を図II.2.2-1に、変更後（平成26年度、NEDO事業）の体制を図II.2.2-2に示す。



図Ⅱ.2.2-1 本事業における研究開発の実施体制（平成24～25年度）



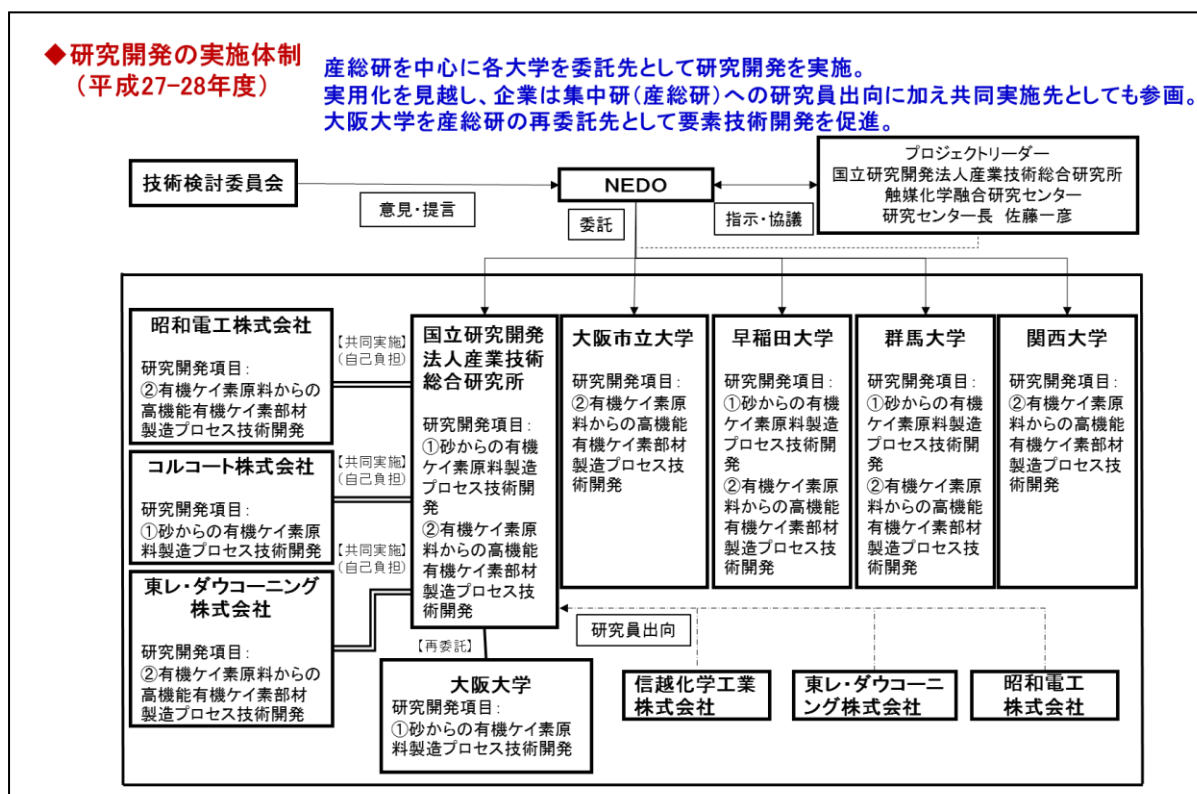
図Ⅱ.2.2-2 本事業における研究開発の実施体制（平成26年度）

変更前の体制では、委託先は独立行政法人産業技術総合研究所（産総研）であり、大阪市立大学、群馬大学、早稲田大学、関西大学の4者を産総研の再委託先とした体制で実施

した。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。変更後の体制では、委託先は産総研に加え、変更前は再委託先であった大阪市立大学、群馬大学、早稲田大学、関西大学の計5者であり、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の形での参画を継続している。

また、平成26年度の間評価結果を受け、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ため、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。なお、共同実施における人件費等は企業側負担となっており、参画する企業に取って、本事業が魅力が高いものであることを示唆している。

平成27年度からの体制を図Ⅱ.2.2-3に示す。



図Ⅱ.2.2-3 本事業における研究開発の実施体制 (平成27~28年度)

Ⅱ.2.3 研究開発の運営管理

NEDOは本事業全体の管理・執行に責任を有し、経済産業省及びPL等と連携を図りつつ国内外の類似する研究開発の把握に努め、本事業の目的及び目標に照らして適切な運営管理を行っている。NEDOは外部有識者からなる技術検討委員会を設置し、実施内容や研究開発計画等について外部有識者から助言を得ており、これを活用して、本事業の実施内容を最適化する等の効果的な事業推進を図っている。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平成24~25年度にもNEDOが事務局となって年一回開催し、経済産業省

と連携して外部有識者の意見を運営管理に反映した。平成 26 年度の本事業の NEDO 移管を機に、研究開発マネジメントを強化し、進捗状況や外部情勢の変化等をより適切に運営管理に反映することを目的として、平成 27 年度は技術検討委員会の開催頻度を年 2 回に増やした。平成 28 年度は、中間評価分科会での意見も踏まえた上、技術検討委員会において技術検討委員からも意見を頂き、次年度以降の実施計画策定に反映させる予定である。

(技術検討委員会の開催履歴・予定)

<平成 24 年度>

第 1 回 平成 25 年 2 月 27 日 於経済産業省

<平成 25 年度>

第 2 回 平成 26 年 1 月 27 日 於経済産業省

<平成 26 年度>

第 3 回 平成 26 年 11 月 19 日 於産業技術総合研究所

第 4 回 平成 27 年 2 月 26 日 於 NEDO 本部

<平成 27 年度>

第 5 回 平成 27 年 10 月 9 日 於 NEDO 本部

第 6 回 平成 28 年 2 月 4 日 於 NEDO 本部

<平成 28 年度>

第 7 回 平成 28 年 11 月末～12 月初旬 (予定)

本事業における技術検討委員会の委員 (外部有識者) リストを表 II.2.3-1 に示す。平成 24 年度は 3 名の有識者 (持田委員長、寺田委員、室井委員) に委員を委嘱したが、平成 25 年度には委員 2 名を増員して 5 名の体制とし、平成 26 年度以降もこの体制を継続している。現段階における技術開発内容に関係する要素技術に係る有識者を広く集めた体制としているが、今後の事業の進捗に応じて、たとえば化学工学や材料科学といった、その時点での開発内容に関係する分野の有識者を増強していくことも検討する

表 II.2.3-1 技術検討委員会の委員リスト

区分	氏名	所属	役職	専門分野
委員長	持田 邦夫	学習院大学	教授	有機ケイ素化学
委員	寺田 眞浩	東北大学	教授	有機化学
委員	室井 高城	アイシーラボ	代表	工業触媒
委員	辻 康之	京都大学	教授	有機金属化学
委員	松川 公洋	大阪市立工業研究所	研究主幹	有機ケイ素材料

これとは別に、本事業開始時から現在に至るまで PL が定期的で開催している「全体会」に、NEDO はオブザーバーとして参加している。技術開発の進捗状況を把握するとともに、

必要に応じて PL や委託先からのヒアリングにより研究開発目標に対する達成状況や課題等を把握し、事業の運営管理に反映している。また、有機ケイ素製品の川下での最新の市場動向を、業界誌調査、展示会でのエンドユーザーからのヒアリング、小売店実地調査、更に Web 検索結果分類などから情報収集し、実施者に伝達することで、商業化への出口を意識する。

II.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

1) 実用化につなげる戦略

本事業における技術開発は、少なくとも初期段階においては基礎研究の色合いが強いが、実用化を行う企業の関与も重要である。このことから、産総研は集中研を設置し、企業の研究者を産総研特定集中研究専門員として受け入れることにより、企業の研究者が産総研の研究員の立場で、産総研独自の研究員と障壁なく議論を行える体制をとっている。これにより、開発の初期段階から企業の視点も入れた研究開発とし、そのシナジー効果によって、実用化を目指した効率的な成果創出を図っている。

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 PL を委嘱している。佐藤 PL は、アカデミアにおける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適任な研究者である。

また、NEDO の今後の研究開発マネジメントに活用する目的で、NEDO の活動として、当該技術における触媒の開発状況や今後開発すべき有機ケイ素部材に関するユーザーニーズに関する情報収集を平成 26 年度に実施した。

2) 知財マネジメント

研究開発における経済産業省及び 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、各々の事業の特徴を活かし、研究開発の成果である知財の創生を重要視した知財マネジメントを実施している。以下に本事業における知財マネジメントについて述べる。

本事業は、平成 24 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施行で開始した。「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)において、「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、プロジェクトで発生する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し、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。

また本事業が平成 26 年度に NEDO へ移管されてからは、上記の「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」にも基づいた知財マネジメントを実施している。具体的には、平成 25 年度までの「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、実施者間で合意書を取り交わした上で、これに基づいた知財管理を行っている。

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機能は、実質的に PL に一元化。
- ・ 知財権はプロジェクト参加者に帰属。
- ・ 参加者は、非参加者よりも有利な条件で知財権を使用。
- ・ 知財権実施等に対する障害の排除。
- ・ 大学への不実施補償なし。

以上のように、本事業では知財マネジメントに関して体制が整えられており、効率的な運用が図られている。

II.3 情勢変化対応

本事業は平成 24 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始されたが、3 年目となる平成 26 年度に経済産業省から移管されて NEDO 事業となった。II.2-2 項で述べたとおり、NEDO が本事業の実施機関となるに際し、マネジメントを強化する目的で研究実施体制を変更した。NEDO 移管時の体制変更については、表 II.3-1 に記載の外部有識者による「採択審査委員会」にその妥当性を諮ったうえで行った。

また、平成 26 年度の中間評価結果を受け、産学官の綿密な情報交換のもとで効果的・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ことを目的に、平成 27 年度より製造企業 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）が共同実施先として参画する体制を構築した。

表 II.3-1 NEDO 移管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

II.4 評価に関する事項

本事業は、平成 24 年度に経済産業省の直執行プロジェクトとして開始するにあたり、経済産業省において事前評価及びパブリックコメントを実施した。また、平成 26 年度に本事業を NEDO に移管する際、NEDO 環境部にて事前評価及びパブリックコメント（NEDO POST）を実施し、その結果を踏まえ NEDO が実施する事業として適切であると判断した。

経済産業省及び NEDO における、事前評価書及びパブリックコメントに関する資料を別途添付する。

また NEDO は、技術評価実施規程に基づき、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、外部有識者による中間評価及び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（平成 24 年度）から通算して 3 年目（平成 26 年度、平成 26 年 8 月 18 日に実施済み）、5 年目（平成 28 年度 10 月 28 日実施予定）、8 年目（平成 31 年度）にそれぞれ中間評価を実施し、事業終了年度（平成 33 年度）の次年度に事後評価を実施する。

Ⅲ. 研究開発成果について

Ⅲ.1 事業全体の成果及び達成度

事業全体としては、表Ⅲ.1-1に示すように、複数の課題で目標を大きく上回る成果が得られるなど順調に進展している。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、砂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、実用化に向けて有望な無機脱水剤を用いる高収率・高選択的な新規製造法を見出すとともに、入手容易な種々の天然原料が利用可能であることや従来法に比べコスト優位性があることを示すことができ、中間目標を大きく上回る成果を得た。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、固体触媒を用いた有望な経路を見出すことができた。

一方、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-炭素結合形成技術において、鉄錯体触媒において世界最高性能を達成するとともに、白金触媒が苦手とするアリル系基質や配位性官能基を持つ基質に有効な触媒を見出した。また、ケイ素-酸素結合形成技術においては、ポリシロキサン構造の制御に有効なビルディングブロックとして、各種シラノール類を安定に合成する技術を開発するとともに、反応性官能基を選択的に導入したかご型シロキサン類・アルコキシシラン類・オリゴシラン類の製造技術の開発に成功した。また、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の開発にも成功した。さらに、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、目標を大きく上回る成果を得た。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、将来的な市場の拡大につながるものと大きく期待される。

表Ⅲ.1-1 事業全体の成果

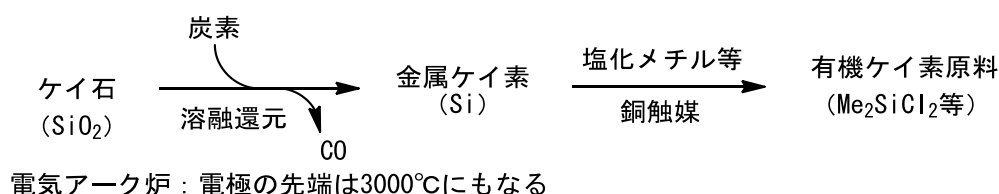
目 標	研究開発成果	達成度	課題と解決方針 ※未達の場合のみ
①砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発 ケイ砂を原料に用いる際の技術課題を抽出する。反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。(出典：基本計画 p.3)	・砂からテトラアルコキシシランを高収率・高選択的に製造可能な反応経路を絞り込むとともに、様々な天然原料が利用可能であることや従来法に比べコスト優位性を持つことを示し、目標を大きく上回る成果を得た。 ・固体触媒を用いたモデル反応において水素ガスによるアルコキシシランの水素化を見出すとともにアルキル化の有望な経路を見出し、目標をほぼ達成した。	達成	

<p>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反応経路と触媒について有望な組合せを絞り込む。(出典：基本計画 p. 3)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・鉄触媒において世界最高性能を達成するとともに白金触媒の苦手とするアリル系基質等に有効な触媒を見出し、目標を達成した。 ・Si(OH)_4とそのオリゴマーの合成と粉体化に世界で初めて成功するとともに、反応性官能基を持つオリゴシロキサンの高選択合成法の開発や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の開発等に成功し、目標を大きく上回る成果を達成した。 ・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収率・選択性・寿命を有する触媒を見だし、目標を大きく上回る成果を達成した。 	<p>大幅達成</p>	
---	--	-------------	--

III.2 研究開発項目毎の達成度と成果の意義

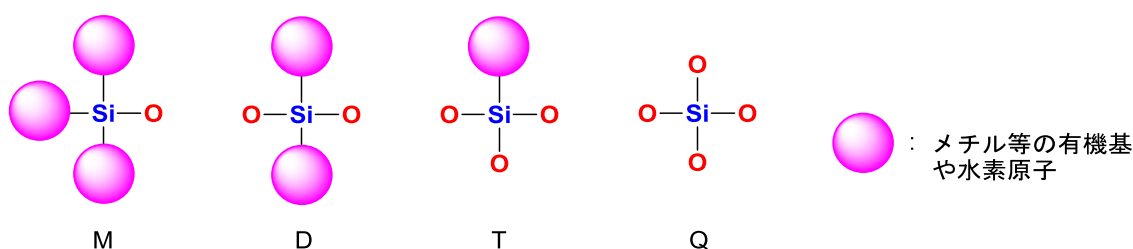
III.2.1 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発

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に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溶融還元して製造される（図III.2.1-1）。



図III.2.1-1 現行の有機ケイ素原料製造法

一方、シリコンは主に図III.2.1-2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。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 (Si(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SiO₂で示されるが、実際には無限の分子量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450kJ/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、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、SiO₂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III.2.1-2 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、Si(OCH₃)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、CH₃Si(OCH₃)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、本研究項目では、下記に詳細を示す①-1、①-2、①-3、①-4、①-5の各課題に取り組んだ。表Ⅲ.2.1-1には、これら研究項目の成果をまとめて示した。また、表Ⅲ.2.1-2には、特許・論文・外部発表の件数を示した。

表Ⅲ.2.1-1 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	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	砂とアルコールの反応で、テトラアルコキシシランを高収率で得る実用的な反応経路を見いだすなど、目標を大きく上回る成果を得た。	◎	-
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	更なる検討を行う触媒や反応経路の候補を絞り込む	固体触媒および均一系触媒においてさらなる検討を行う候補を絞り込み、目標をほぼ達成した。	○	-
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	更なる検討を行う触媒や反応経路の候補を絞り込む	ケイ酸塩骨格を部分的に切り出すことに成功し、目標をほぼ達成した。	○	-
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	本手法の有効性を見極める	有機ケイ素原料製造法としては不適であると見極めた	○	-
①-5 その他の反応	今後の検討可能性について判断する	大気圧プラズマ用反応装置を作製し、ごくわずかにSi-O結合からSi-C結合生成を確認。	△ (H29年3月達成見込み)	検討を継続し、本手法の今後の検討可能性を見極める

◎大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

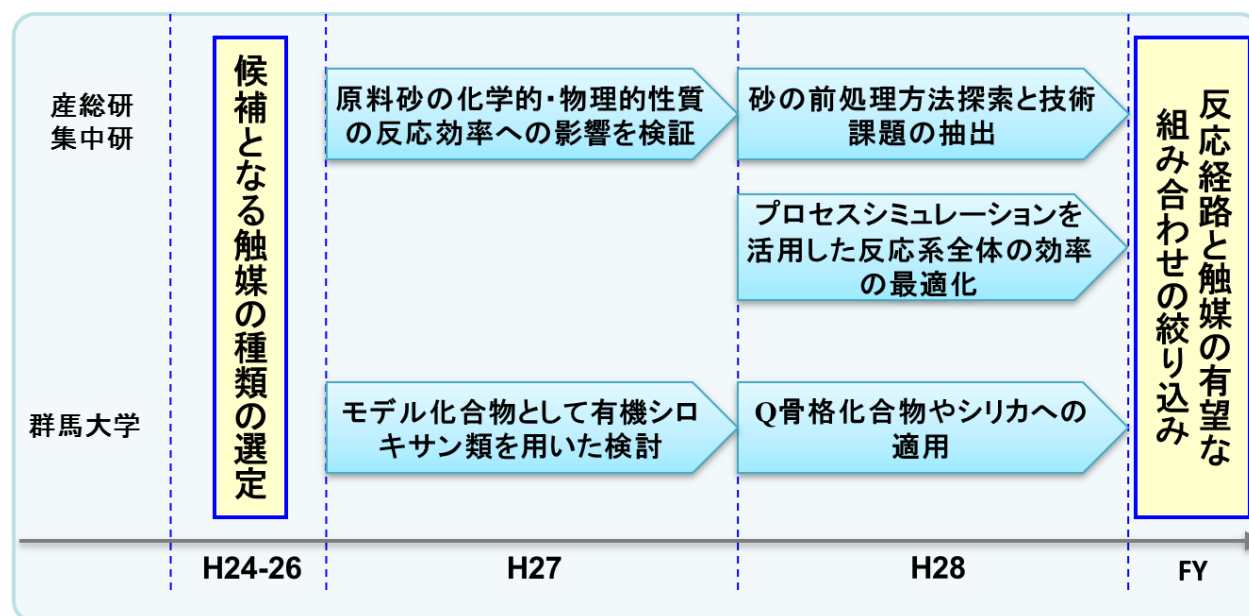
表Ⅲ.2.1-2 特許・論文・外部発表の件数

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
H24年度	0	0	0	0	0	0	0	0
H25年度	0	0	0	0	0	0	0	0
H26年度	4	0	0	0	0	4	12	0
H27年度	1	0	3	1	0	5	0	0
H28年度	0	0	0	1	0	3	7	0

平成28年10月27日現在

Ⅲ.2.1.1 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

図Ⅲ.2.1.1-1に研究開発項目①-1の平成27～28年度計画を示した。



図Ⅲ.2.1.1-1 研究開発項目①-1の平成27～28年度計画

Ⅲ.2.1.1.1 SiO₂からのテトラアルコキシシランの直接合成

産総研では砂の主成分であるシリカ (SiO₂) 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。有機脱水剤、二酸化炭素を用いて炭酸ジアルキルを経由する系においては、条件の最適化により目的とするテトラアルコキシシランを高収率で、かつ高い物質収支を維持して合成することに成功した。また反応のスケールアップについても小スケールと同程度の収率を実現した。

