

(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 9 月 14 日(14.09.2017)

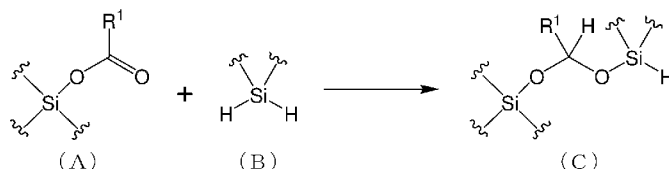


(10) 国際公開番号
WO 2017/154848 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/18 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008836
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 6 日(06.03.2017)
- (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 2016-045337 2016 年 3 月 9 日(09.03.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所
(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松本 和弘(MATSUMOTO, Kazuhiro); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 島田 茂(SHIMADA, Shigeru); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦(SATO, Kazuhiko); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 平川 明, 外(HIRAKAWA, Akira et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目 4 番 10 号 アクロポリス 2 1 ビル 8 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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), ユーロパ (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: SILYL ACETAL, OLIGOSILOXANE, AND PRODUCTION METHODS THEREFOR

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



(57) Abstract: The present invention enables the efficient production of a useful silyl acetal capable of efficiently inducing an oligosiloxane by means of a production method that includes an addition step for generating a silyl acetal having the structure represented by formula (C) by reacting, in the presence of an iridium complex and/or an iridium salt, an acyloxysilane having the structure represented by formula (A) and a hydrosilane having the structure represented by formula (B). (In formulas (A) to (C), R¹ represents a hydrogen atom or a C1-18 hydrocarbon group.)

(57) 要約: イリジウム錯体及び／又はイリジウム塩の存在下、下記式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランと下記式 (B) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程を含む製造方法によって、オリゴシロキサンに効率良く誘導することができる有用なシリルアセタールを効率良く製造することができる。(式 (A) ~ (C) 中、R¹は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

WO 2017/154848 A1

明 細 書

発明の名称：

シリルアセタール、オリゴシロキサン、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリルアセタール、オリゴシロキサン、及びそれらの製造方法に関し、より詳しくはイリジウム錯体等を利用したシリルアセタルの製造方法及びルイス酸を利用したオリゴシロキサンの製造方法、並びにこれらの製造方法を利用して製造することができるシリルアセタール及びオリゴシロキサンに関する。

背景技術

[0002] シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) は、有機骨格である炭素-炭素結合 ($\text{C}-\text{C}$) や炭素-酸素結合 ($\text{C}-\text{O}$) に比べて結合エネルギーが大きく、シロキサン結合を骨格とする有機ケイ素化合物は、耐久性、耐候性等に優れることが知られている。シロキサン結合の形成方法は古くから活発に検討されており、代表的な方法としてシラノール、アルコキシシラン、クロロシラン等の加水分解・脱水縮合による方法、クロロシランとシラノール（又はアルコキシシラン）のクロスカップリングによる方法、ヒドロシランとシラノール（又はアルコキシシラン）のクロスカップリングによる方法等が知られている。

[0003] 一方、炭素-酸素二重結合 ($\text{C}=\text{O}$) から炭素-酸素-ケイ素結合 ($\text{C}-\text{O}-\text{Si}$) を形成する反応としては、イリジウム触媒を用いたエステルヒドロシリル化反応（例えば、非特許文献1参照）やホウ素化合物を用いたカルボニル化合物のヒドロシリル化反応（例えば、非特許文献2参照）等が報告されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：C. Cheng, et al., Angew. Chem. In

t. Ed. 2012, 51, 9422.

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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、オリゴシロキサンやオリゴシロキサンに効率良く誘導することができる有用な中間体を提供することを目的とする。

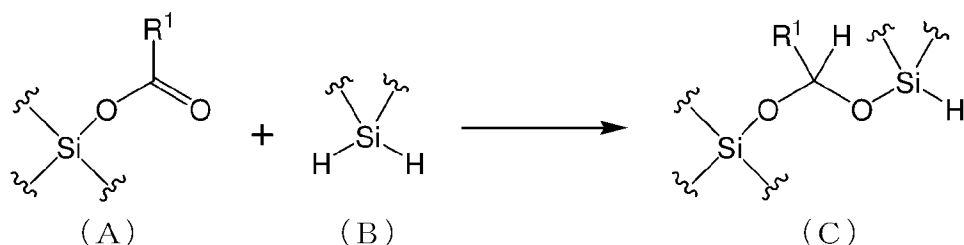
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、イリジウム錯体等の存在下でアシルオキシシランとヒドロシランが反応してシリルアセタールが生成すること、さらに生成したシリルアセタールがルイス酸の存在下で分子内転位を起こしてオリゴシロキサンが生成することを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は以下の通りである。

[0007] <1> イリジウム錯体及び／又はイリジウム塩の存在下、下記式（A）で表される構造を有するアシルオキシシランと下記式（B）で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式（C）で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程を含むことを特徴とするシリルアセタールの製造方法。

[化1]

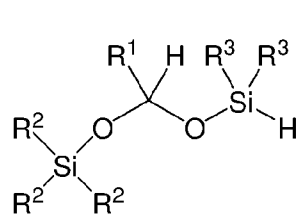


（式（A）～（C）中、R¹は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を表す。）

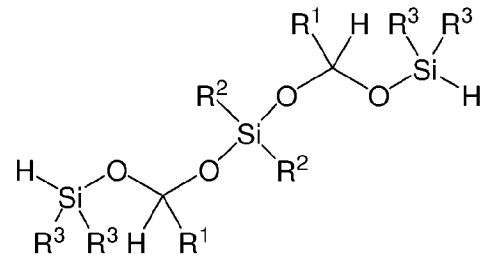
<2> 下記式（C-1）～（C-4）の何れかで表されるシリルアセタール

。

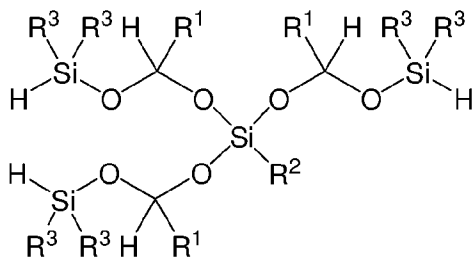
[化2]



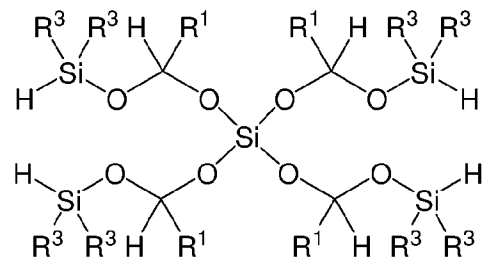
(C-1)



(C-2)



(C-3)

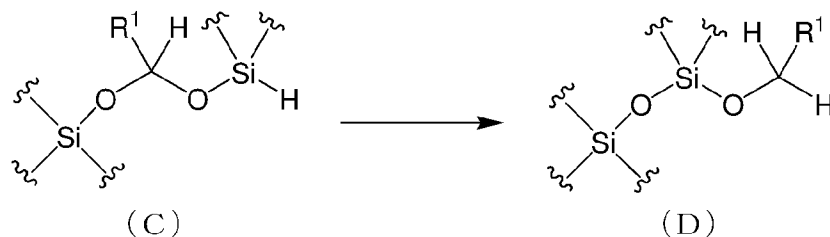


(C-4)

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

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

[化3]

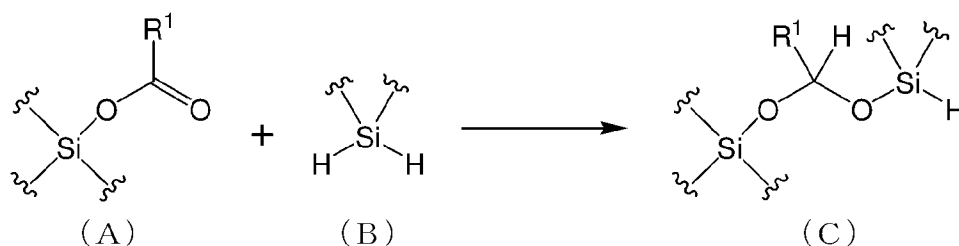


(式 (C) ~ (D) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

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

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

[化4]



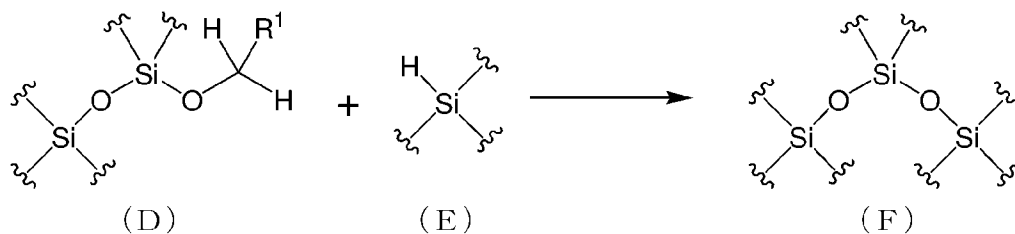
(式 (A) ~ (C) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

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

<7> ルイス酸の存在下、前記転位工程で得られた式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと下記式 (E) で表される構造を有するヒドロシ

ランを反応させて下記式（F）で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する置換工程を含む、＜3＞～＜6＞の何れかに記載のオリゴシロキサンの製造方法。

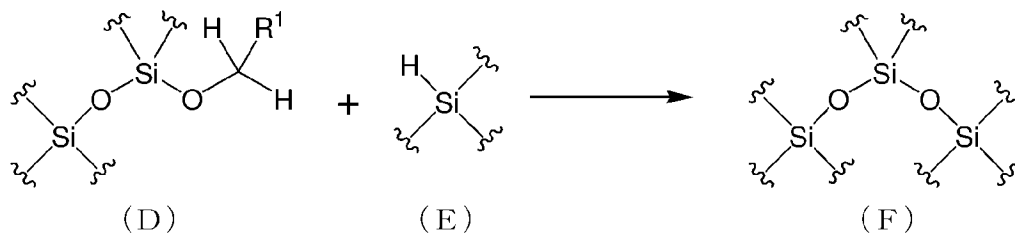
[化5]



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

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

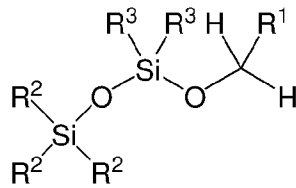
[化6]



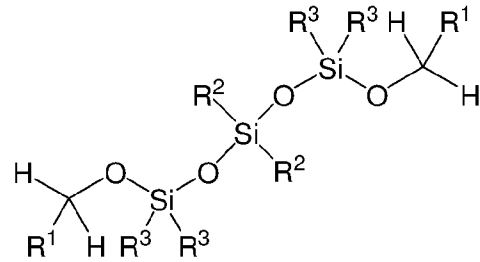
（式（D）～（F）中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を表す。）

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

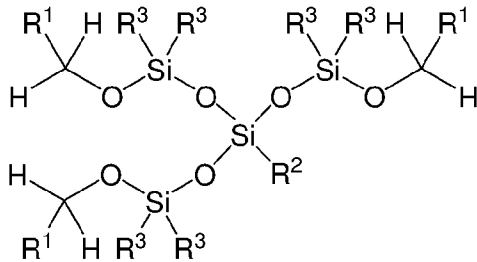
[化7]



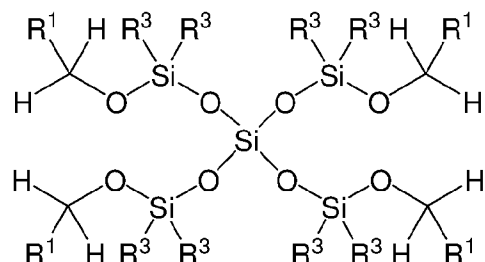
(D-1)



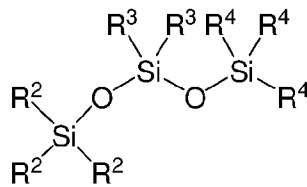
(D-2)



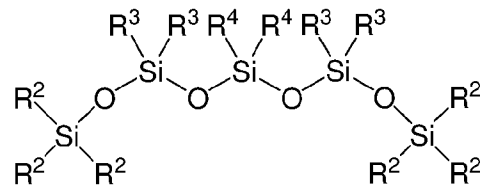
(D-3)



