

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/131430

発行日 令和1年11月7日(2019.11.7)

(43) 国際公開日 平成30年7月19日(2018.7.19)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)		
C07F	7/08	(2006.01)	C07F	7/08	B	4G169		
B01J	35/02	(2006.01)	B01J	35/02	H	4H049		
B01J	23/89	(2006.01)	B01J	23/89	Z			
B01J	23/42	(2006.01)	B01J	23/42	Z			
B01J	31/04	(2006.01)	B01J	31/04	Z			

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

出願番号 特願2018-561901 (P2018-561901)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2017/046103
 (22) 国際出願日 平成29年12月22日(2017.12.22)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-4391 (P2017-4391)
 (32) 優先日 平成29年1月13日(2017.1.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)

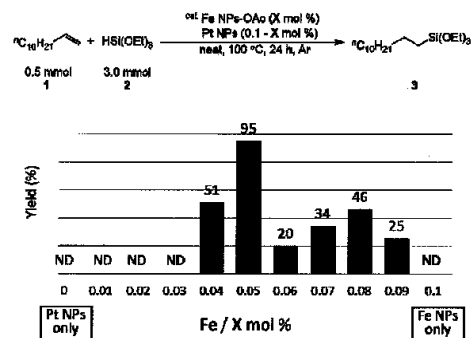
(71) 出願人 399030060
 学校法人 関西大学
 大阪府吹田市山手町3丁目3番35号
 (71) 出願人 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 110002860
 特許業務法人秀和特許事務所
 (72) 発明者 大洞 康嗣
 日本国大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学化学生命工学部内
 (72) 発明者 林 賢今
 日本国大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学先端科学技術推進機構内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属元素含有ナノ粒子を用いたヒドロシリル化による有機ケイ素化合物の製造方法

(57) 【要約】

表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子等の金属元素含有ナノ粒子をアルケン類のヒドロシリル化反応の触媒として用いることにより、効率良く有機ケイ素化合物を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子の存在下、アルケン類とヒドロシラン類とを反応させて有機ケイ素化合物を生成する反応工程を含むことを特徴とする有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項 2】

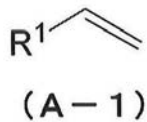
前記反応工程が、前記白金元素含有ナノ粒子に加えて、表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子の存在下で行われる、請求項 1 に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項 3】

前記アルケン類が、下記式 (A - 1) で表される化合物、又は下記式 (A - 2) で表される化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

10

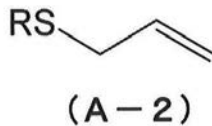
【化 1】



(式 (A - 1) 中、R¹ は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。)

【化 2】

20



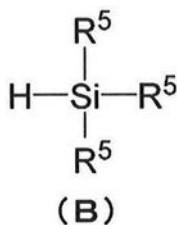
(式 (A - 2) 中、R は炭素原子数 1 ~ 19 の炭化水素基を表す。)

【請求項 4】

前記ヒドロシラン類が、下記式 (B) で表される化合物である、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

30

【化 3】



40

(式 (B) 中、R⁵ はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

【請求項 5】

前記白金元素含有ナノ粒子と前記鉄元素含有ナノ粒子の使用比率 (鉄元素の物質量 / 白金元素の物質量) が、0.01 ~ 20 である、請求項 2 ~ 4 の何れか 1 項に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機ケイ素化合物の製造方法に関し、より詳しくは金属元素含有ナノ粒子を

50

用いたヒドロシリル化による有機ケイ素化合物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィンのヒドロシリル化反応は、化学工業上最も有用な反応の1つである。得られる有機ケイ素化合物（アルキルシラン）は、潤滑剤、接着剤、封止剤及びシリコン系コーティング剤製造用の原材料なるとともに、檜山クロスカップリング反応原料となるなど、有機合成上有用なビルディングブロックである。

オレフィンのヒドロシリル化反応に用いられる触媒としては、Speier's触媒（非特許文献1参照）、Karstedt's触媒（非特許文献2参照）、鉄-ピンサー型錯体触媒（非特許文献3参照）、ニッケル-ピンサー型錯体触媒（非特許文献4参照）、ニッケル錯体と NaBHET_3 （非特許文献5参照）、ニッケルナノ粒子触媒（非特許文献6参照）等が報告されている。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献1】J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 974.

【非特許文献2】P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 43.

20

【非特許文献3】S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 13794.

【非特許文献4】I. Buslov, J. Becouse, S. Mazza, M. Montandon-Clerc, X. Hu, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 14523.

【非特許文献5】V. Srinivas, Y. Nakajima, W. Ando, K. Sato, S. Shimada, JOMC, 2016, 809, 57.

【非特許文献6】I. Buslov, F. Song, X. Hu, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 12295.