さらに、全く新しい手法として、無機脱水剤を用いるテトラアルコキシシランの合成方法を開発した。これまでの開発法よりも大幅に短時間でテトラアルコキシシランを高収率に合成する事が可能であり、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、各種天然ケイ素源へ適用可能である事を示すとともに、プロセスシミュレーションの手法を適用し、ケイ素源に対するアルコール量が製造コストに大きな影響を及ぼすこと明らかにすることで本開発法による製造コストが金属ケイ素を経由した従来法に比べて優位性がある事を明示した。以上により、本事業の中間目標（平成28年度末）である、「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。」を大きく上回る成果を得ることができた。

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。

III.2.1.1.2 モデル化合物による Si-O 結合切断触媒の探索

群馬大学では平成 26 年度までの検討では、各種シルセスキオキサンをモデル化合物として、触媒の選定、反応条件の最適化を行った。その結果、テトラブチルアンモニウムフロリド ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$) を用いることで、ジシロキサンからアルコキシシランへの変換およびかご型シルセスキオキサンの環開裂後再結合による骨格変換反応を見出した。

以上の結果に基づき、シリカ（関東化学株式会社 Silica Gel 60 N (spherical, neutral) 63~210 μm) を用い、メタノール/水中でテトラブチルアンモニウムフロリド ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$) を用いて反応を行ったが生成物は得られなかった。続いて、シリカと同様に安価な材料であり、ケイ素材料の中で、廃棄物や合成の際の不純物など、再利用可能な量が最も多いと考えられるシリコンオイルの結合開裂を、これまでに見出した触媒を用いて行った。フッ化物イオンを含む触媒においては、平衡反応であり、室温および高温での反応においても原料の転化率は低かったが、生成してくる低沸点化合物を蒸留によって取り除くことにより、74%の合計収率で環状シロキサンの $\text{D}_3\sim\text{D}_6$ (D_3 :ヘキサメチルシクロトリシロキサン (hexamethyl cyclotrisiloxane) $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}_3$ 、 D_4 :オクタメチルシクロテトラシロキサン (octamethyl cyclotetrasiloxane) $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$ 、 D_5 :デカメチルシクロペンタシロキサン (decamethyl cyclopentasiloxane) $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Si}_5$ 、 D_6 :ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (dodecamethyl cyclohexasiloxane) $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_6$) を単離することができた。 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ を触媒として用いた場合、NMR スペクトルから求めたそれぞれの生成比は、11:71:10:8 で、熱力学的に最も安定な D_4 、次いで D_3 が多く得られた (図 III.2.1.1-2)。これらの化合物はいずれも化粧品ベース材料などで用いられており、不要なシリコン材料から温和な条件下で有効な物質へと変換できることがわかった。

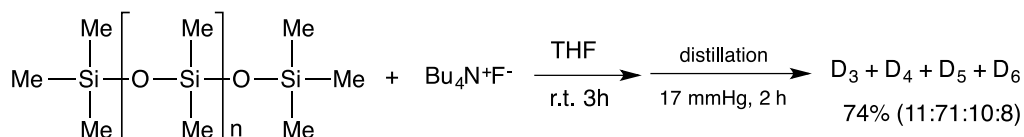


図 III.2.1.1-2 $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ を触媒として用いたシリコンオイルの結合開裂反応

また、試剤としてフッ素を使用しているわけではないが、環状フッ化シロキサンの反応において、アミンを反応させることで、Si-O 結合が効率よく切断され、モノシランの置換体を得ることができた (図 III.2.1.1-3)。

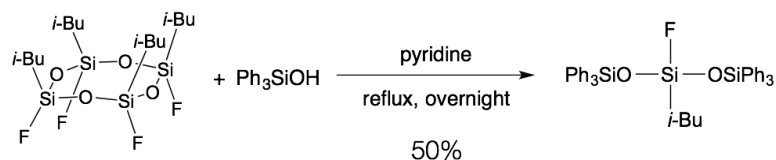
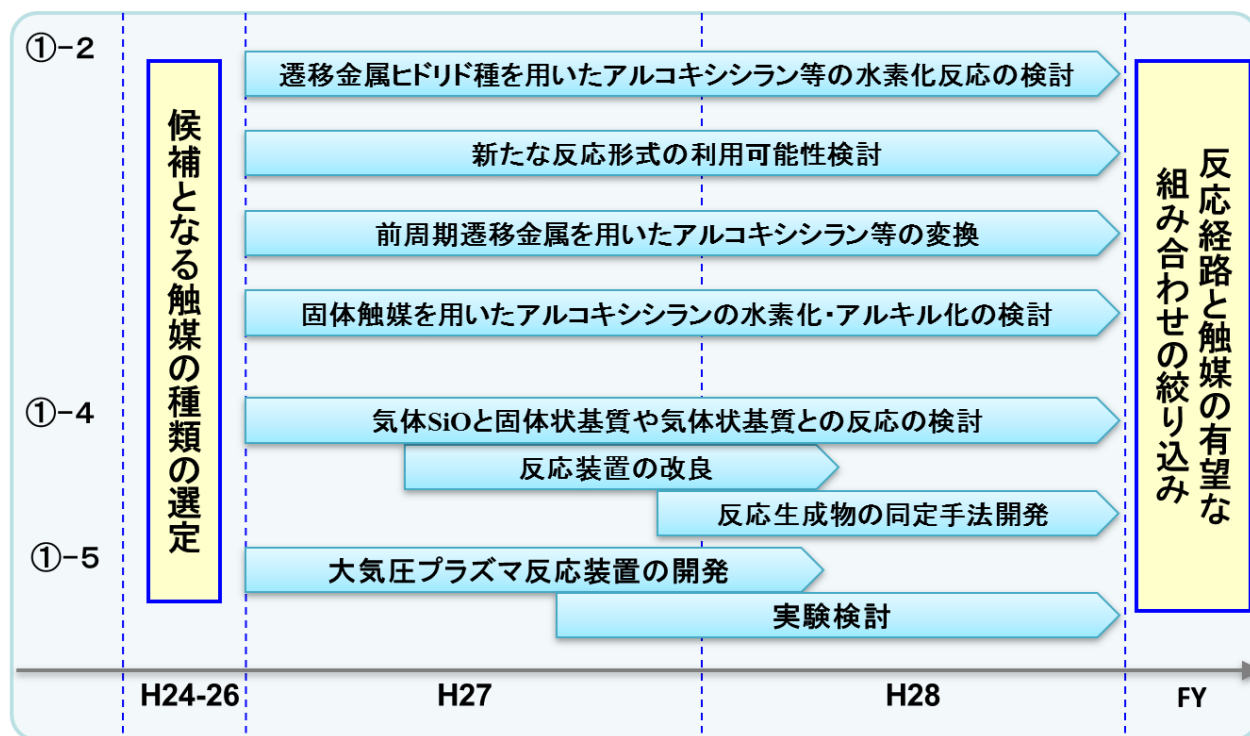


図 III.2.1.1-3 環状フッ化シロキサンの Si-O 結合切断反応

Ⅲ. 2. 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

本研究開発項目では、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や四塩化ケイ素等のケイ素-酸素やケイ素-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。平成26年度までは、均一系触媒による水素化反応を中心に検討してきたが、平成27年度からは、それまでの検討を継続するとともに、新た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、新たな反応経路として、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。

有機ケイ素原料である有機シラン類およびヒドロシラン類の製造技術に関しては、本研究開発項目①-2と並行して、研究開発項目①-4および①-5で検討しており、図Ⅲ. 2. 1. 2-1には、これら3つの研究開発項目の平成27～28年度計画を示した。



図Ⅲ. 2. 1. 2-1 研究開発項目①-2, ①-4, ①-5の平成27～28年度計画

Ⅲ. 2. 1. 2. 1 遷移金属錯体触媒を用いた水素ガスによる水素化反応

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。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。

本研究開発項目では、ケイ砂等のSiO₂原料から直接製造が可能であると期待されるテトラ

アルコキシシランや四塩化ケイ素などのQ単位構造中間原料を、水素ガスを水素源として温和な条件で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できることが期待される。

水素ガスを還元剤とするヒドロシラン生成反応としては、Ru触媒により、トリアルキルビニルオキシシランからケトンを生成する際にヒドロシランも同時に生成することが確認されていた。この反応では、水素をプロトンとヒドリドとして heterolytic に開裂させて水素化する反応機構が推定されており、これを参考に触媒探索を行った。

モデル基質として、反応点が一カ所だけである Me_3SiX (Xはアルコキシ基やハロゲンなど) を用いて触媒の種類や反応条件を種々検討したところ、比較的反応性の高い基質において、触媒に Ir-ヒドリド錯体、水素源に水素ガスを用いてヒドロシランを生成する触媒・反応条件を見いだすことができた。したがって、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が進行したことから、さらなる錯体や反応条件の検討によってQ単位構造中間原料での水素化が進行する可能性が十分にあることを示すことができた。

また、平成26年度までの検討において、 Mn(II)-R (R:メチル、フェニル)錯体を用いるとテトラエトキシシランのメチル化およびフェニル化が温和な条件下で進行することを見出している。しかし、この Mn(II) 錯体では、生成する Mn-アルコキシ錯体が非常に安定であることから触媒化は困難であることを確認していた。そこで、より後周期の 3d 金属である Co-ヒドリド種を用いて、アルコキシシランの水素化に取り組んだ。その結果、嵩高さおよび強い電子供与性を併せ持つ支持配位子を有する、Co-ヒドリド錯体を用いることで、テトラメトキシシランを含むアルコキシシランの触媒的水素化反応が進行することを見いだした。

さらに、重要な有機ケイ素原料の一つであるビニルシラン類をQ単位構造中間原料とオレフィン類との反応により合成することを目的に、ジメチルジクロロシランとオレフィン類との反応をモデル反応として検討した。その結果、ニッケル触媒を用いることで、ビニルシラン類が得られることを見出した。

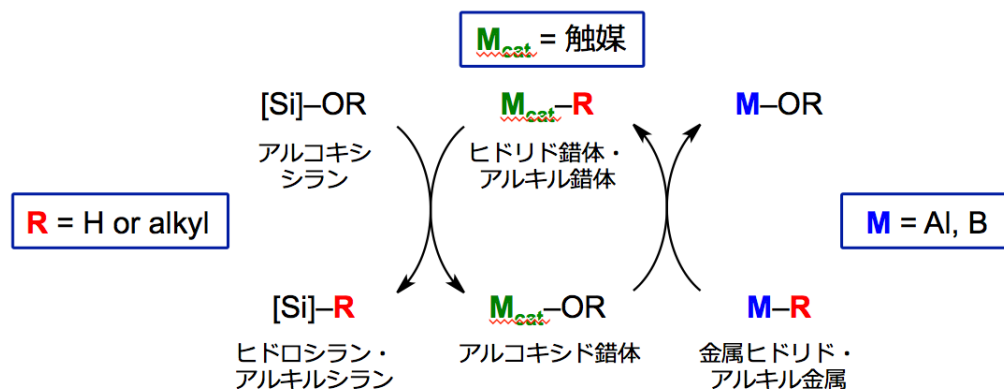
III.2.1.2.2 希土類金属および前周期遷移金属を用いたアルコキシシランの触媒的分子変換

本研究開発項目では、テトラアルコキシシランのケイ素-酸素結合を切断し、ケイ素原子上にアルキル基や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が、最も困難な点の一つは強固な Si-O 結合の切断である。本研究では希土類金属および前周期遷移金属錯体に着目した検討を行った。これらの金属は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する。この特徴に基づき、希土類金属および前周期遷移金属に結合した水素もしくはアルキル基を求核剤として利用すれば、ケイ素上のアルコキシ基の求核置換反応が容易に進行し、Si-O 結合切断を伴うヒドロシランおよびアルキルシランの合成が可能となると期待した。

想定した触媒サイクルは、図 2.1.2.2-2 に示した。まず、触媒であるヒドリド錯体（またはアルキル錯体）によって、アルコキシシランをヒドロシラン（またはアルキルシラン）へと変換する。生じたアルコキシ錯体を金属ヒドリド（あるいはアルキル金属）と反応させることによって、ヒドリド錯体（またはアルキル錯体）を再生する。この触媒サイクルを実現するためには、ヒドリド錯体（またはアルキル錯体）の求核性が十分に

高いこと、アルコキシド錯体の金属-酸素結合が比較的安定であること、そして配位子置換が活性であることが必要と考えられる。

以上のことを考慮して、既知の希土類金属錯体および前周期遷移金属錯体から触媒候補を選定し、金属ヒドリド種としてはヒドロボラン化合物を、アルキル金属種としてはアルキルアルミニウム化合物をそれぞれ選択した。



図Ⅲ.2.1.2-2 ケイ素-酸素切断によるヒドロシラン・アルキルシラン合成

検討の結果、ある種の希土類金属錯体を触媒に用いると、アルコキシシランとピナコールボランから触媒的にヒドロシランが生成することを見出した。さらに、本反応は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わかった。また、アルキルシラン合成では、ある種の前周期遷移金属錯体とトリメチルアルミニウムを用いることでアルコキシシランからメチルシランが生成することを確認した。

今後は、触媒の改良や反応条件の精査を行い、収率と選択性を改善することが必要である。また、副生するアルコキシボランやアルミニウムアルコキシドの再生方法もしくは代替となる安価なヒドリド源やアルキル源の開発も必要である。

Ⅲ.2.1.2.3. 有機化合物をヒドリド源に用いるヒドロシランの合成

ヒドロシラン類はシリコン産業において重要な原料であるが、直接法で製造される一部のヒドロシランを除く多くのヒドロシランの製造には、水や酸素に対して不安定であり、かつコストの高い金属水素化合物が使用されている。これに対して、安定で安価な有機化合物をヒドリド源として用いることができれば、ヒドロシランを合成するための新たな選択肢を提示することが可能となる。Q単位構造中間原料からのアリアルシラン類の合成法を検討する過程で、ある種の有機化合物がヒドリド源として作用し、クロロシラン類からヒドロシランが生成することを見出した。

近年、ヒドロシランを基質とする sila フリーデル-クラフツ反応が多数報告されているが、クロロシランを基質とする報告例は限られている。その一例に、ルイス酸を用いた反応系が報告されている。この反応は過剰量のルイス酸を用いているにもかかわらず収率は極めて低いが、フェニル基導入の最も安価な原料であるベンゼンからフェニルシランが生成する貴重な例である。そこで、クロロシランを基質とする sila フリーデル-クラフツ反応

の開発を当初の目的として、文献記載の方法の追試を行った。その結果、予想されたアリアルシランではなく、ヒドロシランが相当量生成することを NMR 測定によって確認した。そこで、ヒドロシラン合成を新たな目的として検討を進めたところ、ルイス酸とある種の有機化合物を用いることで、ヒドロシランが選択的に生成することを見出した。

現在のところ反応機構はわかっていないが、通常想定される水素化反応とは全く異なった反応様式であるものと推測されるため、通常の水素化が適用できない基質の反応に適用が期待できる。今後は、反応機構の解明とともに、最適なルイス酸とヒドリド源となる有機化合物の探索による収率の向上が課題となる。

III.2.1.2.4. 固体触媒を用いた有機ケイ素原料合成反応

本研究開発項目では、テトラメトキシシラン (TMOS) またはテトラエトキシシラン (TEOS) のアルキル化反応や水素化反応により、シリコンの原料 (基本単位) となるジアルコキシジアルキルシランやトリアルコキシアルキルシランまたはヒドロシラン類を合成するための高性能な固体触媒の開発を検討した。

TMOS からのメチルシラン類合成例として、水素化ナトリウム (NaH) を当量以上用いる方法が報告されている。触媒的に TMOS からメチルシラン類を合成する反応経路を探索するために、この反応のメカニズムを詳細に調べた結果、NaH の H により TMOS が水素化され、その後水素化されたサイトが NaH の Na で変換され、さらに Na サイトが TMOS 自身が有するメチル基でメチル化されることで進行することを確認した。この機構解析から、遷移金属等の触媒能を有する金属の他に、特定の他の金属を複合させた触媒が有効である可能性が示され、触媒設計に関する指針を得ることができた。以上の知見を基に、まず、モデル化合物を用い水素ガスによるアルコキシシランの水素化反応を検討したところ、ヒドロシランの生成が確認された。以上のことから、平成 28 年度末の中間目標である、「反応経路と触媒について有望な組み合わせを絞り込む」に対して、ほぼ達成できる目途がついた状況である。これまで、テトラアルコキシシランのアルキル化の触媒反応に関する成功例は全くない中で、本研究で得られた知見は、今後の研究遂行に当たり重要な指針になると考えられる。

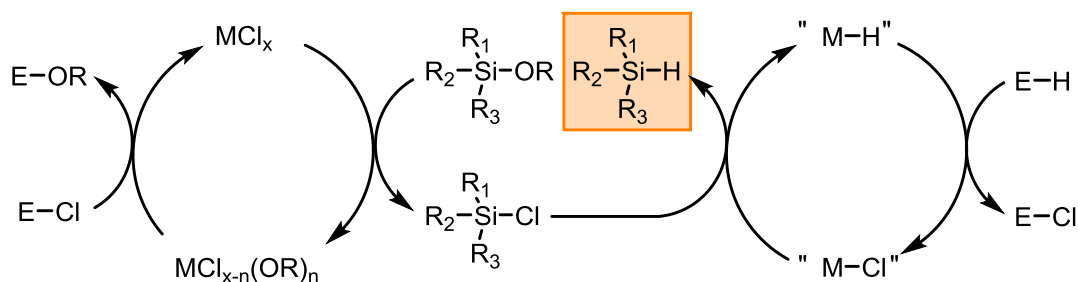
今後は、モデルとなるシラン化合物の水素化反応に有効な担持複合金属触媒でのシラン化合物のアルキル化反応について検討を行う予定である。その後、反応装置の改造 (SiH₄ 生成に対する安全対応策の追加) を行い、モデル化合物で有効性が見いだされた触媒を用いて、実際の TMOS および TEOS のアルキル化反応の検討へと展開し、触媒の高性能化を図る。

III.2.1.2.5. ハロゲン化シランを経由するアルコキシシランの分子変換

大阪大学は本研究で、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-酸素結合を切断し、ヒドロシラン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。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点として、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-ヒドリド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、もしくは、アルキルアルミニウムを用いた反応が報告されてきた。本研究では、一旦アルコキシシランをハロシランに変換し、これをさらに分子変換することでヒドロシランを合成することを狙った。

初期検討として、均一系溶液として取り扱いの容易な LiBHEt₃ の THF 溶液を水素源として

用いて、モデル基質を $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ とした還元反応を検討した。その結果、前周期遷移金属塩化物を触媒とした場合に、対応するヒドロシランが少量生成することを見出した。反応機構解析から、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ は前周期遷移金属塩化物との反応により、定量的に塩素化体へと変換されることがわかった。そこで、ケイ素-酸素結合と遷移金属-塩素結合の交換反応が容易に進行する点に着目し、遷移金属錯体を用いたケイ素-酸素結合からケイ素-塩素結合の形成を経るケイ素-ヒドリド結合への変換反応を想定した反応開発に着手した(図Ⅲ.2.1.2-3)。



図Ⅲ.2.1.2-3 ケイ素-塩素結合への変換を経る触媒機構 (Eは典型元素)

