

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/010366 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 31/22 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C07F 7/04 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069989
- (22) 国際出願日: 2016年7月6日(06.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-140722 2015年7月14日(14.07.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP). 信越化学工業株式会社(SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永島 英夫(NAGASHIMA Hideo); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 砂田 祐輔(SUNADA Yusuke); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 田原 淳士(TAHARA Atsushi); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 野田 大輔(NODA Daisuke); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 作田 晃司(SAKUTA Koji); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地1

〇 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: HYDROSILYLATION REACTION CATALYST

(54) 発明の名称: ヒドロシリル化反応触媒

(57) Abstract: A hydrosilylation reaction catalyst prepared from: a prescribed transition metal compound such as iron pivalate, cobalt pivalate, iron acetate, cobalt acetate, or nickel acetate; a ligand comprising t-butylisocyanide or another isocyanide compound; and a borane compound, Grignard reagent, alkoxysilane, or other prescribed promoter makes it possible to promote a hydrosilylation reaction under moderate conditions, and has exceptional handling properties and storage stability.

(57) 要約: 例えば、ピバル酸鉄、ピバル酸コバルト、酢酸鉄、酢酸コバルト、酢酸ニッケル等の所定の遷移金属化合物と、t-ブチルイソシアニド等のイソシアニド化合物からなる配位子と、ボラン化合物、Grignard試薬、アルコキシシラン等の所定の助触媒とから調製されるヒドロシリル化反応触媒は、温和な条件下でヒドロシリル化反応を進行させ得るとともに、取り扱い性や保存性に優れている。



WO 2017/010366 A1

明 細 書

発明の名称：ヒドロシリル化反応触媒

技術分野

[0001] 本発明は、ヒドロシリル化反応触媒に関し、さらに詳述すると、触媒前駆体である金属化合物と、配位子成分であるイソシアニド化合物と、助触媒とから形成されるヒドロシリル化反応触媒に関する。

背景技術

[0002] 炭素－炭素二重結合や同三重結合を有する化合物に対してS i－H官能性化合物を付加反応するヒドロシリル化反応は、有機ケイ素化合物を合成する有用な手段であり、工業的にも重要な合成反応である。

このヒドロシリル化反応の触媒としては、P t、P d、R h化合物が知られており、その中でも最も多く用いられているものはS p e i e r触媒、K a r s t e d t触媒に代表されるP t化合物である。

[0003] P t化合物を触媒とする反応の問題点としては、末端オレフィンにS i－H官能性化合物を付加する際、オレフィンが内部転位する副反応が生じることが挙げられる。この系では内部オレフィンに対しては付加反応性を示さず、未反応オレフィンが付加生成物中に残留してしまうことから、反応を完結させるためには、副反応で残留する分を見込んであらかじめ過剰のオレフィンを用いる必要がある。

また、オレフィンの種類により、 α 付加体と β 付加体の選択性が劣るという問題もある。

[0004] 最も大きな問題点は、中心金属であるP t、P d、R hはいずれも極めて高価な貴金属元素であるということであり、より安価に使用できる金属化合物触媒が望まれていることから、数多くの研究が進められている。

例えば、鉄－カルボニル錯体（F e（C O）₅、F e₃（C O）₁₂）による反応が知られているが（非特許文献1）、この反応では160℃といった高温下での反応条件、または光照射（非特許文献2）が必要である。

また、これらの鉄ーカルボニル錯体では付加反応ではなく、脱水素シリル化生成物が得られるとの報告もある（非特許文献3、特許文献1）。

シクロペンタジエニル基を配位子として有する鉄ーカルボニル錯体を使用した、メチルビニルジシロキサンとメチルヒドロジェンジシロキサンの反応例も報告されているが（非特許文献4、特許文献2）、この反応では脱水素シリル化反応も進行するため、付加反応の選択性が低い。

[0005] ターピリジン系配位子を有する鉄触媒の反応では（非特許文献5）、 PhSiH_3 、 Ph_2SiH_2 はオレフィンに対して付加するものの、より有用性の高いトリアルキルシラン類、アルコキシシラン類、シロキサン類はオレフィンに対する付加反応性が乏しい。

同じくターピリジン系配位子とビストリメチルシリルメチル基を有する鉄触媒の反応で、収率良く付加反応物が得られることが報告されている（非特許文献6）ものの、この手法は、先ず触媒前駆体となるターピリジンー鉄錯体を合成し、さらに低温下でのビストリメチルシリルメチル基の導入と、触媒合成に至るまでが工業的に容易ではない。

[0006] ビスイミノピリジン配位子を有するFe錯体も報告されており（非特許文献7、8）、アルコキシシラン類、シロキサン類に対しても温和な条件下で優れた反応性を示すことが開示されている。

しかし、この錯体を用いた反応では、内部オレフィンに対する反応性が低いことや、錯体合成時に、禁水性のナトリウムと毒性の高い水銀からなり、取り扱いに注意を要するNaアマルガムを使用すること、錯体化合物自体の安定性が低く、取り扱いにはグローブボックス等の特殊な設備が必要となるほか、保存は不活性ガス窒素雰囲気下で低温であることが必要といった問題点がある。

[0007] コバルトーカルボニル錯体（ $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ など）による反応例も報告されているが（非特許文献9～14）、反応収率、反応モル比の点で満足すべきものではなく、シロキサン類への付加反応性についても開示されていない。

トリアルキルシリル基を置換基として有するコバルトーカルボニル錯体に

よるオレフィンとトリアルキルシランの反応例も報告されているが（非特許文献 15）、収率が低く、また選択性にも乏しい。

シクロペンタジエニル基を配位子として有するコバルト-ホスファイト錯体を使用することによるオレフィンとトリアルキルシランの反応（非特許文献 16）、N-ヘテロ環状カルベンを配位子として有するコバルト錯体によるオレフィンとトリヒドロフェニルシランの反応（非特許文献 17）が報告されているが、錯体化合物の安定性が低く、取り扱いにはグローブボックス等の特殊な設備が必要であり、保存には、不活性ガス雰囲気下、かつ、低温下が必要となる。

[0008] 配位子をターピリジン、ビスイミノピリジン、ビスイミノキノリンとした、鉄、コバルト、ニッケル触媒の例も報告されているが（特許文献 3～6）、前述した非特許文献 6～8 と同様に、触媒前駆体の合成、あるいは同前駆体から錯体触媒の合成に至るまでが工業的に容易ではないこと、錯体化合物自体の安定性が低く、取り扱いには特殊な設備が必要になること等の問題点がある。

また、ビスイミノキノリン配位子を有する錯体触媒による反応で、触媒の活性化剤として Mg （ブタジエン） $\cdot 2 THF$ 、 $NaEt_3BH$ を使用する方法が開示されているが（特許文献 7）、上記と同様、合成が工業的に容易ではないうえ、目的物の収率も満足すべきものではない。

[0009] ニッケル錯体触媒も多数報告されている。例えば、ホスフィン配位子とする触媒（非特許文献 18）では選択性に劣り、触媒の保存や取り扱いに注意が必要である。

ビニルシロキサンが配位した触媒（非特許文献 19）は、脱水素シリル化生成物が主成分となり、付加反応の選択性は低い。

アリルホスフィン配位子とする触媒（非特許文献 20）は収率が低く、トリヒドロフェニルシランは工業的に価値の高い反応基質ではない。

ビスアミド基を有する触媒（非特許文献 21）は、触媒の保存や取り扱いに注意が必要であり、またジヒドロジフェニルシランも工業的に価値の高い

反応基質ではない。

N-ヘテロ環状カルベンを配位子として有する触媒（非特許文献22）は、反応の選択性が低く、トリヒドロフェニルシランは工業的な価値が高くない。

[0010] ロジウム錯体触媒も多数報告されている。例えば、カルボニル基またはCOD基（シクロオクタジエニル基）と、N-ヘテロサイクリックカルベン配位子を有する触媒（非特許文献23, 24）は、いずれも錯体化合物の安定性が低いため、不活性ガス雰囲気下での取り扱いおよび保存が必要となる。

反応性を上げるためにイオン性液体存在下で反応させる方法も開示されているが（非特許文献25）、反応生成物からイオン性液体を分離する工程が必要となる。また触媒もCOD基とN-ヘテロカルベン基を配位子として有しており、上記と同じ問題点を有している。

また、脱水素シリル化反応が優先して進行する触媒例も報告されている（非特許文献26）。

[0011] さらに、ロジウム錯体にアリールイソシアニド化合物を加え、生成した触媒を単離することなくヒドロシリル化を行った例も報告されている（非特許文献27）。3種類のシランとの反応性について検討され、反応性はジメチルフェニルシランが最も高収率（収率81%）であり、次いでトリエチルシラン（同66%）、トリエトキシシラン（同40%）となっており、この3種類のシランの中で最も工業的に価値の高いトリエトキシシランでの反応性は高くなく、また、シロキサンとの反応性については報告されていない。

さらに、前駆体となる触媒はCOD基を配位子とするものであり、保存や取り扱いに注意が必要である。

[0012] 一方、アセチルアセトナート基またはアセテート基を有するロジウム触媒で、トリエトキシシランが収率良く付加反応するとの報告もされている（非特許文献28）。

この方法は、触媒の保存および取り扱いが容易であることが利点であるものの、工業的観点からより実用性の高いシロキサンへの反応性について検討

されていない。

しかも、ロジウムも高価な貴金属元素であることに変わりなく、白金に替わる触媒として実用化するには触媒機能をさらに高活性化することが要求される。

[0013] オルガノポリシロキサンへの応用を念頭に置いたものとして、ホスフィン配位子を有する触媒（特許文献8）、アリールアルキルトリアゼニド基を有する触媒（特許文献9）、コロイド状の触媒（特許文献10）、スルフィド基を配位子とする触媒（特許文献11）、アミノ基、ホスフィノ基、スルフィド基とオルガノシロキサン基を配位子とする触媒（特許文献12）が開示されている。

しかし、反応活性を具体的に例示しているのは高価な金属元素である白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムのみであり、コスト的に有利な方法とはいえない。

また、特許文献13、14の実施例で効果が示されているのは公知となっている白金触媒のみであり、他の金属で触媒活性を示す構造については何も示唆されていない。

[0014] N-ヘテロサイクリックカルベンを配位子として有する触媒も開示されている（特許文献15～17）が、特許文献15ではヒドロシリル化反応への有効性についてはなんら検討されていない。

特許文献16、17には、N-ヘテロサイクリックカルベンとビニルシロキサンを配位子として有する触媒が開示されているが、実施例として記載されているのは白金触媒のみである。

しかも、N-ヘテロサイクリックカルベンを配位子として有する金属触媒は、錯体化合物の保存安定性が低く、取り扱いにも注意を要する。

[0015] η^6 -アレーン、 η^6 -トリエンを配位子として有するルテニウム触媒も開示されているが（特許文献18、19）、白金触媒に比べると反応活性は劣り、また錯体化合物の保存安定性が低く、取り扱いにも注意を要するものである。

[0016] 金属錯体を触媒とするのではなく、金属塩と金属に対して配位性のある化合物を混合し、それを触媒として用いる方法も開示されている（特許文献20～26）。しかし、これらの特許文献では、数例の組み合わせでヒドロシリル化が進行したとされているが、収率の記載等が無く、反応がどの程度効果的に進行しているのかどうかは不明である。また、全ての実施例で活性化剤としてイオン性の塩、ヒドリド還元剤を使用しているが、それにもかかわらず殆どの実施例で触媒活性がない。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：国際公開第2013／081794号
特許文献2：国際公開第2010／016416号
特許文献3：特表2012－532885号公報
特許文献4：特表2012－532884号公報
特許文献5：特表2013－544824号公報
特許文献6：特表2014－502271号公報
特許文献7：特表2014－503507号公報
特許文献8：特開平6－136126号公報
特許文献9：特開平6－263780号公報
特許文献10：特開平1－315344号公報
特許文献11：特許第3174616号公報
特許文献12：特開平7－149780号公報
特許文献13：特開2001－131231号公報
特許文献14：特許第4007467号公報
特許文献15：特許第3599669号公報
特許文献16：特許第3854151号公報
特許文献17：特許第4249702号公報
特許文献18：特許第4934190号公報
特許文献19：特許第5032561号公報

特許文献20：国際公開第2013/043846号

特許文献21：国際公開第2013/043783号

特許文献22：国際公開第2013/043912号

特許文献23：国際公開第2014/021908号

特許文献24：国際公開第2013/081794号

特許文献25：国際公開第2013/043785号

特許文献26：国際公開第2013/043787号

非特許文献

[0018] 非特許文献1：A. N. Nesmeyanov, et al., Tetrahedron, 1962, 17, 61

非特許文献2：M. S. Wrighton, et al., J. Organomet. Chem., 1977, 128, 345

非特許文献3：F. Kakiuchi, et al., J. Organomet., Chem., 1993, 456, 45

非特許文献4：H. Nakazawa, et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 804

非特許文献5：H. Nakazawa, et al., Organometallics, 2012, 31, 3825

非特許文献6：P. J. Chirik, et al., Organometallics, 2012, 31, 4886

非特許文献7：P. J. Chirik, et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794

非特許文献8：P. J. Chirik, et al., Science, 2012, 335, 567

非特許文献9：A. J. Chalk, et al., J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 1133

非特許文献10：A. J. Chalk, et al., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 1640

非特許文献11：A. J. Chalk, J. Organomet. Chem., 1970, 21, 207

非特許文献12：B. A. Izmailov, et al., J. Organomet. Chem., 1978, 149, 29

非特許文献13：N. Sonoda, et al., J. Org. Chem., 1987, 52, 4864

非特許文献14：S. Murai, et al., Chem. Lett., 2000, 14

非特許文献15：M. S. Wrighton, et al., Inorg. Chem., 1980, 19, 3858

非特許文献16：B. E. Grant, et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2151

非特許文献17：L. Deng, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 10845

非特許文献18 : M. Umeno, et al., J. Organomet. Chem., 1973, 50, 297

非特許文献19 : I. Kownacki, et al., J. Organomet. Chem., 2000, 597, 175

非特許文献20 : P. Valerga, et al., Dalton Trans., 2007, 3000

非特許文献21 : T. D. Tilley, et al., Chem. Commun., 2012, 48, 7146

非特許文献22 : P. Valerga, et al., Organometallics, 2012, 31, 2175

非特許文献23 : T. A. Nile, et al., J. Organomet. Chem., 1977, 137, 293

非特許文献24 : M. R. Buchmeiser, et al., J. Organomet. Chem., 2005, 690, 4433

非特許文献25 : X. Li, et al., J. Organomet. Chem., 2011, 696, 2116

非特許文献26 : S. P. Nolan, et al., Dalton Trans., 2013, 42, 270

非特許文献27 : J. M. Walters, et al., J. Molecular Catalysis, 1985, 29, 201

非特許文献28 : M. F. Lappert, et al., J. Organomet. Chem., 1979, 172, 153

発明の概要

発明が解決しようとする課題

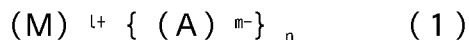
[0019] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、温和な条件下でヒドロシリル化反応を進行させ得る、取り扱い性や保存性に優れたヒドロシリル化反応触媒およびそれを用いたヒドロシリル化反応による付加化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、触媒前駆体として所定の金属化合物、配位子成分としてイソシアニド化合物、および助触媒となる所定の金属や、金属化合物を用いてなる触媒が、ヒドロシリル化反応に優れた活性を発揮し得、この触媒を用いることで、温和な条件下で付加反応が進行することを見出し、本発明を完成した。

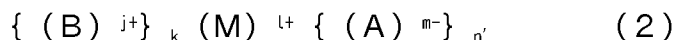
[0021] すなわち、本発明は、

1. (A) 式 (1) で示される中性金属塩、



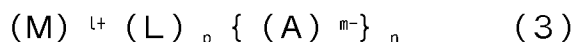
{式 (1) 中、Mは、テクネチウム、オスミウム、白金および銀を除く、周期表第7～11族の遷移金属元素を表し、単一の遷移金属からなる単核種または同一もしくは異なる遷移金属からなる多核種のいずれであってもよく、Aは、酸と塩基からなる化合物を $\{H^+\}_m (A)^{m-}$ で表した場合の共役塩基 ($A)^{m-}$ の成分に相当し、複数のAが含まれる場合、それらは互いに同一でも異なってもよく、lは、1～8の整数であって遷移金属Mの価数に等しく、mは、1～3の整数であり、 $l = m \times n$ を満たす。}

式 (2) で示されるアニオン性の錯イオン、および



{式 (2) 中、 $(B)^{j+}$ は、典型金属イオン、無機アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、および有機ホスホニウムイオンから選ばれる少なくとも一種を表し、MおよびAは、式 (1) と同じ意味を表し、jは、1～3の整数であり、lおよびmは、式 (1) と同じ意味を表し、 n' は、2～9の整数であり、 $j \times k + l = m \times n'$ を満たし、分子全体は中性である。}

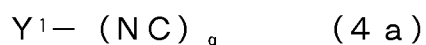
式 (3) で示されるカチオン性の錯イオン、



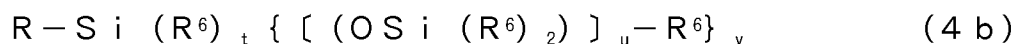
{式 (3) 中、MおよびAは、式 (1) と同じ意味を表し、Lは、中性配位子を表し、l、m、nは、式 (1) と同じ意味を表し、pは、1～6の整数である。}

から選ばれる少なくとも一種の金属化合物と、

(B) 式 (4 a) および式 (4 b) で表されるイソシアニド化合物から選ばれる少なくとも一種の配位子と、



{式 (4 a) 中、 Y^1 は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～30の一価有機基を表し、qは、1～3の整数である。}



{式(4b)中、 R^6 は、互いに独立して、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～30のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、並びに式(4c)



の中から選択される1価有機基であり、かつ、全 R^6 基の中の1～3個が式(4c)で示される有機基であり、

Y^2 は、置換されていてもよく、かつ、ケイ素、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～30の2価有機基を表し、

t は0～3の整数を表し、 u は0～3の整数を表し、かつ、 $t+u$ は3を満たし、 v は1～300の整数を表す。}

(C) 周期表の、水素、カドミウムおよび水銀を除く、第1族、第2族、第12族、第13族、および第14族の典型元素、並びに第3族、第4族および銀の遷移金属から選ばれる金属元素、並びにこの金属元素を含む有機金属化合物、金属ヒドリド化合物、金属アルコキシドおよび金属カルボン酸塩から選ばれる少なくとも一種の助触媒と、から調製されることを特徴とするヒドロシリル化反応触媒、

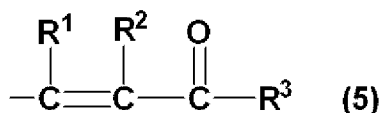
2. 脂肪族不飽和結合を有する化合物および／または $Si-H$ 基を有するヒドロシラン化合物もしくはオルガノヒドロポリシロキサン化合物が存在する、ヒドロシリル化反応の反応系内で調製される1のヒドロシリル化反応触媒、

3. 前記金属化合物が、式(1)で示される1または2のヒドロシリル化反応触媒、

4. 前記Mが、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケルおよびパラジウムから選ばれる少なくとも一種である1～3のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、

5. 前記Mが、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種である4のヒドロシリル化反応触媒、
6. 前記酸と塩基からなる化合物 $\{H^+\}_m (A)^{m-}$ が、ハロゲン化水素、硝酸、リン酸、硫酸、過ハロゲン化酸、炭酸、青酸、カルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、スルホン酸、ジチオカルボン酸、ジチオカルバミン酸、アミジン酸、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、複素環含有アルコール、脂肪族チオール、芳香族チオール、オルガノシラノール、アンモニア、1級アミン、2級アミン、および炭化水素から選ばれる少なくとも一種である1～5のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、
7. 前記式(1)において、mが1であり、Aがハロゲン原子である1～5のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、
8. 前記式(1)において、mが1であり、Aが、O—D (Dは、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表す。)で示される1～5のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、
9. 前記式(1)において、mが1であり、Aが、O—Eで示される1～5のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、
(Eは、式(5))

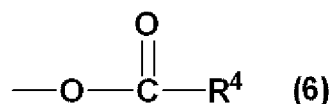
[化1]



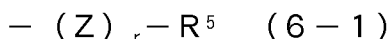
で示され、 $R^1 \sim R^3$ は、互いに独立して、水素原子または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表す。)

10. 前記Aが、式(6)で示される1～5のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、

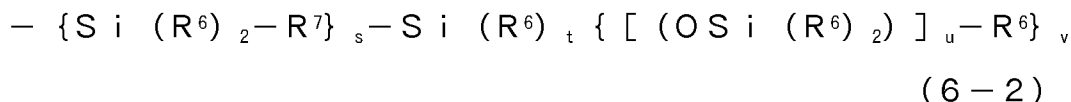
[化2]



(式(6)中、 R^4 は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基、または式(6-1)で表される一価有機基を表す。



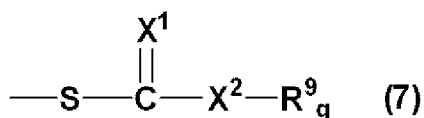
式(6-1)中、Zは、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄、ケイ素およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の二価有機基を表し、 r は0または1の整数を表し、 R^5 は、式(6-2)で示されるシリル基またはポリオルガノシロキサン基を表す。



式(6-2)中、 R^6 は、互いに独立して、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基を表し、 R^7 は、炭素数1～10の二価炭化水素基を表し、 s は、0または1の整数を表し、 t は、0～3の整数を表し、 v は、0～3の整数を表し、かつ、 $t+v$ は、3を満たし、 u は、1～300の整数を表す。)

11. 前記Aが、式(7)で示される1～5のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、

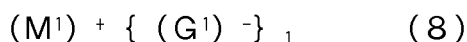
[化3]



(式中、 X^1 は、酸素または硫黄原子を表し、 X^2 は、炭素、酸素、硫黄または

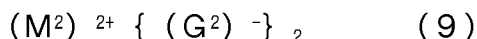
窒素原子を表し、 g は、 X^2 が炭素原子の場合は3、窒素原子の場合は2、酸素または硫黄原子の場合は1を示し、 R^g は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表す。）

12. 前記助触媒が、式(8)で示される1～11のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、



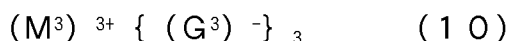
(式中、 M^1 は、水素を除く第1族元素を表し、 G^1 は、水素原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

13. 前記助触媒が、式(9)で示される1～11のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、



(式中、 M^2 は、第2族元素または亜鉛を表し、 G^2 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

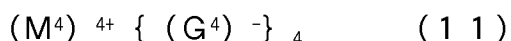
14. 前記助触媒が、式(10)で示される1～11のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、



(式中、 M^3 は、第13族元素を表し、 G^3 は、互いに独立して、水素原子、ハ

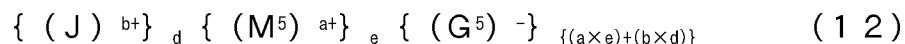
ロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数 1～20 の一価炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 1～20 のオルガノシロキシ基、炭素数 1～20 のモノアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数 1～20 のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

15. 前記助触媒が、式 (11) で示される 1～11 のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、



(式中、 M^4 は、第4族元素または炭素を除く第14族元素を表し、 G^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数 1～20 の一価炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 1～20 のオルガノシロキシ基、炭素数 1～20 のモノアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数 1～20 のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

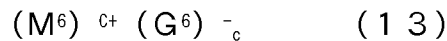
16. 前記助触媒が、式 (12) で示される 1～11 のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、



(式中、 $(J)^{b+}$ は、第15族オニウムイオン、典型金属イオンおよび遷移金属イオンから選ばれる少なくとも一種のイオンを表し、 M^5 は、亜鉛および第13族元素から選ばれる少なくとも一種を表し、 G^5 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数 1～20 の一価炭化水素基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、炭素数 1～20 のオルガノシロキシ基、炭素数 1～20 のモノアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のジアルキルアミノ基、炭素数 1～20 のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、

もしくは炭素数 1 ～ 20 のジオルガノシリルアミノ基を表し、a は、1 ～ 3 の整数であり、b、d、および e は、互いに独立して、1 ～ 2 の整数である。）

17. 前記助触媒が、式 (13) で示される 1 ～ 11 のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、



(式中、 M^6 は、水素を除く第 1 族元素および銀から選ばれる少なくとも一種を表し、 G^6 は、 $-OR^8$ で示される基、 $-O-(CO)-R^8$ で示される基、または $-N(R^9)-C(R^9)=N(R^9)$ で示される基を表し、 R^8 は、互いに独立して、水素原子、または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ～ 20 の一価有機基を表し、 R^9 は、互いに独立して、水素原子、または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ～ 20 の一価有機基を表し、c は 1 ～ 2 の整数である。)

18. 前記助触媒が、式 (14) で示される 1 ～ 11 のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、



(式中、 M^7 は、水素、カドミウムおよび水銀を除く、第 1 族、第 2 族および第 12 族元素から選択される 0 価の金属を表す。)

19. 前記式 (9) において、前記 M^2 が、マグネシウムであり、前記 G^2 の一方が、ハロゲン原子または炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基であり、前記 G^2 の他方が、有機ケイ素基またはエーテル基を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 の一価炭化水素基である 13 のヒドロシリル化反応触媒、

20. 前記式 (10) において、前記 M^3 が、ホウ素またはアルミニウムであり、前記 G^3 が、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 20 の一価炭化水素基または炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基である (ただし、 G^3 の少なくとも 1 つは水素原子である。) 14 のヒドロシリル化反応触媒、

21. 前記式(10)において、前記 M^3 が、ホウ素またはアルミニウムであり、前記 G^3 が、互いに独立して、炭素数1～20の一価炭化水素基、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルコキシ基である(ただし、 G^3 の少なくとも1つは前記一価炭化水素基である。)14のヒドロシリル化反応触媒、

22. 前記式(11)において、前記 M^4 が、ケイ素であり、前記 G^4 が、互いに独立して、水素原子、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～20のジアルキルアミノ基または炭素数6～20のアリールオキシ基である(ただし、 G^4 の少なくとも1つは水素原子である。)15のヒドロシリル化反応触媒、

23. 前記式(4a)で表されるイソシアニド化合物が、メシチルイソシアニド、*t*-ブチルイソシアニド、1-イソシアニドアダマンタン、シクロヘキシルイソシアニド、*n*-ブチルイソシアニドおよびキシリルイソシアニドから選ばれる少なくとも一種である1～22のいずれかのヒドロシリル化反応触媒、

24. 1～23のいずれかのヒドロシリル化反応触媒の存在下、脂肪族不飽和結合を有する化合物と、 $Si-H$ 結合を有するヒドロシラン化合物またはオルガノヒドロポリシロキサン化合物とをヒドロシリル化反応させることを特徴とする付加化合物の製造方法、

25. 前記脂肪族不飽和結合を有する化合物が、アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである24の付加化合物の製造方法を提供する。

発明の効果

[0022] 本発明のヒドロシリル化反応触媒の原料となる金属化合物は、市販品として、または公知の方法で合成することで、容易に得ることができる。また、当該金属化合物は、低温下や不活性ガス雰囲気下で保存したり、評量などの取り扱いをグローブボックス中で行ったりする必要がなく、極めて取り扱い易い化合物であり、空気に長時間暴露しても、反応活性が高いという利点を有する。

一方、配位子成分であるイソシアニド化合物も室温保存可能であり、取り扱い時に特別な装置を用いる必要はない。

さらに、助触媒となる化合物も市販品として、あるいは公知の方法で合成することで、容易に得ることができる。

また、本発明の触媒は、配位子としてカルボニル基や η^4 -ジエン基、 η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^6 -アレーンまたはトリエン基などの配位子を有しないため、保存安定性が高く、取り扱いも容易であって、反応活性が高いという利点を有する。

これらの金属化合物とイソシアニド化合物と助触媒とから調製される触媒は、金属錯体化合物として単離してから使用しても、ヒドロシリル化反応させる系内で調製して単離せずに使用してもよい。

これらの金属化合物とイソシアニド化合物と助触媒とから調製された触媒を用い、脂肪族不飽和基含有化合物とSi-H基を有するシラン、あるいはポリシロキサンとのヒドロシリル化反応を行うと、室温～100℃以下の条件下で付加反応が可能になる。助触媒を用いずに調製した触媒と比較して、反応温度を下げたり、反応時間を短くしたりすることが可能となり、工業的に有用なポリシロキサン、およびトリアルコキシシラン、ジアルコキシシランとの付加反応も良好に進行する。

なお、公知文献では同反応において、不飽和基への付加反応と、脱水素シリル化反応による不飽和基含有化合物が生成する反応がたびたび同時に進行することが示されているが、本発明の触媒を用いると選択的に不飽和基への付加反応が進行する。

しかも、従来の触媒では困難であった内部オレフィンとの反応において、不飽和基の末端への移動をともなった付加反応物を得ることが可能となり、シリコン工業において極めて有用性が高いものである。

図面の簡単な説明

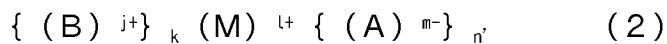
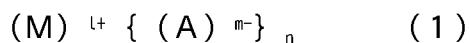
[0023] [図1]合成例3で得られた鉄錯体AのX線結晶構造解析結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係るヒドロシリル化反応触媒は、(A) 触媒前駆体である金属化合物と、(B) 配位子であるイソシアニド化合物と、(C) 助触媒である金属または金属化合物と、から調製されるものである。

本発明において、触媒前駆体となる上記 (A) 金属化合物としては、式 (1) で表される中性金属塩、式 (2) で表されるアニオン性の錯イオン、および式 (3) で表されるカチオン性の錯イオンからから選ばれる少なくとも一種を用いるが、金属化合物の入手容易性やコスト等を考慮すると、特に、式 (1) で表される中性金属塩を用いることが好ましい。



[0025] 式 (1) ~ (3) において、Mは、それぞれテクネチウム、オスミウム、白金および銀を除く、周期表第7~11族の遷移金属を表すが、中でも、第7~10族の遷移元素である、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウムが好ましく、金属塩の入手容易性およびコスト、並びに触媒活性等を考慮すると、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケルがより好ましく、第一遷移金属であるマンガン、鉄、コバルト、ニッケルがより一層好ましい。

なお、式 (1) ~ (3) で表される金属化合物は、いずれも単一の遷移金属からなる単核種でも、同一または異なる遷移金属からなる多核種でもよい。

[0026] 一方、式 (1) ~ (3) におけるAは、酸と塩基からなる化合物を $\{H^+\}_m$ (A) $^{m-}$ で表したときの共役塩基の成分に相当し、複数のAが含まれる場合、それらは互いに同一のものでも、異なるものでもよい。