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、アルケン類のヒドロシリル化反応に有効な触媒を見出し、ヒドロシリル化反応を利用した新たな有機ケイ素化合物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】

【0005】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子等の金属元素含有ナノ粒子が、アルケン類のヒドロシリル化反応において有効な触媒となることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0006】

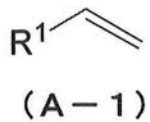
即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 > 表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子の存在下、アルケン類とヒドロシラン類とを反応させて有機ケイ素化合物を生成する反応工程を含むことを特徴とする有機ケイ素化合物の製造方法。

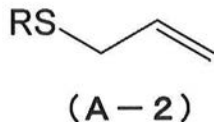
< 2 > 前記反応工程が、前記白金元素含有ナノ粒子に加えて、表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子の存在下で行われる、< 1 >に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

< 3 > 前記アルケン類が、下記式(A-1)で表される化合物、又は下記式(A-2)で表される化合物である、< 1 >又は< 2 >に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【化 1】

(式 (A - 1) 中、R¹ は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。)

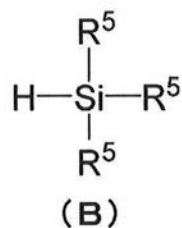
【化 2】



(式 (A - 2) 中、R は炭素原子数 1 ~ 19 の炭化水素基を表す。)

< 4 > 前記ヒドロシラン類が、下記式 (B) で表される化合物である、< 1 > ~ < 3 > の何れかに記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【化 3】

(式 (B) 中、R⁵ はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

< 5 > 前記白金元素含有ナノ粒子と前記鉄元素含有ナノ粒子の使用比率 (鉄元素の物質質量 / 白金元素の物質質量) が、0.01 ~ 20 である、< 2 > ~ < 4 > の何れかに記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、効率良く有機ケイ素化合物を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の分散液の写真である ((a) 表面に溶媒が配位した金属白金ナノ粒子の分散液、 (b) 表面に溶媒が配位した酸化鉄ナノ粒子の分散液) 。

【図 2】実施例 1 で得られた生成物の MS スペクトルである。

【図 3】実施例 6 で得られた生成物の MS スペクトルである。

【図 4】実施例 8 で得られた生成物の MS スペクトルである。

【図 5】実施例 10 で得られた生成物の MS スペクトルである。

【図 6】実施例 13 で得られた生成物の MS スペクトルである。

【図 7】実施例 14 で得られた生成物の MS スペクトルである。

【図 8】実施例 15 で得られた生成物の MS スペクトルである。

10

20

30

40

50

【図9】表面に溶媒が配位した酸化鉄ナノ粒子等の赤外線分光法（IR）の測定結果である。

【図10】表面に溶媒が配位した酸化鉄ナノ粒子と表面に溶媒が配位した金属白金ナノ粒子の混合物等の赤外線分光法（IR）の測定結果である。

【図11】表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の紫外線可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルの結果である。

【図12】表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）の撮影像とエネルギー分散型X線分光法（EDS）の測定結果である（図面代用写真）。

【図13】表面に溶媒が配位した酸化鉄ナノ粒子と表面に溶媒が配位した金属白金ナノ粒子の混合物等の高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）の撮影像とエネルギー分散型X線分光法（EDS）の測定結果である（図面代用写真）。

【図14】表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子のX線光電分光法（XPS）の測定結果である。

【図15】表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子のX線光電分光法（XPS）の測定結果である。

【図16】表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子のX線光電分光法（XPS）の測定結果である。

【図17】表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の蛍光X線（XRF）の測定結果である。

【図18】表面に溶媒が配位した金属白金ナノ粒子と表面に溶媒が配位した酸化鉄ナノ粒子の混合比率と有機ケイ素化合物の収率を表したグラフである。

【図19】表面に溶媒が配位した酸化鉄ナノ粒子と表面に溶媒が配位した金属白金ナノ粒子の混合物とSpeier's触媒の反応終了後の写真である（図面代用写真）。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明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】

<有機ケイ素化合物の製造方法>

本発明の一態様である有機ケイ素化合物の製造方法（以下、「本発明の製造方法」と略す場合がある。）は、「表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子」の存在下、「アルケン類」と「ヒドロシラン類」とを反応させて「有機ケイ素化合物」を生成する反応工程（以下、「反応工程」と略す場合がある。）を含むことを特徴とする。

本発明者らは、表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子等の金属元素含有ナノ粒子が、アルケン類のヒドロシリル化反応、特に第三級ヒドロシランを使用したヒドロシリル化反応において有効な触媒となることを見出したのである。表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子は、取り扱いが容易で、製造工程を簡略化することができるほか、反応に使用した後に回収して触媒として再利用できる利点がある。例えば、Speier's触媒やKarsstedt's触媒等の錯体触媒は、高い触媒活性が得られるものの、一般的に反応終了後に失活したり、分解したりしてしまうため、再利用が困難となる。表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子は、溶媒によって表面が保護されているため、劣化しにくく、触媒活性を維持し易いものと考えられる。従って、本発明の製造方法は、経済性に優れる方法であると言えるのである。

なお、「白金元素含有ナノ粒子」とは、粒子径（累積中位径（Median径））が0.5～100nmの範囲にあり、白金元素を構成元素として含む粒子を意味するものとする。

また、「表面に溶媒が配位した」とは、白金元素含有ナノ粒子の表面の白金原子に溶媒分子が配位していることを意味する。なお、「溶媒」が白金元素含有ナノ粒子に配位しているか否かについては、分散剤等による表面処理を施すことなく、「溶媒」に安定的に分