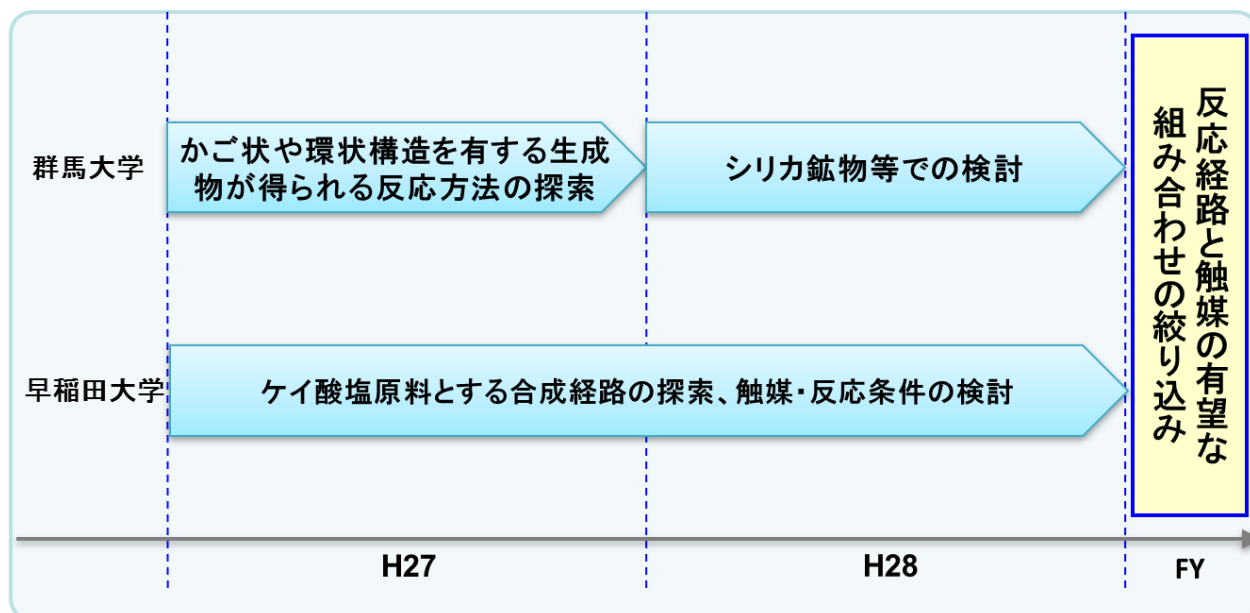
その結果、先の前周期遷移金属塩化物を触媒として、種々の塩素源を添加することで、反応系中でケイ素-酸素結合からケイ素-塩素結合への変換が進行し、さらに水素化ホウ素化合物を添加することでケイ素-水素結合生成が温和な条件で進行することを見出した。

以上の検討と並行して、前周期遷移金属と後周期遷移金属を含有する異種二核金属錯体を用いて水素源として安価な水素ガスを用いるアルコキシシランの水素化にも取り組んでいるが、目的とする反応の達成には至っていない。

以上のように、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ハロシラン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。今後、さらなる触媒構造や反応条件の検討によって反応の効率化を図るとともに、Q単位構造中間原料の水素分子を用いた水素化達成を目指して検討を進める。

Ⅲ.2.1.3. 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

図Ⅲ.2.1.3-1 に研究開発項目①-3 の平成 27～28 年度計画を示した。



図Ⅲ.2.1.3-1 研究開発項目①-3 の平成 27～28 年度計画

Ⅲ.2.1.3.1 環状またはかご型構造を有するビルディングブロックの直接合成

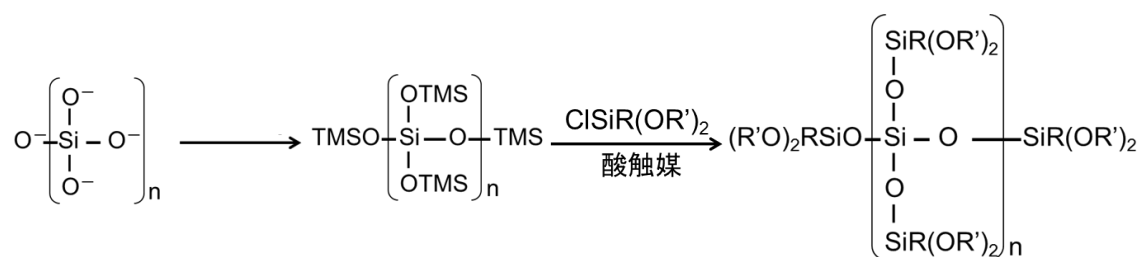
ケイ素と酸素を有する化合物は、地殻中に重量比で 60%以上含まれており、これを資源として有効に活用することは本事業のメインテーマとなっている。地殻中には水晶を始め、いろいろな構造を持つケイ素－酸素無機物が存在するが、その中には、ケイ素－酸素環状構造を有する鉱物もある。すでに岩石として存在するケイ素骨格を壊さずにそのまま利用できれば、「砂からケイ素材料」「ケイ素材料から有用な機能性材料」の 2 つのステップを一段階で行うことも可能であり、また、開裂させるケイ素－酸素結合の数も減ることから、エネルギー的にも有用な反応になることが考えられる。群馬大学は平成 27 年度からの新テーマとして、ビルディングブロック型有機ケイ素原料製造法の検討を開始した。

平成 27～28 年度は、ケイ素－酸素 8 員環構造を骨格に含むウラストナイト (wollastonite) を用いて検討した。現在のところマイクロウェーブ合成装置を用い、種々の条件で 8 員環構造を含むビルディングブロックをカリウム塩として単離する方法を検討しているが、原料の溶解、混合を十分に行う条件が見いだせておらず、何らかの反応が起こっていることは確認できたが、まだ原料が多く残る段階である。今後、さらに条件を検討し、できるだけ温和な条件で目的物へと導くことを検討する。

Ⅲ.2.1.3.2 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

早稲田大学は本研究開発項目で、ケイ酸塩を出発物質とし、Q 単位構造を基本とするアルコキシオリゴシロキサンおよびアルコキシポリシロキサンの合成を目的としている。ケイ酸塩としては Para-wollastonite のような鎖状のシロキサン骨格を有するものを用い、その鎖

状骨格を保持したままアルコキシ基を導入することでケイ酸塩から直接アルコキシオリゴシロキサンおよびアルコキシポリシロキサンを合成する。ただし、ケイ酸塩のシロキサン骨格を保持したまま SiO⁻基を直接アルコキシ化するとアルコキシ基が加水分解してしまう可能性があるため、ケイ酸塩中の SiO⁻基をアルコキシ化するのは難しいと考えられる。そこで、ケイ酸塩を一度トリメチルシリル (TMS) 化し、その後に TMS 基をルイス酸触媒によりアルコキシシリル基へと変換することでアルコキシ基の導入を行う(図Ⅲ.2.1.3-2)。ケイ酸塩の TMS 化に関しては溶媒や酸触媒などの反応条件を検討し、ケイ酸塩の鎖状骨格を保持したまま TMS 化が進行する反応条件を調査する。TMS 基をアルコキシシリル基へと変換する過程については、すでに低分子量のオリゴマーでは反応の進行を確認済みであり、その際に用いた反応条件を参考にする。



図Ⅲ.2.1.3-2 ケイ酸塩の TMS 化と TMS 基のアルコキシシリル基への変換によるアルコキシオリゴシロキサンまたはアルコキシポリシロキサンの合成

平成 27~28 年度は鎖状のシロキサン骨格を有する Para-wollastonite を TMS 化する反応の条件を検討した。検討した各反応条件において、TMS 化された直鎖状オリゴシロキサンの形成を確認した。ただし、加えた水および酸触媒の量により TMS 化の効率が異なり、水および触媒量が多い場合には未反応の SiOH 基を有するオリゴシロキサンが生成した。一方で、水および触媒量が少ない場合には未反応の SiOH 基はほとんど確認されず、TMS 化が効率よく進行していることが示された。今後は、得られたオリゴシロキサンの TMS 基の変換反応の条件検討を行う予定である。また、図Ⅲ.2.1.3-2 とは異なる方法として、ケイ酸塩-酸触媒-アルコール溶液からのアルコキシシランの合成も検討する。

Ⅲ.2.1.4. 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

本研究項目では、高い反応性を有する高活性ケイ素化学種に着目し、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。今回着目した高活性ケイ素化学種は、シリコーンのD単位やT単位原料製造に利用出来る可能性があるものと期待される。平成26年度までの検討においては、市販されている固体状の高活性ケイ素化学種は、ポリマー状の反応性の低い物質となっておりそのまま原料として利用するには不適であることを明らかにした。また、気体状の高活性化学種を発生・反応させる装置を設計・作製し、一部有機基質との反応を検討した。また、理論計算により高活性化学種の基本的な反応性について検討した。

平成27～28年度の検討においては、ガス状基質との反応の効率化のため、上記反応装置に一部改良を加え、各種基質との反応を検討した。その結果、ガス状の塩化フェニルとの反応において、痕跡量の高活性ケイ素化学種と反応生成物と思われる物質の生成が、IRスペクトルにより確認された。しかし、これらの検討を通して、気体状高活性化学種の自己反応性が高いために反応制御が極めて難しく、かつ有機基質との反応の効率が低いため、生成物の同定が極めて困難であるとの結論に至った。そこで、合成化学的手法により別途高活性化学種ユニットを合成し、それをを用いて高活性化学種の性質解明にも取り組むこととした。具体的には、高活性化学種ユニット合成の原料として、*N*-ヘテロ環状カルベンによって支持されたジシレンおよびジクロロシリレンに着目し、これを用いて目的化合物の別途合成に取り組んだ。現時点で反応前駆体の合成の段階にあり、高活性化学種自身の性質に関する知見を得るには至っていない。

以上の検討の結果から、気体状の高活性化学種の反応制御は難しく、高活性化学種を用いた有機ケイ素原料の製造は困難であるとの結論に至った。

Ⅲ.2.1.5. その他の反応

本研究開発項目は、有機ケイ素原料製造手段として、大気圧プラズマ利用の可能性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や四塩化ケイ素中の Si-O 結合もしくは Si-Cl 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 SiO₂ 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として、水素化反応に関する報告が 1 件なされている。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 15Pa）で発生させたプラズマ中に、気化させたテトラエトキシシラン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 5eV 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・開発した。一つ目は、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。もう一つは、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。

次に、開発した 2 種類の装置を用いてメタン/アルゴン大気圧プラズマとテトラメトキシシラン (TMOS) との変換反応を検討した。その結果、両装置を用いた場合、TMOS の Si-O-CH₃ が一部 Si-O-C₂H₅ へと変換されたことが確認できた。これは、メトキシ基 C-H 結合のホモリシスが進行したことによる。一方、ガス状テトラアルコキシシランとの反応の場合、痕跡量ではあるが、TMOS の Si-O 結合切断が進行し、Si-CH₃ 結合が形成されたことがわかった。

以上の結果から、わずかではあるが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。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考えている。今後は、さらに反応条件を検討し、大気圧プラズマの利用可能性を検証する。

Ⅲ.2.2 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

シリコンは、主としてケイ素-炭素結合及びケイ素-酸素結合から形成されており、この2種類の結合を自在に形成することが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、あるい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(②-1)、ケイ素-酸素(②-2)及びケイ素-ケイ素(②-3)結合形成のための触媒技術開発を行っている。また、平成27年度からは、②-1~②-3で開発された触媒のうちから適切なものを選択し、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するとともに製品純度を高めるための触媒固定化基盤技術(②-4)の開発に取り組んだ。表Ⅲ.2.2-1には、これら研究項目の成果をまとめて示した。また、表Ⅲ.2.2-2には、特許・論文・外部発表の件数を示した。

表Ⅲ.2.2-1 研究開発項目②の成果

	目標	成果	達成度	今の課題と解決方針
②-1 ケイ素-炭素結合形成技術	それぞれの課題について有効な反応経路や触媒の組み合わせを絞り込む	1) 鉄触媒で世界最高性能の触媒を開発、2) 工業的重要性の高いアシル系等の基質に有効な触媒を開発、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	構造制御されたレジジン構造、ポリシロキサン、オリゴシロキサンの形成に有効な反応経路や触媒の組み合わせを絞り込む	1) 不安定なシラノールを合成・単離する製造プロセス開発、2) 反応性官能基を持つオリゴシロキサンの高選択合成法、3) 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、目標を大きく上回る成果を達成した。	◎	-
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有効な触媒を絞り込む	・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収率・選択性・寿命を有する触媒を見だし、目標を大きく上回る成果を達成した	◎	-
②-4 触媒固定化基盤技術	触媒固定化の有効性を、工業的な有用性の観点も含めて見極める	ヒドロシリル化反応等に有効な鉄錯体触媒について、固定化を検討中。進捗がやや遅れている。	△ (H29年3月達成見込み)	検討を継続し、本固定化手法の有効性を見極める

◎ 大幅達成、○達成、△達成見込み、×未達

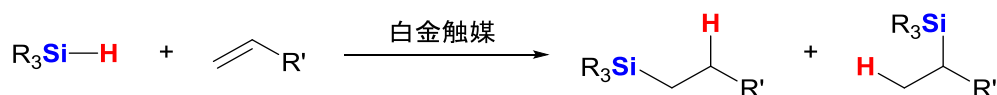
表Ⅲ.2.2-2 特許・論文・外部発表の件数

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
H24年度	1	0	0	0	0	4	0	0
H25年度	7	0	1	0	0	11	0	0
H26年度	13	0	1	3	0	24	0	0
H27年度	16	3	2	3	0	43	0	0
H28年度	3	4	5	8	0	10	11	0

平成 28 年 10 月 27 日現在

Ⅲ.2.2.1 ケイ素－炭素結合形成技術

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共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Ⅲ.2.2.1-1）。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、より高性能の部材開発といった観点からは多くの問題点を抱えている。



図Ⅲ.2.2.1-1 ヒドロシリル化反応

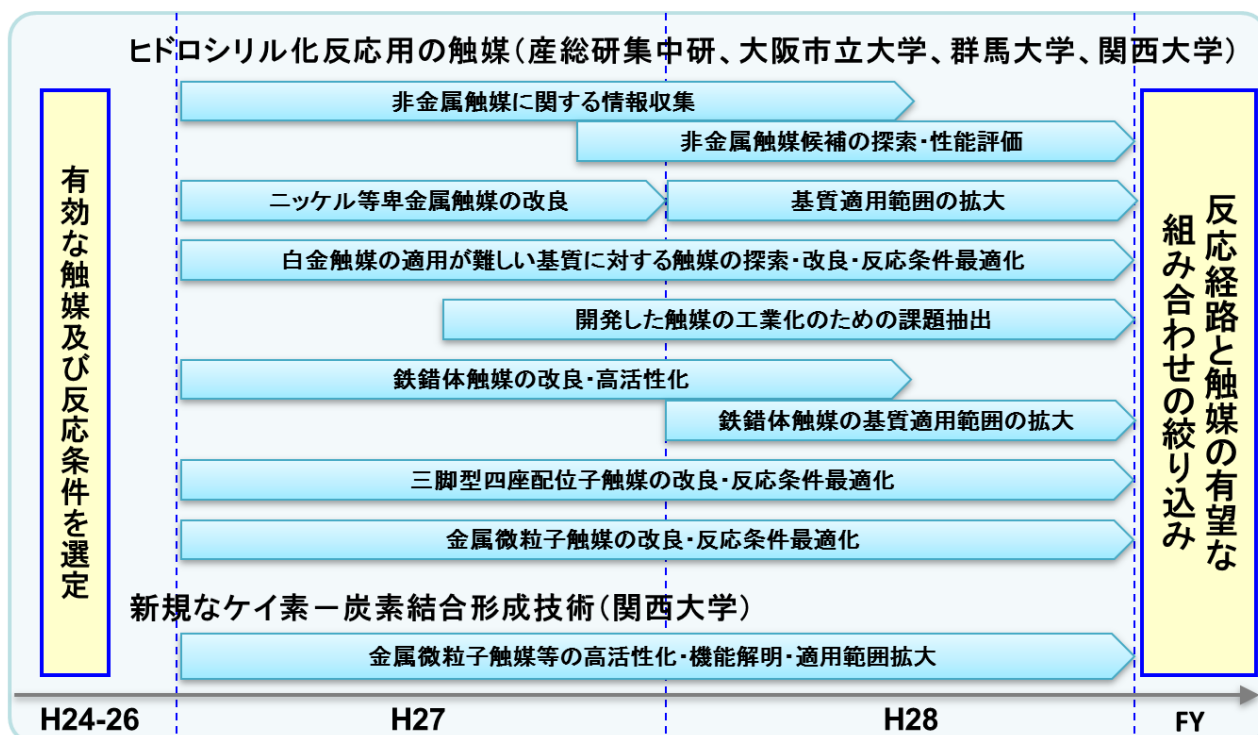
有機マグネシウム試薬を用いる反応は、様々な有機基の導入に幅広く対応できる有用な反応であるが、有機マグネシウム試薬は有機ハロゲン化物と当量以上の金属マグネシウムから調製され、反応後多量のマグネシウム塩が発生すること、また、エーテル系溶媒中で行う必要があることなど高コストな製造法である。また、有機マグネシウム試薬は反応性が高いため共存不可能な官能基があることや副反応の問題なども知られている。

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及びその硬化技術（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となる重要な技術である）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ている。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、白金触媒が工業的には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ないということである（A. J. Holwell, *Platinum Metal Review*, 2008, 52, 243.）。

また、白金の使用は、コストや資源的な問題以外にも、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。図Ⅲ.2.2.1-1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種類の生成物が可能であり、その選択性の制御も課題となっている。さらに、アリル系化合物など工業的に重要な一部の化合物では、白金触媒を用いると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。

以上のような問題点を克服し、さらに高効率・高選択的な反応を開発することを目指し、

本研究項目では、ヒドロシリル化反応用の白金を代替する非金属もしく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。図Ⅲ.2.2.1-2 に、平成 27～28 年度計画とヒドロシリル化反応の主な課題を示した。



ヒドロシリル化反応の主な課題

1. 白金を代替する非/卑金属触媒の開発
2. 白金触媒が苦手とする基質(硫黄、窒素等を含む基質、アリル系基質など)への対応

図Ⅲ.2.2.1-2 ケイ素－炭素結合形成技術に関する平成 27～28 年度計画

Ⅲ.2.2.1.1 ヒドロシリル化反応用触媒の開発

Ⅲ.2.2.1.1.1 ヒドロシリル化用非金属触媒の開発

シリコーン産業において重要なヒドロシリル化反応では、主に白金触媒が利用されている。本研究開発項目では、白金を代替する触媒又は白金が苦手とするオレフィンに適応可能な触媒として、非金属触媒のなかでもルイス酸触媒に着目した。これまでにヒドロシリル化反応に Lewis 酸触媒を用いた報告があるが、大部分はケトンやアルデヒド類のヒドロシリル化反応（一般には還元反応）であり、本事業の目的としているオレフィン類等のヒドロシリル化反応に関しては、ホウ素系 Lewis 酸触媒を用いた例が報告されているのみであった。また、アルミニウムルイス酸触媒を用いた SiH 含有有機シランとアルキン類との反応が報告されている。これまで、本事業ではホウ素系ルイス酸触媒 $B(C_6F_5)_3$ や Frustrated Lewis Pair (FLP) 触媒 ($B(C_6F_5)_3/P(t-Bu)_3$ 等) に関してヒドロシリル化の検討を重ねたものの、工業的に重要なシロキサン構造を含むヒドロシランやビニルシランの反応において、シロキサン結合の不均化反応が進行してしまうため、その有用性を見出すには至らなかった。そこで

本項では、文献調査を行い、シロキサン結合の不均化反応の触媒活性が低いと期待されるソフトルイス酸触媒を選定し、そのヒドロシリル化能を調べた。

まず、ソフトルイス酸として有機ルイス酸のヒドロシリル化能を調べた。1-オクテンのトリエチルシランによるヒドロシリル化は室温でゆっくりと進行し、一晩後にほぼ定量的に目的とするヒドロシリル化体が得られた。次に同様の反応条件下で塩化アリのヒドロシリル化を検討したところ、塩化アリの C-Cl 結合切断が進行し、クロロトリエチルシランが生成した。また、アリルアルコールおよびアリルメチルスルフィドのヒドロシリル化は全く進行しなかった。また、以上の反応では、工業的に重要なアルコキシシランおよびシロキシシランを用いても全く進行しないことを確認した。

次に、ルイス酸触媒を用いた検討の一環として金属ルイス酸を用いてヒドロシリル化を検討した。その結果、いくつかのルイス酸触媒を用いて遷移金属触媒では困難とされるオレフィンのヒドロシリル化を達成した。本反応では、クロロシランを基質として用いた場合にも、シランの不均化はほとんど進行しなかった。今後は、反応条件の最適化を検討するとともに、実用化に向けた課題を抽出し検討を進めていく予定である。

