

貴金属フリー新規触媒技術の開発

研究代表者：東京大学 砂田 祐輔

【基本構想】

現在の科学技術では、工業的な化成品の触媒的合成や、燃料電池などにおけるエネルギー活用技術など、多くのプロセスにおいて貴金属触媒が活用されている。しかし、これら貴金属類は希少資源であり高価であることに加え、触媒用途以外の他分野からも多くのニーズがあることなどから、貴金属の活用を必要としない貴金属フリーの触媒技術の開発が求められている。そこで本研究では、地球上に豊富に存在するため安価で入手可能な普遍金属のみから構成される独自の触媒合成技術に立脚し、貴金属を使用しない新規触媒技術を開発し、貴金属フリーな物質変換・化成品合成・エネルギー活用技術の開発を行うことを目的とした研究を行っている。

1. 研究目的

本研究では、貴金属化合物が触媒として活用されている、化成品合成もしくはエネルギー活用技術において、これらを貴金属フリー触媒で実現できる技術の開発を行うことを目的としている。プロジェクト1年目となる令和2年度では、有用化成品合成における貴金属フリー触媒技術の開発として、シリコン材料の合成において用いられる必須の化学変換であるアルケンのヒドロシリル化を実現できる貴金属フリー触媒の開発に注目した。

現在、世界におけるシリコン関連製品の需要は1兆円超の規模であり、シリコン関連製品は、建築・土木産業や電気・電子材料・食品関連・医療・車両や化学用途など、多岐に渡る分野からのニーズのある、現代社会を支える基盤材料の一つとなっている。シリコン製品は主として、i) シランカップリング剤、ii) シリコンオイル、iii) シリコンゴム、の3つに大別される。これらのシリコン材料はいずれも多くの場合、アルケン類のヒドロシリル化

(図1)を経て合成されるが、従来技術では本反応には白金化合物が触媒として活用されている。しかし、白金は貴金属であるため高価であることから、白金に依存しない触媒技術の開発が求められている。そのため世界的にも、白金に依存しない貴金属フリーでのヒドロシリル化触媒技術の開発は注目を集めており、近年、活発な研究が行われているが、ほとんどは特殊な補助配位子や合成条件を必要とし、かつ空気や水に対し不安定であるため、合成・取り扱いの困難な均一系錯体触媒の開発に留まっている。これらはしばしば高活性を示すが、耐久性が低く、再使用も困難である。これらを勘案すると、現在までのところ、実用性の高いヒドロシリル化用貴金属フリー触媒の合成は未踏である。そこで本プロジェクトでは、独自の普遍金属触媒を開発し、白金フリーでのシリコン材料合成法を開発することを目的として研究を行った。

本プロジェクトを遂行するにあたって、令和2年度は、以下の各項目を重点項目として行った。

- (1) 触媒設計指針の確立
- (2) 普遍金属・ケイ素複合型固体触媒の開発

(3) 普遍金属触媒による貴金属フリーヒドロシリル化の開発

まず(1)については、研究代表者はこれまでの均一系触媒開発に関連する研究において、鉄などの普遍金属上にケイ素部位を配位子として導入した分子状錯体を開発することで、ヒドロシリル化に対して中～高活性を示す触媒として機能することを見出している。この研究基盤を基に本研究では、普遍金属とケイ素を併せ持つ普遍金属・ケイ素複合型触媒を開発することで、貴金属フリーで機能するヒドロシリル化用触媒の開発を行うことを着想した。普遍金属触媒によるヒドロシリル化を実現するためには、反応剤であるヒドロシランにおける“H-Si”結合を効率的に活性化できる触媒の開発が必要となる。そこで本研究では、ヒドロシリル化を実現しうる普遍金属・ケイ素複合型触媒の設計・開発指針を得るべく、分子状の普遍金属・ケイ素複合型化合物の合成と構造決定、ならびにヒドロシランにおける“H-Si”結合の活性化能の評価として、カルボニル化合物のヒドロシリル化への適用を行い、触媒構造の設計指針を得ることを第一の目的として研究を遂行した。

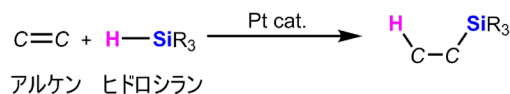


図1. アルケンのヒドロシリル化の一般式

次に(2)として、(1)で得られた設計・合成指針を基にした触媒開発へと展開するが、その際、実用性の高い固体触媒として開発することを目的とした。(1)で開発する分子状触媒と比較して、(2)でターゲットとする固体触媒は安定性が高く、取り扱いが容易であるという特徴を有する。そのため本研究では、分子状触媒での設計指針を基にした固体触媒の開発を行った。