[0027] 式 (1) において、lは、1~8の整数であって遷移金属Mの価数に等しく、mは、1~3の整数であり、 $l = m \times n$ を満たす。

また、式（１）の金属化合物（金属塩）では、金属元素（M）に水や溶媒が配位していてもよい。

[0028] 式（２）において、 $(B)^{j+}$ は、典型金属イオン、無機アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）、有機アンモニウムイオン、および有機ホスホニウムイオンから選択される少なくとも一種である。

j は、１～３の整数であり、 l および m は、上記と同じ意味を表し、 n' は、２～９の整数であり、 $(j \times k) + l = m \times n'$ を満たし、分子全体は中性である。

有機アンモニウムイオンの具体例としては、テトラアルキルアンモニウムイオンが挙げられ、炭素数１～５のアルキル基を含むテトラアルキルアンモニウムイオンが好ましい。

有機ホスホニウムイオンの具体例としては、テトラアルキルホスホニウムイオンが挙げられ、炭素数１～５のアルキル基を含むテトラアルキルホスホニウムイオンが好ましい。

なお、窒素原子およびリン原子上の４つのアルキル基は、同一であっても、互いに異なってもよい。

[0029] 式（３）において、 L は中性配位子である。 l 、 m および n は上記と同じ意味を表し、 $l = m \times n$ を満たし、 p は、１～６の整数である。

中性配位子の具体例としては、特に限定されるものではないが、金属上で配位子置換反応を起こしやすい、水；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、アセトニトリル、ピリジン等のヘテロ原子を含有する有機化合物；ベンゼン、トルエン、 p -シメン、シクロオクテン、１，５-ヘキサジエン、１，５-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等のアレーンやオレフィンを有する有機化合物；アンモニアなどが挙げられるが、触媒前駆体の安定性やコスト面を考慮すると、水；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、アセトニトリル、ピリジン等のヘテロ原子を有する有機化合物が好ましい。

なお、式（１）の金属化合物では、金属元素 M と共役塩基 A とが直接結合している中性の化合物であるのに対し、式（３）の金属化合物では、 M と A

とが直接結合していないカチオン性の錯イオンである。

[0030] 上述のとおり、式(1)～(3)において、 l は、金属(M)の価数を表すが、Mがマンガンの場合、 l は1～7が好ましく、2～3がより好ましい。

Mがレニウムの場合、 l は1～7が好ましく、3～5がより好ましい。

Mが鉄の場合、 l は1～4が好ましく、2～3がより好ましい。

Mがルテニウムの場合、 l は1～4が好ましく、2～3がより好ましい。

なお、 l が2と3の混合原子価化合物でもよい。

Mがコバルトの場合、 l は1～3が好ましく、2～3がより好ましい。

Mがロジウムの場合、 l は1～3が好ましい。

Mがイリジウムの場合、 l は1～3が好ましい。

Mがニッケルの場合、 l は1～2が好ましく、2がより好ましい。

Mがパラジウムの場合、 l は1、2、4が好ましく、2がより好ましい。

Mが銅の場合、 l は1～2が好ましい。

[0031] 上記式(1)～(3)において、 A は $\{H^+\}_m(A)^{m-}$ で示される1～3価の酸の共役塩基の成分であるが、この $\{H^+\}_m(A)^{m-}$ の具体例としては、ハロゲン化水素、硝酸、リン酸、硫酸、過ハロゲン化酸、チオシアン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸等の無機酸；炭酸、青酸、カルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、スルホン酸、ジチオカルボン酸、ジチオカルバミン酸、アミジン酸等の有機酸；脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂肪族チオール、芳香族チオール、オルガノシラノール、複素環含有アルコール等の有機弱酸；アンモニア、1級アミン、2級アミン、炭化水素などが挙げられる。

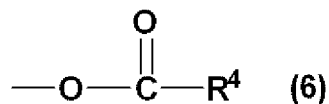
なお、同化合物が酸化物、窒化物、硫化物、リン化物からなる酸である場合、金属元素との比が整数比とはならないことがあってもよい。また、金属に水や上述した配位可能な有機化合物が配位していてもよい。

[0032] $\{H^+\}_m(A)^{m-}$ としては、 m が1であって、 A がハロゲンであるハロゲン化水素が好ましく、 A が塩素、臭素である塩化水素、臭化水素がより好まし

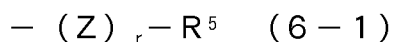
い。

[0033] また、 $\{H^+\}_m (A)^{-m}$ としては、 m が1であって、 A が、式(6)で示されるカルボン酸の共役塩基を与えるカルボン酸も好適である。

[0034] [化4]



[0035] 式(6)において、 R^4 は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基、または式(6-1)で表される一価の有機基を表す。



炭素数1～20の一価の有機基としては、特に限定されるものではないが、炭素数1～20の一価炭化水素基が好ましい。

一価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。

[0036] アルキル基としては、直鎖、分岐鎖、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、 n -ウンデシル、 n -ドデシル、 n -トリデシル、 n -テトラデシル、 n -ペンタデシル、 n -ヘキサデシル、 n -ヘプタデシル、 n -オクタデシル、 n -ノナデシル、 n -エイコサニル基等の直鎖または分岐鎖アルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、ノルボルニル、アダマンチル基等のシクロアルキル基などが挙げられる。

アルケニル基の具体例としては、エテニル、 n -1-プロペニル、 n -2-プロペニル、1-メチルエテニル、 n -1-ブテニル、 n -2-ブテニル、 n -3-ブテニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチル-2-プロ

ペニル、1-エチルエテニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、n-1-ペンテニル、n-1-デセニル、n-1-エイコセニル基等が挙げられる。

アルキニル基の具体例としては、エチニル、n-1-プロピニル、n-2-プロピニル、n-1-ブチニル、n-2-ブチニル、n-3-ブチニル、1-メチル-2-プロピニル、n-1-ペンチニル、n-2-ペンチニル、n-3-ペンチニル、n-4-ペンチニル、1-メチル-n-ブチニル、2-メチル-n-ブチニル、3-メチル-n-ブチニル、1, 1-ジメチル-n-プロピニル、n-1-ヘキシニル、n-1-デシニル、n-1-ペンタデシニル、n-1-エイコシニル基等が挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、アントリル、フェナントリル、o-ビフェニリル、m-ビフェニリル、p-ビフェニリル基等が挙げられる。

アラルキル基の具体例としては、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ナフチルプロピル基等が挙げられる。

[0037] なお、これらの基には、本発明のヒドロシリル化反応触媒の活性を損なわない範囲で、酸素、窒素、ケイ素、硫黄、およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい。

また、炭素数1~20の一価有機基は置換基を有していてもよく、任意の位置に同一または異なる複数の置換基を有していてもよい。

上記置換基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基などが挙げられる。

[0038] 式(6-1)において、Zは、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1~20の二価有機基を表し、rは、0または1の整数を表す。

炭素数 1 ～ 20 の二価有機基としては、特に限定されるものではないが、炭素数 1 ～ 20 の二価炭化水素基が好ましい。

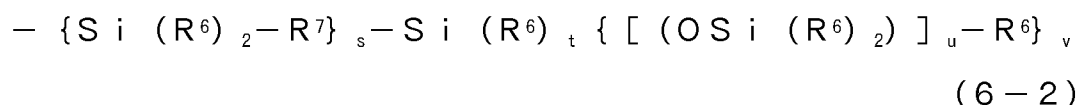
二価炭化水素基としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等が挙げられる。

アルキレン基としては、直鎖、分岐鎖、環状のいずれでもよく、好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、*n*-ブチレン、イソブチレン、*s*-ブチレン、*n*-オクチレン、2-エチルヘキシレン、*n*-デシレン、*n*-ウンデシレン、*n*-ドデシレン、*n*-トリデシレン、*n*-テトラデシレン、*n*-ペンタデシレン、*n*-ヘキサデシレン、*n*-ヘプタデシレン、*n*-オクタデシレン、*n*-ノナデシレン、*n*-エイコサニレン基等の直鎖または分岐鎖アルキレン基；1, 4-シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基などが挙げられる。

アリーレン基の具体例としては、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン、1, 2-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、4, 4'-ビフェニレン基等が挙げられる。

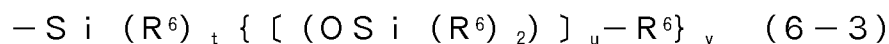
アラルキレン基の具体例としては、 $-(CH_2)_w-Ar-$ (Ar は、炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基を表し、 w は 1 ～ 10 の整数を表す。)、 $-Ar-(CH_2)_w-$ (Ar および w は上記と同じ意味を表す。)、 $-(CH_2)_w-Ar-(CH_2)_w-$ (Ar は上記と同じ意味を表し、 w は互いに独立して上記と同じ意味を表す。) 等が挙げられる。

[0039] R^5 は、式 (6-2) で示されるシリル基またはポリオルガノシロキサン基を表す。



[0040] 式 (6-2) において、 R^6 は、互いに独立して、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のアルコ

キシ基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基を表し、 R^7 は、炭素数1～10の二価炭化水素基を表し、 s は、0または1を満たし、 t は、0～3の整数を表し、 v は、0～3の整数を表し、かつ、 $t+v$ は、3を満たし、 u は、1～300の整数を表すが、特に、 s が0である式(6-3)で示されるシリル基またはポリオルガノシロキサン基が好ましい。



[0041] 炭素数1～20のアルコキシ基としては、炭素数1～10のアルコキシが好ましく、その具体例としては、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、 i -プロポキシ、 n -ブトキシ、 i -ブトキシ、 s -ブトキシ、 t -ブトキシ、 n -ペントキシ、 n -ヘキソキシ、 n -ヘプチルオキシ、 n -オクチルオキシ、 n -ノニルオキシ、 n -デシルオキシ基等が挙げられる。

その他、アルキル基、アリール基、アラルキル基としては上記 R^4 で例示した基と同様のものが挙げられる。

R^7 における炭素数1～10の二価炭化水素基としては、エチレン、トリメチレン、プロピレン基等のアルキレン基が挙げられ、好ましくはエチレン基である。

[0042] 式(6-2)で示されるシリル基またはポリオルガノシロキサン基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ペンタメチルジシロキシ基、ビストリメチルシロキシメチルシリル基、トリストリメチルシロキシシリル基、 $-Si(Me)_2 \{OSi(Me)_2\}_{t-1} - OSiMe_3$ (t は上記と同じ。)表されるポリジメチルシロキシ基、 $-Si(Me)_2 \{OSi(Me)_2\}_{t-1} - OSiMe_2^n Bu$ (t は上記と同じ。)で表されるポリジメチルシロキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

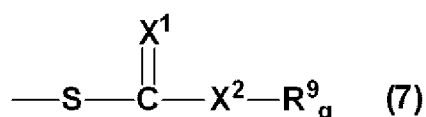
なお、 R^5 として、式(6-2)で表される基の他に、シルエチレン基を介して高度に分岐したデンドリマー型のシロキサン基を用いることもできる。

[0043] これらの中でも、 R^4 としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素

数 1 ～ 20 の一価炭化水素基が好ましく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 5 のアルキル基がより好ましい。

[0044] 特に、式 (1) において、m が 1 で、A が、式 (7) で示される、チオカルボン酸、ジチオカルボン酸、ジチオカルバミン酸、またはキサントゲン酸の共役塩基が好適である。

[0045] [化5]



[0046] 式 (7) において、X¹ は、酸素または硫黄原子を示し、X² は、炭素、酸素、硫黄または窒素原子を示し、g は、X² が炭素原子の場合は 3、窒素原子の場合は 2、酸素または硫黄原子の場合は 1 を示し、R^g は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ～ 20 の一価有機基を表す。炭素数 1 ～ 20 の一価有機基としては、上記と同様のものが挙げられる。

具体例としては、チオ酢酸、チオプロピオン酸、チオ安息香酸、ジチオ酢酸、ジチオプロピオン酸、ジチオ安息香酸、N，N－ジメチルジチオカルバミン酸、N，N－ジエチルジチオカルバミン酸、N，N－ジブチルジチオカルバミン酸、N，N－ジベンジルジチオカルバミン酸、N，N－エチルフェニルジチオカルバミン酸、エチルキサントゲン酸、プロピルキサントゲン酸、ブチルキサントゲン酸等の共役塩基が挙げられる。

特に、式 (7) において、炭素数 1 ～ 20 のジオルガノジチオカルバミン酸の共役塩基が好ましく、炭素数 1 ～ 5 のジアルキルジチオカルバミン酸の共役塩基がより好ましい。

[0047] さらに、式 (1) における A が、—S—D (D は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ～ 20 の一価有機基を表す。) で示される化合物である脂肪族チオール、芳香族チオールの共役塩基も好適に用

いることができる。

炭素数 1 ～ 20 の一価有機基としては、上記と同様のものが挙げられるが、特に、メチル、エチル、プロピル、ブチル基等のアルキル基、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル基等のアリール基が好ましい。

具体例としては、メチルチオラート、エチルチオラート、ベンゼンチオラート、1, 2-ベンゼンジチオラート等が挙げられる。

[0048] また、式 (1) において、m が 1 であり、A が、金属-酸素結合を形成する O-D (D は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ～ 20 の一価有機基を表す。) で示される共役塩基も好適に用いることができる。

炭素数 1 ～ 20 の一価有機基としては、上記と同様のものが挙げられるが、特に、メチル、エチル、プロピル、ブチル基等のアルキル基、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル基等のアリール基が好ましく、イソプロピル基またはフェニル基がより好ましい。

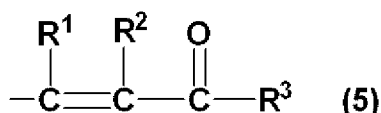
なお、これらの基には、本発明のヒドロシリル化反応触媒の活性を損なわない範囲で、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい。また、これらの基は、その水素原子の一部または全部が置換基で置換されていてもよい。置換基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基等のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基などが挙げられる。

[0049] さらに、式 (1) において、m が 1 であり、A が、金属-酸素結合を形成する O-E で示される共役塩基も好適に用いることができる。

ここで E は、式 (5) で示される 1, 3-ジケトナート構造を与える一価の有機基を表す。

[0050]

[化6]



[0051] 式(5)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、互いに独立して、水素原子、または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表す。

炭素数1～20の一価有機基としては、上記と同様のものが挙げられる。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基が好ましく、特に、 R^1 および R^3 がメチル基で、 R^2 が水素原子のもの（O-Eがアセチルアセトナート）がより好ましい。

[0052] 式(1)の金属化合物において、 $(\text{A})^{\text{m-}}$ が無機酸の共役塩基の場合の具体例としては、 FeCl_2 、 FeBr_2 、 FeCl_3 、 FeBr_3 、 FeI_3 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 、 CoCl_2 、 CoBr_2 、 CoI_2 、 NiCl_2 、 NiBr_2 、 NiI_2 、 RuCl_2 、 RuCl_3 、 PdCl_2 、 PdBr_2 、 PdI_2 、 IrCl_3 、 IrBr_3 、 RhCl_3 ； $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ； MnPO_4 、 FePO_4 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ； MnSO_4 、 FeSO_4 、 CoSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NiSO_4 ； $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ ； $\text{Co}(\text{SCN})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ 等が挙げられる。

[0053] 式(1)の金属化合物において、 $(\text{A})^{\text{m-}}$ が有機酸の共役塩基の場合の具体例としては、 $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{CO}_3)_2\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$ 、酢酸マンガン(II)（以降、 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ と略す。）、 $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ 、マンガンビスシクロヘキサンプチレート、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 、乳酸鉄(II)、ピバル酸鉄(II)、ステアリン酸鉄(III)、アクリル酸鉄(III)、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、ピバル酸コバルト、安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト、コバルトビスシクロヘキサンプチレート、ギ酸ニッケル、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 、ニッケルビスシクロヘキサンプチレート、ステアリ

ン酸ニッケル、 $\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}$ 、 $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 等のモノカルボン酸塩；フマル酸鉄(II)、シュウ酸鉄(II)、クエン酸鉄アンモニウム(II)、シュウ酸鉄(III)、酒石酸鉄(III)等のジカルボン酸塩；クエン酸鉄(III)等のトリカルボン酸塩；ビス(アセチルアセトナート)マンガン(以降、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ と略す。)、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)マンガン、 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)鉄、トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)鉄、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)コバルト、トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)コバルト、 $\text{Ni}(\text{acac})_3$ 、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)ニッケル、ビス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)ニッケル、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 等の1, 3-ジケトナート；ビス(p-トルエンスルホン酸)鉄、ビス(カンファスルホン酸)鉄、ビス(トリフルオロメタンスルホン酸)鉄、トリス(トリフルオロメタンスルホン酸)鉄、ビス(ベンゼンスルホン酸)ニッケル等のスルホン酸塩；エチレンビス(ジチオカルバミン酸)マンガン、ビス(ジエチルジチオカルバミン酸)マンガン、トリス(ジメチルジチオカルバミン酸)鉄、トリス(ジエチルジチオカルバミン酸)鉄等のジチオカルボン酸塩などが挙げられる。

[0054] 式(1)の金属化合物において、(A)^{m-}が有機弱酸の場合の具体例としては、 $\text{Mn}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ 、 $\text{Co}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ 等のアルコキシド塩等が挙げられる。

なお、これら金属塩は、市販品として、または公知文献(J. Cluster. Sci., 2005, 16, 331. Inorganic chemistry, 2007, 46, 3378. Organometallics, 1993, 12, 2414. Russ. Chem. Bull., 1999, 48, 1751. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 2

8, 2285. 等) 記載の方法により合成して得ることができる。

[0055] 式(2)の金属化合物において、(A)^{m-}が無機酸の共役塩基の場合の具体例としては、ヘキサシアノ鉄(II)酸ナトリウム、ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム、ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム、ヘキサシアノコバルト(II)酸カリウム、ヘキサシアノコバルト(III)酸カリウム、テトラシアノニッケル(II)酸カリウム、テトラブロモニッケル(II)酸リチウム、ヘキサクロロレニウム酸カリウム、ヘキサクロロルテニウム(III)酸カリウム、ヘキサシアノルテニウム(III)酸カリウム、ヘキサクロロロジウム(III)酸ナトリウム、ヘキサクロロロジウム(III)酸カリウム、ペンタクロロロジウム(III)酸カリウム、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸ナトリウム、ヘキサクロロイリジウム(III)酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム(II)酸リチウム、テトラクロロパラジウム(II)酸ナトリウム、テトラブロモパラジウム(II)酸ナトリウム、テトラクロロパラジウム(II)酸カリウム、テトラブロモパラジウム(II)酸カリウム；テトラクロロマンガン(II)酸テトラエチルアンモニウム、テトラクロロコバルト(II)酸テトラエチルアンモニウム、テトラクロロニッケル(II)酸テトラエチルアンモニウム、テトラクロロ鉄(II)酸テトラエチルアンモニウム、テトラクロロ鉄(II)酸テトラn-ブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0056] 式(2)の金属化合物において、(A)^{m-}が有機酸の共役塩基の場合の具体例としては、鉄錯体A：トリス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ)鉄(II)酸ナトリウム2量体・2THF等が挙げられる。

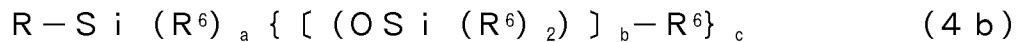
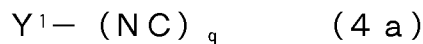
酸化物の具体例としては、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸カリウム、鉄酸リチウム、コバルト酸リチウム、レニウム酸ナトリウム、ルテニウム酸カリウム等が挙げられる。

[0057] 式(3)の金属化合物において、(A)^{m-}が無機酸の共役塩基の場合の具体例としては、テトラフルオロホウ酸鉄6水和物、テトラフルオロホウ酸コバルト6水和物、テトラフルオロホウ酸ニッケル6水和物、ビス(1, 5-シクロオクタジエニル)ロジウムテトラフルオロボレート、ビス(ノルボルナ

ジエニル) ロジウムテトラフルオロボレート、ビス (1, 5-シクロオクタジエニル) イリジウムテトラフルオロボレート、テトラキス (アセトニトリル) パラジウムジテトラフルオロボレート等が挙げられる。

[0058] これらの金属化合物の中でも、触媒活性、コスト、安定性等を考慮すると、式 (1) におけるハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコキシド塩、1, 3-ジケトナート塩を用いることが好ましい。

[0059] 本発明において、(B) 配位子として用いられるイソシアニド化合物は、式 (4 a) および式 (4 b) で表されるイソシアニド化合物から選ばれる少なくとも一種である。



式 (4 a) において、 Y^1 は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ~ 30 の一価有機基を表し、 q は、1 ~ 3 の整数である。

上記 Y^1 の置換基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基などが挙げられる。

[0060] 炭素数 1 ~ 30 の一価有機基としては、特に限定されるものではないが、炭素数 1 ~ 30 の一価炭化水素基が好ましい。

一価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、これらアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基の具体例としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられる。

[0061] 本発明において配位子として好適に使用できる式 (4 a) で表されるイソシアニド化合物の具体例としては、メチルイソシアニド、エチルイソシアニド、 n -プロピルイソシアニド、シクロプロピルイソシアニド、 n -ブチルイソシアニド、イソブチルイソシアニド、 sec -ブチルイソシアニド、 $tert$ -ブチルイソシアニド、 n -ペンチルイソシアニド、イソペンチルイソシアニド、

ニド、ネオペンチルイソシアニド、*n*-ヘキシルイソシアニド、シクロヘキシルイソシアニド、シクロヘプチルイソシアニド、1, 1-ジメチルヘキシルイソシアニド、1-アダマンチルイソシアニド、2-アダマンチルイソシアニド等のアルキルイソシアニド；フェニルイソシアニド、2-メチルフェニルイソシアニド、4-メチルフェニルイソシアニド、2, 4-ジメチルフェニルイソシアニド、2, 5-ジメチルフェニルイソシアニド、2, 6-ジメチルフェニルイソシアニド、2, 4, 6-トリメチルフェニルイソシアニド、2, 4, 6-トリ*tert*-ブチルフェニルイソシアニド、2, 6-ジイソプロピルフェニルイソシアニド、1-ナフチルイソシアニド、2-ナフチルイソシアニド、2-メチル-1-ナフチルイソシアニド等のアリールイソシアニド；ベンジルイソシアニド、フェニルエチルイソシアニド等のアラルキルイソシアニドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0062] 式(4a)で表されるジイソシアニド化合物の具体例としては、1, 2-ジイソシアノエタン、1, 3-ジイソシアノプロパン、1, 4-ジイソシアノブタン、1, 5-ジイソシアノペンタン、1, 6-ジイソシアノヘキサン、1, 8-ジイソシアノオクタン、1, 12-ジイソシアノドデカン、1, 2-ジイソシアノシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアノシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアノシクロヘキサン、1, 3-ジイソシアノ-2, 2-ジメチルプロパン、2, 5-ジイソシアノ-2, 5-ジメチルヘキサン、1, 2-ビス(ジイソシアノエトキシ)エタン、1, 2-ジイソシアノベンゼン、1, 3-ジイソシアノベンゼン、1, 4-ジイソシアノベンゼン、1, 1'-メチレンビス(4-イソシアノベンゼン)、1, 1'-オキシビス(4-イソシアノベンゼン)、3-(イソシアノメチル)ベンジルイソシアニド、1, 2-ビス(2-イソシアノフェノキシ)エタン、ビス(2-イソシアノフェニル)フェニルホスホネート、ビス(2-イソシアノフェニル)イソフタレート、ビス(2-イソシアノフェニル)スクシネート等が挙げられる。

[0063] 式(4a)で表されるトリイソシアニド化合物の具体例としては、1, 3

ージイソシアノ-2-(イソシアノメチル)-2-メチルプロパン、1, 5-ジイソシアノ-3-(2-イソシアノエチル)ペンタン、1, 7-ジイソシアノ-4-(3-イソシアノプロピル)ヘプタン、3-イソシアノ-N, N'-ビス(3-イソシアノプロピル)プロパン-1-アミン等が挙げられる。

これらのイソシアニド化合物は、例えば、イソシアニドに対応するアミン化合物から、ホルミル化と脱水反応を経る方法や、ベンゾオキサゾールから、Organometallics, 2013, 21, 7153-7162に記載の方法等により合成することができる。

[0064] 式(4b)において、 R^6 は、互いに独立して、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1~30のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、並びに式(4c)



の中から選択される1価有機基であり、かつ、全 R^6 基の中の1~3個が式(4c)で示される有機基であり、 Y^2 は、置換されていてもよく、かつ、ケイ素、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1~30の2価有機基を表し、 t は0~3の整数を表し、 u は0~3の整数を表し、かつ、 $t+u$ は3を満たし、 v は1~300、好ましくは1~100、より好ましくは1~50の整数を表す。

[0065] ここで、炭素数1~30の1価の有機基としては、特に限定されるものではないが、炭素数1~30の1価炭化水素基、またはアルコキシ基が好ましい。

1価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、これらの具体例としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数1~20のアルコキシ基が好ましく、炭素数1~10のアルコキシ基がより好ましく、その具体例としては、上記で例

示した基と同様のものが挙げられる。

上記Rにおける置換基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基などが挙げられる。

[0066] 式(4b)における炭素数1～30の2価有機基としては、特に限定されるものではないが、炭素数1～30、特に2～30の2価炭化水素基が好ましい。

2価炭化水素基としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等が挙げられる。

アルキレン基としては、直鎖、分岐鎖、環状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～10のアルキレン基であり、その具体例としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられる。

アリーレン基としては、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20のアリーレン基であり、その具体例としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられる。

アラルキレン基としては、好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20のアラルキレン基であり、その具体例としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられる。

置換基の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基などが挙げられる。

[0067] 式(4b)において、全R⁶基中の1～3個が式(4c)で示される有機基であるが、このイソシアニド化合物は単一であってもよく、複数であってもよい。好ましくは全R⁶基中の1～2個が式(4c)で示される有機基、特に好ましくは全R⁶基中の1個が式(4c)で示されるイソシアニドを含む有機基から選ばれる1種である。

[0068] tは0～3の整数であり、tが3のときはテトラオルガノシランを、tが0～2のときは分子内にシロキサン基を有するオルガノ(ポリ)シロキサン

化合物を示す。

また、 t が 0 ～ 2 であるとき、式 (4 c) で示される 1 価有機基は、オルガノ (ポリ) シロキサン骨格の末端、側鎖のいずれに結合していてもよい。

なお、本発明において、(ポリ) シロキサンとは、シロキシ基 1 個の場合をシロキサンとして表し、シロキシ基が 2 個以上の場合をポリシロキサンとして表す。

[0069] 式 (4 c) で示される 1 価有機基を除いた残基であるシリル基、または (ポリ) オルガノシロキサン基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ペンタメチルジシロキシ基、ビストリメチルシロキシメチルシリル基、トリストリメチルシロキシシリル基、 $-\text{Si}(\text{Me})_2\{\text{OSi}(\text{Me})_2\}_{(u-1)}\text{OSiMe}_3$ (u は上記と同じ。) で表されるポリジメチルシロキシ基、 $-\text{Si}(\text{Me})_2\{\text{OSi}(\text{Me})_2\}_{(u-1)}\text{OSiMe}_2^n\text{Bu}$ (u は上記と同じ。) で表される (ポリ) ジメチルシロキシ基、 $-\text{Si}(\text{Me})_2\{\text{OSi}(\text{Me})_2\}_{(u-1)}\text{OSiMe}_2-$ (u は上記と同じ。) で表される (ポリ) ジメチルシロキシ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、シルエチレン基を介して高度に分岐したデンドリマー型のシロキサン基を含むポリオルガノシロキシ基であってもよい。

[0070] 上記式 (4 b) で表されるイソシアニド化合物のうち、トリメチルシリルメチルイソシアニド ($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{NC}$)、ビス (トリメチルシリル) メチルイソシアニド [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCN}$]、トリス (トリメチルシリル) メチルイソシアニド [$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CNC}$] は公知化合物である。

また、これら以外の式 (4 b) で表されるイソシアニド化合物は、公知の方法によって合成することができる。

例えば、アミン化合物とギ酸とからホルミル化物を得、次いで有機アミンの存在下、塩化ホスホリルと反応させてイソシアニド化する方法 (合成方法 1 : Organometallics, 2004, 23, 3976-3981 参照) が挙げられる。

また、温和な条件下でホルミル化物を得る方法として、無水酢酸とギ酸と

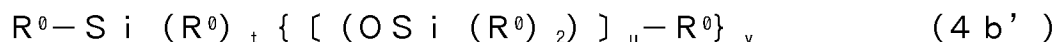
から酢酸ギ酸無水物を形成し、これをアミン化合物と反応させてホルミル化物を得る方法が知られており（合成方法 2 : Org. Synth., 2013, 90, 358-366 参照）、この方法で得られたホルミル化物は、上記合成方法 1 記載の方法によってイソシアニド化することができる。

さらに、ホルムアミドをナトリウムヒドライドでアニオン化し、ハロゲン化合物と反応させてホルミル化物を得る方法も知られ（合成方法 3 : Synthetic Communications, 1986, 16, 865-869 参照）、得られたホルミル化物は、上記合成方法 1 記載の方法によってイソシアニド化することができる。

[0071] 一方、ホルミル化を経由しない方法として、アミン化合物とジクロロカルベンとを反応させてイソシアニド化する方法が挙げられる（合成方法 4 : Tetrahedron Letters, 1972, 17, 1637-1640 参照）。

目的とするイソシアニド化合物がシロキサン骨格を有する場合、アミノ基含有シロキサン化合物を、上記合成方法 2 の温和な条件下でホルミル化した後、合成方法 1 でイソシアニド化すること、または合成方法 4 でイソシアニド化して目的化合物を製造することが好ましい。

[0072] この場合、アミン化合物またはハロゲン化合物としては、下記式（4 b'）



で示されるものを用いることができる。

式（4 b'）において、 R^0 は互いに独立して、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1～30 の 1 価有機基、並びに式（4 c'）



から選択される 1 価有機基であり、かつ、全 R^0 基の中の 1～3 個が式（4 c'）で示される有機基であり、A は、置換されていてもよく、かつ、ケイ素、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1～30 の 2 価有機基である。X はアミン化合物の場合 NH_2 、ハロゲン化合物の場合ハロゲン原子である。t、u および v は上記

の通りである。

[0073] 以下にアミン化合物からの合成条件の概略を示す。

(i) 合成方法1によるホルミル化：アミン化合物に過剰量のギ酸を加え、還流下に脱水してホルミル化する。

(i i) 合成方法1によるホルミル体のイソシアニド化：ホルミル体とジイソプロピルアミンを塩化メチレンに溶解し、0℃に冷却し、塩化ホスホリルを滴下し、更に2時間攪拌する。炭酸ナトリウム水溶液を加え、室温で1晩放置し、後処理を行って目的物を得る。必要に応じて蒸留または昇華精製する。

