

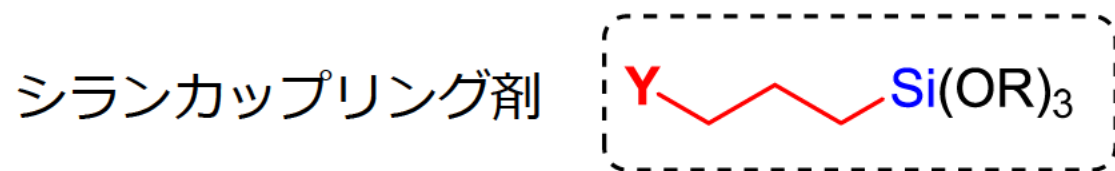
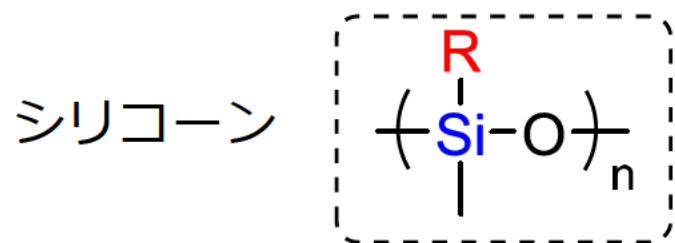
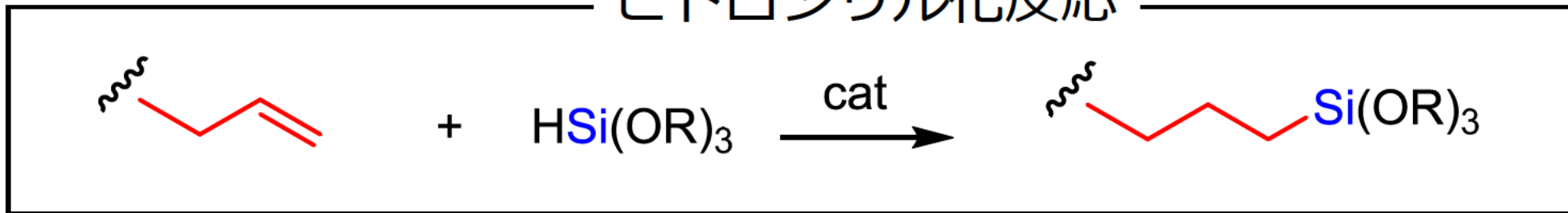
2022.2.25

有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発  
最終成果報告会プログラム

# 高機能ヒドロシリル化触媒の開発 ／ケイ素-炭素結合形成技術

産業技術総合研究所 中島裕美子

# ヒドロシリル化反応



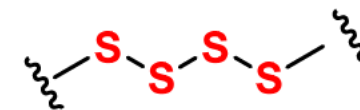
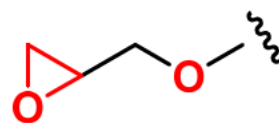
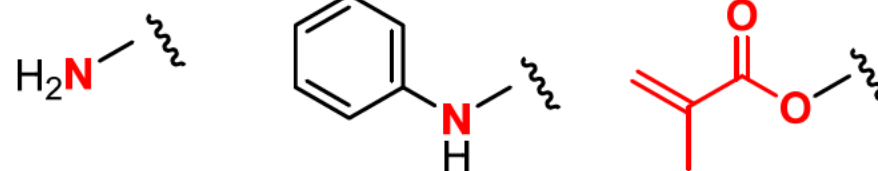
オイル



レジン



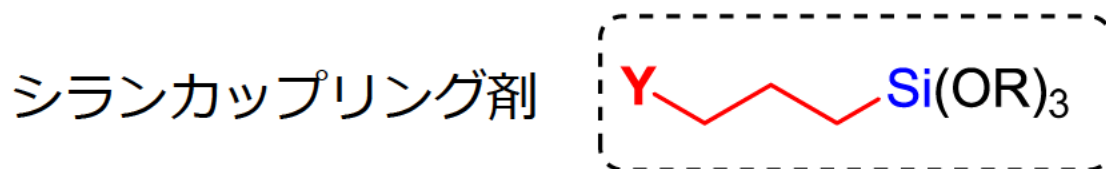
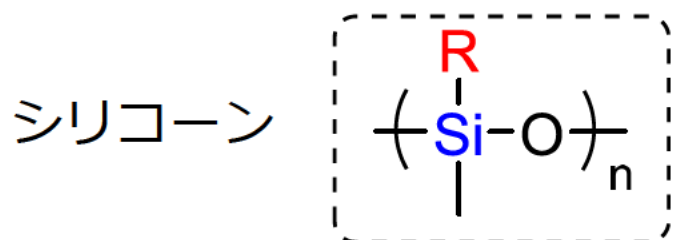
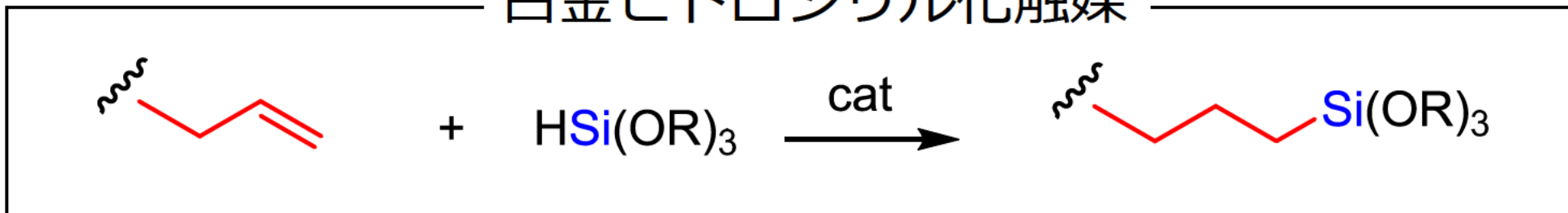
ゴム



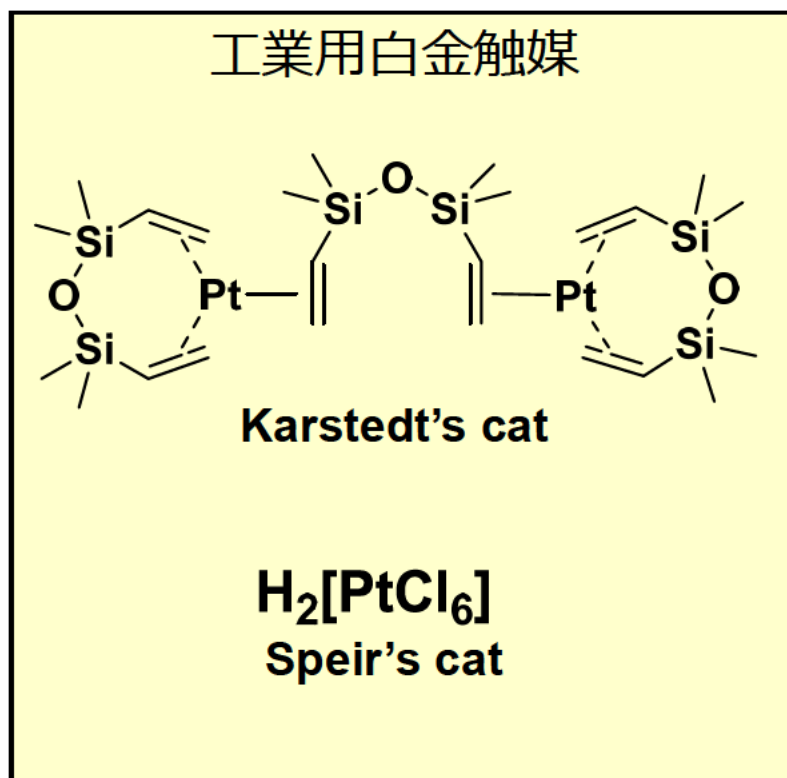
接着剤・食品・化粧品・建材等

半導体・エレクトロニクス・輸送機・タイヤ等

## 白金ヒドロシリル化触媒



Y: N系、O系、S系配位性官能基



### 問題点

✓ 白金が高価で希少である

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

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

✓ 副反応が進行する (水素化・異性化)



✓ 配位性官能基により失活する

高機能有機ケイ素材料の効率合成が困難

## 本研究

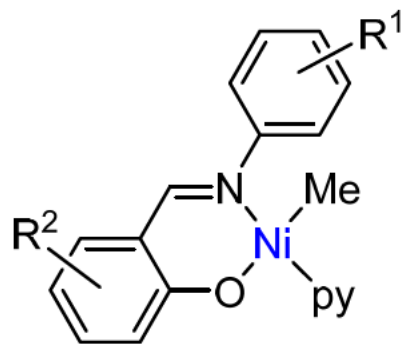
“有機ケイ化学産業における共通課題の解決に挑戦”

**成果① 安価なニッケルヒドロシリル化触媒の開発**

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

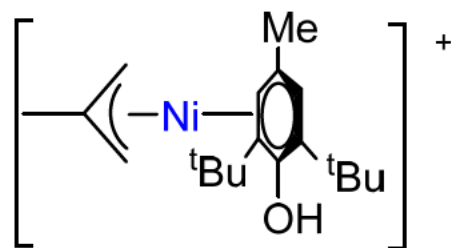
# 安価なニッケルヒドロシリル化触媒の開発

## 室温で高選択的にヒドロシリル化体を生成



*Catal. Sci. Tech.* **2015**.

