(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7016149号
(P7016149)

(45)発行日　令和4年2月4日(2022.2.4)

(24)登録日　令和4年1月27日(2022.1.27)

(51)国際特許分類

C07F 7/08 (2006.01)	C07F	7/08		X
B01J 31/22 (2006.01)	B01J	31/22		M
C07F 7/18 (2006.01)	C07F	7/18		X
C07B 61/00 (2006.01)	C07B	61/00	300	

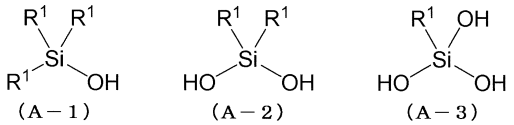
請求項の数　3　（全13頁）

(21)出願番号　特願2017-232345(P2017-232345)
(22)出願日　平成29年12月4日(2017.12.4)
(65)公開番号　特開2019-99507(P2019-99507A)
(43)公開日　令和1年6月24日(2019.6.24)
審査請求日　令和2年9月14日(2020.9.14)
（出願人による申告）平成２６年度国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「有機ケイ素機能性化学品製造プロセス技術開発」委託研究、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願
前置審査

(73)特許権者　301021533
国立研究開発法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)代理人　110002860
特許業務法人秀和特許事務所
(72)発明者　松本 和弘
茨城県つくば市東１－１－１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(72)発明者　中島 裕美子
茨城県つくば市東１－１－１ 国立研究開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内
(72)発明者　佐藤 一彦
茨城県つくば市東１－１－１ 国立研究
最終頁に続く

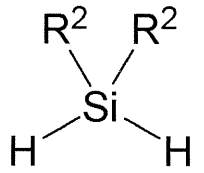
(54)【発明の名称】　シロキサンの製造方法

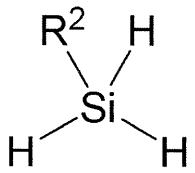
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イリジウム錯体の存在下、下記式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノールと下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシランを脱水素縮合させてＳｉ－Ｈ基を有するシロキサンを生成する脱水素縮合工程（ただし、ホスフィン及び／又はホスファイトの存在下で行われるものを除く。）を含み、
前記イリジウム錯体が、クロロ（１，５－シクロオクタジエン）イリジウム（Ｉ）ダイマーである、シロキサンの製造方法。
【化１】



（式（Ａ－１）～（Ａ－３）中、Ｒ１はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子総数０～３０のシリルオキシ基を表す。）

【化２】


（Ｂ－１）


（Ｂ－２）

（式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）中、Ｒ２はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基を表す。）

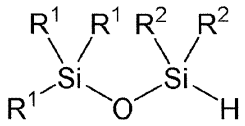
【請求項２】

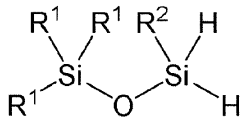
前記イリジウム錯体の使用量が、前記シラノールに対して０．００５～１ｍｏｌ％である、請求項１に記載のシロキサンの製造方法。

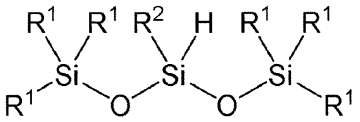
【請求項３】

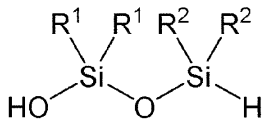
前記Ｓｉ－Ｈ基を有するシロキサンが、下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－８）の何れかで表される、請求項１又は２に記載のシロキサンの製造方法。

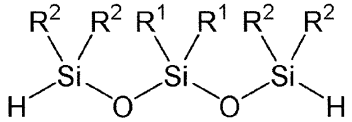
【化３】

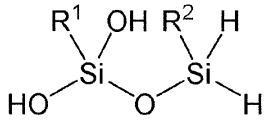

（Ｃ－１）

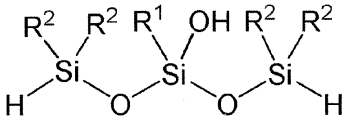

（Ｃ－２）

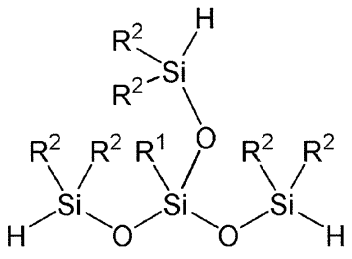

（Ｃ－３）


（Ｃ－４）


（Ｃ－５）


（Ｃ－６）


（Ｃ－７）


（Ｃ－８）

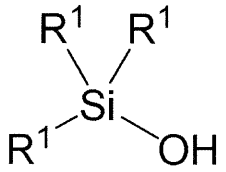
（式（Ｃ－１）～（Ｃ－８）中、Ｒ１は式（Ａ－１）～（Ａ－３）中のＲ１と同義であり、Ｒ２は式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）中のＲ２と同義である。）