(D-4)



(F-1)



(F-2)

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

発明の効果

[0008] 本発明によれば、オリゴシロキサンとオリゴシロキサンに効率良く誘導することができる有用なシリルアセタールを提供することができる。

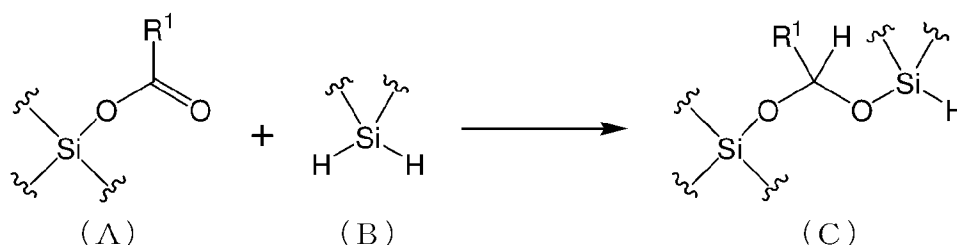
発明を実施するための形態

[0009] 本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0010] <シリルアセタールの製造方法>

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

[化8]



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

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

なお、式（A）～（C）中の波線は、その先の構造が任意であることを意味する。

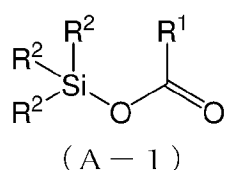
以下、「付加工程」について詳細に説明する。

[0011] 付加工程は、イリジウム錯体及び／又はイリジウム塩の存在下、式（A）

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

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

[化9]



（式（A-1）中、R¹は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立して炭素原子数1～18の炭化水素基、炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数1～18の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。）

R¹は「水素原子」、又は「炭素原子数1～18の炭化水素基」を表しているが、「炭化水素基」は、分岐構造、環状構造、及び炭素－炭素不飽和結合（炭素－炭素二重結合、炭素－炭素三重結合）のそれぞれを有していてもよく、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基等の何れであってもよいことを意味し、さらに酸素原子、ケイ素原子、又はハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよいことを意味する。従って、エーテル基（－O－）等の酸素原子、シリルオキシ基（－O－Si－）等の酸素原子及びケイ素原子、又はハロゲン原子を含む官能基（連結基）を炭素骨格の内部又は末端に含んでいてもよい。例えば－CH₂－O－CH₃のようなエーテル基を含む炭素原子数2の炭化水素基（メトキシメチル基）、及び－CH₂－O－Si（CH₃）₃のようなシリルオキシ基を含む

炭素原子数4の炭化水素基（トリメチルシリルオキシメチル基）等が含まれる。

R¹が炭化水素基である場合の炭素原子数は、好ましくは12以下、より好ましくは6以下であり、R¹が芳香族炭化水素基である場合の炭素原子数は、通常6以上である。

R¹としては、水素原子、メチル基（-CH₃, -Me）、エチル基（-C₂H₅, -Et）、n-プロピル基（-ⁿC₃H₇, -ⁿPr）、i-プロピル基（-ⁱC₃H₇, -ⁱPr）、n-ブチル基（-ⁿC₄H₉, -ⁿBu）、t-ブチル基（-^tC₄H₉, -^tBu）、n-ペンチル基（-ⁿC₅H₁₁）、n-ヘキシル基（-ⁿC₆H₁₃, -ⁿHex）、シクロヘキシル基（-^cC₆H₁₁, -Cy）、フェニル基（-C₆H₅, -Ph）、ナフチル基（-C₁₂H₇, -Naph）等が挙げられる。この中でも、メチル基、フェニル基等が特に好ましい。

[0012] R²はそれぞれ独立して「炭素原子数1～18の炭化水素基」、「炭素原子数1～12の炭化水素基を有するアルコキシ基」、「炭素原子数3～18の炭化水素基を有するシリルオキシ基」、「炭素原子数1～18の炭化水素基を有するアシルオキシ基」、又は「ハロゲン原子」を表しているが、「炭化水素基」はR¹の場合と同義である。

R²が炭化水素基である場合の炭素原子数は、好ましくは12以下、より好ましくは6以下であり、R²が芳香族炭化水素基である場合の炭素原子数は、通常6以上である。

R²がアルコキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは10以下、より好ましくは6以下である。

R²がシリルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは10以下、より好ましくは6以下である。

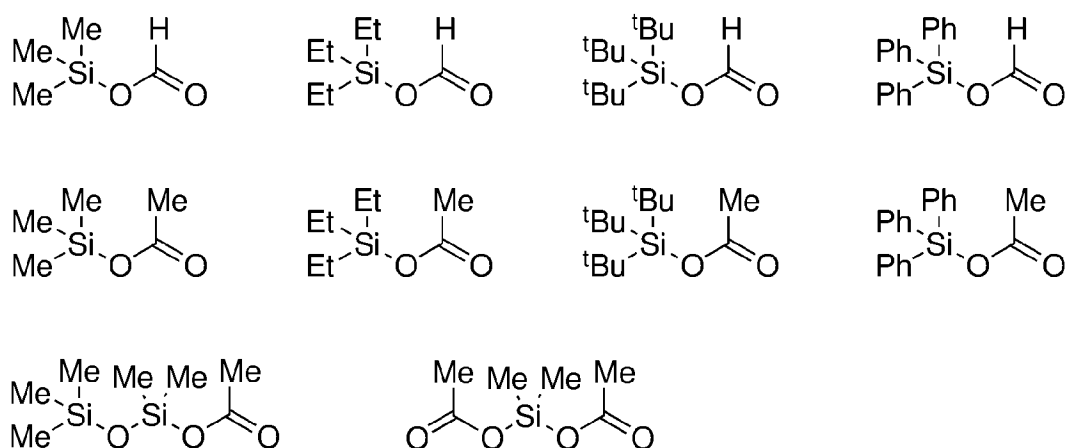
R²がアシルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは12以下、より好ましくは6以下である。

R²としては、メチル基（-CH₃, -Me）、エチル基（-C₂H₅, -Et）、n-プロピル基（-ⁿC₃H₇, -ⁿPr）、i-プロピル基（-ⁱC₃H

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

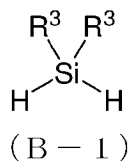
[0013] 式 (A-1) で表されるアシルオキシシランとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化10]



[0014] 式 (B) で表される構造を有するヒドロシランとしては、下記式 (B-1) で表されるヒドロシランが挙げられる。

[化11]



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

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

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

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

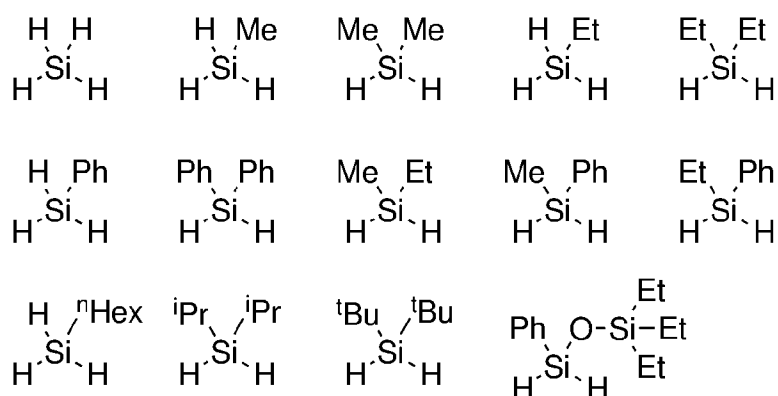
R^3 がシリルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは10以下、より好ましくは6以下である。

R^3 としては、水素原子、メチル基($-CH_3$, $-Me$)、エチル基($-C_2H_5$, $-Et$)、 n -プロピル基($-^nC_3H_7$, $-^nP_r$)、 i -プロピル基($-^iC_3H_7$, $-^iP_r$)、 n -ブチル基($-^nC_4H_9$, $-^nBu$)、 t -ブチル基($-^tC_4H_9$, $-^tBu$)、 n -ペンチル基($-^nC_5H_{11}$)、 n -ヘキシル基($-^nC_6H_{13}$, $-^nHex$)、シクロヘキシル基($-^cC_6H_{11}$, $-Cy$)、フェニル基($-C_6H_5$, $-Ph$)、ナフチル基($-C_{12}H_7$, $-Naph$)、メトキシ基($-OCH_3$, $-OMe$)、エトキシ基($-OC_2H_5$, $-OEt$)、 n -プロポキシ基($-O^nC_3H_7$, $-O^nP_r$)、 i -プロポキシ基($-O^iC_3H_7$, $-O^iP_r$)、 n -ブトキシ基($-O^nC_4H_9$, $-O^nBu$)、 t

ーブトキシ基 ($-\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{O}^t\text{Bu}$)、フェノキシ基 ($-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OPh}$)、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリメチルシリルオキシ基 ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルシリルオキシ基 ($-\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシリルオキシ基 ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) 等が挙げられる。この中でも、メチル基、フェニル基等が特に好ましい。

[0015] 式 (B-1) で表されるヒドロシランとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化12]



[0016] 式 (B) で表される構造を有するヒドロシランの使用量 (仕込量) は、式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランに対して物質換算で、通常 0.3 倍以上、好ましくは 0.5 倍以上、より好ましくは 1 倍以上であり、通常 5 倍以下、好ましくは 3 倍以下、より好ましくは 1.5 倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

[0017] 付加工程は、イリジウム錯体及び／又はイリジウム塩 (以下、「イリジウム錯体等」と略す場合がある。) の存在下で行われる工程であるが、イリジウム錯体等におけるイリジウムの酸化数、配位子若しくは対イオンの具体的種類等は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

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

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

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

[0018] イリジウム錯体等の使用量(仕込量)は、式(A)で表される構造を有するアシルオキシシランに対して物質量換算で、通常0.0001倍以上、好ましくは0.001倍以上、より好ましくは0.005倍以上であり、通常0.5倍以下、好ましくは0.1倍以下、より好ましくは0.05倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

[0019] 付加工程は、溶媒を使用することが好ましい。また、溶媒の種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的にはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でもベンゼンが特に好ましい。

上記のものであると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

[0020] 付加工程の反応温度は、通常 -80°C 以上、好ましくは 0°C 以上、より好ましくは 20°C 以上であり、通常 120°C 以下、好ましくは 80°C 以下、より好ましくは 40°C 以下である。

付加工程の反応時間は、通常1時間以上、好ましくは6時間以上、より好ましくは12時間以上であり、通常96時間以下、好ましくは48時間以下、より好ましくは24時間以下である。

付加工程は、大気下で行うこともできるが、窒素、アルゴン等の不活性雰

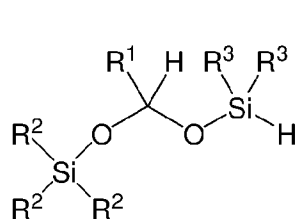
雰囲気下で行うことが好ましい。

上記範囲内であると、より効率良くシリルアセタールを製造することができる。

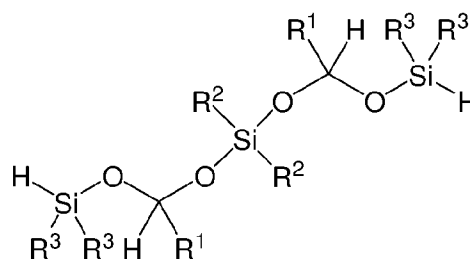
[0021] <シリルアセタール>

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

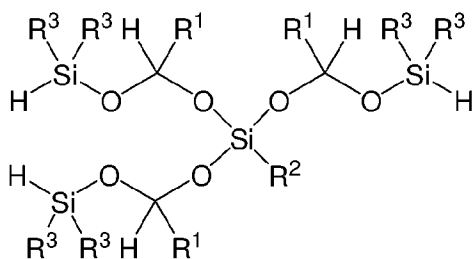
[化13]



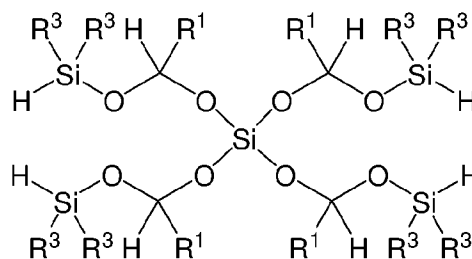
(C-1)



(C-2)



