

シランカップリング剤を高選択的に合成する新規触媒の開発

SATテクノロジー・ショーケース2021

■ はじめに

同一分子内に有機官能基とアルコキシ基をそれぞれ有するケイ素化合物をシランカップリング剤と呼ぶ(図1a)。これらは本来であれば接着しにくい有機材料と無機材料とを化学結合や加水分解および脱水縮合で結びつけることができるため(図1b)、複合材料の合成や、金属表面の被膜など、様々な用途で用いられている。一般的に、シランカップリング剤はPt触媒下でヒドロシランとアルケンとの反応(ヒドロシリル化反応)により合成される。しかし、従来の白金触媒では脱水素シリル化体や、アルケンの異性化体など、多くの副生成物が生成するため、高選択的にシランカップリング剤を合成する触媒の開発が求められている。そこで、本研究では2種類のシランカップリング剤に着目し、高選択的に目的のシランカップリング剤を合成する触媒の開発を目指した。

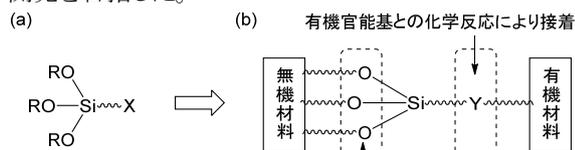
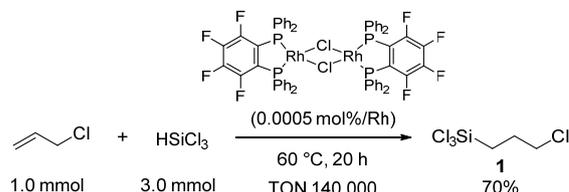


図1. シランカップリング剤と材料に対する結合様式

■ 活動内容

1. (3-クロロプロピル)トリクロロシラン(1)の合成

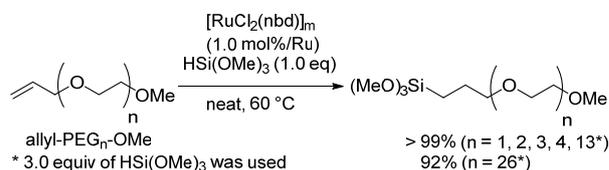
化合物 1 は、半導体用封止樹脂や、タイヤ用添加剤、シーリング剤の接着促進剤など、様々な材料合成などに用いられているシランカップリング剤の重要な基幹原料である。これまでに報告されているPt触媒を用いた1の合成法では、クロロ基が脱離したトリクロロプロピルシランなどが副生成物として生成することが知られている。¹⁾本研究では二座ホスフィン配位子を有する二核ロジウム(I)錯体が、塩化アリルのトリクロロシランによるヒドロシリル化反応に極めて高い触媒活性を示し、高選択的に1を生成することを見出した。なかでも、電子求引性置換基をバックボーンに有する二座ホスフィン配位子 dppbz^F (1,2-bis(diphenylphosphino)-3,4,5,6-tetrafluorobenzene) に支持された、[RhCl(dppbz^F)₂] を触媒として用いた場合、1が高選択的に生成することが分かった。反応条件を最適化することにより、本反応における触媒回転数(TON)は140,000にまで達した(スキーム1)。



スキーム1. [RhCl(dppbz^F)₂]を用いた1の合成

2. ポリエチレングリコール(PEG)鎖を持つシランカップリング剤の合成

PEG鎖を持つケイ素化合物は様々な無機材料にPEGを化学的に安定な方法で固定化する上で重要なシランカップリング剤である。それらはPt触媒を用いたPEGを置換基として持つアリル化合物のヒドロシリル化反応によって合成されている。しかし、アリル末端が異性化、もしくは水素化された副生成物が生成することが知られている。²⁾本研究では市販のルテニウム錯体である[RuCl₂(nbd)]_m (nbd = 2,5-norbornadiene) を触媒として用いることで、高選択的なヒドロシリル化を達成した。この反応は1 mol% Ruという触媒量で進行し、これまでに報告されている触媒に比べ、はるかに高い選択性でヒドロシリル化体を与えることを明らかにした(スキーム2)。³⁾



スキーム2. PEG鎖を持つシランカップリング剤の合成

■ 引用文献

1. Y. Naganawa, K. Inomata, K. Sato, Y. Nakajima *Tetrahedron Lett.* **2019**, *61*, 151513.
2. H. Shin, B. Moon, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2018**, *56*, 527-536.
3. K. Inomata, Y. Naganawa, H. Guo, K. Sato, Y. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 151086.

■ 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものです。

代表発表者
所属
問合せ先

猪股 航也(いのまた こうや)
産業技術総合研究所
触媒化学融合研究センターケイ素化学チーム
〒305-8588 茨城県つくば市東 1-1-1 中央 5-2
TEL: 029-861-4590 FAX: 029-86-4568
inomata.0603@aist.go.jp

■キーワード: (1)シランカップリング剤
(2)ヒドロシリル化
(3)触媒反応

■共同研究者:
触媒化学融合研究センターケイ素化学チーム
・中島裕美子
・永縄友規