(i i i) 合成方法2によるホルミル化：無水酢酸にギ酸（無水酢酸に対して2当量）を加え、ホルミル化剤（酢酸ギ酸無水物）を得る。一方、アミン化合物をTHFに溶解し、-15℃に冷却する。ホルミル化剤を内温が-5℃を超えないように滴下し、更に2時間攪拌する。後処理を行って目的物を得た後、イソシアニド化する。

(i v) 合成方法4によるイソシアニド化：アミン化合物、クロロホルム、相関移動触媒（ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド）、塩化メチレンを混合する。50質量%水酸化ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンの還流下に2時間攪拌する。後処理してイソシアニド化合物を得る。

また、ハロゲン化合物から合成する場合、以下のように合成方法3によるホルミル化を行うことができる。すなわち、ナトリウムハイドライド（60%パラフィンディスパーション）をDMFに分散し、ホルムアミドを加えて120℃で45分攪拌する。60℃に冷却後、ハロゲン化合物を加え、120℃で24時間攪拌する。塩をろ過した後、溶媒（DMF）を溜去してホルミル化物を得る。なお、イソシアニド化は合成方法1と同じである。

または、ハロゲン化合物にホルムアミドとヘキサメチルジシラザンを加え、80℃で1時間攪拌する。沈殿物をろ過除去し、溶媒を除去してホルミル化物を得る。イソシアニド化は合成方法1と同じである。

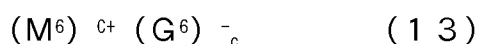
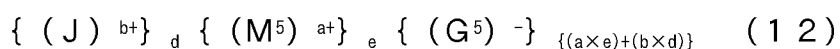
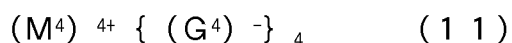
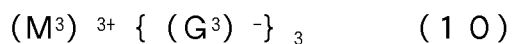
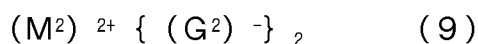
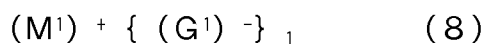
[0074] さらに、本発明で用いられるヒドロシリル化用助触媒は、反応系に添加す

ることで、触媒前駆体となる金属化合物、または金属化合物とイソシアニド配位子とが錯形成した錯体に対して反応して触媒活性種を効率よく生成させるとともに、触媒活性種の触媒作用を強化し、その活性を高める効果をもつ化合物である。

助触媒は、周期表の、水素、カドミウムおよび水銀を除く、第1族、第2族、第12族、第13族、および第14族の典型元素、並びに第3族、第4族および銀の遷移金属から選ばれる金属元素、並びにこの金属元素を含む有機金属化合物、金属ヒドリド化合物、金属アルコキシドおよび金属カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1つの金属または金属化合物であればよい。

[0075] 中でも、水素を除く第1族、第2族、第13族、第14族、亜鉛、銀から選択される金属元素、並びにこの金属元素を含む有機金属化合物、金属ヒドリド化合物、金属アルコキシドおよび金属カルボン酸塩の中から選択される少なくとも一種が好ましく、リチウム、マグネシウム、亜鉛、銀、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、スズを含む有機金属化合物、金属ヒドリド化合物、金属アルコキシドおよび金属カルボン酸塩、並びにリチウム、マグネシウムおよび亜鉛の0価金属から選ばれる少なくとも一種がより好ましい。

[0076] 好適な助触媒としては、式(8)～(14)で示されるものが挙げられる。



[0077] 式(8)において、 M^1 は、水素を除く第1族元素を表すが、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムであり、より好ましくはリチウムである。

G¹は、水素原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは、炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表す。炭素数1～20の一価炭化水素基としては上記と同様のものが挙げられる。

炭素数6～20のアリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ、ナフトキシ基等が挙げられる。

炭素数1～20のオルガノシロキシ基の具体例としては、トリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、トリフェニルシロキシ基等が挙げられる。

炭素数1～20のモノアルキルアミノ基の具体例としては、メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*s*-ブチルアミノ、*t*-ブチルアミノ基等が挙げられる。

炭素数1～20のジアルキルアミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ基等が挙げられる。

炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基の具体例としては、(トリメチルシリル)メチルアミノ、(トリメチルシリル)エチルアミノ、*s*-ブチルトリメチルシリルアミノ、*t*-ブチルトリメチルシリルアミノ、ベンジルトリメチルシリルアミノ、(トリメチルシリル)フェニルアミノ基等が挙げられる。

炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基の具体例としては、ビス(トリメチルシリル)アミノ、ビス(エチルジメチルシリル)アミノ、ビス(ジメチルフェニルシリル)アミノ、ビス(メチルジフェニルシリル)アミノ基等が挙げられる。

[0078] 式(8)で示される助触媒の具体例としては、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、リチウムアセチリド、リチウムヒドリド、

リチウムアミド、ナトリウムアミド、リチウムジメチルアミド、リチウムジイソプロピルメチルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド、リチウムビス（トリメチルシリル）アミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、カリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド、ナトリウムビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド、カリウムビス（トリフルオロメタン）スルホンイミド等が挙げられる。

[0079] 式（9）において、 M^2 は、第2族元素または亜鉛を表すが、好ましくはマグネシウムまたは亜鉛である。

G^2 は、同一であっても異なってもよく、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表す。ハロゲン原子、一価炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、オルガノシロキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、ジオルガノシリルアミノ基の具体例としては上記と同様のものが挙げられる。

好ましくは、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、または炭素数1～5のアルコキシ基である。

[0080] 式（9）で示される助触媒の具体例としては、メチルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムブロマイド、*n*-ブチルマグネシウムクロライド、*n*-ブチルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムブロマイド、ジエチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、マグネシウムビス（ジイソプロピルアミド）、マグネシウムビス（ヘキサ

メチルジシラジド)、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジフェニル亜鉛、メチル亜鉛クロリド、イソプロピル亜鉛ブロミド、プロピル亜鉛ブロミド、ブチル亜鉛ブロミド、イソブチル亜鉛ブロミド、フェニル亜鉛ブロミド等が挙げられる。

[0081] 式(10)において、 M^3 は、第13族元素を表すが、好ましくはホウ素、アルミニウムである。

G^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1~20の一価炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のオルガノシロキシ基、炭素数1~20のモノアルキルアミノ基、炭素数1~20のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1~20のジオルガノシリルアミノ基を表す。ハロゲン原子、一価炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、オルガノシロキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、モノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、ジオルガノシリルアミノ基の具体例としては上記と同様のものが挙げられる。

G^3 は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の一価炭化水素基、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基である。

[0082] 式(10)で示される助触媒の具体例としては、水素化ジイソブチルアルミニウム；ボラン、ピナコールボラン、カテコールボラン、9-ボラビシクロ[3, 3, 1]ノナン、2, 3-ジヒドロ-1H-ナフト[1, 8-d e][1, 3, 2]ジアザボリニン等の有機ホウ素ヒドリド；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ポリメチルアルミニキサン等の有機アルミニウム；トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリフェニルボラン等の有機ボランなどが挙げられる。

[0083] 式(11)において、 M^4 は、第4族元素、または炭素を除く第14族元素であるが、好ましくはケイ素、スズ、チタン、ジルコニウムである。

G^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表し、これらの具体例は上記と同様のものが挙げられる。

好ましくは、4個の G^4 の中で、少なくとも1個が水素原子で、残りが炭素数1～20の炭化水素基または炭素数1～20アルコキシ基のものであり、少なくとも1個が水素原子で、残りが炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、または炭素数1～5のアルコキシ基のものである。

[0084] 式(11)で示される助触媒の具体例としては、フェニルシラン、ジフェニルシラン、ジメチルフェニルシラン、エチルジメチルシラン、1, 1, 3, 3-ヘキサメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、エトキシジメチルシラン等のヒドロシラン、トリブチルスズ、トリフェニルスズ等のスズヒドリド、ジメチルチタノセン等のアルキルチタン、ジメチルジルコノセンやジルコノセンクロリドヒドリド等のアルキルジルコニウムやジルコニウムヒドリドなどが挙げられる。

特に、ヒドロシラン系の助触媒としては、助触媒能という点から、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、エトキシジメチルシラン等のアルコキシシランが好適である。

なお、本発明において、ヒドロシラン系の助触媒を用いる場合は、ヒドロシリル化反応の基質として用いられるヒドロシランとは異なる種類のものを

用いる。

[0085] 式(12)のアート錯体において、 $(J)^{b+}$ は、第15族オニウムイオン、典型金属イオン、遷移金属イオンから選択される少なくとも一種のイオンを表すが、好ましくはテトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、亜鉛イオンである。

M^5 は、亜鉛および第13族元素から選ばれる少なくとも一種を表す。

G^5 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1~20の一価炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のオルガノシロキシ基、炭素数1~20のモノアルキルアミノ基、炭素数1~20のジアルキルアミノ基、炭素数1~20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1~20のジオルガノシリルアミノ基を表し、これらの具体例としては上記と同様のものが挙げられる。

a は、1~3の整数であり、 b 、 d 、および e は、互いに独立して、1~2の整数である。

[0086] 式(12)で示される助触媒の具体例としては、トリメチル亜鉛酸リチウム、テトラメチル亜鉛酸ジリチウム、ナトリウムテトラフェニルボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、ナトリウムテトラキス(3,5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、リチウムボロヒドリド、ナトリウムボロヒドリド、リチウムトリエチルボロヒドリド、リチウムトリ-sec-ブチルボロヒドリド、ナトリウムトリ-sec-ブチルボロヒドリド、ナトリウムトリ-sec-ブチルボロヒドリド、カリウムトリエチルボロヒドリド、カリウムトリ-sec-ブチルボロヒドリド、亜鉛ボロヒドリド、水素化リチウムアルミニウム、リチウムアルミニウム-トリ-tert-ブトキシヒドリド等が挙げられる。

[0087] 式(13)において、 M^6 は、水素を除く第1族元素および銀から選ばれる

少なくとも一種を表すが、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、銀である。

G^6 は、 $-OR^8$ で示されるアルコキシ基、 $-O-(CO)-R^8$ で示されるカルボキシ基、または $-N(R^9)-C(R^9)=N(R^9)$ で示されるアミジン基を表し、 R^8 は、互いに独立して、水素原子、または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表し、 R^9 は、互いに独立して、水素原子、または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表す。

c は、1～2の整数である。

好ましい R^8 としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基が挙げられ、好ましい R^9 としては、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

[0088] 金属アルコキシドの具体例としては、リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウム t -ブトキシド、ナトリウム t -ブトキシド、カリウム t -ブトキシド、カリウムトリメチルシロキシド等が挙げられ、金属カルボン酸塩の具体例としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸銀、ピバル酸ナトリウム、ピバル酸カリウム等が挙げられ、金属アミジナート塩としては、リチウム N, N' -ジイソプロピルアセトアミジナート、リチウム N, N' -ジシクロヘキシルアセトアミジナート、リチウム N, N' -ジイソプロピルベンゾアミジナート、リチウム N, N' -ジシクロヘキシルベンゾアミジナート等が挙げられる。

なお、金属アルコキシドは、上記のモノアルコキシド塩の他にジアルコキシド塩であってもよく、金属カルボン酸塩は、上記のモノカルボン酸塩の他にジカルボン酸塩であってもよい。

[0089] 式(14)において、 M^7 は、水素、カドミウムおよび水銀を除く、第1族、第2族および第12族元素から選択される0価の金属を表し、異なる2種

類の金属を混合したものでもよい。

具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0090] 本発明のヒドロシリル化反応触媒を調製するにあたり、金属化合物とイソシアニド化合物と助触媒との使用量は特に限定されるものではないが、金属化合物 1 当量に対して、イソシアニド化合物を 0.5～20 当量程度、助触媒を 1～50 当量程度とすることが好ましく、イソシアニド化合物を 1～10 当量、助触媒を 1～20 当量程度がより好ましく、イソシアニド化合物を 2～8 当量、助触媒を 2～10 当量程度がより一層好ましい。

なお、金属化合物の使用量に特に上限はないが、経済的な観点から基質である脂肪族不飽和基含有化合物 1 モルに対して 10 モル%程度、好ましくは 5 モル%である。

また、本発明のヒドロシリル化反応触媒を用いてヒドロシリル化反応を行うにあたり、触媒の使用量は特に限定されるものではないが、室温～100℃程度の温和な条件下で反応を進行させて収率よく目的物を得ることを考慮すると、基質である脂肪族不飽和基含有化合物 1 モルに対して金属化合物として 0.01 モル%以上用いることが好ましく、0.05 モル%以上用いることがより好ましい。

なお、金属化合物の使用量に特に上限はないが、経済的な観点から基質 1 モルに対して 10 モル%程度、好ましくは 5 モル%である。

[0091] 本発明のヒドロシリル化反応触媒では、その活性等を損なわない範囲で、公知の 2 電子供与性配位子を併用してもよい。2 電子供与性配位子としては、特に限定されるものではないが、カルボニル基以外の配位子が好ましく、アンモニア分子、エーテル化合物、アミン化合物、ホスフィン化合物、ホスファイト化合物、スルフィド化合物等が挙げられる。

[0092] 本発明のヒドロシリル化反応触媒は、脂肪族不飽和結合を有する化合物と、Si-H 基を有するヒドロシラン化合物またはオルガノヒドロポリシロキサン化合物とをヒドロシリル化反応させる反応系内で、金属化合物、イソシ

アニド化合物および助触媒から調製して用いることが好ましい。

この際、一旦、金属化合物とイソシアニド化合物と助触媒とから触媒を調製した後に、脂肪族結合を有する化合物と、 $\text{Si}-\text{H}$ 基を有するヒドロシラン化合物またはオルガノヒドロポリシロキサン化合物を加えても、いくつかの成分ずつに分けて仕込んでも、全ての成分を一括して仕込んでもよい。

[0093] 本発明によるヒドロシリル化反応の反応条件は、特に限定されるものではなく、通常、反応温度が $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度であるが、好ましくは $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ であり、反応時間は、 $1\sim 48$ 時間程度である。

触媒調製およびヒドロシリル化反応は無溶媒で行うことができるが、必要に応じて有機溶媒を用いてもよい。

有機溶媒を用いる場合、その種類としては反応に影響を及ぼさない限り任意であり、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル（以下、 Et_2O という）、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン（以下、 THF という）、 $1,4$ -ジオキサン、ジメトキシエタン（以下、 DME という）等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類などを用いることができる。

[0094] 本発明のヒドロシリル化反応触媒を用いるヒドロシリル化反応では、脂肪族不飽和結合を含有する、オレフィン化合物、シラン化合物またはオルガノポリシロキサン化合物等の脂肪族不飽和結合を有する化合物と、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する、シラン化合物またはオルガノポリシロキサン化合物の組み合わせであれば、それら各化合物の構造はなんら制限なく使用できる。

また、本発明のヒドロシリル化反応触媒を用いるヒドロシリル化反応は、脂肪族不飽和結合を有するオレフィン化合物と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有するシラン化合物から得られるシランカップリング剤、脂肪族不飽和結合を有するオレフィン化合物と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有するオルガノポリシロキサンから得られる変性シリコンオイル類等の他、脂肪族不飽和結合を有するオルガノポリシロキサン化合物と $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有するオルガノポリシロキサンから得られ

るシリコン硬化物など、従来の白金触媒を用いて工業的に行われていた全ての用途に使用できる。

実施例

[0095] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

金属化合物の調製に用いた溶媒は、全て公知の方法で脱酸素、脱水を行った後に用いた。

得られた金属化合物は、25℃、窒素ガス雰囲気下で保存し、反応に用いた。

アルケンのヒドロシリル化反応および溶媒精製は、全て不活性ガス雰囲気下で行い、各種反応に用いた溶媒等は、全て予め公知の方法で精製、乾燥、脱酸素を行ったものを用いた。

^1H -NMRの測定は日本電子（株）製JNM-LA400を、IR測定は日本分光（株）製FT/IR-550を、X線結晶構造解析は（株）リガク製Varimax、MoK α 線0.71069オングストロームを用いてそれぞれ行った。

なお、以下に示す化学構造式においては慣用的な表現法に従って水素原子を省略している。また、OAcはアセトキシ基（ CH_3CO_2 ）を、OPvはピバロキシ基〔 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2$ 〕を、acacはアセチルアセトナートアニオンを、Meはメチル基を、iPrはイソプロピル基を、Phはフェニル基を表す。

[0096] (1) 金属化合物の合成

[合成例1] ピバル酸鉄の合成

文献J. Cluster. Sci., 2005, 16, 331. を参考にし、以下の手法により合成した。

還流管を付けた50mL二口ナスフラスコに、還元鉄0.86g（15.4mmol、関東化学（株）製）、ピバル酸3.50g（34.3mmol、東京化成工業（株）製）を加え、160℃で12時間攪拌した。この際、

反応溶液は無色透明から緑色へと変化した。さらに、ピバル酸 2.50 g (24.5 mmol) を加え、160℃で19時間攪拌した。その後、反応溶液をろ過し、回収した上澄みと合わせて80℃で減圧乾燥した。得られた固体をEt₂Oで洗浄し、緑色固体を得た(2.66 g、収率67%)。

FT-IR (KBr) ν : 2963, 2930, 2868, 1583, 1523, 1485, 1457, 1427, 1379, 1362, 1229, 1031, 938, 900, 790, 608, 576, 457 cm⁻¹

[0097] [合成例2] ピバル酸コバルトの合成

文献 Russ. Chem. Bull., 1999, 48, 1751. を参考にし、以下の手法により合成した。

還流管を付けた50 mL二口ナスフラスコに、酢酸コバルト 1.15 g (6.5 mmol、和光純薬工業(株)製)、ピバル酸 1.55 g (15.2 mmol)、無水ピバル酸 0.5 mL (2.5 mmol、東京化成工業(株)製)を加え、160℃で1時間攪拌した。この際、反応溶液は薄紫色から紫色へと変化した。その後、80℃で減圧乾燥し、得られた固体をペンタンとEt₂Oで洗浄し、乾燥して紫色固体を得た(1.15 g、収率68%)。

FT-IR (KBr) ν : 2963, 2929, 2868, 1599, 1524, 1485, 1457, 1420, 1379, 1363, 1229, 1032, 938, 900, 792, 613, 585, 460 cm⁻¹

[0098] [合成例3] 鉄錯体Aの合成

攪拌子を入れた100 mL二口ナスフラスコに、パラフィンと混合させたNaH (55%) 550 mg (12.6 mmol)、Et₂O 20 mLを加え、0℃まで冷却した。そこに、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノール 2.50 mL (24.1 mmol) をゆっくりと滴下し、滴下後25℃で1時間攪拌した。その後、減圧乾燥し、ヘキサンで3回洗浄してナトリウム 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシド(以下、NaHFIP) 2.45 gを得た。

窒素で満たしたグローブボックス内で、攪拌子を入れたスクリーバイア

ルに $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10 g (0.079 mol)、トルエン 5 mL を加えた。そこに、1 mL の THF に $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.3 g (0.017 mol) を溶かした溶液を滴下し、25℃で1週間攪拌した。その後、遠心分離で固体を除き、−30℃で再結晶させて鉄錯体 A を得た (78 mg、収率 15%)。得られた鉄錯体 A の X 線結晶構造解析結果を図 1 に示す。

[0099] [合成例 4] カンファスルホン酸鉄の合成

アルゴン置換した、還流管を付けた 20 mL ニ口ナスフラスコに、塊状鉄 0.99 g (0.017 mol)、カンファスルホン酸 8.30 g (0.035 mol)、蒸留水 9 mL を加え、150℃で17.5時間攪拌した。その後、その溶液を冷やさずにセライトろ過をして残留した鉄を除き、ろ液を冷却して結晶を析出させた。析出した結晶をろ過し、黄色結晶 2.26 g を得た。

得られた黄色結晶 2.04 g を 20 mL シュレンクチューブに入れ、160℃で1時間減圧乾燥し、黄色固体を得た (1.41 g、収率 15%)。

[0100] [合成例 5] コバルトカルボン酸塩 A の合成

還流管を付けた 1 L のフラスコに、10-ウンデシレン酸 184.0 g (0.1 mol)、トルエン 150.0 g を仕込み、80℃に加熱した。これにヘキサメチルジシラザン 100.6 g (0.0625 mol) を滴下し、滴下終了後 80℃でさらに3時間加熱した。減圧下で 100℃に加熱して揮発成分を除去し、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOSiMe}_3$ (シリル化物 A) を得た (254.4 g、収率 99.4%)。

還流管を付けた 1 L のフラスコに、上記シリル化物 A 254.4 g (0.099 mol)、トルエン 100.0 g を仕込み、90℃に加熱した。これに塩化白金酸 0.5 質量% のトルエン溶液 0.5 g を加え、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 264.7 g (0.119 mol) を滴下した。滴下終了後、100℃でさらに2時間加熱した。減圧下で 120℃に加熱して揮発成分を除去し、 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOSiMe}_3$ (付加物 B) を得た (451.2 g、収率 95.0%)。

1 L のフラスコに、付加物 B 239.0 g (0.5 mol)、メタノール 140.0 g を仕込み、室温で 14 時間攪拌した。蒸留して目的物 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ を得た (沸点 $175.0 \sim 176.0^\circ\text{C} / 0.3 \text{ kPa}$ 、162.4 g、収率 80.0%)。ガスクロマトグラフィーによる純度は 99.5% であった。

次に、20 mL ナスフラスコに、酢酸コバルト 0.43 g (2.41 mmol)、上記で合成した $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 2.0 g (4.92 mmol) を加え、 180°C で 1 時間攪拌した。その後、そのままの温度で 1 時間減圧乾燥させ、コバルトカルボン酸塩 A を調製した。
FT-IR (KBr) ν : 2958, 2924, 2583, 1555, 1413, 1257, 1078, 1049, 842, 799, 783, 754, 687.

[0101] [合成例 6] コバルトカルボン酸塩 B の合成

還流管を付けた 500 mL のフラスコに、3-ブテン酸 100.0 g (1.16 mol)、ヘキサン 80.0 g を仕込み、 70°C に加熱した。これにヘキサメチルジシラザン 117.0 g (0.73 mol) を滴下し、滴下終了後 70°C で更に 3 時間加熱した。反応液を蒸留し、目的物 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOSiMe}_3$ (シリル化物 B) を得た (沸点 $60.0 \sim 62.0^\circ\text{C} / 5.3 \text{ kPa}$ 、収量 155.1 g、収率 84.6%)。ガスクロマトグラフィーによる純度は 94.4% であった。

次に、還流管を付けた 500 mL のフラスコに、上記シリル化物 B 155.1 g (0.98 mol)、トルエン 150.0 g を仕込み、 90°C に加熱した。これに塩化白金酸 0.5 質量% のトルエン溶液 0.5 g を加え、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 239.8 g (1.08 mol) を滴下した。滴下終了後、 100°C で更に 2 時間加熱した。反応液を蒸留し、目的物 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{COOSiMe}_3$ (付加物 B) を得た (沸点 $97.0 \sim 98.5^\circ\text{C} / 0.3 \text{ kPa}$ 、収量 253.8 g、収率 68.1%)。ガスクロマトグラフィーによる純度は 98.7

%であった。

次に、500 mLのフラスコに付加物B 207.5 g (0.55 mol)、メタノール100.0 gを仕込み、室温で14時間攪拌した。蒸留して目的物 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ を得た (沸点119.5～121.0℃/0.3 kPa、収量109.5 g、収率64.6%)。ガスクロマトグラフィーによる純度は98.9%であった。

次に、20 mLナスフラスコに、酢酸コバルト0.20 g (1.13 mmol)、 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 0.70 g (2.28 mmol)を加え、160℃で1時間攪拌した。その後、そのままの温度で1時間減圧乾燥させることで、コバルトカルボン酸塩Bを得た (収量0.40 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2958, 2901, 2880, 1686, 1561, 1413, 1259, 1176, 1078, 1041, 842, 797, 755.

[0102] [合成例7] コバルトカルボン酸塩Cの合成

還流管を付けた1 Lのフラスコに、10-ウンデシレン酸184.0 g (1.0 mol)、トルエン150.0 gを仕込み、80℃に加熱した。これにヘキサメチルジシラザン100.6 g (0.625 mol)を滴下し、滴下終了後80℃で更に3時間加熱した。減圧下で100℃に加熱して揮発成分を除去し、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOSiMe}_3$ (上記シリル化物Aに同じ)を得た (収量254.3 g、収率99.3%)。

還流管を付けた1 Lのフラスコに、シリル化物A 51.2 g (0.20 mol)を仕込み、90℃に加熱した。これに塩化白金酸0.5質量%のトルエン溶液0.2 gを加え、 $^n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2))\text{H}$ 94.5 g (0.23 mol)を滴下した。滴下終了後、100℃で更に2時間加熱した。減圧下で200℃に加熱して未反応物を除去し、目的物 $^n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_{10}\text{COOSiMe}_3$ (付加物C)を得た (収量127.0 g、収率95.0%)。

500 mLのフラスコに、付加物C 127.0 g (0.19 mol)、メタノール100.0 gを仕込み、室温で14時間攪拌した。減圧下で100℃に加熱して揮発成分を除去し、目的物 ${}^n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ を得た(収量111.0 g、収率98.0%)。ガスクロマトグラフィーによる純度は99.8%であった。

次に、20 mLナスフラスコに、酢酸コバルト0.20 g (1.13 mmol)、 ${}^n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 1.35 g (2.26 mmol)を加え、160℃で1時間攪拌した。その後、そのままの温度で1時間減圧乾燥させることで、コバルトカルボン酸塩Cを得た(収量0.93 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2960, 2924, 2854, 1560, 1457, 1412, 1259, 1088, 1037, 840, 798.

[0103] [合成例8] コバルトカルボン酸塩Dの合成

20 mLナスフラスコに、酢酸コバルト0.50 g (2.87 mmol)、パルミチン酸1.47 g (5.74 mmol)を加え、170℃で1時間攪拌した。その後、そのままの温度で1時間減圧乾燥させることで、コバルトカルボン酸塩Dを得た(収量1.50 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2915, 2849, 1543, 1467, 1411, 1317, 720 cm^{-1}

HRMS (FAB+) m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{63}\text{O}_4\text{Co}$: 570.4053, found 570.4056

[0104] [合成例9] コバルトカルボン酸塩Eの合成

20 mLナスフラスコに、酢酸コバルト0.50 g (2.84 mmol)、イソパルミチン酸1.46 g (5.70 mmol)を加え、170℃で1時間攪拌した。その後、そのままの温度で1時間減圧乾燥させることで、コバルトカルボン酸塩Eを得た(収量1.50 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2954, 1922, 2853, 1603, 1577, 1457, 1417, 1260, 1276, 765 cm^{-1}

HRMS (FAB+) m/z calcd for $C_{32}H_{63}O_4Co$
: 570.4053, found 570.4029

[0105] [合成例10] コバルトカルボン酸塩Fの合成

20 mL ナスフラスコに、酢酸コバルト 0.51 g (2.89 mmol)、イソステアリン酸 (異性体混合物: 日産化学社製) 1.62 g (5.71 mmol) 加え、170°Cで1時間攪拌した。その後、そのままの温度で1時間減圧乾燥させることで、コバルトカルボン酸塩Fを得た (収量 1.50 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2952, 2867, 1618, 1576, 1457, 1424, 1363, 1276, 765 cm^{-1}

[0106] [合成例11] 鉄カルボン酸塩Aの合成

まず、 $[Fe(mesityl)(\mu-mesityl)]_2$ を合成した。100 mL シュレンクチューブに $FeCl_2$ 2.63 g (20.7 mmol)、THF 30 mL、1,4-ジオキサン 10 mLを加え、-78°Cまで冷却した。そこに、上記で調製した臭化メシチルマグネシウムグリニャール試薬のTHF溶液をゆっくり加え、25°Cで2時間攪拌した。この際、反応液は、茶色懸濁液から赤色懸濁液へと変化した。その後、析出した固体を遠心分離で除き、減圧乾燥した。得られた赤色固体をジエチルエーテルに溶かし、再度遠心分離で固体を除去後、-30°Cで再結晶させて結晶を得た (4.36 g、収率 72%)。得られた結晶は、 C_6D_6 中で ^1H -NMRを測定し、同定した。

次に、得られた $[Fe(mesityl)(\mu-mesityl)]_2O$ 2.0 g (0.34 mmol) をバイアルに加え、 Et_2O (10 mL) に溶解させたのちに、攪拌しながら $(Me_3SiO)_2MeSi(CH_2)_{10}COOH$ 5.6 g (1.37 mmol) をゆっくり滴下しながら加えた。その後、減圧留去することで、茶褐色の鉄カルボン酸塩Aを得た (収量 0.72 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2958, 2923, 2854, 1524, 1441, 1257, 1050, 843, 783, 754 cm^{-1}

[0107] [合成例 1 2] 鉄カルボン酸塩 B の合成

バイアルに、合成例 1 1 で合成した $[\text{Fe}(\text{mesityl})(\mu\text{-mesityl})]_2\text{O}$ 0.20 g (0.34 mmol) を加え、 Et_2O (10 mL) に溶解させたのちに、攪拌しながら $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 0.42 g (1.37 mmol) をゆっくり滴下しながら加えた。その後、減圧留去することで、茶褐色の鉄カルボン酸塩 B を得た (収量 0.60 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2957, 1609, 1576, 1542, 1457, 1406, 1257, 1038, 835, 795, 780, 751 cm^{-1}

[0108] [合成例 1 3] 鉄カルボン酸塩 C の合成

バイアルに、合成例 1 1 で合成した $[\text{Fe}(\text{mesityl})(\mu\text{-mesityl})]_2\text{O}$ 0.20 g (0.34 mmol) を加え、 Et_2O (10 mL) に溶解させた後に、攪拌しながら $n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO})(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 0.82 g (1.37 mmol) をゆっくり滴下しながら加えた。その後、減圧留去することで、茶褐色の鉄カルボン酸塩 C を得た (収量 1.02 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2959, 2922, 2853, 1558, 1542, 1457, 1417, 1276, 1258, 1057, 1029, 838, 792, 765, 750 cm^{-1}

[0109] [合成例 1 4] 鉄カルボン酸塩 D の合成

バイアルに、合成例 1 1 で合成した $[\text{Fe}(\text{mesityl})(\mu\text{-mesityl})]_2\text{O}$ 0.20 g (0.34 mmol) を加え、 Et_2O (10 mL) に溶解させた後に、攪拌しながらパルミチン酸 0.35 g (1.37 mmol) をゆっくり滴下しながら加えた。その後、減圧留去することで、茶褐色の鉄カルボン酸塩 D を得た (収量 0.35 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2959, 2922, 2853, 1558, 1542, 1457, 1406, 1257, 1038, 835, 795, 780, 751 cm^{-1}