(C-3)



(C-4)

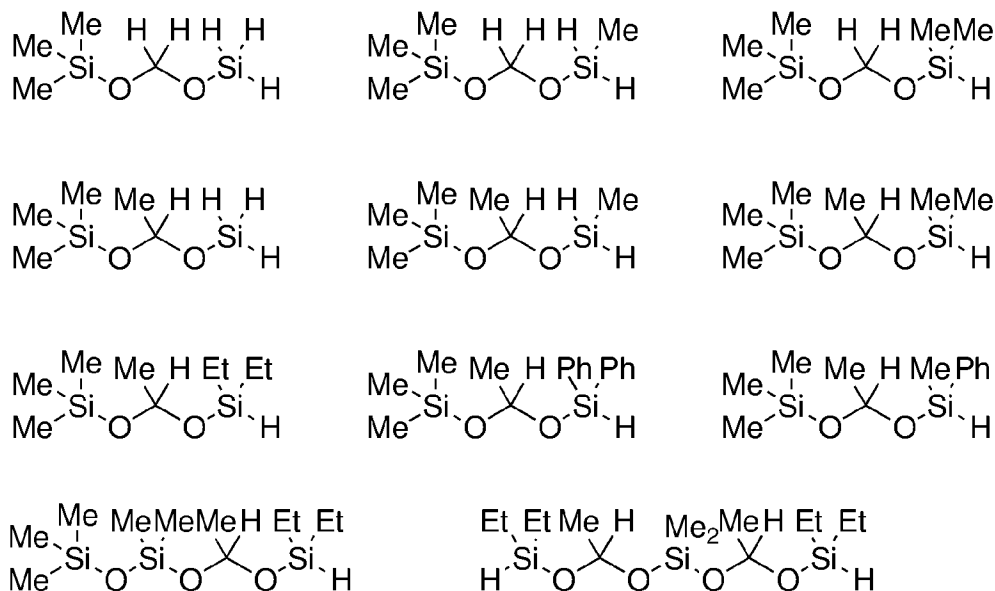
(式 (C-1) ~ (C-4) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、 R^2 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

なお、式 (C-1) ~ (C-4) における「 R^1 」、「 R^2 」、「 R^3 」は、

前述したものと同様のものが挙げられる。

[0022] 式 (C-1) ~ (C-4) の何れかで表されるシリルアセタールとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

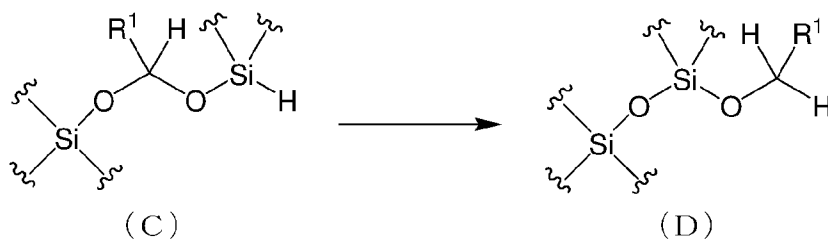
[化14]



[0023] <オリゴシロキサンの製造方法>

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

[化15]



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

本発明者らは、イリジウム錯体等の存在下でアシルオキシシランとヒドロ

シランが反応してシリルアセタールが生成することを見出すとともに、生成したシリルアセタールがルイス酸の存在下で分子内転位を起こしてオリゴシロキサンが効率良く生成することを見出したのである。

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

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

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

以下、「転位工程」について詳細に説明する。

[0024] 転位工程は、ルイス酸の存在下、式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールを反応させて式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する工程であるが、式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールの具体的種類は、特に限定されず、目的とするオリゴシロキサンに応じて適宜選択することができる。

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

なお、式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールは、前述の付加工程によって得られたものであることが好ましい。付加工程と転位工程を組

み合せたオリゴシロキサン製造方法は、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができるとともに、副生成物を抑制することもできる。

[0025] 転位工程は、ルイス酸の存在下で行われる工程であるが、ルイス酸はルイス酸性を有する化合物であれば、具体的種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

ルイス酸としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（ $B(C_6F_5)_3$ ）が好ましい。上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0026] ルイス酸の使用量（仕込量）は、式（C）で表される構造を有するシリルアセタールに対して物質量換算で、通常0.0001倍以上、好ましくは0.001倍以上、より好ましくは0.005倍以上であり、通常0.5倍以下、好ましくは0.1倍以下、より好ましくは0.05倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0027] 転位工程は、溶媒を使用することが好ましい。また、溶媒の種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的にはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でもベンゼンが特に好ましい。

上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0028] 転位工程の反応温度は、通常 $-80^{\circ}C$ 以上、好ましくは $0^{\circ}C$ 以上、より好ましくは $20^{\circ}C$ 以上であり、通常 $120^{\circ}C$ 以下、好ましくは $80^{\circ}C$ 以下、より好ましくは $40^{\circ}C$ 以下である。

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

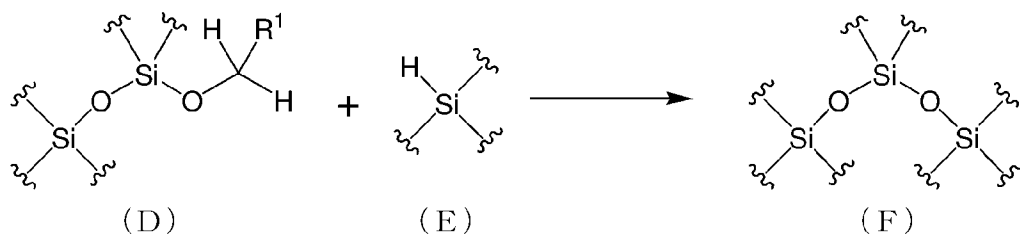
転位工程は、大気下で行うこともできるが、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0029] 式 (C) で表されるシリルアセタールは、前述の付加工程によって得られたものであることが好ましいことを前述したが、この場合、式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールは、単離・精製した後に転位工程に使用するほか、付加工程を行う際に反応器内にイリジウム錯体等とルイス酸をそれぞれ投入し、付加工程及び転位工程を 1 つの反応器内で進行させる態様であってもよい。このような態様であると、ワンポットで逐次的にオリゴシロキサンを生成することができ、非常に効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0030] 本発明のオリゴシロキサンの製造方法は、前述の転位工程を含むものであれば、その他については特に限定されないが、ルイス酸の存在下、転位工程で得られた下記式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと下記式 (E) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する置換工程（以下、「置換工程」と略す場合がある。）を含むことが好ましい。置換工程を含むことにより、得られたオリゴシロキサンに新たなシロキサン結合を形成することができる。なお、置換工程を含むオリゴシロキサンの製造方法も本発明の一態様である。

[化16]



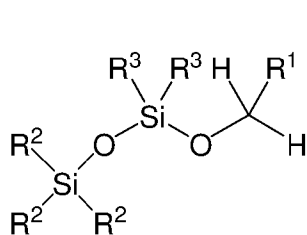
(式 (D) ~ (F) 中、R¹は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

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

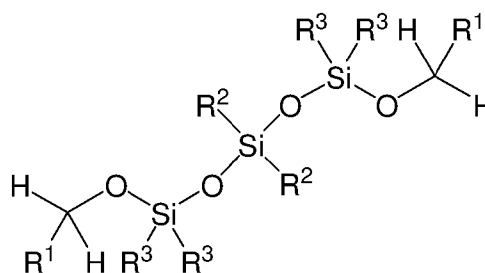
[0031] 置換工程は、転位工程で得られた式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと式 (E) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する工程であるが、式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと式 (E) で表される構造を有するヒドロシランの具体的種類は、特に限定されず、目的とするオリゴシロキサンに応じて適宜選択されるべきである。

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

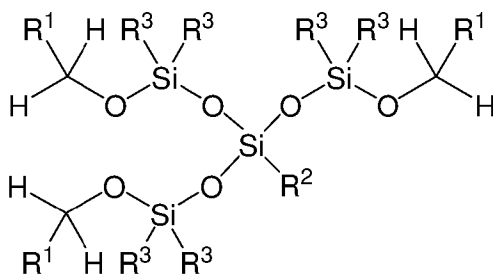
[化17]



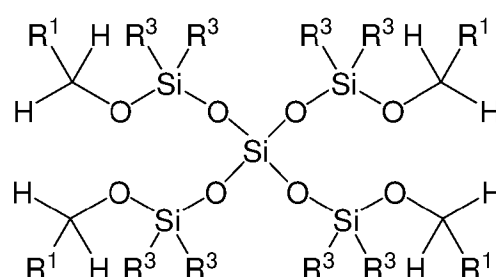
(D-1)



(D-2)



(D-3)



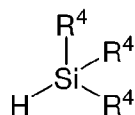
(D-4)

(式 (D-1) ~ (D-4) 中、R¹は水素原子、又は炭素原子数1~18の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立して炭素原子数1~18の炭化水素基、炭素原子数1~12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3~18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、炭素原子数1~18の炭化水素基を有するアシルオキシ基、又はハロゲン原子を、R³はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数1~18の炭化水素基、炭素原子数1~12の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数3~18の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

なお、式 (D-1) ~ (D-4) における「R¹」、「R²」、「R³」は、前述したものと同様のものが挙げられる。

[0032] 式 (E) で表される構造を有するヒドロシランとしては、下記式 (E-1) で表されるヒドロシランが挙げられる。

[化18]



(E-1)

(式 (E-1) 中、R⁴はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

R⁴はそれぞれ独立して「炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基」、「炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基」、「炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基を有するシリルオキシ基」、又は「ハロゲン原子」を表しているが、「炭化水素基」は R¹ の場合と同義である。

R⁴が炭化水素基である場合の炭素原子数は、好ましくは 12 以下、より好ましくは 6 以下であり、R⁴が芳香族炭化水素基である場合の炭素原子数は、通常 6 以上である。

R⁴がアルコキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 6 以下である。

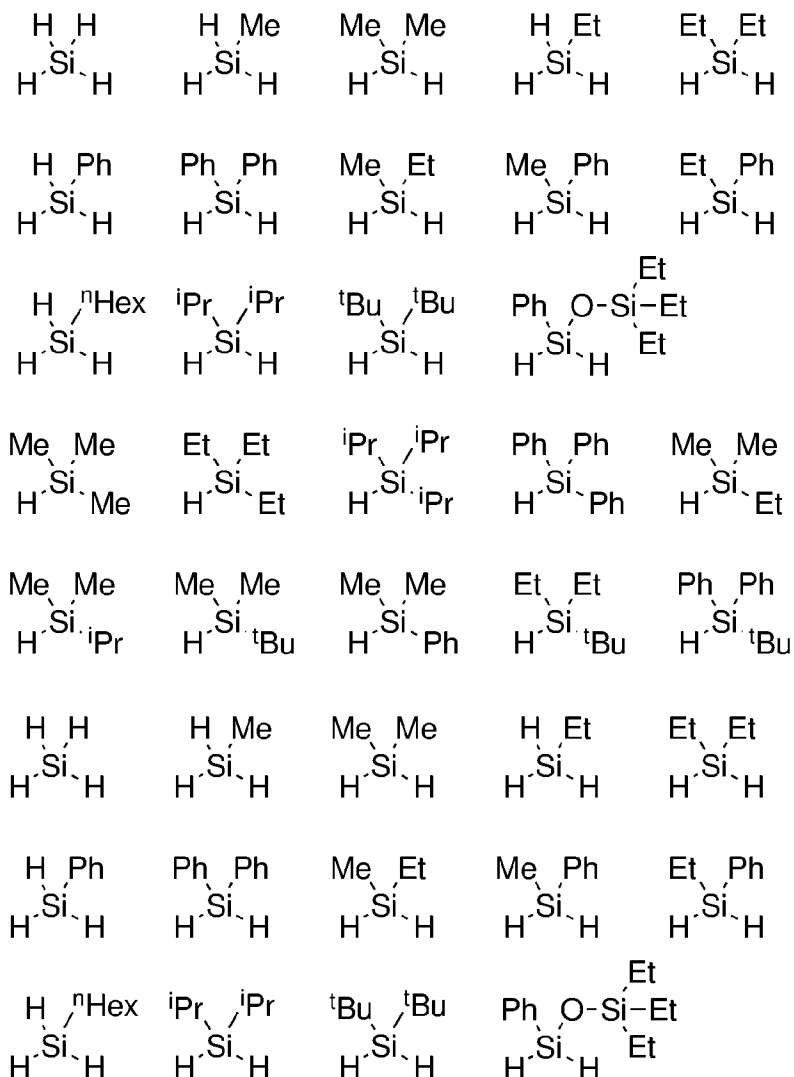
R⁴がシリルオキシ基である場合の炭素原子数は、好ましくは 10 以下、より好ましくは 6 以下である。