III.2.2.1.1.2 ヒドロシリル化反应用ニッケル及びチタン錯体触媒の開発

本研究開発項目では、ヒドロシリル化反应用卑金属触媒として、ニッケルおよびチタン錯体触媒について検討してきた。ニッケル錯体がヒドロシリル化反応の触媒として働く例は古くから知られていたが、触媒活性や選択性は十分ではなかった。一方、チタン錯体に関しては、Ziegler 触媒等が一般にヒドロシリル化触媒能を有することが知られている。しかしながら、 $\text{Ph}_n\text{SiH}_{4-n}$ ($n = 1-2$) と $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OMe})_3$ を $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ 存在下で反応させるとヒドロシリル化反応と同時に脱水素カップリングも起こることが報告されている。また、 RSiH_3 のような一級シランとオレフィン類を Cp_2TiMe_2 存在下で反応させると、ヒドロシリル化反応とともに水添反応が起こることも報告されている。以上のように、チタン錯体はヒドロシリル化反応に対して触媒能を持つことが知られているが、これまでの報告では触媒活性とともに選択性に問題がある。以上の背景に対し、本事業ではこれまでの取り組みにおいて、高効率かつ高選択的にヒドロシリル化を触媒する種々のニッケル錯体の開発に成功するとともにチタン(III)錯体の利用可能性を検討してきた。平成 27~28 年度は、さらなる触媒活性の向上や空気中での利用可能性、白金触媒の適用が難しい配位性官能基を持つ基質での検討等を行うとともに、反応機構の解明を行った。

まず、チタン(III)触媒に関して、配位子効果を明らかにするため、種々の異なる支持配位子を有するチタン(III)錯体を合成し、これを用いて 1-オクテンのフェニルシランによるヒドロシリル化を検討したところ、触媒が適度にかさ高い配位子を有する場合、選択性良くヒドロシリル化体が生成することがわかった。一方で、比較的小さな配位子を有する場合、シランの脱水素カップリングが副反応として進行することがわかった。反応機構解析から、本反応では、系中でチタン(III)シリル種が活性種として生成することが示唆された。

ニッケル錯体触媒の開発に関しては、空気中での利用可能性を検討し、一部のニッケル触媒系が若干活性は落ちるものの空気中でも利用可能であることを見出した。また、硫黄等の配位性官能基を有するオレフィン類のヒドロシリル化について検討を行い、一部の基質について触媒活性を示すニッケル触媒を見出した。一方、平成 26 年度までの検討において、カチ

オン性のニッケル錯体がヒドロシランの種類に関して高い基質特異性を示すことを見出したが、この触媒系は配位性官能基を有するオレフィン類のヒドロシリル化には触媒活性を示さなかった。そこで、さらなる触媒活性・選択性の向上を図るための指針を得るべく、DFT 法 (M06) を用いて Et_2SiH_2 による 1-ブテンのヒドロシリル化反応の機構解析を行った。その結果、反応系中で生成する配位不飽和な 14 電子中間体が、配位性官能基の配位を受け、触媒失活に至ることが示唆された。さらに反応機構を詳細に解析した結果、本反応における Si-H 結合切断および Si-C 結合形成過程においては、ケイ素原子はニッケルと相互作用を持つことなく、隣接する配位子が協同的に働くことで進行することを明らかにした。以上のことから、本触媒系は従来の結合の酸化的付加、および還元的脱離を伴う Chalk-Harrod 機構/modified Chalk-Harrod 機構や、メタセシス機構とは異なる反応機構で進行することが示された。この結果は、隣接配位子の協同効果によって進行する新しいヒドロシリル化機構を提示することが出来た点で学術的に大きな意義を持つとともに、さらなる触媒活性向上を図るための触媒設計指針を与えるものであると考えている。

III.2.2.1.1.3 アリル系化合物および硫黄官能基を有するオレフィン類用のヒドロシリル化触媒の開発

III.2.2.1.1.2 項で示したニッケルおよびチタンなど、卑金属触媒を用いた取り組みでは、アルコキシ基やシロキシ基、ビニル基等の反応性置換基を有するヒドロシランや、白金触媒の適用が難しい配位性置換基を有するオレフィンやアリル化合物など、工業的に重要性の高い基質に関しては、一部の基質に対して触媒活性を示す触媒系を見出したものの、十分な結果を得るには至っていない。一方で、アリル系化合物、配位性官能基を有するオレフィンなどの白金触媒の適用が難しい基質に関しては、卑金属であることが重要なのではなく工業的に利用可能な触媒を開発することが重要となる。以上の観点から、工業的に利用可能な触媒を開発すること目的とし広く触媒の探索を行った。

アリル系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機能性材料の製造に重要である。本反応は、従来の工業用白金触媒を用いると、辻一トロス反応と呼ばれる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。また、白金触媒の代替としてイリジウムおよびルテニウム触媒が開発されているものの、いずれも反応には加熱を要するあるいは触媒活性が十分でないなどの問題点を抱えている。様々な検討を行った結果、塩化アリルおよび酢酸アリルのヒドロシリル化を室温で高効率かつ高選択的に達成する触媒系を見出すことに成功した。この触媒系においては、遷移金属触媒を用いた塩化アリルの分子変換反応で一般的に見られる、プロペンの副生がほとんど起こらないことも明らかにした。

硫黄を含有するシランカップリング剤は、エコタイヤの製造等に欠かせない有機ケイ素機能性材料である。しかし、硫黄化合物が簡単にヒドロシリル化触媒を被毒することから、本反応に有効な触媒は現在開発されておらず、硫黄官能基を含む有機ケイ素化合物は、現在工業的には多段階の合成経路により製造されている。そのため、硫黄官能基を含む有機ケイ素化合物の直接合成を可能とするヒドロシリル化触媒の開発が切望されている。これまでに、実験室レベルでは硫黄官能基を持つオレフィンのヒドロシリル化反応を可能とする触媒が一例知られているものの、活性および反応選択性には大きな課題

が残る。種々の触媒を探索した結果、アリル系硫黄化合物等のヒドロシリル化に有効な触媒を見出すことに成功した。これまでのところ、触媒量を1~5 mol%要することから、触媒活性の向上が今後の課題である。

今後は、以上の反応系において、触媒構造に関する検討を行い触媒活性の向上を図るとともに、より安価な金属を用いた触媒の開発も行う予定である。

III.2.2.1.1.4 ヒドロシリル化反応用鉄錯体触媒の開発

不飽和炭素-炭素結合へのヒドロシリル化反応は、理想的には副生成物を伴わない Si-C 結合生成反応であり、工業的に広く利用されている。白金等の貴金属錯体を触媒とした反応が高い触媒活性を示すが、この貴金属錯体を卑金属錯体で代替することは重要な課題である。

大阪市立大学では本開発項目について、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ている。今までにターピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体、ならびにジイミン誘導体を配位子とする鉄錯体が、オレフィンのヒドロシリル化反応に高い触媒活性を示すことを見出してきた。今回はイミノビピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体に対して検討を行った。

その結果、一級ヒドロシランである PhSiH_3 に対しては 0.01mol% の鉄錯体触媒量で高いヒドロシリル化反応活性を示し、さらに一部ダブルヒドロシリル化生成物も観測された。触媒回転数 (TON) は 8110 に達した。二級ヒドロシランである PhMeSiH_2 に対してはシングルヒドロシリル化生成物のみが生成し、TON は 8700 であった。この鉄錯体は三級ヒドロシランである Ph_2MeSiH に対しても触媒活性を示し、シランとオレフィンのモル比を 2 : 1 で反応させた場合、TON は 674 であった。遷移金属錯体は三級シランに対しては触媒活性を示さないものも多いが、我々の開発したイミノビピリジン鉄錯体は、良好な触媒活性を示した。また、内部オレフィンであるシクロヘキセンに対しても高い触媒活性 (TON = 802) を示した。この値は Chirik らのジイミノビピリジン鉄錯体の 100 倍以上の触媒活性である。

イミノビピリジン配位子のイミノ炭素上の置換基が触媒活性に及ぼす影響についても検討を行い、この置換基を H から CH_3 や CF_3 に変えると触媒活性が大きく向上することを見出した。以上の結果に基づき、イミノ炭素上にメチル基を導入した錯体を用いてさらに触媒量を減少させて活性を調べた。その結果、鉄錯体をオレフィンに対して 0.001mol% 用いた場合に TON は 42000 を示した。この値は、鉄錯体を示すヒドロシリル化触媒活性の世界最高値である。

今後は、配位子構造や反応条件のさらなる最適化を行い、より高活性触媒能を有する鉄錯体の開発を行っていく。

III.2.2.1.1.5 四座三脚型配位子を持つヒドロシリル化触媒の開発

本開発項目について群馬大学では、これまでに、 PS_3 型の三脚型四座配位子 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{SR})_3$ (**1a**: R = *i*-Pr; **1b**: R = *t*-Bu)、 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{CH}_2\text{SR})_3$ (**2a**: R = *i*-Pr; **2b**: R = *t*-Bu) および SiS_3 型のアニオン性三脚型四座配位子 $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{SR})_3$ (**3a**: R = *i*-Pr; **3b**: R = *t*-Bu)、 $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{CH}_2\text{SR})_3$ (**4a**: R = *i*-Pr; **4b**: R = *t*-Bu) を開発し、これらの配位子を用いた遷移金属錯体の合成とその性質の解明について研究を行ってきた。

本研究開発項目では、これらの新規な三脚型四座配位子を有する遷移金属錯体を触媒として用いたアルケン等のヒドロシリル化反応の開発について検討を行う。

SiS₃型三脚型四座配位子 **3a**、**3b** を有する白金錯体 [PtCl(L)] を触媒として用いて 4-フェニル-1-ブテンとトリエトキシシランとの反応を行ったところ、アルケンの異性化反応が進行することなくヒドロシリル化反応が進行し、1-トリエトキシシリル-4-フェニルブタンが定量的に得られた。白金触媒を用いたヒドロシリル化反応においては、硫黄化合物がしばしば触媒毒として働くことが知られているが、硫黄含有配位子 **3a**、**3b** は触媒毒とはならないことが示された。

また、SiS₃型三脚型四座配位子を有するイリジウム錯体 [IrHCl(L)]、[IrH(OH₂)(L)]X、[IrCl(C₈H₁₃)(L)] の触媒活性について検討を行ったところ、いずれの錯体もフェニルアセチレンの HSiMe₂Ph、HSiMePh₂、HSiEt₃ を用いたヒドロシリル化反応の触媒として働き、対応する Z-アルケン、Z-PhHC=CHSiR₃ が 90% 以上の高い選択性で得られることが明らかになった。特に [IrH(OH₂)(L)]X (L = **4a**; X = ClO₄) を用いた場合にはいずれのシランを用いた場合でも 99% 以上の選択性で Z-アルケンが得られた。これまでにもフェニルアセチレンのヒドロシリル化反応において選択的に Z-アルケンが生成する例は報告されているが、99% 以上の選択性で Z-アルケンが生成する系は限られており、この結果は極めて意義深い。

このように合成された SiS₃型新規三脚型四座配位子を有する白金およびイリジウム錯体がヒドロシリル化反応において触媒として働き、高い選択性を示すことを明らかにしたが、その触媒活性や基質の適応性などに関する検討は未だ十分ではない。今後は、上記の触媒の触媒活性や基質適応性などをさらに検討する予定である。また、新規三脚型四座配位子を有するニッケルやコバルト、鉄などの卑金属活性錯体の合成とそのヒドロシリル化反応への応用についても、検討を行う予定である。

III. 2. 2. 1. 1. 6 ヒドロシリル化用金属微粒子触媒の開発

学校法人関西大学では以下の開発項目を担当した。アルケ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、従来白金族触媒あるいは特殊な配位子を有する錯体が用いられてきたが、近年、鉄錯体等の卑金属を使用する合成法も提案されている。このため、優れた活性を示す卑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。

関西大学グループでは、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を保護剤、還元剤及び溶媒として用いることで簡便に合成できる DMF 保護金属ナノ粒子の合成とそれを用いた触媒反応を既に報告している。本研究開発項目では、平成 26 年度までの検討により、DMF 保護鉄ナノ粒子がアルケンのヒドロシリル化反応における触媒として有効であることを見出した (図 III. 2. 2. 1-3)。

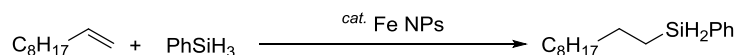


図 III. 2. 2. 1-3 DMF 保護鉄ナノ粒子を用いたヒドロシリル化反応

本反応において、塩化鉄から合成した粒子では全く触媒活性を示してなかったの対し、アセチルアセトン鉄から合成した粒子はアルケンのヒドロシリル化反応において、高い触媒活性を示した。そこで、平成 27~28 年度の検討においては、鉄前駆体金属の構造がヒドロシリル化反応に与える影響をさらに考察するため、DMF 還元法により、様々な鉄錯体を前駆体とした DMF 保護鉄ナノ粒子合成を行い、粒子形状に関する評価を行うとともに、ヒドロシリル化反応における触媒活性を評価した。また、金属微粒子触媒については、粒子径測定、熱分析、電子顕微鏡観察など詳細な解析を行うことで、金属微粒子の構造、組成、結晶性などの違いがヒドロシリル化反応の触媒活性に与える影響を調査した。まず、動的光散乱法と透過型電子顕微鏡より粒子径を確認したところ、どちらも 5~6nm の粒子が多く生成しており、電子線回折より酸化鉄のナノ粒子であることが分かった。また、塩化鉄から調製した酸化鉄ナノ粒子では、結晶化度が低い粒子が大半であるのに対して、アセチルアセトン鉄から得られた酸化鉄ナノ粒子では、結晶化度の高い粒子が大半を占めていることも確認できた。さらに、濃縮した鉄ナノ粒子の表面状態を考察するため、熱分析による観測を行った。熱重量測定では、塩化鉄から合成した酸化鉄ナノ粒子とアセチルアセトン鉄から調製した酸化鉄ナノ粒子では、それぞれの重量変化に差が認められた。同様に、示差熱分析曲線にも違いがあることが確認できた。これらの結果から、異なる鉄前駆体から得られる二つの鉄ナノ粒子間では表面の状態が異なる可能性があることが分かった。

続いて、最適条件下様々な官能基を有するオレフィンおよびヒドロシランの適用範囲の検討を行った。末端の単純オレフィンに対しては高い活性を示し、高収率で生成物が得られた。また、官能基変換が可能である末端にトリメチルシリル基、エステル基、エポキシ基などの官能基を有するアルケンに対しても良好な触媒活性を示した。さらに、分子中にケトン基を有するアルケンは、鉄錯体を用いると主にケトン選択的に反応が進行することが知られているが、本反応系ではアルケン選択的に反応が進行することを見出した。

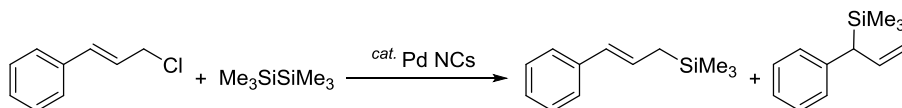
今後、粒子の改良などを行い、第二、三級シランへの適応を目指したいと考えている。さらに、実用化を念頭に、スケールアップ可能な反応条件の探索を行う予定である。

Ⅲ.2.2.1.2 新規なケイ素-炭素結合形成技術

Ⅲ.2.2.1.2.1 ヒドロシランやジシランなどをケイ素源として用いる新規ケイ素-炭素結合形成反応の開発

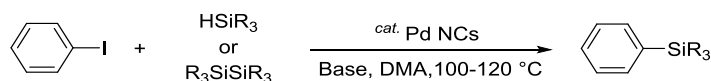
学校法人関西大学では、以下の開発項目を担当した。アリルシラン類は、様々な化学変換が可能な官能基であるアリル基とシリル基を有する分子であり、そのため天然物の合成をはじめとした有機合成反応に利用されている。また、Lewis酸の存在下、アリルシラン類をケトン、アセタール等の種々の求電子剤と反応させることにより、位置選択的に炭素-炭素結合生成反応を形成する細見-櫻井反応が知られており、アリルシラン類は、炭素骨格上にアリル部位を導入するために用いられる有機合成上有用な化合物群である。本研究開発項目では、平成26年度までの検討により、パラジウム錯体触媒を用いる単純アルケンとジシランとの酸化的カップリング反応によるアリルシラン類の新規合成法を見出した。一方、関西大学グループでは、これまでに*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を反応溶媒、還元剤、保護剤として液相合成したDMF保護パラジウムナノ粒子 (Pd Nanoclusters, Pd NCs) を触媒として用いた種々のクロスカップリング反応を報告している。平成27~28年度は、DMF保護Pd

NCsを触媒として用いるアリルシラン合成を検討した。その結果、DMF 保護Pd NCs を触媒として用いたアリルクロリドとヘキサメチルジシランの反応により良好な収率でアリルシランが得られることを見出した (図III. 2. 2. 1-4)。本反応は、配位子フリーな条件のもと従来法より少ない金属量で反応が進行し、用いる分散媒によってアリルシランの収率や、位置選択性が異なることがわかった。



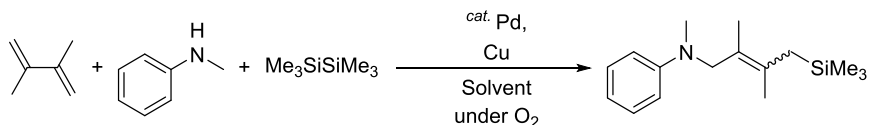
図III. 2. 2. 1-4 パラジウムナノ粒子触媒を用いたアリルクロリドとジシランとの反応

次に、DMF保護Pd NCsを触媒として用いるアリールシラン合成を検討した。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。種々反応条件を検討した結果、DMF保護Pd NCsを触媒存在下、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が進行し、良好な収率で目的物であるアリールシランが得られることを見出した。本反応は、副反応（還元反応）を抑制するための配位子の添加を必要とせず、極少量の触媒量でも反応が進行する。また、溶媒を*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) に置き換えることで収率の向上が見られた (図III. 2. 2. 1-5)。



図III. 2. 2. 1-5 DMF 保護パラジウムナノ粒子触媒を用いたハロゲン化アリールとヒドロシランまたはジシランとのクロスカップリング反応

さらに、パラジウム錯体を触媒として用いて、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンからヘテロ原子 (N) を有するアリルシランを一段階で供給できるアミノシリル化反応を試みた。生理活性物質やアルカロイドの多くはアミノ基を含んでいる。また、アリルシランはアリル化剤として有機合成上有用である。それゆえ、分子内にアミノ基を含むアリルシランは、医農薬等の合成におけるビルディングブロックとして有用な化合物である。パラジウム錯体と銅塩を用い、酸素雰囲気のもと、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンとアミン、ジシランを反応させることで、アミノ基を有しているアリルシランが得られることを見出した (図III. 2. 2. 1-6)。本反応では、同一分子内にアミノ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ことができる。



図III. 2. 2. 1-6 パラジウム錯体触媒を用いた2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンのアミノシリル化反応

III.2.2.1.2.2 酸化的（脱水素）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

学校法人関西大学は、本研究開発項目で有機ケイ素化合物の効率的合成法として、脱水素（酸化的）カップリング法を用いたケイ素-炭素結合生成反応の開発を行っている。具体的には、芳香族炭化水素とヒドロシランからのアリールシラン合成の検討を行った。アリールシランはシリコンの原料として利用される他、有機合成にも多用される有用な化合物である。従来一般的な合成法は、クロロシランやアルコキシシランと有機マグネシウムや有機リチウムなどの有機金属化合物との反応であるが、空気などに不安定な有機金属化合物を利用することや化学量論量の金属塩が副生することなどの問題点を抱えている。それゆえ、ベンゼンとシラン化合物との酸化的カップリングによるアリールシランの合成法の開拓は、高効率有機ケイ素化合物合成の観点から極めて有効である。本反応は、有機ケイ素原料の実用的かつ効率的製造法であるとともに、有機ケイ素ポリマーの合成法およびシリコンの新規架橋法としても期待が持たれる。

