

これまで不可能とされてきたケイ素化合物のリサイクル技術の実現に前進

ケイ素化合物の循環システム構築の鍵となる 革新的触媒技術の開発

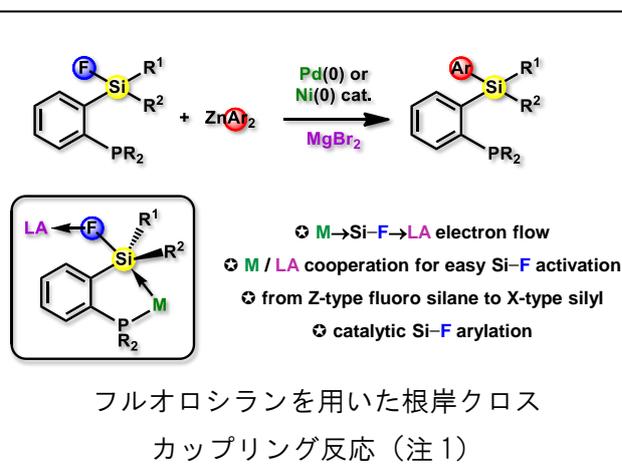
大阪府立大学(学長:辰巳砂 昌弘)理学系研究科 亀尾 肇 准教授、松坂 裕之 教授、トゥールーズ III ポール・サバティエ大学 Didier Bourissou 教授の研究グループは、パラジウムまたはニッケル分子性触媒と Lewis 酸の協同効果を鍵とすることで、最も強固なケイ素-フッ素結合とされているフルオロシランの触媒的な変換に世界で初めて成功しました。

ケイ素にはフッ素などの電気陰性な原子との間に強固な結合を形成する特性があります。そのため、ケイ素化合物は高耐久性、高耐熱性の高さが求められる半導体や医療素材などで使用されています。一方で、強固なケイ素-フッ素結合を変換する技術は乏しく、リサイクルが困難とされてきました。最も強固なケイ素-フッ素結合を変換する本技術は、ケイ素化合物のリサイクル技術への応用が期待されており、さらにはその循環システム実現のための基礎技術となります。

本研究成果は、2020年7月24日に米国化学会誌である Journal of the American Chemical Society のオンライン速報版で公開され、カバーピクチャとしてハイライトされました。

■ 本取り組みのポイント ■

1. ケイ素が形成する最も強固なケイ素-フッ素結合を触媒的に変換することに世界に先駆けて成功
2. ケイ素-フッ素結合切断の鍵反応中間体の単離および理論計算による反応解析により結合の切断機構を完全解明
3. ケイ素材料のリサイクル技術への応用が期待される



<発表雑誌>

雑誌名: Journal of the American Chemical Society

論文タイトル: Fluorosilane Activation by Pd/Ni→Si-F→Lewis Acid Interaction: An Entry to Catalytic Sila-Negishi Coupling

著者: 亀尾 肇¹、山本大貴¹、池田耕己¹、井笹智仁¹、榊 茂好²、松坂裕之¹、Yago García-Rodeja³、Karinne Miqueu³、Didier Bourissou⁴

¹大阪府立大学 大学院理学系研究科、²京都大学 福井謙一記念研究センター、³ポー・エ・デュ・ペイ・ド・ラドゥール大学 CNRS、⁴トゥールーズ III ポール・サバティエ大学 CNRS

DOI 番号: 10.1021/jacs.0c04690

【研究に関するお問い合わせ】 大阪府立大学 大学院 理学系研究科 准教授 亀尾 肇
TEL 072-254-9887 Eメール h.kameo[at]c.s.osakafu-u.ac.jp ※[at]をアットマークに変換ください
本資料配布先: 大阪科学・大学記者クラブ、その他地方紙・専門誌各位

<SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs17 の目標への貢献および地球全体の持続可能な発展に貢献しています。

本研究は SDGs17 の目標のうち、「9：産業と技術革新の基盤をつくろう」等に貢献しています。



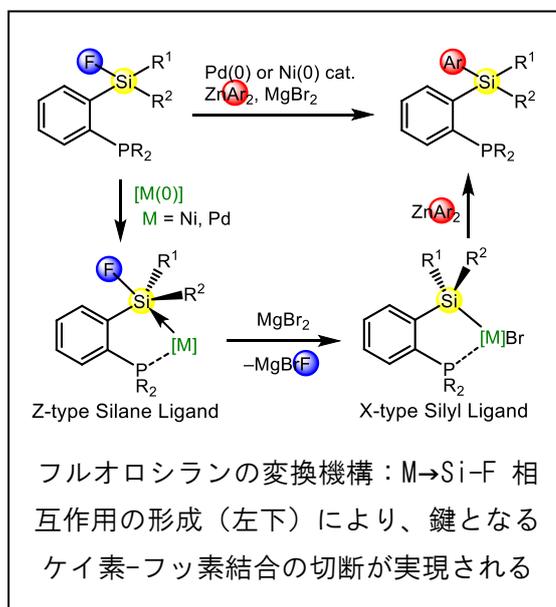
<研究助成資金等>

本研究の一部は、科学研究費助成事業（科研費）基盤研究（C）（18K05151）、ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会、東京応化科学技術振興財団からの支援を受けて行われました。