その後(3)として、開発した触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化へと展開し、各種シリコン製品の貴金属フリーでの合成法の確立を目的として研究を行った。特に、開発するシリコン製品として、上述の(i)~(iii)のいずれのシリコン製品・材料も合成可能な、汎用性の広い触媒技

術としての応用展開を行うことを目的とした。

2. 研究成果

以下に挙げるのは、令和2年度の具体的な研究成果である。

(1) 触媒設計指針の確立

本研究では、これまでの研究代表者の研究基盤を基に、普遍金属・ケイ素複合型の触媒開発に立脚した研究を行う。まず、触媒設計指針についての知見を得るべく、分子状の普遍金属・ケイ素複合型化合物の合成と、ヒドロシランにおける”H-Si”結合活性化能の評価に関する検討を行った。

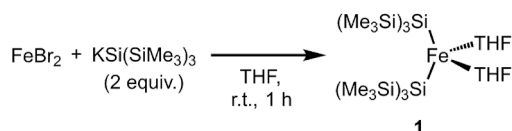


図2. 研究代表者の以前の研究：鉄・ケイ素複合型触媒 **1** の合成

研究代表者はこれまでの研究において、鉄中心に2つのケイ素部位を配位子として導入することで、貴金属触媒と類似の触媒機能を発現することを見出している。¹例えば、図2に示す反応から得られる鉄・ケイ素複合型分子(**1**)は、ヒドロシランにおける”H-Si”基を効率的に活性化し、カルボニル化合物のヒドロシリル化に対し、貴金属触媒と同程度の高活性を示す触媒として機能する。この成果は、普遍金属中心に対しケイ素部位を導入することで、ヒドロシランにおける”H-Si”部位を活性化しうる触媒として機能しうることを示唆している。そこで本研究ではまず、普遍金属として、一般に反応性が低いことが知られているマンガンを用い、マンガン中心に触媒(**1**)と同様のケイ素部位を導入した分子を合成し、得られた分子がヒドロシランにおける”H-Si”部位を活性化可能な触媒として機能しうるかについての検討をまず行った。

まずケイ素部位の前駆体である $\text{K}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}$ に対し、入手容易なマンガン前駆体である MnBr_2 を THF 中で反応させることで、目的とするマンガン中心に2つのケイ素部位を導入した化合物 $\text{Mn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2(\text{THF})_2$ (**2**) を高収率で得た (図3)。この化合物は単結晶 X 線構造解析、元素分析などにより構造決定を行った。

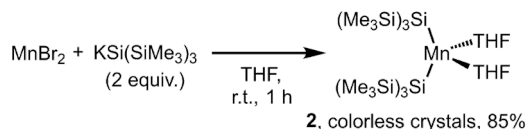


図3. マンガン・ケイ素複合型分子 **2** の合成

次に、得られた化合物(**2**)を触媒として用いて、ヒドロシランを用いたカルボニル化合物のヒドロシリル化へと適用した。この際、ヒドロシランとしては、安価で入手容易なため汎用原料として用いられる 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane を用いた検討を行った (図4)。本反応に適用可能な代表的なカルボニル化合物の例を図

4・下段に示すが、いずれの場合においても反応は定量的に進行し、対応するヒドロシリル化生成物から誘導されるアルコールを高収率で得た。これらのカルボニル化合物のヒドロシリル化は、多くの場合、貴金属化合物を触媒として用いることで達成される。一方、今回の一連の結果より、マンガン中心にケイ素部位を導入し、マンガン・ケイ素複合型触媒とすることで、ヒドロシランにおける”H-Si”部位を効果的な活性化可能な触媒として機能しうることを明らかにした。すなわち、普遍金属とケイ素の複合型触媒を開発することで、ヒドロシランにおける”H-Si”結合を活性化可能な触媒として機能することを見出した。

