

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3934186号
(P3934186)

(45) 発行日 平成19年6月20日(2007.6.20)

(24) 登録日 平成19年3月30日(2007.3.30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 7/12 (2006.01)

C O 7 F 7/12

B

C O 1 B 33/107 (2006.01)

C O 7 F 7/12

F

C O 7 F 7/12

T

C O 1 B 33/107

Z

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-306570
 (22) 出願日 平成8年11月18日(1996.11.18)
 (65) 公開番号 特開平9-255689
 (43) 公開日 平成9年9月30日(1997.9.30)
 審査請求日 平成15年9月3日(2003.9.3)
 (31) 優先権主張番号 08/560456
 (32) 優先日 平成7年11月17日(1995.11.17)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596166210
 ノース ダコタ ステイト ユニバーシテ
 ィ リサーチ ファウンデーション
 アメリカ合衆国, ノース ダコタ 581
 05, ファルゴ, ユニバーシティ ステ
 ション, ピー. オー. ボックス 5790
 , ルーム 201, オールド メイン
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100096932
 弁理士 小川 泰二郎
 (74) 代理人 100088269
 弁理士 戸田 利雄
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリクロロシランの再配分方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次のことを含むトリクロロシランの再配分方法：

(A) トリクロロシランをN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンと接触させて、ジクロロシランとN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンを含む錯体を形成し、そして

(B) ジクロロシランとN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンを含む錯体を回収すること。

【請求項2】

前記方法が液相中で行われる請求項1の方法。

10

【請求項3】

前記方法に加えられるトリクロロシラン対N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンのモル比が0.1 : 1 ~ 10 : 1の範囲にある請求項1又は2の方法。

【請求項4】

前記トリクロロシランをN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンと、得られる錯体が溶解するジクロロメタン又は1, 2 - ジクロロエタンから選ばれる有機溶媒の存在下で接触させる請求項2の方法。

【請求項5】

前記方法に加えられる有機溶媒の体積が、トリクロロシラン及びN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンの合計全体積の0.3体積ないし等しい体積である請求項4

20

の方法。

【請求項 6】

ジクロロシラン及び N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンを含む前記錯体の回収が、前記錯体の沈殿を行わせるヘキサン、ペンタン及びテトラヒドロフランからなる群から選ばれる有機溶剤を用いて沈殿させることにより行われる請求項 2 の方法。

【請求項 7】

前記トリクロロシランを、0 ないしトリクロロシランの沸点の範囲内の温度で N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンと接触させる請求項 1 の方法。

【請求項 8】

ジクロロシラン及び N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンを含む錯体を、式 $RMgCl$ (ここに、R はアルキル基又はアリール基である) で示される試薬と接触させることを含む、オルガノシランの形成方法。

10

【請求項 9】

ジクロロシラン及び N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンを含む錯体を、式 $YCH=C(Y)CN$ (ここに、各 Y は独立に水素原子及び炭素原子数 1 ~ 8 の低級アルキル基から選ばれる) で示される α , β - 不飽和オレフィン性ニトリルと接触させることを含む、シアノアルキルシランを形成する方法。

【請求項 10】

前記不飽和オレフィン性ニトリルが、アクリルニトリル、メタクリロニトリル、クロトニトリル、エチルアクリロニトリル、1 - シアノブテン - 1 及び 2 - シアノオクテン - 1 からなる群から選ばれる請求項 9 の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、N, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミン (TEEDA) の存在下でトリクロロシランの再配分を行ってジクロロシラン及び TEEDA を含む錯体を形成する方法に関する。このジクロロシランは後に TEEDA から加熱等の方法により TEEDA から解離させ、次いでジクロロシランを原料物質又は反応体として要求する標準のプロセスに使用する。これに代えて、前記ジクロロシラン及び TEEDA を含む上記錯体は α , β - 不飽和オレフィン性ニトリルのヒドロシリル化用の反応体として使用され、又はグリニャール型試薬と反応させてオルガノシランを作る。