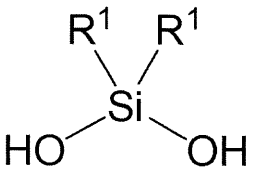
【発明の詳細な説明】

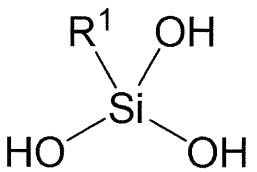
【技術分野】
【０００１】
本発明はシロキサンの製造方法に関し、より詳しくはイリジウム触媒を用いたシラノールとヒドロシランの脱水素縮合反応によるシロキサンの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
シリコーンポリマーやシルセスキオキサンなどの産業上有用なシロキサン材料の主骨格は、シロキサン結合（Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ結合）からなる。シロキサン結合の形成反応には、クロロシランやアルコキシシランの加水分解／脱水縮合反応やシラノールとクロロシランの縮合反応などの触媒を必要としない旧来型の縮合反応や、触媒存在下でアルコキシシランとクロロシランを縮合させる手法やアルコキシシランとヒドロシランを縮合させる手法などが知られている（特許文献１、非特許文献１～３参照）。中でも、シラノールとヒドロシランの脱水素縮合反応はシロキサン結合形成後に生じる副生成物が除去の容易な気体の水素であることから、実験操作上および原子効率の観点から魅力的な手法である（特許文献２～４、非特許文献４～５参照）。
【０００３】
一方で、Ｓｉ－Ｈ基を有する有機ケイ素化合物、すなわちヒドロシランは、アルケンやアルキンのヒドロシリル化反応などによって、そのヒドリドを様々な有機基へと容易に変換できることから、有機ケイ素化学工業の重要な原料の１つに数えられる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】米国特許出願公開第２００４／０１２７６６８号明細書
特開２０１６－８１７６号公報
特開２０１５－１９６６７２号公報
米国特許出願公開第２０１３／００７９５３９号明細書
【非特許文献】
【０００５】
【文献】Ｒ．Ｗａｋａｂａｙａｓｈｉ，ｅｔ ａｌ．，Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２０１０，４９，５２７３．
Ｍ．Ｉｇａｒａｓｈｉ，ｅｔ ａｌ．，ＲＳＣ Ａｄｖ．２０１４，４，１９０９９．
Ｊ．Ｃｈｏｊｎｏｗｓｋｉ，ｅｔ ａｌ．，Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ ２００５，２４，６０７７．
Ｚ．Ｍ．Ｍｉｃｈａｌｓｋａ，Ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎ Ｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．１９８０，５，１２５．
Ｄ．Ｚｈｏｕ，ｅｔ ａｌ．，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２００５，３８，６９０２．
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、シロキサンを効率良く製造することができるシロキサンの製造方法、特にＳｉ－Ｈ基を有するシロキサンを効率良く製造することができるシロキサン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】
【０００７】
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、イリジウム錯体の存在下で特定のシラノールと特定のヒドロシランの脱水素縮合反応が進行して、シロキサンが効率良く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。
【０００８】
＜１＞ イリジウム錯体の存在下、下記式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシ

ラノールと下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシランを脱水素縮合させてシロキサンを生成する脱水素縮合工程を含むことを特徴とするシロキサンの製造方法。

【化１】

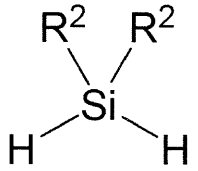

（Ａ－１）

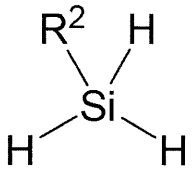

（Ａ－２）


（Ａ－３）

（式（Ａ－１）～（Ａ－３）中、Ｒ１はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子総数０～３０のシリルオキシ基を表す。）

【化２】


（Ｂ－１）


（Ｂ－２）

（式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）中、Ｒ２はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基を表す。）

＜２＞ 前記イリジウム錯体の使用量が、前記シラノールに対して０．００５～１ｍｏｌ％である、＜１＞に記載のシロキサンの製造方法。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、シロキサン、特にＳｉ－Ｈ基を有するシロキサンを効率良く製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