従来、酸化的カップリング反応によりアリールシランを得るためには、フッ素などの電子吸引基を導入するなど、シランを活性化する必要があった。また、単純シランとベンゼンとの反応においては、紫外光や高温条件下（200 °C）での反応が必要であった。このため、実用化に向けては、更なる反応条件の温和化ならびに基質適用の拡大が必要不可欠である。

平成 26 年度までの検討において、イリジウム触媒およびフェナントロリン系の配位子、ノルボルネンを水素受容体として用いることにより単純なアレーンとヒドロシランからアリールシランが比較的温和な条件で高収率かつ高選択的に進行することを見出している（図 III.2.2.1-7、特開 2015-074634）。

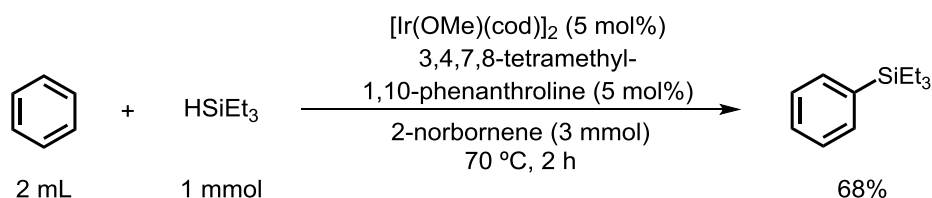


図 III.2.2.1-7 イリジウム触媒を用いたアリールシラン合成

そこで、平成 27～28 年度の検討では様々な金属ナノ粒子あるいは卑金属錯体を触媒として用いることで、アレーンとヒドロシランの脱水素カップリングによるアリールシランの合成を試みた。その結果、DMF 保護イリジウムナノ粒子（Ir PNs）あるいは鉄錯体を触媒として用いた際、わずかな収率であるものの、目的とする反応が進行することを見出した（図 III.2.2.1-8）。

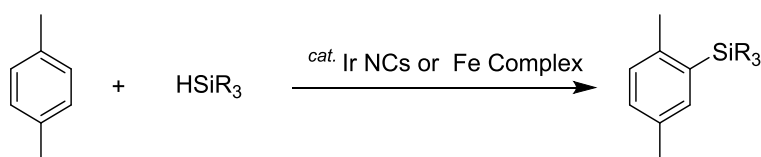
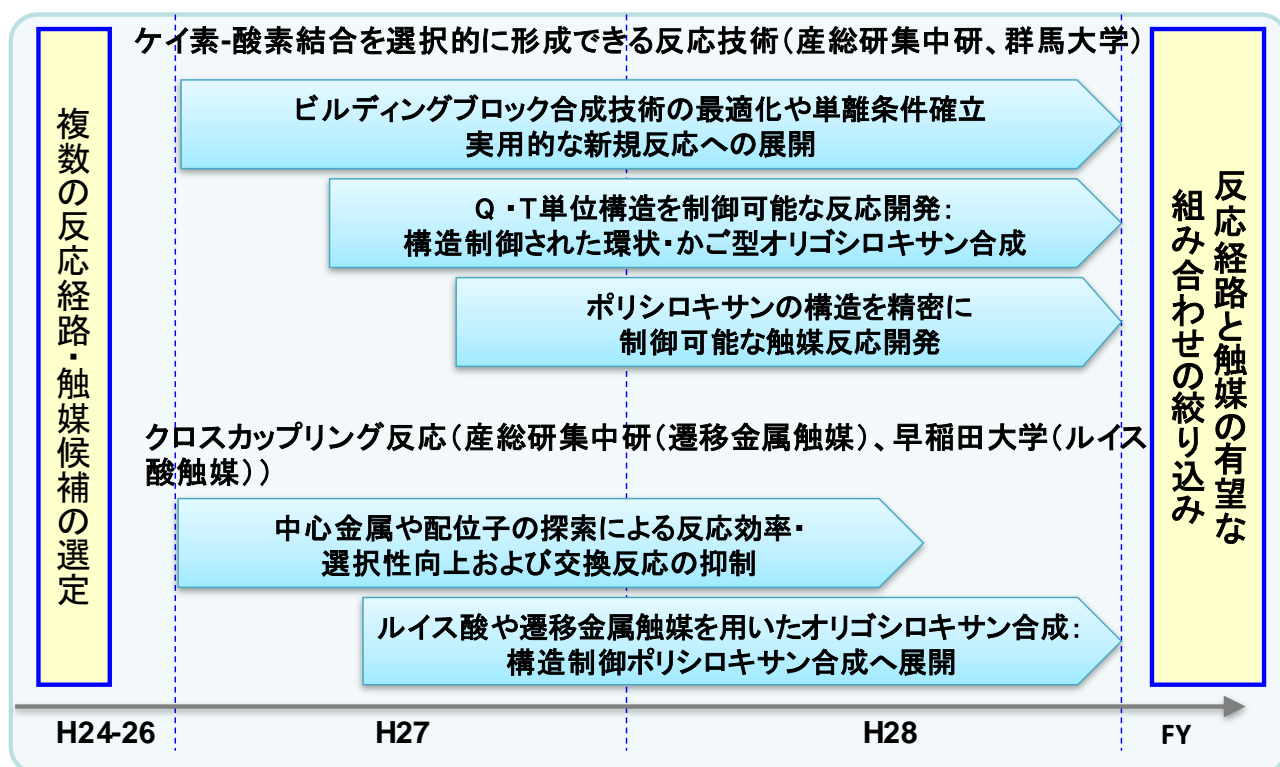


図 III.2.2.1-8 イリジウムナノ粒子または鉄錯体を触媒とするアリールシランの合成

ただし、イリジウムナノ粒子は系中での分散性が低く、シランへの反応性も低かった。また、鉄錯体の場合は、アレーンに対し触媒活性が低く、これまでのところ収率の向上が困難であった。今後は、脱水素カップリング反応によるアリールシランの合成に関して、高い触媒活性を示す金属ナノ粒子または金属錯体触媒の探索を行う。また、脱水素カップリング反応による新たな合成法（アシルシランなど）の検討を行う予定である。

Ⅲ.2.2.2 ケイ素－酸素結合形成技術

現在実用的に用いら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（あるい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する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。本研究開発項目では、以下に示す「ケイ素－酸素結合を選択的に形成できる触媒技術」及び「シリコン版クロスカップリング反応」に関する各課題について検討する。また、これらの課題を通して、現段階で十分に確立されているとは言えないシリコンの構造解析技術の開発についても検討する。図Ⅲ.2.2.2-1 に平成 27～28 年度計画を示した。



図Ⅲ.2.2.2-1 ケイ素－酸素結合形成技術に関する平成 27～28 年度計画

Ⅲ.2.2.2.1 ケイ素－酸素結合を選択的に形成できる触媒技術

Ⅲ.2.2.2.1.1 無水条件下でのシラノール合成技術

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事が必須である。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。本事業では平成 26 年度までの検討において、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、ポリシロキサン（シリコーン）の基本単位であるシラノールを無水条件で合成する新規触媒技術を開発している。

本反応をさらに改良することにより、種々 Q 単位シラノールの合成および単離を検討した。その結果、 Si(OH)_4 およびそのオリゴマーを安定的に合成し、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的とし、アミド溶媒中におけるテトラアルコキシシランの加水分解を検討した結果、 Si(OH)_4 を簡便に合成できることを見出した。さらに、上述の水素化分解法および加水分解法により得られた種々シラノールに対し安定化効果を有するアンモニウム塩やポリマーなどを添加して溶媒を除去することにより、種々シラノールを粉体として単離することに成功した。

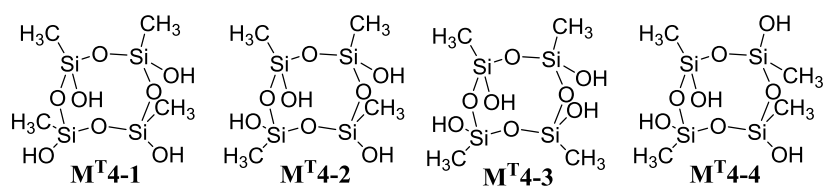
これら種々の Q 単位シラノールを安定に合成できたことから、これらをビルディングブロックとして利用する用途を立てることができた。本事業で開発中のシラノールを原料とするクロスカップリング反応やシラノールを開始剤とする低分散ポリシロキサン合成と組み合わせることにより、シリコーンの構造制御技術開発に繋がるものと期待される。以上から、最終目標達成に繋がる重要な成果であるとともに中間目標は十分に達成していると考えられる。

粉体化に成功した種々の Q 単位シラノールを組み込んだ有機ケイ素部材は、従来の加水分解法で合成されるものに比べその性質や物性が大きく異なるものと期待できる。そこで今後は、今回合成に成功した種々の Q 単位シラノールを組み込んだ有機ケイ素化合物を合成し、その物性等の評価を検討する。

以上、本研究が与える学術的および産業的インパクトは極めて大きく、有機ケイ素材料のみならず、無機材料や生物科学、半導体分野などへの波及効果も大きいものと考えられる。今後の課題として、今回合成に成功した種々シラノールの純品の合成・単離の検討と、その性質の解明が挙げられる。また、本反応は使用できる溶媒が高沸点のアミド系溶媒に限定されており、汎用性が高いとは言い難い。引き続き、より実用性の高いシラノールの新たな合成法の開発も課題となる。

III.2.2.2.1.2 酸触媒シラノール脱水縮合反応の初期過程の解明

本研究開発項目では、平成 26 年度までに行ったフェニル置換シルセスキオキサン形成縮合反応の検討に引き続き、メチル置換シルセスキオキサンについて検討を行った。メチル置換シルセスキオキサンは工業的に極めて広範囲に利用されているため、その縮合過程の解明は大変重要であるが、反応性が高く安定に取り扱うことが困難であることや、紫外部に吸収を持たないために通常使用される UV 吸収型の検出器が使用できないために、フェニル置換体に比べ分析がより困難である。



図Ⅲ.2.2.2-2 メチル置換環状四量体テトラオールの種類別の立体異性体

メチル置換環状四量体テトラオールには理論的に四種類の立体異性体が存在する（図Ⅲ.2.2.2-2）。これらの化合物の合成に関しては、対応するカリウム塩を合成し酸を用いて中和する方法と、テトラメチルシクロテトラシロキサン (M^4) を Pd/C 触媒存在下、水と反応させる方法が報告されている。まず、これら先行論文の再現性検証を行った。その結果、4種類の立体異性体全てを単離し、これらのうちの3種 (*cis, cis, trans* 異性体 (M^4-2)、*cis, trans, cis* 異性体 (M^4-3)、*trans, trans, trans* 異性体 (M^4-4)) の単結晶を得ることができた。さらに、得られた結晶の X 線結晶構造解析を行い、詳細な構造を明らかにした。これらのうち M^4-2 , M^4-4 の単結晶化及び結晶構造解析は世界初である。

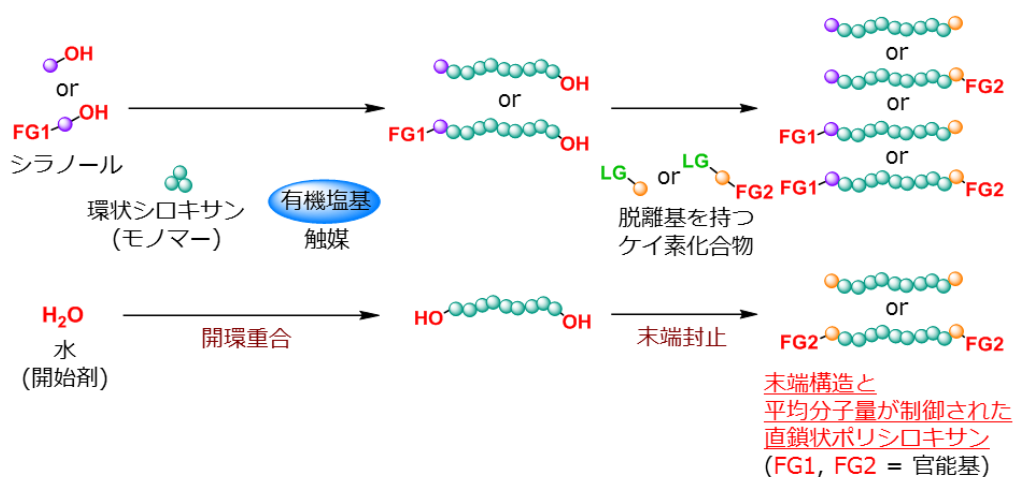
また、HPLC 分析において十分な定量性を確保できる分析手法を確立することができた。それぞれの HPLC 上の挙動とスペクトルの比較から、これら4種類の立体異性体の NMR スペクトルの帰属を一意的に行うことに成功した。これらの分析結果は今後のこの分野の研究において強力なツールを提供するものと考えている。さらに、酸触媒による立体異性体間の相互異性化反応を追跡し、異性体間の安定性の違いも明らかにした。 M^4 と水との反応による M^4 の合成反応は高収率かつ簡便な反応であることから、これらの環状四量体自体をシルセスキオキサン合成の原料として用いる可能性も開けた。

今後はメチル置換シルセスキオキサンの縮合過程の解明が研究課題となるが、メチルシラントリオールは結晶として単離できないことから、メチルトリアルコキシシランの加水分解と続く縮合反応について検討する予定である。また、これまでに単離したシラノールを利用した有機ケイ素材料合成へと展開する。

Ⅲ.2.2.2.1.3 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

超高性能・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。1908年の F.S.Kipping によるポリシロキサンの発見から現在に至るまで、有機ケイ素部材の大部分がクロロシランやアルコキシシランの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-ゲル法では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。また、酸や塩基（主に水酸化カリウム）を用い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 (D) が2程度ないしそれ以上となり構造の制御はできない。一方、ポリシロキサンの精密合成法として、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が報告されている。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、工業プロセスとして適しているとは言い難い。

本研究開発項目では、工業プロセスとして使用可能なポリシロキサン^①の精密な構造制御法の開発に取り組んだ。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ことから、特にシラノールを開始剤とした低分散ポリシロキサン^②の合成法の開発を行った。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(図Ⅲ.2.2.2-3)。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($D \leq 1.1$ 程度)、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った。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った。



図Ⅲ.2.2.2-3 シラノールや水を開始剤とする有機塩基触媒によるポリシロキサンの精密合成

精密に構造制御された種々ポリシロキサンを合成し、シロキサン骨格の構造と物性との相関を明らかにすることが今後の課題である。

Ⅲ.2.2.2.1.4 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

ペプチドや DNA などの生体高分子の合成分野では、アミノ酸やデオキシリボヌクレオチドなどの構成ユニットを反復して反応させることで、逐次的に鎖長を伸長させる手法がすでに確立されており、自動合成も可能となっている。これに対して、同様に繰り返し構造をもつポリシロキサン(シリコーン)の合成に目を移すと、反復的かつ選択的にシロキサン結合を伸長する方法はほぼ知られていない。シロキサン結合を伸長する代表的な手法としては、アルコキシシランやハロシランの加水分解/脱水縮合反応が挙げられる。これによりシリコーンが工業的に製造されているが、反応の性質上その鎖長を精密に制御することは非常に困難である。また、近年では各種のシリコーン版クロスカップリング反応が開発されており、選択的にシロキサン結合を形成することが可能となってきている。しかし、これらの既存クロスカップリング法を用いても、反復的にシロキサン結合を伸長させていき、単分子シリコーンや単分子オリゴシロキサンを得ることは依然として困難である。反復的にシロキサン結合を伸長する方法の一つとして、シラノールとクロロシランの縮合反応を繰り返して行うことで、

シロキサン化合物を選択的に合成する手法が Kung らによって報告されている。しかし、報告されているのは最長でもペンタシロキサンの合成までである上、各段階で反応後処理が必要であるため、より長いオリゴシロキサンの合成には向かない。

本研究開発項目では、構造制御されたポリ・オリゴシロキサン合成法として、各伸長段階で反応後処理を行わないワンポットでの反復シロキサン結合形成による単分子ポリ・オリゴシロキサンの合成を検討した。想定したシロキサン結合の伸長方法は下記の通りである。まず、異なる反応性官能基 A および B を有する二種類の有機ケイ素化合物原料の反応によりシロキサン結合を形成させて 1 ユニット伸長させ、反応性官能基 B を有するシロキサンを合成する。次に残った反応性官能基 B をある化合物と反応させることにより反応性官能基 A へと変換する。この 2 つの反応を反復して行うことでシロキサン結合を伸長させようというものである。検討の結果、この 2 つの反応を同じ触媒で行い、これを反復することでシロキサン結合を一つずつ伸長させることが可能であることを見出した。また、この反応がワンポットで連続的に行えることを確認した。

この手法で得られたオリゴシロキサン化合物はいずれも他の既存手法で選択的に合成することが困難なものである。また、このワンポット反応で得られるオリゴシロキサン化合物は反応性官能基を有しているため、シランカップリング剤や他の有機・無機材料の修飾剤としての応用が期待できる。

III.2.2.2.1.5 アルコキシシラン等の選択的製造技術

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。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期待される。本研究開発項目では、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いる。平成 26 年度までの検討により、ゼオライト系触媒を用いると、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できることを見出した。

平成 27～28 年度は、本反応をさまざまに基質に適用し非対称アルコキシシラン類等の種類の拡充を行った。工業的に広く利用されているテトラメトキシシランやテトラエトキシシランを原料とすると、一置換型または二置換型の非対称型アルコキシシランを選択的に得ることができた (図 III.2.2.2-4)。

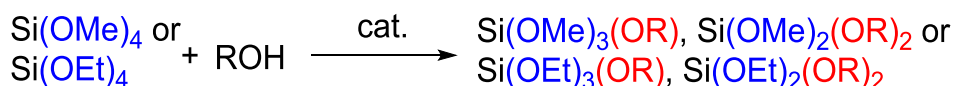


図 III.2.2.2-4 テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランとアルコールの反応

また、反応のスケールアップに関しても検討を行い、容易に 40 倍程度 (～200mmol スケール) のスケールで単離・精製も含めて実施できることも確認した。合成した非対称アルコキシ

シラン類の水に対する反応性を検討した結果、同じ種類のアルコキシ基のみを有する対称型アルコキシシランと比較して、同じ分子量の非対称型アルコキシシランは一般に高い反応性を示すこと、また、導入するアルコキシ基の影響については、疎水性のアルコキシ基では反応性が低下し、親水性のアルコキシ基では反応性が上昇すること、などがわかった。

一方、アルコール以外の求核剤として、カルボン酸無水物を用いることにより、メトキシ基またはエトキシ基がアシロキシ基に変換されたアシロキシシラン類が得られることも平成26年度までの検討において見出しているが、本反応についても、触媒や反応条件のさらなる検討を行い、収率の向上および基質適応範囲の拡大を達成した。また、水を求核剤とした場合は、メトキシ基やエトキシ基の加水分解によりシラノール類が効率よく得られることもわかった。アシロキシシランは、ジシロキサンユニットを含むシロキサン化合物あるいはシラノールとカルボン酸無水物の反応系でも合成できた。さらに、得られた化合物の機能性材料への応用を検討した結果、アルコキシシランより反応系中で生成させたアシロキシシラン類が固体表面の修飾に効果的に利用できることがわかった。

これらのさまざまな触媒反応系の開発により、入手容易なメトキシまたはエトキシシラン類を原料として、各種のアルコキシシラン、アシロキシシラン、シラノール等のケイ素化合物を合成することが可能になるとともに、アシロキシシラン類については表面修飾剤としての応用可能性を明らかにした。また、工業化に必要な反応のスケールアップも可能であることがわかり、中間評価の目標は十分達成できたと考える。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さらに継続することによって、それらを利用した反応開発、材料開発を進めていく予定である。