30

【0002】

塩化水素と粒状シリコンの反応のような、クロロシランの製造の典型的なプロセスは、主としてトリクロロシランである生成物を生じる。トリクロロシランをジクロロシランへ再配分できることは、これらのクロロシランの各々に対する要請に応える柔軟性を与える。典型的な無触媒条件下では、トリクロロシランの再配分はトリクロロシランのジクロロシランへの 15 モル% の再配分をもたらす。本発明方法は、驚くべきことに、本質的に 100 モル% の再配分を与える。それ故、本発明方法はトリクロロシランのジクロロシランへの再配分の一層効率的な方法である。更に、本発明方法は、固体であり、周囲条件下ではガスであるジクロロシランよりも容易にそして安全に取り扱える、ジクロロシラン及び TEEDA を含む錯体を与える。

40

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

ある種の窒素含有化合物が、クロロハイドロジェンシラン類の再配分を触媒することは公知である。例えば、米国特許 No. 3044845 は、最初にトリクロロシラン、ヘキサメチルトリアミノトリアジン及び触媒としてのピリジン (又は炭化水素置換ピリジン) の混合物を形成することにより、トリクロロシランからジクロロシランが製造できることを教えている。その後、その中にトリクロロシランが溶解性の液体炭化水素のような触媒用の促進剤が前記混合物に加えられ、次いで、得られた混合物は加熱される。

【0004】

50

米国特許No. 4 0 3 8 3 7 1は、トリクロロシランを触媒としてのテトラアルキル尿素の存在下にジクロロシランに再配分することを特許請求している。

【0005】

米国特許No. 4 7 4 6 7 5 2は、(i)第四級アンモニウム塩もしくは第四級ホスホニウム塩、(ii)第三級アミン、又は(iii)第三級アミン基もしくは第四級アミン基を含むイオン交換樹脂を含む触媒の存在下に、シラン類が再配分されることを開示している。

【0006】

米国特許No. 5 0 2 6 5 3 3は、担体上に化学的に結合したアルキルアミノトリアルコキシシランは、トリクロロシランのジクロロシランへの再配分に対して触媒作用をすることを示している。

10

【0007】

しかしながら、上に引用した技術は、TEEDAがトリクロロシランを再配分してジクロロシラン及びTEEDAを含む錯体を形成することを認識していない。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、トリクロロシランの再配分の方法である。この方法は、(A)トリクロロシランをN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンと接触させて、ジクロロシランとN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンを含む錯体を形成し、そして(B)ジクロロシランとN, N, N', N' - テトラエチルエチレンジアミンを含む錯体を回収することを含む。

20

【0009】

四塩化珪素も、本発明方法の再配分生成物として形成される。この四塩化珪素も蒸留のような標準の方法により回収され、次に、四塩化珪素を必要とする標準のプロセスに使用される。

【0010】

本発明方法は気相で実施できるが、液相で行うのが好ましい。このトリクロロシランは、第二の反応体と混合物をなしてクロロシランと接触するのに適した標準的な反応器であればどんなものであれ、その中でTEEDAと接触させられる。この反応器は、例えば連続攪拌パッチタイプ反応器、セミバッチタイプ反応器又は連続型反応器であり得る。

【0011】

本発明方法は、本質的に無水の状態で行うのが好ましい。それ故、反応器を乾燥不活性ガス、例えば窒素でパージし、反応器中にそのようなガスのブランケットを維持するのが有益である。

30

【0012】

トリクロロシラン対TEEDAのモル比は、本発明にとって重大なものではなく、広い範囲で変化することができる。一般に、トリクロロシラン対TEEDAモル比は0.1 : 1 ~ 10 : 1の範囲が有用である。好ましいのはトリクロロシラン対TEEDAのモル比が化学量論的量より大きいときである。より好ましいのは、トリクロロシラン対TEEDAのモル比が2 : 1 ~ 5 : 1の範囲にあるときである。