R⁴としては、水素原子、メチル基 (-CH₃, -Me)、エチル基 (-C₂H₅, -Et)、n-プロピル基 (-ⁿC₃H₇, -ⁿPr)、i-プロピル基 (-ⁱC₃H₇, -ⁱPr)、n-ブチル基 (-ⁿC₄H₉, -ⁿBu)、t-ブチル基 (-^tC₄H₉, -^tBu)、n-ペンチル基 (-ⁿC₅H₁₁)、n-ヘキシル基 (-ⁿC₆H₁₃, -ⁿHex)、シクロヘキシル基 (-^cC₆H₁₁, -Cy)

、フェニル基 ($-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{Ph}$)、ナフチル基 ($-\text{C}_{12}\text{H}_7$, $-\text{Naph}$)、メトキシ基 ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OMe}$)、エトキシ基 ($-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{OEt}$)、 n -プロポキシ基 ($-\text{O}^n\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{O}^n\text{Pr}$)、 i -プロポキシ基 ($-\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{O}^i\text{Pr}$)、 n -ブトキシ基 ($-\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{O}^n\text{Bu}$)、 t -ブトキシ基 ($-\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{O}^t\text{Bu}$)、フェノキシ基 ($-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{OPh}$)、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリメチルシリルオキシ基 ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルシリルオキシ基 ($-\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)、1, 1, 3, 3, 3-ペンタメチルジシリルオキシ基 ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$) 等が挙げられる。この中でも、メチル基、フェニル基等が特に好ましい。

[0033] 式 (E-1) で表されるヒドロシランとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

[化19]



[0034] 式(E)で表される構造を有するヒドロシランの使用量(仕込量)は、式(D)で表される構造を有するオリゴシロキサンに対して物質換算で、通常0.5倍以上、好ましくは0.8倍以上、より好ましくは1.0倍以上であり、通常5倍以下、好ましくは2倍以下、より好ましくは1.5倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0035] 置換工程は、ルイス酸の存在下で行われる工程であるが、ルイス酸はルイス酸性を有する化合物であれば、具体的種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

ルイス酸としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（ $B(C_6F_5)_3$ ）が好ましい。上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0036] ルイス酸の使用量（仕込量）は、式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンに対して物質量換算で、通常0.0001倍以上、好ましくは0.001倍以上、より好ましくは0.005倍以上であり、通常0.5倍以下、好ましくは0.1倍以下、より好ましくは0.05倍以下である。上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0037] 置換工程は、溶媒を使用することが好ましい。また、溶媒の種類は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的にはヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。この中でもベンゼンが特に好ましい。

上記のものであると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

[0038] 置換工程の反応温度は、通常 $-80^{\circ}C$ 以上、好ましくは $0^{\circ}C$ 以上、より好ましくは $20^{\circ}C$ 以上であり、通常 $120^{\circ}C$ 以下、好ましくは $80^{\circ}C$ 以下、より好ましくは $40^{\circ}C$ 以下である。

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

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

上記範囲内であると、より効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

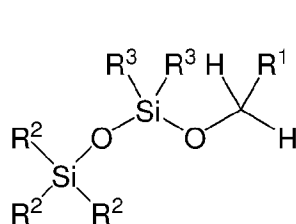
[0039] 置換工程は、転位工程で得られた式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンを反応させる工程であるが、式（D）で表される構造を有するオリゴシロキサンは、単離・精製した後に置換工程に使用するほか、転位工程

後に反応器内に式（E）で表される構造を有するヒドロシランを投入し、そのまま置換工程を進行させる態様であってもよい。このような態様であると、ワンポットで逐次的にオリゴシロキサンを生成することができ、非常に効率良くオリゴシロキサンを製造することができる。

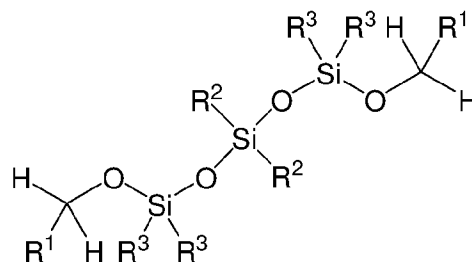
[0040] <オリゴシロキサン>

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

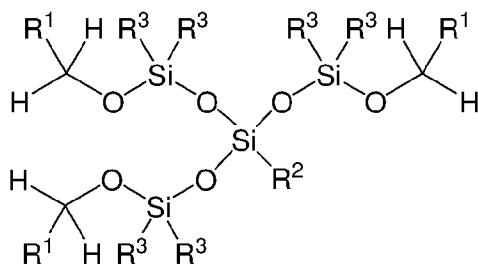
[化20]



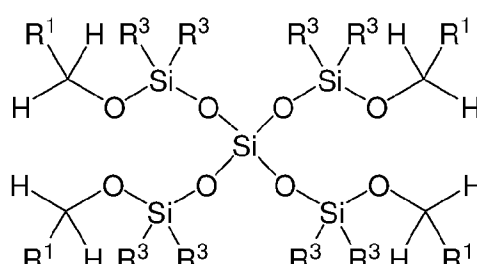
(D-1)



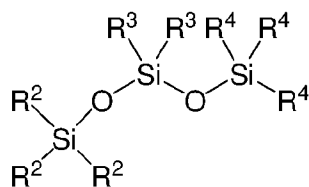
(D-2)



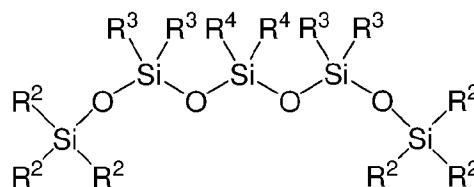
(D-3)



(D-4)



(F-1)



(F-2)

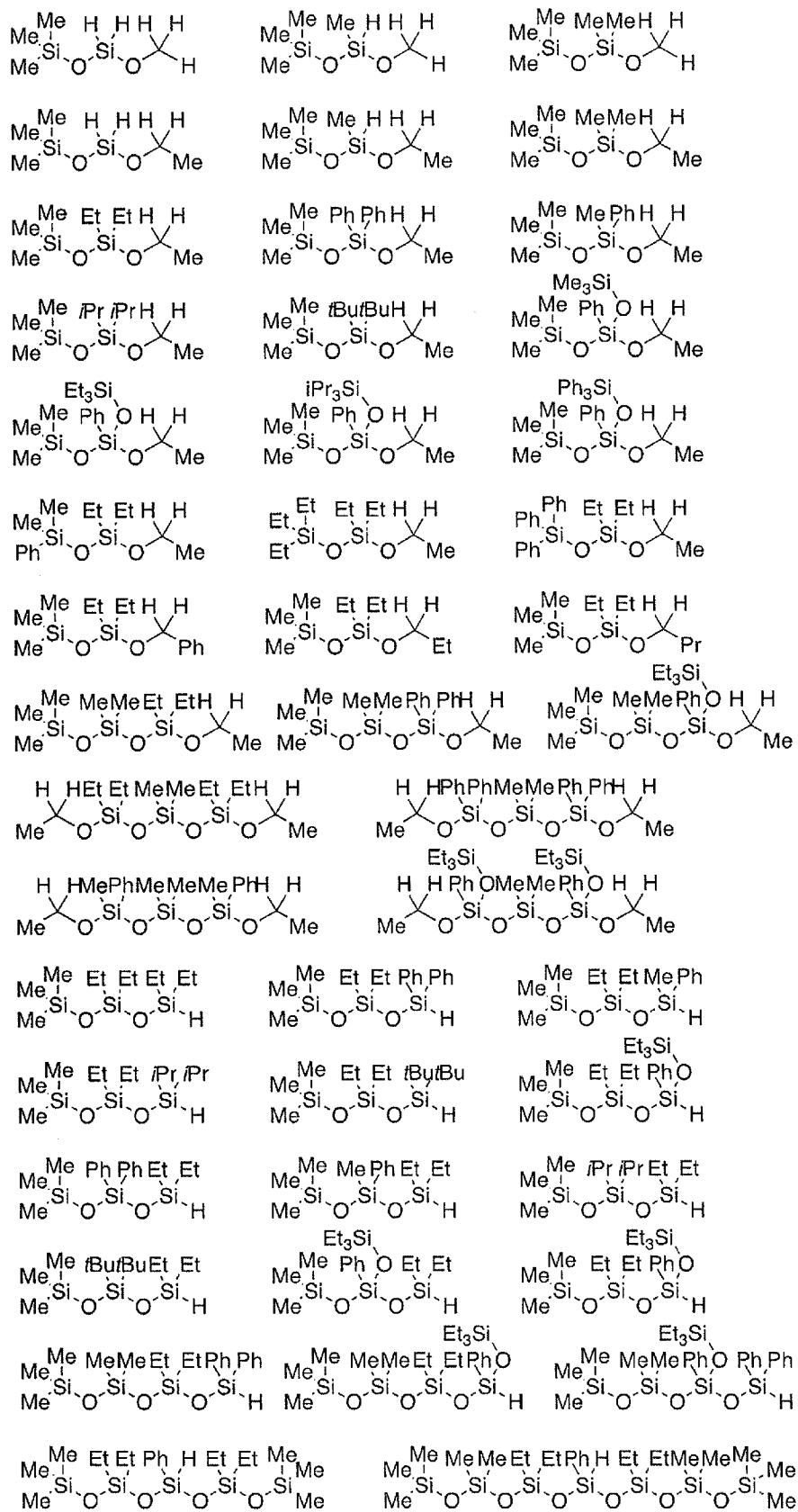
（式（D-1）～（D-4）及び式（F-1）～（F-2）中、R¹は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立して炭素原

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

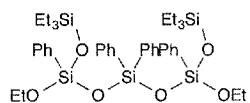
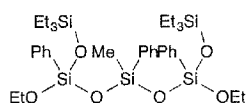
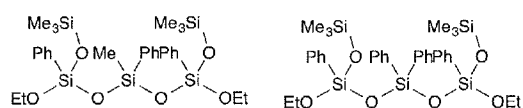
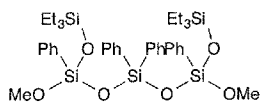
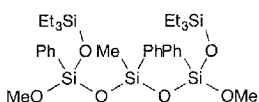
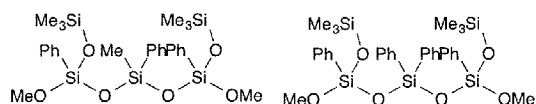
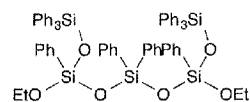
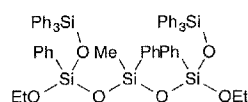
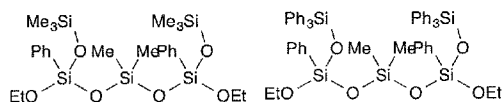
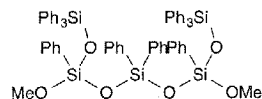
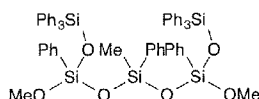
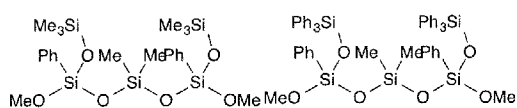
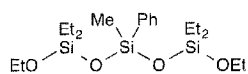
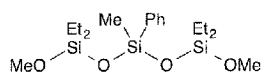
なお、式 (D-1) ～ (D-4) 及び式 (F-1) ～ (F-2) における「 R^1 」、「 R^2 」、「 R^3 」、「 R^4 」は、前述したものと同様のものが挙げられる。

[0041] 下記式 (D-1) ～ (D-4) 及び下記式 (F-1) ～ (F-2) の何れかで表されるオリゴシロキサンとしては、下記式で表されるものが挙げられる。

