

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **特 許 公 報 (B2)**

(11) 特許番号

特許第6703287号
(P6703287)

(45) 発行日 令和2年6月3日(2020.6.3)

(24) 登録日 令和2年5月12日 (2020.5.12)

(51) Int. Cl.

F 1

C07F 7/18 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

C07F	7/18	CSPW
C07F	7/18	X
C07B	61/00	300

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2018-504480 (P2018-504480)
(86) (22) 出願日	平成29年3月6日 (2017. 3. 6)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/008836
(87) 国際公開番号	W02017/154848
(87) 国際公開日	平成29年9月14日 (2017. 9. 14)
審査請求日	平成30年7月23日 (2018. 7. 23)
(31) 優先権主張番号	特願2016-45337 (P2016-45337)
(32) 優先日	平成28年3月9日 (2016. 3. 9)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)

(出願人による申告)平成26年度 国立研究開発法人
新エネルギー・産業技術総合開発機構「有機ケイ素機能
性化学品製造プロセス技術開発」に係る委託研究、産業
技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 301021533
国立研究開発法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関 1-3-1

(74) 代理人 110002860
特許業務法人秀和特許事務所

(72) 発明者 松本 和弘
茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1
国立研究開発法人産業技術総合研究所内

(72) 発明者 島田 茂
茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1
国立研究開発法人産業技術総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 一彦
茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第 1
国立研究開発法人産業技術総合研究所内

[最終頁に続く](#)

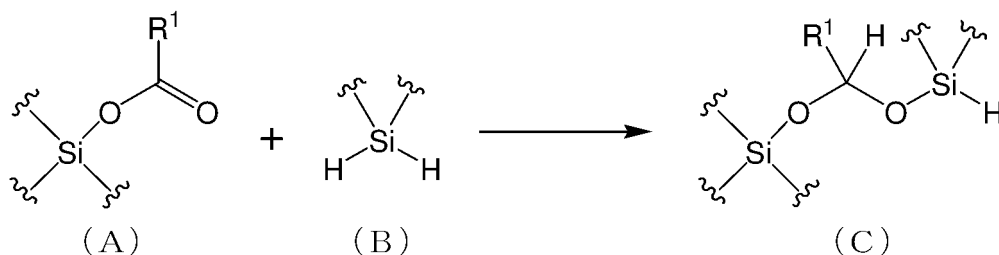
(54) 【発明の名称】 シリルアセタール、オリゴシロキサン、及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イリジウム錯体及び／又はイリジウム塩の存在下、下記式（Ａ）で表される構造を有するアシルオキシシランと下記式（Ｂ）で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式（Ｃ）で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程を含むことを特徴とするシリルアセタールの製造方法。

【化 1】

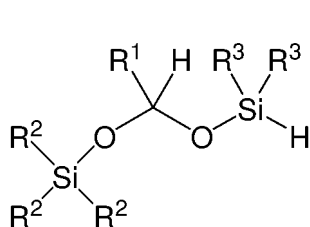


(式(A)~(C)中、R¹は水素原子、又は炭素原子数1~18の炭化水素基を表す。)

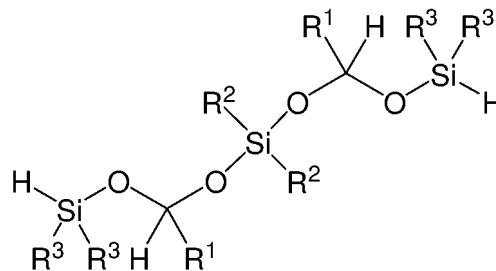
【請求項 2】

下記式 (C - 1) ~ (C - 4) の何れかで表されるシリルアセタール。

【化 2】

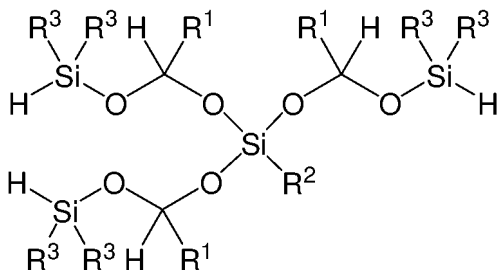


(C-1)

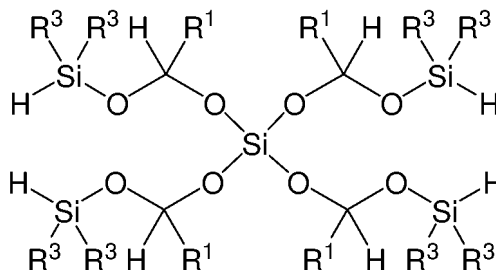


(C-2)

10



(C-3)



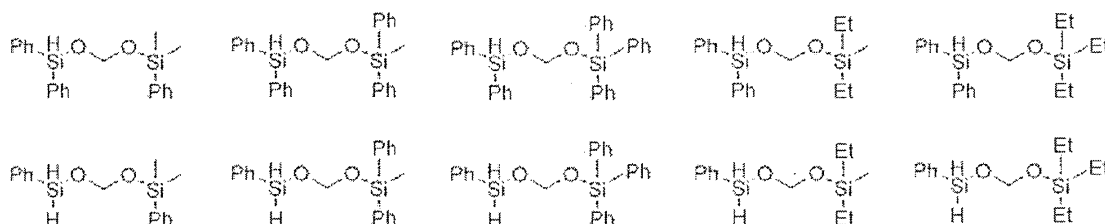
(C-4)

20

(式(C-1)～(C-4)中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～18の炭化水素基、炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数1～18の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～18の炭化水素基、炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。ただし、式(C-1)で表されるシリルアセタールは以下の化合物を除く。)

【化 3】

30

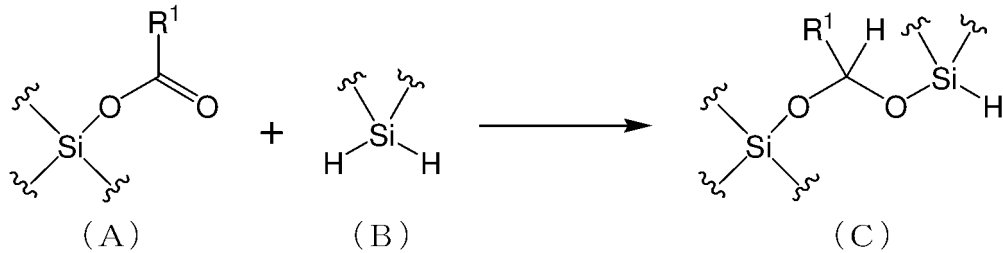


【請求項 3】

イリジウム錯体及び/又はイリジウム塩の存在下、下記式(A)で表される構造を有するアシルオキシシランと下記式(B)で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式(C)で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程、及び
ルイス酸の存在下、前記式(C)で表される構造を有するシリルアセタールを反応させて下記式(D)で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する転位工程を含むことを特徴とするオリゴシロキサンの製造方法。

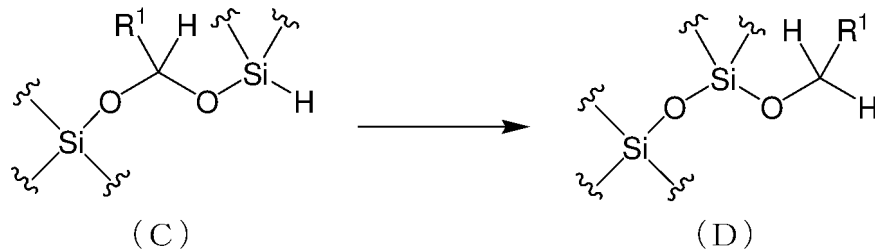
40

【化 4】



【化 5】

10



(式 (A) ~ (D) 中、R¹ は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

20

【請求項 4】

前記ルイス酸が、ルイス酸性を有するホウ素化合物である、請求項 3 に記載のオリゴシロキサンの製造方法。

【請求項 5】

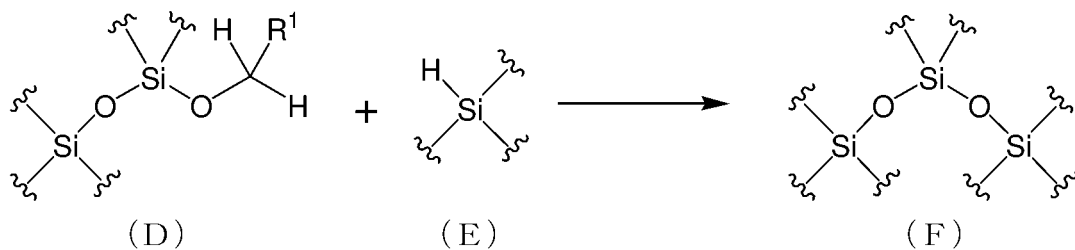
前記イリジウム錯体及び / 又はイリジウム塩と前記ルイス酸が 1 つの反応器内に存在することによって、前記付加工程及び前記転位工程が 1 つの反応器内で進行する、請求項 3 又は 4 に記載のオリゴシロキサンの製造方法。

【請求項 6】

ルイス酸の存在下、前記転位工程で得られた式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと下記式 (E) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する置換工程を含む、請求項 3 ~ 5 の何れか 1 項に記載のオリゴシロキサンの製造方法。

30

【化 6】



40

(式 (D) ~ (F) 中、R¹ は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリルアセタール、オリゴシロキサン、及びそれらの製造方法に関し、より詳しくはイリジウム錯体等を利用したシリルアセタールの製造方法及びルイス酸を利用したオリゴシロキサンの製造方法、並びにこれらの製造方法を利用して製造することができるシリルアセタール及びオリゴシロキサンに関する。

50

【背景技術】

【0002】

シロキサン結合 ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) は、有機骨格である炭素 - 炭素結合 ($\text{C} - \text{C}$) や炭素 - 酸素結合 ($\text{C} - \text{O}$) に比べて結合エネルギーが大きく、シロキサン結合を骨格とする有機ケイ素化合物は、耐久性、耐候性等に優れることが知られている。シロキサン結合の形成方法は古くから活発に検討されており、代表的な方法としてシラノール、アルコキシシラン、クロロシラン等の加水分解・脱水縮合による方法、クロロシランとシラノール (又はアルコキシシラン) のクロスカップリングによる方法、ヒドロシランとシラノール (又はアルコキシシラン) のクロスカップリングによる方法等が知られている。

【0003】

一方、炭素 - 酸素二重結合 ($\text{C} = \text{O}$) から炭素 - 酸素 - ケイ素結合 ($\text{C} - \text{O} - \text{Si}$) を形成する反応としては、イリジウム触媒を用いたエステルヒドロシリル化反応 (例えば、非特許文献 1 参照) やホウ素化合物を用いたカルボニル化合物のヒドロシリル化反応 (例えば、非特許文献 2 参照) 等が報告されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】C. Cheng, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 9422.