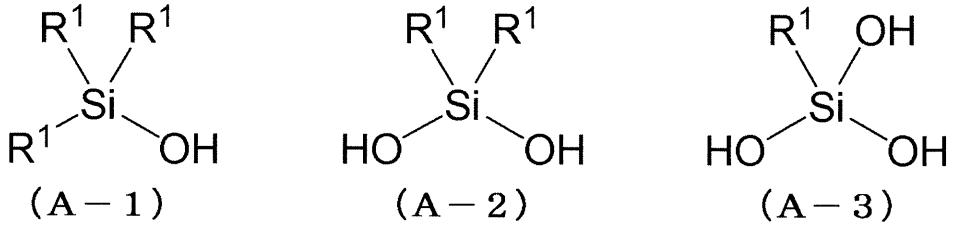
本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

【００１１】

＜シロキサンの製造方法＞

本発明の一態様であるシロキサンの製造方法（以下、「本発明の製造方法」と略す場合がある。）は、イリジウム錯体の存在下、下記式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノールと下記式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシランを脱水素縮合させてシロキサンを生成する脱水素縮合工程（以下、「脱水素縮合工程」と略す場合がある。）を含むことを特徴とする。

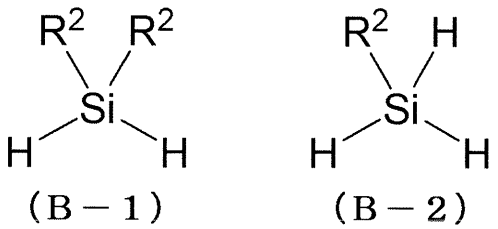
【化３】



（Ａ－１）　（Ａ－２）　（Ａ－３）

（式（Ａ－１）～（Ａ－３）中、Ｒ^{1}はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子総数０～３０のシリルオキシ基を表す。）

【化４】



（Ｂ－１）　（Ｂ－２）

（式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）中、Ｒ^{2}はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基を表す。）

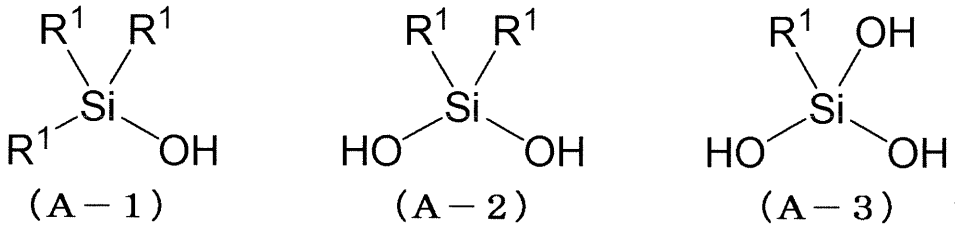
本発明者らは、イリジウム錯体の存在下で式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノールと式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシランの脱水素縮合反応が進行して、シロキサンが効率良く生成することを見出したのである。特に式（Ｂ－１）で表されるヒドロシランが式（Ａ－１）～（Ａ－３）で表されるシラノールと１回のみ選択的に脱水素縮合する、又は式（Ｂ－２）で表されるヒドロシランが式（Ａ－１）～（Ａ－３）で表されるシラノールと１回若しくは２回選択的に脱水素縮合するため、Ｓｉ－Ｈ基を有するシロキサンを効率良く製造することができるのである。また、脱水素縮合工程におけるイリジウム錯体の触媒活性は、極めて優れており、一般的な触媒量に対して少ない量で効率的に反応が進行するため、短時間で反応を終了させることができる。

以下、「式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノール」、「式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシラン」、「イリジウム錯体」、「脱水素縮合工程」の条件等について詳細に説明する。

【００１２】

式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノールの具体的種類は、特に限定されず、製造目的であるシロキサンに応じて適宜選択すべきである。

【化５】



（式（Ａ－１）～（Ａ－３）中、Ｒ１はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子総数０～３０のシリルオキシ基を表す。）

式（Ａ－１）～（Ａ－３）中のＲ１は、それぞれ独立して「ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基」、「ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基」、又は「ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子総数０～３０のシリルオキシ基」を表しているが、「炭化水素基」と「アルコキシ基」、「シリルオキシ基」内の炭化水素基は、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ものとする。また、「ハロゲン原子を含んでいてもよい」とは、炭化水素基の水素原子が、フルオロ基（－Ｆ）、クロロ基（－Ｃｌ）等のハロゲン原子からなる１価の官能基で置換されていてもよいことを意味する。