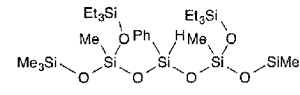
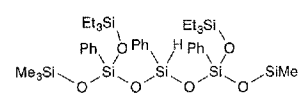
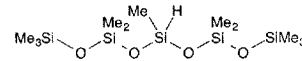
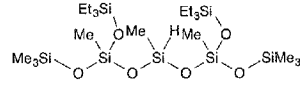
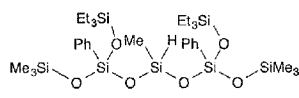
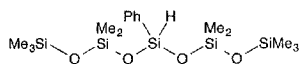
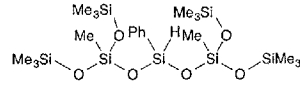
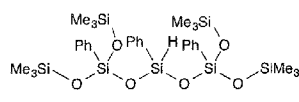
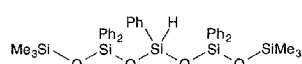
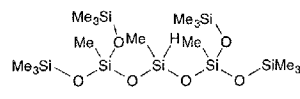
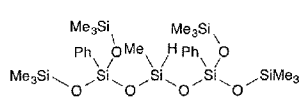
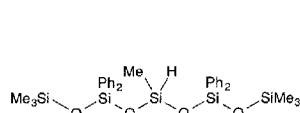
[化21]



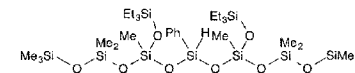
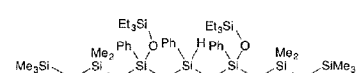
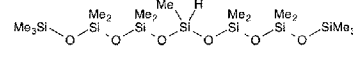
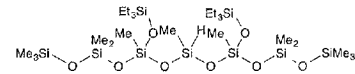
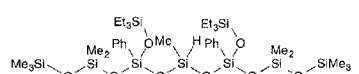
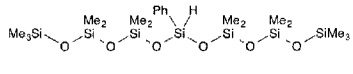
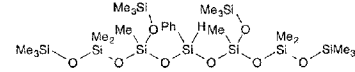
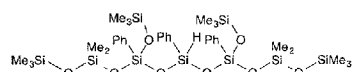
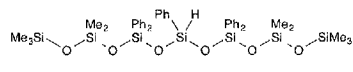
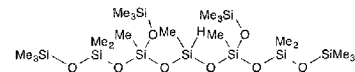
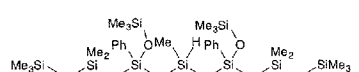
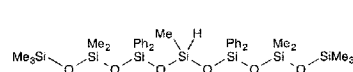
[化22]



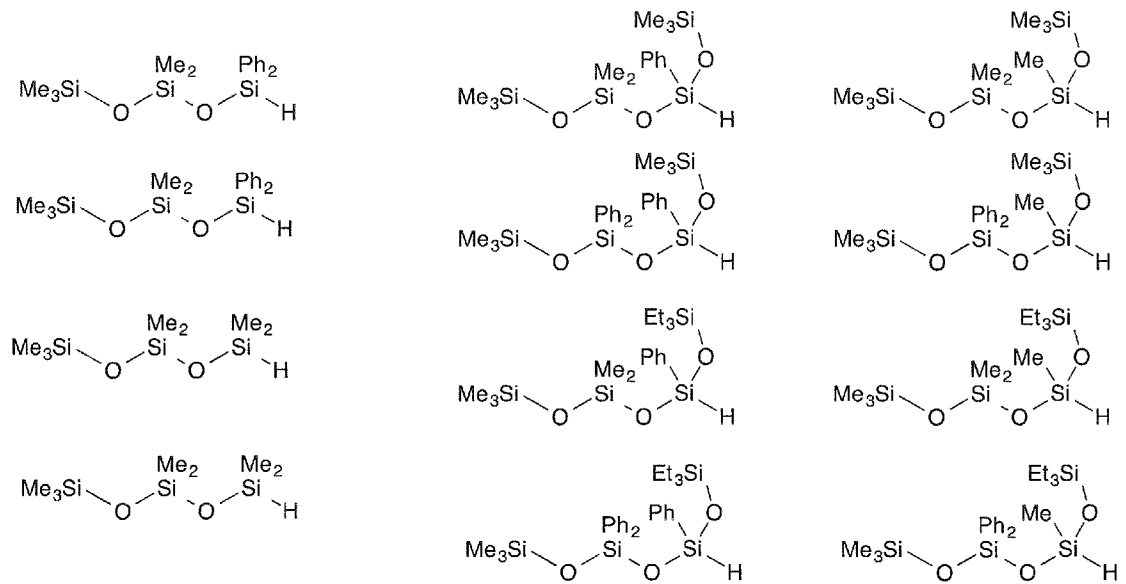
[化23]



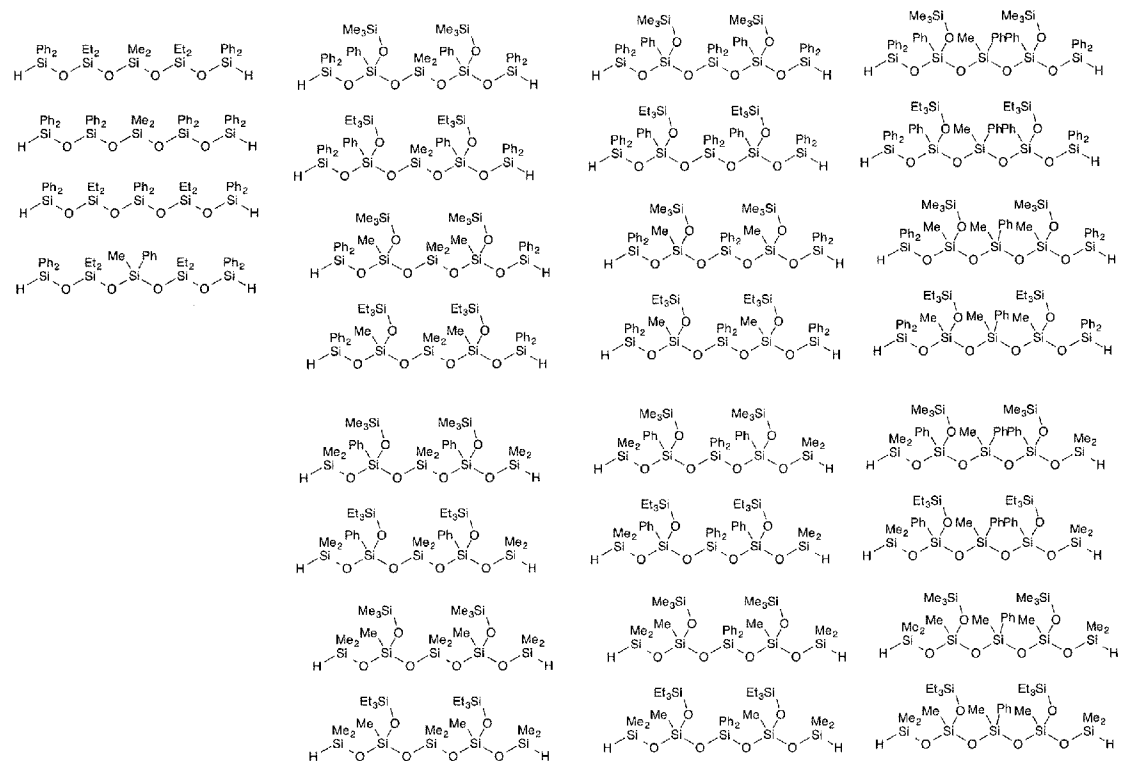
[化24]



[化25]



[化26]



実施例

[0042] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0043] <実施例1>

Me_3SiOAc ($90.2\ \mu\text{L}$, $0.60\ \text{mmol}$)、メシチレン (内標準、 $21.0\ \mu\text{L}$, $0.15\ \text{mmol}$) を重ベンゼン C_6D_6 ($3.0\ \text{mL}$) に溶解させた。 $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ ($0.5\ \text{mg}$, $1\ \text{mol}\% \text{Ir}$) が入ったNMR管にこの溶液 ($0.5\ \text{mL}$) を加え、さらに Et_2SiH_2 ($14.2\ \mu\text{L}$, $0.11\ \text{mmol}$) を加えた。12時間後、シリルアセタールが収率88%で生成していることを ^1H NMR測定によって確認した。その後、この反応溶液に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($0.5\ \text{mg}$, $1\ \text{mol}\%$) を加えたところ、30分後にジシロキサンが収率84%で生成していることを ^1H NMR測定によって確認した。さらに、 Ph_2SiH_2 ($20.3\ \mu\text{L}$, $0.11\ \text{mmol}$) を加えると、15分後にトリシロキサンが収率77%で得られた。

シリルアセタール (無色オイル状)

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

ジシロキサン (無色オイル状)

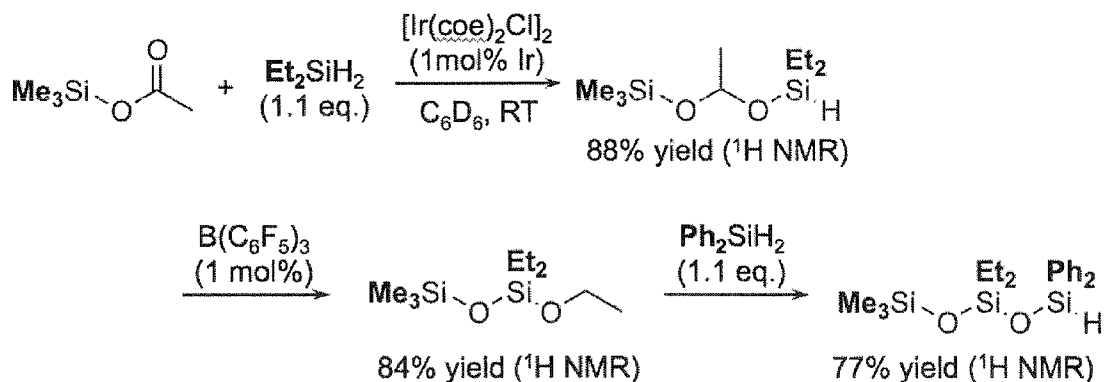
^1H NMR (C_6D_6) : 3.68 (q、 $J=7.0\ \text{Hz}$ 、 $2\ \text{H}$)、 1.15 (t、 $J=7.0\ \text{Hz}$ 、 $3\ \text{H}$)、 1.03 (t、 $J=8.0\ \text{Hz}$ 、 $6\ \text{H}$)、 0.59 (q、 $J=8.0\ \text{Hz}$ 、 $4\ \text{H}$)、 0.16 (s、 $9\ \text{H}$) ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6) : 7.3 、 -13.0 ppm.

トリシロキサン (無色オイル状)

^1H NMR (C_6D_6) : $7.73-7.71$ (m、 $4\ \text{H}$)、 $7.21-7.18$ (m、 $6\ \text{H}$)、 5.86 (s、 $1\ \text{H}$)、 1.00 (t、 $J=8.0\ \text{Hz}$ 、 $6\ \text{H}$)、 0.59 (q、 $J=8.0\ \text{Hz}$ 、 $4\ \text{H}$)、 0.12 (s、 $9\ \text{H}$) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6) : 136.3 、 134.7 、 130.5 、 1

28.3、7.8、6.8、1.9 ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6) : 7.8、-17.6、-22.1 ppm. HRMS (ESI) : m/z calculated for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_3\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 397.1446 ; found : 397.1444.