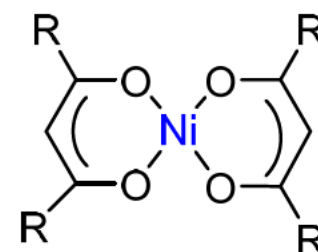
✓ 簡便な触媒合成



*Chem. Commun.* **2016**.

✓ 簡便な触媒合成

✓ ジヒドロシランの選択的  
モノアルキル化

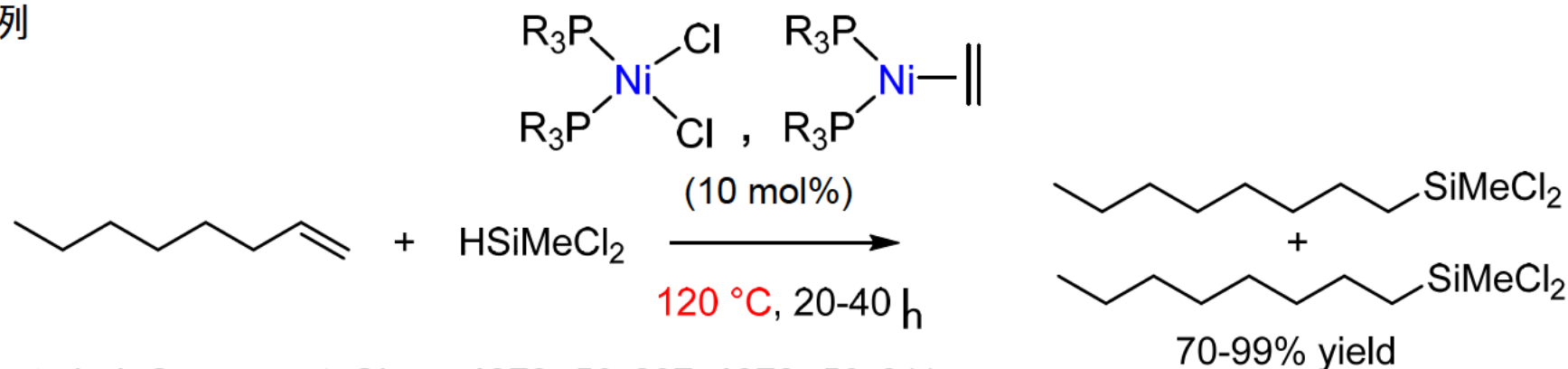


+ additives  
( $B(C_6F_5)_3$ ),  $NaBEt_3H$ , etc)

*J. Organomet. Chem.* **2016**.

✓ 空气中利用可能

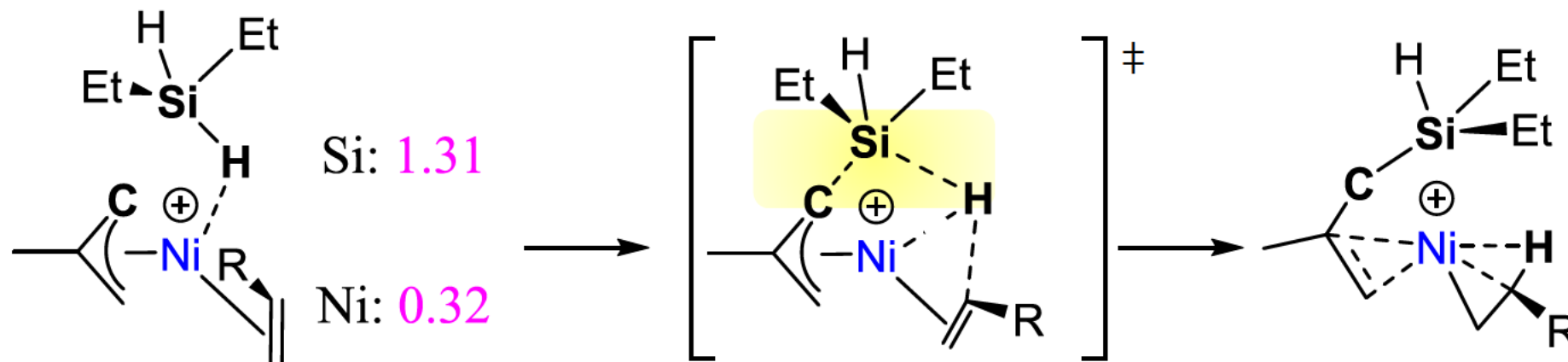
従来例



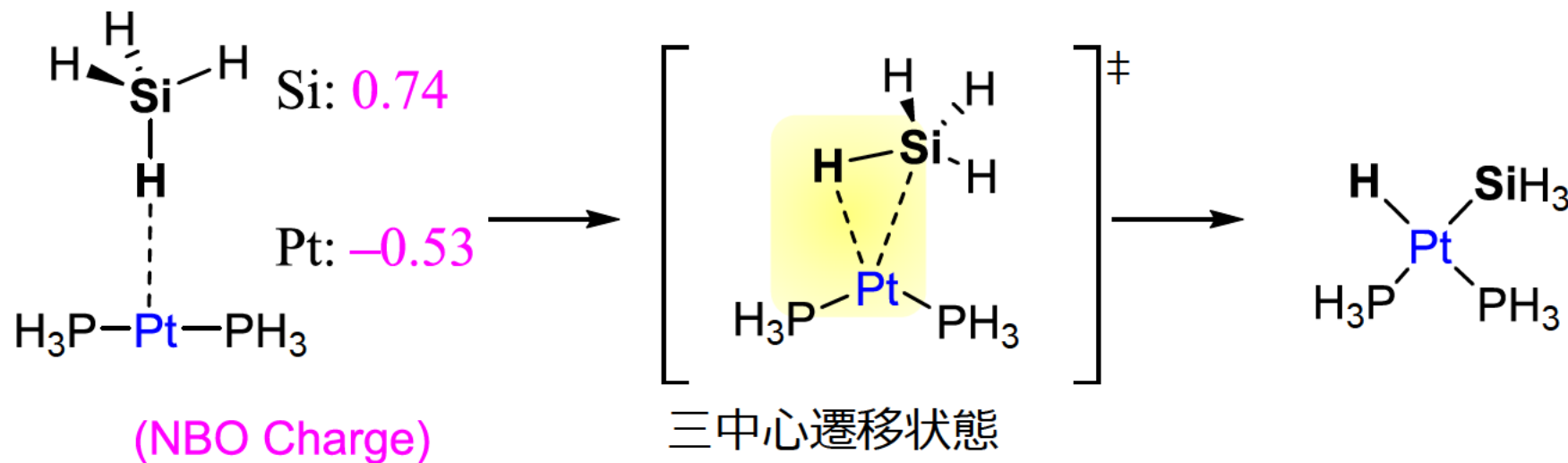
Tamao et al. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 297; **1973**, 50, 311.