【0013】

本発明は、希釈剤としての有機溶媒の存在下で実施されるのが好ましい。トリクロロシランの再配分、及びジクロロシランとTEEDAを含む錯体の形成を阻害しない有機溶媒ならば何でもここで使用できる。トリクロロシランとTEEDAの接触は、ジクロロシランとTEEDAを含む錯体もその中に溶解する有機溶媒の存在下に行うのが好ましい。本発明方法における希釈剤として有用な有機溶媒の例は、ジクロロメタン及び1, 2 - ジクロロエタンを含む。希釈剤として使用される好ましい極性有機溶媒はジクロロメタンである。希釈剤として使用される有機溶媒の体積は、溶媒のない状態から、トリクロロシラン及びTEEDAの合計の全体積の2倍以上の範囲である。好ましいのは、有機溶媒の体積が、トリクロロシラン及びTEEDAの合計の全体積の0.3体積ないし等体積である。

40

【0014】

50

次いで、ジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体が、この方法から回収される。この錯体の回収は、この反応生成物が作られたときのままで単に貯蔵することからなる。この錯体は、室温で、及び空気に曝されたとき限定された安定性を有する。しかしながら、空気がなく、低い温度では、この錯体は数週間安定で存在することができる。好ましいプロセスにおいては、トリクロロシランとＴＥＥＤＡの接触の後、そして溶解性有機溶媒の存在又は非存在の下で、第２の有機溶剤を加えて、ジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体を溶液から沈殿させる。ジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体の沈殿を行い、前記錯体と反応しない、どんな有機溶剤も本発明方法において使用できる。この錯体の沈殿用の有用な有機溶剤は、例えばペンタン、ヘキサン、及びテトラヒドロフランを含む。この錯体の沈殿用の好ましい有機溶剤は、ペンタンである。

10

【００１５】

好ましい方法において、トリクロロシランをＴＥＥＤＡと、トリクロロシラン対ＴＥＥＤＡのモル比２：１～５：１で、ジクロロメタンのような希釈用有機溶媒の存在下に、接触させ、次いで、第２の有機溶剤、例えばペンタンの添加により、ジクロロシラン及びＴＥＥＤＡの錯体を沈殿させる。

【００１６】

本発明方法は、０℃ないしトリクロロシランの沸点の温度範囲で実施できる。好ましいのは、この方法が１５℃～３０℃の温度範囲で行われるときである。

【００１７】

本発明方法で調製されたジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体は加熱により解離し、この錯体からジクロロシランを回収することができる。次いで、このジクロロシランは、ジクロロシランを原料物質又は反応体として必要とする標準の反応及びプロセス中で使用される。

20

【００１８】

ジクロロシランとＴＥＥＤＡを含む本発明の錯体は、一般式 $RMgCl$ （ここに R はアルキル基又はアリール基である）で示されるグリニャール型試薬と反応させることもできる。前記 R 基は、メチル、エチル、プロピル、 t -ブチル又はフェニルであり得る。ジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体とグリニャール型試薬との反応は、クロロシランとグリニャール型試薬とを反応させるための当技術分野において公知の標準の方法によって行われる。

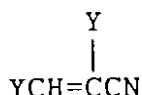
30

【００１９】

ジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体は、更に次式で示される α , β - 不飽和オレフィン性ニトリルと反応させて：

【００２０】

【化１】



40

【００２１】

（ここに、各 Y は独立に水素原子及び炭素原子数１～８の低級アルキル基から選ばれる）シアノアルキルシランを形成することができる。前記不飽和オレフィン性ニトリルは、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトノニトリル、エチルアクリロニトリル、１-シアノブテン-１又は２-シアノオクテン-１である。このジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体は、０℃～ジクロロシラン及びＴＥＥＤＡを含む錯体の解離温度の範囲内の温度で、 α , β - 不飽和オレフィン性ニトリルと反応してシアノアルキルシランを形成する。好ましいのは、この反応が２０℃～５０℃の範囲内の温度で行われるときである。

50

【 0 0 2 2 】

【実施例】

(例 1)