[化27]



[0044] <実施例2>

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

シリルアセタール (無色オイル状、ジアステレオ比 1.2 : 1)

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

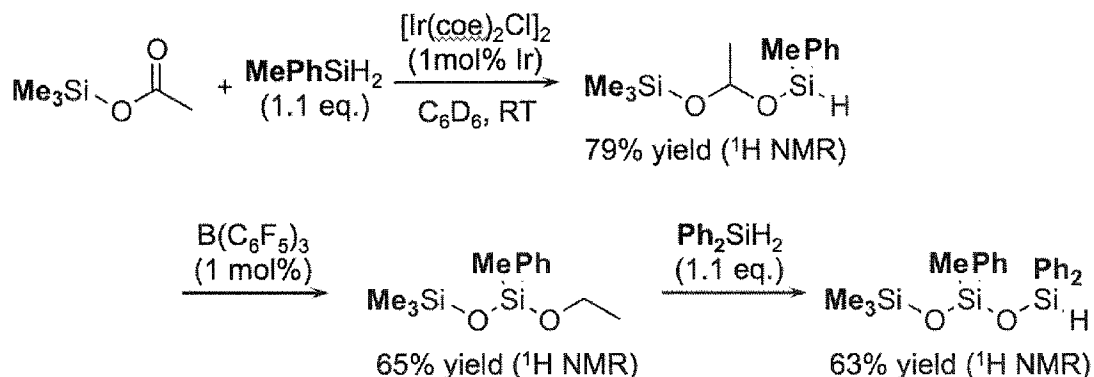
ジシロキサン (無色オイル状)

^1H NMR (C_6D_6) : 7.73–7.71 (m、2H)、7.26–7.20 (m、3H)、3.72–3.67 (m、2H)、1.13 (t、 $J=7.0\text{ Hz}$ 、3H)、0.35 (s、3H)、0.16 (s、9H) ppm

トリシロキサン（無色オイル状）

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

[化28]



[0045] <実施例3>

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

L, 0.40 mmol)、メシチレン(内標準、14.0 μ L, 0.10 mmol)、 iPr_2SiH_2 (72.1 μ L, 0.44 mmol)を順に加えて攪拌した。48時間後、シリルアセタールが収率94%で生成していることを 1H NMR測定によって確認した。その後、この反応溶液にB (C_6F_5)₃ (2.0 mg, 1 mol%)を加えたところ、30分後にジシロキサンが収率69%で生成していることを 1H NMR測定によって確認した。さらに、 Ph_2SiH_2 (73.7 μ L, 0.40 mmol)を加えると、30分後にトリシロキサンが収率64%で得られた。

シリルアセタール(無色オイル状)

1H NMR (C_6D_6) : 5.37 (q, $J=4.9$ Hz, 1H)、4.48 (t, $J=1.5$ Hz, 1H)、1.36 (d, $J=4.9$ Hz, 3H)、1.15–1.07 (m, 12H)、1.04–0.95 (m, 2H)、0.15 (s, 9H) ppm.

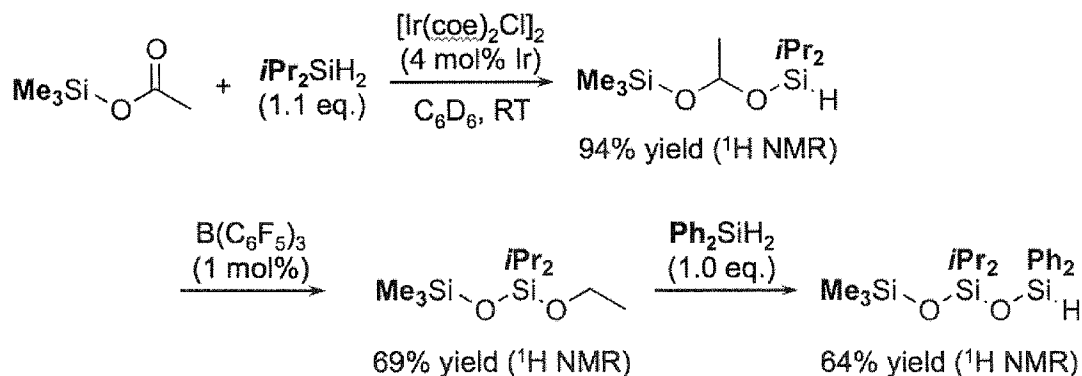
ジシロキサン(無色オイル状)

1H NMR (C_6D_6) : 3.71 (q, $J=7.0$ Hz, 2H)、1.15 (t, $J=7.0$ Hz, 3H)、1.12 (d, $J=7.4$ Hz, 6H)、1.10 (d, $J=7.4$ Hz, 6H)、0.96–0.88 (m, 2H)、0.17 (s, 9H) ppm.

トリシロキサン(無色オイル状)

1H NMR (C_6D_6) : 7.74–7.72 (m, 4H)、7.21–7.17 (m, 6H)、5.88 (s, 1H)、1.07 (d, $J=7.4$ Hz, 6H)、1.06 (d, $J=7.4$ Hz, 6H)、0.95–0.87 (m, 2H)、0.13 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6) : 136.3、134.7、130.5、128.3、17.3、13.7、2.0 ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6) : 7.2、–20.3、–21.9 ppm.

[化30]



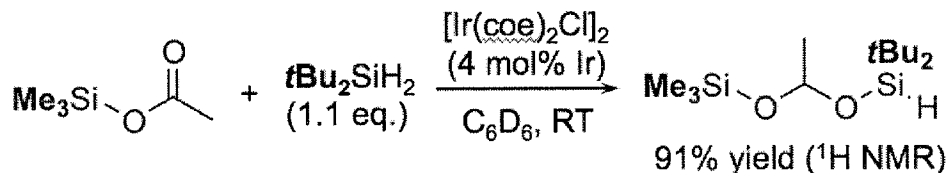
[0047] <实施例 5>

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

シリルアセタール（無色オイル状）

¹H NMR (C₆D₆) : 5. 39 (q、J=4. 9 Hz、1 H)、4. 26 (s、1 H)、1. 36 (d、J=4. 9 Hz、3 H)、1. 12 (s、9 H)、1. 07 (s、9 H)、0. 15 (s、9 H) ppm.

[化31]



[0048] <実施例 6>

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

シリルアセタール（無色オイル状、ジアステレオマー比 2.4 : 1）

^1H NMR (C_6D_6) : 7.81–7.77 (m)、7.23–7.17 (m)、5.62 (q、 $J=5.0\text{ Hz}$ 、 $1\text{ H}_{\text{major}}$)、5.54 (q、 $J=5.0\text{ Hz}$ 、 $1\text{ H}_{\text{minor}}$)、5.41 (s、 $1\text{ H}_{\text{major}}$)、5.41 (s、 $1\text{ H}_{\text{minor}}$)、1.00 (t、 $J=7.9\text{ Hz}$ 、 $9\text{ H}_{\text{minor}}$)、0.99 (t、 $J=8.0\text{ Hz}$ 、 $9\text{ H}_{\text{major}}$)、0.65–0.59 (m)、0.13 (s) ppm.

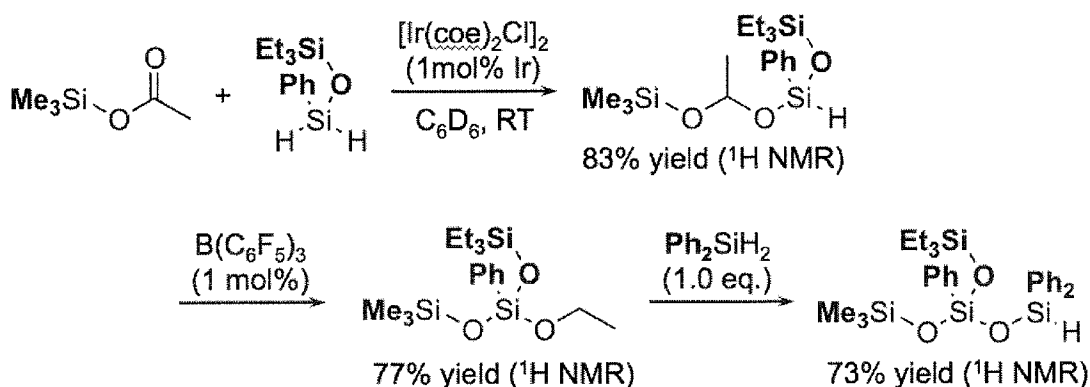
トリシロキサン（無色オイル状）

^1H NMR (C_6D_6) : 7.85–7.83 (m、2H)、7.26–7.19 (m、3H)、3.82 (q、 $J=7.0\text{ Hz}$ 、2H)、1.18 (t、 $J=7.0\text{ Hz}$ 、3H)、1.03 (t、 $J=8.0\text{ Hz}$ 、9H)、0.66 (q、 $J=8.0\text{ Hz}$ 、6H)、0.21 (s、9H) ppm.

テトラシロキサン（無色オイル状）

^1H NMR (C_6D_6) : 7.84–7.82 (m、2H)、7.74–7.72 (m、4H)、7.20–7.16 (m、9H)、5.94 (s、1H)、0.99 (t、 $J=8.0\text{ Hz}$ 、9H)、0.61 (q、 $J=8.0\text{ Hz}$ 、6H)、0.15 (s、9H) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6) : 135.7、135.0、134.8、134.4、130.5、130.3、128.3、128.1、7.0、6.5、1.8 ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6) : 12.6、9.6、–21.3、–76.7 ppm.

[化32]



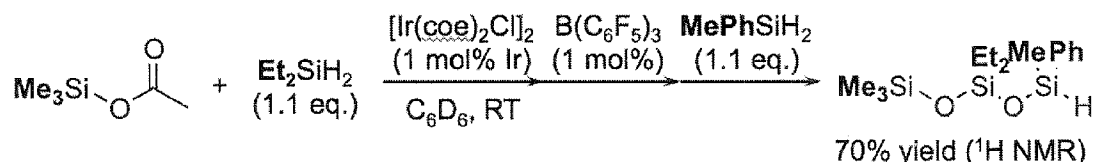
[0049] <実施例 7>

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

トリシロキサン (無色オイル状)

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

[化33]



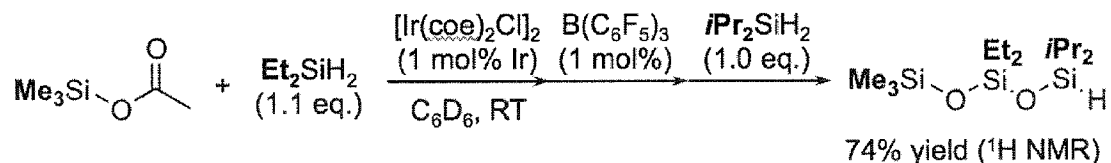
[0050] <実施例 8>

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

トリシロキサン (無色オイル状)

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

[化34]



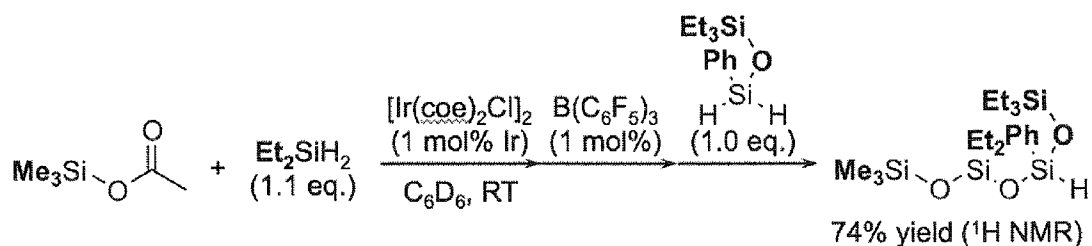
[0051] <実施例 9>

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

テトラシロキサン (無色オイル状)

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

[化35]



[0052] <実施例 10>

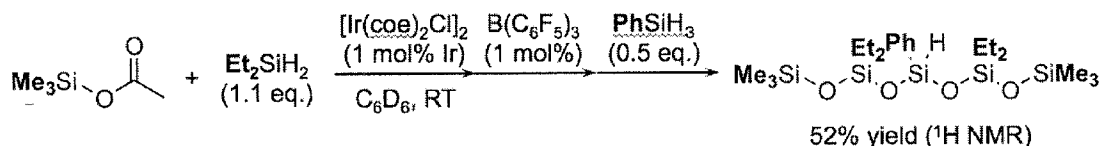
Ph_2SiH_2 を PhSiH_3 ($6.1 \mu\text{L}$, 0.05 mmol)に変更した以外、実施例 1 と同様の方法により反応を行った。結果、シリルアセタールの収率が 85%、ジシロキサンの収率が 71%、オリゴシロキサンの収率が

52%であった。

オリゴシロキサン（無色オイル状）

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

[化36]



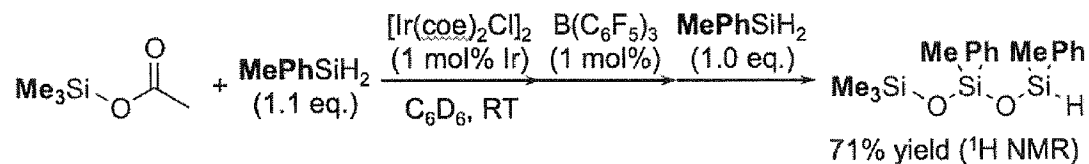
[0053] <実施例11>

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

トリシロキサン（無色オイル状、ジアステレオ比 1 : 1）

^1H NMR (C_6D_6) : 7.70–7.68 (m, 4H)、7.62–7.61 (m, 4H)、7.21–7.17 (m, 12H)、5.46 (q, $J=2.9\text{ Hz}$, 1H)、5.45 (q, $J=2.9\text{ Hz}$, 1H)、0.41 (d, $J=2.9\text{ Hz}$, 3H)、0.40 (d, $J=2.9\text{ Hz}$, 3H)、0.37 (s, 3H)、0.36 (s, 3H)、0.12 (s, 9H)、0.11 (s, 9H) ppm.