# 新しいSi-H結合切断メカニズム

## ニッケルアリル錯体によるSi-H結合切断

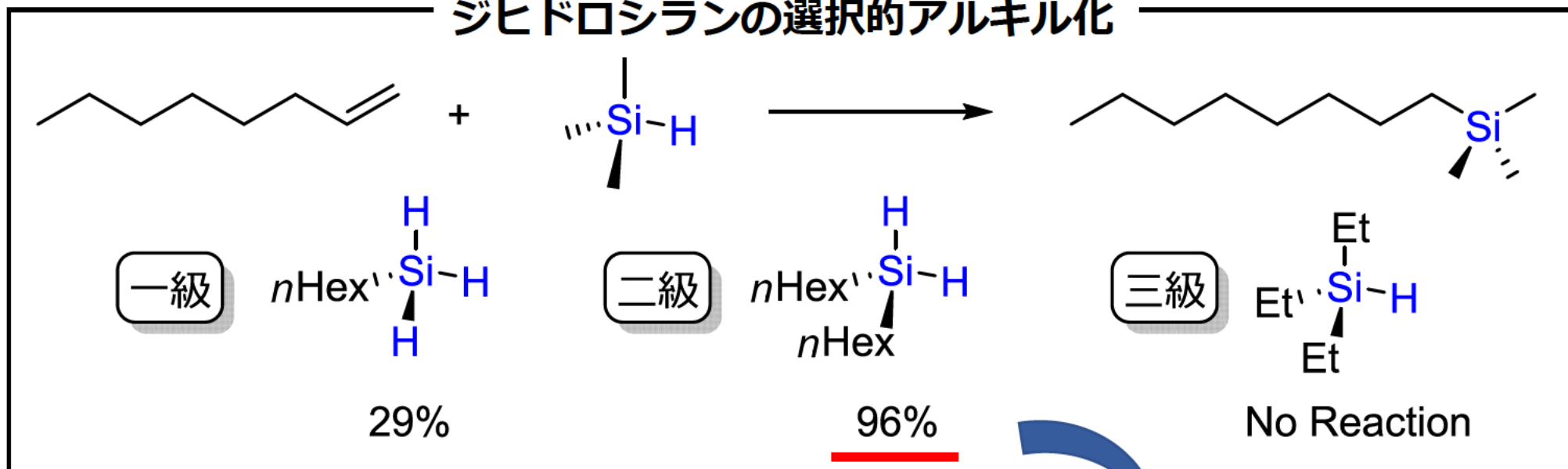


## 白金(0)錯体によるSi-H結合切断

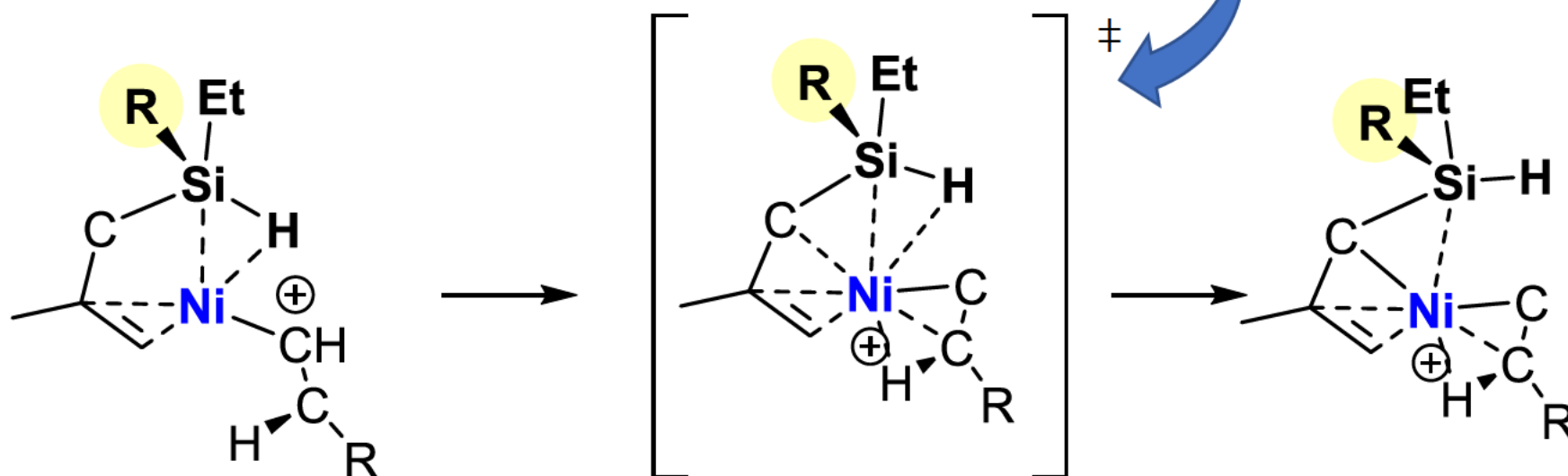


# 白金触媒にはない反応選択性

## ジヒドロシランの選択的アルキル化

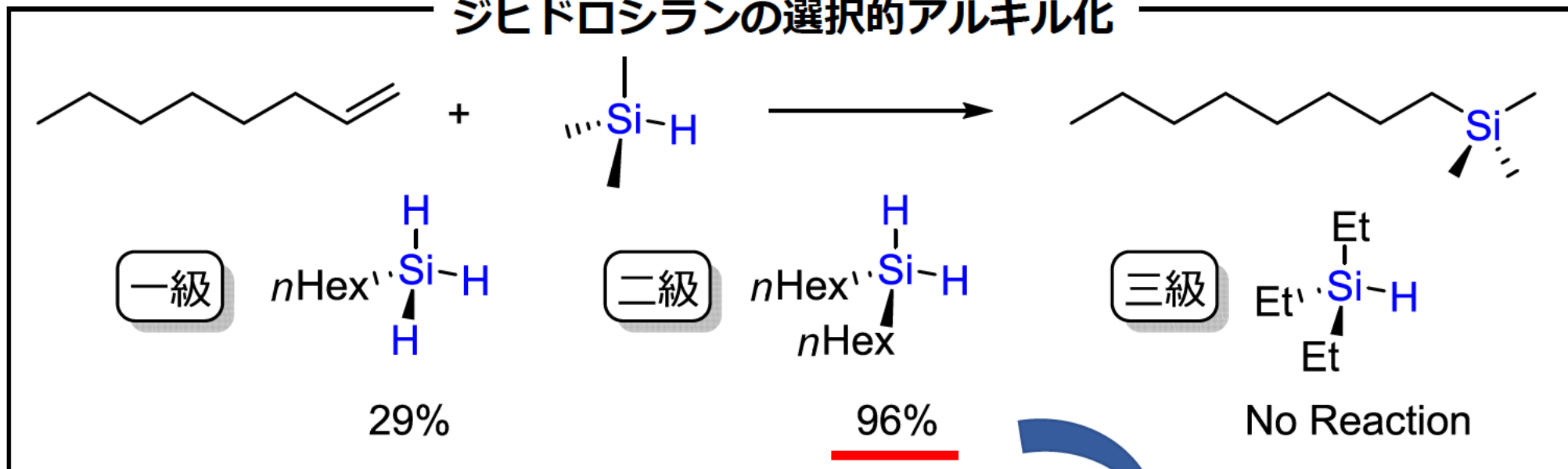


律速段階のエネルギー障壁が一番低い (23.5 kcal/mol)



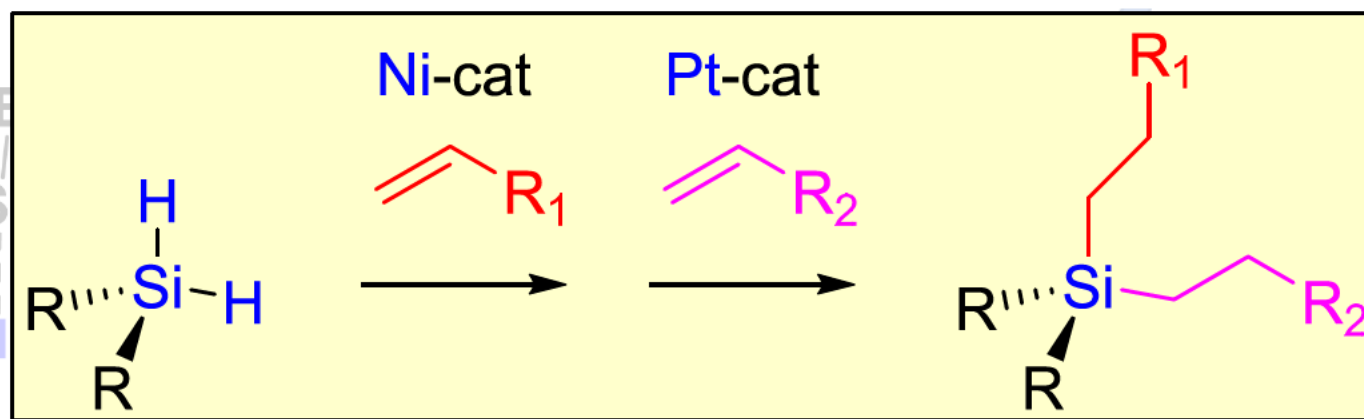
# 白金触媒にはない反応選択性

## ジヒドロシランの選択的アルキル化



律速段階のT-エリゴ二配位が一乗低い (22.5 kcal/mol)