[0110] [合成例 15] 鉄カルボン酸塩 E の合成

バイアルに、合成例 11 で合成した $[\text{Fe}(\text{mesityl})(\mu\text{-mesityl})]_2\text{O}$ 0.20 g (0.34 mmol) を加え、 Et_2O (10 mL) に溶解させた後に、攪拌しながらイソパルミチン酸 0.35 g (1.37 mmol) をゆっくり滴下しながら加えた。その後、減圧留去することで、茶褐色の鉄カルボン酸塩 E を得た (収量 0.52 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2954, 2922, 2853, 1560, 1523, 1456, 1418, 1276, 1260, 764, 723 cm^{-1}

[0111] [合成例 16] 鉄カルボン酸塩 F の合成

バイアルに、合成例 11 で合成した $[\text{Fe}(\text{mesityl})(\mu\text{-mesityl})]_2\text{O}$ 0.20 g (0.34 mmol) を加え、 Et_2O (10 mL) に溶解させた後に、攪拌しながらイソステアリン酸 (異性体混合物: 日産化学社製) 0.39 g (1.36 mmol) をゆっくり滴下しながら加えた。その後、減圧留去することで、茶褐色の鉄カルボン酸塩 F を得た (収量 0.62 g)。

FT-IR (KBr) ν : 2952, 2905, 2867, 1557, 1542, 1523, 1457, 1418, 1363, 1276, 1260, 764, 750 cm^{-1}

[0112] [合成例 17] イソシアニド L-1 の合成

アミン化合物の N-ホルミル化は文献 Org. Synth., 2013, 90, 358-366 を、N-ホルミル化物からイソシアニド化は文献 Organometallics, 2004, 23, 3976-3981 を参考にし、以下の手法により合成した。

300 mL のフラスコに、無水酢酸 57.1 g (0.56 mol) を仕込み、内温を 5℃ まで冷却した。これにギ酸 51.5 g (1.12 mol) を滴下した。冷却したまま更に 30 分攪拌し、次いで内温を 40℃ まで上げて 2 時間攪拌した後、室温まで冷却した。

500 mL のフラスコに 3-アミノプロピルトリストリメチルシロキシシラン 106.0 g (0.30 mol) とテトラヒドロフラン 120.0 g

を仕込み、内温を -15°C に冷却した。これに上記の反応液を内温が -5°C を超えない速度で滴下した。滴下終了後、 -15°C で更に2時間攪拌した。次いでエバポレーターで揮発分を除去し、N-ホルミル化された粗生成物118.2 gを得た。

2 Lのフラスコに、上記のN-ホルミル化生成物118.2 g、塩化メチレン120.0 g、ジイソプロピルアミン109.5 g (1.08 mol)を仕込み、内温を 5°C まで冷却した。これに塩化ホスホリル52.3 g (0.34 mol)を滴下した。その後、冷却したまま2時間攪拌した。炭酸ナトリウム20質量%水溶液750.0 gを、内温が 20°C を超えないように滴下し、滴下終了後、室温で15時間攪拌した。生成した塩をろ過除去し、水層を分離した。有機層を3回水洗し、硫酸マグネシウムを加えて脱水、ろ過後に蒸留して目的物 $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ を得た(収量62.7 g、収率57.6%、沸点 $95.5\sim 96.0^{\circ}\text{C}/0.3\text{ kPa}$)。ガスクロマトグラフィーによる純度は99.6%であった。

[0113] [合成例18] イソシアニドL-2の合成

合成例17と同じ手法により合成した。

300 mLのフラスコに、無水酢酸26.5 g (0.26 mol)を仕込み、内温を 5°C まで冷却した。これにギ酸23.9 g (0.52 mol)を滴下した。冷却したまま更に30分攪拌し、次いで内温を 40°C まで上げて2時間攪拌した後、室温まで冷却した。

500 mLのフラスコに、 $n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO})(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 65.4 g (0.14 mol)とテトラヒドロフラン100.0 gを仕込み、内温を -15°C に冷却した。これに上記の反応液を内温が -5°C を超えない速度で滴下した。滴下終了後、 -15°C で更に2時間攪拌した。次いでエバポレーターで揮発分を除去し、N-ホルミル化された粗生成物69.1 gを得た。

1 Lのフラスコに上記のN-ホルミル化生成物69.1 g、塩化メチレン120.0 g、ジイソプロピルアミン49.3 g (0.49 mol)を仕込

み、内温を5℃まで冷却した。これに塩化ホスホリル23.6g(0.15mol)を滴下した。その後、冷却したまま2時間攪拌した。炭酸ナトリウム20質量%水溶液350.0gを、内温が20℃を超えないように滴下し、滴下終了後室温で15時間攪拌した。生成した塩をろ過除去し、水層を分離した。有機層を3回水洗し、硫酸マグネシウムを加えて脱水、ろ過後に蒸留して目的物 $n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC})$ を得た(収量52.2g、収率77.8%、沸点145~147℃/0.3kPa)。ガスクロマトグラフィーによる純度は97.2%であった。

[0114] [合成例 19] イソシアニド L-3 の合成

合成例 17 と同じ手法により合成した。

300 mLのフラスコに、無水酢酸57.1 g (0.56 mol)を仕込み、内温を5℃まで冷却した。これにギ酸51.5 g (1.12 mol)を滴下した。冷却したまま更に30分攪拌し、次いで内温を40℃まで上げて2時間攪拌した後、室温まで冷却した。

500 mL のフラスコに $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me}_2)\text{SiOSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 37.2 g (0.15 mol) とテトラヒドロフラン 100.0 g を仕込み、内温を -15°C に冷却した。これに上記の反応液を内温が -5°C を超えない速度で滴下した。滴下終了後、 -15°C で更に 2 時間攪拌した。次いでエバポレーターで揮発分を除去し、N-ホルミル化された粗生成物 46.7 g を得た。

2 L のフラスコに、上記の N-ホルミル化生成物 4.6.7 g、塩化メチレン 120.0 g、ジイソプロピルアミン 106.1 g (1.05 mol) を仕込み、内温を 5℃ まで冷却した。これに塩化ホスホリル 50.7 g (0.33 mol) を滴下した。その後、冷却したまま 2 時間攪拌した。炭酸ナトリウム 20 質量% 水溶液 750.0 g を、内温が 20℃ を超えないように滴下し、滴下終了後室温で 15 時間攪拌した。生成した塩をろ過除去し、水層を分離した。有機層を 3 回水洗し、硫酸マグネシウムを加えて脱水、ろ過後

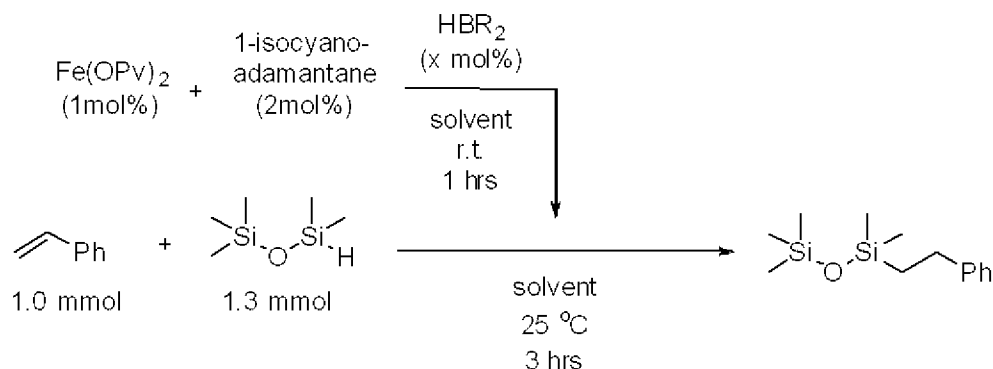
に蒸留して目的物 $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me}_2)\text{SiOSi}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ を得た (収量 17.4 g、収率 43.3%、沸点 $133\sim 134^\circ\text{C}/0.3\text{ kPa}$)。ガスクロマトグラフィーによる純度は 97.8% であった。

[0115] [合成例 20] 2-エチルヘキサン酸コバルトの合成

20 mL ナスフラスコに、酢酸コバルト 1.00 g (5.65 mmol)、2-エチルヘキサン酸 1.63 g (11.3 mmol) を加え、 170°C で 2 時間攪拌した。その後、そのままの温度で 1 時間減圧乾燥し、さらに 190°C で 2 時間減圧乾燥して 2-エチルヘキサン酸コバルトを得た (収量 1.93 g)。

[0116] (2) ボランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸鉄と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化7]



[0117] [実施例 1] 助触媒としてピナコールボランを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ピナコールボラン (以降、HBpin と略す) 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、黄色溶液が濃赤色溶液へと変化した。その後、スチレン $115\ \mu\text{L}$ (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン $254\ \mu\text{L}$ (1.3 mmol) を加え、 25°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、内部標

準となるアニソールを反応溶液に 1.0 mmol 加えて攪拌した後に、極少量を重クロロホルムに溶解させ、アルミナカラムを通して触媒を除き、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した（なお、以降に示す実施例は、同様にこの手順で測定用サンプルを調製し、 ^1H -NMR スペクトルを測定した。）。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 1 に示す。

^1H -NMR (396 MHz, CDCl_3) δ : 7.28 (t, $J=7.2$, 2H), 7.23–7.14 (m, 3H), 2.69–2.62 (m, 2H), 0.93–0.87 (m, 2H), 0.10 (s, 9H), 0.08 (s, 6H) .

[0118] [実施例 2] 助触媒として 9-ボラビシクロ [3, 3, 1] ノナン 2 量体（以下、9-BBN と略す）を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、9-BBN 2 mg (0.01 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、黄色溶液が濃赤色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、25°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 1 に示す。

[0119] [実施例 3] 助触媒としてカテコールボランを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1

mLを加え、溶解させた。そこに、カテコールボラン（以降、HBcatと略す）5mg（0.04mmol）を加え、室温で1時間攪拌した。その際、黄色溶液が濃赤色溶液へと変化した。その後、スチレン115 μ L（1.0mmol）、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L（1.3mmol）を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表1に示す。

[0120] [比較例1] 助触媒を添加しない条件でのヒドロシリル化反応

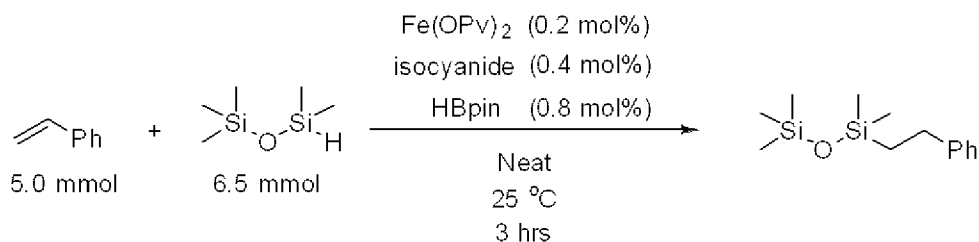
反応容器に、合成例1で得られたピバル酸鉄3mg（0.01mmol）、1-イソシアノアダマンタン3mg（0.02mmol）、THF0.1mLを加え、溶解させた。その後、スチレン115 μ L（1.0mmol）、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L（1.3mmol）を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、ほぼ原料のシグナルのみが確認された。その結果を表1に示す。

[0121] [表1]

	ボラン	x (mol%)	溶媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例1	HBpin	4	THF	>99	>99
実施例2	9-BBN	1	DME	>99	>99
実施例3	HBcat	4	DME	13	13
比較例1	—	—	THF	2	2

[0122] (3) HBpinをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸鉄と各種イソシアニド配位子を用いたスチレンの1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによる無溶媒条件でのヒドロシリル化反応

[化8]



[0123] 「実施例 4」 無溶媒条件下での実施例 1 のヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、HBpin 5 mg (0.04 mmol)、スチレン 521 mg (5.0 mmol)、1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 964 mg (6.5 mmol)を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 2 に示す。

[0124] [実施例5] イソシアニド配位子として *t*-ブチルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

イソシアニド配位子として t-ブチルイソシアニド 2 mg (0.02 mmol) を用いた以外は、実施例 4 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 2 に示す。

[0125] [実施例6] イソシアニド配位子としてn-ブチルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

イソシアニド配位子として *n*-ブチルイソシアニド 2 mg (0.02 mmol) を用いた以外は、実施例 4 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結

果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 2 に示す。

[0126] [実施例 7] イソシアニド配位子としてシクロヘキシルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

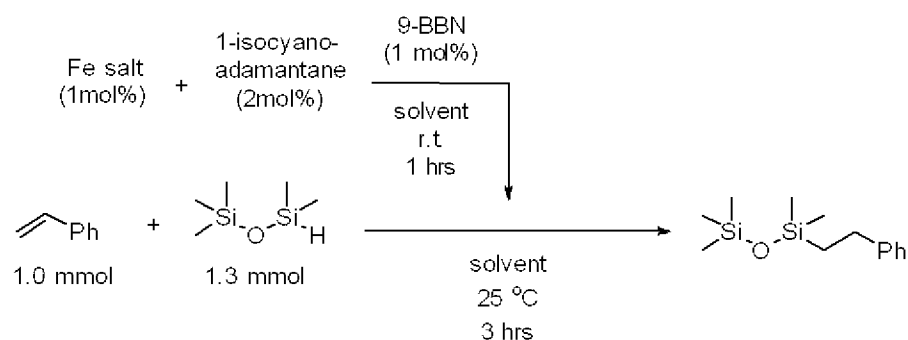
イソシアニド配位子としてシクロヘキシルイソシアニド 2 mg (0.02 mmol) を用いた以外は、実施例 4 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 2 に示す。

[0127] [表 2]

	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 4	1-イソシアノアダマンタン	> 99	> 99
実施例 5	t-ブチルイソシアニド	> 99	> 99
実施例 6	n-ブチルイソシアニド	> 99	> 99
実施例 7	シクロヘキシルイソシアニド	> 99	> 99

[0128] (4) 9-BBN をヒドロシリル化用助触媒とした、各種鉄塩と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1,1-3,3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化 9]



[0129] [実施例 8] 鉄触媒として FeCl_2 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 FeCl_2 1 mg (0.01 mmol、Aldrich社製)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mLを加え、溶解させた。そこに、9-BBN 2 mg (0.01 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、黄色溶液が濃赤色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)を加え、25°Cで3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表3に示す。

[0130] [実施例9] 触媒として FeBr_2 を用いたヒドロシリル化反応

触媒として FeBr_2 2 mg (0.01 mmol、Aldrich社製)を用いた以外は、実施例8と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表3に示す。

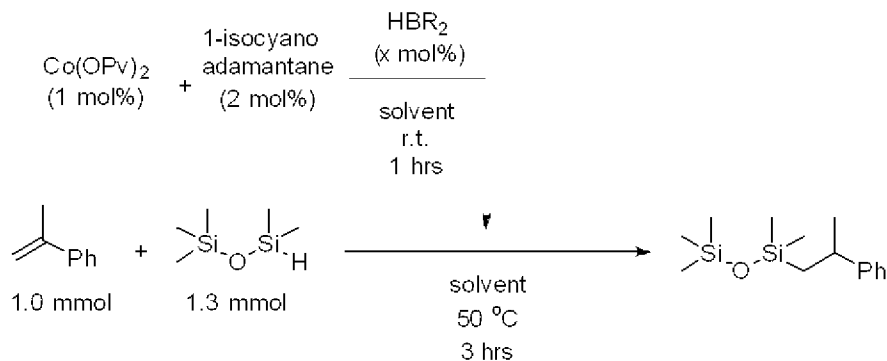
[0131] [表3]

	鉄塩	転化率 (%)	収率 (%)
実施例8	FeCl_2	80	80
実施例9	FeBr_2	>99	>99

[0132] (5) ボランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸コバルトと1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンの1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[0133]

[化10]



[0134] [実施例10] 助触媒としてHBpinを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3mg(0.01mmol)、1-イソシアノアダマンタン3mg(0.02mmol)、DME 0.1mLを加え、溶解させた。そこに、HBpin 4mg(0.04mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が濃茶色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン130 μ L(1.0mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L(1.3mmol)を加え、50 $^\circ$ Cで3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表4に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (396MHz、 CDCl_3) δ : 7.30–7.26 (m, 2H), 7.23–7.21 (m, 2H), 7.19–7.14 (m, 1H), 2.97–2.88 (m, 1H), 1.29 (d, $J=6.8$, 3H), 0.91–1.02 (m, 2H), 0.07 (s, 9H), –0.04 (s, 3H), –0.05 (s, 3H).

[0135] [実施例11] 助触媒として9-BBNを用いたヒドロシリル化反応

助触媒として9-BBN 2mg(0.01mmol)を用いた以外は、実施例10と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完

全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 4 に示す。

[0136] [実施例 12] 助触媒として HBcat を用いたヒドロシリル化反応

助触媒として HBcat 5 mg (0.04 mmol) を用い、溶媒として THF を用いた以外は、実施例 10 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 4 に示す。

[0137] [比較例 2] 助触媒を添加しない条件でのヒドロシリル化反応

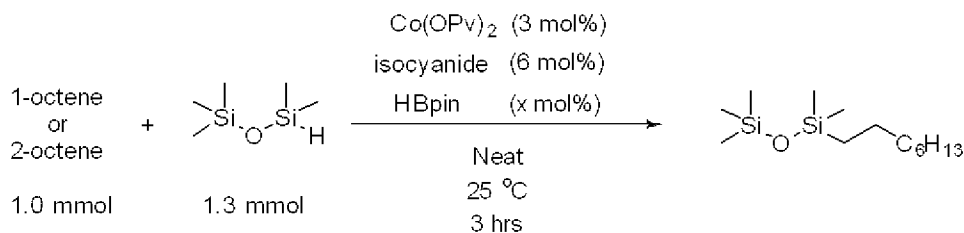
反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、 α -メチルスチレン 130 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、50°C で 3 時間撹拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、ほぼ原料のシグナルのみが確認された。その結果を表 4 に示す。

[0138] [表 4]

	ボラン	x (mol%)	溶媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 10	HBpin	4	DME	10	10
実施例 11	9-BBN	1	DME	> 99	> 99
実施例 12	HBcat	4	THF	36	36
比較例 2	—	—	—	9	9

[0139] (6) HBpin をヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸コバルトと各種イソシアニド配位子を用いたオクテンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによる無溶媒条件でのヒドロシリル化反応

[化11]



[0140] [実施例 1 3] H B p i n を助触媒とした、ピバル酸コバルトと 1-イソシアノアダマンタンを用いた 1-オクテンのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 8 m g (0.03 m m o l)、1-イソシアノアダマンタン 10 m g (0.06 m m o l)、H B p i n 8 m g (0.06 m m o l)、1-オクテン 157 μ L (1.0 m m o l)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 m m o l) を加え、25 $^{\circ}$ C で 3 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 p p m 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 5 に示す。

^1H -NMR (396 M H z、C D C l₃) δ : 1.34–1.19 (m, 12 H), 0.88 (t, J = 6.8, 3 H), 0.50 (t, J = 7.7, 2 H), 0.06 (s, 9 H), 0.03 (s, 6 H) .

[0141] [実施例 1 4] アルケンとして 2-オクテンを用いた実施例 1 3 のヒドロシリル化反応

アルケンとして 2-オクテン 157 μ L (1.0 m m o l) を用いた以外は、実施例 1 3 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 p p m の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 5 に示す。

[0142] [実施例 1 5] 助触媒である H B p i n を 4 倍量加えた条件でのヒドロシリ

ル化反応

HBpin 15 mg (0.12 mmol) を用いた以外は、実施例 13 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 5 に示す。

[0143] [実施例 16] HBpin を助触媒とした、ピバル酸コバルトと *t*-ブチルイソシアニドを用いた 1-オクテンのヒドロシリル化反応

イソシアニド配位子として *t*-ブチルイソシアニド 5 mg (0.06 mmol) を用いた以外は、実施例 13 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 5 に示す。

[0144] [実施例 17] HBpin を助触媒とした、ピバル酸コバルトと *n*-ブチルイソシアニドを用いた 1-オクテンのヒドロシリル化反応

イソシアニド配位子として *n*-ブチルイソシアニド 5 mg (0.06 mmol) を用いた以外は、実施例 13 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 5 に示す。

[0145] [実施例 18] HBpin を助触媒とした、ピバル酸コバルトとシクロヘキシルイソシアニドを用いた 1-オクテンのヒドロシリル化反応

イソシアニド配位子としてシクロヘキシルイソシアニド 7 mg (0.06 mmol) を用いた以外は、実施例 13 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。

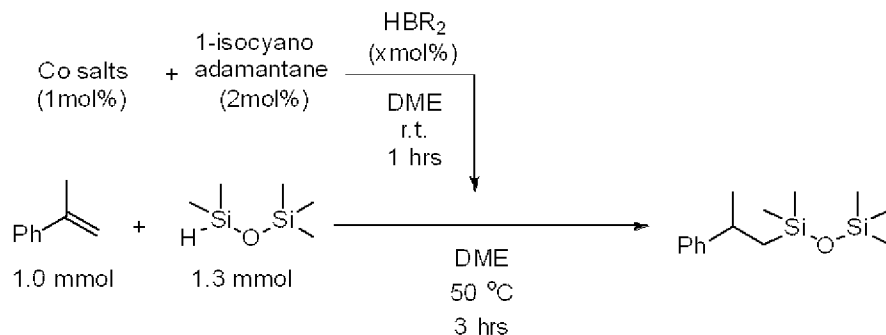
その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 5 に示す。

[0146] [表5]

	アルケン	x (mol%)	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 13	1-オクテン	6	1-イソシアノアダマンタン	> 99	52
実施例 14	2-オクテン	6	1-イソシアノアダマンタン	50	50
実施例 15	1-オクテン	12	1-イソシアノアダマンタン	> 99	81
実施例 16	1-オクテン	12	t-ブチルイソシアニド	> 99	> 99
実施例 17	1-オクテン	12	n-ブチルイソシアニド	> 99	12
実施例 18	1-オクテン	12	シクロヘキシルイソシアニド	> 99	43

[0147] (7) ボランをヒドロシリル化用助触媒とした、各種コバルト触媒と 1-イソシアノアダマンタン配位子を用いた α -メチルスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[0148] [化12]



[0149] [実施例 19] 助触媒として 9-BBN、コバルト触媒として酢酸コバルトを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、酢酸コバルト 2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、9-BBN 2 mg (0.01 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、紫色溶液が濃赤色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン 130 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、50 °C で 3 時

間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表6に示す。

[0150] [実施例20] 助触媒として9-BBN、コバルト触媒として安息香酸コバルトを用いたヒドロシリル化反応

酢酸コバルトに代えて安息香酸コバルト3 mg (0.01 mmol)を用いた以外は、実施例19と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表6に示す。

[0151] [実施例21] 助触媒として9-BBN、コバルト触媒として塩化コバルトを用いたヒドロシリル化反応

酢酸コバルトに代えて塩化コバルト1 mg (0.01 mmol)を用いた以外は、実施例19と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表6に示す。

[0152] [実施例22] 助触媒として9-BBN、コバルト触媒としてビスアセチルアセトナートコバルトを用いたヒドロシリル化反応

酢酸コバルトに代えてビスアセチルアセトナートコバルト（以下、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ と略す）3 mg (0.01 mmol)を用いた以外は、実施例19と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプ

ロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表6に示す。

[0153] [実施例23] 助触媒としてHBpin、コバルト触媒としてコバルトジイソプロポキシドを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、コバルトジイソプロポキシド（以下、Co(OⁱPr)₂と略す）2mg（0.01mmol）、1-イソシアノアダマンタン3mg（0.02mmol）、DME 0.1mLを加え、溶解させた。そこに、HBpin 5mg（0.04mmol）を加え、室温で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が濃黄色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン130 μ L（1.0mmol）、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L（1.3mmol）を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表6に示す。

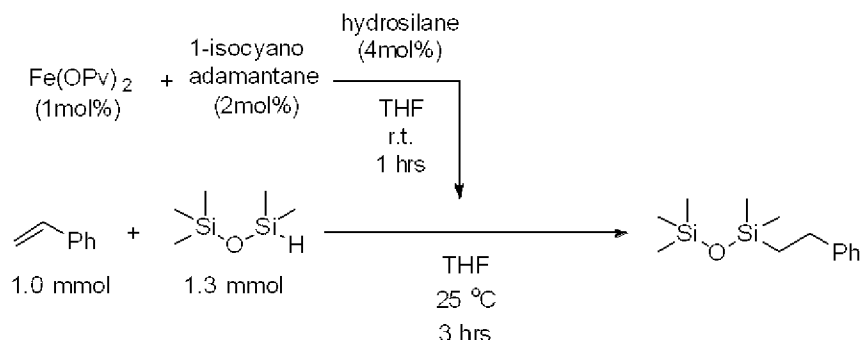
[0154] [表6]

	コバルト触媒	ボラン	x (mol%)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例19	酢酸コバルト	9-BBN	1	20	20
実施例20	安息香酸コバルト	9-BBN	1	33	33
実施例21	塩化コバルト	9-BBN	1	2	2
実施例22	Co(acac) ₂	9-BBN	1	7	7
実施例23	Co(O ⁱ Pr) ₂	HBpin	4	>99	>99

[0155] (8) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸鉄と1-イソシアノアダマンタンによるスチレンの1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[0156]

[化13]



[0157] [実施例 2 4] 助触媒としてトリメトキシシランを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、トリメトキシシラン 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、黄色溶液が赤褐色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、25 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 7 に示す。

[0158] [実施例 2 5] 助触媒としてトリエトキシシランを用いたヒドロシリル化反応

トリメトキシシランに代えてトリエトキシシラン 7 mg (0.04 mmol) を用いた以外は、実施例 2 4 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 7 に示す。

[0159] [実施例 2 6] 助触媒としてジメトキシメチルシランを用いたヒドロシリル化反応

トリメトキシシランに代えてジメトキシメチルシラン 4 m g (0. 0 4 m m o l) を用いた以外は、実施例 2 4 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0. 8 9 p p m の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 7 に示す。

[0160] [実施例 2 7] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いたヒドロシリル化反応

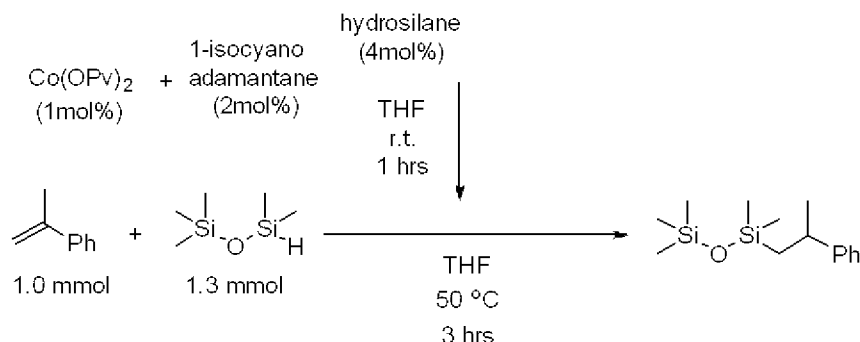
トリメトキシシランに代えてジエトキシメチルシラン 5 m g (0. 0 4 m m o l) を用いた以外は、実施例 2 4 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0. 8 9 p p m の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 7 に示す。

[0161] [表 7]

	ヒドロシラン	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 2 4	トリメトキシシラン	3 7	3 7
実施例 2 5	トリエトキシシラン	8 1	8 1
実施例 2 6	ジメトキシメチルシラン	> 9 9	> 9 9
実施例 2 7	ジエトキシメチルシラン	> 9 9	9 3

[0162] (9) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸コバルトと 1-イソシアノアダマンタンによる α -メチルスチレンの 1, 1-3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化14]



[0163] [実施例28] 助触媒としてトリメトキシシランを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3mg(0.01mmol)、1-イソシアノアダマンタン3mg(0.02mmol)、THF 0.1mLを加え、溶解させた。そこに、トリメトキシシラン5mg(0.04mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が黒黄色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン130 μ L(1.0mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L(1.3mmol)を加え、50 $^\circ$ Cで3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表8に示す。

[0164] [実施例29] 助触媒としてトリエトキシシランを用いたヒドロシリル化反応

トリメトキシシランに代えてトリエトキシシラン7mg(0.04mmol)を用いた以外は、実施例28と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表8に示す。

[0165] [実施例 3 0] 助触媒としてジメトキシメチルシランを用いたヒドロシリル化反応

トリメトキシシランに代えてジメトキシメチルシラン 4 m g (0. 0 4 m m o l) を用いた以外は、実施例 2 8 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0. 9 6 p p m の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 8 に示す。

[0166] [実施例 3 1] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いたヒドロシリル化反応

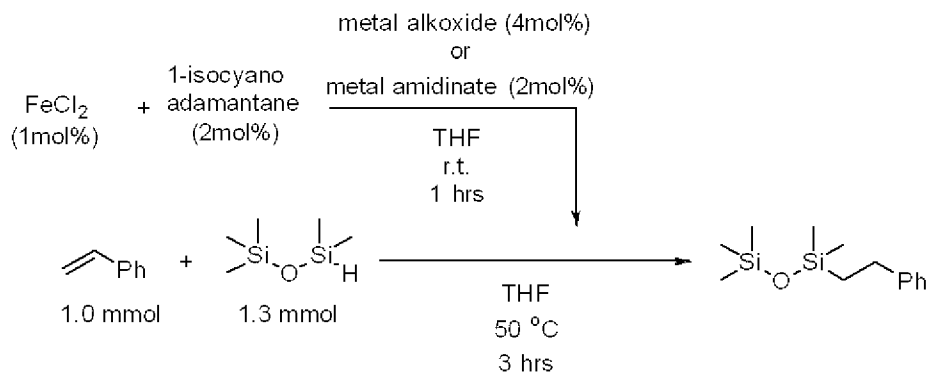
トリメトキシシランに代えてジエトキシメチルシラン 5 m g (0. 0 4 m m o l) を用いた以外は、実施例 2 8 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0. 9 6 p p m の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 8 に示す。

[0167] [表 8]

	ヒドロシラン	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 2 8	トリメトキシシラン	> 9 9	> 9 9
実施例 2 9	トリエトキシシラン	> 9 9	> 9 9
実施例 3 0	ジメトキシメチルシラン	7 4	7 4
実施例 3 1	ジエトキシメチルシラン	> 9 9	> 9 9

[0168] (1 0) 金属アルコキシドまたは金属アミジナートをヒドロシリル化用助触媒とした、塩化鉄 (II) と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化15]



[0169] [実施例 3 2] リチウムメトキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 FeCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、リチウムメトキシド 2 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、透明溶液から黄色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、50 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 9 に示す。

[0170] [実施例 3 3] ナトリウムt-ブトキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

ナトリウムメトキシドに代えてナトリウムt-ブトキシド 4 mg (0.04 mmol) を用いた以外は、実施例 3 2 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 9 に示す。