また、「シリルオキシ基」とは、－ＯＳｉＲ３（Ｒはそれぞれ独立して水素原子、又は炭素原子数１～１０の炭化水素基を表す。）で表される基を意味する。

Ｒ１の炭化水素基とアルコキシ基、シリルオキシ基の炭素原子数は、通常１５以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下であり、Ｒ１が芳香族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有するアルコキシ基の場合の炭素原子数は、通常６以上である。

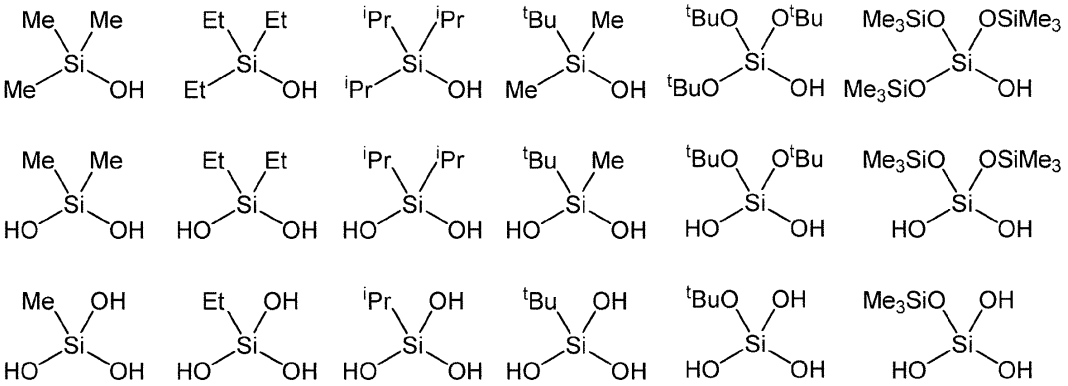
Ｒ１に含まれる官能基や連結基としては、フルオロ基（フッ素原子，－Ｆ）、クロロ基（塩素原子，－Ｃｌ）、ブロモ基（臭素原子，－Ｂｒ）、ヨード基（ヨウ素原子，－Ｉ）等が挙げられる。

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）、メトキシ基（－ＯＣＨ３，－ＯＭｅ）、エトキシ基（－ＯＣ２Ｈ５，－ＯＥｔ）、ｎ－プロポキシ基（－ＯｎＣ３Ｈ７，－ＯｎＰｒ）、ｉ－プロポキシ基（－ＯｉＣ３Ｈ７，－ＯｉＰｒ）、ｎ－ブトキシ基（－ＯｎＣ４Ｈ９，－ＯｎＢｕ）、ｔ－ブトキシ基（－ＯｔＣ４Ｈ９，－ＯｔＢｕ）、フェノキシ基（－ＯＣ６Ｈ５，－ＯＰｈ）、トリメチルシロキシ基（－ＯＳｉ（ＣＨ３）３）等が挙げられる。

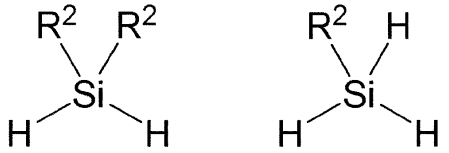
【００１３】

式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノールとしては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

【化６】



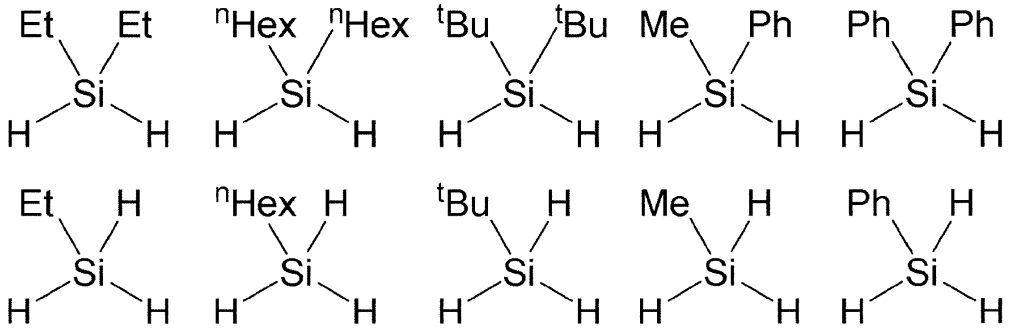
【００１４】
式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシランの具体的種類は、特に限定されず、製造目的であるシロキサンに応じて適宜選択すべきである。
【化７】