10

20

30

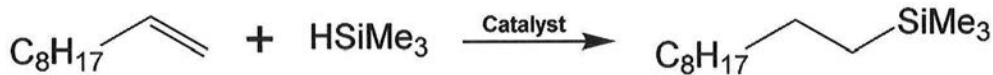
40

50

散するか否かで判断することができる。即ち、例えば N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) を配位させた白金元素含有ナノ粒子は、DMF と親和性のある「溶媒」に安定的に分散させることができる。

また、「アルケン類」とは炭素 - 炭素二重結合を少なくとも 1 つ有する有機化合物を、「ヒドロシラン類」とはケイ素 - 水素結合 (Si - H) を少なくとも 1 つ有する有機ケイ素化合物を、「有機ケイ素化合物」とは炭素 - ケイ素結合 (C - Si) を少なくとも 1 つ有する有機化合物を意味するものとする。従って、「アルケン類」と「ヒドロシラン類」の反応として、例えば下記の反応式で示されるような反応が挙げられる(「アルケン類」が「1 - デセン」であり、「ヒドロシラン類」がトリメチルシランである。)

【化 4】



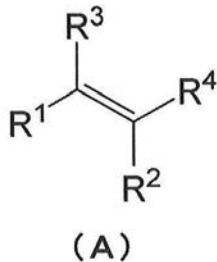
以下、「アルケン類」、「ヒドロシラン類」、反応工程の条件等について詳細に説明する。

【0011】

(アルケン類)

反応工程において使用する「アルケン類」の具体的種類は、特に限定されず、製造目的である有機ケイ素化合物に応じて適宜選択されるべきであるが、アルケン類としては下記式 (A) で表される化合物が挙げられる。以下、「式 (A) で表される化合物」について詳細に説明する。

【化 5】



(式 (A) 中、R¹ ~ R⁴ はそれぞれ独立して水素原子、又は酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。但し、R¹ ~ R⁴ の 2 以上が炭化水素基である場合、2 以上の炭化水素基が連結して環状構造を形成していてもよい。)

式 (A) 中の R¹ ~ R⁴ は、それぞれ独立して「水素原子」、又は「酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基」を表しているが、「炭化水素基」は、分岐構造、環状構造のそれぞれを有していてもよく、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。「酸素原子、硫黄原子、及びハロゲン原子からなる群より選択される少なくとも 1 種の原子を含んでもよい」とは、炭化水素基の水素原子が窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等を含む 1 価の官能基で置換されていてもよいほか、炭化水素基の炭素骨格内部の炭素原子が窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子等を含む 2 価以上の官能基 (連結基) で置換されていてもよいことを意味する。

R¹ ~ R⁴ が炭化水素基である場合の炭化水素基に含まれる官能基としては、エーテル基 (オキサ基, -O-)、チオエーテル基 (チア基, -S-)、エステル基 (-C(O)-

10

20

30

40

50

O -) 等が挙げられる。

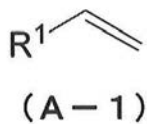
R¹ ~ R⁴ が炭化水素基である場合の炭化水素基の炭素原子数は、通常 20 以下、好ましくは 15 以下、より好ましくは 10 以下であり、R¹ ~ R⁴ が芳香族炭化水素基の場合の炭素原子数は、通常 6 以上である。

R¹ ~ R⁴ としては、水素原子、メチル基 (- C H₃ , - M e)、エチル基 (- C₂ H₅ , - E t)、n - プロピル基 (- ⁿ C₃ H₇ , - ⁿ P r)、i - プロピル基 (- ⁱ C₃ H₇ , - ⁱ P r)、n - ブチル基 (- ⁿ C₄ H₉ , - ⁿ B u)、t - ブチル基 (- ^t C₄ H₉ , - ^t B u)、n - ペンチル基 (- ⁿ C₅ H₁₁)、n - ヘキシル基 (- ⁿ C₆ H₁₃ , - ⁿ H e x)、n - オクチル基 (- ⁿ C₈ H₁₇ , - ⁿ O c t)、メチルチオメチル基 (- C H₂ S C H₃)、シクロヘキシル基 (- ^c C₆ H₁₁ , - C y)、フェニル基 (- C₆ H₅ , - P h) 等が挙げられる。

10

式 (A) で表される化合物としては、R² = R³ = R⁴ = H である下記式 (A - 1) で表される化合物、下記式 (A - 2) で表される化合物が挙げられる。

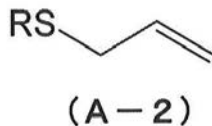
【化 6】



20

(式 (A - 1) 中、R¹ は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を表す。)

【化 7】

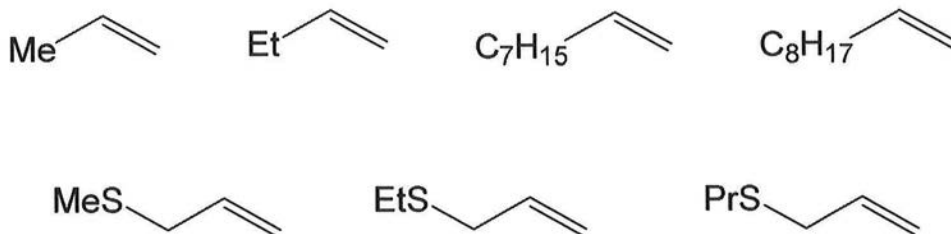


30

(式 (A - 2) 中、R は炭素原子数 1 ~ 19 の炭化水素基を表す。)