【非特許文献 2】D. J. Parks, et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 9440.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、オリゴシロキサンやオリゴシロキサンに効率良く誘導することができる有用な中間体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

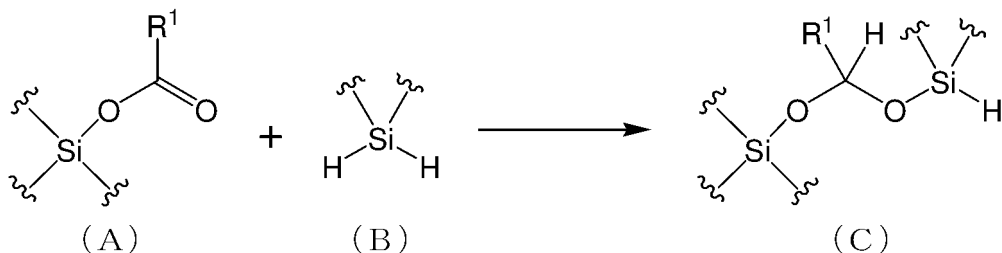
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、イリジウム錯体等の存在下でアシルオキシシランとヒドロシランが反応してシリルアセタールが生成すること、さらに生成したシリルアセタールがルイス酸の存在下で分子内転位を起こしてオリゴシロキサンが生成することを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

【0007】

< 1 > イリジウム錯体及び / 又はイリジウム塩の存在下、下記式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランと下記式 (B) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程を含むことを特徴とするシリルアセタールの製造方法。

【化 1】



(式 (A) ~ (C) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

< 2 > 下記式 (C - 1) ~ (C - 4) の何れかで表されるシリルアセタール。

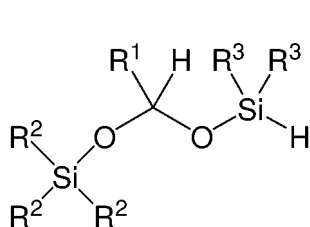
10

20

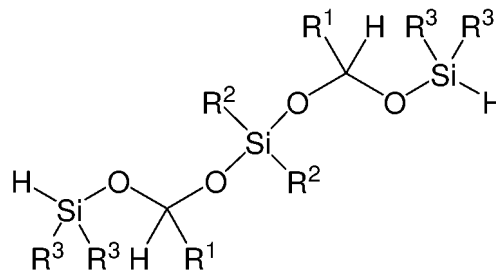
30

40

【化 2】

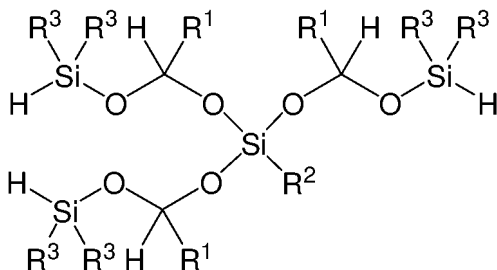


(C-1)

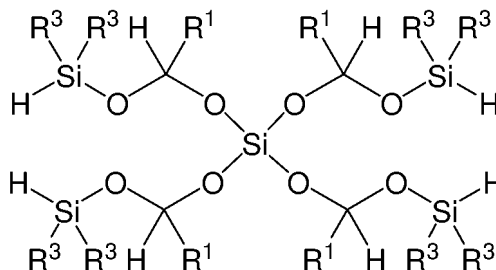


(C-2)

10



(C-3)



(C-4)

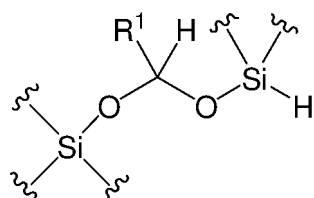
20

(式(C-1)～(C-4)中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～18の炭化水素基、炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数1～18の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～18の炭化水素基、炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

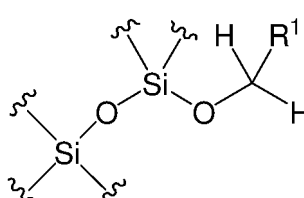
<3> ルイス酸の存在下、下記式(C)で表される構造を有するシリルアセタールを反応させて下記式(D)で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する転位工程を含むことを特徴とするオリゴシロキサンの製造方法。

30

【化 3】



(C)



(D)

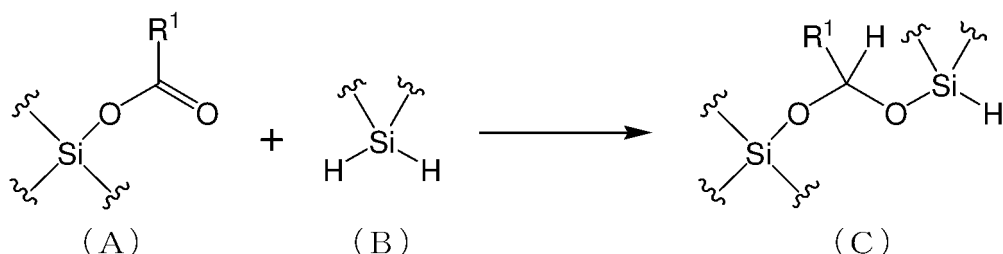
(式(C)～(D)中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を表す。)

40

<4> 前記ルイス酸が、ルイス酸性を有するホウ素化合物である、<3>に記載のオリゴシロキサンの製造方法。

<5> 前記式(C)で表される構造を有するシリルアセタールが、イリジウム錯体及び/又はイリジウム塩の存在下、下記式(A)で表される構造を有するアシルオキシシランと下記式(B)で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式(C)で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程によって得られたものである、<3>又は<4>に記載のオリゴシロキサンの製造方法。

【化 4】



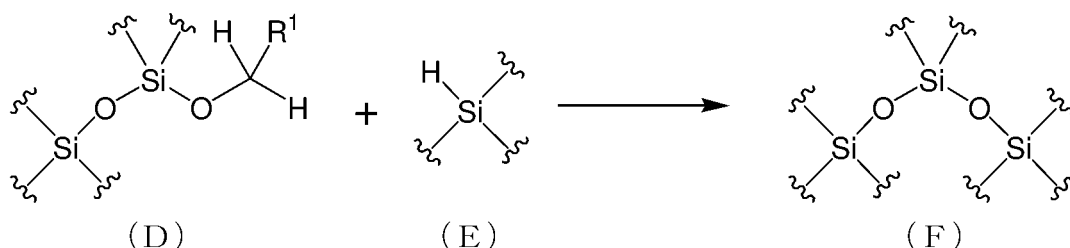
(式 (A) ~ (C) 中、R¹ は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

10

< 6 > 前記イリジウム錯体及び / 又はイリジウム塩と前記ルイス酸が 1 つの反応器内に存在することによって、前記付加工程及び前記転位工程が 1 つの反応器内で進行する、< 5 > に記載のオリゴシロキサンの製造方法。

< 7 > ルイス酸の存在下、前記転位工程で得られた式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと下記式 (E) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する置換工程を含む、< 3 > ~ < 6 > の何れかに記載のオリゴシロキサンの製造方法。

【化 5】



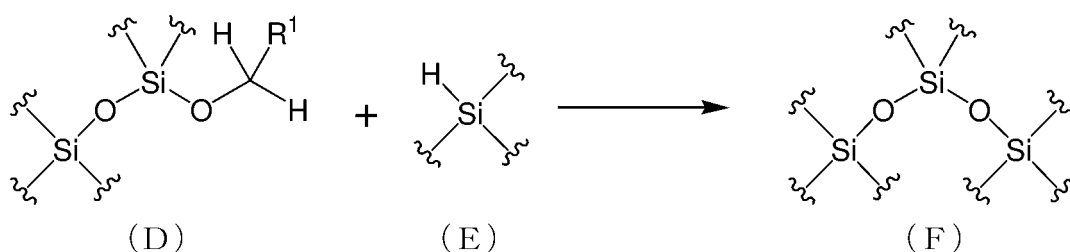
20

(式 (D) ~ (F) 中、R¹ は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

< 8 > ルイス酸の存在下、下記式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと下記式 (E) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する置換工程を含むオリゴシロキサンの製造方法。

30

【化 6】

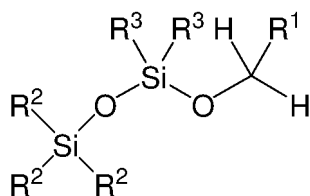


(式 (D) ~ (F) 中、R¹ は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

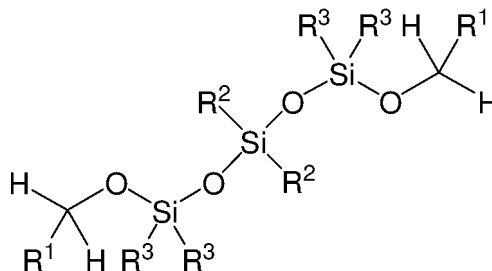
40

< 9 > 下記式 (D - 1) ~ (D - 4) 及び下記式 (F - 1) ~ (F - 2) の何れかで表されるオリゴシロキサン。

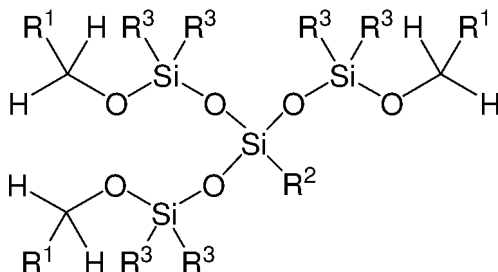
【化 7】



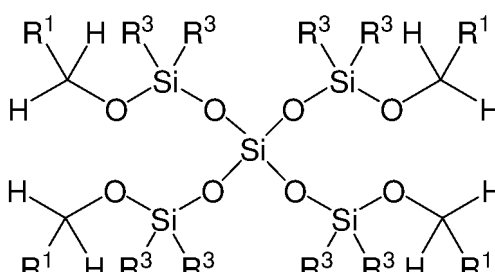
(D - 1)



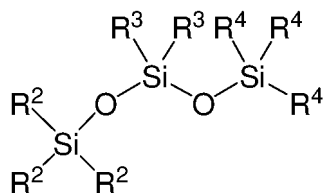
(D - 2)



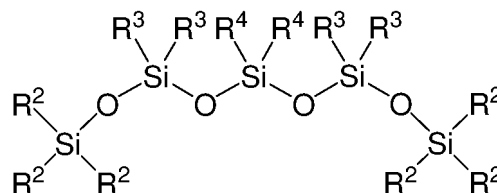
(D - 3)



(D - 4)



(F - 1)



(F - 2)

(式(D - 1) ~ (D - 4) 及び式(F - 1) ~ (F - 2) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、オリゴシロキサンとオリゴシロキサンに効率良く誘導することができる有用なシリルアセタールを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

【0010】

<シリルアセタールの製造方法>

本発明の一態様であるシリルアセタールの製造方法は、イリジウム錯体及び/又はイリジウム塩の存在下、下記式(A)で表される構造を有するアシルオキシシランと下記式(B)で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式(C)で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程(以下、「付加工程」と略す場合がある。)を含むことを特徴とする。

10

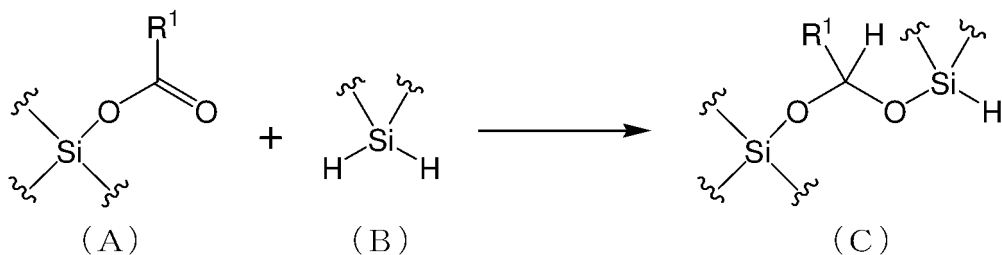
20

30

40

50

【化 8】



(式 (A) ~ (C) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

10

本発明者らは、オリゴシロキサンやオリゴシロキサンを効率良く生成することができる有用な中間体を求めて検討を重ねた結果、イリジウム錯体等の存在下でアシルオキシシランとヒドロシランが反応してシリルアセタールが生成することを見出したのである。なお、詳細は後述するが、付加工程によって得られる式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールは、オリゴシロキサンに効率良く誘導することができる有用な化合物である。

なお、式 (A) ~ (C) 中の波線は、その先の構造が任意であることを意味する。

以下、「付加工程」について詳細に説明する。

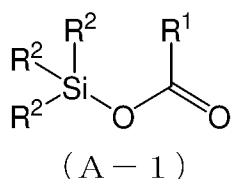
【0011】

付加工程は、イリジウム錯体及び/又はイリジウム塩の存在下、式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランと式 (B) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールを生成する工程であるが、式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランと式 (B) で表される構造を有するヒドロシランの具体的種類は、特に限定されず、目的とするオリゴシロキサンに応じて適宜選択されるべきである。

20

式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランとしては、下記式 (A-1) で表されるアシルオキシシランが挙げられる。

【化 9】



30

(式 (A-1) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

R^1 は「水素原子」、又は「炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基」を表しているが、「炭化水素基」は、分岐構造、環状構造、及び炭素 - 炭素不飽和結合 (炭素 - 炭素二重結合、炭素 - 炭素三重結合) のそれぞれを有していてもよく、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基等の何れであってもよいことを意味し、さらに酸素原子、ケイ素原子、又はハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでいてもよいことを意味する。従って、エーテル基 (-O-) 等の酸素原子、シリルオキシ基 (-O-Si-) 等の酸素原子及びケイ素原子、又はハロゲン原子を含む官能基 (連結基) を炭素骨格の内部又は末端に含んでいてもよい。例えば -CH₂-O-CH₃ のようなエーテル基を含む炭素原子数 2 の炭化水素基 (メトキシメチル基)、及び -CH₂-O-Si(CH₃)₃ のようなシリルオキシ基を含む炭素原子数 4 の炭化水素基 (トリメチルシリルオキシメチル基) 等が含まれる。

40

R^1 が炭化水素基である場合の炭素原子数は、好ましくは 12 以下、より好ましくは 6 以下であり、 R^1 が芳香族炭化水素基である場合の炭素原子数は、通常 6 以上である。