[0171] [実施例34] リチウム N, N' -ジイソプロピルアセトアミジナートを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、ジイソプロピルカルボジイミド 0.50 g (3.97 mmol)、Et₂O を 7 mL 加え、-78℃まで冷却した。そこに、メチルリチウム Et₂O 溶液 (1.14 M) 3.4 mL を滴下して加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、減圧乾燥させることで、リチウム N, N' -ジイソプロピルアセトアミジナートを得た。

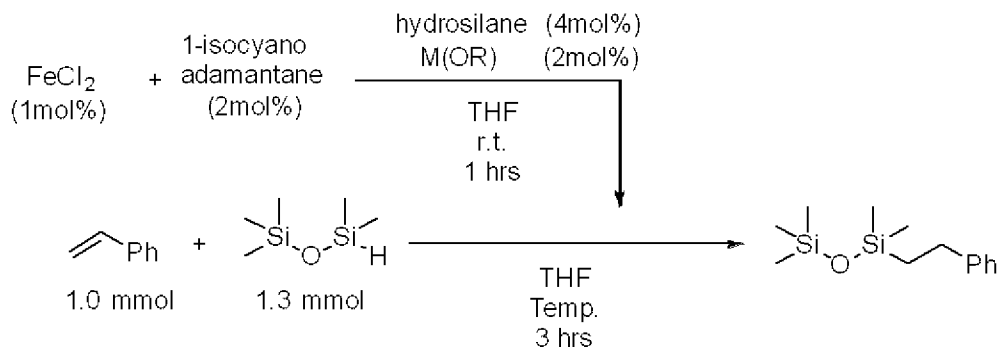
次に、反応容器に、FeCl₂ 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、リチウム N, N' -ジイソプロピルアセトアミジナート 3 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、透明溶液から黄色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、50℃で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 9 に示す。

[0172] [表9]

	金属アルコキシド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 32	リチウムメトキシド	> 99	96
実施例 33	ナトリウム t-ブトキシド	7	7
実施例 34	リチウム N, N' -ジイソプロピルアセトアミジナート	3	3

[0173] (11) ヒドロシランと金属カルボキシレートまたは金属アルコキシドをヒドロシリル化用助触媒とした、塩化鉄 (II) と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化16]



[0174] [実施例35] トリメトキシシランと酢酸銀を助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 FeCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマントラン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mLを加え、溶解させた。そこに、酢酸銀 3 mg (0.02 mmol) とトリメトキシシラン 5 mg (0.04 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、黄色溶液が濃茶色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表10に示す。

[0175] [実施例36] トリメトキシシランとナトリウムt-ブトキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

トリメトキシシランと酢酸銀に代えてナトリウムt-ブトキシド 4 mg (0.04 mmol) とトリメトキシシラン 5 mg (0.04 mmol)を用いた以外は、実施例35と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重

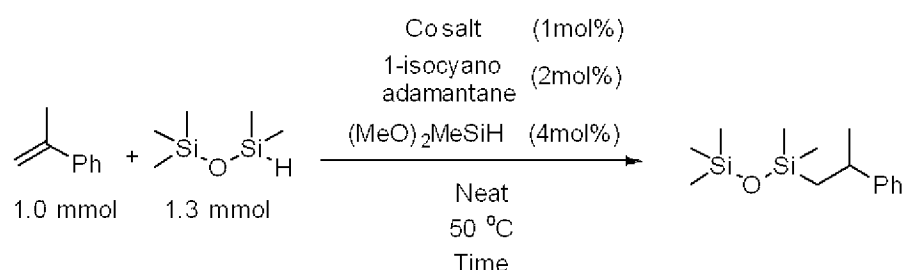
線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 10 に示す。

[0176] [表10]

	ヒドロシラン	金属カルボキシレート ／アルコキシド	反応温度 (℃)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 3 5	トリメトキシシラン	酢酸銀	2 5	> 9 9	> 9 9
実施例 3 6	トリメトキシシラン	ナトリウム <i>t</i> - ブトキシド	5 0	> 9 9	9 6

[0177] (12) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、各種コバルト触媒と 1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによる無溶媒条件でのヒドロシリル化反応

[化17]



[0178] [実施例 3 7] ジメトキシメチルシランを助触媒とし、触媒としてピバル酸コバルトを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、 α -メチルスチレン 130 μ L (1.0 mmol)、ジメトキシメチルシラン 4 mg (0.04 mmol) を加え、数分間攪拌した。その際、淡紫色溶液が濃茶色溶液へと変化した。そこに、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 11 に

示す。

[0179] [実施例 3 8] ジメトキシメチルシランを助触媒とし、触媒として安息香酸コバルトを用いたヒドロシリル化反応

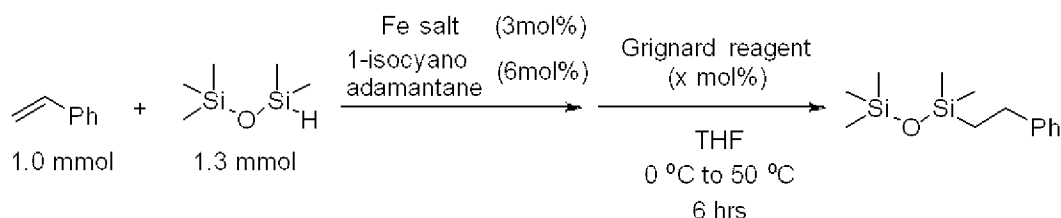
ピバル酸コバルトに代えて安息香酸コバルト 3 mg (0.01 mmol) を用い、反応時間を 6 時間に延ばした以外は、実施例 3 7 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 1 1 に示す。

[0180] [表11]

	コバルト触媒	ヒドロシラン	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 3 7	ピバル酸コバルト	ジメトキシメチルシラン	3	> 99	> 99
実施例 3 8	安息香酸コバルト	ジメトキシメチルシラン	6	78	78

[0181] (13) グリニャール試薬をヒドロシリル化用助触媒とした、各種鉄触媒と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化18]



[0182] [実施例 3 9] 臭化エチルマグネシウムを助触媒とし、鉄触媒として FeCl₂ を用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、FeCl₂ 4 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサ

ン254 μL (1.3 mmol)を加え、0℃まで冷却した。そこに、臭化エチルマグネシウム（以降、EtMgBrという）THF溶液（1.0M）60 μL (0.06 mmol)を滴下し、50℃で6時間攪拌した。この際、透明溶液が茶色溶液へと変化した。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表12に示す。

[0183] [実施例40] EtMgBrを助触媒とし、鉄触媒としてFeBr₂を用いたヒドロシリル化反応

FeCl₂の代わりにFeBr₂6mg (0.03 mmol)を用いた以外は、実施例39と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表12に示す。

[0184] [実施例41] EtMgBrを助触媒とし、鉄触媒としてFe(OAc)₂を用いたヒドロシリル化反応

FeCl₂の代わりにFe(OAc)₂5mg (0.03 mmol)を用いた以外は、実施例39と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表12に示す。

[0185] [実施例42] EtMgBrを助触媒とし、鉄触媒としてFe(acac)₂を用いたヒドロシリル化反応

FeCl₂の代わりにFe(acac)₂8mg (0.03 mmol)を用いた以外は、実施例39と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NM

Rスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表12に示す。

[0186] [実施例43] EtMgBrを助触媒とし、鉄触媒としてFeCl₃を用いたヒドロシリル化反応

FeCl₂の代わりにFeCl₃ 5 mg (0.03 mmol) を用い、EtMgBrのTHF溶液(1.0 M) 90 μL (0.09 mmol) を用いた以外は、実施例39と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表12に示す。

[0187] [実施例44] EtMgBrを助触媒とし、鉄触媒としてFe(acac)₃を用いたヒドロシリル化反応

FeCl₂の代わりにFe(acac)₃ 11 mg (0.03 mmol) を用い、EtMgBrのTHF溶液(1.0 M) 90 μL (0.09 mmol) を用いた以外は、実施例39と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表12に示す。

[0188] [実施例45] EtMgBrを助触媒とし、鉄触媒としてN,N-ジメチルジチオカルバミン酸鉄を用いたヒドロシリル化反応

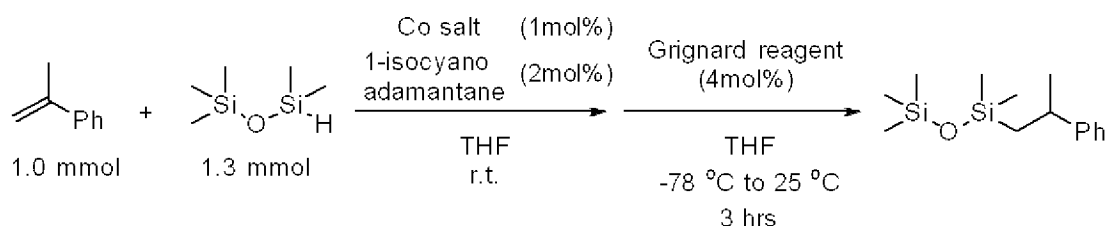
FeCl₂の代わりにN,N-ジメチルジチオカルバミン酸鉄(Fe r b a mと略す) 12 mg (0.03 mmol) を用いた以外は、実施例39と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失した

ことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 12 に示す。

[0189] [表12]

	鉄触媒	グリニャール試薬	x (mol%)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 39	FeCl_2	EtMgBr	6	>99	94
実施例 40	FeBr_2	EtMgBr	6	>99	96
実施例 41	$\text{Fe}(\text{OAc})_2$	EtMgBr	6	>99	94
実施例 42	$\text{Fe}(\text{acac})_2$	EtMgBr	6	>99	96
実施例 43	FeCl_3	EtMgBr	9	>99	95
実施例 44	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	EtMgBr	9	>99	95
実施例 45	Ferbam	EtMgBr	9	>99	97

[0190] (14) 有機グリニャール試薬をヒドロシリル化用助触媒とした、各種コバルト触媒と 1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応
[化19]



[0191] [実施例 46] EtMgBr を助触媒とし、コバルト触媒として CoCl_2 を用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、 CoCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.01 mL、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、-78 °C まで冷却した。そこに、 EtMgBr の THF 溶液 (1.0 M) 40 μL (0.04 mmol) を滴下し、25 °C で 3 時間攪拌した。この際、透明溶液が濃茶色溶液へと変化した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測

定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 13 に示す。

[0192] [実施例 47] EtMgBr を助触媒とし、コバルト触媒としてピバル酸コバルトを用いたヒドロシリル化反応

CoCl₂ の代わりに合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol) を用いた以外は、実施例 46 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 13 に示す。

[0193] [実施例 48] EtMgBr を助触媒とし、コバルト触媒として Co(acac)₃ を用いたヒドロシリル化反応

CoCl₂ の代わりに Co(acac)₃ 3 mg (0.01 mmol) を用いた以外は、実施例 46 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 13 に示す。

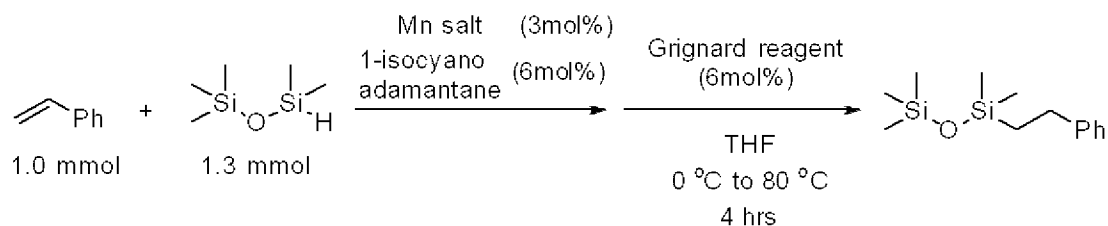
[0194] [表13]

	コバルト触媒	グリニャール試薬	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 46	CoCl ₂	EtMgBr	52	51
実施例 47	ピバル酸コバルト	EtMgBr	99	98
実施例 48	Co(acac) ₃	EtMgBr	39	37

[0195] (15) 有機グリニャール試薬をヒドロシリル化用助触媒とした、マンガン触媒と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3

ーペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化20]



[0196] [実施例49] EtMgBrを助触媒とし、マンガン触媒として塩化マンガンを用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、塩化マンガン4 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン10 mg (0.06 mmol)、スチレン115 μ L (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L (1.3 mmol)を加え、0 °Cまで冷却した。そこに、EtMgBrのTHF溶液(1.0 M)60 μ L (0.06 mmol)を滴下し、80 °Cで4時間攪拌した。この際、透明溶液が淡茶色溶液へと変化した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表14に示す。

[0197] [実施例50] EtMgBrを助触媒とし、マンガン触媒として酢酸マンガンを用いたヒドロシリル化反応

塩化マンガンの代わりに酢酸マンガン5 mg (0.03 mmol)を用いた以外は、実施例49と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表14に示す。

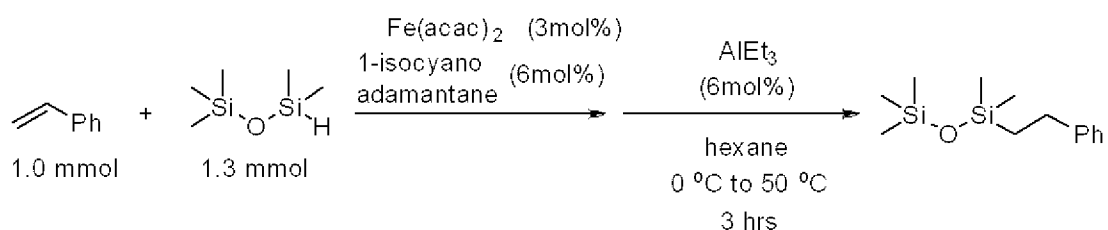
[0198]

[表14]

	マンガン触媒	グリニャール試薬	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 4 9	塩化マンガン	E t M g B r	7	7
実施例 5 0	酢酸マンガン	E t M g B r	1 9	1 9

[0199] (16) 有機アルミニウム試薬をヒドロシリル化用助触媒とした、鉄触媒と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化21]



[0200] [実施例 5 1] トリエチルアルミニウムを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、 Fe(acac)_2 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、0℃まで冷却した。そこに、トリエチルアルミニウムヘキサン溶液 (1.0 M) 60 μL (0.06 mmol) を滴下し、80℃で4時間攪拌した。この際、赤色溶液が淡茶色溶液へと変化した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 15 に示す。

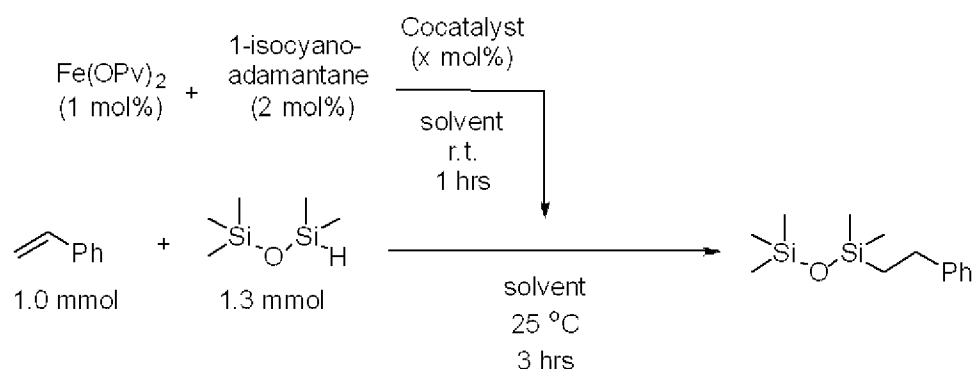
[0201]

[表15]

	鉄触媒	有機アルミニウム試薬	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 5 1	$\text{Fe}(\text{acac})_2$	トリエチルアルミニウム	> 99	98

[0202] (17) ピバル酸鉄と 1-イソシアノアダマンタン、および各種ヒドロシリル化用助触媒を用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化22]



[0203] [実施例 5 2] 助触媒としてメチルリチウムを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.06 mL を加え、 -78°C まで冷却させた。そこに、メチルリチウム (以降、MeLi という) Et₂O 溶液 (1.06 M) 38 μL (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、黄色溶液が濃茶色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加えて、25 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 16 に示す。

[0204] [実施例 5 3] 助触媒としてジエチル亜鉛を用いたヒドロシリル化反応

メチルリチウムの代わりにジエチル亜鉛（以降、 Et_2Zn という）ヘキサン溶液（ 1.07M ） $19\mu\text{L}$ （ 0.02mmol ）を用い、 THF 0.08mL を加えた以外は、実施例52と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表16に示す。

[0205] [実施例54] 助触媒としてリチウムトリエチルボロヒドリドを用いたヒドロシリル化反応

メチルリチウムの代わりにリチウムトリエチルボロヒドリド（以降、 LiTEBH という） THF 溶液（ 1.0M ） $40\mu\text{L}$ （ 0.04mmol ）を用いた以外は、実施例52と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表16に示す。

[0206] [実施例55] 助触媒としてナトリウムボロヒドリドを用いたヒドロシリル化反応

メチルリチウムの代わりにナトリウムボロヒドリド（ NaBH_4 ） 2mg （ 0.04mmol ）を用い、 THF 0.10mL を加えた以外は、実施例52と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表16に示す。

[0207] [実施例56] 助触媒としてジイソブチルアルミニウムヒドリドを用いたヒドロシリル化反応

メチルリチウムの代わりにジイソブチルアルミニウムヒドリド（以降、 D

I B A L という) トルエン溶液 (1. 0 M) 40 μ L (0. 04 mmol) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0. 89 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 1 6 に示す。

[0208] [実施例 5 7] 助触媒としてリチウムアルミニウムヒドリドを用いたヒドロシリル化反応

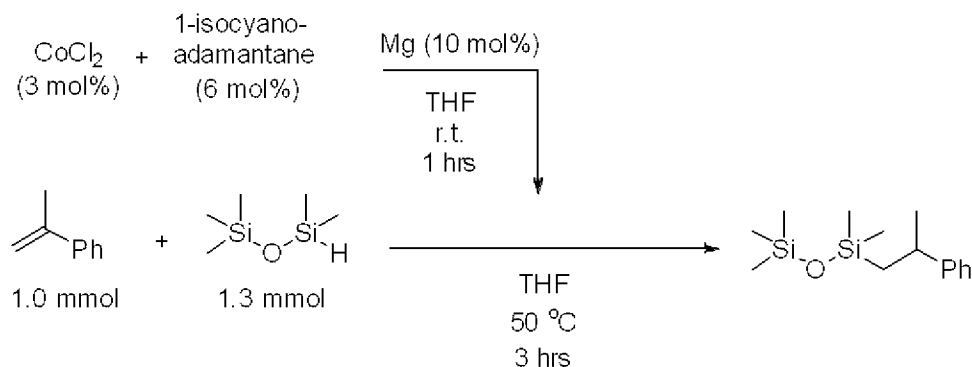
メチルリチウムの代わりにリチウムアルミニウムヒドリド (以降、L A H という) T H F 溶液 (1. 0 M) 40 μ L (0. 04 mmol) を用いた以外は、実施例 5 2 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0. 89 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 1 6 に示す。

[0209] [表16]

	助触媒	x (mol%)	溶媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 5 2	M e L i	4	T H F $\cdot$ E t ₂ O	8	8
実施例 5 3	E t ₂ Z n	2	T H F $\cdot$ ヘキサン	3	3
実施例 5 4	L i T E B H	4	T H F	5	5
実施例 5 5	N a B H ₄	4	T H F	1 0	1 0
実施例 5 6	D I B A L	4	T H F $\cdot$ トルエン	3	3
実施例 5 7	L A H	4	T H F	6	5

[0210] (1 8) マグネシウムをヒドロシリル化用助触媒とした、塩化コバルトと 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化23]



[0211] [実施例58] マグネシウムを助触媒とし、コバルト触媒として塩化コバルトを用いたヒドロシリル化反応

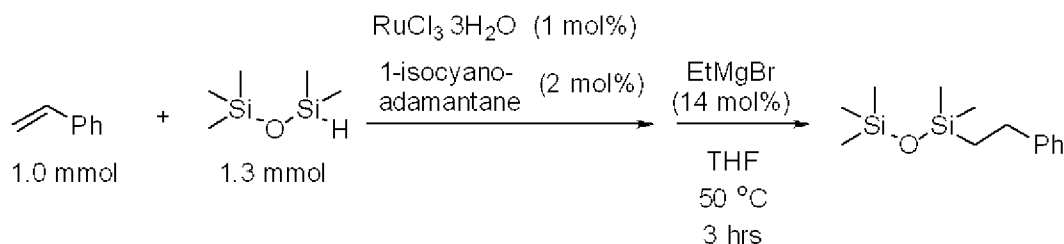
反応容器に、塩化コバルト4mg(0.03mmol)、1-イソシアノアダマンタン10mg(0.06mmol)、THF0.1mL、マグネシウム2mg(0.10mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン130 μ L(1.0mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L(1.3mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表17に示す。

[0212] [表17]

	金属触媒	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例58	塩化コバルト	マグネシウム	50	50

[0213] (19) 金属塩と1-イソシアノアダマンタン、および各種ヒドロシリル化用助触媒を用いたアルケンの1,1-3,3,3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化24]



[0214] [実施例59] 触媒として塩化ルテニウム3水和物、助触媒としてEtMgBrを用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、塩化ルテニウム3水和物2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン3 mg (0.02 mmol)、スチレン115 μL (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μL (1.3 mmol)を加え、0°Cまで冷却した。そこに、EtMgBrのTHF溶液(1.0M)140 μL (0.14 mmol)を加え、50°Cで3時間攪拌した。その際、透明溶液が濃茶色溶液へと変化した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表18に示す。

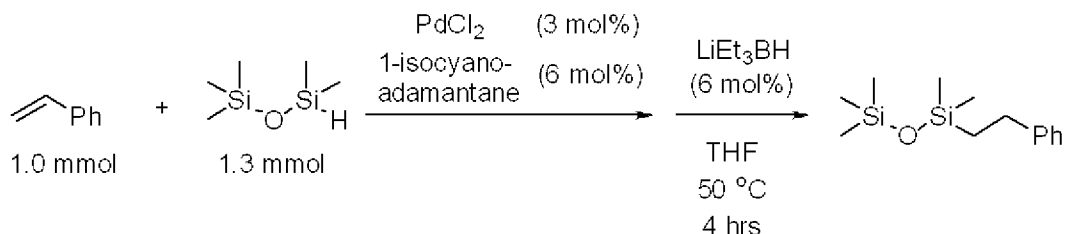
[0215] [比較例3] 助触媒を用いない条件でのヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、塩化ルテニウム3水和物2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン3 mg (0.02 mmol)、スチレン115 μL (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μL (1.3 mmol)を加え、50°Cで3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみが見られ、反応していないことを確認した。

[表18]

	金属触媒	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 5 9	塩化ルテニウム 3 水和物	E t M g B r	> 9 9	2 6
比較例 3	塩化ルテニウム 3 水和物	無	0	0

[0216] [化,25]



[0217] [実施例60] 触媒として塩化パラジウム、助触媒としてLiTEBHを用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、塩化パラジウム 5 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、0℃まで冷却した。そこに、LiTEBH の THF 溶液 (1.0 M) 60 μ L (0.06 mmol) を加え、50℃で4時間攪拌した。その際、透明溶液が黒色溶液へと変化した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 19 に示す。

[0218] [比較例 4] 助触媒を用いない条件でのヒドロシリル化反応

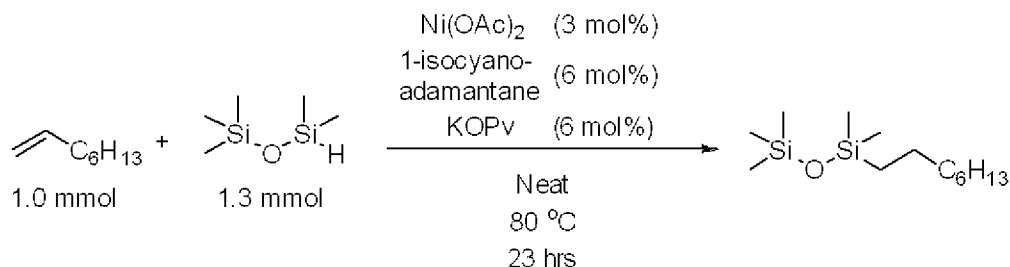
0℃まで冷却してLiTEBHを添加する工程を省略した以外は、実施例60と同様の手順で反応を行った。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみが見られ、反応していないことを確認した。

[0219]

[表19]

	金属触媒	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 6 0	塩化パラジウム	L i T E B H	2 8	5
比較例 4	塩化パラジウム	無	0	0

[0220] [化26]



[0221] [実施例 6 1] 触媒として酢酸ニッケル、助触媒としてピバル酸カリウムを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、酢酸ニッケル 5 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)、ピバル酸カリウム 8 mg (0.06 mmol) を加え、80°C で 23 時間撹拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 20 に示す。

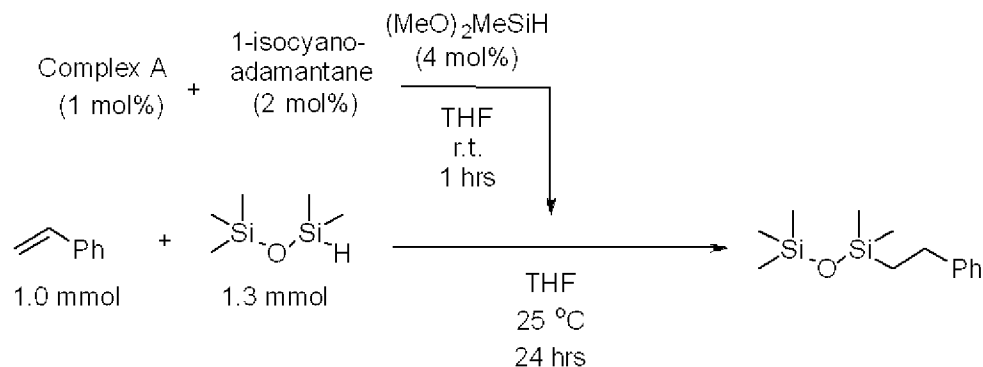
[0222] [比較例 5] 助触媒を用いない条件でのヒドロシリル化反応

ピバル酸カリウムを用いない以外は、実施例 6 1 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみが見られ、反応していないことを確認した。

[表20]

	金属触媒	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 6 1	酢酸ニッケル	ピバル酸カリウム	8 8	4 8
比較例 5	酢酸ニッケル	無	0	0

[0223] [化27]



[0224] [実施例 6 2] 触媒として鉄錯体 A、助触媒としてジメトキシメチルシランを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 3 で合成した鉄錯体 A 7 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加えて溶解させた。そこにジメトキシメチルシラン 5 μ L (0.04 mmol) を加えて、室温 1 時間撹拌した。その後、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、25 $^\circ$ C で 24 時間撹拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 21 に示す。

[0225] [比較例 6] 助触媒を用いない条件でのヒドロシリル化反応

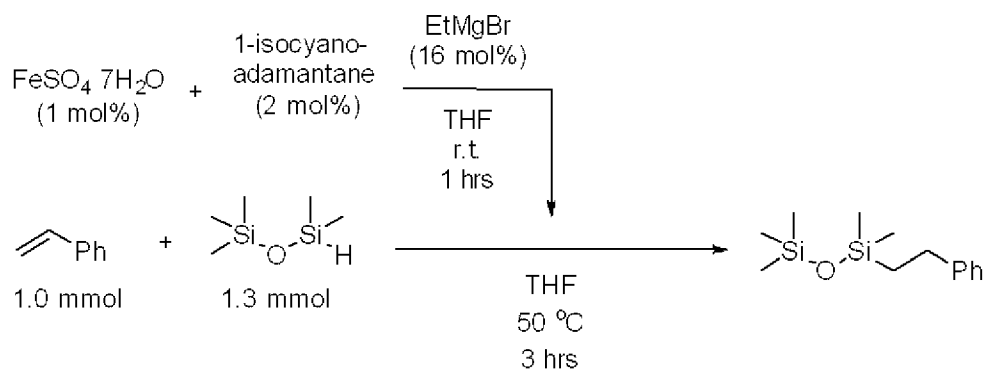
ジメトキシメチルシランを用いない以外は、実施例 6 2 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみが見られ、反応していない

ことを確認した。

[0226] [表21]

	金属触媒	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 6 2	鉄錯体 A	ジメトキシメチルシラン	> 99	> 99
比較例 6	鉄錯体 A	無	0	0

[0227] [化28]



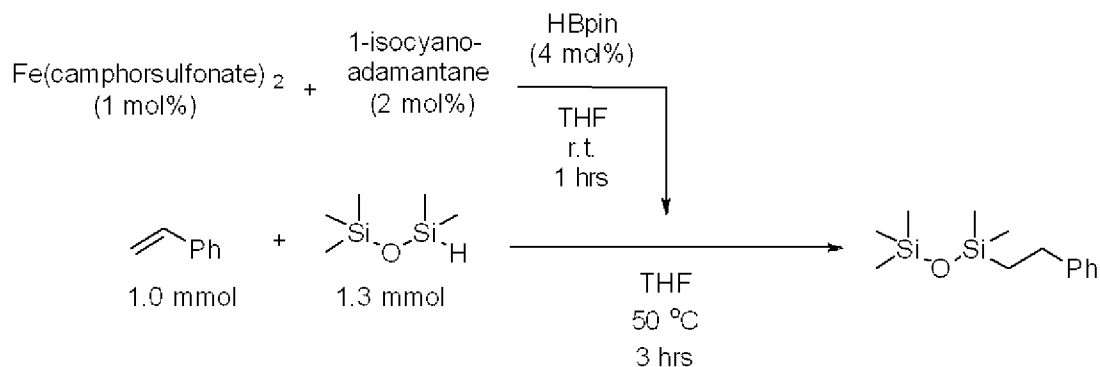
[0228] [実施例 6 3] 触媒として硫酸鉄 7 水和物、助触媒として EtMgBr を用いたヒドロシリル化反応

20 mL シュレンクチューブに、硫酸鉄 7 水和物 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL、スチレン 115 μL (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、0 °C に冷却した。そこに、 EtMgBr の THF 溶液 (1.0 M) 160 μL (0.16 mmol) を加え、50 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 22 に示す。

[0229] [表22]

	金属触媒	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 6 3	硫酸鉄 7 水和物	EtMgBr	1	1

[0230] [化29]