（式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）中、Ｒ２はそれぞれ独立してハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基、又はハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基を表す。）
式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）中のＲ２は、それぞれ独立して「ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の炭化水素基」、又は「ハロゲン原子を含んでいてもよい炭素原子数１～２０のアルコキシ基」を表しているが、「炭化水素基」と「ハロゲン原子を含んでいてもよい」は、Ｒ１の場合と同義である。
Ｒ２の炭化水素基とアルコキシ基の炭素原子数は、通常１５以下、好ましくは１０以下、より好ましくは８以下であり、Ｒ１が芳香族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を有するアルコキシ基の場合の炭素原子数は、通常６以上である。
Ｒ２に含まれる官能基や連結基としては、フルオロ基（フッ素原子，－Ｆ）、クロロ基（塩素原子，－Ｃｌ）、ブロモ基（臭素原子，－Ｂｒ）、ヨード基（ヨウ素原子，－Ｉ）等が挙げられる。
Ｒ２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）、メトキシ基（－ＯＣＨ３，－ＯＭｅ）、エトキシ基（－ＯＣ２Ｈ５，－ＯＥｔ）、ｎ－プロポキシ基（－ＯｎＣ３Ｈ７，－ＯｎＰｒ）、ｉ－プロポキシ基（－ＯｉＣ３Ｈ７，－ＯｉＰｒ）、ｎ－ブトキシ基（－ＯｎＣ４Ｈ９，－ＯｎＢｕ）、ｔ－ブトキシ基（－ＯｔＣ４Ｈ９，－ＯｔＢｕ）、フェノキシ基（－ＯＣ６Ｈ５，－ＯＰｈ）等が挙げられる。
【００１５】

式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシランとしては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

【化８】



【００１６】

脱水素縮合工程における「式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシラン」の使用量（仕込量）は、「式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノール」に対して、それぞれＳｉ－Ｈ結合及びＳｉ－ＯＨ結合の物質量換算で、通常０．５当量以上、好ましくは０．８当量以上、より好ましくは１当量以上であり、通常２当量以下、好ましくは１．５当量以下、より好ましくは１．２当量以下である。前記範囲内であると、目的のシロキサンをより効率良く生成することができる。

【００１７】

イリジウム錯体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、１，５－シクロオクタジエン、シクロオクテン、エチレン、水素化物アニオン（Ｈ－）、トリメチルシリルアニオン（Ｍｅ３Ｓｉ－）、トリエチルシリルアニオン（Ｅｔ３Ｓｉ－）、塩化物アニオン（Ｃｌ－）、臭化物アニオン（Ｂｒ－）、アセトキシアニオン等が挙げられる。

イリジウム錯体としては、クロロ（１，５－シクロオクタジエン）イリジウム（Ｉ）ダイマー（［Ｉｒ（ｃｏｄ）Ｃｌ］２）、クロロビス（シクロオクテン）イリジウム（Ｉ）ダイマー（［Ｉｒ（ｃｏｅ）２Ｃｌ］２）等が挙げられる。前記範囲内であると、目的のシロキサンをより効率良く生成することができる。

【００１８】

脱水素縮合工程における「イリジウム錯体」の使用量（仕込量）は、「式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノール」に対して物質量換算で、通常０．００００５ｍｏｌ％以上、好ましくは０．０００１ｍｏｌ％以上、より好ましくは０．０００５ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは０．００１ｍｏｌ％以上、特に好ましくは０．００５ｍｏｌ％以上であり、通常１ｍｏｌ％以下、好ましくは０．５ｍｏｌ％以下、より好ましくは０．１ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは０．０５ｍｏｌ％以下、特に好ましくは０．０１ｍｏｌ％以下である。前記範囲内であると、目的のシロキサンをより効率良く生成することができる。

【００１９】

脱水素縮合工程は、溶媒を使用しても、無溶媒であってもよい。溶媒を使用する場合の溶媒の種類は、特に限定されないが、原料や触媒が反応しない化合物であるヘキサン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。

【００２０】

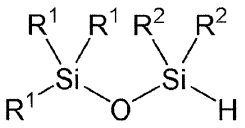
脱水素縮合工程の反応温度は、通常－４０℃以上、好ましくは０℃以上、より好ましくは

２０℃以上であり、通常８０℃以下、好ましくは６０℃以下、より好ましくは４０℃以下である。
脱水素縮合工程の反応時間は、通常１２時間以下、好ましくは６時間以下、より好ましくは２時間以下、特に好ましくは１時間以下である。
脱水素縮合工程は、通常窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行う。
前記範囲内であると、目的のシロキサンをより効率良く生成することができる。