R^1 としては、水素原子、メチル基 (-CH₃, -Me)、エチル基 (-C₂H₅, -

50

Et)、*n*-プロピル基($-{}^n\text{C}_3\text{H}_7$, $-{}^n\text{Pr}$)、*i*-プロピル基($-{}^i\text{C}_3\text{H}_7$, $-{}^i\text{Pr}$)、*n*-ブチル基($-{}^n\text{C}_4\text{H}_9$, $-{}^n\text{Bu}$)、*t*-ブチル基($-{}^t\text{C}_4\text{H}_9$, $-{}^t\text{Bu}$)、*n*-ペンチル基($-{}^n\text{C}_5\text{H}_{11}$)、*n*-ヘキシル基($-{}^n\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-{}^n\text{Hex}$)、シクロヘキシル基($-{}^c\text{C}_6\text{H}_{11}$, $-{}^c\text{Cy}$)、フェニル基($-{}^c\text{C}_6\text{H}_5$, $-{}^c\text{Ph}$)、ナフチル基($-{}^c\text{C}_{12}\text{H}_7$, $-{}^c\text{Naph}$)等が挙げられる。この中でも、メチル基、フェニル基等が特に好ましい。

【0012】

R^2 はそれぞれ独立して「炭素原子数1~18の炭化水素基」、「炭素原子数1~12の炭化水素基を有するアルコキシ基」、「炭素原子数3~18の炭化水素基を有するシリルオキシ基」、「炭素原子数1~18の炭化水素基を有するアシルオキシ基」、又は「ハロゲン原子」を表しているが、「炭化水素基」は R^1 の場合と同義である。

10

R^2 が炭化水素基である場合の炭素原子数は、好ましくは12以下、より好ましくは6以下であり、 R^2 が芳香族炭化水素基である場合の炭素原子数は、通常6以上である。

R^2 がアルコキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは10以下、より好ましくは6以下である。

R^2 がシリルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは10以下、より好ましくは6以下である。

R^2 がアシルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは12以下、より好ましくは6以下である。

R^2 としては、メチル基($-\text{CH}_3$, $-\text{Me}$)、エチル基($-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{Et}$)、*n*-プロピル基($-{}^n\text{C}_3\text{H}_7$, $-{}^n\text{Pr}$)、*i*-プロピル基($-{}^i\text{C}_3\text{H}_7$, $-{}^i\text{Pr}$)、*n*-ブチル基($-{}^n\text{C}_4\text{H}_9$, $-{}^n\text{Bu}$)、*t*-ブチル基($-{}^t\text{C}_4\text{H}_9$, $-{}^t\text{Bu}$)、*n*-ペンチル基($-{}^n\text{C}_5\text{H}_{11}$)、*n*-ヘキシル基($-{}^n\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-{}^n\text{Hex}$)、シクロヘキシル基($-{}^c\text{C}_6\text{H}_{11}$, $-{}^c\text{Cy}$)、フェニル基($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{Ph}$)、ナフチル基($-\text{C}_{12}\text{H}_7$, $-\text{Naph}$)、メトキシ基($-\text{OCH}_3$, $-\text{OMe}$)、エトキシ基($-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OEt}$)、*n*-プロポキシ基($-\text{O}^n\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{O}^n\text{Pr}$)、*i*-プロポキシ基($-\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{O}^i\text{Pr}$)、*n*-ブトキシ基($-\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{O}^n\text{Bu}$)、*t*-ブトキシ基($-\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{O}^t\text{Bu}$)、フェノキシ基($-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OPh}$)、アセチルオキシ基($-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$)、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリメチルシリルオキシ基($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルシリルオキシ基($-\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシリルオキシ基($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)等が挙げられる。この中でも、メチル基、フェニル基等が特に好ましい。

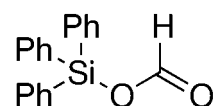
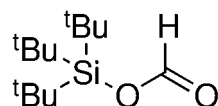
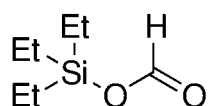
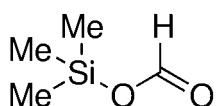
20

30

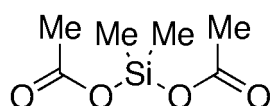
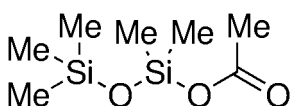
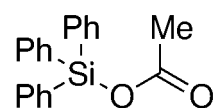
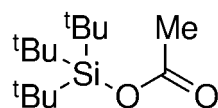
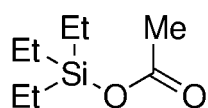
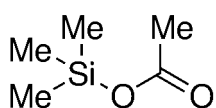
【0013】

式(A-1)で表されるアシルオキシシランとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化10】



40

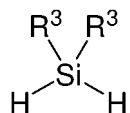


50

【 0 0 1 4 】

式 (B) で表される構造を有するヒドロシランとしては、下記式 (B - 1) で表されるヒドロシランが挙げられる。

【 化 1 1 】



(B - 1)

(式 (B - 1) 中、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

R^3 はそれぞれ独立して「炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基」、「炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基」、「炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基」、又は「ハロゲン原子」を表しているが、「炭化水素基」は R^1 の場合と同義である。

R^3 が炭化水素基である場合の炭素原子数は、好ましくは 12 以下、より好ましくは 6 以下であり、 R^3 が芳香族炭化水素基である場合の炭素原子数は、通常 6 以上である。

R^3 がアルコキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 6 以下である。

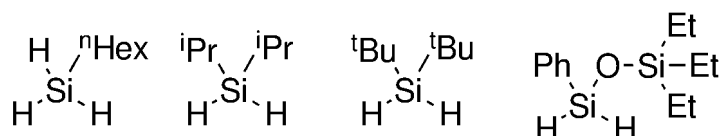
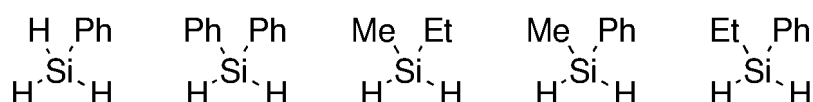
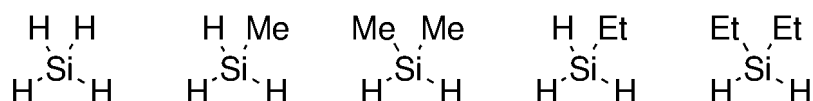
R^3 がシリルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 6 以下である。

R^3 としては、水素原子、メチル基 (- CH_3 , - Me)、エチル基 (- C_2H_5 , - Et)、*n*-プロピル基 (- C_3H_7 , - Pr)、*i*-プロピル基 (- C_3H_7 , - Pr)、*n*-ブチル基 (- C_4H_9 , - Bu)、*t*-ブチル基 (- C_4H_9 , - Bu)、*n*-ペンチル基 (- C_5H_{11})、*n*-ヘキシル基 (- C_6H_{13} , - Hex)、シクロヘキシル基 (- C_6H_{11} , - Cy)、フェニル基 (- C_6H_5 , - Ph)、ナフチル基 (- C_{10}H_7 , - Naph)、メトキシ基 (- OCH_3 , - OMe)、エトキシ基 (- OC_2H_5 , - OEt)、*n*-プロポキシ基 (- OC_3H_7 , - OPr)、*i*-プロポキシ基 (- OC_3H_7 , - OPr)、*n*-ブトキシ基 (- OC_4H_9 , - OBu)、*t*-ブトキシ基 (- OC_4H_9 , - OBu)、フェノキシ基 (- OC_6H_5 , - OPh)、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリメチルシリルオキシ基 (- $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルシリルオキシ基 (- $\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシリルオキシ基 (- $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) 等が挙げられる。この中でも、メチル基、フェニル基等が特に好ましい。

【 0 0 1 5 】

式 (B - 1) で表されるヒドロシランとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

【 化 1 2 】



10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

式 (B) で表される構造を有するヒドロシランの使用量 (仕込量) は、式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランに対して物質質量換算で、通常 0 . 3 倍以上、好ましくは 0 . 5 倍以上、より好ましくは 1 倍以上であり、通常 5 倍以下、好ましくは 3 倍以下、より好ましくは 1 . 5 倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

【 0 0 1 7 】

付加工程は、イリジウム錯体及び / 又はイリジウム塩 (以下、「イリジウム錯体等」と略する場合がある。) の存在下で行われる工程であるが、イリジウム錯体等におけるイリジウムの酸化数、配位子若しくは対イオンの具体的種類等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

10

イリジウムの酸化数は、通常 0、+ 1、+ 2、+ 3、+ 4、+ 5、+ 6 であるが、+ 1 であることが好ましい。

配位子若しくは対イオン、又はこれらになり得る化合物としては、シクロオクテン、1、5 - シクロオクタジエン、エチレン、ノルボルナジエン、塩化物アニオン (Cl^-)、臭化物アニオン (Br^-) 等が挙げられる。

イリジウム錯体等としては、クロロビス (シクロオクテン) イリジウム (I) ダイマー ($[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$)、クロロ (1、5 - シクロオクタジエン) イリジウム (I) ダイマー ($[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$) 等が挙げられる。上記のものであると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

20

【 0 0 1 8 】

イリジウム錯体等の使用量 (仕込量) は、式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランに対して物質質量換算で、通常 0 . 0 0 0 1 倍以上、好ましくは 0 . 0 0 1 倍以上、より好ましくは 0 . 0 0 5 倍以上であり、通常 0 . 5 倍以下、好ましくは 0 . 1 倍以下、より好ましくは 0 . 0 5 倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

【 0 0 1 9 】

付加工程は、溶媒を使用することが好ましい。また、溶媒の種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的にはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でもベンゼンが特に好ましい。

30

上記のものであると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

【 0 0 2 0 】

付加工程の反応温度は、通常 - 8 0 以上、好ましくは 0 以上、より好ましくは 2 0 以上であり、通常 1 2 0 以下、好ましくは 8 0 以下、より好ましくは 4 0 以下である。

付加工程の反応時間は、通常 1 時間以上、好ましくは 6 時間以上、より好ましくは 1 2 時間以上であり、通常 9 6 時間以下、好ましくは 4 8 時間以下、より好ましくは 2 4 時間以下である。

40

付加工程は、大気下で行うこともできるが、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

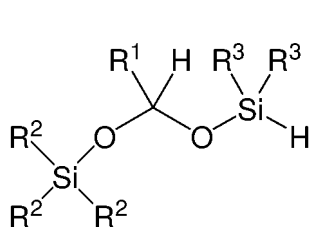
上記範囲内であると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

【 0 0 2 1 】

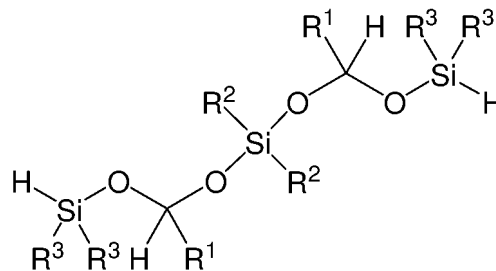
< シリルアセタール >

付加工程によって有用なシリルアセタールが生成することを前述したが、付加工程によって生成することができる下記式 (C - 1) ~ (C - 4) の何れかで表されるシリルアセタールも本発明の一態様である。

【化 1 3】

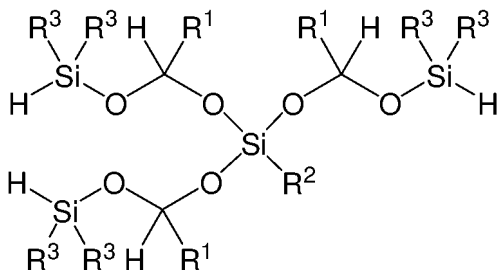


(C-1)

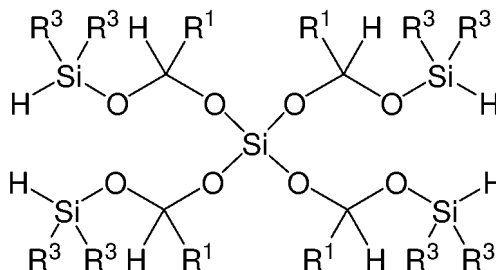


(C-2)

10



(C-3)



(C-4)

20

(式(C-1)～(C-4)中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数1～18の炭化水素基、炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数1～18の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～18の炭化水素基、炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

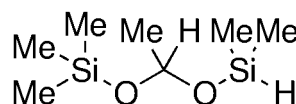
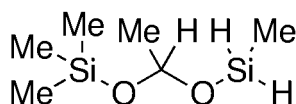
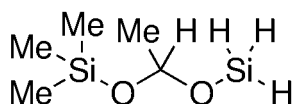
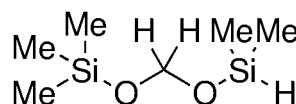
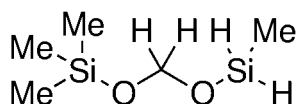
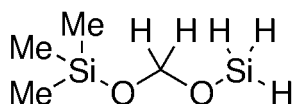
なお、式(C-1)～(C-4)における「 R^1 」、「 R^2 」、「 R^3 」は、前述したものと同様のものが挙げられる。