トリクロロシランが T E E D A 及び塩化メチレンの存在下に再配分してジクロロシラン及び T E E D A を形成する能力を評価した。全ての反応は乾燥窒素のブランケットの下でガラスフラスコ中で行った。トリクロロシランは使用前に蒸留した。T E E D A は $C a H_2$ の上で還流させ、次いで蒸留した。ジクロロメタンは使用の直前に $P_2 O_5$ から蒸留した。フラスコ中に入れた物質の体積を表 1 に示す。諸物質はゴム隔膜を通して注射器によりフラスコに入れた。

【 0 0 2 3 】

ジクロロメタンを最初にフラスコに入れ、次いでトリクロロシランを入れた。次いで、T E E D A をフラスコに入れ、フラスコ内容物を室温に冷却した。フラスコに入れたトリクロロシラン、T E E D A 及びジクロロメタンの体積も表 1 に示す。次いで、ペンタンをフラスコに入れ、このフラスコ及びその内容物を -20° で 16 時間貯蔵した。フラスコに入れたペンタンの体積を表 1 に示す。ペンタンの添加の間に結晶性沈殿が形成された。16 時間後に、この液体を沈殿から除いた。この沈殿は融点 $101 \sim 102^\circ$ であることが見いだされた。この沈殿は次のデータからジクロロシラン及び T E E D A の錯体であることが同定された： 1H NMR $\delta 4.99$ (s, 2H, SiH), $\delta 2.91$ (q, 8H, $J = 7.2$ Hz, CH_2CH_3), $\delta 2.78$ (s, 4H, CH_2CH_2), $\delta 1.13$ (t, 12H, $J = 7.2$ Hz, CH_3); ^{13}C NMR 48.5 (br, CH_2CH_3), 47.57 (m, CH_2CH_2), 10.0 (b, CH_2CH_3); ^{29}Si NMR (-30°), $\delta -120.2$ (d, $^J SiH = 40.4$ Hz)。

【 0 0 2 4 】

ジクロロシランと T E E D A を含む錯体の収率 % を表 1 に、添加した T E E D A がジクロロシランと錯体形成した % として表す。

【 0 0 2 5 】

ジクロロシランと T E E D A を含む錯体を X 線分析により測定すると、ジクロロシランの 6 配位体付加物で、T E E D A の両方の窒素がケイ素にキレートしていることが分かった。このジクロロシランと T E E D A を含む錯体は、窒素の下、室温で少なくとも 2 か月安定であり、ジクロロメタン及び 1, 2 - ジクロロエタンの溶解性で、テトラヒドロフランに少し溶解性で、ペンタン及びヘキサンに不溶性であることが見いだされた。

【 0 0 2 6 】

〔表 1〕

T E E D A の存在下でのトリクロロシランの再配分による

ジクロロシラン及び T E E D A を含む錯体の形成

<u>HSiCl₃</u>		<u>TEEDA</u>		<u>HSiCl₃:TEEDA</u>	<u>CH₂Cl₂</u>	<u>ペンタン</u>	<u>収率</u>
<u>ml</u>	<u>mmol</u>	<u>ml</u>	<u>mmol</u>	<u>モル比</u>	<u>ml</u>	<u>ml</u>	<u>%</u>
2.4	23.4	5.0	23.4	1:1	15	16	17
0.8	8.0	1.7	8.0	1:1	5	10	26
4.7	46.9	5.0	23.4	2:1	15	25	50
28.4	281	20.0	93.8	3:1	50	100	86
37.9	375	20.0	93.8	4:1	50	100	98
17.0	169	9.0	42.2	4:1	20	20	90
9.5	93.8	3.5	16.4	5.7:1	10	10	94

【 0 0 2 7 】

(例 2)