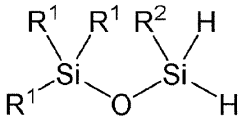
【００２１】

脱水素縮合工程によって生成するシロキサンの具体的種類は、特に限定されず、製造目的に応じて適宜選択することができるが、下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－８）の何れかで表されるシロキサンが挙げられる。

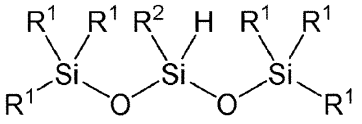
【化９】



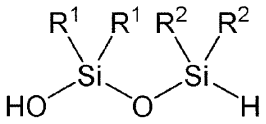
（Ｃ－１）



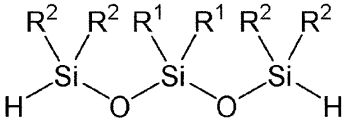
（Ｃ－２）



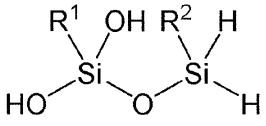
（Ｃ－３）



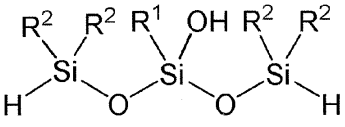
（Ｃ－４）



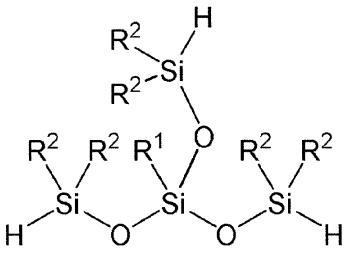
（Ｃ－５）



（Ｃ－６）



（Ｃ－７）



（Ｃ－８）

なお、Ｒ１、Ｒ２は、「式（Ａ－１）～（Ａ－３）の何れかで表されるシラノール」、「式（Ｂ－１）～（Ｂ－２）の何れかで表されるヒドロシラン」のものと同義である。

【実施例】

【００２２】

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。

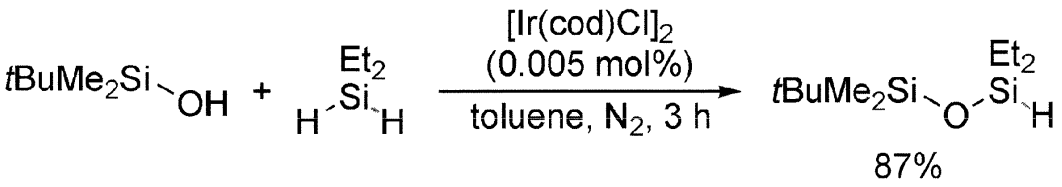
【００２３】

＜実施例１＞

窒素雰囲気下、トルエン（０．９ｍＬ）に［Ｉｒ（ｃｏｄ）Ｃｌ］２の０．５μｍｏｌＬ－１トルエン溶液（０．１ｍＬ，０．００５ｍｏｌ％）を加えた。ここにｔｅｒｔ－ブチルジメチルシラノール（１５７．４μＬ，１．０ｍｍｏｌ）、さらにジエチルシラン（１

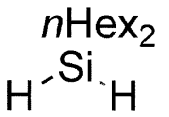
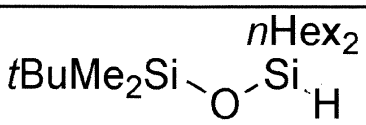
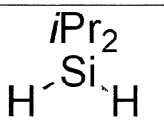
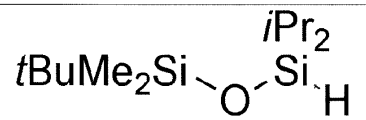
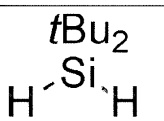
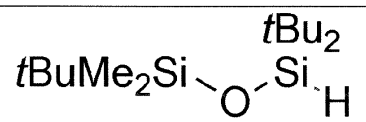
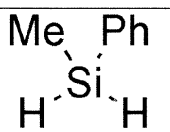
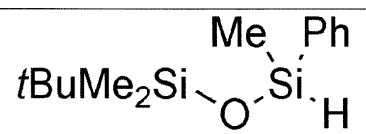
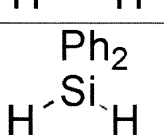
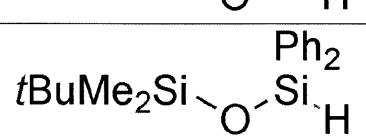
３０μＬ，１．０ｍｍｏｌ）を加えて、室温で３時間撹拌した。反応溶液をシリカゲルカラム（溶出液：ヘキサン）を通したのち、リサイクル分取ＧＰＣ（溶出液：ヘキサン）により精製することで、目的とする１－（ｔｅｒｔ－ブチル）－３，３－ジエチル－１，１－ジメチルジシロキサンを収率８７％で得た。
^{1}Ｈ ＮＭＲ（C_6D_6）：４．７６（ｑｕｉｎｔｅｔ、Ｊ＝２．３Ｈｚ、１Ｈ）、１．００（ｔ、Ｊ＝８．０Ｈｚ、６Ｈ）、０．９４（ｓ、９Ｈ）、０．６４－０．５４（ｍ、４Ｈ）、０．０８（ｓ、６Ｈ）ｐｐｍ．^{29}Ｓｉ ＮＭＲ（C_6D_6）：１２．３，－０．１ｐｐｍ．