[化37]



[0054] <実施例 1 2>

$[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ (0.9 mg, 2 mol% Ir) を重ベンゼン C_6D_6 (2.0 mL) に溶解させた。ここに、 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OAc})_2$ (66.5 μL , 0.40 mmol)、メシチレン (内標準、14.0 μL , 0.10 mmol)、 Et_2SiH_2 (27.2 μL , 0.21 mmol) を順に加えて攪拌した。24 時間後、シリルアセタールが収率 94% で生成していることを ^1H NMR 測定によって確認した。その後、この反応溶液に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.5 mg, 1 mol%) を加えたところ、2 時間後にトリシロキサンが収率 62% で生成していることを ^1H NMR 測定によって確認した。

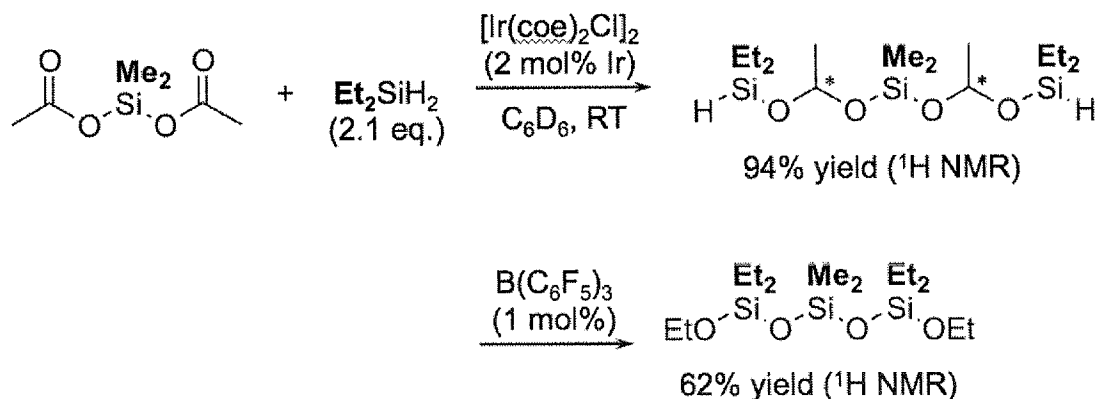
シリルアセタール (無色オイル状、ジアステレオマー比 1 : 1)

^1H NMR (C_6D_6) : 5.53 (q, $J=4.9$ Hz, 2H)、5.52 (q, $J=4.9$ Hz, 2H)、4.74–4.72 (m, 4H)、1.42 (d, $J=4.9$ Hz, 6H)、1.42 (d, $J=4.9$ Hz, 6H)、1.03 (t, $J=8.0$ Hz, 12H)、1.02 (t, $J=8.0$ Hz, 12H)、0.74–0.64 (m, 16H)、0.27 (s, 3H)、0.27 (s, 6H)、0.24 (s, 3H) ppm.

トリシロキサン (無色オイル状)

^1H NMR (C_6D_6) : 3.74 (q, $J=7.0$ Hz, 4H)、1.18 (t, $J=7.0$ Hz, 6H)、1.07 (t, $J=7.9$ Hz, 12H)、0.65 (q, $J=7.9$ Hz, 8H)、0.23 (s, 6H) ppm.

[化38]



[0055] <実施例 13>

$[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ (3.6 mg, 2 mol% Ir) を重ベンゼン C_6D_6 (2.0 mL) に溶解させた。ここに、 $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2\text{OAc}$ (91.7 μL , 0.40 mmol)、メシチレン (内標準、14.0 μL , 0.10 mmol)、 $\text{Et}_3\text{SiOSiH}_2\text{Ph}$ (114.1 μL , 0.44 mmol) を順に加えて攪拌した。24 時間後、シリルアセタールが収率 85% で生成していることを ^1H NMR 測定によって確認した。その後、この反応溶液に $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (2.0 mg, 1 mol%) を加えたところ、1 時間後にテトラシロキサンが収率 88% で生成していることを ^1H NMR 測定によって確認した。さらに、 Ph_2SiH_2 (73.7 μL , 0.40 mmol) を加えると、30 分後にペンタシロキサンが収率 76% で得られた。

シリルアセタール (無色オイル状、ジアステレオマー比 2 : 1)

^1H NMR (C_6D_6) : 7.85–7.80 (m)、7.24–7.17 (m)、5.79 (q、 $J=5.0\text{ Hz}$ 、 1H_{major})、5.70 (q、 $J=5.0\text{ Hz}$ 、 1H_{minor})、5.46 (s、 1H_{major})、5.46 (s、 1H_{minor})、1.54–1.52 (m)、1.03–0.99 (m)、0.66–0.61 (m)、0.18 (s、 3H_{major})、0.18 (s、 3H_{major})、0.17 (s、 3H_{minor})、0.17 (s、 3H_{minor})、0.13 (s、 9H_{major})、0.13 (s、 9H_{minor}) ppm.

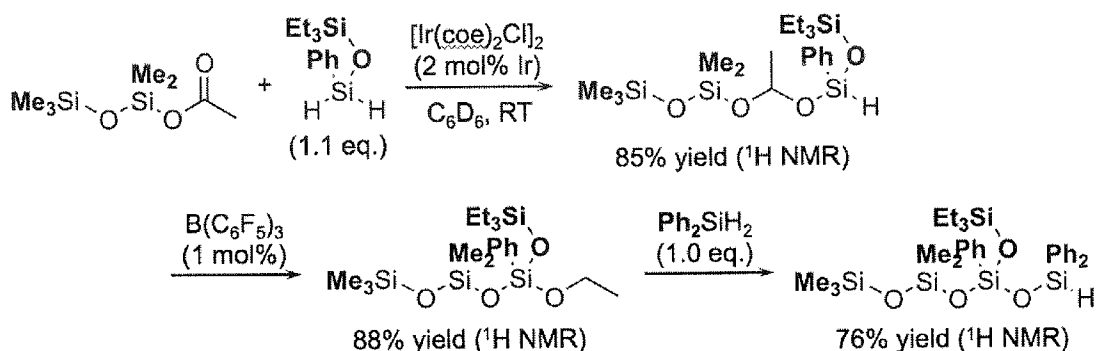
テトラシロキサン (無色オイル状)

^1H NMR (C_6D_6) : 7.91–7.84 (m, 2H)、7.27–7.19 (m, 3H)、3.87 (q, $J=7.0\text{ Hz}$, 2H)、1.20 (t, $J=7.0\text{ Hz}$, 3H)、1.05 (t, $J=8.0\text{ Hz}$, 9H)、0.68 (q, $J=8.0\text{ Hz}$, 6H)、0.25 (s, 3H)、0.24 (s, 3H)、0.16 (s, 9H) ppm.

ペンタシロキサン (無色オイル状)

^1H NMR (C_6D_6) : 7.89–7.87 (m, 2H)、7.75–7.74 (m, 4H)、7.21–7.17 (m, 9H)、5.96 (s, 1H)、1.00 (t, $J=7.9\text{ Hz}$, 9H)、0.65 (q, $J=7.9\text{ Hz}$, 6H)、0.20 (s, 3H)、0.17 (s, 3H)、0.12 (s, 9H) ppm. ^{13}C NMR (C_6D_6) : 135.7、134.8、134.7、134.4、130.5、130.3、128.3、7.0、6.5、1.9、1.4、1.4 ppm. ^{29}Si NMR (C_6D_6) : 12.8、8.0、−20.4、−21.3、−77.7 ppm. HRMS (ESI) : m/z calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{Si}_5\text{Na}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 621.2135; found : 621.2140.

[化39]



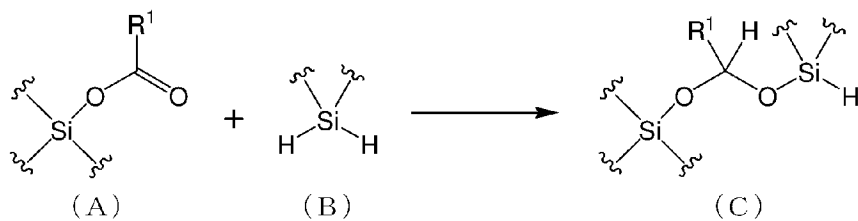
産業上の利用可能性

[0056] 本発明の製造方法によって製造されたオリゴシロキサンは、シリコンオイル、シリコンゴム、有機無機ハイブリット素材等の原料として利用することができる。

請求の範囲

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

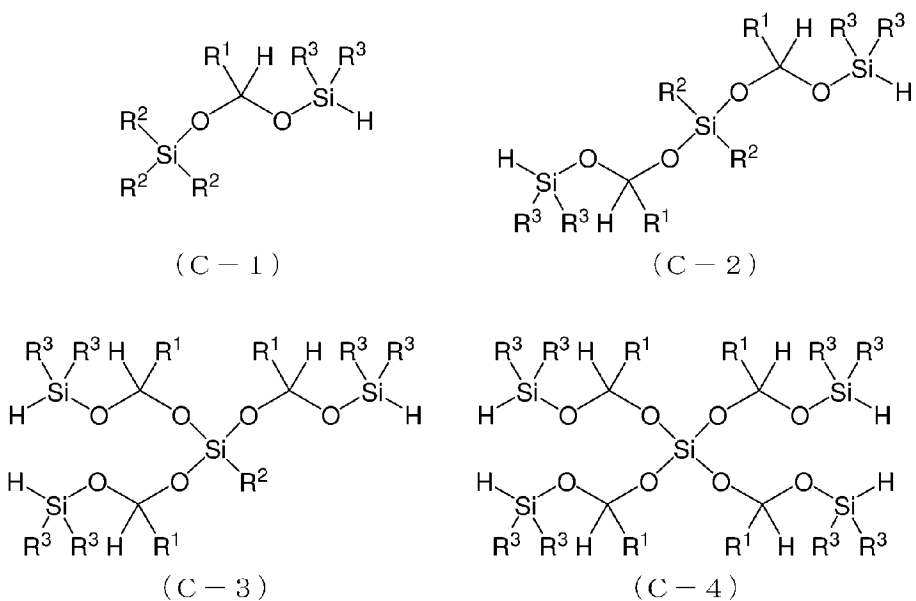
【化1】



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

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

【化2】

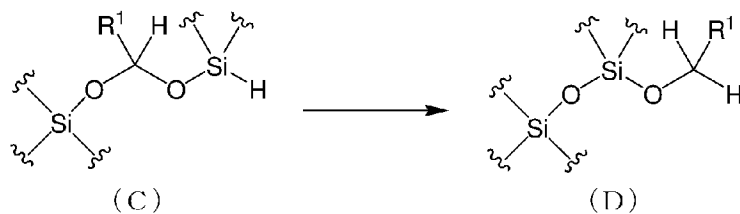


（式（C-1）～（C-4）中、R¹は水素原子、又は炭素原子数1～18の炭化水素基を、R²はそれぞれ独立して炭素原子数1～18

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

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

[化3]

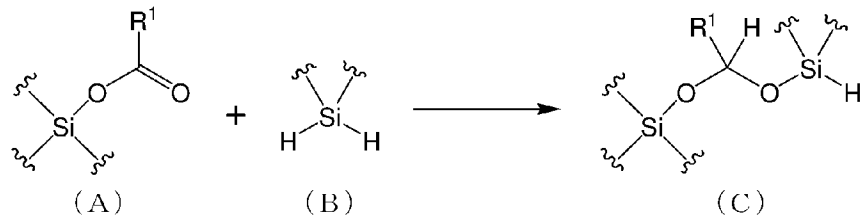


(式 (C) ～ (D) 中、 R^1 は水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 18 の炭化水素基を表す。)