【0022】

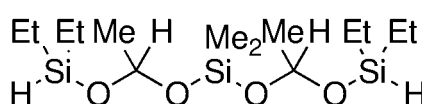
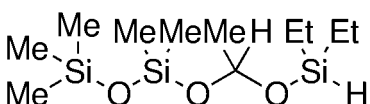
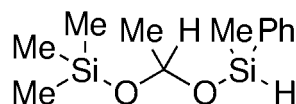
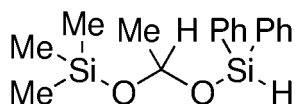
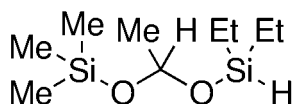
30

式(C-1)～(C-4)の何れかで表されるシリルアセタールとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化 1 4】



40



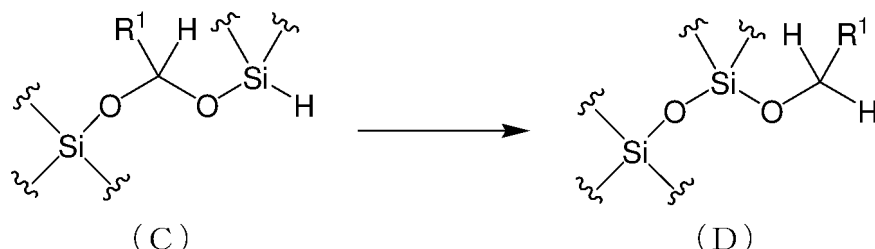
50

【 0 0 2 3 】

< オリゴシロキサンの製造方法 >

本発明の別の一態様であるオリゴシロキサンの製造方法（以下、「本発明のオリゴシロキサンの製造方法」と略す場合がある。）は、ルイス酸の存在下、下記式（C）で表される構造を有するシリルアセタールを反応させて下記式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する転位工程（以下、「転位工程」と略す場合がある。）を含むことを特徴とする。

【 化 1 5 】



10

（式（C）～（D）中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 18 の炭化水素基を表す。）

本発明者らは、イリジウム錯体等の存在下でアシルオキシシランとヒドロシランが反応してシリルアセタールが生成することを見出すとともに、生成したシリルアセタールがルイス酸の存在下で分子内転位を起こしてオリゴシロキサンが効率良く生成することを見出したのである。

20

前述の付加工程と転位工程が比較的温和な条件下で速やかに進行するため、付加工程と転位工程を組み合わせたオリゴシロキサンの製造方法は、オリゴシロキサンが生成した段階で原理的に副生成物が生じない特長を有している。シロキサン結合を形成する従来法は、「縮合反応」によるものが一般的であり、水、アルコール、塩化水素、水素等の副生成物が多量に生成してしまうため、例えばシリコン等の有機ケイ素化合物内にこれらが残留したり、気泡が生じたりして、製品の品質を低下させる要因ともなっている。付加工程と転位工程を組み合わせたオリゴシロキサンの製造方法は、副生成物を抑制する観点からも優れた方法であると言えるのである。

なお、本発明において「オリゴシロキサン」とは、ジシロキサン、トリシロキサン、テトラシロキサン等の $-(SiO)_n-$ ($n = 2 \sim 20$) 結合を有する化合物を意味するものとする。

30

また、式（C）～（D）中の波線は、その先の構造が任意であることを意味する。

以下、「転位工程」について詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

転位工程は、ルイス酸の存在下、式（C）で表される構造を有するシリルアセタールを反応させて式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する工程であるが、式（C）で表される構造を有するシリルアセタールの具体的種類は、特に限定されず、目的とするオリゴシロキサンに応じて適宜選択することができる。

式（C）で表される構造を有するシリルアセタールとしては、前述した式（C-1）～（C-4）の何れかで表されるシリルアセタールが挙げられる。

40

なお、式（C）で表される構造を有するシリルアセタールは、前述の付加工程によって得られたものであることが好ましい。付加工程と転位工程を組み合わせたオリゴシロキサンの製造方法は、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができるとともに、副生成物を抑制することもできる。

【 0 0 2 5 】

転位工程は、ルイス酸の存在下で行われる工程であるが、ルイス酸はルイス酸性を有する化合物であれば、具体的種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

ルイス酸としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（ $B(C_6F_5)_3$ ）が

50

好ましい。上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0026】

ルイス酸の使用量（仕込量）は、式（C）で表される構造を有するシリルアセタールに対して物質量換算で、通常0.0001倍以上、好ましくは0.001倍以上、より好ましくは0.005倍以上であり、通常0.5倍以下、好ましくは0.1倍以下、より好ましくは0.05倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0027】

転位工程は、溶媒を使用することが好ましい。また、溶媒の種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的にはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でもベンゼンが特に好ましい。

上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0028】

転位工程の反応温度は、通常-80℃以上、好ましくは0℃以上、より好ましくは20℃以上であり、通常120℃以下、好ましくは80℃以下、より好ましくは40℃以下である。

転位工程の反応時間は、通常1分以上、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上であり、通常96時間以下、好ましくは48時間以下、より好ましくは24時間以下である。

転位工程は、大気下で行うこともできるが、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

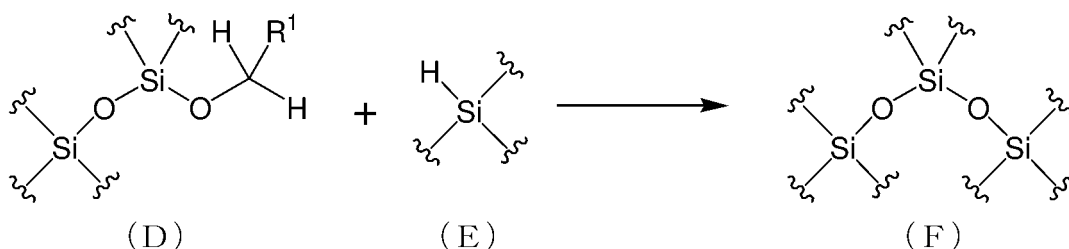
【0029】

式（C）で表されるシリルアセタールは、前述の付加工程によって得られたものであることが好ましいことを前述したが、この場合、式（C）で表される構造を有するシリルアセタールは、単離・精製した後に転位工程に使用するほか、付加工程を行う際に反応器内にイリジウム錯体等とルイス酸をそれぞれ投入し、付加工程及び転位工程を1つの反応器内で進行させる態様であってもよい。このような態様であると、ワンポットで逐次的にオリゴシロキサンを生成することができ、非常に効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0030】

本発明のオリゴシロキサンの製造方法は、前述の転位工程を含むものであれば、その他については特に限定されないが、ルイス酸の存在下、転位工程で得られた下記式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンと下記式（E）で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式（F）で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する置換工程（以下、「置換工程」と略す場合がある。）を含むことが好ましい。置換工程を含むことにより、得られたオリゴシロキサンに新たなシロキサン結合を形成することができる。なお、置換工程を含むオリゴシロキサンの製造方法も本発明の一態様である。

【化16】



（式（D）～（F）中、R¹は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を表す。

)

なお、式 (D) ~ (F) 中の波線は、その先の構造が任意であることを意味する。

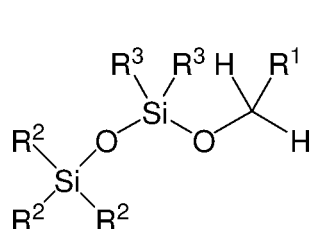
【0031】

置換工程は、転位工程で得られた式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと式 (E) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する工程であるが、式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと式 (E) で表される構造を有するヒドロシランの具体的種類は、特に限定されず、目的とするオリゴシロキサンに応じて適宜選択されるべきである。

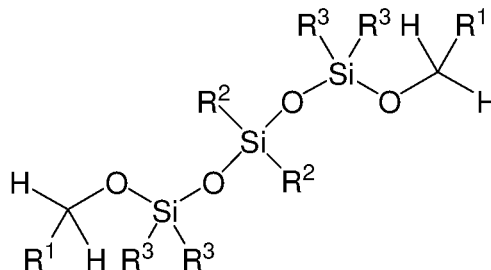
式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンとしては、下記式 (D-1) ~ (D-4) の何れかで表されるオリゴシロキサンが挙げられる。

10

【化17】

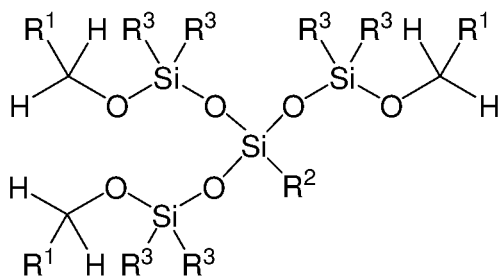


(D-1)

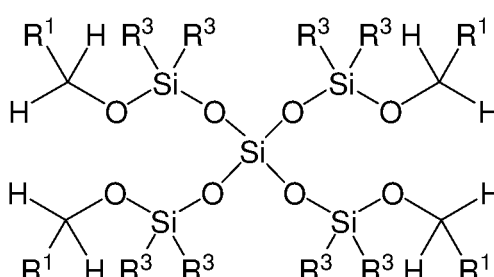


(D-2)

20



(D-3)



(D-4)

30

(式 (D-1) ~ (D-4) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

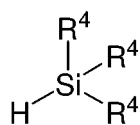
なお、式 (D-1) ~ (D-4) における「 R^1 」、「 R^2 」、「 R^3 」は、前述したものと同様のものが挙げられる。

【0032】

40

式 (E) で表される構造を有するヒドロシランとしては、下記式 (E-1) で表されるヒドロシランが挙げられる。

【化18】



(E-1)

(式 (E-1) 中、 R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水

50

素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

R^4 はそれぞれ独立して「炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基」、「炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基」、「炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基」、又は「ハロゲン原子」を表しているが、「炭化水素基」は R^1 の場合と同義である。

R^4 が炭化水素基である場合の炭素原子数は、好ましくは 12 以下、より好ましくは 6 以下であり、 R^4 が芳香族炭化水素基である場合の炭素原子数は、通常 6 以上である。

R^4 がアルコキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 6 以下である。

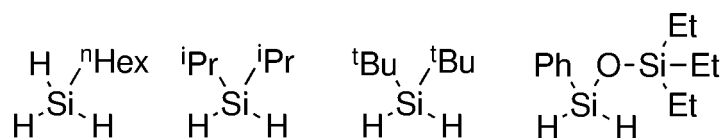
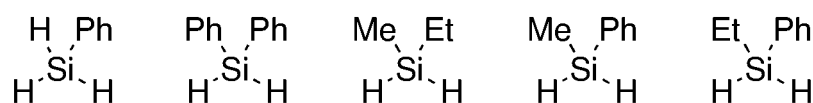
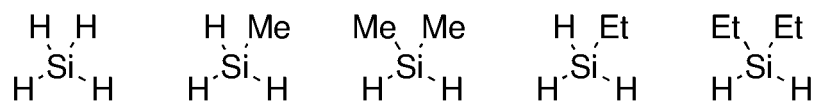
R^4 がシリルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 6 以下である。 10

R^4 としては、水素原子、メチル基 ($-CH_3$, $-Me$)、エチル基 ($-C_2H_5$, $-Et$)、 n -プロピル基 ($-^nC_3H_7$, $-^nPr$)、 i -プロピル基 ($-^iC_3H_7$, $-^iPr$)、 n -ブチル基 ($-^nC_4H_9$, $-^nBu$)、 t -ブチル基 ($-^tC_4H_9$, $-^tBu$)、 n -ペンチル基 ($-^nC_5H_{11}$)、 n -ヘキシル基 ($-^nC_6H_{13}$, $-^nHex$)、シクロヘキシル基 ($-^cC_6H_{11}$, $-Cy$)、フェニル基 ($-C_6H_5$, $-Ph$)、ナフチル基 ($-C_{12}H_7$, $-Naph$)、メトキシ基 ($-OCH_3$, $-OMe$)、エトキシ基 ($-OC_2H_5$, $-OEt$)、 n -プロポキシ基 ($-O^nC_3H_7$, $-O^nPr$)、 i -プロポキシ基 ($-O^iC_3H_7$, $-O^iPr$)、 n -ブトキシ基 ($-O^nC_4H_9$, $-O^nBu$)、 t -ブトキシ基 ($-O^tC_4H_9$, $-O^tBu$)、フェノキシ基 ($-OC_6H_5$, $-OPh$)、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリメチルシリルオキシ基 ($-OSi(CH_3)_3$)、トリエチルシリルオキシ基 ($-OSi(C_2H_5)_3$)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシリルオキシ基 ($-OSi(CH_3)_2 - OSi(CH_3)_3$) 等が挙げられる。この中でも、メチル基、フェニル基等が特に好ましい。 20