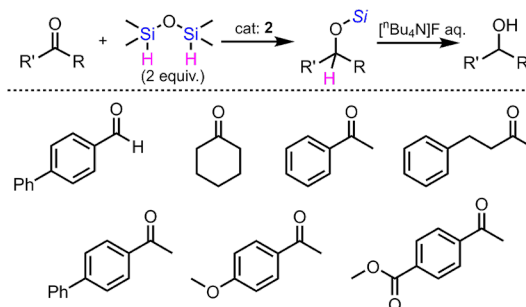


図4. マンガン触媒 **2** によるケトンのヒドロシリル化

(2) 普遍金属・ケイ素複合型固体触媒の開発

(1)での知見をまとめると、普遍金属に対しケイ素部位を導入し、普遍金属・ケイ素複合型化合物とすることで、従来では貴金属化合物により達成されていた”H-Si”部位の活性化が可能となる、貴金属と類似の機能を発現しうる触媒として機能することが明らかとなった。そこで次に、本研究の基盤となる普遍金属・ケイ素複合型の固体触媒の開発へと展開した。この際、特に実用性の高い触媒として開発すべく、触媒活性・耐久性・使用性などに優れた固体触媒としての開発を指向した研究を行った。アルケンのヒドロシリル化に対し活性を示す、貴金属代替となる普遍金属触媒の開発は、近年、世界的に活発な研究が行われているが、その大部分は、均一系触媒としての開発である。均一系触媒は、しばしば高い触媒活性を示すが、一般に不安定であるため耐久性・使用性に課題が残されている。またほとんどの場合、合成が煩雑な配位子を必要とするなど、簡便に入手可能な普遍金属触媒の開発の例は極めて限定的である。これらの研究背景を踏まえて本研究では、普遍金属・ケイ素複合型化合物の開発に立脚し、合成・取り扱いが容易、高活性、再使用も可能、な実用性の高い固体触媒としての開発を指向した研究を行った。またこの際、上述した(i)-(iii)の代表的なシリコン製品のいずれも合成可能な触媒技術としての開発を目指した検討を行った。

まずケイ素材料として、固体状ケイ素材料を安価な市販品を原料として1段階で簡便な操作から合成した。次に、普遍金属としてマンガン、鉄、コバルト、ニッケルの活用に注目し、これらの適切な前駆体を用い、合成した固体状ケイ素材料と複合化させることを検討した。その結果、いずれの金属種においても、適切な市販品の金属前駆体を用

い、固体状ケイ素材料と室温～100 度程度で攪拌することで、普遍金属・ケイ素複合型化合物を簡便かつ高収率で合成できることを見出した。得られた一連の化合物は、蛍光 X 線や IR スペクトルなどの各種スペクトルにより同定を行った。これら一連の結果より、固体状ケイ素材料をケイ素前駆体として用い、適切な普遍金属前駆体と混合させることで、簡便に一連の普遍金属・ケイ素複合型化合物が合成できることを明らかにした。本手法の特徴として、特殊な装置・操作、ならびに特別な補助配位子等を活用する必要がなく、合成・取り扱いが簡便であること、ならびにマンガン・鉄・コバルト・ニッケルのいずれの普遍金属触媒も同様の手順で活用できること、などが挙げられる。

(3) 普遍金属触媒による貴金属フリーヒドロシリル化の開発

アルケンのヒドロシリル化反応は、シリコン材料合成における鍵反応であり、本反応を経由した多様な製品群のシリコン材料が工業的に合成されている。これらの反応では、従来法では白金化合物が触媒として活用されており、例えば、塩化白金酸や Karstedt 触媒などの白金触媒が活用されている。これらは、高い活性を示すため高効率にシリコン製品を合成可能であるが、高価であるという課題が残されている（参考：塩化白金酸：24,000 円/g Aldrich 社での価格）。このような背景のもと本研究では、(2)で合成した普遍金属・ケイ素複合型化合物を触媒として用い、各種アルケンのヒドロシリル化へと適用し、貴金属フリーでのシリコン製品の合成法の開発を行った。

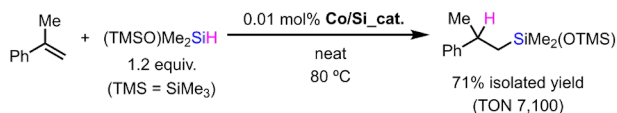


図 5. コバルト・ケイ素複合型触媒による α -methylstyrene のヒドロシリル化

まず、モデル反応として、アルケンとして α -methylstyrene、ケイ素反応剤としてモデルとして汎用されヒドロシランである 1,1,1,3,3-pentamethyldisiloxane を用い、普遍金属・ケイ素複合型化合物を触媒として用い、触媒性能について精査したところ、コバルトから構成される触媒が、高い触媒活性を示すことを見出した（図 5）。本触媒の触媒活性について評価すべく、この反応において用いるアルケンおよびケイ素反応剤と触媒とのモル比を変化させ、本触媒の最大の触媒回転数を評価したところ、最大触媒回転数 (Turn Over Number : TON) は 7,300 であり、普遍金属触媒としては、既報の触媒と比較しても非常に高いことが明らかとなった。一方、従来法で用いられる白金触媒も、TON は一般に 1,000～10,000 程度であるとされており、本触媒は、白金触媒と比較して遜色ない触媒活性を示すことを見出した。