## シラン原料の精密合成：異なるアルキル基の選択的導入

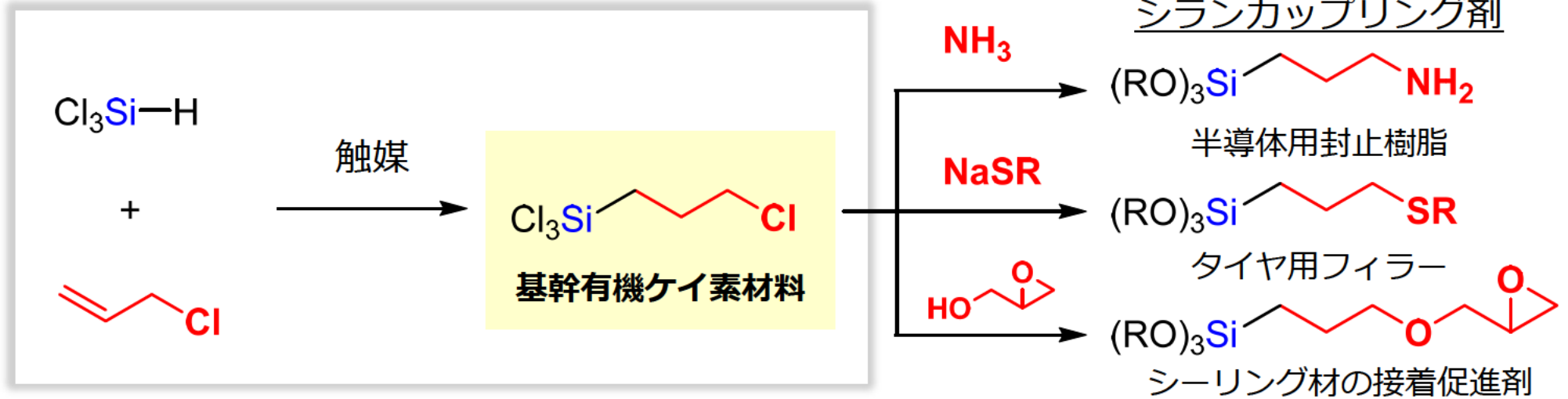




② シランカップリング剤の効率合成に資する新規ヒドロシリル化触媒の開発

②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応の開発

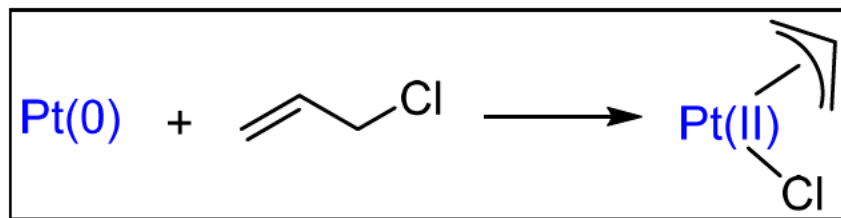
トリクロロシランと塩化アリルのヒドロシリル化



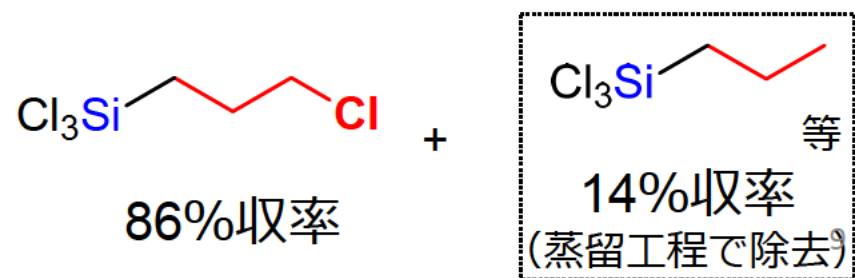
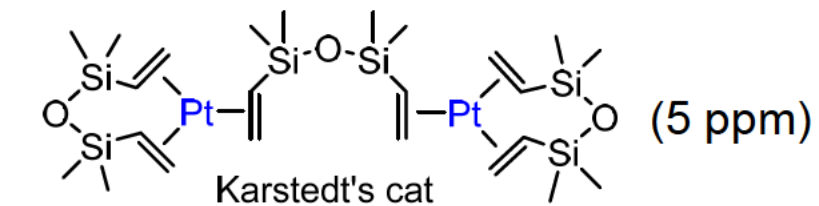
既存の白金触媒技術：望まない有機ケイ素化合物が副生

現行法：

触媒失活過程

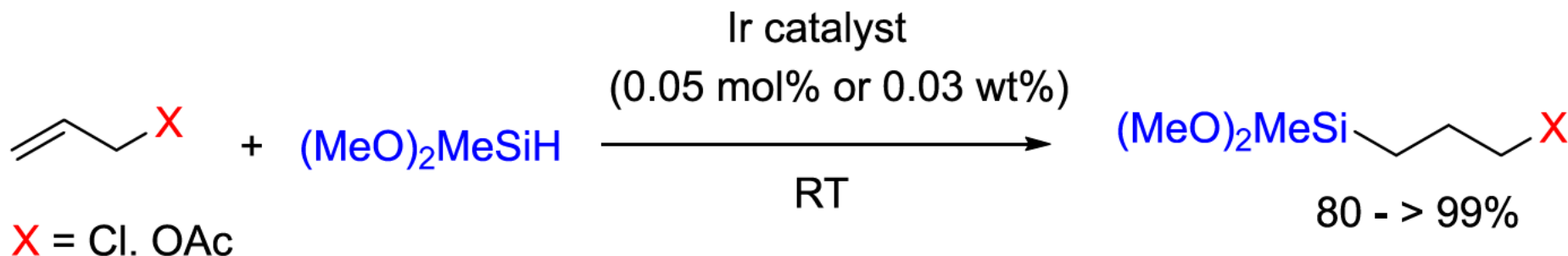


不活性

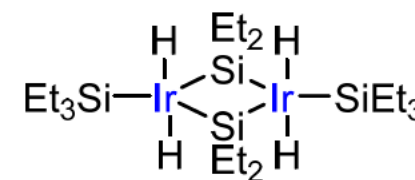
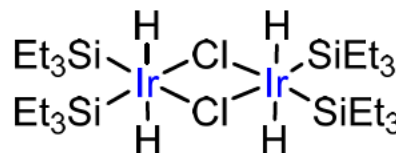
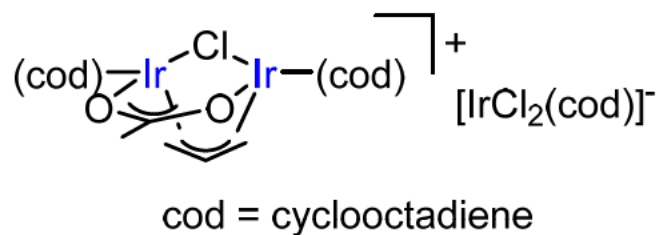


② シランカップリング剤の効率合成に資する新規ヒドロシリル化触媒の開発

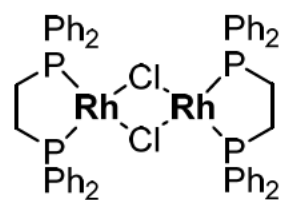
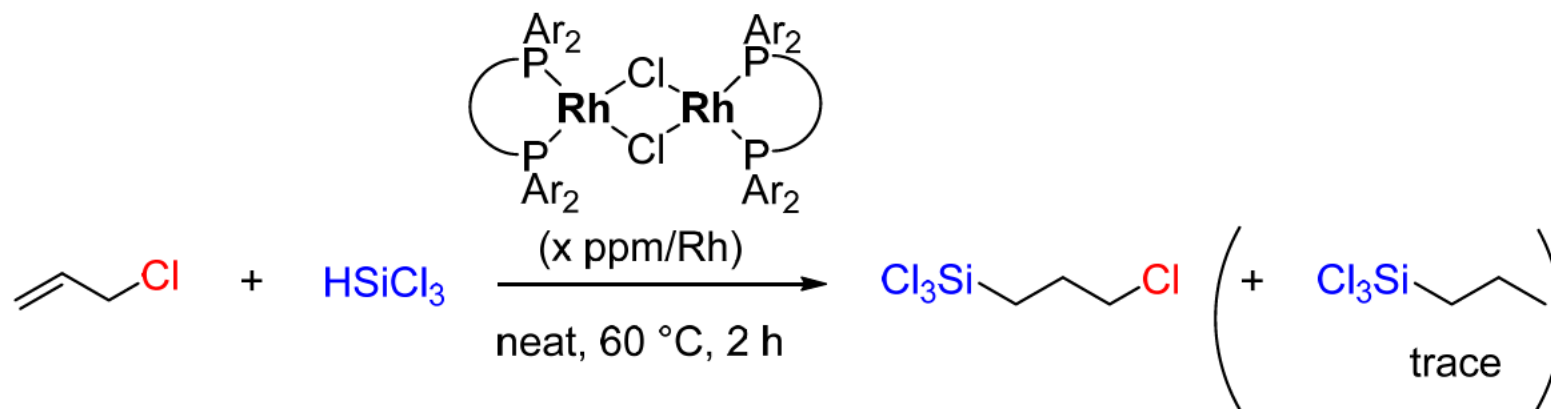
②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応の開発



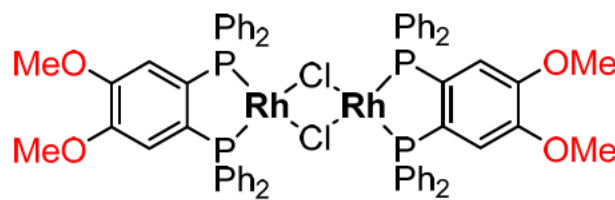
イリジウム触媒前駆体



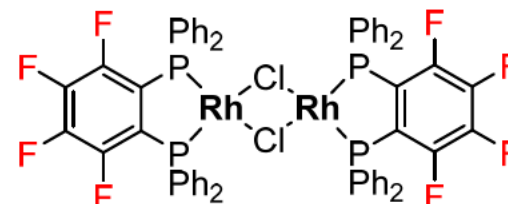
## ②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応



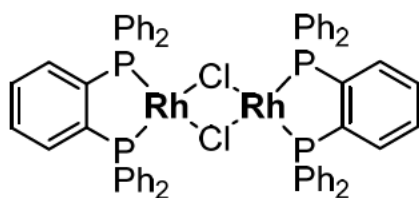
500 ppm: 3%



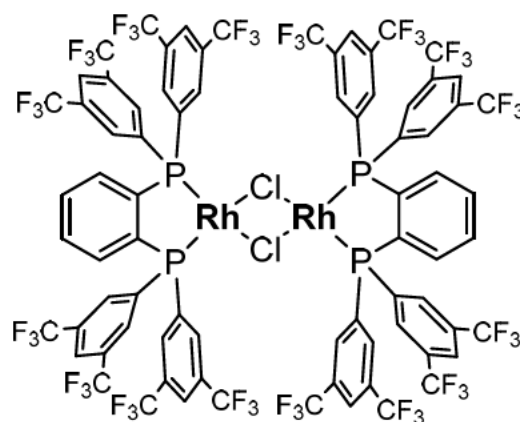
50 ppm: < 5%



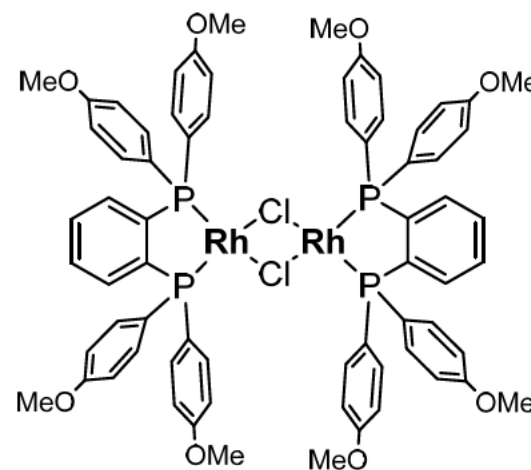
5 ppm: 70% (TON 140,000)