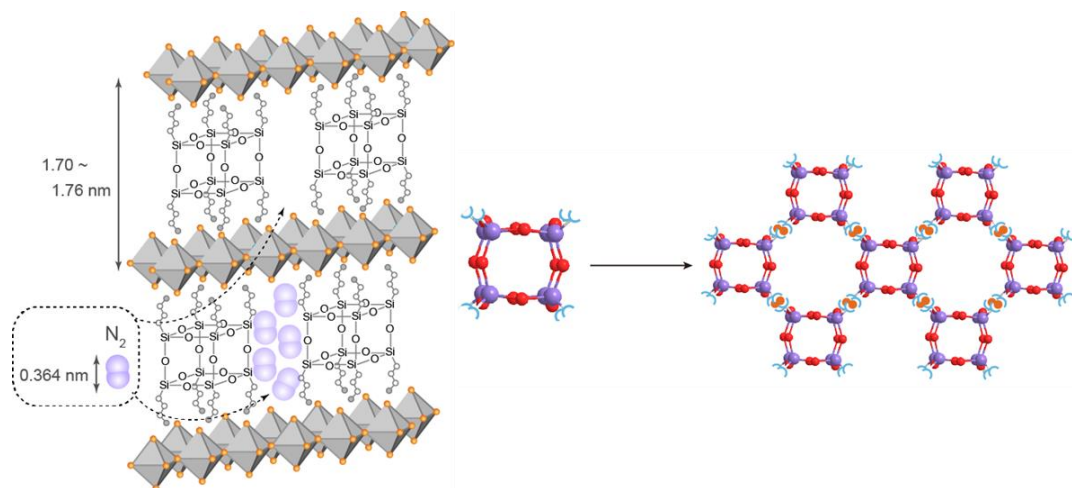
Ⅲ.2.2.2.1.6 構造制御された有機ケイ素化合物の機能性材料への展開

本開発項目では、構造制御されたオリゴシロキサン化合物の機能性材料への利用可能性について検討した。具体的には、立方体のかご型シルセスキオキサンは、ケイ素-酸素結合を持つ強固な骨格と8つの置換基で構成される。このかご型シルセスキオキサンをビルディングブロックとして、層状化合物の層間材料および配位高分子の配位子としての利用可能性を検討した。

かご型シルセスキオキサンと金属ハロゲン化物を水に溶かして、自己組織化により層状化合物の合成を検討した。得られた固体状物質をX線回折法および単結晶構造解析で分析したところ、層状ペロブスカイト構造を持つことが確認された(図Ⅲ.2.2.2-5)。層間距離は1.70~1.74 nmであり、使用したかご型シルセスキオキサンの大きさと一致した。また、強固な骨格を持つかご型シルセスキオキサンを層間材料として使ったことにより、層間に微細な細孔を持つことが分かった。これは、従来の層状ペロブスカイトにない新しい特徴である。強磁性相互作用や励起子吸収といった層状ペロブスカイトとしての機能を維持しているため、作製した層状ペロブスカイトは幅広い分野への応用が期待される。

また、配位高分子の配位子としての利用に関しては、シルセスキオキサンの末端にカルボキシル基を持つ化合物を合成し、銅との配位結合を形成することで複合体を作製した(図Ⅲ.2.2.2-5)。作製した複合体は、X線回折法により長周期の高次構造を持つこと、赤外分光法により配位結合を持つことが確認された。これより、かご型シルセスキオキサンを配位子とした配位高分子が合成できたと考えられる。

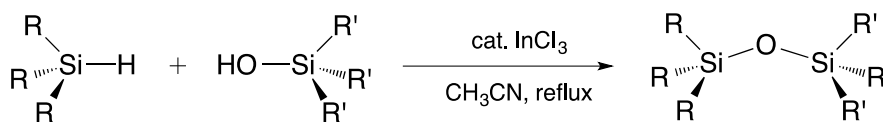
以上のように、構造制御されたオリゴシロキサン化合物の機能性材料への利用可能性を検討し、有機ケイ素の特徴と制御された構造の両面を生かした物質を合成することができた。本事業では、様々な形状をもつオリゴシロキサン化合物の合成に成功しており、今後、それらの構造を生かした材料への応用を検討する。



図Ⅲ.2.2.2-5 かご型シルセスキオキサンを使った層状ペロブスカイトと配位高分子のイメージ

Ⅲ.2.2.2.1.7 構造制御されたオリゴシロキサン形成のための触媒技術開発

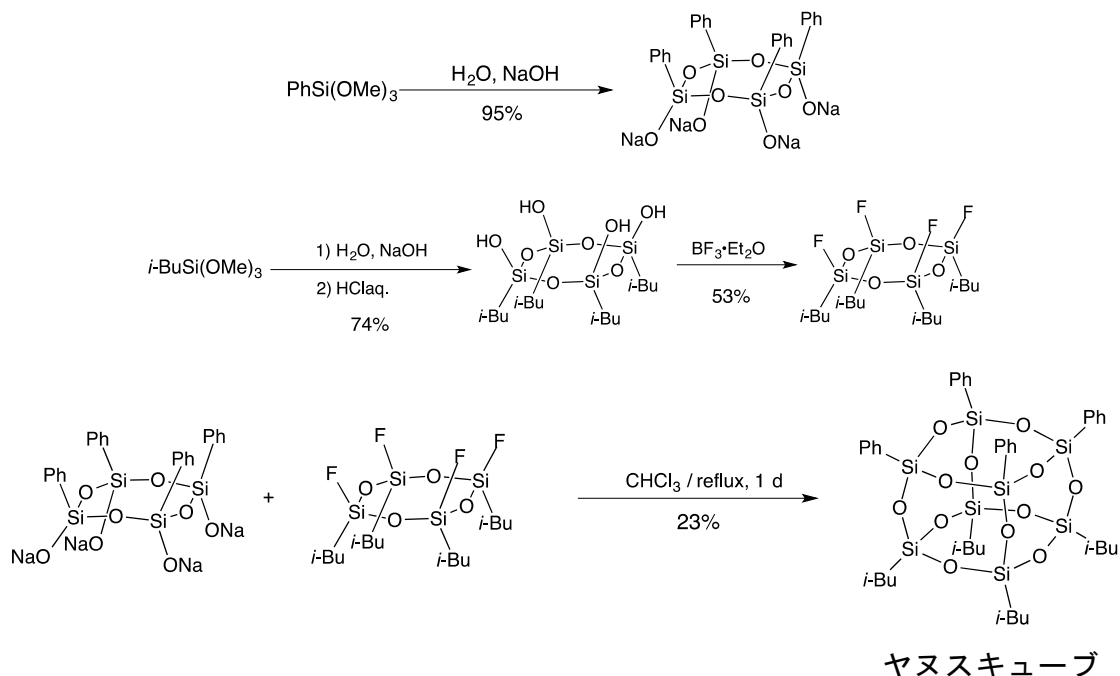
群馬大学は本研究開発項目で、構造制御されたオリゴシロキサンを形成するための反応開発に取り組み、平成26年度までの検討により、三塩化インジウムを触媒として用いるヒドロシランとシラノールとの反応によるシロキサン結合形成法を見出している。平成27～28年度の検討においては、この三塩化インジウムを触媒として用いる反応の有効性を確認するため、5種類のヒドロシランと4種類のシラノールの組み合わせた反応を網羅的に行い、きわめてかさ高いトリフェニルシランの反応を除き、全て目的物を得ることに成功した(図Ⅲ.2.2.2-6)。特に、*i*-Bu₃SiHとPh₃SiOHの反応については、これまでに広く用いられているB(C₆F₅)₃を触媒とした反応も行ったが、InCl₃を用いた際の収率が45%であるのに対し、B(C₆F₅)₃では8%でしか目的物が得られず、本触媒の有効性を明らかにした。



図Ⅲ.2.2.2-6 InCl₃を触媒とするヒドロシランとシラノールとの反応

また、シロキサン結合を形成する新たな反応として、フルオロシランを用いる反応を開発し、この反応を適用することで、10年以上もターゲットとされながら未だ構造決定がされていなかったヤヌスキューブ(上下の面に4つずつ異なる置換基を持つ立方体構造のオリゴシロキサン化合物)を簡便に合成し、そのX線構造解析に初めて成功した(図Ⅲ.2.2.2-7)。本合成のポイントは、これまで中間原料として用いていたクロロシランが

加水分解しやすく、反応がうまく進行しない点を考慮し、フルオロシランを新たに合成し、中間原料の一つとして初めて適用した点にある。フルオロシランは水中でも加水分解を受けずに安定であり、反応中も異性化などの副反応を起こすことなく目的物を与えた。



図Ⅲ. 2. 2. 2-7 ヤヌスキューブの合成

ヤヌスキューブについては、既に産業界で広く用いられているシランカップリング剤の代替品として、無機・有機ハイブリッド材料のリンカーや表面修飾剤に、かご型骨格に起因する高い耐熱性を付与できる3Dシランカップリング剤としての応用が期待できる。

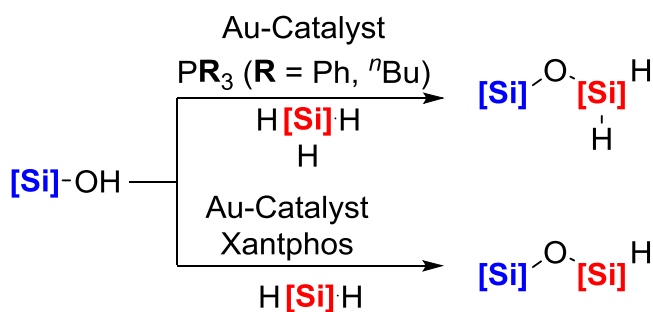
Ⅲ. 2. 2. 2. 2 シリコーン版クロスカップリング反応

Ⅲ. 2. 2. 2. 2. 1 金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によるヒドロシロキサンの高選択的合成

本研究開発項目では、構造制御されたオリゴ・ポリシロキサン合成法を開発するため、非対称シロキサン構造を高選択的に形成可能な反応の開発を目指して検討を進めている。シロキサン化合物は、従来、ハロシランやアルコキシシランなどの加水分解・脱水縮合反応により合成されており、非対称シロキサン構造の選択的形成は困難であった。近年、非対称シロキサン構造の選択的形成が可能な、触媒を利用したクロスカップリング型反応によるシロキサン化合物の合成法が開発されてきた。しかし、原料間においての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の問題点があった。平成 26 年度までの検討において、Pd/C 触媒を用いたクロスカップリング型シロキサン形成法の開発に成功したが、この方法においても置換基交換反応が起こることが明らかとなっていた。

平成 27、28 年度の検討においては、置換基の交換反応を起こさないクロスカップリング型シロキサン結合形成法の開発を目指して研究を進めた。シラノールとヒドロシランとの反応

について、様々な遷移金属錯体触媒、有機触媒等を使用して検討を実施した結果、金錯体が高い触媒活性を示し、置換基交換反応を全く起こすことなくシロキサン化合物を高収率・高選択的に与えることを見出した（図Ⅲ. 2. 2. 2-8）。ホスフィン配位子を反応の種類により使い分けることにより、トリヒドロシランからはジヒドロシリル基を持つシロキサン化合物を、ジヒドロシランからはモノヒドロシリル基を有すシロキサン化合物を極めて高い選択性で合成することが可能である。



図Ⅲ. 2. 2. 2-8 クロスカップリング型反応を利用したヒドロシロキサンの選択的合成

以上、本研究開発項目で高選択的に合成が可能となった、反応性官能基であるヒドロシリル基を持つ非対称シロキサン化合物は、オリゴシロキサンやポリシロキサンの合成ビルディングブロックとして有用な化合物である。今後、これらの化合物を用いて、構造制御されたオリゴ・ポリシロキサンの開発を行う予定である。また、本反応では原料間での置換基交換反応等の副反応を抑制することに成功したことは特筆すべき点であり、今後、置換基交換反応の原因解明にも役立つものと期待される。

Ⅲ. 2. 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

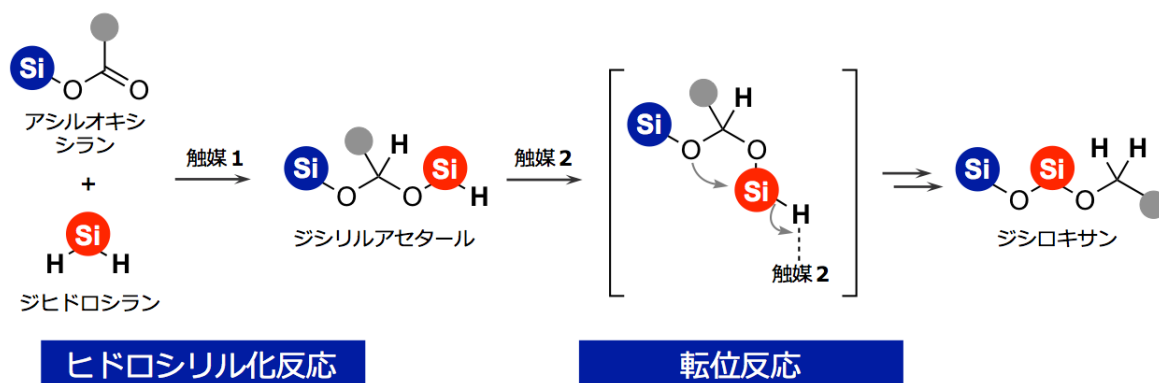
構造規則的なオリゴ/ポリシロキサン合成のためには、Si-O-Si 結合を選択的に形成できるクロスカップリング反応の開発が重要な課題である。研究開発項目Ⅲ. 2. 2. 2. 1. 5 で開発した反応系で、アルコキシシラン等からアシロキシシランやシラノールを容易に合成できることがわかったので、それらを利用する効率的なクロスカップリング反応の開発を検討した。モデル化合物の反応系における理論的検討の結果、アシロキシシランとシラノールのクロスカップリングは、クロロシランとシラノールのクロスカップリングに比べ、エネルギー的には有利であることが示唆された。そこで、アシロキシシランとシラノールの反応系の実験的検討を行った結果、両者の選択的クロスカップリング反応により、一次配列が精密に制御されたオリゴシロキサンを合成できることがわかった。このクロスカップリング反応はカルボン酸の脱離を伴う反応で、特定の触媒を用いることにより反応が加速された。また、複数のアシロキシ基を有する原料をシラノールと反応させることにより、反応性のアシロキシ基を部分的に残し、ビルディングブロックとして有用な 3 量体、4 量体、および 5 量体を、それぞれ高い選択率・収率で合成できた。残存するアシロキシ基は、ヒドロキシ基やアルコキシ基に変換することも可能であった。反応性の置換基を有するこれらのオリゴシロキサンは、構造制御されたポリシロキサン合成用のビルディングブロックとして利用できると期待される。

以上の結果より、構造制御されたオリゴ/ポリシロキサンの合成に有効な触媒系や反応系

を絞り込むという目標は、十分達成されたと考える。今後の課題としては、得られる化合物の種類、拡張およびそれらをビルディングブロックとした構造制御されたオリゴ・ポリシロキサンの開発と機能性材料への応用、そのための反応のスケールアップ等が考えられる。今後、生成物の物性、反応性等の検討を通じて、効果的な利用法の開発を行っていく予定である。

Ⅲ.2.2.2.2.3 遷移金属触媒およびLewis酸触媒の組み合わせによるアシロキシシランを用いた原理的に副生成物を生じないシロキサン結合形成技術

シリコンの主骨格を成しているシロキサン結合は、通常アルコキシシランやハロシランの加水分解/脱水縮合反応によって形成される。また、最近では種々のシリコン版クロスカップリング反応も開発されている。しかし、これらの既存反応は縮合タイプの反応であるため、シロキサン結合の形成に伴って、何かしらの副生成物が必ず生じる。これらの副生成物は、シリコン材料の物性に悪影響を与える場合がある。研究開発項目Ⅲ.2.2.2.1.5でアシロキシシランを簡便に合成する反応開発に成功しており、本研究開発項目では、アシロキシシランを利用したクロスカップリング型シロキサン結合形成反応の開発を検討し、原理的に副生成物を生じない新しいシロキサン結合形成法を開発することに成功した(図Ⅲ.2.2.2-9)。すなわち、アシロキシシランのヒドロシリル化によるジシリルアセタールの合成とそれに引き続くジシリルアセタールの転位反応である。ヒドロシリル化にはイリジウム触媒($[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$)、ジシリルアセタールの転位反応にはホウ素触媒($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)がそれぞれ有効であり、さらに2つの反応をワンポットで連続して実施できることも見出した。これにより、原理的に副生成物を生じることなくシロキサン結合を形成できることを明らかにした。



図Ⅲ.2.2.2-9 原理的に副生成物を生じないシロキサン結合形成法

また、転位反応後に生成するシロキサン化合物が Si-OR 基を有することに注目して、ワンポットでさらにヒドロシランを加えることで $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 触媒によるシリコン版クロスカップリング反応が進行することも見出した。この三段階ワンポット反応により、構造制御されたトリシロキサン等を一挙に合成することが可能となった。また、本法によって合成されるシロキサン化合物は Si-H 基を有しているため、さらなるシロキサン結合の伸長やオレフィンのヒドロシリル化などの変換反応を施すことが可能である。

これら一連の反応では、シロキシ基を有するアシロキシシランや同じくシロキシ基を有す

るジヒドロシランを用いることが可能であった。今後は、アシロキシ基を有するオリゴシロキサンあるいはシリコーンと、ジヒドロシリル基を有するオリゴシロキサンあるいはシリコーンとの連結へ応用することを検討する予定である。

III.2.2.2.2.4 Lewis 酸触媒を用いたシリコーン版クロスカップリング反応

早稲田大学は本研究開発項目で、Lewis 酸触媒によるクロスカップリング反応を用いた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。平成 26 年度までの検討では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。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調査したが、官能基交換反応は抑制できなかった。そこで、平成 27、28 年度では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、図 III.2.2.2-10 に示すように、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、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。

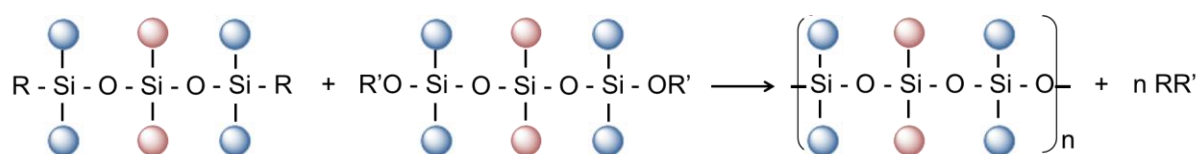


図 III.2.2.2-10 側鎖有機基の配列に対称性を有する二種類のオリゴシロキサンを用いた規則構造ポリシロキサンの合成

図 III.2.2.2-10 が示すように二種類のオリゴシロキサンを重合させたところ ABA 型の規則構造ポリシロキサンの合成を確認した。同様にして ABBA 型の規則構造ポリシロキサンの合成にも成功した。これより事業開始当初の目標である周期構造ポリシロキサンの合成に成功した。これまでも周期構造ポリシロキサンの合成の報告は存在するが、本事業で開発した合成方法はそれらの報告で合成した周期構造ポリシロキサンよりも周期構造がより理想に近く、従来法を超える精密な周期構造ポリシロキサンの合成法であると言える。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（ガラス転移点、粘度、融点など）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。本成果の課題と今後の予定としては、現段階ではポリシロキサンの末端に重合性の官能基 (SiR or SiR' 基) が残存しているため、その官能基を反応性の低いトリメチルシリル基で置換し、従来の低規則性ポリシロキサンとの物性の比較を検討する予定である。また、現段階で合成に成功した規則構造ポリシロキサンは、側鎖の官能基に Me 基と Ph 基を有する ABA 型と ABBA 型の二種類のみであり、ビニル基などの他の官能基を有する規則構造ポリシロキサンの合成も検討し、本事業事業で開発した合成方法の汎用性を検討する。