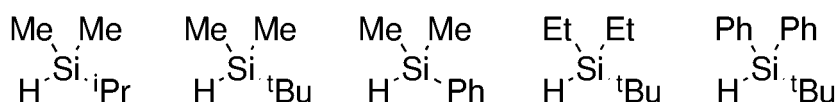
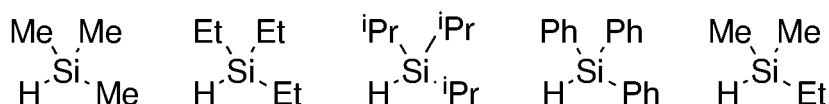
【0033】

式 (E-1) で表されるヒドロシランとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

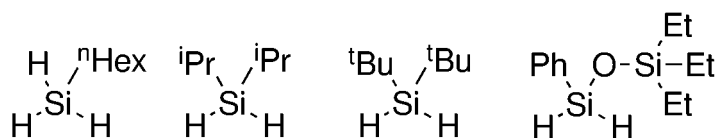
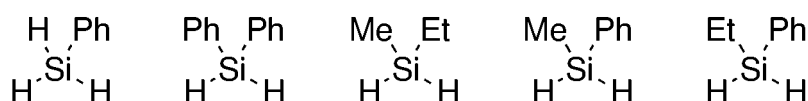
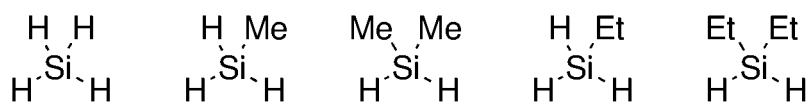
【化 19】



10



20



30

【0034】

式(E)で表される構造を有するヒドロシランの使用量(仕込量)は、式(D)で表される構造を有するオリゴシロキサンに対して物質換算で、通常0.5倍以上、好ましくは0.8倍以上、より好ましくは1.0倍以上であり、通常5倍以下、好ましくは2倍以下、より好ましくは1.5倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0035】

置換工程は、ルイス酸の存在下で行われる工程であるが、ルイス酸はルイス酸性を有する化合物であれば、具体的種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

40

ルイス酸としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)が好ましい。上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0036】

ルイス酸の使用量(仕込量)は、式(D)で表される構造を有するオリゴシロキサンに対して物質換算で、通常0.0001倍以上、好ましくは0.001倍以上、より好ましくは0.005倍以上であり、通常0.5倍以下、好ましくは0.1倍以下、より好ましくは0.05倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製

50

造することができる。

【0037】

置換工程は、溶媒を使用することが好ましい。また、溶媒の種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的にはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でもベンゼンが特に好ましい。

上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0038】

置換工程の反応温度は、通常 - 80 以上、好ましくは 0 以上、より好ましくは 20 以上であり、通常 120 以下、好ましくは 80 以下、より好ましくは 40 以下である。

10

置換工程の反応時間は、通常 1 分以上、好ましくは 5 分以上、より好ましくは 10 分以上であり、通常 96 時間以下、好ましくは 48 時間以下、より好ましくは 24 時間以下である。

置換工程は、大気下で行うこともできるが、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

【0039】

置換工程は、転位工程で得られた式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンを反応させる工程であるが、式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンは、単離・精製した後に置換工程に使用するほか、転位工程後に反応器内に式（E）で表される構造を有するヒドロシランを投入し、そのまま置換工程を進行させる態様であってもよい。このような態様であると、ワンポットで逐次的にオリゴシロキサンを生成することができ、非常に効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

20

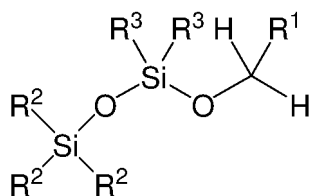
【0040】

<オリゴシロキサン>

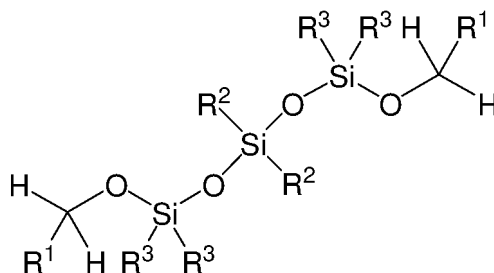
転位工程、置換工程によってオリゴシロキサンが生成することを前述したが、転位工程等によって生成することができる下記式（D - 1）～（D - 4）及び下記式（F - 1）～（F - 2）の何れかで表されるオリゴシロキサンも本発明の一態様である。

30

【化 20】

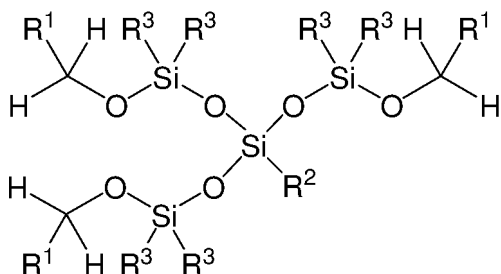


(D - 1)

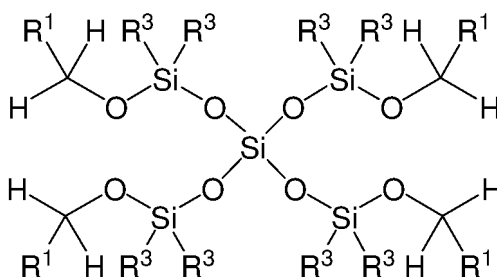


(D - 2)

10

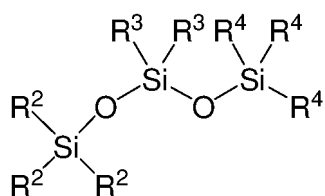


(D - 3)

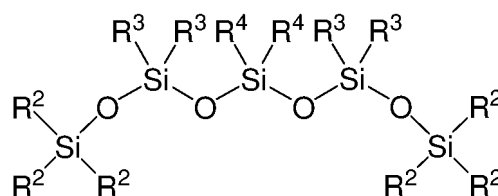


(D - 4)

20



(F - 1)



(F - 2)

(式(D - 1) ~ (D - 4) 及び式(F - 1) ~ (F - 2) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

30

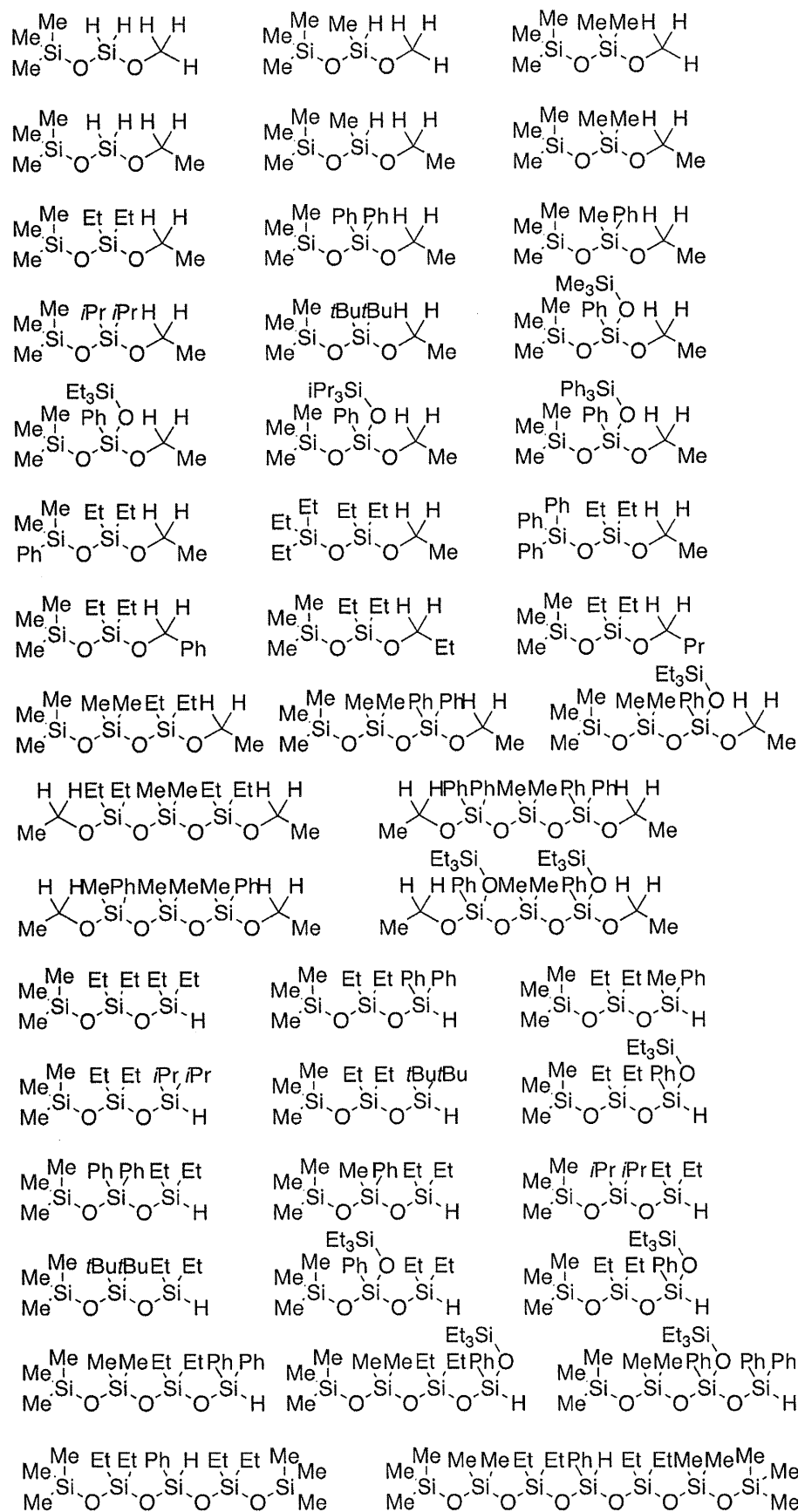
なお、式(D - 1) ~ (D - 4) 及び式(F - 1) ~ (F - 2) における「 R^1 」、「 R^2 」、「 R^3 」、「 R^4 」は、前述したものと同様のものが挙げられる。

【0041】

下記式(D - 1) ~ (D - 4) 及び下記式(F - 1) ~ (F - 2) の何れかで表されるオリゴシロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

40

【化 2 1】



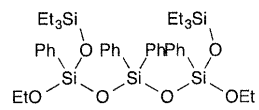
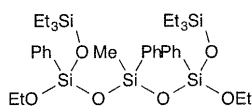
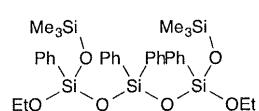
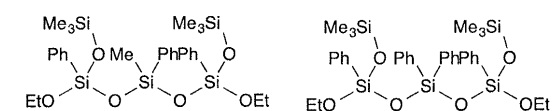
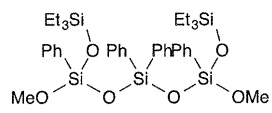
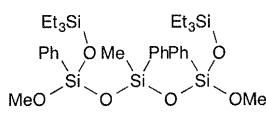
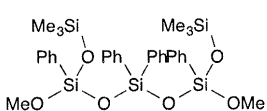
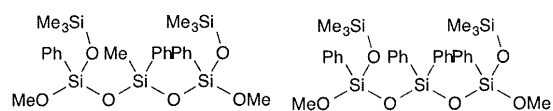
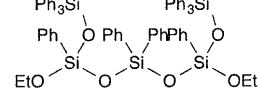
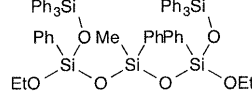
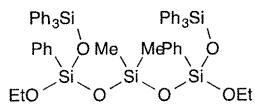
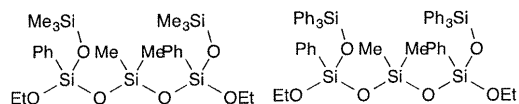
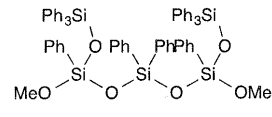
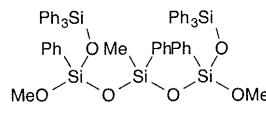
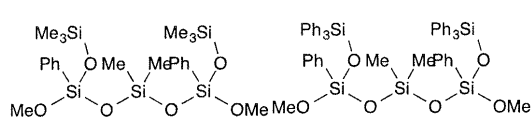
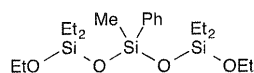
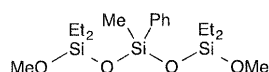
10

