

協会賞(技術的なもの)

中島 裕美子氏 (東京科学大学物質理工学院・教授)



(業績)「新規ヒドロシリル化触媒の開発および 高機能有機ケイ素材料合成への応用」

有機ケイ素化合物は、高機能化学品として耐熱ポリマーや塗料、電子材料まで、幅広い産業で使用されている。これらを生み出すケイ素化学産業は、わが国の化学産業を支える柱の1つと言える。

白金触媒によるヒドロシリル化反応は、有機ケイ素化合物の製造に、50年以上利用され続けている産業的に重要な基幹反応である。他方、白金触媒は高活性であるが、省資源の観点から白金を代替する触媒の開発は重要な課題である。また、より高機能な有機ケイ素部材の開発が切望される産業界のニーズに応えるべく、従来の白金触媒では達成不可能な反応性や選択性を実現する、新触媒の開発が求められている。

以上の背景のもと、中島裕美子氏は、化学産業が直面するヒドロシリル化反応における様々な課題の解決に取り組み、種々の高機能有機ケイ素部材の効率合成を達成した。

1. シランカップリング剤製造における重要中間体の効率合成: 塩化アリルの選択的ヒドロシリル化反応の開発

シランカップリング剤は、有機材料と無機材料を化学結合により結びつけることが可能であり、低燃費タイヤや耐熱性に優れた半導体封止材料など、様々な異質材料のブレンドからなる複合材料の製造に必要な基幹原料である。塩化アリルのヒドロシリル化により生成する、トリクロロ(3-クロロプロピル)シランは、様々なシランカップリング剤合成における重要中間体である。現在、トリクロロ(3-クロロプロピル)シランは、主に工業用白金触媒を用いたヒドロシリル化反応により合成されているが、安定な π -アリル白金錯体が生成することによる触媒の失活および副反応の併発による反応選択性の低下(70–80%)が、重要な課題として挙げられている。同氏は、詳細な機構解析に基づき、副反応の進行が上述の π -アリル錯体を鍵中間体として経由することを見出した。さらにこの中間体生成を抑制する、電子求引性の二座ホスフィン配位子に支持されたロジウム(I)錯体 $[\text{RhCl}(\text{dppbz}^{\text{F}})]_2(\text{dppbz}^{\text{F}} = 1,2\text{-bis(diphenylphosphino)-}$

3,4,5,6-tetrafluoro-benzene)を設計し、これを触媒として、塩化アリルの高効率かつ高選択的なヒドロシリル化反応を達成した(>95%)。本反応において、原料に対して5 ppmの触媒を用いた場合に、その触媒回転数(TON)は14万回に達した。本手法は、従来のシランカップリング剤の製造に革新をもたらす技術と言える。

2. ポリエチレングリコール末端アリル基の選択的ヒドロシリル化反応の開発

同氏は、工業用白金触媒を凌駕する、高い官能基耐性をもつヒドロシリル化触媒の開発を手掛ける中で、市販のルテニウム錯体を触媒として用い、ポリエチレングリコールを置換基としてもつアリル化合物の選択的ヒドロシリル化を達成した。さらに企業共同研究を展開し、本技術に改良を重ねることで、ポリエーテル構造を主鎖にもち、末端に反応性シリル基を有する変性シリコンの選択的合成に成功した。開発した技術を用いれば、95%以上のシリル化率を有する変性シリコンの合成が可能となる。また本合成法は、トンスケールでの安定的な生産も可能である。合成した変性シリコンを原料として用いることで、従来品をはるかに超えるモジュラス性を示すゴム素材の開発が達成された。本素材は、振動に強く耐久性に優れた弾性接着剤の母剤としてなど、幅広い分野への用途展開が期待される。本取り組みにより、触媒反応の基本設計からスケールアップ、材料開発までの道筋が示された。

上述の研究は、産業化を見据えた基礎研究と企業連携によって、有機合成化学のみならずケイ素化学産業の発展に貢献したものである。特に、産業界において長年求められてきた高機能変性シリコンの合成に世界に先駆けて成功し、工業生産に大きく貢献したことの技術的意義は大きいことから、有機合成化学協会賞(技術的なもの)に十分値すると認められる。

【略歴】平成17年 東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了

現在 東京科学大学物質理工学院 教授