[0231] [実施例64] 触媒としてカンファスルホン酸鉄、助触媒としてHBpinを用いたヒドロシリル化反応

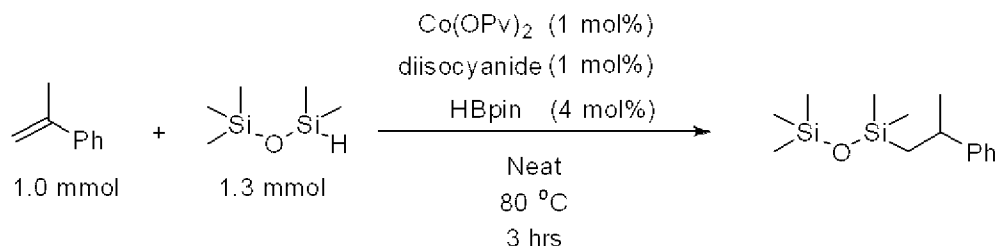
反応容器に、合成例4で合成したカンファスルホン酸鉄5mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン3mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL、HBpin 5mg (0.04 mmol)を加え、室温で1時間撹拌した。その後、スチレン115 μL (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μL (1.3 mmol)を加え、50 °Cで3時間撹拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表23に示す。

[0232] [表23]

	金属触媒	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例64	カンファスルホン酸鉄	HBpin	4	4

[0233] (20) ピナコールボランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸コバルトと各種ジイソシアニド配位子を用いたα-メチルスチレンの1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサンによる無溶媒条件でのヒドロシリル化反応

[化30]



[0234] [実施例 6 5] ジイソシアニド配位子として、1, 6-ジイソシアノヘキサンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol)、1, 6-ジイソシアノヘキサン 1 mg (0.01 mmol)、HBpin 5 mg (0.04 mmol)、 α -メチルスチレン 130 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 255 μ L (1.3 mmol) を加えて、80 °C で 3 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 24 に示す。

[0235] [実施例 6 6] ジイソシアニド配位子として、1, 8-ジイソシアノオクタンを用いたヒドロシリル化反応

ジイソシアニド配位子として 1, 8-ジイソシアノオクタン 2 mg (0.01 mmol) を用いた以外は、実施例 6 5 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 24 に示す。

[0236] [比較例 7] HBpin を用いない実施例 6 5 のヒドロシリル化反応

HBpin を用いない以外は、実施例 6 5 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定し

た。その結果、原料のシグナルのみが見られ、反応していないことを確認した。その結果を表 24 に示す。

[0237] [比較例 8] H B p i n を用いない実施例 66 のヒドロシリル化反応

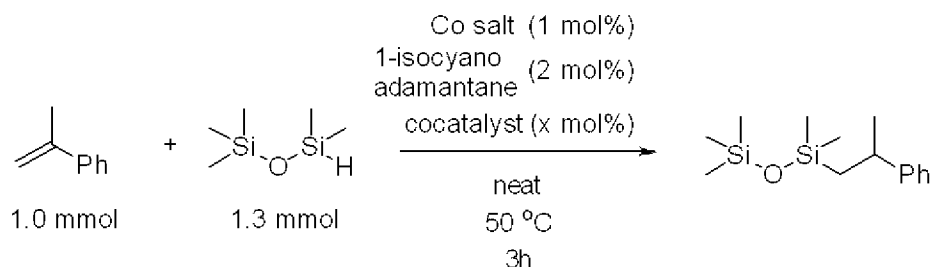
H B p i n を用いない以外は、実施例 66 と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみが見られ、反応していないことを確認した。その結果を表 24 に示す。

[0238] [表24]

	ジイソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 65	1, 6-ジイソシアノヘキサン	11	11
実施例 66	1, 8-ジイソシアノオクタン	8	8
比較例 7	1, 6-ジイソシアノヘキサン	0	0
比較例 8	1, 8-ジイソシアノオクタン	0	0

[0239] (21) ボランまたはヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルトカルボン酸塩 A と 1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化31]



[0240] [実施例 67] 9-BBN をヒドロシリル化用助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例 5 で得られたコバルトカルボン酸塩 A 9 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 5 mg (0.03 mmol)、9-BBN 2 mg (0.01 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-

テトラメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表25に示す。

[0241] [実施例68] ジメトキシメチルシランをヒドロシリル化用助触媒として用いたヒドロシリル化反応

9-BBNの代わりにジメトキシメチルシラン4 mg (0.04 mmol)を用いた以外は、実施例67と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表25に示す。

[0242] [実施例69] ジエトキシメチルシランをヒドロシリル化用助触媒として用いたヒドロシリル化反応

9-BBNの代わりにジエトキシメチルシラン5 mg (0.04 mmol)を用いた以外は、実施例67と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表25に示す。

[0243] [比較例9] 助触媒を用いないヒドロシリル化反応

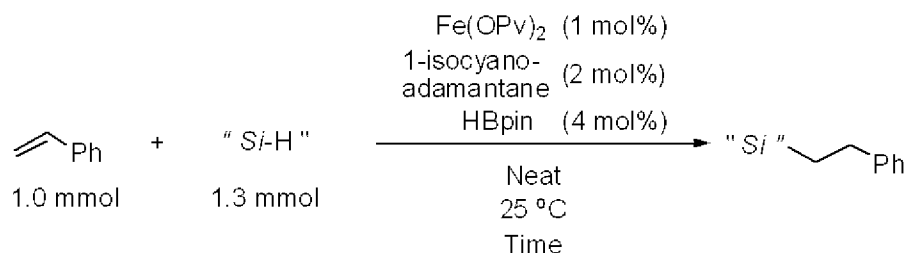
9-BBNを用いない以外は、実施例67と同様の手順で反応を行った。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが残存し、生成物のシグナルがほぼ見られないことを確認した。その結果を表25に示す。

[表25]

	助触媒	x (mol%)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 6 7	9-BBN	1	6.8	6.8
実施例 6 8	ジメトキシメチルシラン	4	7.5	7.5
実施例 6 9	ジエトキシメチルシラン	4	9.6	9.6
比較例 9	—	—	2	2

[0244] (22) ピナコールボランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸鉄と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの各種ヒドロシランによる無溶媒条件でのヒドロシリル化反応

[化32]



[0245] [実施例 70] ジメチルフェニルシランによるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、HBpin 5 mg (0.04 mmol)、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、ジメチルフェニルシラン 202 μ L (1.3 mmol) を加え、25°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 1.15 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 26 に示す。

¹H-NMR (396 MHz, CDCl₃) δ : 7.57–7.53 (m, 2H), 7.40–7.36 (m, 3H), 7.30–7.14 (m, 5H), 2.68–2.62 (m, 2H), 1.18–1.11 (m, 2H), 0.30 (s, 6H).

[0246] [実施例 7 1] 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、HBpin 5 mg (0.04 mmol)、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 353 μ L (1.3 mmol) を加え、25℃で 24 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.83 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 26 に示す。

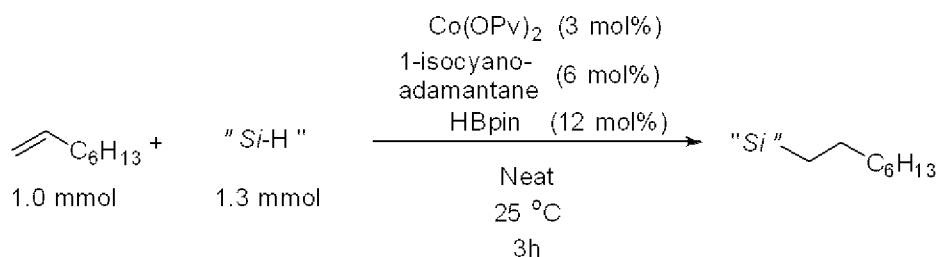
¹H-NMR (396 MHz, CDCl₃) δ : 7.30–7.25 (m, 2H), 7.21–7.14 (m, 3H), 2.66–2.61 (m, 2H), 0.86–0.80 (m, 2H), 0.11 (s, 18H), 0.03 (s, 3H).

[0247] [表26]

	ヒドロシラン (mmol)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 7 0	ジメチルフェニルシラン	3	> 99	95
実施例 7 1	1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン	24	22	10

[0248] (23) ボランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸コバルトと 1-イソシアノアダマンタンを用いたアルケンの各種ヒドロシランによるヒドロシリル化反応

[化33]



[0249] [実施例 7 2] ジメチルフェニルシランによるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、HBpin 15 mg (0.12 mmol)、1-オクテン 157 μ L (1.0 mmol)、ジメチルフェニルシラン 202 μ L (1.3 mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.73 ppm の三重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 27 に示す。

¹H-NMR (396 MHz, CDCl₃) δ : 7.57–7.47 (m, 2H), 7.36–7.32 (m, 3H), 1.35–1.16 (br, 12H), 0.87 (t, J=6.8, 3H), 0.73 (t, J=7.7, 2H), 0.25 (s, 6H).

[0250] [実施例 7 3] 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、HBpin 15 mg (0.12 mmol)、1-オクテン 157 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 353 μ L (1.3 mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.46 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 27 に示す。

¹H-NMR (396 MHz, CDCl₃) δ : 1.35–1.23 (m, 12H), 0.90 (t, J=6.9, 3H), 0.48–0.44 (m, 2H), 0.10 (s, 18H), 0.01 (s, 3H).

[0251] [実施例 7 4] トリエチルシランによるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、HBpin 15 mg (0.12 mmol)、1-オクテン 157 μ L (1.0 mmol)、トリエチルシラン 207 μ L (1.3 mmol) を加え、25°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.50 ppm の 4 重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 27 に示す。

¹H-NMR (396 MHz, CDCl₃) δ : 1.40–1.17 (m, 12 H), 0.93 (t, J = 7.7, 9 H), 0.89 (t, J = 7.7, 3 H), 0.50 (q, J = 7.7, 8 H).

[0252] [実施例 7 5] トリエトキシシランによるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、HBpin 15 mg (0.12 mmol)、1-オクテン 157 μ L (1.0 mmol)、トリエトキシシラン 237 μ L (1.3 mmol) を加えて、25°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.63 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 27 に示す。

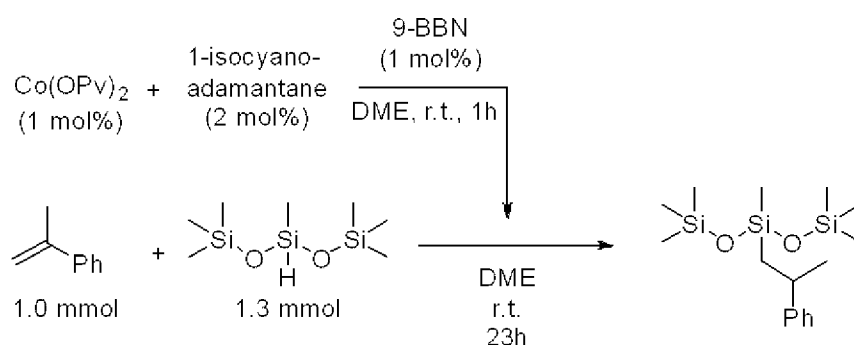
¹H-NMR (396 MHz, CDCl₃) δ : 3.89–3.77 (m, 6 H), 1.43–1.20 (m, 21 H), 0.93–0.84 (m, 3 H), 0.66–0.61 (m, 2 H).

[0253]

[表27]

	ヒドロシラン	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 7 2	ジメチルフェニルシラン	> 99	> 99
実施例 7 3	1, 1, 1, 3, 5, 5, 5- ヘプタメチルトリシロキサン	> 99	79
実施例 7 4	トリエチルシラン	> 99	11
実施例 7 5	トリエトキシシラン	> 99	8

[0254] [化34]



[0255] [実施例 7 6] 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、9-BBN 2 mg (0.01 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン 130 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 353 μ L (1.3 mmol) を加え、室温で 23 時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.87 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 28 に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (396 MHz, CDCl_3) δ : 7.32–7.12 (m, 5H), 2.91 (tq, $J=6.8$, $J=7.3$, 1H), 1.27 (d, $J=7.3$, 3H), 0.94–0.81 (m, 2H), 0.08 (s, 9H)

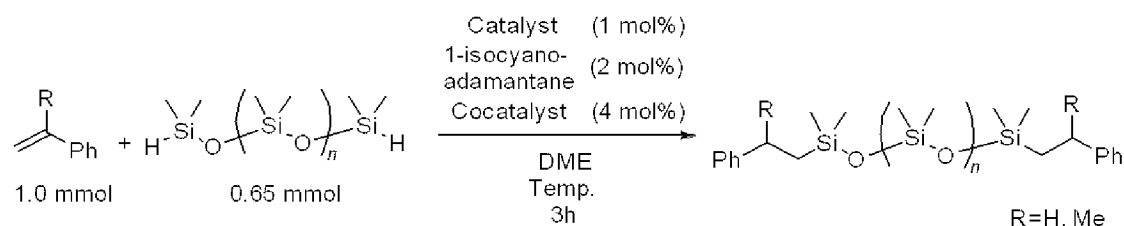
), 0.07 (s, 9H), -0.12 (s, 3H).

[0256] [表28]

	ヒドロシラン	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 7 6	1, 1, 1, 3, 5, 5, 5- ヘプタメチルトリシロキサン	> 99	> 99

[0257] (24) ボランまたはヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、アルケンのヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）によるヒドロシリル化反応

[化35]



[0258] [実施例 7 7] HBpinを助触媒とした、ピバル酸鉄と1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンのヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）によるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例1で得られたピバル酸鉄3mg (0.01mmol)、1-イソシアノアダマンタン3mg (0.02mmol)、DME 0.1mL、HBpin 5mg (0.04mmol)を加えて溶解させた。そこに、スチレン115μL (1.0mmol)、ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）1.30g (0.65mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.83ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表29に示す。

¹H-NMR (396MHz, CDCl₃) δ: 0.07 (br), 0.88-

0.95 (m, 4H), 2.62–2.69 (m, 4H), 7.13–7.33 (m, 10H).

[0259] [実施例 78] ジメトキシメチルシランを助触媒とした、ピバル酸鉄と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンのヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度 27）によるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、ジメトキシメチルシラン 4 mg (0.04 mmol) を加えて攪拌した。そこに、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度 27）1.30 g (0.65 mmol) を加え、50°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.83 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 29 に示す。

[0260] [実施例 79] HBpin を助触媒とした、ピバル酸コバルトと 1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンのヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度 27）によるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、HBpin 5 mg (0.04 mmol) を加えて溶解させた。そこに、 α -メチルスチレン 130 μ L (1.0 mmol)、ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度 27）1.30 g (0.65 mmol) を加え、80°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 29 に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (396 MHz, CDCl_3) δ : 7.30–7.14 (m, 10 H), 2.95–2.90 (m, 2 H), 1.28 (d, $J=6.8$, 6 H), 1.02–0.90 (m, 4 H), 0.07 (br), 0.04 (s), –0.03 (s), –0.06 (s).

[0261] [実施例80] 9-BBNを助触媒とした、ピバル酸コバルトと1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンのヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）によるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、9-BBN 2 mg (0.01 mmol)を加えて溶解させた。そこに、 α -メチルスチレン130 μL (1.0 mmol)、ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）1.30 g (0.65 mmol)を加え、80℃で3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表29に示す。

[0262] [実施例81] ジメトキシメチルシランを助触媒とした、ピバル酸コバルトと1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンのヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）によるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、ジメトキシメチルシラン4 mg (0.04 mmol)を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン130 μL (1.0 mmol)、ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）1.30 g (0.65 mmol)を加え、80℃で3時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ

素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表29に示す。

[0263] [比較例10] 助触媒を用いないピバル酸鉄と1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンのヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）によるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例1で得られたピバル酸鉄3mg（0.01mmol）、1-イソシアノアダマンタン3mg（0.02mmol）、スチレン115μL（1.0mmol）、ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）1.30g（0.65mmol）を加えて、50℃で3時間撹拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみであった。その結果を表29に示す。

[0264] [比較例11] 助触媒を用いないヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）によるヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3mg（0.01mmol）、1-イソシアノアダマンタン3mg（0.02mmol）、α-メチルスチレン130μL（1.0mmol）、ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン（重合度27）1.30g（0.65mmol）を加えて、80℃で3時間撹拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみであった。その結果を表29に示す。

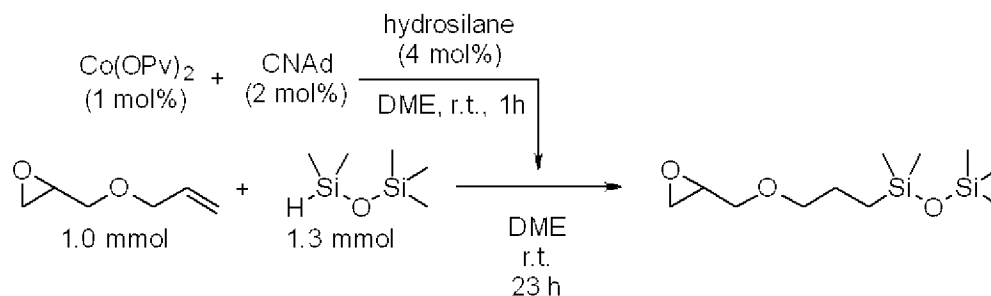
[0265]

[表29]

	触媒	アルケン	助触媒	反応温度 (℃)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 7 7	$\text{Fe}(\text{OPv})_2$	スチレン	H B p i n	5 0	> 9 9	> 9 9
実施例 7 8	$\text{Fe}(\text{OPv})_2$	スチレン	ジメトキシメ チルシラン	5 0	> 9 9	> 9 9
実施例 7 9	$\text{Co}(\text{OPv})_2$	α -メチルス チレン	H B p i n	8 0	5 1	5 1
実施例 8 0	$\text{Co}(\text{OPv})_2$	α -メチルス チレン	9-BBN	8 0	> 9 9	> 9 9
実施例 8 1	$\text{Co}(\text{OPv})_2$	α -メチルス チレン	ジメトキシメ チルシラン	8 0	> 9 9	> 9 9
比較例 1 0	$\text{Fe}(\text{OPv})_2$	スチレン	—	5 0	0	0
比較例 1 1	$\text{Co}(\text{OPv})_2$	α -メチルス チレン	—	8 0	0	0

[0266] (25) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸コバルトと1-イソシアノアダマンタンを用いたアリルグリシジルエーテルの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化36]



[0267] [実施例 8 2] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、紫色溶液が黒黄色溶液へと変化した。その後、アリルグリシジルエーテル 118 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加えて、室温で 23 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H

—NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.51ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表30に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (396MHz、 CDCl_3) δ : 3.72–3.69 (m, 1H), 3.51–3.38 (m, 3H), 3.18–3.13 (m, 1H), 2.80 (t, $J=4.8$, 1H), 2.62–2.60 (m, 1H), 1.61 (quin, $J=7.7$, 2H), 0.53–0.49 (m, 2H), 0.06 (s, 9H), 0.06 (s, 6H)。

[0268] [比較例12] 助触媒を用いないヒドロシリル化反応

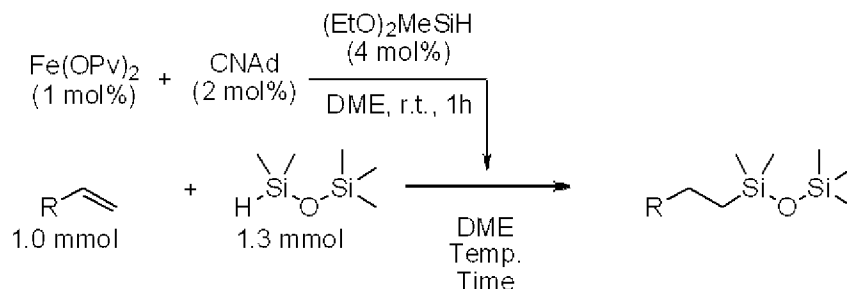
反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト2mg (0.01mmol)、1-イソシアノアダマンタン3mg (0.02mmol)、DME 0.1mLを加え、溶解させた。そこに、アリルグリシジルエーテル118 μL (1.0mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254 μL (1.3mmol)を加えて、室温で23時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルのみが確認された。その結果を表30に示す。

[0269] [表30]

	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例82	ジエトキシメチルシラン	>99	>99
比較例12	—	0	0

[0270] (26) ジエトキシメチルシランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸鉄と1-イソシアノアダマンタンを用いたアルケンの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化37]



[0271] [実施例 8 3] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いたアリルグリシジルエーテルのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、黄色溶液が橙色溶液へと変化した。その後、アリルグリシジルエーテル 118 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加えて、50°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.51 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 31 に示す。

[0272] [実施例 8 4] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いた N, N-ジエチルアリルアミンのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、橙色溶液が赤色溶液へと変化した。その後、N, N-ジエチルアリルアミン 113 mg (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加えて、50°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、¹H-

NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.46 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表31に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (396 MHz, CDCl_3) δ : 2.46–2.42 (m, 2H), 2.54–2.51 (m, 4H), 1.50–1.43 (m, 2H), 1.02 (t, $J=5.8$, 6H), 0.47–0.44 (m, 2H), 0.06 (s, 15H).

[0273] [実施例85] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いたN-アリルアニリンのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例1で得られたピバル酸鉄2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mLを加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン5 mg (0.04 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、橙色溶液が赤色溶液へと変化した。その後、N-アリルアニリン133 mg (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μL (1.3 mmol)を加えて、25℃で24時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.59 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表31に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (396 MHz, CDCl_3) δ : 7.17 (t, $J=7.7$, 2H), 6.68 (t, $J=7.7$, 1H), 6.60 (d, $J=7.7$, 2H), 3.67 (br, 1H), 3.10 (q, $J=5.8$, 2H), 1.67–1.60 (m, 2H), 0.61–0.57 (m, 2H), 0.07 (s, 15H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (99 MHz, CDCl_3) δ : 148.4, 129.2, 117.0, 112.7, 47.0, 23.4, 15.7, 2.0, 0.3.

^{29}Si -NMR (119 MHz, CDCl_3) δ : 7.67, 7.48.

[0274] [実施例 86] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いた 9-ビニルカルバゾールのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、橙色溶液が赤色溶液へと変化した。その後、9-ビニルカルバゾール 193 mg (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加えて、25°C で 3 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 1.14 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 31 に示す。

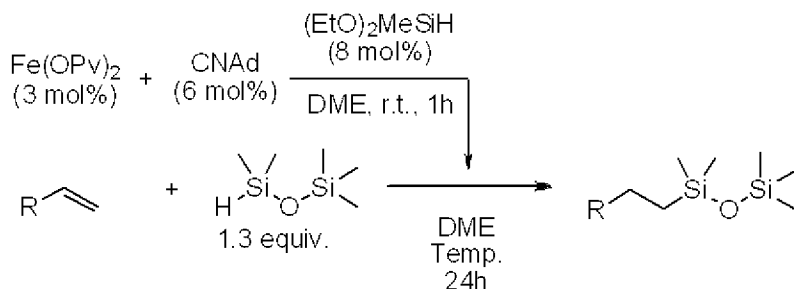
^1H -NMR (396 MHz, CDCl_3) δ : 8.11 (t, $J=7.7$, 2H), 7.47 (t, $J=7.7$, 2H), 7.39 (d, $J=7.7$, 2H), 7.23 (t, $J=7.7$, 2H), 4.41–4.36 (m, 2H), 1.14–1.19 (m, 2H), 0.17 (s, 6H), 0.16 (s, 9H)

[0275] [表31]

	アルケン	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 83	アリルグリシジルエーテル	50	3	67	40
実施例 84	N, N-ジエチルアリルアミン	50	24	88	6
実施例 85	N-アリルアニリン	25	24	>99	97
実施例 86	N-ビニルカルバゾール	25	3	>99	>99

[0276]

[化38]



[0277] [実施例 87] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いた N, N-ジメチルア릴アミンのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、DME 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン 11 mg (0.08 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、橙色溶液が赤色溶液へと変化した。その後、N,N-ジメチルアリルアミン 118 μ L (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加えて、80°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.48 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 32 に示す。

¹H-NMR (396 MHz、CDCl₃) δ: 2.42–2.38 (m, 2H), 2.38 (s, 6H), 1.52–1.46 (m, 2H), 0.50–0.46 (m, 2H), 0.06 (s, 15H).

[0278] [実施例 88] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いた 3-(2-メトキシエトキシ)-1-プロペンのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例1で得られたピバル酸鉄8mg (0.03mmol)、1-イソシアノアダマンタン10mg (0.06mmol)、DME 0.1mLを加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン11mg (0.08mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、橙色溶液が赤色

溶液へと変化した。その後、3-(2-メトキシエトキシ)-1-プロペン 116 mg (1.0 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol)を加えて、室温で24時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.49 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表32に示す。

^1H -NMR (396 MHz, CDCl_3) δ : 3.60–3.53 (m, 4H), 3.45–3.41 (m, 2H), 3.39 (s, 3H), 1.66–1.58 (m, 2H), 0.49–0.52 (m, 2H), 0.06 (s, 9H), 0.05 (s, 6H).

^{13}C -NMR (99 MHz, CDCl_3) δ : 74.3, 72.0, 69.9, 59.1, 23.4, 14.2, 1.9, 0.2.

^{29}Si -NMR (119 MHz, CDCl_3) δ : 7.63, 7.36.

[0279] [実施例89] 助触媒としてジエトキシメチルシランを用いた $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{OMe})$ のヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例1で得られたピバル酸鉄 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 10 mg (0.06 mmol)、DMEO、1 mLを加え、溶解させた。そこに、ジエトキシメチルシラン 11 mg (0.08 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、橙色溶液が赤色溶液へと変化した。その後、この溶液から1/3を反応溶液に取り、そこに $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{OMe}$ 43 mg (0.10 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン 19 mg (0.13 mmol)を加えて、室温で24時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.49 ppmの多重線を確認し

、その収率を求めた。その結果を表32に示す。

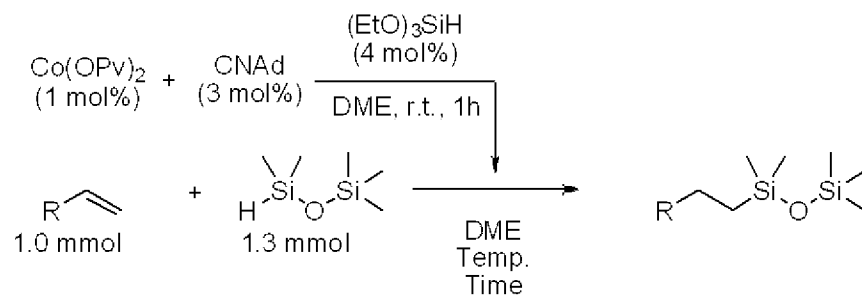
$^1\text{H-NMR}$ (396 MHz, CDCl_3) δ : 3.66–3.60 (br, 24 H), 3.60–3.56 (m, 2 H), 3.55–3.53 (m, 2 H), 3.41–3.37 (m, 5 H), 1.65–1.53 (m, 2 H), 0.52–0.46 (m, 2 H), 0.05 (s, 9 H), 0.04 (s, 6 H).

[0280] [表32]

	アルケン	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 87	N, N-ジメチルアリルアミン	80	>99	7
実施例 88	3-(2-メトキシエトキシ)-1-プロペン	室温	67	42
実施例 89	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8-\text{OMe}$	室温	89	62

[0281] (27) トリエトキシシランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸コバルトと1-イソシアノアダマンタンを用いたアルケンの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化39]



[0282] [実施例90] 助触媒としてトリエトキシシランを用いたN, N-ジメチルアリルアミンのヒドロシリル化反応

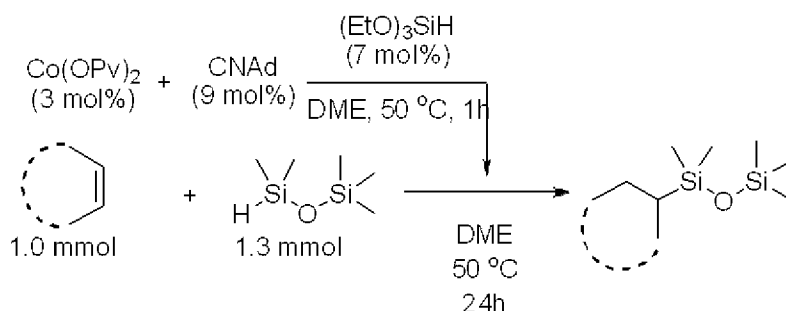
反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト2 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、DME 0.1 mLを加え、溶解させた。そこに、トリエトキシシラン7 mg (0.04 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その際、青色溶液が暗黄色

溶液へと変化した。その後、N, N-ジメチルアリルアミン 118 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加えて、80°Cで24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.48 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表33に示す。

[0283] [表33]

	アルケン	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 90	N, N-ジメチル アリルアミン	80	24	> 99	17

[0284] [化40]



[0285] [実施例 91] 助触媒としてトリエトキシシランを用いたシクロペンテンのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 15 mg (0.09 mmol)、DME 25 μ L を加え、溶解させた。そこに、トリエトキシシラン 12 mg (0.07 mmol) を加え、50°Cで1時間攪拌した。その際、青色溶液が暗黄色溶液へと変化した。その後、シクロペンテン 68 mg (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加えて、50°Cで24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグ

ナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.85 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 34 に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (396 MHz, CDCl_3) δ : 1.75–1.67 (m, 2H), 1.58–1.45 (m, 4H), 1.34–1.25 (m, 2H), 0.90–0.81 (m, 1H), 0.06 (s, 9H), 0.01 (s, 6H).

[0286] [実施例 92] 助触媒としてトリエトキシシランを用いたシクロヘキセンのヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 2 で得られたピバル酸コバルト 8 mg (0.03 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 15 mg (0.09 mmol)、DM E 50 μL を加え、溶解させた。そこに、トリエトキシシラン 12 mg (0.07 mmol) を加え、50°C で 1 時間攪拌した。その際、青色溶液が暗黄色溶液へと変化した。その後、シクロヘキセン 82 mg (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加えて、50°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.54 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 34 に示す。

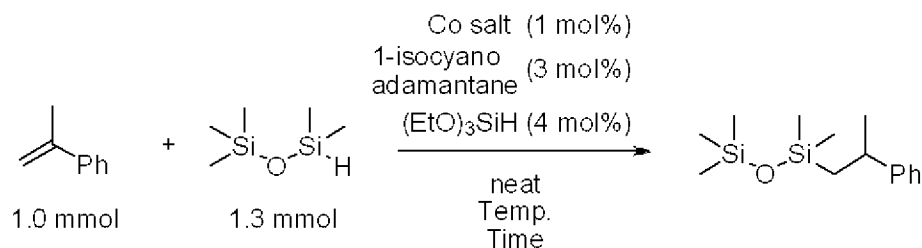
$^1\text{H-NMR}$ (396 MHz, CDCl_3) δ : 1.72–1.66 (m, 5H), 1.22–1.05 (m, 5H), 0.58–0.50 (m, 1H), 0.06 (s, 9H), 0.01 (s, 6H).