具体的な式 (A) で表される化合物としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化 8】



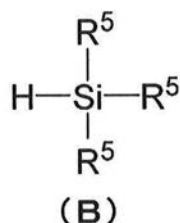
40

【 0 0 1 2 】

(ヒドロシラン類)

反応工程において使用する「ヒドロシラン類」の具体的種類は、特に限定されず、製造目的である有機ケイ素化合物に応じて適宜選択されるべきであるが、ヒドロシラン類としては第三級ヒドロシランである下記式 (B) で表される化合物が挙げられる。以下、「式 (B) で表される化合物」について詳細に説明する。

【化 9】



10

(式(B)中、R⁵はそれぞれ独立して炭素原子数1~20の炭化水素基、又は炭素原子数1~10のアルコキシ基を表す。)

式(B)中のR⁵は、それぞれ独立して「炭素原子数1~20の炭化水素基」、「炭素原子数1~10のアルコキシ基」を表しているが、「炭化水素基」は、R¹等の場合と同義である。また、R⁵が炭化水素基の場合の炭化水素基の炭素原子数は、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下であり、R⁵が芳香族炭化水素基の場合の炭素原子数は、通常6以上である。また、R⁵がアルコキシ基の場合のアルコキシ基の炭素原子数は、通常8以下、好ましくは6以下である。

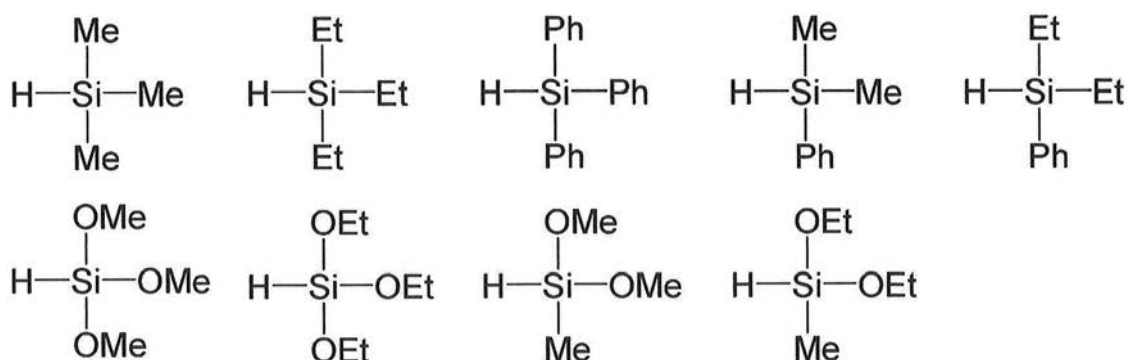
R⁵としては、メチル基(-CH₃, -Me)、エチル基(-C₂H₅, -Et)、n-プロピル基(-ⁿC₃H₇, -ⁿPr)、i-プロピル基(-ⁱC₃H₇, -ⁱPr)、n-ブチル基(-ⁿC₄H₉, -ⁿBu)、t-ブチル基(-^tC₄H₉, -^tBu)、n-ペンチル基(-ⁿC₅H₁₁), n-ヘキシル基(-ⁿC₆H₁₃, -ⁿHex)、n-オクチル基(-ⁿC₈H₁₇, -ⁿOct)、シクロヘキシル基(-^cC₆H₁₁, -Cy)、フェニル基(-C₆H₅, -Ph)、メトキシ基(-OCH₃, -OMe)、エトキシ基(-OC₂H₅, -OEt)、n-プロポキシ基(-OⁿC₃H₇, -OⁿPr)、i-プロポキシ基(-OⁱC₃H₇, -OⁱPr)、n-ブトキシ基(-OⁿC₄H₉, -OⁿBu)、t-ブトキシ基(-O^tC₄H₉, -O^tBu)、フェノキシ基(-OC₆H₅, -OPh)等が挙げられる。

20

具体的な式(B)で表される化合物としては、下記式で表されるものが挙げられる。

【化 10】

30



40

【0013】

反応工程におけるヒドロシラン類の使用量(仕込量)は、アルケン類の炭素-炭素二重結合に対して物質換算で、通常1以上であり、通常20倍以下、好ましくは10倍以下、より好ましくは6倍以下である。前記範囲内であると、より効率良く有機ケイ素化合物を生成することができる。

【0014】

(表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子)

反応工程において使用する「表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子」の溶媒の具

50

体的種類、組成等は、特に限定されないが、以下、具体例を挙げて詳細に説明する。

溶媒としては、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、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル系溶媒、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等のプロトン性極性溶媒、アセトン、ジメチルアセトアミド (DMA)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。なお、表面に配位子した溶媒は、適宜置換することができる。例えばDMFが配位した金属白金ナノ粒子のDMF分散液からロータリーエバポレーター等を用いてDMFを留去し、金属白金ナノ粒子を固形物として得る。そして、固形物をTHF等のその他の溶媒に接触させ、攪拌等を行ってなじませることにより、THFが配位した金属白金ナノ粒子を得ることができる。