【００２４】
【化１０】



【００２５】
＜実施例２～６＞
ヒドロシラン及び触媒量を下記の表１に記載のものに変更した以外、実施例１と同様の方法により反応を行った。生成物の収率の結果を表１に示す。
【００２６】
【表１】

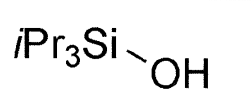
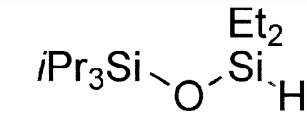
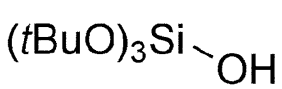
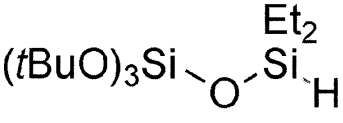
表1

	ヒドロシラン	触媒量	生成物	収率
実施例2		0.01 mol%		85%
実施例3		0.05 mol%		95%
実施例4		0.01 mol%		95%
実施例5		0.005 mol%		64%
実施例6		0.05 mol%		70%

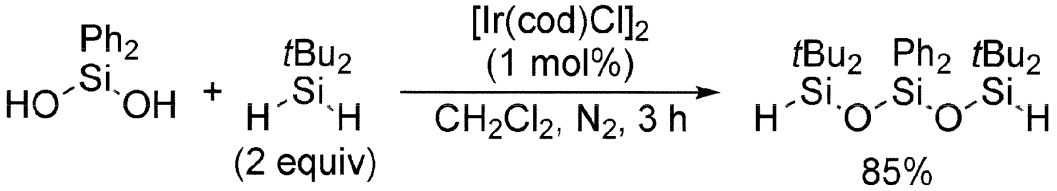
【００２７】
＜実施例７～８＞
シラノール及び触媒量を下記の表２に記載のものに変更した以外、実施例１と同様の方法により反応を行った。生成物の収率の結果を表２に示す。

【００２８】
【表２】

表2

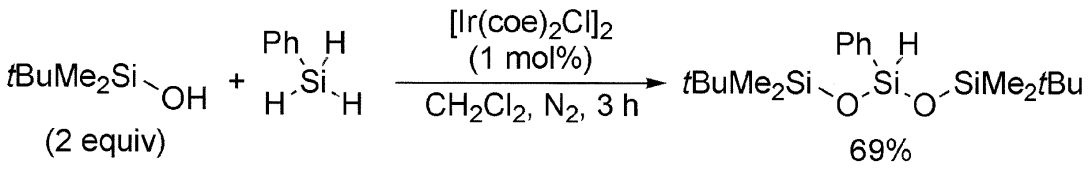
	シラノール	触媒量	生成物	収率
実施例7		0.01 mol%		95%
実施例8		0.05 mol%		97%

【００２９】
＜実施例９＞
窒素雰囲気下、ジフェニルシランジオール（２１６．３ｍｇ，１．０ｍｍｏｌ）と［Ｉｒ（ｃｏｄ）Ｃｌ］$_2$（６．７ｍｇ，１ｍｏｌ％）をジクロロメタン（２．０ｍＬ）に加えた。ここに、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルシラン（３９０μＬ，２．０ｍｍｏｌ）を加えて、室温で３時間撹拌した。反応溶液をシリカゲルカラム（溶出液：ヘキサン）を通したのち、リサイクル分取ＧＰＣ（溶出液：ヘキサン）により精製することで、目的とする１，１，５，５－テトラ－ｔｅｒｔ－ブチル－３，３－ジフェニルトリシロキサンを収率８５％で得た。
^{1}Ｈ ＮＭＲ（C_6D_6）：７．９１－７．８９（ｍ、４Ｈ），７．２４－７．１７（ｍ、６Ｈ），４．４８（ｓ、２Ｈ），１．０５（ｓ、３６Ｈ）ｐｐｍ．^{29}Ｓｉ ＮＭＲ（C_6D_6）：７．１，－４５．２ｐｐｍ．
【００３０】
【化１１】