[0287] [表 34]

	アルケン	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 91	シクロペンテン	50	24	97	95
実施例 92	シクロヘキセン	50	24	55	54

[0288] (28) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルトカルボン酸塩と1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化41]



[0289] [実施例93] 触媒としてコバルトカルボン酸塩Bを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例6で得られたコバルトカルボン酸塩B 7 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 7 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254 μL (1.3 mmol)、 α -メチルスチレン130 μL (1.0 mmol)を加え、80℃で24時間撹拌した。冷却後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表35に示す。

[0290] [実施例94] 触媒としてコバルトカルボン酸塩Dを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例8で得られたコバルトカルボン酸塩D 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 7 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254 μL (1.3 mmol)、 α -メチルスチレン130 μL (1.0 mmol)を加え、80℃で24時間撹拌した。冷却後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定し

た。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表35に示す。

[0291] [実施例95] 触媒としてコバルトカルボン酸塩Eを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例9で得られたコバルトカルボン酸塩E 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、 $(EtO)_3SiH$ 7 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L (1.3 mmol)、 α -メチルスチレン130 μ L (1.0 mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表35に示す。

[0292] [実施例96] 触媒としてコバルトカルボン酸塩Fを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例10で得られたコバルトカルボン酸塩F 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、 $(EtO)_3SiH$ 7 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L (1.3 mmol)、 α -メチルスチレン130 μ L (1.0 mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表35に示す。

[0293]

[表35]

	触媒	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 9 3	コバルトカルボン酸塩 B	8 0	2 4	> 9 9	> 9 9
実施例 9 4	コバルトカルボン酸塩 D	8 0	2 4	> 9 9	> 9 9
実施例 9 5	コバルトカルボン酸塩 E	5 0	3	> 9 9	> 9 9
実施例 9 6	コバルトカルボン酸塩 F	5 0	3	> 9 9	> 9 9

[0294] [実施例 9 7] 触媒としてコバルトカルボン酸塩 E と 2, 6-ジイソプロピルフェニルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

1 0 0 m L 3 口フラスコに、触媒として合成例 9 で得られたコバルトカルボン酸塩 E 1 4 2 m g (0 . 2 5 m m o l)、イソシアニド配位子として 2, 6-ジイソプロピルフェニルイソシアニド 2 8 1 m g (1 . 5 m m o l)、トルエン 2 . 5 m L、助触媒として (MeO)₂MeSiH 1 5 9 m g (1 . 5 m m o l) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、溶液が濃紫色から茶色へと変化した。室温減圧下で十分にトルエンを除去した後、アルゴンガスで復圧した。その後、ヒドロシロキサンとして 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 1 4 . 4 3 g (6 5 m m o l)、1-オクテン 5 . 6 0 g (5 0 m m o l) を加え、1 2 0 °C で 1 0 時間攪拌した。冷却後、ガスクロマトグラフィー分析を行い、以下の計算式によって反応率を求めた。

[0295] [数1]

$$\text{反応率 (\%)} = \frac{\text{目的物成分のピーク面積}}{(\text{全ピーク面積} - \text{未反応ヒドロシロキサンのピーク面積})} \times 100$$

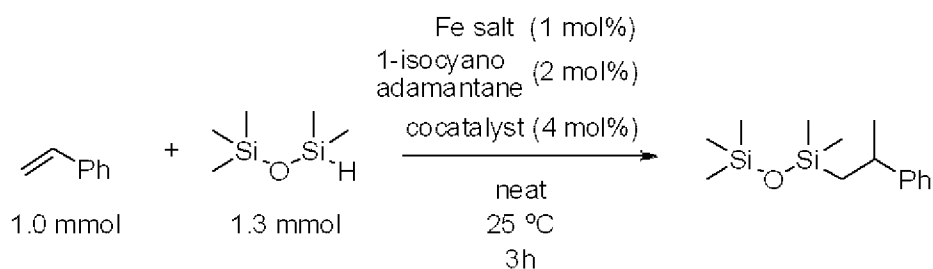
[0296] その結果を表 3 6 に示した。なお、目的物成分は蒸留単離後の¹H-NMR 分析及びガスクロマトグラフィー分析におけるリテンションタイムが、別途白金触媒を用いて合成した生成物と同じであることを確認した（なお、以降に示す実施例でガスクロマトグラフィーによる反応率決定は、同様にこの手順で行った）。

[表36]

	触媒	イソシアニド	転化率 (%)	反応率 (%)
実施例 9 7	コバルトカルボン 酸塩 E	2, 6-ジイソプロピル フェニルイソシアニド	> 99	72

[0297] (29) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、鉄カルボン酸塩と 1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化42]



[0298] [実施例 9 8] 触媒として鉄カルボン酸塩 A を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例 11 で得られた鉄カルボン酸塩 A 9 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 5 mg (0.03 mmol)、(EtO)₂MeSiH 5 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)、スチレン 115 μL (1.0 mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.89 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 37 に示す。

[0299] [実施例 9 9] 触媒として鉄カルボン酸塩 B を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例 12 で得られた鉄カルボン酸塩 B 7 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 5 mg (0.03 mmol)、(EtO)₂MeSiH 5 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)、スチレン

ン 115 μ L (1.0 mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表37に示す。

[0300] [実施例100] 触媒として鉄カルボン酸塩Cを用いたヒドロシリル化反応
反応容器に、触媒として合成例13で得られた鉄カルボン酸塩C 13 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、(EtO)₂MeSiH 5 mg (0.04 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L (1.3 mmol)、スチレン115 μ L (1.0 mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表37に示す。

[0301] [実施例101] 触媒として鉄カルボン酸塩Dを用いたヒドロシリル化反応
反応容器に、触媒として合成例14で得られた鉄カルボン酸塩D 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、(EtO)₂MeSiH 5 mg (0.04 mmol)、1,1,3,3,3-ペンタメチルジシロキサン254 μ L (1.3 mmol)、スチレン115 μ L (1.0 mmol) を加え、50℃で24時間攪拌した。冷却後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm 付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表37に示す。

[0302] [実施例102] 触媒として鉄カルボン酸塩Eを用いたヒドロシリル化反応
反応容器に、触媒として合成例15で得られた鉄カルボン酸塩E 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)

l)、 $(EtO)_2MeSiH_5$ 5 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol)、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表37に示す。

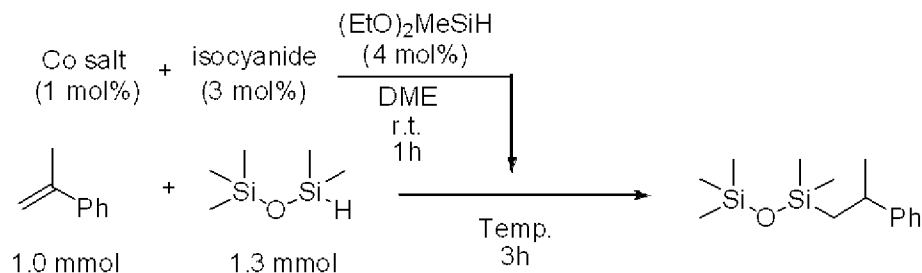
[0303] [実施例103] 触媒として鉄カルボン酸塩Fを用いたヒドロシリル化反応
 反応容器に、触媒として合成例16で得られた鉄カルボン酸塩F 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 5 mg (0.03 mmol)、 $(EtO)_2MeSiH_5$ 5 mg (0.04 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol)、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.89 ppm付近の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表37に示す。

[0304] [表37]

	触媒	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例98	鉄カルボン酸塩A	25	3	>99	>99
実施例99	鉄カルボン酸塩B	25	3	13	5
実施例100	鉄カルボン酸塩C	25	3	12	4
実施例101	鉄カルボン酸塩D	50	24	>99	>99
実施例102	鉄カルボン酸塩E	25	3	15	5
実施例103	鉄カルボン酸塩F	25	3	13	10

[0305] (30) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルト触媒とイソシアニドを用いた α -メチルスチレンの1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化43]



[0306] [実施例104] 触媒としてピバル酸コバルトとイソシアニドL-1を用いたヒドロシリル化反応

スクリーバイアルに、触媒として合成例2で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol)、イソシアニド配位子として合成例17で得られたイソシアニドL-1 11 mg (0.03 mmol)、DME 0.1 mL、助触媒として $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が黒黄色溶液へと変化した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol) を加え、50°Cで3時間攪拌した。冷却後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表38に示す。

[0307] [実施例105] 触媒としてピバル酸コバルトとイソシアニドL-2を用いたヒドロシリル化反応

スクリーバイアルに、触媒として合成例2で得られたピバル酸コバルト 3 mg (0.01 mmol)、イソシアニド配位子として合成例18で得られたイソシアニドL-2 14 mg (0.03 mmol)、DME 0.1 mL、助触媒として $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が黒黄色溶液へと変化した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol) を加え、50°Cで3時間攪拌した。冷却後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表38に示す。

[0308] [実施例106] 触媒としてピバル酸コバルトとイソシアニドL-3を用いたヒドロシリル化反応

スクリーバイアルに、触媒として合成例2で得られたピバル酸コバルトを3mg (0.01mmol)、イソシアニド配位子として合成例19で得られたイソシアニドL-3を4mg (0.015mmol)、DME (0.1mL)、助触媒として (EtO)₂MeSiH 5mg (0.04mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が黒黄色溶液へと変化した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254μL (1.3mmol)、α-メチルスチレン130μL (1.0mmol) を加え、50℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表38に示す。

[0309] [実施例107] 触媒としてコバルトカルボン酸塩AとイソシアニドL-1を用いたヒドロシリル化反応

スクリーバイアルに、触媒として合成例5で得られたコバルトカルボン酸塩A 9mg (0.01mmol)、イソシアニド配位子として合成例17で得られたイソシアニドL-1 11mg (0.03mmol)、DME 0.1mL、助触媒として (EtO)₂MeSiH 5mg (0.04mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が黒黄色溶液へと変化した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン254μL (1.3mmol)、α-メチルスチレン130μL (1.0mmol) を加え、50℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表38に示す。

[0310] [実施例108] 触媒としてピバル酸コバルトとメシチルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

スクリーバイアルに、触媒として合成例2で得られたピバル酸コバルトを3mg (0.01mmol)、イソシアニド配位子としてメシチルイソシアニドを4mg (0.03mmol)、DME (0.1mL)、助触媒として (EtO)₂MeSiH 5mg (0.04mmol) を加え、室温で1時間

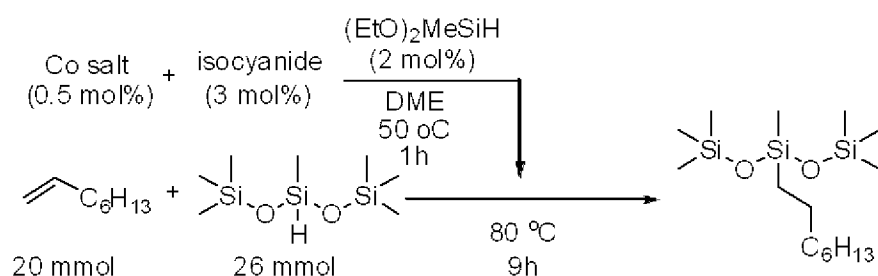
撈拌した。その際、紫色溶液が茶褐色溶液へと変化した。その後、ヒドロシリキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシリキサン254 μL (1.3 mmol)、 α -メチルステン130 μL (1.0 mmol)を加え、80℃で3時間撈拌した。冷却後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表38に示す。

[0311] [表38]

	触媒	イソシアニド	温度 (℃)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例104	ピバ酸コバルト	イソシアニドL-1	50	92	92
実施例105	ピバ酸コバルト	イソシアニドL-2	50	55	50
実施例106	ピバ酸コバルト	イソシアニドL-3	50	29	22
実施例107	コバルトカルボン酸塩A	イソシアニドL-1	50	34	34
実施例108	ピバ酸コバルト	メシチルイソシアニド	80	80	80

[0312] (31) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルトカルボン酸塩Eとイソシアニドを用いた1-オクテンの1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシリキサンによるヒドロシリル化反応

[化44]



[0313] [実施例109] イソシアニド配位子としてn-オクチルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

100 mL 3つ口フラスコに、合成例9で得られたコバルトカルボン酸塩E 57 mg (0.10 mmol)、イソシアニド配位子としてn-オクチルイソシアニド80 mg (0.57 mmol)、DME 1.0 mL、助触媒として $(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$ 54 mg (0.40 mmol)を加え、50℃で1時間撈拌した。その際、紫色溶液が黄緑色溶液へと変化した。その後、ヒ

ドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン5.78 g (26 mmol)、1-オクテン2.28 g (20 mmol)を加え、80℃で9時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表39に示す。

[0314] [実施例110] イソシアニド配位子として2-エチルヘキシルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

100 mL 3つ口フラスコに、合成例9で得られたコバルトカルボン酸塩E57 mg (0.10 mmol)、イソシアニド配位子として2-エチルヘキシルイソシアニド92 mg (0.66 mmol)、DME 1.0 mL、助触媒として(EtO)₂MeSiH54 mg (0.40 mmol)を加え、50℃で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が黄緑色溶液へと変化した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン5.78 g (26 mmol)、1-オクテン2.28 g (20 mmol)を加え、80℃で9時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表39に示す。

[0315] [実施例111] イソシアニド配位子としてステアリルイソシアニドを用いたヒドロシリル化反応

100 mL 3つ口フラスコに、合成例9で得られたコバルトカルボン酸塩E57 mg (0.10 mmol)、イソシアニド配位子としてステアリルイソシアニド167 mg (0.60 mmol)、DME 1.0 mL、助触媒として(EtO)₂MeSiH54 mg (0.40 mmol)を加え、50℃で1時間攪拌した。その際、紫色溶液が黄緑色溶液へと変化した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン5.81 g (26 mmol)、1-オクテン2.24 g (20 mmol)を加え、80℃で9時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表39に示す。

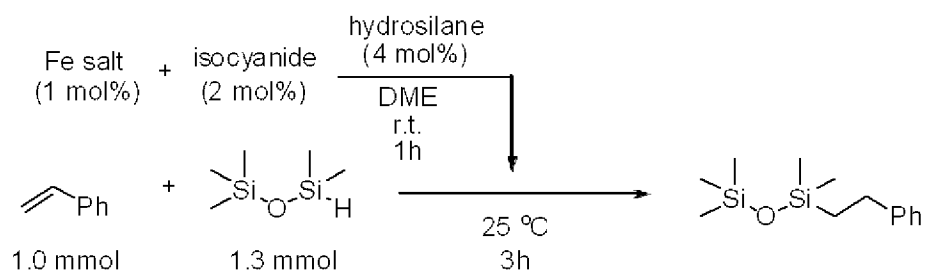
[0316]

[表39]

	触媒	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 1 0 9	コバルトカル ボン酸塩 F	<i>n</i> -オクチルイソ シアニド	> 9 9	3 6
実施例 1 1 0	コバルトカル ボン酸塩 F	2-エチルヘキシ ルイソシアニド	> 9 9	4 2
実施例 1 1 1	コバルトカル ボン酸塩 F	ステアリルイソシ アニド	> 9 9	3 2

[0317] (3 2) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、鉄触媒とイソシアニド L-1 ~ 3 を用いたスチレンの 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化45]



[0318] [実施例 1 1 2] 触媒としてピバル酸鉄とイソシアニド L-1 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、イソシアニド配位子として合成例 17 で得られたイソシアニド L-1 7 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、助触媒として (EtO)₂MeSiH 5 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間撹拌した。その後、ヒドロシロキサンとして 1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol)、スチレン 115 μL (1.0 mmol) を加え、25 °C で 3 時間撹拌した。冷却後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 40 に示す。

[0319] [実施例 1 1 3] 触媒としてピバル酸鉄とイソシアニド L-2 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01

mmol)、イソシアニド配位子として合成例18で得られたイソシアニドL-2 9mg (0.02mmol)、DME 0.1mL、助触媒として (MeO)₃SiH 5mg (0.04mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3mmol)、スチレン 115 μL (1.0mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表40に示す。

[0320] [実施例114] 触媒としてピバル酸コバルトとイソシアニドL-3を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例1で得られたピバル酸鉄を3mg (0.01mmol)、イソシアニド配位子として合成例19で得られたイソシアニドL-3を3mg (0.01mmol)、DME (0.1mL)、助触媒として (MeO)₃SiH 5mg (0.04mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3mmol)、スチレン 115 μL (1.0mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表40に示す。

[0321] [実施例115] 触媒として鉄カルボン酸塩AとイソシアニドL-1を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例11で得られた鉄カルボン酸塩A 9mg (0.01mmol)、イソシアニド配位子として合成例17で得られたイソシアニドL-1 7mg (0.02mmol)、DME 0.1mL、助触媒として (MeO)₃SiH 5mg (0.04mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3mmol)、スチレン 130 μL (1.0mmol) を加え、25℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表40に示す。

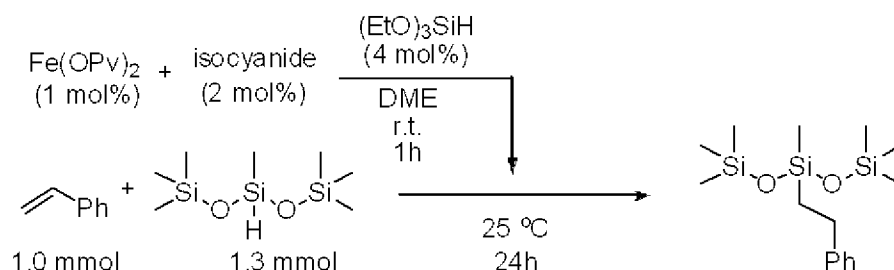
[0322]

[表40]

	触媒	イソシアニド	助触媒	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 1 1 2	ピバル酸鉄	イソシアニド L-1	$(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$	> 99	> 99
実施例 1 1 3	ピバル酸鉄	イソシアニド L-2	$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	67	67
実施例 1 1 4	ピバル酸鉄	イソシアニド L-3	$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	11	7
実施例 1 1 5	鉄カルボン酸塩 A	イソシアニド L-1	$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	> 99	> 99

[0323] (33) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、ピバル酸鉄を用いたスチレンの 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化46]



[0324] [実施例 1 1 6] イソシアニド配位子としてイソシアニド L-1 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、触媒として合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、イソシアニド配位子として合成例 17 で得られたイソシアニド L-1 7 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、助触媒として $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 7 mg (0.04 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、ヒドロシロキサンとして 1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 353 μL (1.3 mmol)、スチレン 115 μL (1.0 mmol) を加え、25 °C で 24 時間攪拌した。冷却後、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 4 1 に示す。

[0325] [実施例 1 1 7] イソシアニド配位子として n-ブチルイソシアニドを用い

たヒドロシリル化反応

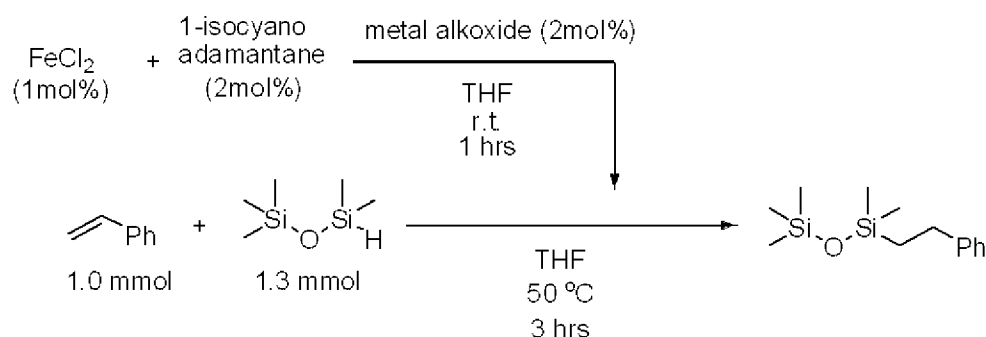
反応容器に、触媒として合成例1で得られたピバル酸鉄3mg (0.01 mmol)、イソシアニド配位子として*n*-ブチルイソシアニド2 μ L (0.02 mmol)、DME (0.1 mL)、助触媒として(EtO)₃SiH 7mg (0.04 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン353 μ L (1.3 mmol)、スチレン115 μ L (1.0 mmol)を加え、25℃で24時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表41に示す。

[0326] [表41]

	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 116	イソシアニド L-1	> 99	88
実施例 117	<i>n</i> -ブチルイソシアニド	> 99	94

[0327] (34) 金属アルコキシドをヒドロシリル化用助触媒とした、塩化鉄(II)と1-イソシアノアダマンタンを用いたスチレンの1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化47]



[0328] [実施例 118] リチウムトリメチルシロキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、FeCl₂ 1mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mLを加え、溶解させ

た。そこに、リチウムトリメチルシロキシド 2 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、透明溶液から黄色溶液へと変化した。その後、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、50°C で 3 時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 42 に示す。

[0329] [実施例 119] ナトリウムフェノキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

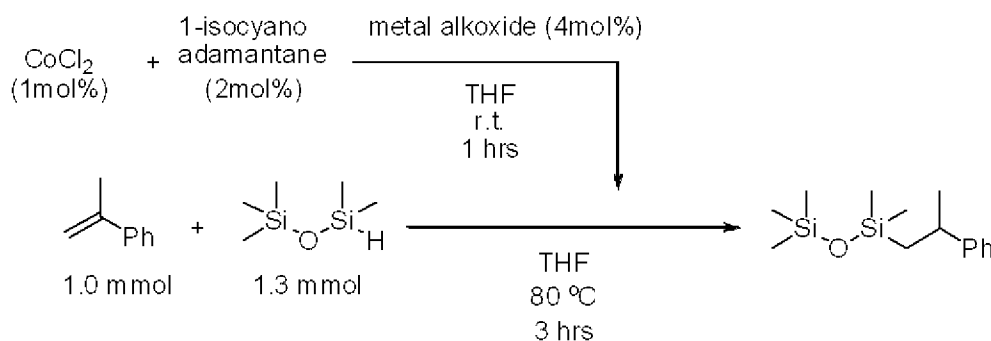
反応容器に、 FeCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ナトリウムフェノキシド 2 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μ L (1.3 mmol) を加え、50°C で 3 時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 42 に示す。

[0330] [表 42]

	金属アルコキシド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 118	リチウムトリメチルシロキシド	57	44
実施例 119	ナトリウムフェノキシド	>99	98

[0331] (35) 金属アルコキシドをヒドロシリル化用助触媒とした、塩化コバルト (II) と 1-イソシアノアダマンタンを用いた α -メチルスチレンの 1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化48]



[0332] [実施例 1 2 0] リチウムメトキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 CoCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、リチウムメトキシド 1 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、緑色溶液から暗黄色へと変化した。その後、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、80 °C で 3 時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 4 3 に示す。

[0333] [実施例 1 2 1] リチウムtertブトキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 CoCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、リチウムtertブトキシド 2 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、緑色溶液から暗黄色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、80 °C で 3 時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 4 3 に示す。

[0334] [実施例 1 2 2] ナトリウム *t*-ブトキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 CoCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ナトリウム *t*-ブトキシド 2 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、黄色溶液から暗黄色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、80°C で 3 時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 4 3 に示す。

[0335] [実施例 1 2 3] ナトリウムフェノキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 CoCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、ナトリウムフェノキシド 2 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、緑色溶液から暗黄色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加え、80°C で 3 時間攪拌した。冷却後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表 4 3 に示す。

[0336] [実施例 1 2 4] リチウムトリメチルシロキシドを助触媒として用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、 CoCl_2 1 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 3 mg (0.02 mmol)、THF 0.1 mL を加え、溶解させた。そこに、リチウムトリメチルシロキシド 2 mg (0.02 mmol) を加え、室温で 1 時間攪拌した。その際、緑色溶液から暗黄色溶液へと変化した。その後、 α -メチルスチレン 130 μL (1.0 mmol)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシロキサン 254 μL (1.3 mmol) を加

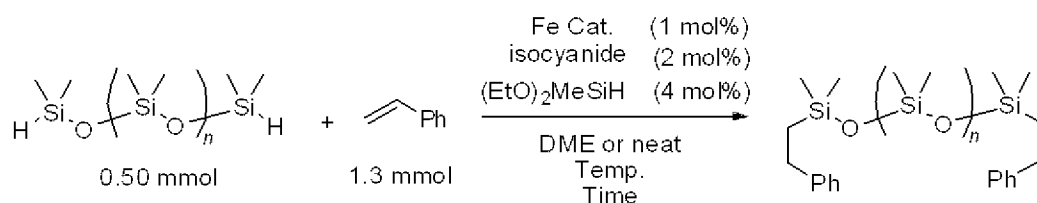
え、80℃で3時間攪拌した。冷却後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の収率を求めた。その結果を表43に示す。

[0337] [表43]

	金属アルコキシド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例120	リチウムメトキシド	42	42
実施例121	リチウムt-ブトキシド	78	78
実施例122	ナトリウムt-ブトキシド	>99	>99
実施例123	ナトリウムフェノキシド	95	95
実施例124	リチウムトリメチルシロキシド	46	46

[0338] (36) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、鉄触媒を用いたスチレンの両末端ヒドロシリルポリジメチルシロキサン（重合度27）によるヒドロシリル化反応

[化49]



[0339] [実施例125] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、鉄カルボン酸塩Fと1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例16で得られた鉄カルボン酸塩F6、2mg（0.01mmol）、1-イソシアノアダマンタン3mg（0.02mmol）、DME0.1mL、ジエトキシメチルシラン5mg（0.04mmol）を加え、室温で1時間攪拌した。そこに、スチレン115μL（1.3mmol）、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン（重合度27）1.07g（0.50mmol）を加え、室温で24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.83ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表44

に示す。

[0340] [実施例 1 2 6] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、ピバル酸鉄とイソシアニド L-1 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、合成例 1 7 で得られたイソシアニド L-1 7 mg (0.02 mmol)、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加えて攪拌した。そこに、スチレン 115 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン (重合度 27) 1.07 g (0.50 mmol) を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料の Si-H のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.83 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 4 4 に示す。

[0341] [実施例 1 2 7] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、鉄カルボン酸塩 B とイソシアニド L-1 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 2 で得られた鉄カルボン酸塩 B 7 mg (0.01 mmol)、イソシアニド L-1 7 mg (0.02 mmol)、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加えて攪拌した。そこに、スチレン 115 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン (重合度 27) 1.07 g (0.50 mmol) を加え、50℃で24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料の Si-H のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.83 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 4 4 に示す。

[0342] [実施例 1 2 8] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、鉄カルボン酸塩 E とイソシアニド L-1 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 5 で得られた鉄カルボン酸塩 E 6 mg (0.01 m

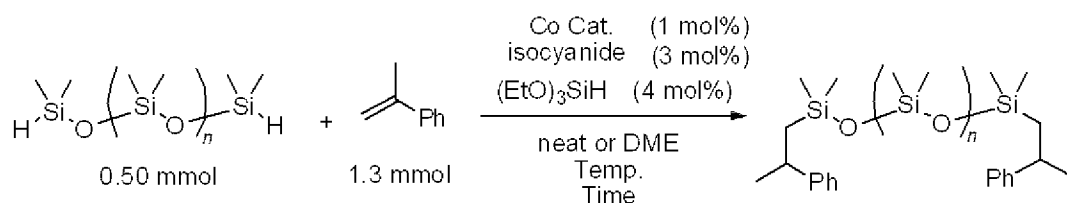
mol)、イソシアニドL-1 7mg (0.02mmol)、ジエトキシメチルシラン5mg (0.04mmol)を加えて攪拌した。そこに、スチレン115 μ L (1.3mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度27)1.07g (0.50mmol)を加え、50℃で24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.83ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表44に示す。

[0343] [表44]

	触媒	イソシアニド	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)
実施例125	鉄カルボン酸塩F	CNA d	室温	24	6	6
実施例126	ピバール酸鉄	イソシアニドL-1	50	3	98	98
実施例127	鉄カルボン酸塩B	イソシアニドL-1	50	24	97	92
実施例128	鉄カルボン酸塩E	イソシアニドL-1	50	24	97	92

[0344] (37) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルト触媒を用いた α -メチルスチレンの両末端ヒドロシリルポリジメチルシロキサン(n=27)によるヒドロシリル化反応

[化50]



[0345] [実施例129] トリエトキシシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩Aと1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例5で得られたコバルトカルボン酸塩A 9mg (0.0

1 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.03 mmol)、トリエトキシシラン7 mg (0.04 mmol)を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン168 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度27)1.07 g (0.50 mmol)を加え、80°Cで3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表45に示す。

[0346] [実施例130] トリエトキシシランを助触媒とした、ピバル酸コバルトとイソシアニドL-1を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3 mg (0.01 mmol)、イソシアニドL-1 11 mg (0.03 mmol)、トリエトキシシラン7 mg (0.04 mmol)を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン168 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度27)1.07 g (0.50 mmol)を加え、80°Cで3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表45に示す。

[0347] [実施例131] トリエトキシシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩AとイソシアニドL-1を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例5で得られたコバルトカルボン酸塩A 9 mg (0.01 mmol)、イソシアニドL-1 11 mg (0.03 mmol)、トリエトキシシラン7 mg (0.04 mmol)を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン168 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度27)1.07 g (0.50 m

m o l) を加え、80℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表45に示す。

[0348] [実施例132] トリエトキシシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩Eと1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例9で得られたコバルトカルボン酸塩E 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン5 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、トリエトキシシラン7 mg (0.04 mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン168 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度27) 1.07 g (0.50 mmol)を加え、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.96 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表45に示す。

[0349] [表45]

	触媒	イソシアニド	反応温度(℃)	反応時間(h)	転化率(%)	収率(%)
実施例129	コバルトカルボン酸塩A	CNA d	80	3	97	97
実施例130	ピバル酸コバルト	イソシアニドL-1	80	3	76	76
実施例131	コバルトカルボン酸塩A	イソシアニドL-1	80	3	78	78
実施例132	コバルトカルボン酸塩E	CNA d	50	3	97	97

[0350] (38) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルト触媒を用いた α -メチルスチレンの両末端ヒドロシリルポリジメチルシロキサン(重

合度 48 または 65) によるヒドロシリル化反応

[0351] [実施例 133] ジメトキシメチルシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩 E と 1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 9 で得られたコバルトカルボン酸塩 E 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 5 mg (0.03 mmol)、ジメトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン 168 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン (重合度 48) 1.846 g (0.50 mmol) を加え、80°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料の Si-H のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 46 に示す。

[0352] [実施例 134] ジメトキシメチルシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩 E と 1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 9 で得られたコバルトカルボン酸塩 E 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 5 mg (0.03 mmol)、ジメトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン 115 μ L (1.3 mmol)、両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン (重合度 65) 2.48 g (0.50 mmol) を加え、80°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料の Si-H のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.96 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 46 に示す。

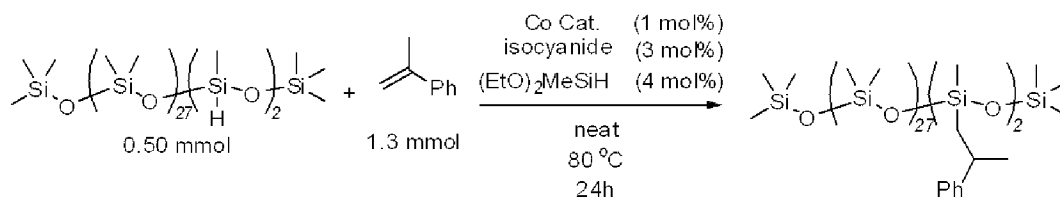
[0353]

[表46]

	ヒドロシラン	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 1 3 3	ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン (重合度 4 8)	> 9 9	> 9 9
実施例 1 3 4	ヒドロシラン両末端ポリジメチルシロキサン (重合度 6 5)	8 8	8 8

[0354] (3 9) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルト触媒を用いた α -メチルスチレンのヒドロメチルシロキシ含有ポリジメチルシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化51]



[0355] [実施例 1 3 5] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩 F と 1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 0 で得られたコバルトカルボン酸塩 F 6 mg (0.01 mmol)、1-イソシアノアダマンタン 5 mg (0.03 mmol)、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン 168 μL (1.3 mmol)、両末端トリメチルシリル基封鎖ポリ(ジメチルシロキサン・メチルヒドロシロキサン)共重合体 1.14 g (0.50 mmol) を加え、80 °C で 24 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが完全に消失したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.93 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 4 7 に示す。

^1H -NMR (396 MHz, CDCl_3) δ : 7.30–7.14 (m, 10 H), 2.99–2.93 (m, 1 H), 1.28 (d, $J=7.7$, 3 H)

), 0.98–0.87 (m, 2H), 0.07 (br), 0.05 (s),
–0.09 (s).