次に、本触媒の再使用性について検討を行った。この検討においても、アルケンとして α -methylstyrene を用い、ケイ素反応剤として 1,1,1,3,3-pentamethyldisiloxane を用いて

反応を行った。まず、1 回目の反応を、1 mol% の触媒を用いて反応温度 60 度、反応時間 24 時間の反応条件で行ったところ、原料の完全な消失が確認され、目的物が定量的に得られていることが、 ^1H NMR スペクトルにより確認された。次に、反応終了後の反応容器を遠心分離し、上澄み液を除去することで触媒のみを残差として回収し、ここに再び反応剤として α -methylstyrene と 1,1,1,3,3-pentamethyl disiloxane を添加して反応を行ったところ、1 回目と同一の反応条件において、アルケン基質の転化率が 95% で反応が進行することが確認された。さらに、先程と同様の操作により触媒を回収した後、再び反応剤を添加して 3 回目の反応を同一条件下で実施したところ、アルケンの転化率 81% で反応が進行していることが確認された（図 6）。これらの検討から、合成した触媒は、最低でも 3 回の再使用が可能であることが示され、十分な安定性と高い再使用性を示すことが明らかとなった。

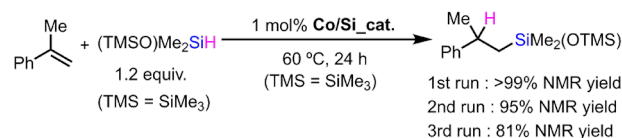


図 6. 触媒の再使用性についての検討

次に、合成したコバルト・ケイ素複合型化合物を触媒として、上述の 3 種の代表的なシリコン材料である i) シランカップリング材、ii) シリコンオイル、iii) シリコンゴムの合成反応へと適用した。白金触媒での反応においては、これら 3 種のシリコン材料はいずれも効率的に合成可能であるが、普遍金属触媒において、これらの合成を可能するものの例は極めて限定的である。そこで本研究では、上記 i)～iii) のシリコン材料の合成反応に、今回開発した触媒を適用し、本触媒の応用範囲についての評価を行った。

まず、i) としてシランカップリング剤の合成反応への展開を行った。シランカップリング剤は、用いるアルケンおよびケイ素反応剤の構造により、数百種以上におよぶ多様な製品群が存在する。そのため本研究では、代表的なアルケンおよびケイ素反応剤を用いて、多様なシリコン製品の合成へと展開し、合成した触媒の性能評価を行った。

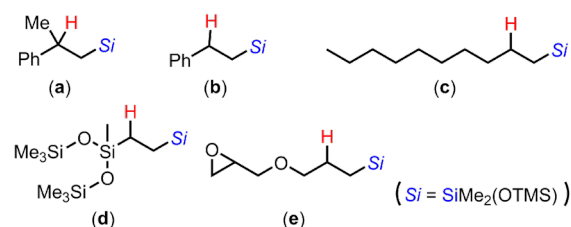


図 7. 本触媒系で合成可能なシリコン化合物の例

本触媒系で合成可能なシリコン製品の一例を図 7 に示す。まずケイ素反応剤として、1,1,1,3,3-pentamethyldisiloxane を用いた検討を行ったところ、アルケンとして、単純アルケンである α -methylstyrene や 1-decene、styrene を用いた場合、本触媒系はいずれの反

応においても高い触媒活性を示し、60 度～80 度の加熱条件下、24 時間の反応条件で、目的とするケイ素化合物(a), (b), (c)を高収率で得ることに成功した。次に、官能基を有するアルケンとして、エポキシ部位を持つアルケンを基質として用いた反応を検討したところ、60 度の加熱条件下、24 時間の反応条件で、目的とするケイ素化合物(e)が定量的に得られることを明らかにした。またアルケンとして、vinylsiloxane 構造を持つものを用いた場合においても、同様の反応条件下において、目的とする生成物(d)が定量的に得られることを見出した。このアルケンは、後述するシリコーンゴムの合成反応に対するモデル基質として使われるものであり、本触媒系は、様々なアルケンを用いた場合においても、いずれも良好な触媒性能を示すことを明らかにした。また用いるケイ素反応剤についても 1,1,1,3,3-pentamethyldisiloxane 以外のヒドロシランも適用可能であることを見出しており、本触媒系は広い基質適用範囲を示す。