また、平成 27 年度から、出発物質としてシラノールを用いた規則構造ポリシロキサン^①の合成経路や触媒の選定も新たな開発項目として検討を開始した。平成 27～28 年度ではシラノールとヒドロシランのクロスカップリングについて触媒や反応条件を検討した。一部の反応条件で規則構造ポリシロキサン^①の形成を確認した。ただし、周期配列の乱れたランダム構造体も同時に形成しており、反応条件の検討や更なる触媒の選定が必要であると言える。

Ⅲ.2.2.3 ケイ素－ケイ素結合形成技術

図 2.2.3-1 にケイ素－ケイ素結合形成技術に関する平成 27～28 年度計画を示した。

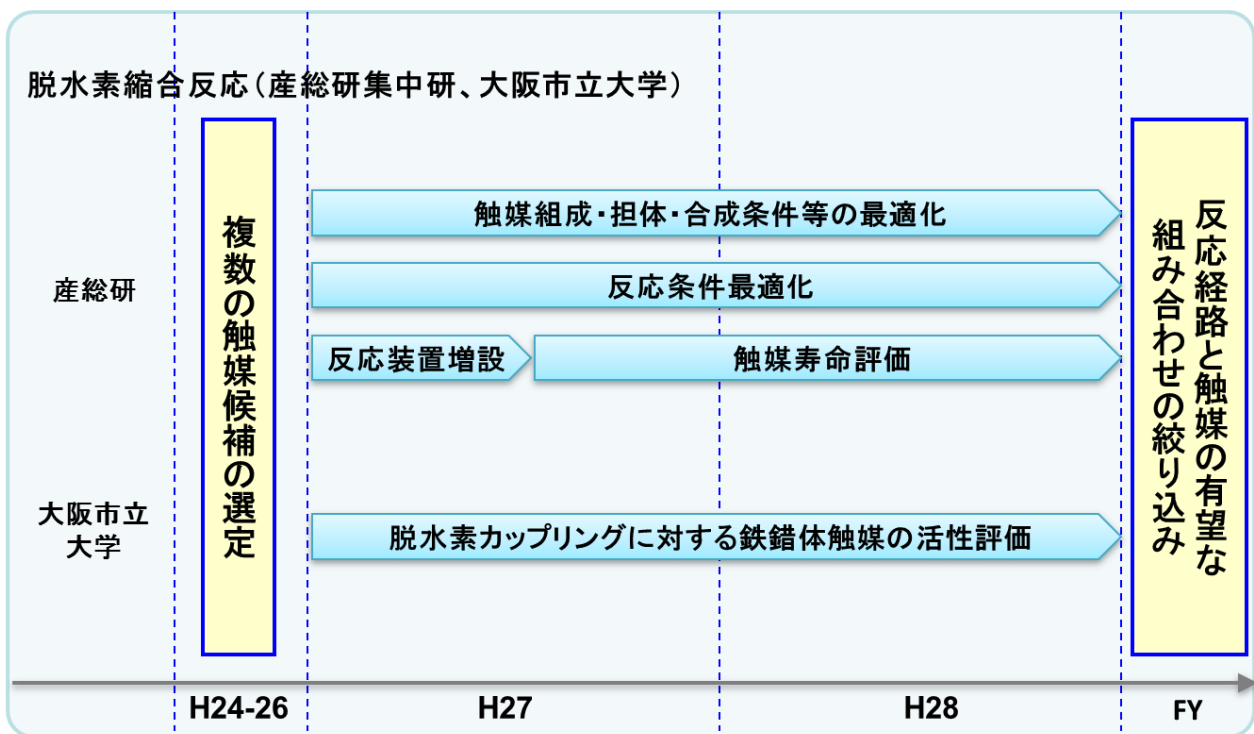


図 2.2.3-1 ケイ素－ケイ素結合形成技術に関する平成 27～28 年度計画

Ⅲ.2.2.3.1 脱水素縮合反応によるジシランの製造

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、薄膜シリコンの低温・高速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であり、世の中ではまだ広く使われていない。本研究開発項目では、ジシランをより安価に製造するために、安価な原料であるモノシランの脱水素カップリングによりジシランを製造することを目指し検討を行った。

平成 26 年度までの検討において、安全性対策を十分に施した固定床の気相反応装置を設計・作製し、種々の固体触媒をスクリーニングした結果、無触媒（400℃以上でないとジシランは生成しない）と比較して大幅に低い反応温度かつ高収率でジシランを生成する触媒を見いだした。しかし、ここで見いだした触媒は初期の活性は高いものの、短時間で触媒活性が低下し工業触媒としては利用できないものであった。

実用化のためには、前記の触媒では触媒寿命が不十分であったことから、さらに担持する遷移金属種の検討を含む改良検討を重ねた。検討の結果、ジシラン収率が高く、経時による活性低下の低い触媒を見出した。より実用に近い条件で評価するために、この触媒を用いてヘリウムで希釈を行わない高シラン濃度で反応を実施した。300℃、100 時間の連続反応試験で、反応期間を通じて高いジシラン生成活性を示すことを確認できた。さらに、触媒寿命を確認するために、同じ触媒を用いてより低温で反応をスタートさせ、ジシラン収率を反応条件の調整により一定値に維持しながら連続運転試験を実施した。通算連続運転時間 1500 時間時点でも一定値以上のジシラン収率を達成しており、引き続

き試験を継続中である。今後は、実用化に向けた検討をさらに進める予定である。

III.2.2.3.2 鉄錯体触媒による脱水素縮合反応

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さけることは難しく、電子材料等に用いる場合に材料の特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として、ヒドロシランの脱水素縮合反応である。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 (PhSiH)_n 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。

大阪市立大学は、本研究開発項目で、鉄錯体を触媒とするヒドロシランの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ている。平成 26 年度までの検討により、ターピリジン配位子を持つ鉄錯体が、一級シランの脱水素縮合に触媒活性を示すことを見出している。そこで、平成 27~28 年度の検討においては、配位子の異なる鉄錯体を用いて、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の検討を行った。

その結果、特定の配位子を持つ鉄錯体を触媒として用いると、一級シランの脱水素縮合反応が進行し、比較的分子量のポリシランが生成することを見出した。また、二級シランの脱水素縮合に対しても触媒活性を示したが、三級シランの場合は、脱水素縮合は進行しなかった。

今後は、我々がすでに合成している種々の配位子を持つ鉄錯体の触媒作用について系統的に検討を行い、触媒活性、選択性等についての知見を得て行く予定である。

Ⅲ.2.2.4 触媒固定化技術

オレフィンのヒドロシリル化反応において、本事業ではこれまでにイミノビピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体が極めて高い触媒活性を有することを見出してきた。そこで触媒の分離・回収等を有効に行う方法として、この均一系触媒を不均一系とすること試みた。

イミノビピリジン鉄錯体を固定する担持体（固体）に何を選択するか、またイミノビピリジン鉄錯体をどのように固体に担持させるかについて検討を行った。まず担持体については、入手が容易で安価であり、錯体の担持が比較的容易に行えることを念頭に、シリカゲルを候補として考えた。次に担持体を鉄錯体触媒分子と結合させるためには配位子上に化学修飾を行う必要がある。触媒反応に重要なサイトに影響を与えにくい部位にリンカーを導入することが必要であると考え、いくつかの担持タイプをターゲットとして研究を行った。

イミノビピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体をシリカゲルに化学結合させた化合物を合成した。鉄錯体を担持したシリカゲルを高精度で同定する方法がないので、現段階ではシリカゲルにある程度鉄錯体が担持できているものと判断し、これを用いたヒドロシリル化反応を検討した。しかしヒドロシリル化生成物はわずか（収率 2.6%）であった。シリカゲル担持鉄錯体の純度などについて詳細は分かっていないものの、あまりにも触媒活性が低いので、このアプローチは適切でないと判断した。

そこで次に別のタイプで担持した鉄錯体を有する不均一系触媒の構築に挑戦した。現在は目的配位子の合成中である。

今までの研究より、イミノビピリジン誘導体を配位子とする鉄錯体はオレフィンのヒドロシリル化反応ならびにヒドロシランの脱水素縮合反応に触媒活性を示すことが分かっている。従ってこの鉄錯体を導入した有効な不均一系触媒が合成できれば、ヒドロシリル化ならびに脱水素縮合反応のいずれの触媒反応においても触媒の分離・回収への道が開ける可能性があり、より実用的な触媒系の構築が期待できる。

Ⅲ. 3. 知的財産権の取得と成果の普及

Ⅲ. 3. 1. 特許出願、論文、外部発表の状況

表Ⅲ. 3. 1-1 に特許、論文、外部発表等の件数（内訳）を示した。特許出願に関しては、平成 27 年度は、平成 26 年度と同数の新規出願とともに PCT 出願の数が 5 件と増え、外国出願も行った。平成 28 年度は、まだ途中段階ということもあるが、技術の絞り込みの時期となっているため、新規出願件数は少なくなっている。一方で、有望な技術に関しては外国出願を行っている。特許出願を優先的に行っているために当初は学会等の外部発表件数も少なかったが、平成 27 年度は 48 件と大幅に増えた。また、論文発表も当初は少なかったが、徐々に増え始めており、今後さらに増加していくと思われる。

表Ⅲ. 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
H24 年 度	1	0	0	0	0	4	0	
H25 年 度	7	0	1	0	0	11	0	
H26 年 度	17	0	1	3	0	28	12	
H27 年 度	17	3	5	4	0	48	0	
H28 年 度	3	4	5	9	0	13	18	

(※Patent Cooperation Treaty : 特許協力条約)

平成 28 年 10 月 27 日現在

Ⅲ. 3. 2. 成果の普及

1) 新聞報道

研究開発項目②-2 の成果について、平成 28 年 5 月 27 日に群馬大学、産総研、NEDO で同時にプレス発表を行ったことを受けて、5 月 28 日付け日本経済新聞、5 月 30 日付け化学工業日報、6 月 2 日付け日刊工業新聞等で紹介された。また、研究開発項目①-1 の成果について、平成 28 年 10 月 25 日に産総研と NEDO で同時にプレス発表を行ったことを受けて、10 月 26 日付け日刊工業新聞等で紹介された。

2) 日本化学会第 96 春期年会（2016）ATP セッション「天然資源としてのケイ素が鍵を握る機能性材料」

本事業関係者や元日本化学会会長玉尾皓平先生をはじめ、ケイ素化学に関連する産学官の著名な研究者を講演者として、当該セッションを開催した。多数の聴講者の参加があり、本事業をアピールするよい機会となった。

3) 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プロジェクトのホームページを作成し (<http://irc3.aist.go.jp/silicon>)、ケイ素プロジェクトの概要や成果について紹介している。随時最新の情報に更新し、成果等の情報発信に努めている。

4) 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。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。

5) 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。

Ⅲ. 4. 最終目標の達成可能性

表Ⅲ. 4-1 に各研究項目について最終目標の達成の可能性をまとめた。①「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」のうちテトラアルコキシシラン製造に関しては、シリカから高収率・高選択的に製造可能な方法を見いだすとともに、入手容易で安価な様々なシリカ原料が利用可能であることおよび従来法に比べコスト優位性を持つことを明らかにしている。したがって、このまま実用化に向けて研究を推進していけば最終目標の達成が十分見込まれる。一方、メチルシランやヒドロシランの製造においても、有望な反応経路を絞り込んでおり、今後触媒や反応条件の検討を進めていくことで、最終目標達成は可能であると考えている。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」に関しては、1) ケイ素-炭素結合形成技術において、世界で最高活性を有する鉄錯体触媒や工業的に重要でありながら白金触媒の適用が困難なアリル系基質や配位性官能基を持つ基質に有効な高活性触媒、2) ケイ素-酸素結合形成技術において、構造制御されたオリゴシロキサンやポリシロキサンの製造に利用できるシラノールや反応性官能基を有するオリゴシロキサン、かご型シロキサン等のビルディングブロックの選択的合成、ポリシロキサンの精密構造制御技術等の開発、3) ケイ素-ケイ素結合形成技術においては、モノシランからジシランの製造に関して、実用化検討に値する収率・選択性・寿命を示す触媒の開発に目処をつけており、今後引き続き検討を進めることにより十分最終目標の達成が可能であると考えている。

表Ⅲ. 4-1. 最終目標の達成の可能性

	最終目標(平成33年度末)	達成見通し
① 砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 	<ul style="list-style-type: none"> ・テトラアルコキシシランに関しては、高収率・高選択的かつ従来法より低コストで製造可能な反応経路を絞り込んでおり十分目標達成が見込まれる。 ・有機シラン等の製造に関しては、候補反応を見いだしており、目標達成が可能と見込まれる。
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	<ul style="list-style-type: none"> ・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。 	<ul style="list-style-type: none"> ・高活性鉄触媒やアリル系基質等のヒドロシラリル化触媒等を見出しており、目標達成が可能と見込まれる。 ・シラノール系ビルディングブロック製造、オリゴシロキサンの選択的合成、ポリシロキサンの構造制御等に目処をつけており、今後具体的な部材候補へ適用することで、目標達成が可能と見込まれる。 ・ジシランの製造に関して、実用化に耐えうる収率・選択性・寿命を持つ触媒を見いだしており、十分目標達成が見込まれる。

IV. 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。

IV.1 成果の実用化の見通し

これまでの研究開発の状況をもとに、研究開発項目ごとの成果の実用化の見通しを以下に記載する（図IV.1-1）。

テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類は、シリコーンレジン原料として重要であるとともに、高純度合成シリカや電子デバイス用の保護膜、絶縁膜の原料としても有用であり、幅広い産業分野で使用されている重要なケイ素化合物である。現在、これらテトラアルコキシシラン類は、工業的には天然のケイ石を出発原料に、大量の電気エネルギーを用いて製造される金属ケイ素を経由して製造されている。そのため典型的なエネルギー多消費プロセスであり、テトラアルコキシシラン類のコスト高の一因ともなっている。平成27～28年度の検討により、無機脱水剤を用いるテトラアルコキシシランの合成方法を開発した。プロセスシミュレーションの手法を適用することにより、この方法が従来法に比べコスト優位性があることを明らかにした。また、原料のケイ素源についても国内の入手容易な各種天然ケイ素源へ適用可能である事も明らかにしている。本プロセスは、金属ケイ素の製造に比べ大幅に低い温度で実施可能であり、使用エネルギーを大きく低減することが可能である。今後、スケールアップ等実用化に向けた検討を進めることにより、最終年度までに当初の目標通り1kgで所定の技術レベルを確立することは十分可能であるが、この最終目標は前倒しで達成できる可能性もある。その後スケールアップ等の検討を数年間実施し、実用化を達成する。

メチルシラン類は、シリコーン産業の根幹をなす原料であるが、現行法を置き換える手法の開発は最難関の課題である。現在、メチルシラン類の製造は金属ケイ素と塩化メチルとの反応により行われており、金属ケイ素を経由することから典型的なエネルギー多消費プロセスとなっている。本事業では、現行法に比べ大幅な省エネルギープロセスの開発を目指している。平成27年度から新たに固体触媒を用いた検討を行った結果、アルコキシシラン類からメチルシラン類を製造する反応経路について有望なものを絞り込むことができた。今後、触媒や反応条件を検討することにより、最終年度までには当初の目標通り1kgで所定の技術レベルを確立することを目指している。その後スケールアップ等の検討を数年間実施し、実用化を達成する。また、有機ケイ素原料として重要な原料の一つであるヒドロシラン類についても、上記メチルシラン類製造の反応経路で中間に生成する物質であることから、メチルシラン類の製造法と合わせて検討することにより、実用化に適する方法が開発できるものと見込まれる。ヒドロシラン類についても、最終年度までには当初の目標通り1kgで所定の技術レベルを確立することを目指しており、その後スケールアップ等の検討を数年間実施し、実用化を達成する。

ケイ素-炭素結合形成反応のうち、工業的に最も重要な反応の一つがヒドロシランのオレフィンへの付加反応であるヒドロシリル化反応である。ヒドロシリル化反応では、工業的に

は主に白金化合物が触媒として用いられている。ヒドロシリル化反応は、シランカップリング剤など、種々の有機ケイ素部材の製造に用いられるとともに、シリコンを最終的な利用形態へと変換する硬化反応にも多用されており、多くの場合最終製品に触媒として用いた白金が残留し回収することができない。白金の生産は南アフリカやソ連に限定されており、現在年間 200t ほど生産されているが、そのうち約 3% がヒドロシリル化反応に利用され、その大部分が回収されずに失われている。また、硫黄、リン、窒素といった配位性原子は白金触媒の触媒毒として作用するため、これらの原子を含む基質のヒドロシリル化反応では、白金触媒は有効に働かない。さらに、工業的に重要なオレフィン類であるアリル化合物を基質とした場合には、白金触媒では副反応が優先することがしばしば問題となる。したがって、ヒドロシリル化反応において解決すべき主要な課題としては、(1) 白金を代替する安価で供給不安のない触媒の開発、(2) 白金触媒が苦手とする基質に有効な触媒の開発、の 2 点が挙げられる。(1) に関しては、一部の反応基質に関して世界最高性能を有する鉄錯体触媒の開発に成功した。(2) に関しては、アリル系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。(1) に関しては、工業的に重要な 3 級シランにおける触媒活性向上を図るとともに、反応条件最適化、スケールアップ検討等を順次行うことにより最終目標を達成する。(2) に関しては、反応条件最適化、スケールアップ検討等を順次行うことにより最終目標を達成する。その後、スケールアップ検討を数年間行うことにより、実用化を達成する。

ケイ素-酸素結合はシリコンの骨格をなす結合であり、その効率的・選択的形成技術は、高機能有機ケイ素部材の製造において極めて重要である。これまでに、従来技術では困難であった (1) 様々なシラノール系ビルディングブロックやシロキサン系ビルディングブロックの製造法開発、(2) 構造制御された機能性ポリシロキサン製造のための基盤技術開発、(3) 非対称アルコキシシランやアシロキシシランの効率的製造法開発、等に成功している。これらの技術により、新規シランカップリング剤や高度に構造制御されたオリゴ・ポリシロキサンの製造が可能になると期待されるとともに、一部の物質に関しては表面処理剤として有効であるとの知見も得ている。今後、具体的ターゲット材料設定、スケールアップ検討等を順次行うことにより最終年度までに 1kg スケールで所定の数値目標を達成する。その後、スケールアップ等の実用化に向けた検討を数年間行うことにより、実用化を達成する。

ケイ素-ケイ素結合形成技術においてターゲットとしているジシラン類は、現在、薄膜半導体原料の主流となっているモノシランに比べ、薄膜シリコンの低温・高速成膜性に優れた材料として期待されている原料である。しかし、ジシランはモノシランに比べ非常に高価であり、世の中ではまだ広く使われていないのが現状である。本事業では、安価な原料であるモノシランを用いた脱水素カップリングによるジシランの製造をめざしている。この技術開発が成功すれば、ジシランの安価な供給が実現でき、高性能薄膜半導体を安価に製造することができるようになる。これまでの研究開発により、良好な収率・選択性を示すとともに高寿命で工業的利用に耐えうる触媒を見出すことに成功しており、今後最終年度までに 1kg スケールで所定の数値目標を達成し、その後スケールアップ等の検討を数年間実施し、実用化を達成する。



図IV. 1-1 研究開発成果の実用化の見通し

IV. 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。研究は概ね順調に進展しており、実用化が期待できる有望な技術も多数見出されている。一部の研究開発課題においては、実用化を見据えて企業と共同開発するを進めている状況にあり、このような技術に関しては、企業側の強い要望があるなどの条件が整えば、事業の終了を待たずに本事業から離れ、別の枠組みで実用化に向けての独自の研究を進めることも視野に入れている。また、ケイ素-酸素結合形成技術等では、多くの基盤技術の開発が進んでおり、今後実用化を見据えた具体的なターゲットを設定し、基盤技術の展開を図っていく。他の研究開発課題においては、事業終了時まで最終目標を達成できるよう、事業で設定したスケジュールに従い、技術開発を進めていくこととしている。