[0356] [実施例136] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、ピバル酸コバルトとイソシアニドL-1を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3mg (0.01mmol)、イソシアニドL-1 11mg (0.03mmol)、ジエトキシメチルシラン5mg (0.04mmol)を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン168 μ L (1.3mmol)、両末端トリメチルシリル基封鎖ポリ(ジメチルシロキサン・メチルヒドロシロキサン)共重合体1.14g (0.50mmol)を加え、80℃で24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.93ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表47に示す。

[0357] [実施例137] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩Aと1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例5で得られたコバルトカルボン酸塩A 9mg (0.01mmol)、1-イソシアノアダマンタン5mg (0.03mmol)、ジエトキシメチルシラン5mg (0.04mmol)を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン168 μ L (1.3mmol)、両末端トリメチルシリル基封鎖ポリ(ジメチルシロキサン・メチルヒドロシロキサン)共重合体1.14g (0.50mmol)を加え、80℃で24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.93ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表47に示す。

[0358] [実施例138] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、コバルトカルボ

ン酸塩EとイソシアニドL-1を用いたヒドロシリル化反応

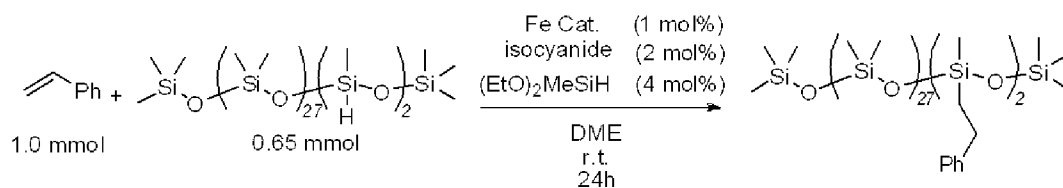
反応容器に、合成例9で得られたコバルトカルボン酸塩E 6 mg (0.01 mmol)、イソシアニドL-1 5 mg (0.03 mmol)、ジエトキシメチルシラン5 mg (0.04 mmol)を加えて攪拌した。そこに、 α -メチルスチレン168 μ L (1.3 mmol)、両末端トリメチルシリル基封鎖ポリ(ジメチルシロキサン・メチルヒドロシロキサン)共重合体1.14 g (0.50 mmol)を加え、80℃で24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.93 ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表47に示す。

[0359] [表47]

	触媒	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 135	コバルトカルボン酸塩F	CNA d	> 99	> 99
実施例 136	ピバル酸コバルト	イソシアニド L-1	89	89
実施例 137	コバルトカルボン酸塩A	CNA d	94	94
実施例 138	コバルトカルボン酸塩E	イソシアニド L-1	90	90

[0360] (40) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、鉄触媒を用いたスチレンのヒドロメチルシロキシ含有ポリジメチルシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化52]



[0361] [実施例 139] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、ピバル酸鉄とイ

ソシアニド L-1 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 1 で得られたピバル酸鉄 3 mg (0.01 mmol)、イソシアニド L-1 7 mg (0.02 mmol)、DME 0.1 mL、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加えて攪拌した。そこに、スチレン 115 μ L (1.0 mmol)、両末端トリメチルシリル基封鎖ポリ(ジメチルシロキサン・メチルヒドロシロキサン)共重合体 1.49 g (0.65 mmol) を加え、25°C で 24 時間攪拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.88 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 48 に示す。

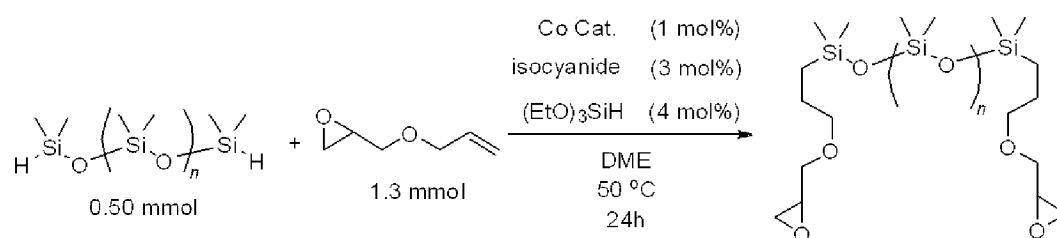
^1H -NMR (396 MHz, CDCl_3) δ : 7.30–7.14 (m, 10 H), 2.63–2.69 (m, 2 H), 0.91–0.85 (m, 4 H), 0.07 (br), 0.05 (s), –0.08 (s).

[0362] [表48]

	触媒	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 139	ピバル酸鉄	イソシアニド L-1	16	9

[0363] (41) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルト触媒を用いたアリルグリシジルエーテルの両末端ヒドロシリルポリジメチルシロキサン(重合度 27) によるヒドロシリル化反応

[化53]



[0364] [実施例 140] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、ピバル酸コバルトと 1-イソシアノアダマンタンを用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例2で得られたピバル酸コバルト3mg (0.01mmol)、1-イソシアノアダマンタン5mg (0.03mmol)、DME 0.1mL、ジエトキシメチルシラン7mg (0.04mmol)を加えて室温で1時間攪拌した。そこに、アリルグリシジルエーテル153 μ L (1.3mmol)、ヒドロシラン両末端ジメチルヒドロシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン(重合度27)1.07g (0.50mmol)を加え、50°Cで24時間攪拌した。反応終了後、¹H-NMRスペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料のSi-Hのシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである0.54ppmの多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表49に示す。

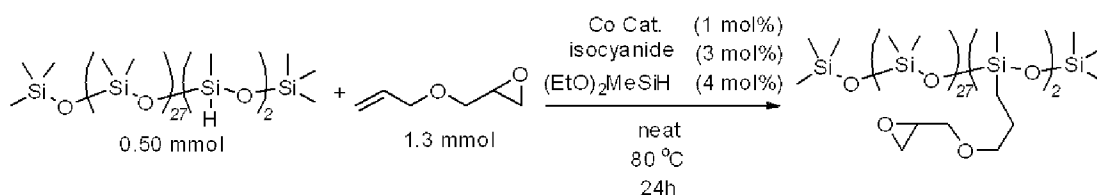
¹H-NMR (396MHz、CDCl₃) δ : 3.70 (m, 1H), 2.95–2.90 (m, 2H), 3.45 (m, 3H), 3.15 (m, 1H), 2.80 (m, 1H), 2.61 (m, 1H), 1.62 (m, 2H), 0.54 (m, 2H) 0.08 (br), 0.05 (s), –0.08 (s).

[0365] [表49]

	触媒	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例140	ピバル酸コバルト	CNA d	88	88

[0366] (42) ヒドロシランをヒドロシリル化用助触媒とした、コバルト触媒を用いた α -メチルスチレンのヒドロメチルシロキシ含有ポリジメチルシロキサンによるヒドロシリル化反応

[化54]



[0367] [実施例 1 4 1] ジエトキシメチルシランを助触媒とした、コバルトカルボン酸塩 E とイソシアニド L-1 を用いたヒドロシリル化反応

反応容器に、合成例 9 で得られたコバルトカルボン酸塩 E 6 mg (0.01 mmol)、イソシアニド L-1 11 mg (0.03 mmol)、ジエトキシメチルシラン 5 mg (0.04 mmol) を加えて室温で 1 時間撹拌した。そこに、アリルグリシジルエーテル 151 μ L (1.3 mmol)、両末端トリメチルシリル基封鎖ポリ(ジメチルシロキサン・メチルヒドロシロキサン)共重合体 1.14 g (0.50 mmol) を加え、80°C で 24 時間撹拌した。反応終了後、 ^1H -NMR スペクトルを測定して生成物の構造と収率を決定した。その結果、原料の Si-H のシグナルが減少したことを確認した。そして、目的生成物におけるケイ素に隣接する炭素上のプロトンのシグナルである 0.54 ppm の多重線を確認し、その収率を求めた。その結果を表 50 に示す。

^1H -NMR (396 MHz, CDCl_3) δ : 3.70 (m, 1H), 2.95–2.90 (m, 2H), 3.45 (m, 3H), 3.15 (m, 1H), 2.80 (m, 1H), 2.61 (m, 1H), 1.62 (m, 2H), 0.54 (m, 2H) 0.08 (br), 0.05 (s), –0.08 (s).

[0368] [表 50]

	触媒	イソシアニド	転化率 (%)	収率 (%)
実施例 1 4 1	コバルトカルボン酸塩 E	イソシアニド L-1	45	45

[0369] [実施例 1 4 2] 触媒として 2-エチルヘキサン酸コバルトを用いたヒドロシリル化反応

100 mL 3 口フラスコに、触媒として合成例 20 で得られた 2-エチルヘキサン酸コバルトを 86 mg (0.25 mmol)、イソシアニド配位子として 1-イソシアノアダマンタンを 242 mg (1.5 mmol)、トル

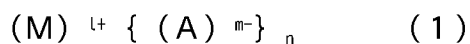
エン (2.5 mL)、助触媒として $(\text{MeO})_2\text{MeSiH}$ 159 mg (1.5 mmol) を加え、室温で1時間攪拌した。その際、溶液が濃紫色から茶色へと変化した。室温減圧下で十分にトルエンを除去した後、アルゴンガスで復圧した。その後、ヒドロシロキサンとして1, 1, 1-3-5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン 14.43 g (65 mmol)、1-オクテン 5.60 g (50 mmol) を加え、80℃で10時間攪拌した。冷却後、ガスクロマトグラフィー分析を行い、反応率を求めた。その結果を表51に示した。

[表51]

	触媒	イソシアニド	転化率 (%)	反応率 (%)
実施例 142	2-エチルヘキサン酸コバルト	1-イソシアノアダマンタン	> 99	86

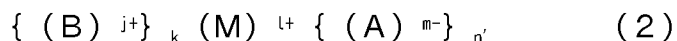
請求の範囲

[請求項1] (A) 式 (1) で示される中性金属塩、



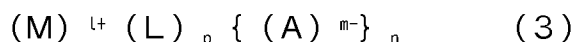
{式 (1) 中、Mは、テクネチウム、オスミウム、白金および銀を除く、周期表第7～11族の遷移金属元素を表し、単一の遷移金属からなる単核種または同一もしくは異なる遷移金属からなる多核種のいずれであってもよく、Aは、酸と塩基からなる化合物を $\{H^+\}_m (A)^{m-}$ で表した場合の共役塩基 $(A)^{m-}$ の成分に相当し、複数のAが含まれる場合、それらは互いに同一でも異なってもよく、lは、1～8の整数であって遷移金属Mの価数に等しく、mは、1～3の整数であり、 $l = m \times n$ を満たす。}

式 (2) で示されるアニオン性の錯イオン、および



{式 (2) 中、 $(B)^{j+}$ は、典型金属イオン、無機アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、および有機ホスホニウムイオンから選ばれる少なくとも一種を表し、MおよびAは、式 (1) と同じ意味を表し、jは、1～3の整数であり、lおよびmは、式 (1) と同じ意味を表し、 n' は、2～9の整数であり、 $j \times k + l = m \times n'$ を満たし、分子全体は中性である。}

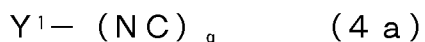
式 (3) で示されるカチオン性の錯イオン、



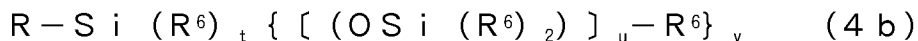
{式 (3) 中、MおよびAは、式 (1) と同じ意味を表し、Lは、中性配位子を表し、l、m、nは、式 (1) と同じ意味を表し、pは、1～6の整数である。}

から選ばれる少なくとも一種の金属化合物と、

(B) 式 (4 a) および式 (4 b) で表されるイソシアニド化合物から選ばれる少なくとも一種の配位子と、



{式(4 a)中、 Y^1 は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～30の一価有機基を表し、 q は、1～3の整数である。}



{式(4 b)中、 R^6 は、互いに独立して、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～30のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、並びに式(4 c)



の中から選択される1価有機基であり、かつ、全 R^6 基の中の1～3個が式(4 c)で示される有機基であり、

Y^2 は、置換されていてもよく、かつ、ケイ素、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～30の2価有機基を表し、

t は0～3の整数を表し、 u は0～3の整数を表し、かつ、 $t+u$ は3を満たし、 v は1～300の整数を表す。}

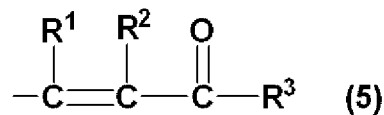
(C) 周期表の、水素、カドミウムおよび水銀を除く、第1族、第2族、第12族、第13族、および第14族の典型元素、並びに第3族、第4族および銀の遷移金属から選ばれる金属元素、並びにこの金属元素を含む有機金属化合物、金属ヒドリド化合物、金属アルコキシドおよび金属カルボン酸塩から選ばれる少なくとも一種の助触媒と、から調製されることを特徴とするヒドロシリル化反応触媒。

[請求項2]

脂肪族不飽和結合を有する化合物および／または $Si-H$ 基を有するヒドロシラン化合物もしくはオルガノヒドロポリシロキサン化合物が存在する、ヒドロシリル化反応の反応系内で調製される請求項1記載のヒドロシリル化反応触媒。

- [請求項3] 前記金属化合物が、式（１）で示される請求項１または２記載のヒドロシリル化反応触媒。
- [請求項4] 前記Mが、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケルおよびパラジウムから選ばれる少なくとも一種である請求項１～３のいずれか１項記載のヒドロシリル化反応触媒。
- [請求項5] 前記Mが、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも一種である請求項４記載のヒドロシリル化反応触媒。
- [請求項6] 前記酸と塩基からなる化合物 $\{H^+\}_m(A)^{-m}$ が、ハロゲン化水素、硝酸、リン酸、硫酸、過ハロゲン化酸、炭酸、青酸、カルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、スルホン酸、ジチオカルボン酸、ジチオカルバミン酸、アミジン酸、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、複素環含有アルコール、脂肪族チオール、芳香族チオール、オルガノシラノール、アンモニア、１級アミン、２級アミン、および炭化水素から選ばれる少なくとも一種である請求項１～５のいずれか１項記載のヒドロシリル化反応触媒。
- [請求項7] 前記式（１）において、mが１であり、Aがハロゲン原子である請求項１～５のいずれか１項記載のヒドロシリル化反応触媒。
- [請求項8] 前記式（１）において、mが１であり、Aが、O-D（Dは、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が１個またはそれ以上介在していてもよい炭素数１～２０の一価有機基を表す。）で示される請求項１～５のいずれか１項記載のヒドロシリル化反応触媒。
- [請求項9] 前記式（１）において、mが１であり、Aが、O-Eで示される請求項１～５のいずれか１項記載のヒドロシリル化反応触媒。
（Eは、式（５）

[化1]

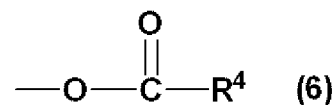


で示され、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、互いに独立して、水素原子または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表す。）

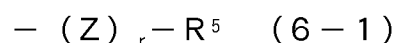
[請求項10]

前記Aが、式(6)で示される請求項1～5のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒。

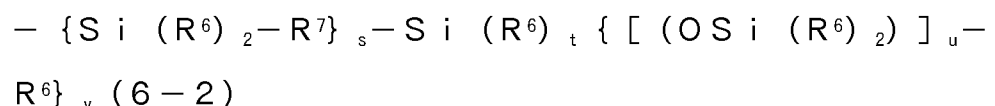
[化2]



(式(6)中、 R^4 は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基、または式(6-1)で表される一価有機基を表す。



式(6-1)中、Zは、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄、ケイ素およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の二価有機基を表し、 r は0または1の整数を表し、 R^5 は、式(6-2)で示されるシリル基またはポリオルガノシロキサン基を表す。

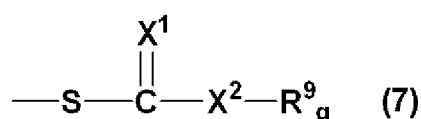


式(6-2)中、 R^6 は、互いに独立して、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1

～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基を表し、 R^7 は、炭素数1～10の二価炭化水素基を表し、 s は、0または1の整数を表し、 t は、0～3の整数を表し、 v は、0～3の整数を表し、かつ、 $t+v$ は、3を満たし、 u は、1～300の整数を表す。）

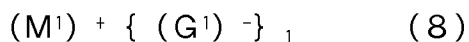
[請求項11] 前記Aが、式(7)で示される請求項1～5のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒。

[化3]



(式中、 X^1 は、酸素または硫黄原子を表し、 X^2 は、炭素、酸素、硫黄または窒素原子を表し、 g は、 X^2 が炭素原子の場合は3、窒素原子の場合は2、酸素または硫黄原子の場合は1を示し、 R^g は、置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表す。)

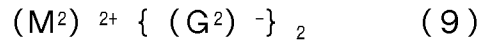
[請求項12] 前記助触媒が、式(8)で示される請求項1～11のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒。



(式中、 M^1 は、水素を除く第1族元素を表し、 G^1 は、水素原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

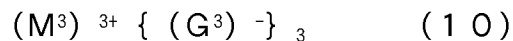
[請求項13] 前記助触媒が、式(9)で示される請求項1～11のいずれか1項

記載のヒドロシリル化反応触媒。



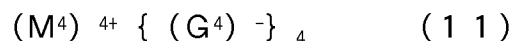
(式中、 M^2 は、第2族元素または亜鉛を表し、 G^2 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

[請求項14] 前記助触媒が、式(10)で示される請求項1～11のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒。



(式中、 M^3 は、第13族元素を表し、 G^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のオルガノシロキシ基、炭素数1～20のモノアルキルアミノ基、炭素数1～20のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数1～20のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

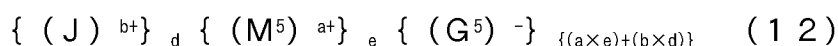
[請求項15] 前記助触媒が、式(11)で示される請求項1～11のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒。



(式中、 M^4 は、第4族元素または炭素を除く第14族元素を表し、 G^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリ

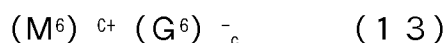
ールオキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオルガノシロキシ基、炭素数 1 ～ 20 のモノアルキルアミノ基、炭素数 1 ～ 20 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ～ 20 のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数 1 ～ 20 のジオルガノシリルアミノ基を表す。)

[請求項16] 前記助触媒が、式 (12) で示される請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項記載のヒドロシリル化反応触媒。



(式中、 $(J)^{b+}$ は、第 15 族オニウムイオン、典型金属イオンおよび遷移金属イオンから選ばれる少なくとも一種のイオンを表し、 M^5 は、亜鉛および第 13 族元素から選ばれる少なくとも一種を表し、 G^5 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、または有機ケイ素基もしくはエーテル基を含んでいてもよい、炭素数 1 ～ 20 の一価炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 20 のアリーロキシ基、炭素数 1 ～ 20 のオルガノシロキシ基、炭素数 1 ～ 20 のモノアルキルアミノ基、炭素数 1 ～ 20 のジアルキルアミノ基、炭素数 1 ～ 20 のモノアルキルモノオルガノシリルアミノ基、もしくは炭素数 1 ～ 20 のジオルガノシリルアミノ基を表し、 a は、1 ～ 3 の整数であり、 b 、 d 、および e は、互いに独立して、1 ～ 2 の整数である。)

[請求項17] 前記助触媒が、式 (13) で示される請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項記載のヒドロシリル化反応触媒。



(式中、 M^6 は、水素を除く第 1 族元素および銀から選ばれる少なくとも一種を表し、 G^6 は、 $-OR^8$ で示される基、 $-O-(CO)-R^8$ で示される基、または $-N(R^9)-C(R^9)=N(R^9)$ で示される基を表し、 R^8 は、互いに独立して、水素原子、または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が 1 個またはそれ以上介在していてもよい炭素数 1 ～ 20 の一価

有機基を表し、 R^9 は、互いに独立して、水素原子、または置換されていてもよく、かつ、酸素、窒素、ケイ素、硫黄およびリンから選ばれる原子が1個またはそれ以上介在していてもよい炭素数1～20の一価有機基を表し、 c は1～2の整数である。）

[請求項18] 前記助触媒が、式(14)で示される請求項1～11のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒。



(式中、 M^7 は、水素、カドミウムおよび水銀を除く、第1族、第2族および第12族元素から選択される0価の金属を表す。)

[請求項19] 前記式(9)において、前記 M^2 が、マグネシウムであり、前記 G^2 の一方が、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルコキシ基であり、前記 G^2 の他方が、有機ケイ素基またはエーテル基を含んでもよい炭素数1～20の一価炭化水素基である請求項13記載のヒドロシリル化反応触媒。

[請求項20] 前記式(10)において、前記 M^3 が、ホウ素またはアルミニウムであり、前記 G^3 が、互いに独立して、水素原子、炭素数1～20の一価炭化水素基または炭素数1～20のアルコキシ基である(ただし、 G^3 の少なくとも1つは水素原子である。)請求項14記載のヒドロシリル化反応触媒。

[請求項21] 前記式(10)において、前記 M^3 が、ホウ素またはアルミニウムであり、前記 G^3 が、互いに独立して、炭素数1～20の一価炭化水素基、ハロゲン原子または炭素数1～20のアルコキシ基である(ただし、 G^3 の少なくとも1つは前記一価炭化水素基である。)請求項14記載のヒドロシリル化反応触媒。

[請求項22] 前記式(11)において、前記 M^4 が、ケイ素であり、前記 G^4 が、互いに独立して、水素原子、炭素数1～20の一価炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数1～20のジアルキルアミノ基または炭素数6～20のアリールオキシ基である(ただ

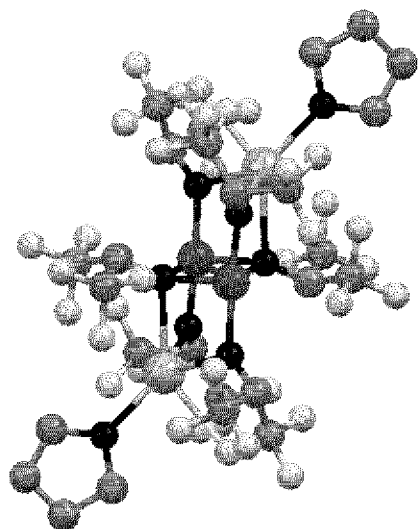
し、 G^4 の少なくとも1つは水素原子である。)請求項15記載のヒドロシリル化反応触媒。

[請求項23] 前記式(4a)で表されるイソシアニド化合物が、メシチルイソシアニド、*t*-ブチルイソシアニド、1-イソシアニドアダマンタン、シクロヘキシルイソシアニド、*n*-ブチルイソシアニドおよびキシリルイソシアニドから選ばれる少なくとも一種である請求項1~22のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒。

[請求項24] 請求項1~23のいずれか1項記載のヒドロシリル化反応触媒の存在下、脂肪族不飽和結合を有する化合物と、 $Si-H$ 結合を有するヒドロシラン化合物またはオルガノヒドロポリシロキサン化合物とをヒドロシリル化反応させることを特徴とする付加化合物の製造方法。

[請求項25] 前記脂肪族不飽和結合を有する化合物が、アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである請求項24記載の付加化合物の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J31/22(2006.01)i, C07F7/04(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74, C07F7/04, C07F7/08, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	HAGIWARA, Toshikazu, et al., Hydrosilylation of α -methylstyrene and ketones catalyzed by group 10 and rhodium isocyanide complexes, Journal of Molecular Catalysis, 1989, Vol.54, p.165-170, ISSN 0304-5102, particularly, Summary, Results and paragraph of discussion, Tables.1-4	1-7, 15, 22-24 25 8-14, 16-21
X Y A	ADAMS K. Paige, et al., The Catalytic Activity of Transition Metal Complexes of Sterically Hindered Isocyanides, Journal of Molecular Catalysis, 1985, Vol.29, p.201-208, ISSN 0304-5102, particularly, Summary, p.204-205, paragraph of Using rhodium complexes, Tables 2, 3	1, 2, 4, 6, 15, 22-24 25 3, 5, 7-14, 16-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September 2016 (12.09.16)Date of mailing of the international search report
27 September 2016 (27.09.16)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/133017 A1 (Kyushu University), 04 September 2014 (04.09.2014), claims 1, 2; paragraphs [0041] to [0042], [0068] & US 2016/0023196 A1 claims 1, 2; paragraphs [0095], [0099], [0140] & EP 2963047 A1 & CN 105026410 A & KR 10-2015-0125983 A	25
A	Daisuke NODA et al., "Sen'i Kinzokuen no Hydrosilane ni yoru Kasseika o Riyo shita Alkene no Hydrosilyl-ka", CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 95 Shunki Nenkai Koen Yokoshu II, 11 March 2015 (11.03.2015), page 284, 1 F3-50, ISSN 0285-7626	1-25
A	SUNADA, Yusuke, et al., Combinatorial Approach to the Catalytic Hydrosilylation of Styrene Derivatives: Catalyst Systems Composed of Organoiron(0) or (II) Precursors and Isocyanides, Organometallics, 2015.06.03, vol.34, p.2896-2906, ISSN 0276-7333, particularly, Abstract, Tables.1-5	1-25
A	JP 2-791 A (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 January 1990 (05.01.1990), claims; page 3, lower left column, line 9 to lower right column, line 4; table 1 & US 4921988 A claim 1; column 3, lines 38 to 50; table 1 & EP 321174 A2 & DE 3888647 T2	1-25
P,X	NODA,Daisuke, et al., Non-Precious-Metal Catalytic Systems Involving Iron or Cobalt Carboxylates and Alkyl Isocyanides for Hydrosilylation of Alkenes with Hydrosiloxanes, Journal of the American Chemical Society, 2016.01.13, vol.138, p.2480-2483, Supporting information, p.S-1-S-37,ISSN 0002-7863, Tables.1-4, Scheme.1, Tables.S1-S16	1-10,13-15, 19-25
P,X	WO 2016/024607 A1 (Kyushu University), 18 February 2016 (18.02.2016), claims; examples 1 to 68 (Family: none)	1-8,10,15, 22-25

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J31/22(2006.01)i, C07F7/04(2006.01)i, C07F7/08(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J21/00-38/74, C07F7/04, C07F7/08, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus (STN), JSTPlus /JST7580/ JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	HAGIWARA, Toshikazu, et al., Hydrosilylation of α -methylstyrene and ketones catalyzed by group 10 and rhodium isocyanide complexes, Journal of Molecular Catalysis, 1989, Vol. 54, p. 165-170, ISSN 0304-5102, 特に、Summary, Results and discussion の項, Tables. 1-4	1-7, 15, 22-24 25 8-14, 16-21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.09.2016

国際調査報告の発送日

27.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安齋 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	ADAMS K. Paige, et al., The Catalytic Activity of Transition Metal Complexes of Sterically Hindered Isocyanides, Journal of Molecular Catalysis, 1985, Vol.29, p.201-208, ISSN 0304-5102, 特に Summary, p.204-205 の Using rhodium complexes の項, Tables 2, 3	1, 2, 4, 6, 15, 22-24 25 3, 5, 7-14, 16-21
Y	WO 2014/133017 A1 (国立大学法人九州大学) 2014.09.04, 請求項 1, 2, [0041] - [0042], [0068] & US 2016/0023196 A1, Claims 1, 2, [0095], [0099], [0140] & EP 2963047 A1 & CN 105026410 A & KR 10-2015-0125983 A	25
A	野田 大輔, 他, 遷移金属塩のヒドロシランによる活性化を利用したアルケンのヒドロシリル化, 日本化学会第95春季年会講演予稿集 II, 2015.03.11, p.284, 1 F3-50, ISSN 0285-7626	1-25
A	SUNADA, Yusuke, et al., Combinatorial Approach to the Catalytic Hydrosilylation of Styrene Derivatives: Catalyst Systems Composed of Organoiron(0) or (II) Precursors and Isocyanides, Organometallics, 2015.06.03, vol.34, p.2896-2906, ISSN 0276-7333, 特に、Abstract, Tables.1-5	1-25
A	JP 2-791 A (東亜燃料工業株式会社) 1990.01.05, 特許請求の範囲, 3 頁左下欄 9 行-右下欄 4 行, 表 1 & US 4921988 A, Claim 1, 3 欄 38 行-50 行, Table.1 & EP 321174 A2 & DE 3888647 T2	1-25
P, X	NODA, Daisuke, et al., Non-Precious-Metal Catalytic Systems Involving Iron or Cobalt Carboxylates and Alkyl Isocyanides for Hydrosilylation of Alkenes with Hydrosiloxanes, Journal of the American Chemical Society, 2016.01.13, vol.138, p.2480-2483, Supporting information, p.S-1-S-37, ISSN 0002-7863, Tables.1-4, Scheme.1, Tables.S1-S16	1-10, 13-15, 19-25
P, X	WO 2016/024607 A1 (国立大学法人九州大学) 2016.02.18, 請求の範囲, 実施例 1 - 68 (ファミリーなし)	1-8, 10, 15, 22-25