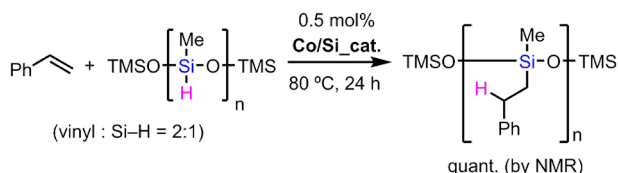


図 8. コバルト・ケイ素複合型触媒によるシリコーンオイル合成への展開

次に上述の(ii)への展開として、高分子状ケイ素反応剤をヒドロシランとして用いた、シリコーンオイルの製造反応へと本触媒を適用した。アルケンとして styrene を用い、図 8 に示す高分子状ヒドロシロキサンを用いた検討を行ったところ、反応時間 24 時間以内に反応は完結し、目的とする生成物のみを定量的に与えることを見出した。また、その他のアルケンならびに高分子状ヒドロシロキサンを用いた場合においても、反応は同様に高効率で進行することも見出している。これらの検討から今回開発した触媒は、シリコーンオイルの製造用触媒としても適用可能であることを見出した。

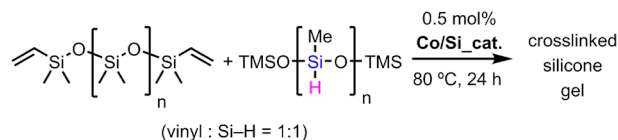


図 9. コバルト・ケイ素複合型触媒によるシリコーンゴム合成への展開

次に、(iii)で示したシリコーンゴムの合成反応へと本触媒を適用した。シリコーンゴムは、シリコーン材料の応用用途として最も広く用いられているものであり、これらの合成においても従来法では白金触媒によって合成が達成されている。一方、今回開発したコバルト・ケイ素複合型触媒を用いて、図 9 に示すように、高分子状アルケンと高分子状ヒドロシロキサンとの反応を検討したところから、

目的とするシリコーンゴムの生成が確認された。

以上より、本研究では、固体状ケイ素材料と、適切なマンガ・鉄・コバルト・ニッケル前駆体との反応から、簡便な操作で一連の複合型触媒を開発し、特に、コバルト・ケイ素複合型触媒が、アルケンのヒドロシリル化によるシリコーン材料合成において、シランカップリング剤・シリコーンオイル・シリコーンゴム、の全ての用途に対して高活性を示す優れた貴金属フリー触媒として機能することを明らかとした。なお、今回開発したこれらの普遍金属・ケイ素複合型触媒に関する技術は、特許出願済みである (特願 2021- 5602)。

参考文献

1. Arata, S.; Sunada, Y. An isolable iron(II) bis(supersilyl) complex as an effective catalyst for reduction reactions, *Dalton Trans.* 48, 2891-2895, 201

業 績

【原著論文】

1. Saito K, Ito T, Arata S, Sunada Y
Four-Coordinated Manganese(II) Disilyl Complexes for the Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones with 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane
ChemCatChem, 13, 1152-1156, 2021
2. Arata S, Suzuki K, Yamaguchi K, Sunada Y
Supersilyl as an Effective Monodentate Ligand to Stabilize Four-Coordinate Manganese(II) Complexes
Dalton Trans, 49, 17537-17541, 2020

【口頭発表】

1. 砂田祐輔、荒田彰吾、齋藤京花、小林由尚、伊藤龍好
4 配位構造を持つ鉄(II)およびマンガン(II)スーパーシリル錯体
錯体化学会第 70 回討論会、2020 年 9 月 28 日 (Online 開催)
2. 石井玲音、砂田祐輔
ルイス酸性部位を導入した有機ケイ素化合物の合成と機能開拓
第 47 回有機典型元素化学討論会、ポスター発表、2020 年 12 月 4 日 (Online 開催)
3. 伊藤龍好、砂田祐輔
ポリシラン担持コバルト触媒によるアルケンのヒドロシリル化反応
日本化学会第 101 春季年会、2021 年 3 月 19 日 (Online 開催)
4. 小林由尚、砂田祐輔
鉄触媒によるアンモニアボランおよびヒドロシラン脱水素化反応の開発
日本化学会第 101 春季年会、2021 年 3 月 19 日 (Online 開催)
5. 石井玲音、砂田祐輔
第 12, 13 族元素を導入したオリゴシランの合成と機能開拓
日本化学会第 101 春季年会、2021 年 3 月 19 日 (Online 開催)
6. 中川峰里、砂田祐輔
配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換、
日本化学会第 101 春季年会、ポスター発表、2021 年 3 月 21 日 (Online 開催)

【特許】

- (1) 国内特許出願 1 件
- (2) 国外特許出願 1 件