【００３１】
＜実施例１０＞
窒素雰囲気下、［Ｉｒ（ｃｏｅ）$_2$Ｃｌ］$_2$（４．５ｍｇ，１ｍｏｌ％）をジクロロメタン（１．０ｍＬ）に溶解させた。ここに、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシラノール（１５７．４μＬ，１．０ｍｍｏｌ）、ついでフェニルシラン（６１．５μＬ，０．５０ｍｍｏｌ）を加えて、室温で３時間撹拌した。反応溶液をシリカゲルカラム（溶出液：ヘキサン）を通したのち、リサイクル分取ＧＰＣ（溶出液：ヘキサン）により精製することで、目的とする１，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－１，１，５，５－テトラメチル－３－フェニルトリシロキサンを収率６９％で得た。
^{1}Ｈ ＮＭＲ（C_6D_6）：７．７４－７．７２（ｍ、２Ｈ），７．２３－７．１７（ｍ、３Ｈ），５．４０（ｓ、１Ｈ），０．９６（ｓ、１８Ｈ），０．１３（ｓ、６Ｈ），０．１２（ｓ、６Ｈ）ｐｐｍ．^{29}Ｓｉ ＮＭＲ（C_6D_6）：１３．７，－４８．０ｐｐｍ．
【００３２】

【化１２】



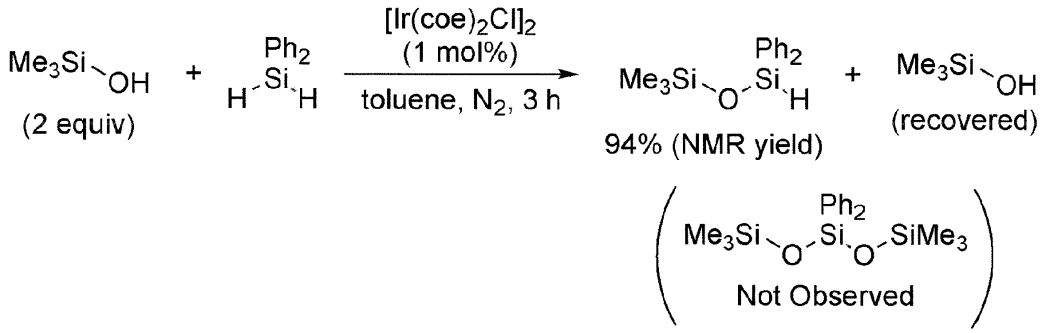
【００３３】

＜実施例１１＞

窒素雰囲気下、［Ｉｒ（ｃｏｅ）$_2$Ｃｌ］$_2$（１．８ｍｇ，１ｍｏｌ％）をトルエン（１．０ｍＬ）に溶解させた。ここに、トリメチルシラノール（４５μＬ，０．４ｍｍｏｌ）とメシチレン（ＮＭＲ用内標準物質）を加えたのち、さらにジフェニルシラン（３７μＬ，０．２ｍｍｏｌ）を加えて、室温で３時間撹拌した。反応溶液の一部を^{1}Ｈ ＮＭＲ（Ｃ$_6$Ｄ$_6$）で測定することにより、目的とする１，１，１－トリメチル－３，３－ジフェニルジシロキサンが収率９４％で生成していることを確認した。このとき、１，１，１，５，５，５－ヘキサメチル－３，３－ジフェニルトリシロキサンの生成は確認できなかった。

【００３４】

【化１３】



【産業上の利用可能性】

【００３５】

本発明の製造方法によって製造されたシロキサンは、電子機器、電気機械、自動車、化粧品等に利用されるリコーンオイル、シリコーンゴム等の原料として利用することができる。

フロントページの続き

開発法人産業技術総合研究所つくばセンター内

審査官　高橋 直子

(56)参考文献
特開２０１６－００８１７６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１７／１４１７９６（WO，Ａ１）
特表２００７－５２７９３２（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５００４３２（ＪＰ，Ａ）
ACS Catal.，2017年，7，1836-1840

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｆ　７／０８
Ｂ０１Ｊ　３１／２２
Ｃ０７Ｆ　７／１８
Ｃ０７Ｂ　６１／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＣＡＳＲＥＡＣＴ（ＳＴＮ）