<研究内容>

「効率的な新規物質変換法の開発」は、現代の化学およびその関連領域の研究者にとって、重要な責務の一つです。その中で分子触媒が重要な位置を占めていることは、クロスカップリング反応やオレフィンメタセシス反応（注2）の開発を先導した研究者にノーベル賞が授与されていることから明らかです。工業的に重用されているケイ素化合物の合成に関して、分子性触媒が広く用いられています。分子性触媒によるケイ素化合物の変換では、多くの場合、酸化的付加（注3）を起こしやすいヒドロシランが起点となり、フルオロシランなどのハロシランは合成が容易ではあるものの、それらを起点とする触媒反応は極めて限られています。これは、ケイ素と電気陰性なハロゲンとの間に強い結合が形成されていることに加えて、遷移金属とハロシランとの間に強い相互作用が誘起されにくいためと考えられています。

本研究は、電子豊富な錯体によるフルオロシランの求核的な活性化と同時に、Lewis 酸を作用させることで、フルオロシランのカップリング反応が実現できる、との着想を得たことから始まりました。根岸パラジウムクロスカップリングの反応条件下、様々な Lewis 酸の添加効果を検討する中で、Mg 塩の存在下で目的のアリール化が実現できることを見出し、世界に先駆けてフルオロシランの触媒的な変換を達成しました。化学量論的な機構解析から、Mg 塩は結合の切断に関与するだけでなく、不溶性の MgF_2 を生成することで触媒作用の駆動力を生み出していることも明らかにしました。化学量論的な切断反応を速やかに誘起する $B(C_6F_5)_3$ を Mg 塩と併用することで、元素戦略の観点から優れるニッケル触媒への展開も果たしました。さらに Pd/Ni により求核的に活性化された Si-F 結合を有する



反応中間体を単離し、それらと Lewis 酸との反応を検討して、確かに電子豊富な Pd/Ni 中心と Lewis 酸の協同作用により、シラン配位子からシリル配位子（注4）への変換が実現されていることも明らかにしました。本研究のアプローチは、その他の強固な結合の変換にも適用できるものと期待されます。

<社会的意義、今後の予定>

ケイ素はフッ素などの電気陰性な原子との間に強固な結合を形成することから、その特性を活かした高耐久性、高耐熱性の材料が数多く創出されています。一方、強固なケイ素-フッ素結合を変換する技術は乏しく、ケイ素材料のリサイクルのための技術はほとんどありません。近年、限りある資源を使い捨てるのではなく、リサイクルを基軸とする循環システムを構築することが喫緊の課題となりつつあります。ケイ素-フッ素結合を触媒的に変換する本技術は、今後、ケイ素化合物の循環システムを構築してゆく上で重要な知見を与えるものと期待されます。

<用語解説>

注1) クロスカップリング反応

2つの異なる化学物質を選択的に結合させる反応。パラジウム触媒を用いたクロスカップリング反応の登場により、様々な医薬品や機能性材料の合成が実現された。その革新的な技術が評価されて、カップリング反応の研究を特に先導した研究者(鈴木教授、根岸教授、Heck教授)には2010年にノーベル化学賞が授与されている。

注2) オレフィンメタセシス反応

二種類のオレフィン間で、二重結合の組換えを起こす反応。研究を特に先導した研究者に2005年度のノーベル化学賞が授与されている。

注3) 酸化的付加

金属錯体による結合切断機構の一つ。反応の前後で中心金属の形式酸化数が増加する。

注4) シラン配位子とシリル配位子

シラン配位子とは、金属と結合しているシラン SiR_4 の総称。一方、シリル配位子とは、金属と結合しているシリル基 SiR_3 の総称。本研究では、シラン配位子のフルオロ基を Lewis 酸により引き抜くことで、シリル配位子への変換を実現している。

<参考 URL 等>

論文: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.0c04690>

カバーピクチャ (Supplementary Cover Picture)

https://pubs.acs.org/pb-assets/images/_journalCovers/jacsat/jacsat_v142i033-3.jpg?0.11393076754778453