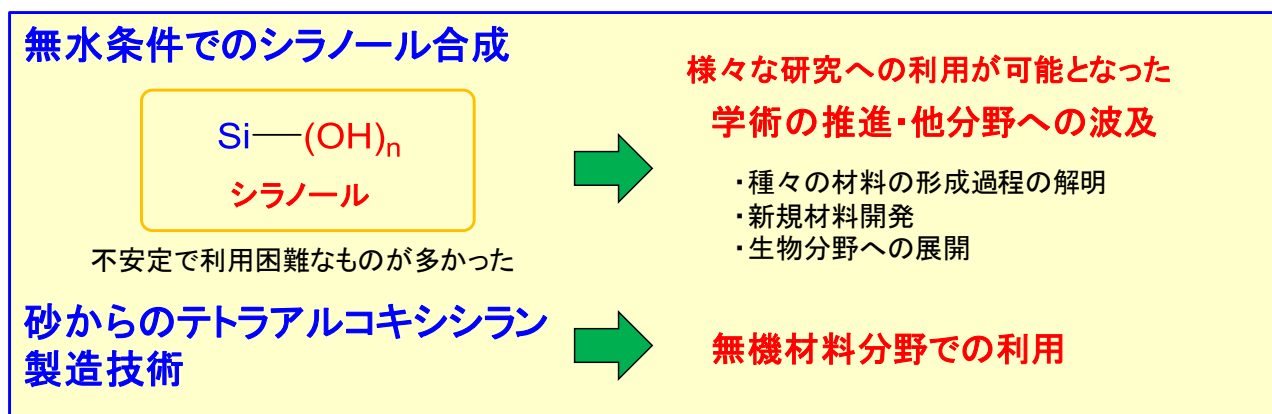
IV. 3 波及効果

1) 学術の推進・他分野への波及

本事業の研究開発において、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」の中の「ケイ素-酸素結合を選択的に形成できる触媒技術」において、無水条件での種々の構造を持つシランール合成に成功した。この技術で製造可能なシランール類は本事業が対象とするシリコンに製造だけでなく、各種無機材料の製造にも利用出来る有用な物質である。いずれも、極めて有用なビルディングブロックとして期待されるものであり、無機材料の分野においても大きな進展をもたらす可能性を秘めている。シランール類の反応性や物性に関しては未解明な部分も多く、本事業で得られた成果は、様々な材料科学研究への展開が可能であるとともに、当該分野の学術の推進にも大きく貢献すること

が期待され、波及効果が大きいと考えている（図IV.3-1）。

また、本事業の研究開発項目④「砂からの有機ケイ素原料製造プロセス技術開発」の中の「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」では砂等の原料からテトラアルコキシシランを製造する技術について、現行のテトラアルコキシシラン製造法より低コスト・低エネルギーな方法に目処をつけている。テトラアルコキシシランは、有機ケイ素機能性化学品の原料となるばかりではなく、ゼオライト、高純度シリカ、複合金属酸化物等の各種無機材料の原料としても有用であり、無機材料分野で利用されることが期待される。



図IV.3-1 波及効果の例

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、産総研所属の研究者・博士研究者・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、産総研の人材育成制度であるイノベーションスクールに採用された2名の博士研究者を本事業に参加させ、実用化までを見据えた研究課題に取り組ませることにより、大学での純粋基礎研究のみでは得られない研究能力を培った。また、事業参加企業においてOJT (On-the-Job Training) を実施していただき、企業での研究開発を実地で体験する機会を得た。

「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

環境部

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（CO₂）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SiO₂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、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、安定的に高機能な有機ケイ素部材を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2010年調査で推定1兆円であり、年率6.2%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17%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、SiO₂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。

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。
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、従来プロセスによる製造と比較して大幅な使用エネルギー削減とそれに伴うCO₂排出量削減を達成する。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

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年度より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、独立行政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、「独立行政法人新エネルギー・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

本プロジェクトは独立行政法人新エネルギー・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。

(別紙) 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。
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。
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実現を行う。

(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。

「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CO₂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CO₂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CO₂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CO₂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/H₂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CO₂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（性能を何ケタ上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、CO₂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。

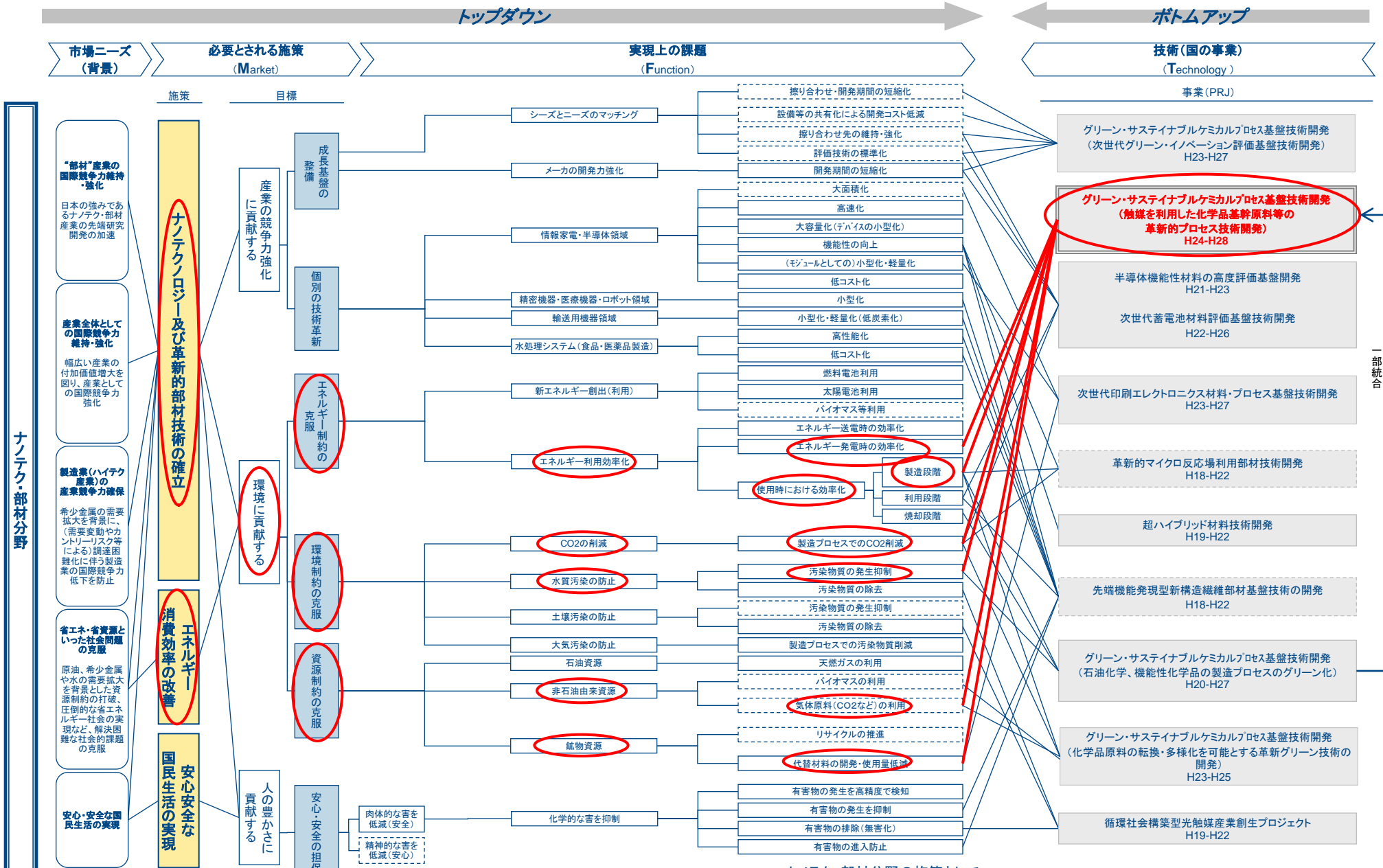
(対処方針②)

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



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)

事業の内容

事業の概要・目的

○グリーン・サステイ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。

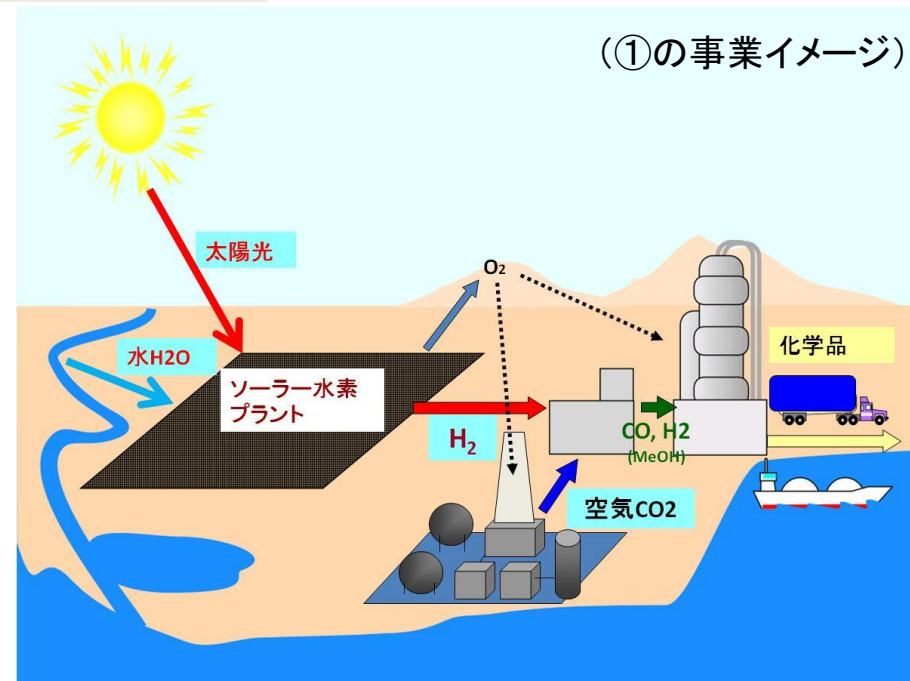
○特に24年度からは、触媒、微生物機能など省エネルギー、省電力の大きな可能性を秘めた未開拓化学技術の徹底活用に着手することにより、化学分野等の抜本的省エネルギー・省電力化を通じた震災対応力の強化を図ることとし、「触媒を利用した化学品基幹原料等の革新的プロセス技術開発」に取り組みます。

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 ₂ 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。

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SiO₂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。

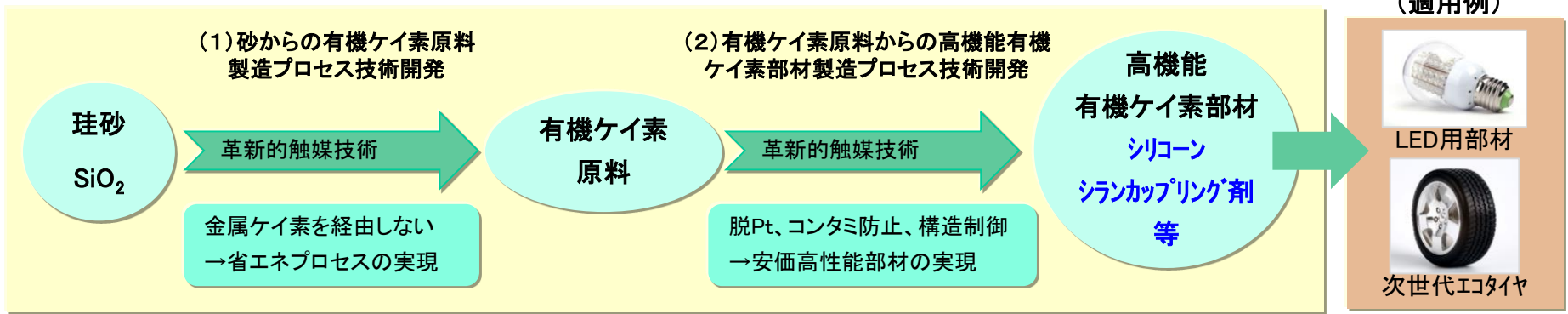
<ポイント>

- ・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

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



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(SiO₂)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（SiO₂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>3) 評価実施の想定と妥当性</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>4) 実施体制の想定と妥当性</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>5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性</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>6) 知財戦略の想定と妥当性</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>7) 標準化戦略の想定と妥当性</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>(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</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>(3) 成果の実用化・事業化の見通しについて</p>
<p>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</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。

様式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（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

【特許】

H 2 5 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	国内	2013/05/ 02 2014/11/ 20	出願 公開	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	出願 公開	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	国内	2014/01/ 08 2015/07/ 16	出願 公開	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
5	産業技術総合研究所	特願 2014-024178 公開 2015-151345	国内	2014/02/ 12 2015/08/ 24	出願 公開	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 公開 2015-155387	国内	2014/02/ 20 2015/08/ 27	出願 公開	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/JP2014/0 55584 W02014/13682 2	PCT	2014/03/ 05 2014/09/ 12	出願 公開	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	国内	2014/03/ 25 2015/10/ 22	出願 公開	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

H 2 6 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	国内	2014/04/ 02 2015/11/ 09	出願 公開	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
4	産業技術総合研究所	特願 2014-119539 特開 2015-231965	国内	2014/06/ 10	出願 公開	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
6	産業技術総合研究所	特願 2014-126314 特開 2016-003326	国内	2014/06/ 19	出願 公開	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 特願 2016-008176	国内	2014/06/ 20	出願 公開	シロキサン化合物の製造方法	中島裕美子、佐藤一彦、島田茂
8	産業技術総合研究所	特願 2014-140459 公開 2016-017010	国内	2014/07/ 08	出願 公開	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 公開 2016-017071	国内	2014/07/ 11	出願 公開	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 公開 2016-034912	国内	2014/08/ 01	出願 公開	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
17	(独) 産業技術総合研究所	PCT/JP2015/052996 W02015/115664 特願 2015-560077	PCT 国内	2015/02/ 03 2015/08/ 03 2016/08/ 02	出願 公開	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

H 2 7 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
6	(国研) 産業 技術総合研究 所	PCT/JP2015/0 80709 W02016/02140 2	PCT	2015/07/ 21 2016/02/ 11	出願 公開	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 0	(国研) 産業 技術総合研究 所	US2016/00022 71 04/772741	国外 (ア メリ カ)	2015/09/ 03 2016/01/ 07	出願 公開	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
1 1	(国研) 産業 技術総合研究 所	DE11/2014/00 1149.5	国外 (ド イ ツ)	2015/09/ 07 2015/11/ 19	出願 公開	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

【論文】

H 2 6 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	(独) 産業 技術総合 研究所、信	Acid-Catalyzed Condensation Reaction of Phenylsilanetriol:	Organometallics , 2014, 33 (22), 6278.	有	2014/11

	島裕美子、 安藤亘、佐 藤一彦、湯 本嘉恭、松 井智波、島 田茂	越化学工 業(株)	Unexpected Formation of <i>cis, trans</i> -1,3,5-Trihydroxy- 1,3,5- triphenylcyclotrisiloxane as the Main Product and Its Isolation			
--	---	--------------	--	--	--	--

H27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、Su bhabrata 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 Srin ivas、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, 5, 2081-2084.	有	2015/04
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, 80, 7317-7320 (2015).	有	2015/06 /18
4	Kazumasa Hayasaka, Kouji Ka mata, Hir oshi Naka zawa	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, 89, 394-404.	有	2016/03 /15 (Web: 2015/12 /07)

H 2 8 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)/NaBH ₄ -catalyzed hydrosilylation of 1,3-dienes, alkenes and alkynes	J. Organometal. Chem., 2016 , 809, 57-62.	有	2016/05/01
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 , 52 , 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. 2016 , 2882-2886.	有	2016/5/27
4	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, 2016 , 45(7), 828-830	有	2016/07/01
5	Oguri. N.; Egawa. Y.; Takeda. N.; Unno.	国立大学法人群馬大学	Janus-Cube Octasilsesquioxane: Facile Synthesis and Structure Elucidation	Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2016 , 55 (32), 9336-9339.	有	2016/08/01

	M.					
6	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., 2016 , 820, 14-19.	有	2016/10 /01
7	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	有	(Web: 2016/08 /08)
8	Subhabrata Banerjee, Sho Katao ka, Toshik azu Takaha shi, Yoshi hiro Kamim ura, Kunio Suzuki, K azuhiko Sa to, Akira Endo	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	有	(Web: 2016/08 /22)
9	Yuma Koma ta, Masas hi Yoshik awa, Yasu hiro Tamu ra, Hiroa ki Wada, Atsushi S himojima, Kazuyuki Kuroda	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.	有	(Web: 2016/09 /23)

【外部発表】

(a) 学会発表・講演

H 2 4 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

H 2 5 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	2013/12/0 5
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	2014/01/2 0
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	2014/02/1 4
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)	2014/03/2 7
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)	2014/03/2 8
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)	2014/03/2 8
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)	2014/03/2 8
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)	2014/03/2 9
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)	2014/03/3 0

H26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	2014/08/0 3

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 ₂	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 th 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	2015/03/2 7
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	2015/03/2 8
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(II) as a catalyst precursor	日本化学会第 95 春季年会	2015/03/2 9
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

H 2 7 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	第 48 回有機金属 若手の会夏の学	2015/07/1 5

			換反応	校	
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	イミノビ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	2016/09/0 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	2015/09/0 8
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	2015/09/1 4
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	2015/09/1 6
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	2016/09/2 3
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 C S J 化 学フェスタ 2015	2015/10/1 5
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 C S J 化 学フェスタ 2015	2015/10/1 3
12	○石元慎也、	学校法人関	DMF保護パラジウムナノ粒子を	第 5 回 C S J 化	2015/10/1

	岡秀雄、中道星也、大洞康嗣	西大学	用いたハロゲン化アリールとシランのカップリング反応	学フェスタ 2015	3
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 C S J 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	2015/10/19
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	2015/10/19
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	2015/10/19
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	2015/10/20
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	2015/10/23
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	2015/10/23
20	○近藤壮一、吉川昌、下嶋	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	第 3 4 回 無機高分子研究討論	2015/11/05

	敦、和田宏 明、黒田一幸		ポリシロキサンの精密合成	会	
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、	(国研)産業	層間に有機ケイ素材料を持つ	化学工学会 第	2016/03/1

	遠藤明	技術総合研 究所	ハイブリッド型ペロブスカイ トの作製	81 年会	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
32	○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、	(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 9 6 春季年会 (2016)	2016/03/2 4

	島田茂、佐藤一彦				
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	Synthesis and Structure of Janus Octasilsesquioxane	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、	(国研)産業	原理的に副生成物を生じない	日本化学会 第	2016/03/2

	Kappam、佐藤一彦、島田茂	技術総合研究所	シロキサン結合形成法の開発	9 6 春季年会 (2016)	5
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9 6 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9 6 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	Synthesis and Structure of Janus Octasilsesquioxane	日本化学会 第9 6 春季年会 (2016)	2016/03/27

H 2 8 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 フェ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	(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

	安、韓立彪、島田茂、佐藤一彦				
5	○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
6	○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
7	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
8	○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
9	○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)アシ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
10	○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
11	○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
12	○松本和弘、K	(国研)産業	シリルエステルのヒドロシリ	第20回ケイ素化	2016/10/7

	appam Veetil l Sajna、佐藤 一彦、島田茂	技術総合研 究所	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	学協会シンポジ ウム	
13	○Butera Val eria、崔隆基、 深谷訓久、崔 準哲、島田茂、 佐藤一彦	(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
14	○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	2017/03/0 6
15	○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	2017/03/0 6

(b) 新聞・雑誌等への掲載

H26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 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

H28年度

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月日
1	群馬大学、産業技術総合研究所	新物質「ヤヌスキューブ」群馬大大学院が新合成法	日本経済新聞	2016/05/28
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	2016/05/28
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	2016/05/28
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	2016/05/28
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	2016/05/30
6	群馬大学、産業技術総合研究所		上毛新聞	2016/05/30
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)	2016/05/31
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	2016/06/02

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	2016/06/02
10	群馬大学、産業技術総合研究所		読売新聞	2016/06/03
11	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	2016/06/17