ジクロロシランと T E E D A を含む錯体がアクリロニトリルをヒドロシリル化する能力を評価した。乾燥箱中で、例 1 に記載したようにして調製したジクロロシランと T E E D A を含む錯体を 1 0 mL の一口フラスコ中に入れた。このフラスコの口にゴム隔膜をはめ、このフラスコを乾燥箱から取り出した。ジクロロメタン (4 . 0 mL) を、このフラスコに入れてジクロロシラン及び T E E D A を含む錯体を溶解し、次いで 0 . 1 8 mL のアクリロニトリルを加えた。この反応混合物を室温で攪拌し、表 2 に示す時期に N M R による分析のために、サンプルを抜き出した。アクリロニトリル信号対生成物ピークを積分することにより、収率 % を計算した。「転化 %」の印を付けた欄はアクリロニトリルが生成物に転化した % を与える。表 2 において、生成物 A は $\text{Cl}_3 \text{SiCH}_2 \text{CH}_2 \text{CN}$ であり、生成物 B は $\text{Cl}_2 \text{HSiCH}_2 \text{CH}_2 \text{CN}$ であり、生成物 C は $\text{ClH}_2 \text{SiCH}_2 \text{CH}_2 \text{CN}$ である。

10

【 0 0 2 8 】

〔表 2〕

時期 (日)	収率 %			転化 %
	A	B	C	
1	1 2	3 7	1 4	6 3
2	9	3 9	3 7	8 5
3	6	4 1	4 3	9 0
4	6	3 4	5 1	9 1

20

【 0 0 2 9 】

(例 3)

ジクロロシランと T E E D A を含む錯体が P h M g C l と反応する能力を評価した。乾燥した箱の中で、例 1 に述べたようにして調製したジクロロシラン及び T E E D A を含む錯体 3 g を 2 5 0 mL 2 口フラスコ中に入れた。このフラスコを乾燥箱から取り出し、攪拌棒、コンデンサー及びゴム隔膜をはめた。次いで、1 0 mL の $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$ 及び 3 0 mL のテトラヒドロフランを前記隔膜を通してフラスコ中に入れた。1 3 . 2 mL の P h M g C l (P h = フェニル) を含むグリニャール型試薬を、5 分かけてこのフラスコに入れた。この反応を一夜混合し、次いで溶媒を蒸発により除いた。エーテル (3 0 mL) を加えて生成物を溶解し、次いで H C l を加えて未反応出発物質を分解し、水溶性 T E E D A · 2 H C l を形成した。得られた液体混合物をエーテルで抽出し、抽出物を蒸留して収量 1 . 5 1 g の $\text{Ph}_2 \text{SiH}_2$ を得た。この同定は ^1H N M R 及び ^{29}Si N M R で測定した。

30

【 0 0 3 0 】

(例 4)

トリクロロシランと T E E D A の反応からの四塩化珪素の分離。1 0 0 mL 1 口フラスコ中で、2 0 mL のジクロロシラン及び 1 1 . 4 mL のトリクロロシランからなる混合物を形成した。次いで、6 . 0 mL の T E E D A をこのフラスコに入れた。ペンタン (2 0 mL) をこのフラスコに入れ、結晶性沈殿を形成させた。- 2 0 ° で 1 6 時間貯蔵した後、5 . 7 g の沈殿を単離し、例 1 に記載した方法によりジクロロシラン及び T E E D A を含む錯体であることを同定した。反応フラスコから取り出した液体から揮発物を蒸留した。ペンタン、 $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$ 及び HSiCl_3 を、集めた揮発物から蒸留し、5 . 5 6 g の残留液体を残した。残留液体の ^1H N M R 及び ^{29}Si N M R は、それがモル比約 1 0 3 : 3 8 : 1 の SiCl_4 : $\text{CH}_2 \text{Cl}_2$: ペンタンを含んでいることを示した。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 フィリップ ボードジョーク
アメリカ合衆国, ノース ダコタ 58102, ファルゴ, ノース セブンス ストリート 21
14
- (72)発明者 スティーブン ドゥエイン クルース
アメリカ合衆国, ミネソタ 55317, チャンハッセン, シエラ コート 7220

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特開昭60-060918(JP, A)
特開昭51-068496(JP, A)
特開昭59-121110(JP, A)
特開昭51-068495(JP, A)
米国特許第03044845(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/12
C01B 33/107
C07C209/68
C07C211/09
C07C211/65