50 ppm: > 95%

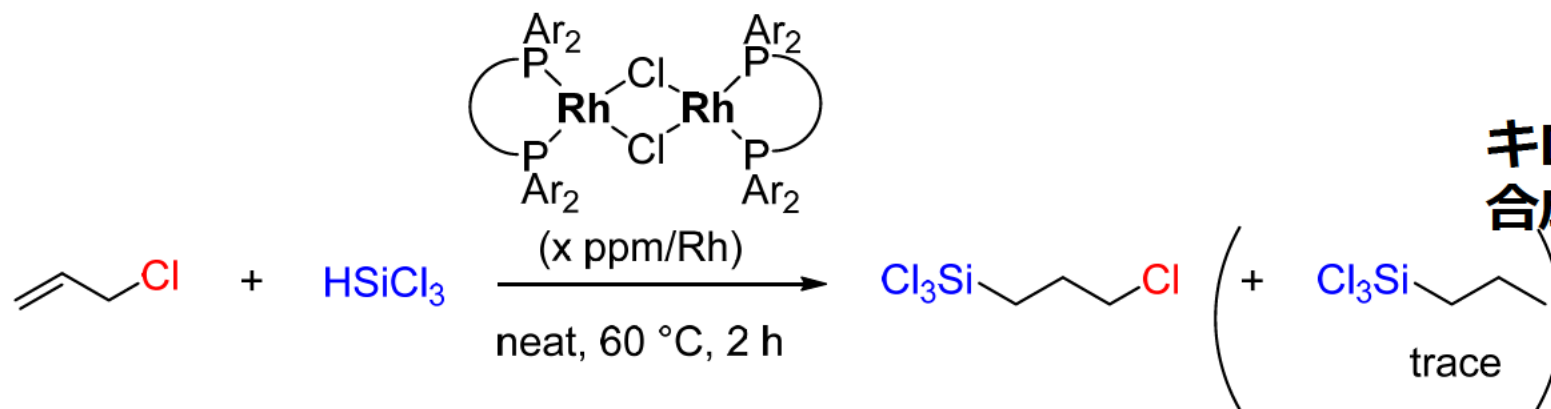


50 ppm: < 5%

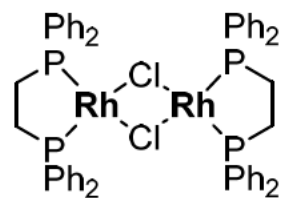


50 ppm: < 5%

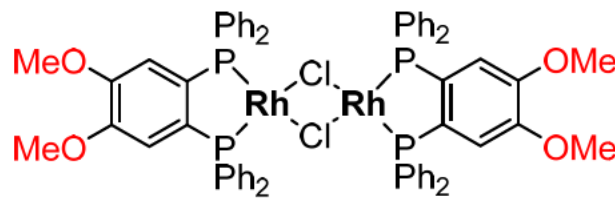
## ②-1 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応



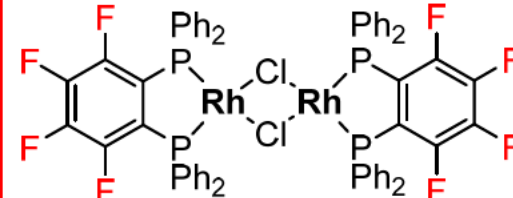
キログラムスケール  
合成を達成



500 ppm: 3%

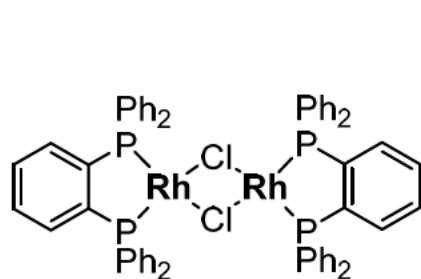


50 ppm: < 5%

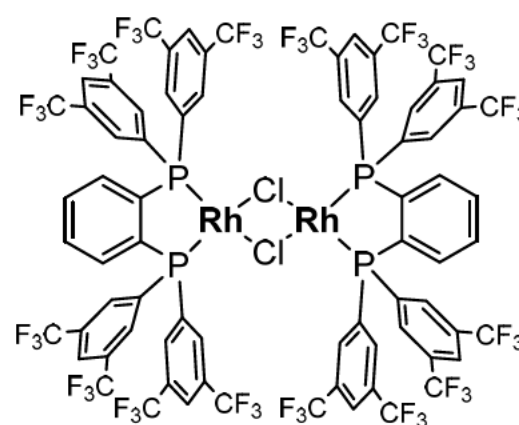


5 ppm: 70% (TON 140,000)