10

白金元素含有ナノ粒子は、白金元素のほかに酸素元素を含むことが好ましく、酸素原子がドーブされている金属白金粒子、又は表面が酸化された金属白金粒子が特に好ましい。

白金元素含有ナノ粒子の粒子径 (累積中位径 (Median径)) は、好ましくは1.5 nm以上、より好ましくは2.0 nm以上、さらに好ましくは3.0 nm以上であり、好ましくは100 nm以下、より好ましくは50 nm以下、さらに好ましくは20 nm以下である。なお、累積中位径 (Median径) は、透過型電子顕微鏡 (TEM) で測定することができる。

【0015】

表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子の調製方法は、特に限定されないが、白金元素を含む前駆体を極性溶媒中で加熱還流する方法が挙げられる。

20

以下、白金元素を含む前駆体を極性溶媒中で加熱還流する方法における条件等の詳細を説明する。

白金元素を含む前駆体の種類としては、塩化白金酸 (IV) 等が挙げられる。

極性溶媒としては、エチレングリコール、ジメチルアセトアミド (DMA)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 等が挙げられる。この中でも、N,N-ジメチルホルムアミドが特に好ましい。N,N-ジメチルホルムアミドを使用することによって、触媒活性に優れた白金元素含有ナノ粒子を調製し易くなる。

還流は、攪拌子等を使用して攪拌しながら行うことが好ましい。攪拌子の回転数は、通常500 rpm以上、好ましくは800 rpm以上、より好ましくは1000 rpm以上であり、通常2000 rpm以下、好ましくは1800 rpm以下、より好ましくは1700 rpm以下である。

30

還流時間は、通常1時間以上、好ましくは3時間以上、より好ましくは6時間以上であり、通常24時間以下、好ましくは12時間以下、より好ましくは10時間以下である。

還流は、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行っても、又は空気雰囲気下で行ってもよい。

【0016】

反応工程における表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子の使用量 (仕込量) は、アルケン類に対して白金元素の物質換算で、通常0.001 mol%以上、好ましくは0.005 mol%以上、より好ましくは0.008 mol%以上であり、通常1.0 mol%以下、好ましくは0.8 mol%以下、より好ましくは0.3 mol%以下である。前記範囲内であると、より効率良く有機ケイ素化合物を生成することができる。

40

【0017】

(表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子)

反応工程は、表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子に加えて、「表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子」の存在下で行われることが好ましい。表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子を使用することによって、白金の使用量を低減できるとともに、より効率良く有機ケイ素化合物を生成することができる。なお、「鉄元素含有ナノ粒子」とは、白金元素含有ナノ粒子と同様に、粒子径 (累積中位径 (Median径)) が0.5 ~

50

100 nmの範囲にあり、鉄元素を構成元素として含む粒子を意味するものとする。なお、「表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子」の溶媒の具体的種類、調製方法等は、前述した「表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子」のものと同様であるが、鉄元素含有ナノ粒子の組成、鉄元素を含む前駆体について、以下詳細に説明する。

鉄元素含有ナノ粒子は、鉄元素のほかに酸素元素を含むことが好ましく、酸素原子がドーピングされている金属鉄粒子若しくは鉄合金粒子、又は酸化鉄粒子であることがより好ましく、 Fe_2O_3 粒子であることが特に好ましい。

鉄元素を含む前駆体の種類は、特に限定されないが、塩化鉄(III) (FeCl_3)、臭化鉄(III) (FeBr_3)、酢酸鉄(II) ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)、クエン酸鉄(III) ($\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、硫酸アンモニウム鉄(III) ($\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$)、鉄(III)アセチルアセトナート ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$) 等が挙げられる。この中でも、酢酸鉄(II)、鉄(III)アセチルアセトナートが好ましく、酢酸鉄(II)が特に好ましい。これらを使用することによって、触媒活性に優れた鉄元素含有ナノ粒子を調製し易くなる。

【0018】

反応工程における表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子の使用量(仕込量)は、アルケン類に対して鉄元素の物質量換算で、通常0.001 mol%以上、好ましくは0.005 mol%以上、より好ましくは0.008 mol%以上であり、通常1.0 mol%以下、好ましくは0.5 mol%以下、より好ましくは0.3 mol%以下である。

反応工程における表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子と表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子の使用比率(鉄元素の物質量/白金元素の物質量)は、通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上であり、通常50以下、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

前記範囲内であると、より効率良く有機ケイ素化合物を生成することができる。

【0019】

反応工程は、溶媒を使用しても、無溶媒であってもよい。また、溶媒を使用する場合の溶媒の種類も、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、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル系溶媒、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等のプロトン性極性溶媒、アセトン、ジメチルアセトアミド(DMA)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

【0020】

反応工程の反応温度は、通常70℃以上、好ましくは80℃以上、より好ましくは90℃以上であり、通常130℃以下、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下である。上記範囲内であれば、有機シラン化合物をより収率良く製造することができる。

反応工程の反応時間は、通常2時間以上、好ましくは4時間以上、より好ましくは8時間以上であり、通常48時間以下、好ましくは36時間以下、より好ましくは28時間以下である。