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

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

[化4]



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

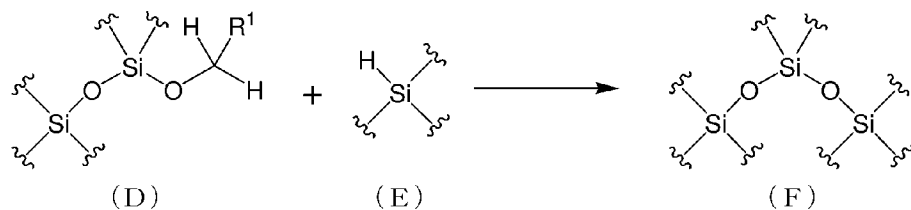
[請求項6]

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

[請求項7]

ルイス酸の存在下、前記転位工程で得られた式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンと下記式 (E) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて下記式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンを生成する置換工程を含む、請求項 3 ~ 6 の何れか 1 項に記載のオリゴシロキサンの製造方法。

[化5]

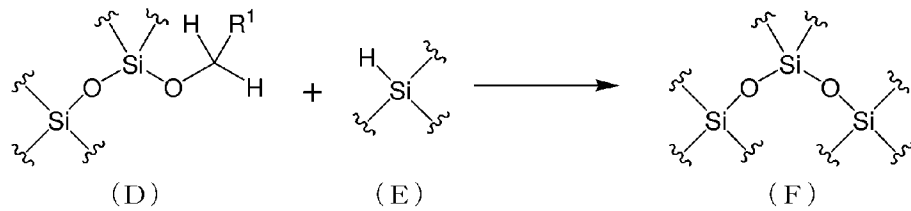


(式 (D) ~ (F) 中、R¹は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

[請求項8]

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

[化6]

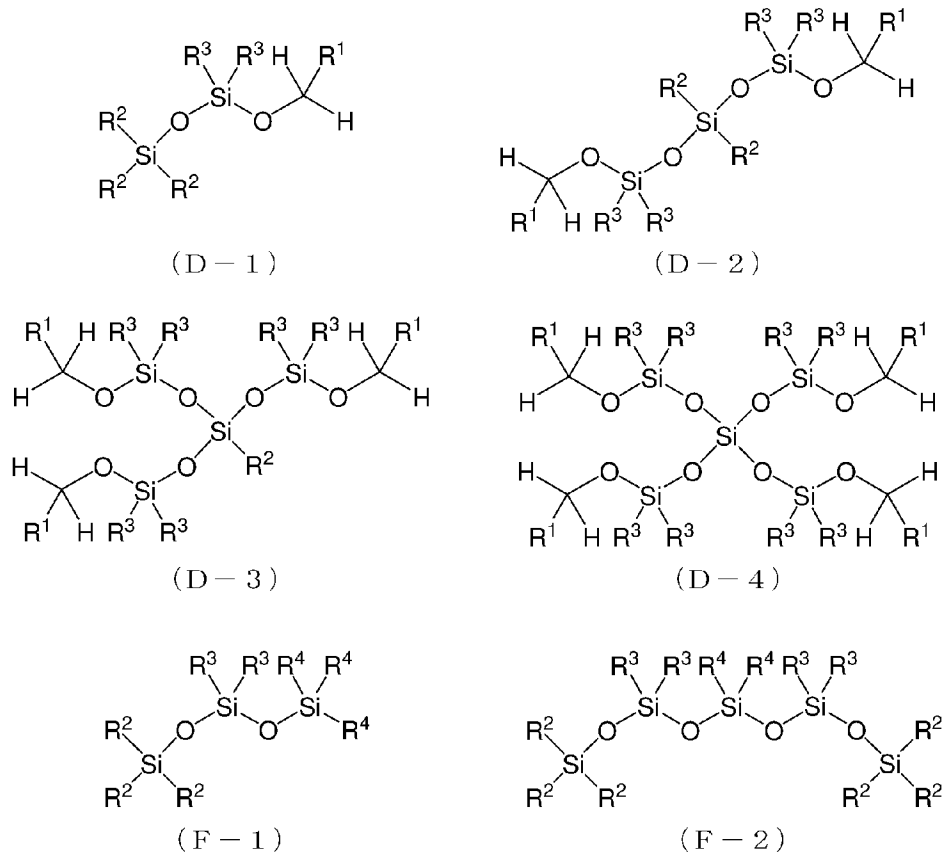


(式 (D) ~ (F) 中、R¹は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を表す。)

[請求項9]

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

[化7]



(式 (D-1) ~ (D-4) 及び式 (F-1) ~ (F-2) 中、R¹ は水素原子、又は炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基を、R² はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素原子数 3 ~ 18 の炭化水素基

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/18(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)

C07F7/18, 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 1996-2017

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RIDUAN, S.N. et al, Mechanistic Insights into the Reduction of Carbon Dioxide with Silanes over N-Heterocyclic Carbene Catalysts, ChemCatChem, 2013, Vol.5, No.6, p.1490-1496, Scheme 3, Table 1	2
Y		1
Y	CHENG, C. et al, Efficient Reduction of Esters to Aldehydes through Iridium-Catalyzed Hydrosilylation, Angewandte Chemie, International Edition, 2012, Vol.51, No.37, p. 9422-9424, Table 1, Table 2	1
A		2
A	HARDWICK, J.A. et al, Addition of Nitriles to Two Brook Silenes, Organometallics, 2011, Vol. 30, No.10, p.2831-2837, compounds 17, 19	1-2

☒ 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

"I" 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
10 May 2017 (10.05.17)Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)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/JP2017/008836

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	MATSUMOTO, K. et al, By-Product-Free Siloxane-Bond Formation and Programmed One-Pot Oligosiloxane Synthesis, Angewandte Chemie, International Edition, 2017, Vol.56, No.12, p. 3168-3171	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008836

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-2

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008836

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-2

Claim 1 has a special technical feature of a silylacetal production method which comprises an addition step for reacting, in the presence of an iridium complex and/or an iridium salt, an acyloxysilane having a structure represented by formula (A) with a hydrosilane having a structure represented by formula (B) to produce a silylacetal having a structure represented by formula (C). Thus, claim 1 is identified as Invention 1.

The invention in claim 2 relates to a compound having the same skeleton as the product produced by the method according to Invention 1. Thus, there are the same or corresponding special technical features between claim 2 and claim 1.

Consequently, claim 2 is classified into Invention 1.

(Invention 2) Claims 3-7 and 9 (formulae D-1 to D-4)

Claims 3-7 and 9 (formulae D-1 to D-4) have a technical feature of "a silylacetal having a structure represented by formula (C)" that is common to claim 1 identified as Invention 1.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, claim 3 is not dependent on claim 1 which is classified into Invention 1, and has no relationship such that said claim 3 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

The same applies to claim 9 (formulae D-1 to D-4).

Consequently, claims 3-7 and 9 cannot be classified into Invention 1.

Claims 3-7 and 9 (formulae D-1 to D-4) have a special technical feature of "a method for producing an oligosiloxane having a structure represented by formula (D)". Thus, claims 3-7 and 9 (formulae D-1 to D-4) are identified as Invention 2.

(Invention 3) Claims 8 and 9 (formulae F-1 to F-2)

Claims 8 and 9 (formulae F-1 to F-2) have no technical feature that is common to claim 1 identified as Invention 1.

Further, claim 8 is not dependent on claim 1 which is classified into Invention 1, and has no relationship such that said claim 8 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

The same applies to claim 9 (formulae F-1 to F-2).

Thus, claims 8 and 9 (formulae F-1 to F-2) cannot be identified as Invention 1.

Claims 8 and 9 (formulae F-1 to F-2) have a technical feature of relating to "an oligosiloxane having a structure represented by formula (D)" that is common to claim 3 identified as Invention 2.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 2.

Further, claim 8 is not dependent on claim 3 which is classified into Invention 2, and has no relationship such that said claim 8 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 2.

The same applies to claim 9 (formulae F-1 to F-2).

Thus, claims 8 and 9 (formulae F-1 to F-2) cannot be identified as Invention 2.

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008836

Claims 8 and 9 (formulae F-1 to F-2) have a special technical feature of "a method for producing an oligosiloxane having a structure represented by formula (F)". Thus, claims 8 and 9 (formulae F-1 to F-2) are identified as Invention 3.

Document 1: HARDWICK, J.A. et al, Addition of Nitriles to Two Brook Silenes, Organometallics, 2011, Vol.30, No.10, p.2831-2837, particularly, compounds 17, 19

Document 2: JP 2014-218449 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 20 November 2014 (20.11.2014), particularly, example 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07F7/18(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. C07F7/18, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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/REGISTRY (STN)

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	RIDUAN, S.N. et al, Mechanistic Insights into the Reduction of Carbon Dioxide with Silanes over N-Heterocyclic Carbene Catalysts, ChemCatChem, 2013, Vol.5, No.6, p.1490-1496, Scheme 3, Table 1	2 1
Y A	CHENG, C. et al, Efficient Reduction of Esters to Aldehydes through Iridium-Catalyzed Hydrosilylation, Angewandte Chemie, International Edition, 2012, Vol.51, No.37, p.9422-9424, Table 1, Table 2	1 2

☑ 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

10.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

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)

笠原 暢子

4 H

6118

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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
A	HARDWICK, J. A. et al, Addition of Nitriles to Two Brook Silenes, Organometallics, 2011, Vol.30, No.10, p.2831-2837, 化合物 17, 19	1 - 2
P, X	MATSUMOTO, K. et al, By-Product-Free Siloxane-Bond Formation and Programmed One-Pot Oligosiloxane Synthesis, Angewandte Chemie, International Edition, 2017, Vol.56, No.12, p.3168-3171	1 - 2

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 2

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第 I I I 欄の続き

(発明 1) 請求項 1-2

請求項 1 は、イリジウム錯体及び／又はイリジウム塩の存在下、式 (A) で表される構造を有するアシルオキシシランと式 (B) で表される構造を有するヒドロシランを反応させて式 (C) で表される構造を有するシリルアセタールを生成する付加工程を含むシリルアセタールの製造方法という特別な技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

請求項 2 は発明 1 の方法によって生成される物と共通の骨格を有する発明であるため、請求項 2 と請求項 1 との間に、同一又は対応する特別な技術的特徴が存在する。

したがって、請求項 2 は発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 3-7、9 (式 D-1 ~ D-4)

請求項 3-7、9 (式 D-1 ~ D-4) は、発明 1 に区分された請求項 1 と「式 (C) で表される構造を有するシリルアセタール」に関するものであるという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、請求項 3 は、発明 1 に区分された請求項 1 の従属請求項ではないし、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

請求項 9 (式 D-1 ~ D-4) についても同様である。

したがって、請求項 3-7、9 は、発明 1 に区分できない。

そして、請求項請求項 3-7、9 (式 D-1 ~ D-4) は、「式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサンの製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

(発明 3) 請求項 8、9 (式 F-1 ~ F-2)

請求項 8、9 (式 F-1 ~ F-2) は、発明 1 に区分された請求項 1 と共通の技術的特徴を有していない。

また、請求項 8 は、発明 1 に区分された請求項 1 の従属請求項ではないし、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

請求項 9 (式 F-1 ~ F-2) についても同様である。

したがって、請求項 8、9 (式 F-1 ~ F-2) は、発明 1 に区分できない。

請求項 8、9 (式 F-1 ~ F-2) は、発明 2 に区分された請求項 3 と「式 (D) で表される構造を有するオリゴシロキサン」に関するものであるという共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は文献 2 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、請求項 8 は、発明 2 に区分された請求項 3 の従属請求項ではないし、発明 2 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

請求項 9 (式 F-1 ~ F-2) についても同様である。

したがって、請求項 8、9 (式 F-1 ~ F-2) は、発明 2 に区分できない。

そして、請求項請求項 8、9 (式 F-1 ~ F-2) は、「式 (F) で表される構造を有するオリゴシロキサンの製造方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 3 に区分する。

文献1 : HARDWICK, J. A. et al, Addition of Nitriles to Two Brook Silenes, Organometallics, 2011, Vol. 30, No. 10, p. 2831-2837, 特に化合物 17, 19

文献2 : JP 2014-218449 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014. 11. 20, 特に実施例 16