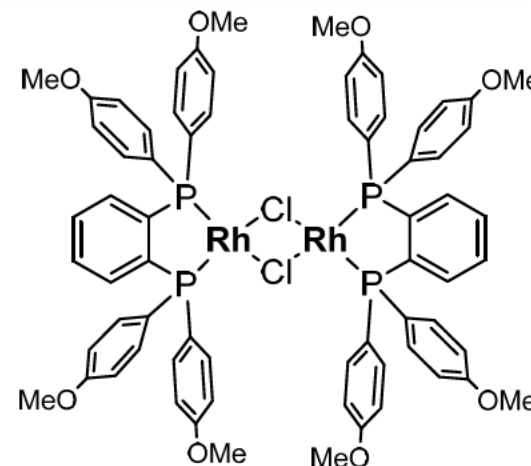
50 ppm: 91%



50 ppm: > 95%

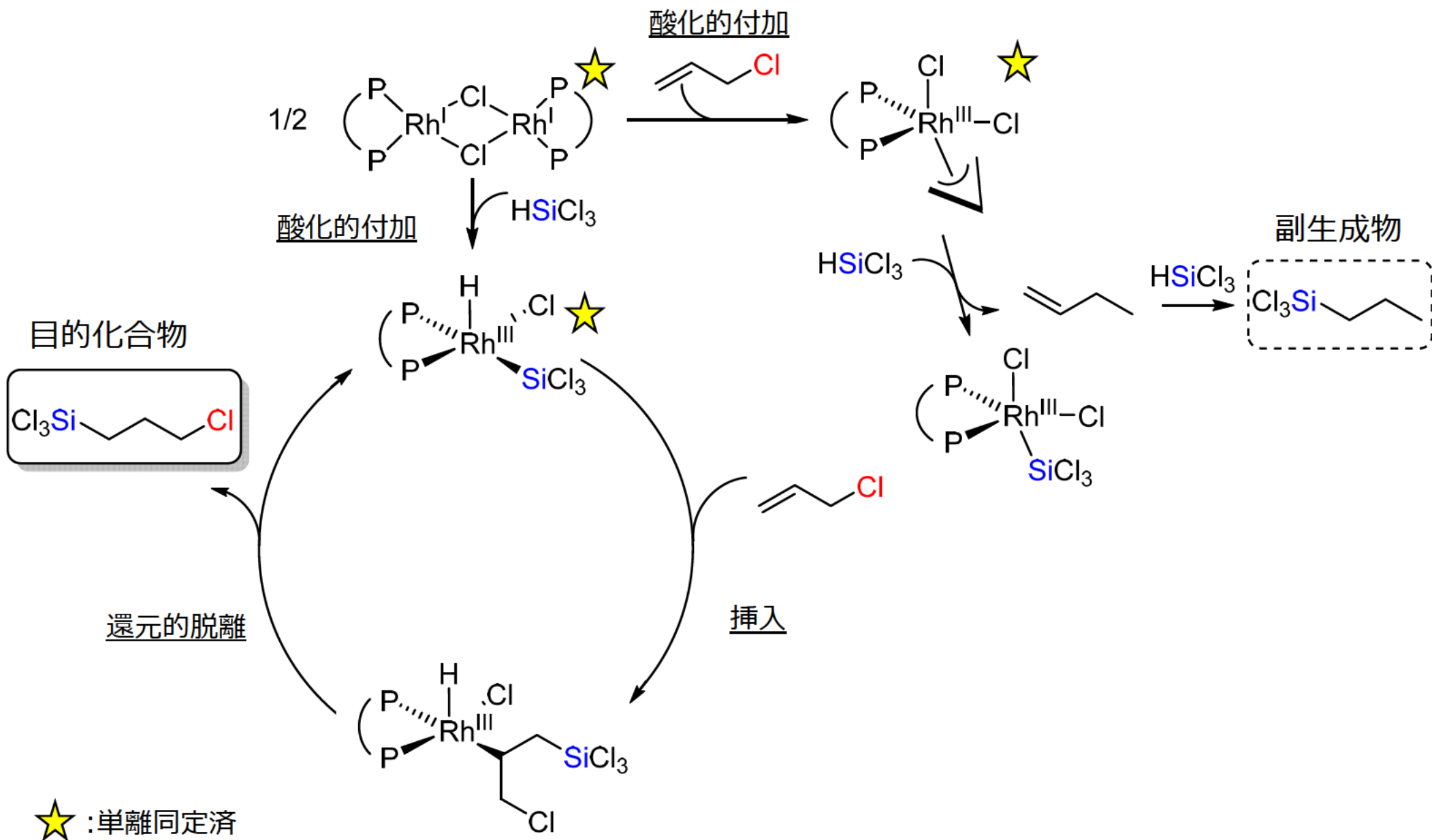


50 ppm: < 5%

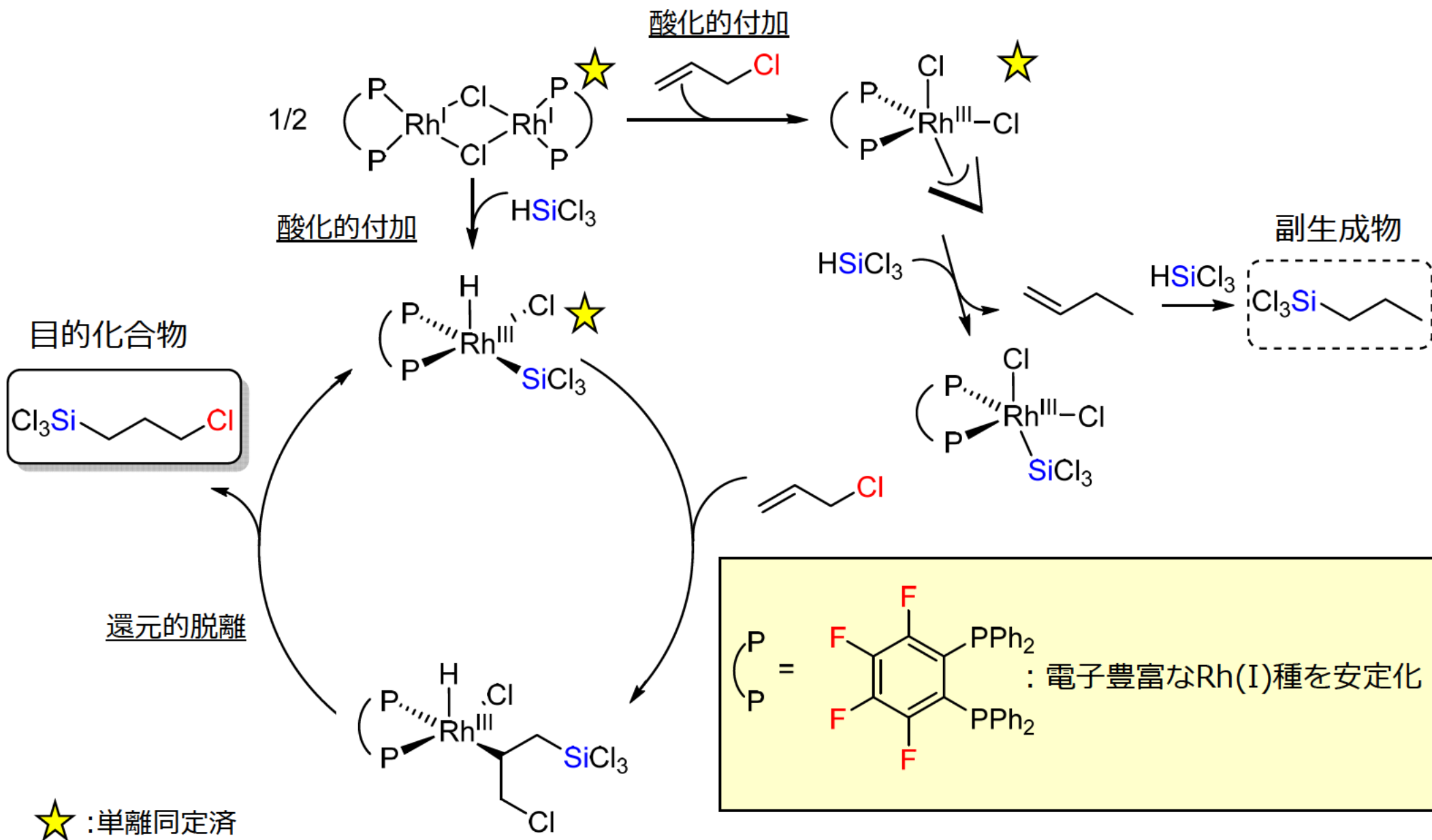


50 ppm: < 5%

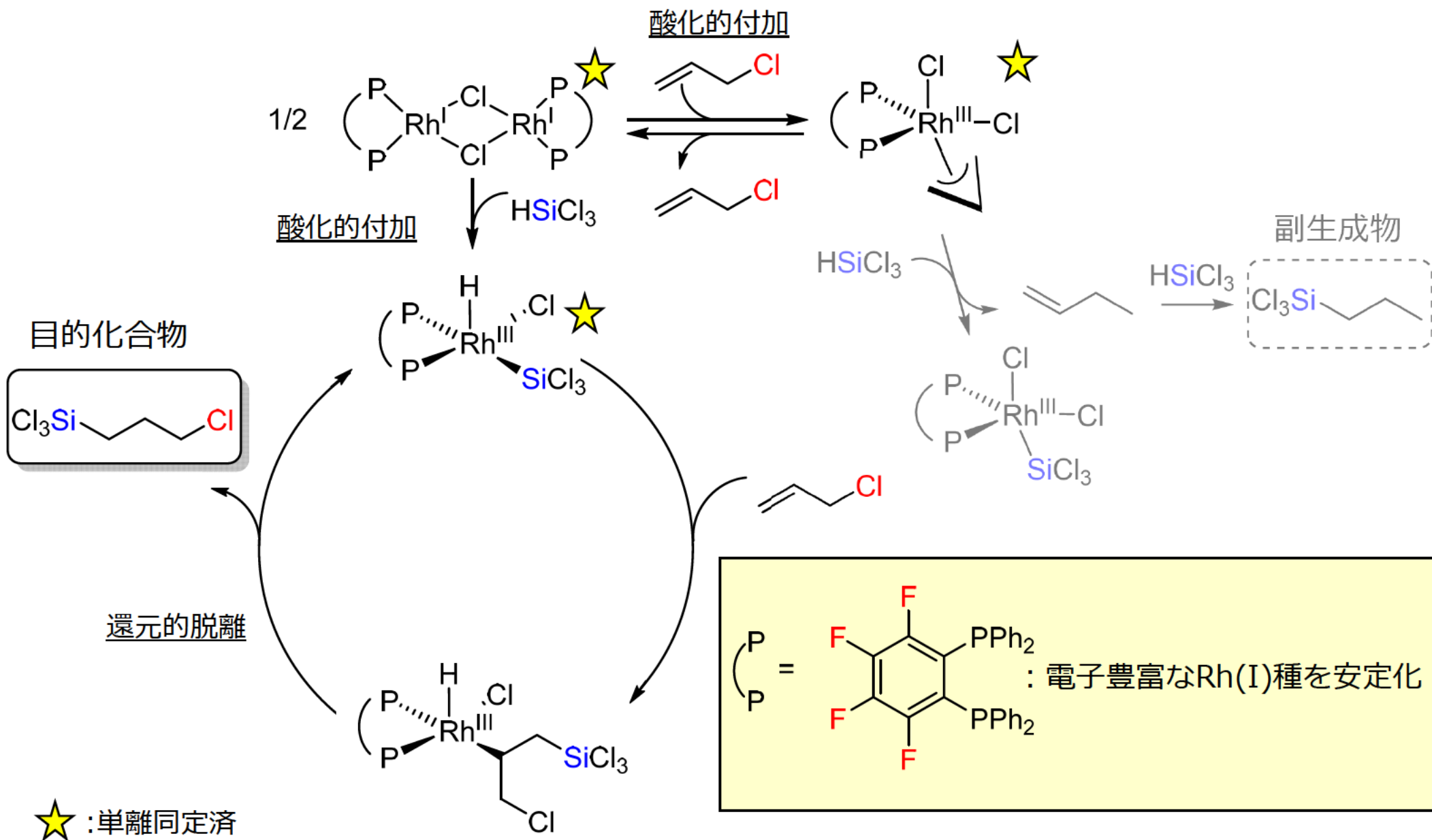
## ②-1 反応機構



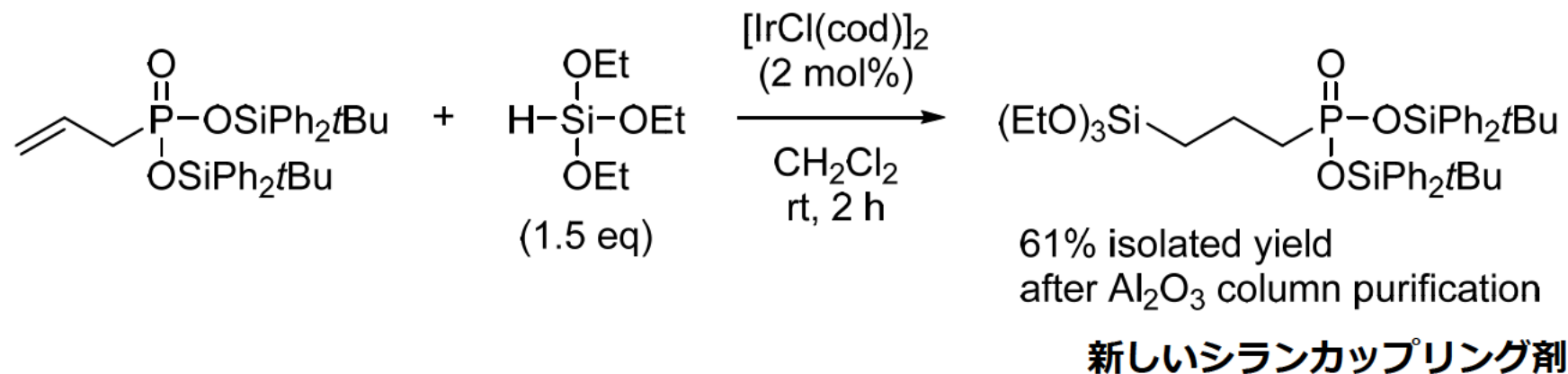
## ②-1 反応機構



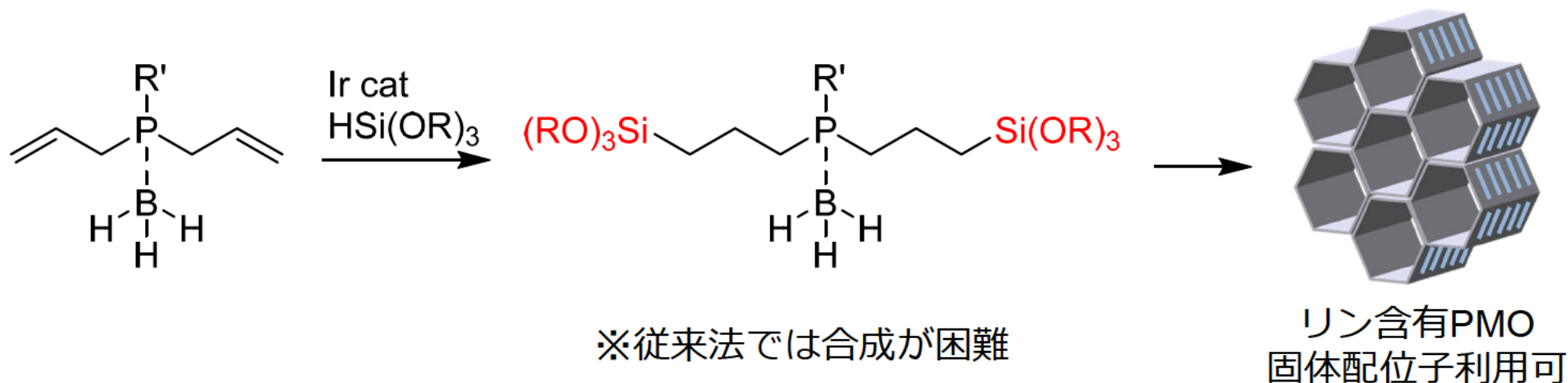
## ②-1 反応機構



## ②-2 アリル系リン化合物の選択的ヒドロシリル化反応



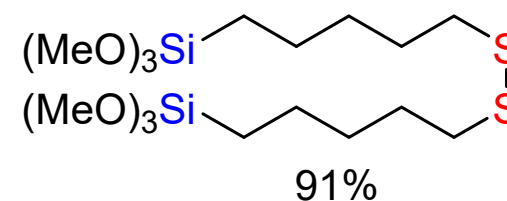
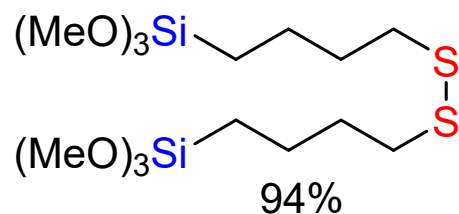
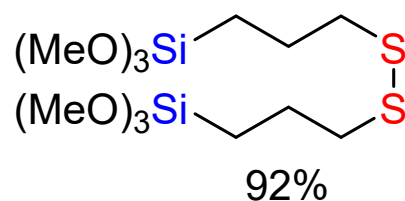