反応工程は、通常窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行う。

【0021】

反応工程によって生成する有機ケイ素化合物の具体的種類は、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)又は(D)で表される化合物が挙げられる。

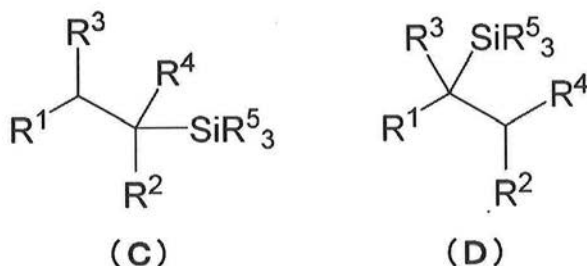
10

20

30

40

【化 1 1】



10

(式 (C) 及び (D) 中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、又は酸素原子、硫黄原子、及び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炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基を、 R^5 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、式 (A) で表される化合物、及び式 (B) で表される化合物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。

20

【0023】

< 合成例 1 : 表面に溶媒が配位した金属白金ナノ粒子の分散液の調製 >

ジムロート冷却器を連結した 100 mL の三口フラスコに、空気雰囲気下で脱水 N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を入れ、140 に加熱したオイルバスに浸漬して、空気雰囲気下、攪拌子を 1500 rpm で回転させながら還流条件で 10 分程度予備加熱を行った。その後、空気雰囲気下で塩化白金酸 (IV) 水和物 (0.05 mmol) を加え、攪拌しながら 140 で 8 時間加熱還流を行った結果、反応溶液は時間が経つごとに橙色の透明な分散液となった。8 時間加熱還流後、室温まで冷却して、金属白金ナノ粒子 (以下、「PtNPs」と略す場合がある。) の分散液を得た。得られた分散液の写真を図 1 (a) に示す。なお、DMF は、塩化白金酸を加えた溶液が 50 mL になるように投入し、塩化白金酸が全て金属白金ナノ粒子になったと仮定すると、分散液の白金元素の濃度は 1 mmol/L となる。

30

【0024】

< 合成例 2 : 表面に溶媒が配位した酸化鉄ナノ粒子の分散液の調製 >

ジムロート冷却器を連結した 100 mL の三口フラスコに、空気雰囲気下で脱水 N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を入れ、140 に加熱したオイルバスに浸漬して、空気雰囲気下、攪拌子を 1500 rpm で回転させながら還流条件で 10 分程度予備加熱を行った。その後、空気雰囲気下で酢酸鉄 (III) (0.05 mmol) を加え、攪拌しながら 140 で 8 時間加熱還流を行った結果、反応溶液は時間が経つごとに橙色の分散液となった。8 時間加熱還流後、室温まで冷却して、酸化鉄ナノ粒子 (以下、「FeNPs-OAc」と略す場合がある。) の分散液を得た。得られた分散液の写真を図 1 (b) に示す。なお、DMF は、酢酸鉄を加えた溶液が 50 mL になるように投入し、酢酸鉄が全て酸化鉄ナノ粒子になったと仮定すると、分散液の鉄元素の濃度は 1 mmol/L となる。

40

【0025】

< 合成例 3 : 表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子分散液の調製 >

ジムロート冷却器を連結した 100 mL の三口フラスコに、空気雰囲気下で脱水 N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を入れ、140 に加熱したオイルバスに浸漬して、

50

空気雰囲気下、攪拌子を1500rpmで回転させながら還流条件で10分程度予備加熱を行った。その後、空気雰囲気下で鉄(III)アセチルアセトナート(0.05mmol)を加え、攪拌しながら140℃で8時間加熱還流を行った結果、反応溶液は時間が経つごとに橙色の分散液となった。8時間加熱還流後、室温まで冷却して、鉄元素含有ナノ粒子(以下、「FeNPs-acac」と略す場合がある。)の分散液を得た。なお、DMFは、鉄(III)アセチルアセトナートを加えた溶液が50mLになるように投入し、鉄(III)アセチルアセトナートが全て酸化鉄ナノ粒子になったと仮定すると、分散液の鉄元素の濃度は1mmol/Lとなる。

【0026】

<表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の赤外線分光法(IR)測定>

IR測定サンプルは、鉄元素から真空ポンプを用いてDMF溶媒を完全に留去し、得られたペースト状固体をIR測定装置を用いて測定した。IRスペクトルは溶媒留去した微粒子サンプル(ペースト状固体を)NaCl板に挟み、常温空気下測定を行った。IRスペクトルを図9、10に示す。図9の鉄元素含有ナノ粒子にはIRスペクトルより、1650 cm^{-1} 付近にDMF由来のC=O伸縮に基づくピークが現れることより、当該金属ナノ微粒子上にN,N-ジメチルホルムアミド分子の保護が確認できる。

10

【0027】

<表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の紫外線可視吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定>

紫外線可視吸収スペクトルと蛍光スペクトル測定は得られた金属元素含有ナノ粒子の0.1mMの濃度に調製したDMF溶媒を用いて測定を行った。蛍光スペクトルは350nmのUV励起波長の条件のもと測定を行った。スペクトルを図11に示す。図11より、鉄微粒子と白金微粒子を混ぜ合わせるにより異なる紫外線可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルの結果が得られており、鉄および白金微粒子前駆体とは異なる合金化微粒子の生成を確認した。