20

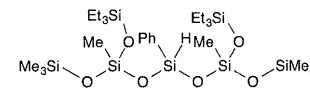
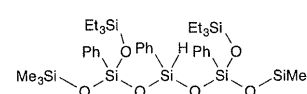
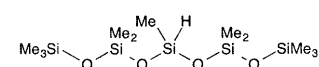
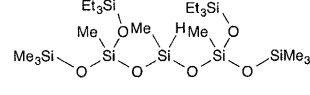
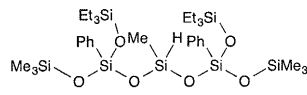
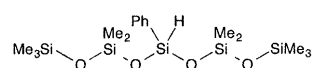
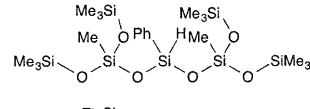
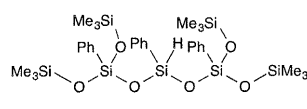
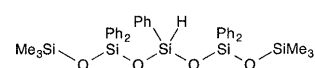
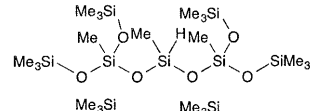
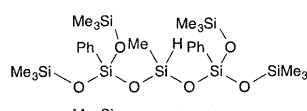
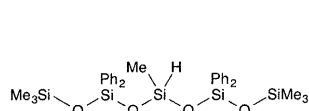
30

40

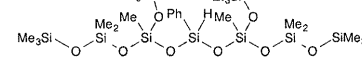
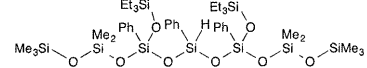
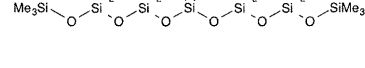
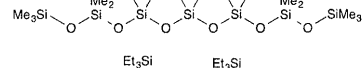
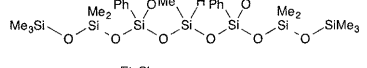
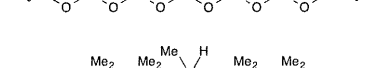
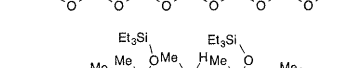
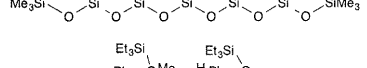
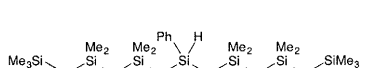
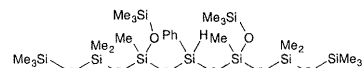
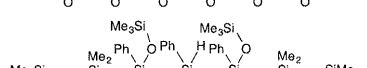
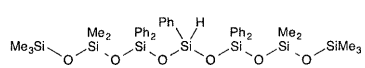
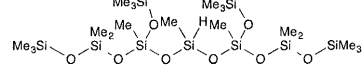
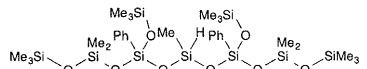
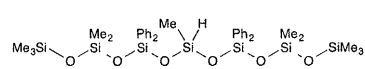
【化 2 2】



【化 2 3】



【化 2 4】



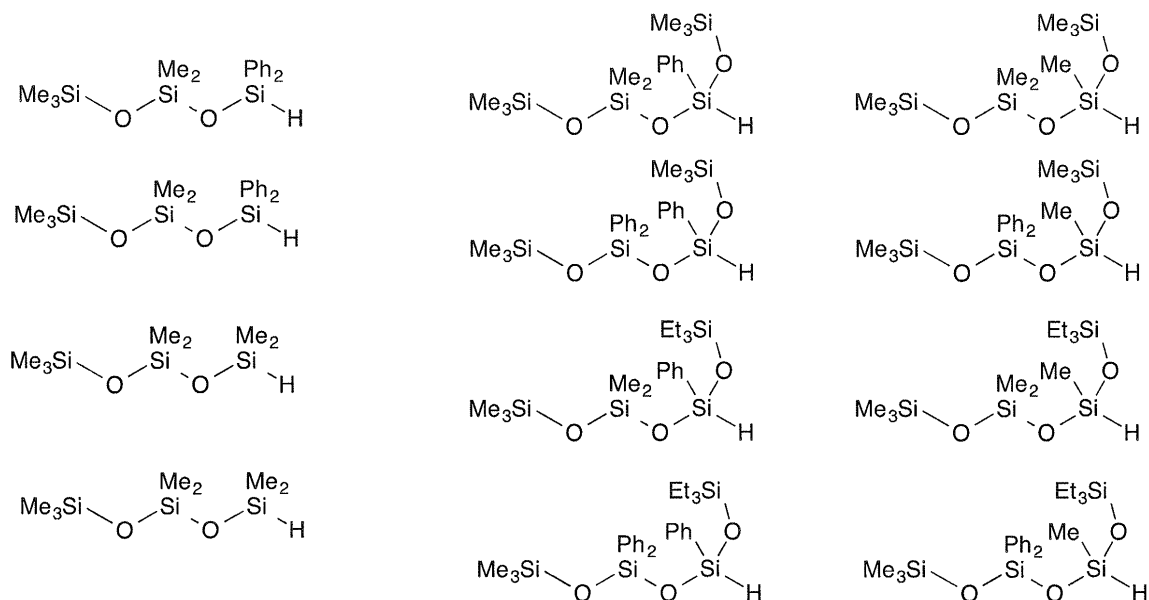
10

20

30

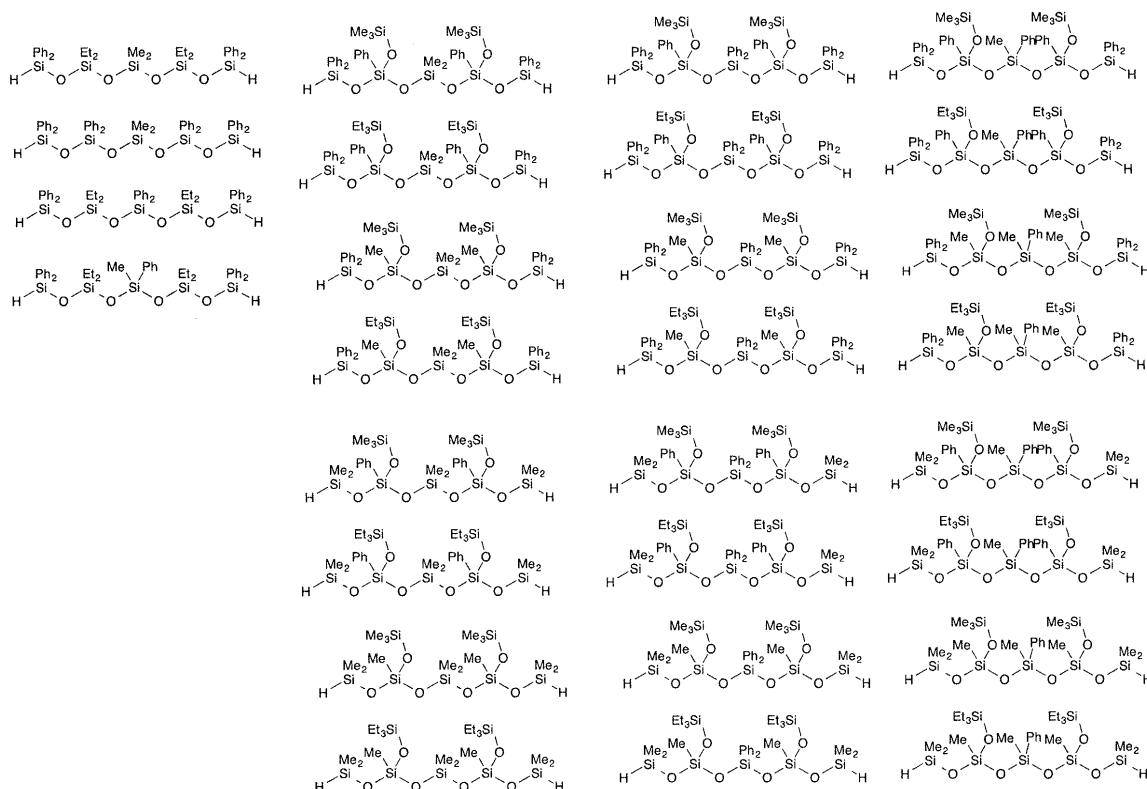
40

【化 2 5】



10

【化 2 6】



20

30

40

【実施例】

【0042】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0043】

< 実施例 1 >

Me_3SiOAc (90.2 μL , 0.60 mmol)、メシチレン (内標準、21.0 μL , 0.15 mmol) を重ベンゼン C_6D_6 (3.0 mL) に溶解させた。[Ir(coe)₂Cl]₂ (0.5 mg, 1 mol% Ir) が入った NMR 管にこの溶液 (0.5 mL) を加え、さらに Et_2SiH_2 (14.2 μL , 0.11 mmol) を加えた

50

。12時間後、シリルアセタールが収率88%で生成していることを ^1H NMR測定によって確認した。その後、この反応溶液に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.5 mg, 1 mol%)を加えたところ、30分後にジシロキサンが収率84%で生成していることを ^1H NMR測定によって確認した。さらに、 Ph_2SiH_2 (20.3 μL , 0.11 mmol)を加えると、15分後にトリシロキサンが収率77%で得られた。

シリルアセタール (無色オイル状)

^1H NMR (C_6D_6): 5.35 (q, $J = 4.9$ Hz, 1H), 4.72 (quin, $J = 2.3$ Hz, 1H), 1.34 (d, $J = 4.9$ Hz, 3H), 1.04 - 1.00 (m, 6H), 0.72 - 0.63 (m, 4H), 0.15 (s, 9H) ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6): 14.3, 5.2 ppm.

10

ジシロキサン (無色オイル状)

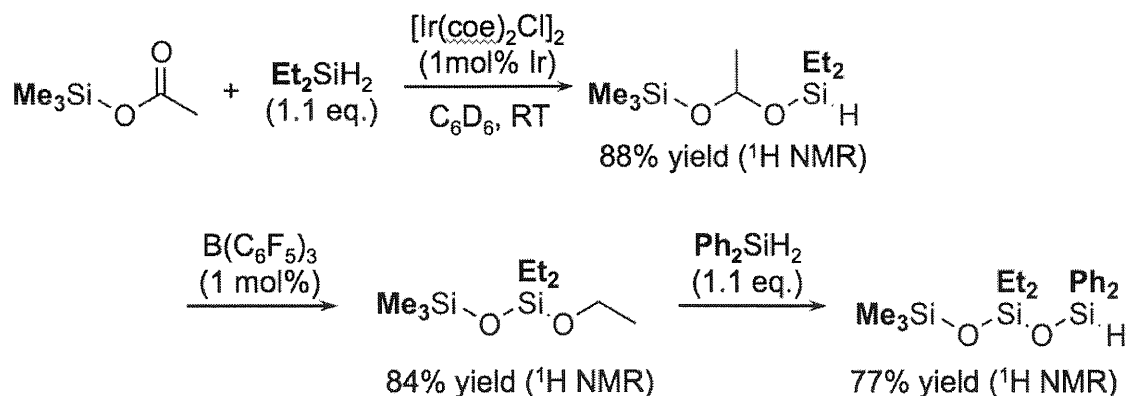
^1H NMR (C_6D_6): 3.68 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.15 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.03 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 0.59 (q, $J = 8.0$ Hz, 4H), 0.16 (s, 9H) ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6): 7.3, -13.0 ppm.

トリシロキサン (無色オイル状)

^1H NMR (C_6D_6): 7.73 - 7.71 (m, 4H), 7.21 - 7.18 (m, 6H), 5.86 (s, 1H), 1.00 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H), 0.59 (q, $J = 8.0$ Hz, 4H), 0.12 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6): 136.3, 134.7, 130.5, 128.3, 7.8, 6.8, 1.9 ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6): 7.8, -17.6, -22.1 ppm. HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 397.1446; found: 397.1444.