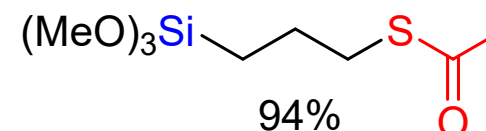
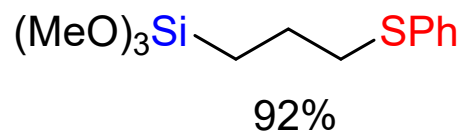
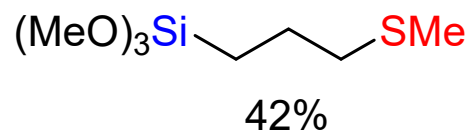
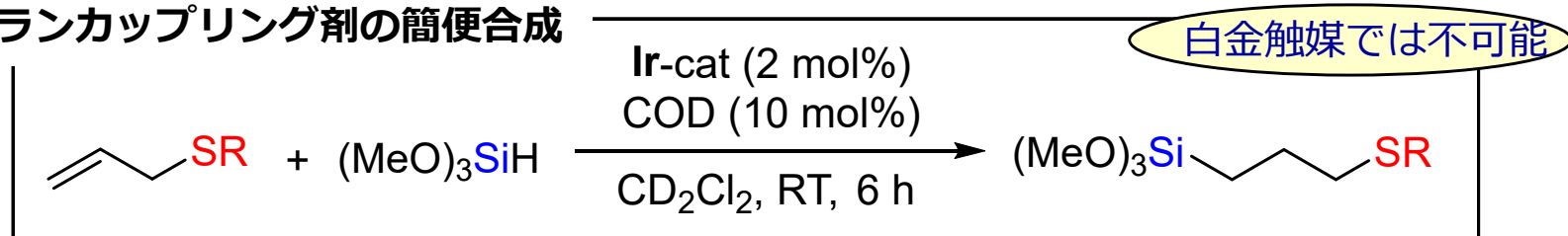
### ・ ビスアリルホスフィンボランのヒドロシリル化



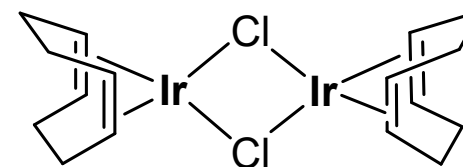
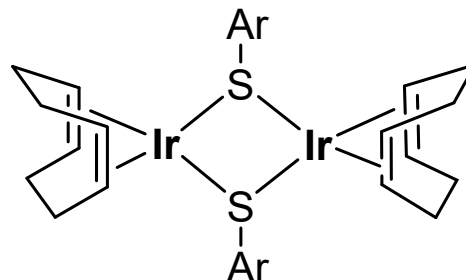
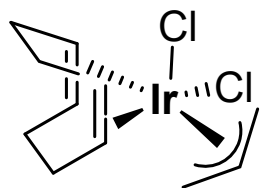


## ②-3 アリル系硫黄化合物の選択的ヒドロシリル化反応

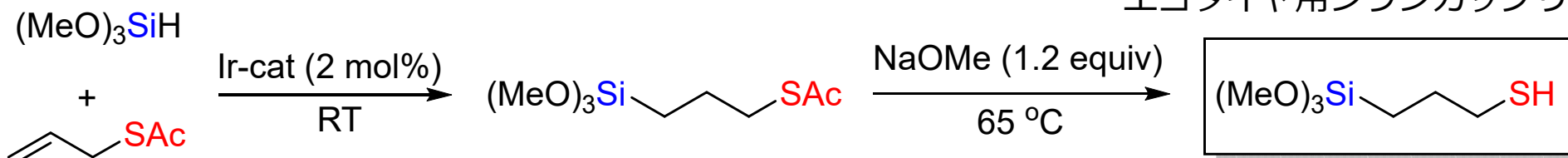
タイヤ用シランカップリング剤の簡便合成



Ir-cat:

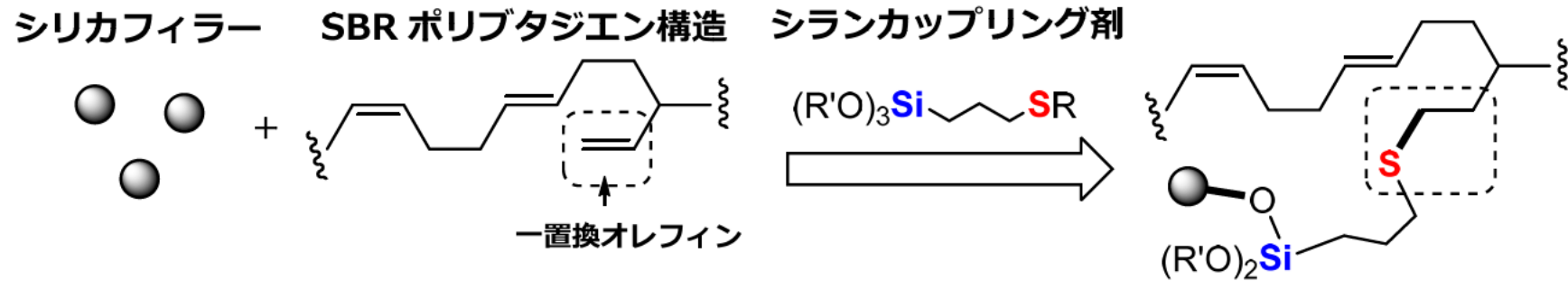
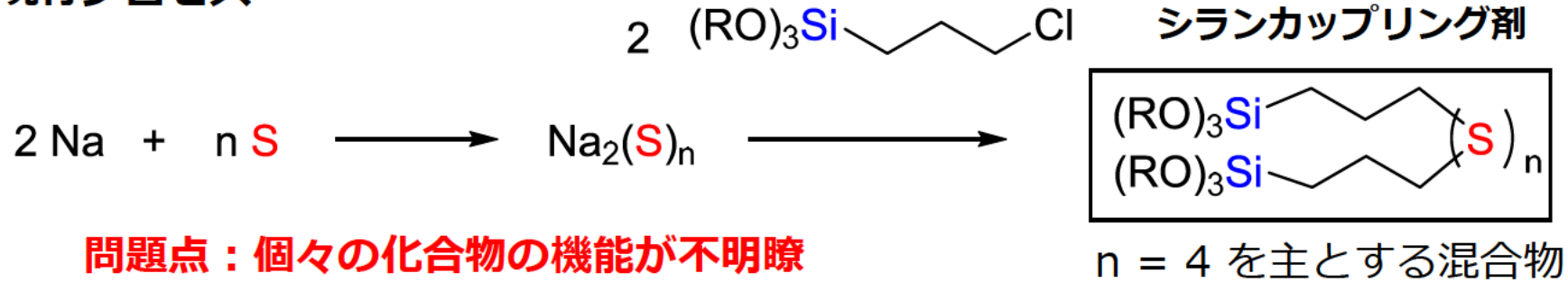