20

【0028】

<表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)撮影とエネルギー分散型X線分光法(EDS)の測定>

分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)撮影とエネルギー分散型X線分光法(EDS)は金属元素含有ナノ粒子の1mM DMF溶液の微粒子の粒子サイズを観察し、微粒子上にある元素を測定した。透過型電子顕微鏡(HRTEM)は、日本電子製電界放射型透過型電子顕微鏡(JEM-2010F)及びThermo Electron Corporation製EDX検出器(VINTAGE)を用いて、加速電圧:200kVの条件で1nM DMF溶液中の金属微粒子の観察を行った。結果を図12、13に示す。図12より鉄微粒子では鉄元素を含む5-6nmサイズの粒子が観測され、白金微粒子では白金を含む2-3nmサイズの粒子が観測された。また図13より鉄-白金合金微粒子では、鉄と白金の両方を含む3-5nmサイズの粒子が観測された。

30

【0029】

<表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子のX線光電分光法(XPS)の測定>

X線光電分光測定サンプルは鉄元素から真空ポンプを用いてDMF溶媒を完全に留去し、得られたペースト状固体をXPS測定装置を用いて測定した。XPS測定はアルバック・ファイ株式会社製PHI5000 VersaProbeを用いて、溶媒を真空ポンプ(10^{-5} Pa)で留去した金属ナノ粒子を高真空条件(10^{-7} Pa)で測定を行った。結果を図14~16に示す。XPS測定の結果、鉄白金合金サンプルには、鉄と白金元素に対応するピークが現れ、鉄微粒子と白金微粒子溶液を混ぜ合わせるにより鉄-白金合金が得られていることを確認した。また、鉄-白金合金中のXPSの白金に相当するピーク(Pt4f7/2は73.5eVであり、白金微粒子単独の対応するピーク(72.8eV)に比べて異なる位置にピークが現れることから鉄白金合金ナノ微粒子が得られていることがわかる。

40

【0030】

50

< 表面に溶媒が配位した金属元素含有ナノ粒子の蛍光 X 線 (X R F) の測定 >

X R F 測定は鉄白金 1 : 1 混合物から真空ポンプを用いて D M F 溶媒を完全に留去して測定し、サンプルに含有する元素の割合を測定するためにおこなった。X R F 測定は J E O L J S X - 1 0 0 0 S を用い溶媒を留去したサンプルをカプトンシートに付着させ測定を行った。結果を図 1 7 に示す。P t : F e = 4 7 . 4 : 5 2 . 3 と合成時に調製した鉄 : 白金の混合割合 (1 : 1) と合致している。

【 0 0 3 1 】

< 実施例 1 >

後述するアリルメチルスルフィドに対して白金元素の物質量が 0 . 1 m o l % となるように、合成例 1 で調製した P t N P s の分散液を 0 . 5 m L (塩化白金酸が全て金属白金ナノ粒子になったと仮定した場合の白金元素の物質量 : 0 . 5 μ m o l) シュレンク管に投入して、ロータリーエバポレーター (4 0 h P a , 7 0) を用いて D M F を留去し、シュレンク管を真空ラインに接続して、壁面についている液体を留去した。

10

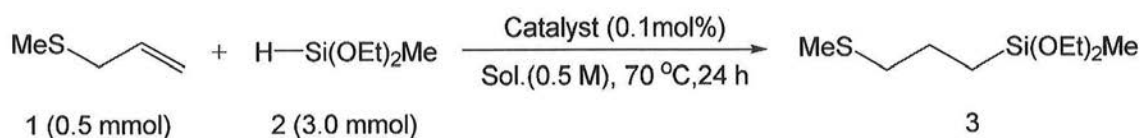
次に、ホットスターラーを 7 0 に設定し、シュレンク管に攪拌子を投入し、シュレンク管の口に風船が付いている三方コックを取り付けた後、シュレンク管内をアルゴン置換した。シュレンク管内を真空・アルゴン導入を 3 回繰り返すことによってアルゴン雰囲気とした。

20

続いて、シリンジを使ってアリルメチルスルフィド (下記式の化合物 1 , 0 . 5 m m o l) とジエトキシ (メチル) シラン (下記式の化合物 2 , 3 . 0 m m o l) を投入して、溶液が壁面に飛び散らない程度にスターラーで強撹拌し、7 0 で 2 4 時間反応させた。反応終了後、ガスクロマトグラフ質量分析 (G C - M S) で分析した結果、下記式の化合物 3 が生成していることが確認された。化合物 1 の転化率と化合物 3 の収率を表 1 に、化合物 3 の M S スペクトルを図 2 に示す。