20

【化27】



30

【0044】

<実施例2>

Et_2SiH_2 を MePhSiH_2 (15.1 μL , 0.11 mmol)に変更した以外、実施例1と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が79%、ジシロキサンの収率が65%、トリシロキサンの収率が63%であった。

40

シリルアセタール (無色オイル状、ジアステレオ比 1.2 : 1)

^1H NMR (C_6D_6): 7.66 - 7.62 (m), 7.22 - 7.19 (m), 5.40 - 5.37 (m), 5.32 - 5.30 (m), 1.34 (d, $J = 4.9$ Hz, 3H_{minor}), 1.32 (d, $J = 4.9$ Hz, 3H_{major}), 0.43 (t, $J = 2.9$ Hz, 3H_{major}), 0.42 (d, $J = 4.9$ Hz, 3H_{minor}), 0.09 (s, 9H_{major}), 0.07 (s, 9H_{minor}) ppm.

ジシロキサン (無色オイル状)

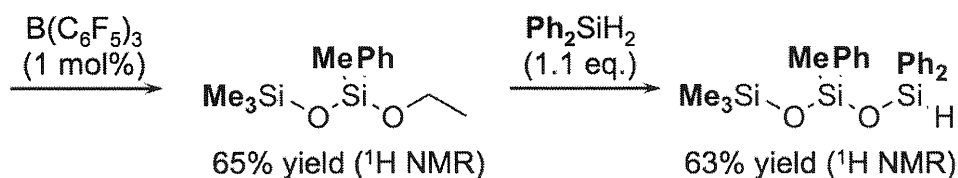
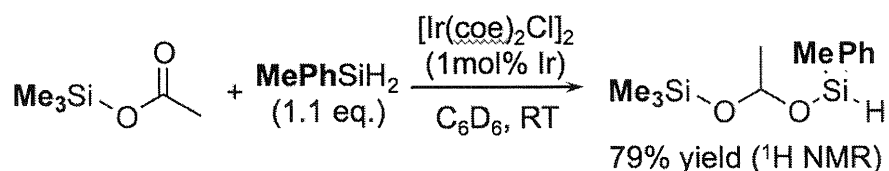
^1H NMR (C_6D_6): 7.73 - 7.71 (m, 2H), 7.26 - 7.20 (m, 3H), 3.72 - 3.67 (m, 2H), 1.13 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.35 (s, 3H), 0.16 (s, 9H) ppm.

50

トリシロキサン（無色オイル状）

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) : 7.71 - 7.68 (m, 6H)、7.19 - 7.15 (m, 9H)、5.90 (s, 1H)、0.39 (s, 3H)、0.09 (s, 9H) ppm.
 $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) : 137.8、135.9、134.8、133.7、130.5、130.1、128.3、128.2、1.9、-0.0 ppm.
 $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6) : 9.5、-21.3、-30.9 ppm.
 HRMS (ESI) : m/z calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_3\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 431.1289; found : 431.1294.

【化28】



【0045】

<実施例3>

$[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ (3.6 mg, 2 mol% Ir) を重ベンゼン C_6D_6 (2.0 mL) に溶解させた。ここに、 Me_3SiOAc (60.2 μL , 0.40 mmol)、メシチレン（内標準、14.0 μL , 0.10 mmol）、 Ph_2SiH_2 (81.1 μL , 0.44 mmol) を順に加えて撹拌した。72時間後、シリルアセタールが収率92%で生成していることを $^1\text{H NMR}$ 測定によって確認した。その後、この反応溶液に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2.0 mg, 1 mol%) を加えたところ、20分後にジシロキサンが収率78%で生成していることを $^1\text{H NMR}$ 測定によって確認した。さらに、 Et_2SiH_2 (51.9 μL , 0.40 mmol) を加えると、20分後にトリシロキサンが収率82%で得られた。

シリルアセタール（無色オイル状）

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) : 7.75 - 7.72 (m, 4H)、7.18 - 7.16 (m, 6H)、5.78 (s, 1H)、5.49 (q, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 1H)、1.37 (d, $J = 4.9 \text{ Hz}$, 3H)、0.05 (s, 9H) ppm.

ジシロキサン（無色オイル状）

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) : 7.81 - 7.79 (m, 4H)、7.21 - 7.19 (m, 6H)、3.79 (q, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H)、1.15 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 3H)、0.16 (s, 9H) ppm.

トリシロキサン（無色オイル状）

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) : 7.80 - 7.78 (m, 4H)、7.23 - 7.18 (m, 6H)、4.94 (quin, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 1H)、0.97 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6H)、0.70 - 0.60 (m, 4H)、0.17 (s, 9H) ppm.
 $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) : 136.6、134.6、130.3、128.1、7.3、6.8、2.0 ppm.
 $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6) : 10.4、2.0、-45.1 ppm.

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

< 実施例 5 >

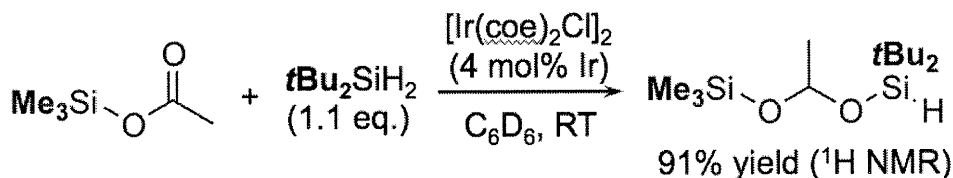
[Ir(coe)₂Cl]₂ (7.2 mg, 4 mol% Ir) を重ベンゼン C₆D₆ (2.0 mL) に溶解させた。ここに、Me₃SiOAc (60.2 μL, 0.40 mmol)、メシチレン (内標準、14.0 μL, 0.10 mmol)、tBu₂SiH₂ (87.0 μL, 0.44 mmol) を順に加えて攪拌した。48 時間後、シリルアセタールが収率 91% で生成していることを ¹H NMR 測定によって確認した。

シリルアセタール (無色オイル状)

¹H NMR (C₆D₆) : 5.39 (q, J = 4.9 Hz, 1H)、4.26 (s, 1H)、1.36 (d, J = 4.9 Hz, 3H)、1.12 (s, 9H)、1.07 (s, 9H)、0.15 (s, 9H) ppm.

10

【化 3 1】



【 0 0 4 8 】

< 実施例 6 >

20

Et₂SiH₂ を Et₃SiOSiH₂Ph (21.5 μL, 0.083 mmol) に変更した以外、実施例 1 と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が 83%、トリシロキサンの収率が 77%、テトラシロキサンの収率が 73% であった。

シリルアセタール (無色オイル状、ジアステレオマー比 2.4 : 1)

¹H NMR (C₆D₆) : 7.81 - 7.77 (m)、7.23 - 7.17 (m)、5.62 (q, J = 5.0 Hz, 1H_{major})、5.54 (q, J = 5.0 Hz, 1H_{minor})、5.41 (s, 1H_{major})、5.41 (s, 1H_{minor})、1.00 (t, J = 7.9 Hz, 9H_{minor})、0.99 (t, J = 8.0 Hz, 9H_{major})、0.65 - 0.59 (m)、0.13 (s) ppm.

30

トリシロキサン (無色オイル状)

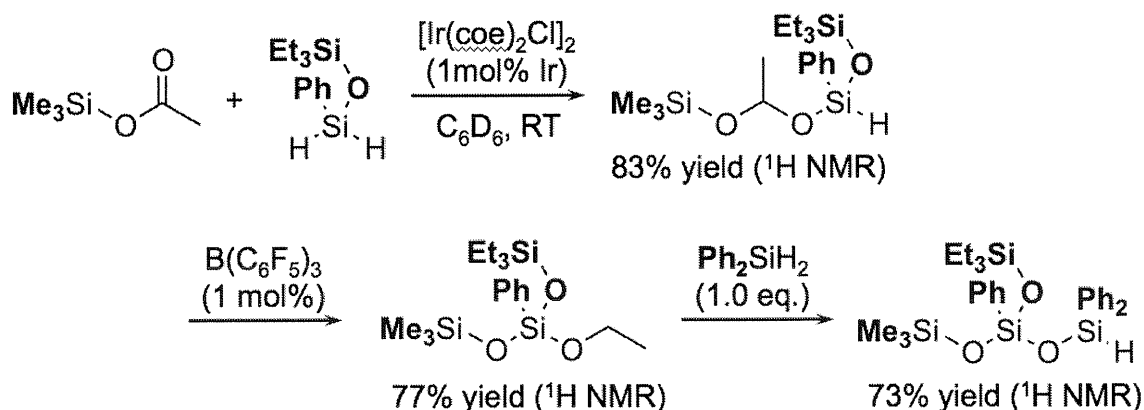
¹H NMR (C₆D₆) : 7.85 - 7.83 (m, 2H)、7.26 - 7.19 (m, 3H)、3.82 (q, J = 7.0 Hz, 2H)、1.18 (t, J = 7.0 Hz, 3H)、1.03 (t, J = 8.0 Hz, 9H)、0.66 (q, J = 8.0 Hz, 6H)、0.21 (s, 9H) ppm.

テトラシロキサン (無色オイル状)

¹H NMR (C₆D₆) : 7.84 - 7.82 (m, 2H)、7.74 - 7.72 (m, 4H)、7.20 - 7.16 (m, 9H)、5.94 (s, 1H)、0.99 (t, J = 8.0 Hz, 9H)、0.61 (q, J = 8.0 Hz, 6H)、0.15 (s, 9H) ppm. ¹³C NMR (C₆D₆) : 135.7、135.0、134.8、134.4、130.5、130.3、128.3、128.1、7.0、6.5、1.8 ppm. ²⁹Si NMR (C₆D₆) : 12.6、9.6、-21.3、-76.7 ppm.

40

【化32】



10

【0049】

<実施例7>

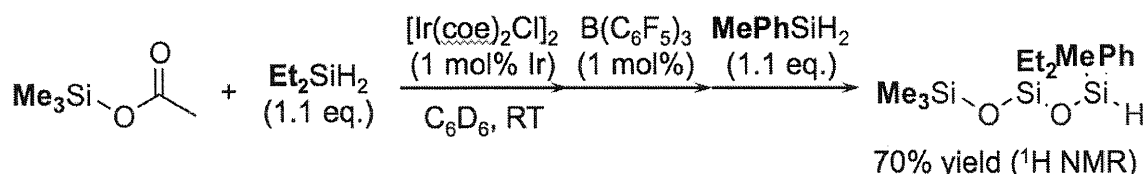
Ph_2SiH_2 を MePhSiH_2 (15.1 μL , 0.11 mmol) に変更した以外、実施例1と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が79%、ジシロキサンの収率が79%、トリシロキサンの収率が70%であった。

トリシロキサン(無色オイル状)

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): 7.66 - 7.64 (m, 2H)、7.24 - 7.18 (m, 3H)、5.43 (q, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1H)、1.00 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6H)、0.57 (q, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H)、0.43 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 3H)、0.14 (s, 9H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6): 138.0、133.8、130.2、128.3、7.8、6.8、2.0、-0.1 ppm. $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6): 7.6、-14.1、-18.2 ppm.

20

【化33】



30

【0050】

<実施例8>

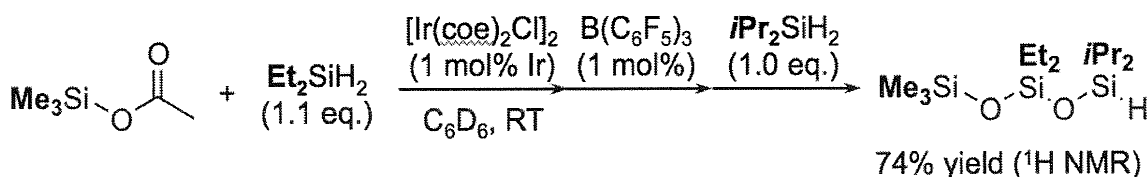
Ph_2SiH_2 を $i\text{Pr}_2\text{SiH}_2$ (16.4 μL , 0.10 mmol) に変更し、置換工程の反応時間を10時間に変更した以外、実施例1と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が91%、ジシロキサンの収率が84%、トリシロキサンの収率が74%であった。

トリシロキサン(無色オイル状)

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): 4.53 (t, $J = 1.8 \text{ Hz}$, 1H)、1.11 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H)、1.07 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 6H)、1.04 (t, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 6H)、0.96 - 0.89 (m, 2H)、0.59 (q, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H)、0.17 (s, 9H) ppm.