エコタイヤ用シランカップリング剤



## ②-3 企業連携への展開

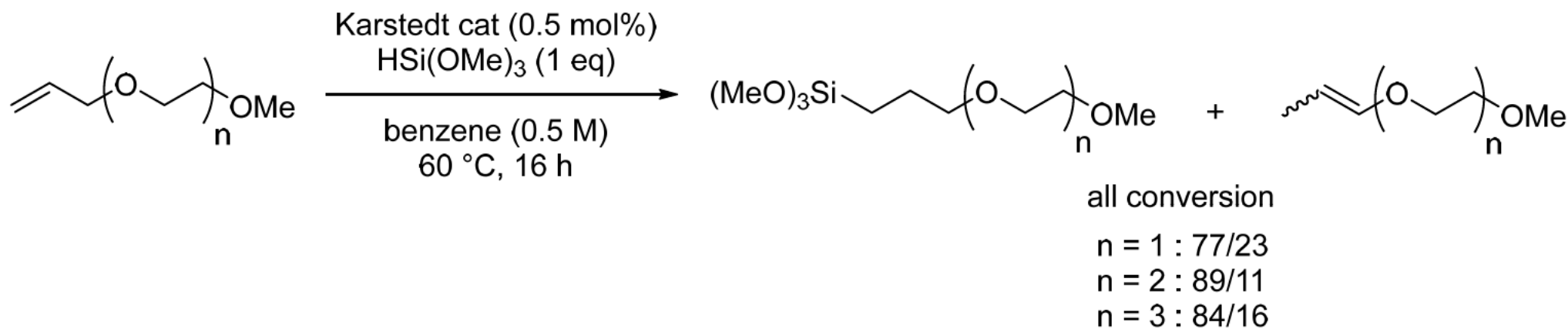
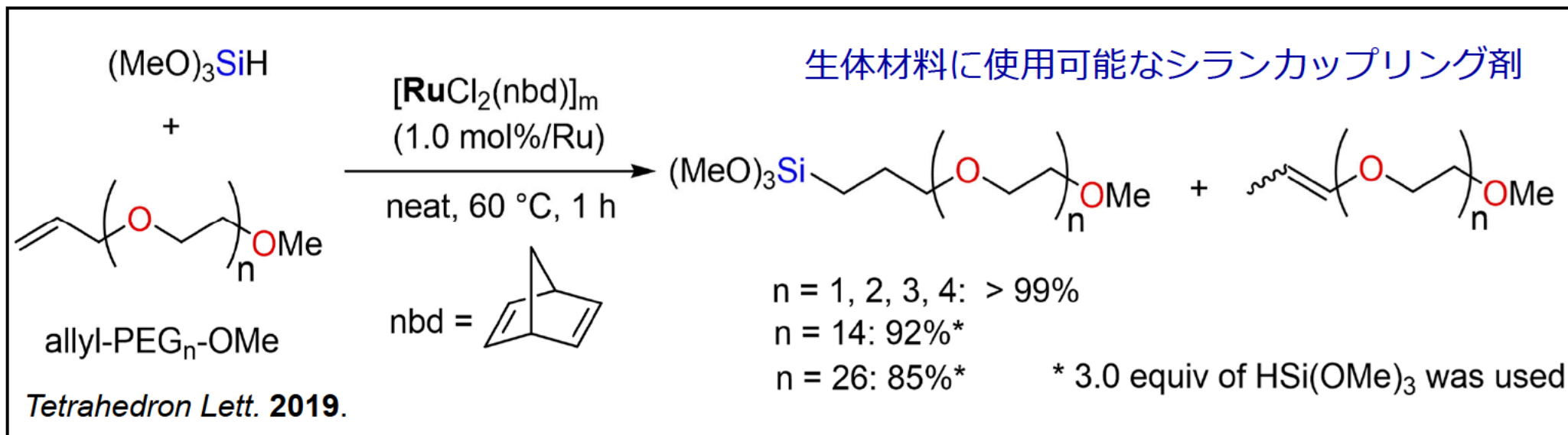
現行プロセス



企業連携① 種々の含硫黄シランカップリング剤の選択的精密合成技術

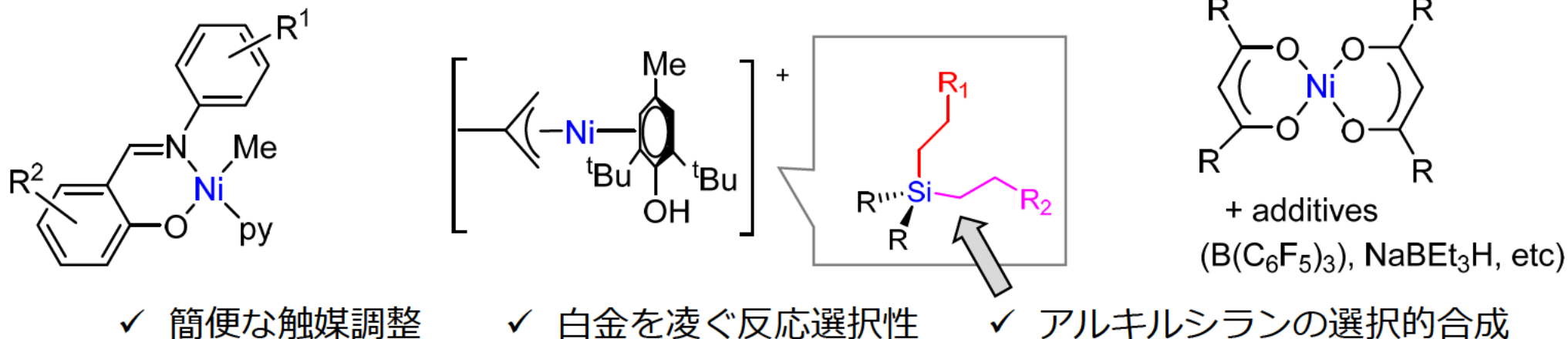
➡ それぞれのシランカップリング剤の機能解明

## ②-3 PEG末端アリル基の選択的ヒドロシリル化反応

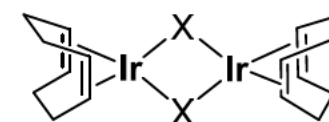
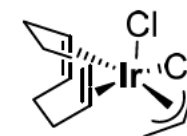
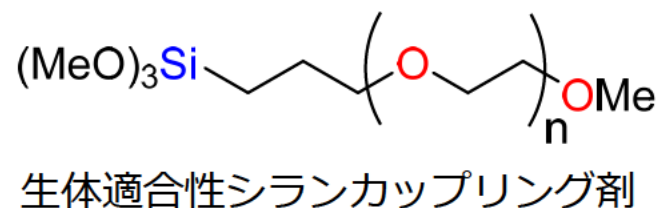
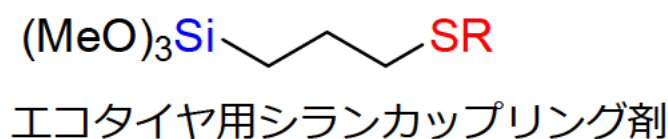
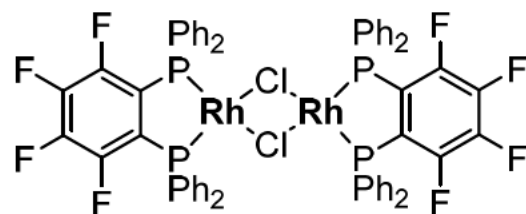
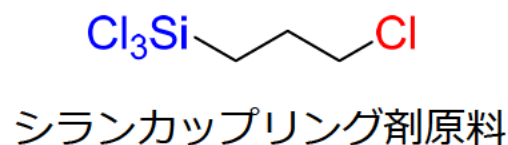


## 有機ケイ化学産業における共通課題の解決

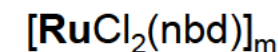
## 成果① 安価なニッケルヒドロシリル化触媒の開発



## 成果② 白金触媒では困難なシランカップリング剤の効率合成



X = Cl, SAr



原著論文 10報 (総引用数 141) ・ 総説 2報 (総引用数 311) ・ 解説記事 1報  
特許 5件 (権利化済) 1件 (出願)

## 謝辞

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