40

【化34】



【0051】

<実施例9>

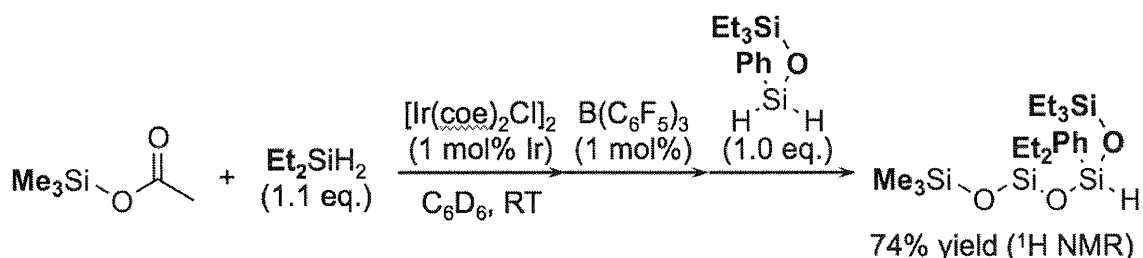
50

Ph_2SiH_2 を $\text{Et}_3\text{SiOSiH}_2\text{Ph}$ (25.9 μL , 0.10 mmol) に変更した以外、実施例 1 と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が 93%、ジシロキサンの収率が 83%、テトラシロキサンの収率が 74% であった。

テトラシロキサン (無色オイル状)

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) : 7.79 - 7.77 (m, 2H)、7.25 - 7.18 (m, 3H)、5.44 (s, 1H)、1.06 - 1.00 (m, 15H)、0.65 - 0.60 (m, 10H)、0.15 (s, 9H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) : 137.5、133.5、130.6、128.4、7.8、7.0、6.8、6.8、6.6、1.9 ppm. $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6) : 13.7、7.8、-19.0、-49.0 ppm. HRMS (ESI) : m/z calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{Si}_4\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 451.1947; found : 451.1963.

【化 35】



【0052】

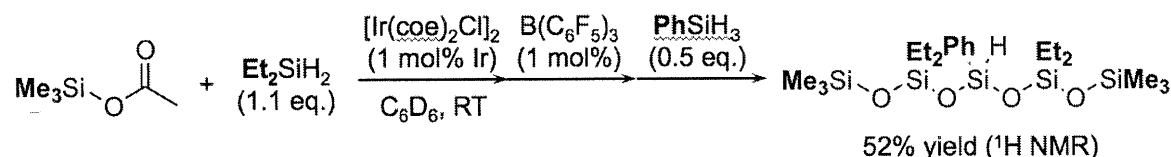
< 実施例 10 >

Ph_2SiH_2 を PhSiH_3 (6.1 μL , 0.05 mmol) に変更した以外、実施例 1 と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が 85%、ジシロキサンの収率が 71%、オリゴシロキサンの収率が 52% であった。

オリゴシロキサン (無色オイル状)

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) : 7.82 - 7.80 (m, 2H)、7.25 - 7.18 (m, 3H)、5.47 (s, 1H)、1.07 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 6H)、1.04 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 6H)、0.65 (q, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H)、0.63 (q, $J = 8.0\text{ Hz}$, 4H)、0.16 (s, 18H) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) : 137.1、133.5、130.6、7.8、6.9、6.8、2.0 ppm. $^{29}\text{Si NMR}$ (C_6D_6) : 7.9、-18.8、-49.7 ppm. HRMS (ESI) : m/z calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Si}_5\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 511.1978; found : 511.1975.

【化 36】



【0053】

< 実施例 11 >

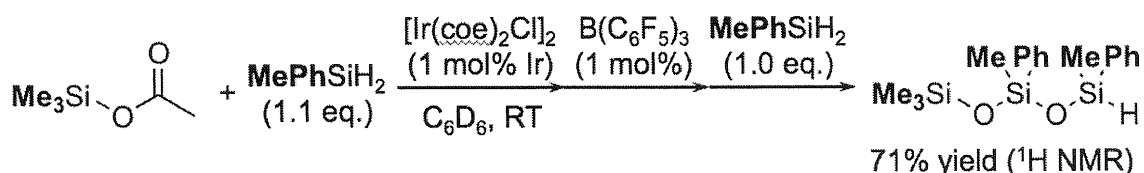
Et_2SiH_2 を MePhSiH_2 (15.1 μL , 0.11 mmol) に変更し、 Ph_2SiH_2 を MePhSiH_2 (13.7 μL , 0.10 mmol) に変更した以外、実施例 1 と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が 96%、トリシロキサンの収率が 71% であった。

トリシロキサン (無色オイル状、ジアステレオ比 1 : 1)

$^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) : 7.70 - 7.68 (m, 4H)、7.62 - 7.61 (m, 4H)、7.21 - 7.17 (m, 12H)、5.46 (q, $J = 2.9\text{ Hz}$, 1H)、5.45 (q, $J = 2.9\text{ Hz}$, 1H)、0.41 (d, $J = 2.9\text{ Hz}$, 3H)、0.40 (d, $J = 2.9\text{ Hz}$, 3H)、0.37 (s, 3H)、0.36 (s, 3H)、

0.12 (s, 9H)、0.11 (s, 9H) ppm.

【化37】



【0054】

<実施例12>

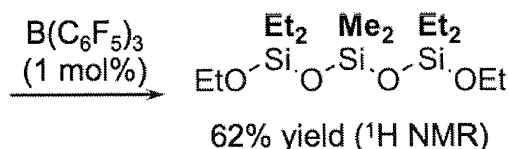
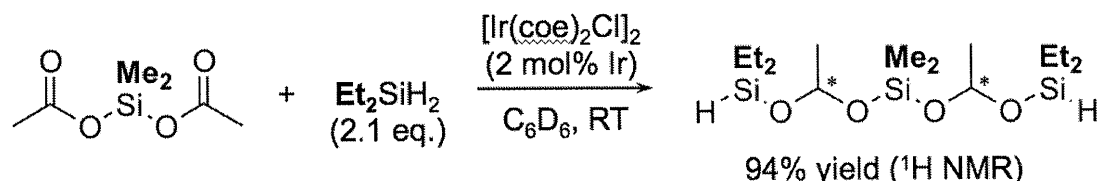
[Ir(coe)₂Cl]₂ (0.9 mg, 2 mol% Ir) を重ベンゼン C₆D₆ (2.0 mL) に溶解させた。ここに、Me₂Si(OAc)₂ (66.5 μL, 0.40 mmol)、メシチレン (内標準、14.0 μL, 0.10 mmol)、Et₂SiH₂ (27.2 μL, 0.21 mmol) を順に加えて撹拌した。24 時間後、シリルアセタールが収率 94% で生成していることを ¹H NMR 測定によって確認した。その後、この反応溶液に B(C₆F₅)₃ (0.5 mg, 1 mol%) を加えたところ、2 時間後にトリシロキサンが収率 62% で生成していることを ¹H NMR 測定によって確認した。
シリルアセタール (無色オイル状、ジアステレオマー比 1:1)

¹H NMR (C₆D₆): 5.53 (q, J = 4.9 Hz, 2H)、5.52 (q, J = 4.9 Hz, 2H)、4.74 - 4.72 (m, 4H)、1.42 (d, J = 4.9 Hz, 6H)、1.42 (d, J = 4.9 Hz, 6H)、1.03 (t, J = 8.0 Hz, 12H)、1.02 (t, J = 8.0 Hz, 12H)、0.74 - 0.64 (m, 16H)、0.27 (s, 3H)、0.27 (s, 6H)、0.24 (s, 3H) ppm.

トリシロキサン (無色オイル状)

¹H NMR (C₆D₆): 3.74 (q, J = 7.0 Hz, 4H)、1.18 (t, J = 7.0 Hz, 6H)、1.07 (t, J = 7.9 Hz, 12H)、0.65 (q, J = 7.9 Hz, 8H)、0.23 (s, 6H) ppm.

【化38】



【0055】

<実施例13>

[Ir(coe)₂Cl]₂ (3.6 mg, 2 mol% Ir) を重ベンゼン C₆D₆ (2.0 mL) に溶解させた。ここに、Me₃SiOSiMe₂OAc (91.7 μL, 0.40 mmol)、メシチレン (内標準、14.0 μL, 0.10 mmol)、Et₃SiOSiH₂Ph (114.1 μL, 0.44 mmol) を順に加えて撹拌した。24 時間後、シリルアセタールが収率 85% で生成していることを ¹H NMR 測定によって確認した。その後、この反応溶液に B(C₆F₅)₃ (2.0 mg, 1 mol%) を加えたところ、1 時間後にテトラシロキサンが収率 88% で生成していることを ¹H NMR 測定によって確認した。さらに、Ph₂SiH₂ (73.7 μL, 0.40 mmol) を加えると、30 分後にペンタシロキサンが収率 76% で得られた。

シリルアセタール (無色オイル状、ジアステレオマー比 2:1)

10

20

30

40

50

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 7.85 - 7.80 (m)、7.24 - 7.17 (m)、5.79 (q、 $J = 5.0\text{ Hz}$ 、 1H_{major})、5.70 (q、 $J = 5.0\text{ Hz}$ 、 1H_{minor})、5.46 (s、 1H_{major})、5.46 (s、 1H_{minor})、1.54 - 1.52 (m)、1.03 - 0.99 (m)、0.66 - 0.61 (m)、0.18 (s、 3H_{major})、0.18 (s、 3H_{major})、0.17 (s、 3H_{minor})、0.17 (s、 3H_{minor})、0.13 (s、 9H_{major})、0.13 (s、 9H_{minor}) ppm.

テトラシロキサン (無色オイル状)

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 7.91 - 7.84 (m、 2H)、7.27 - 7.19 (m、 3H)、3.87 (q、 $J = 7.0\text{ Hz}$ 、 2H)、1.20 (t、 $J = 7.0\text{ Hz}$ 、 3H)、1.05 (t、 $J = 8.0\text{ Hz}$ 、 9H)、0.68 (q、 $J = 8.0\text{ Hz}$ 、 6H)、0.25 (s、 3H)、0.24 (s、 3H)、0.16 (s、 9H) ppm.

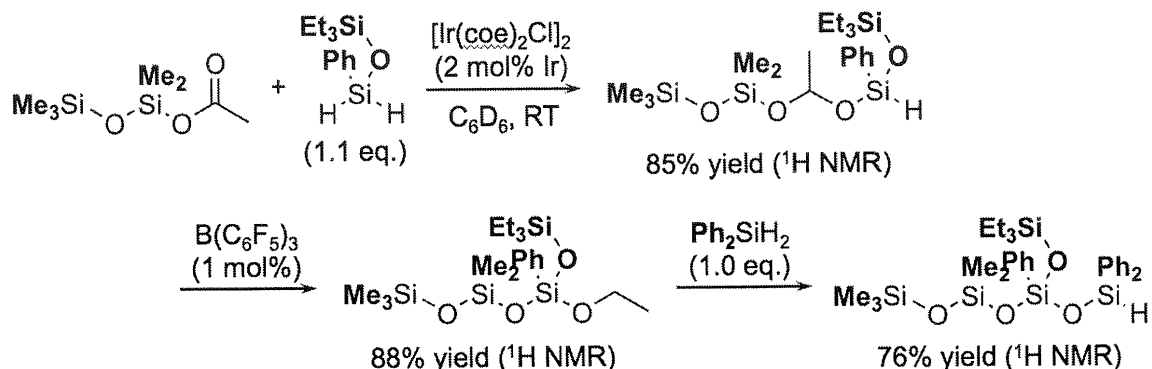
10

ペンタシロキサン (無色オイル状)

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 7.89 - 7.87 (m、 2H)、7.75 - 7.74 (m、 4H)、7.21 - 7.17 (m、 9H)、5.96 (s、 1H)、1.00 (t、 $J = 7.9\text{ Hz}$ 、 9H)、0.65 (q、 $J = 7.9\text{ Hz}$ 、 6H)、0.20 (s、 3H)、0.17 (s、 3H)、0.12 (s、 9H) ppm. $^{13}\text{C NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 135.7、134.8、134.7、134.4、130.5、130.3、128.3、7.0、6.5、1.9、1.4、1.4 ppm. $^{29}\text{Si NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: 12.8、8.0、-20.4、-21.3、-77.7 ppm. HRMS (ESI): m/z calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Si}_5\text{Na}$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$: 621.2135; found: 621.2140.

20

【化39】



30

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明の製造方法によって製造されたオリゴシロキサンは、シリコンオイル、シリコンゴム、有機無機ハイブリット素材等の原料として利用することができる。

フロントページの続き

審査官 薄井 慎矢

(56)参考文献 特開2020-012007(JP, A)

RIDUAN, S.N. et al, ChemCatChem, 2013年, Vol.5, No.6, p.1490-1496

CHENG, C. et al, Angewandte Chemie, International Edition, 2012年, Vol.51, No.37, p.9422-9424

Journal of Catalysis, 2015年10月, Vol.343, p.46-51

Catalysis Science & Technology, 2016年 1月, Vol.6, pp.4410-4417

Organometallics, 2011年, Vol.30, pp.2831-2837

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F

CAplus / REGISTRY (STN)