【 0 0 3 2 】

【 化 1 2 】



30

【 0 0 3 3 】

< 実施例 2 ~ 5 >

アリルメチルスルフィド (化合物 1) とジエトキシ (メチル) シラン (化合物 2) の使用量、触媒、溶媒をそれぞれ表 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。化合物 1 の転化率と化合物 3 の収率を表 1 に示す。なお、表 1 の実施例 5 における触媒は、合成例 1 で調製した P t N P s と合成例 2 で調製した F e N P s - O A c を、白金元素と鉄元素の物質量が 1 : 4 となり、アリルメチルスルフィドに対して 0 . 0 2 m o l % と 0 . 0 8 m o l % (合計 0 . 1 m o l %) となる量使用した。

【 0 0 3 4 】

40

【表 1】

表 1

	化合物 1 の 使用量	化合物 2 の 使用量	触媒	溶媒	化合物 1 の 転化率	化合物 3 の 収率
実施例 1	0.5 mmol	3.0 mmol	Pt NPs	None	>99 %	19 %
実施例 2	3.0 mmol	0.5 mmol	Pt NPs	None	58 %	24 %
実施例 3	0.5 mmol	3.0 mmol	Pt NPs	THF	>99 %	24 %
実施例 4	0.5 mmol	3.0 mmol	Pt NPs	1,4-dioxane	>99 %	20 %
実施例 5	0.5 mmol	3.0 mmol	Pt NPs+FeNPs-OAc (Pt:Fe : 1:4)	None	94	34 %

10

【 0 0 3 5 】

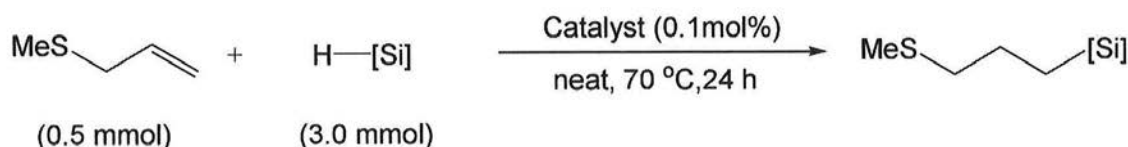
< 実施例 6 ~ 9 >

ジエトキシ(メチル)シラン(ヒドロシラン類)と触媒をそれぞれ表 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。生成物の収率を表 2 に、生成物の MS スペクトルを図 3、4 に示す。なお、表 2 の実施例 9 における触媒は、合成例 1 で調製した Pt NPs と合成例 2 で調製した Fe NPs - OAc を、白金元素と鉄元素の物質質量比が 1 : 4 となり、アリルメチルスルフィドに対して 0 . 0 2 m o l % と 0 . 0 8 m o l % (合計 0 . 1 m o l %) となる量使用した。

20

【 0 0 3 6 】

【化 1 3】



30

【 0 0 3 7 】

【表 2】

表 2

	ヒドロシラン類	触媒	生成物とその収率
実施例 6	HSi(OEt) ₃	Pt NPs	MeS-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -Si(OEt) ₃ (19 %)
実施例 7	HSiEt ₃	Pt NPs	MeS-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -SiEt ₃ (96 %)
実施例 8	HSiPhMe ₂	Pt NPs	MeS-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -SiPhMe ₂ (42 %)
実施例 9	HSiPhMe ₂	Pt NPs+FeNPs-OAc (Pt:Fe : 1:4)	MeS-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -SiPhMe ₂ (45 %)

40

【 0 0 3 8 】

< 実施例 10 >

合成例 1 で調製した Pt NPs と合成例 2 で調製した Fe NPs - OAc を、白金元素と鉄元素の物質質量比が 1 : 4 となり、後述する 1 - デセンに対して 0 . 0 2 m o l % と 0

50

・ 0.8 mol% (合計 0.1 mol%) となるようにシュレンク管に投入して、ロータリーエバポレーター (40 hPa, 70) を用いて DMF を留去し、シュレンク管を真空ラインに接続して、壁面についている液体を留去した。

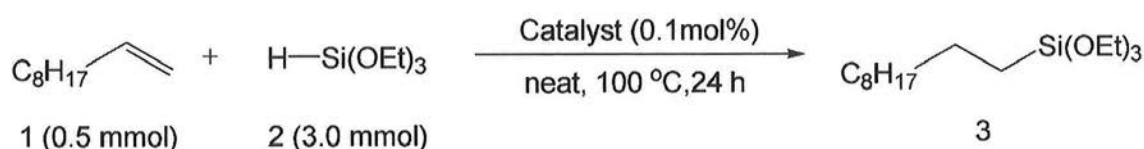
次に、ホットスターラーを 100 に設定し、シュレンク管に攪拌子を投入し、シュレンク管の口に風船が付いている三方コックを取り付けた後、シュレンク管内をアルゴン置換した。シュレンク管内を真空・アルゴン導入を 3 回繰り返すことによってアルゴン雰囲気とした。

続いて、シリンジを使って 1-デセン (70.1 mg, 0.5 mmol) とトリエトキシシラン (492.8 mg, 3.0 mmol) を投入して、溶液が壁面に飛び散らない程度にスターラーで強撹拌し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) で分析した結果、下記式の化合物 3 が生成していることが確認された。化合物 3 の収率を表 3 に、化合物 3 の MS スペクトルを図 5 に示す。

10

【0039】

【化14】



20

【0040】

< 実施例 11 >

FeNPs-OAc を合成例 3 で調製した FeNPs-acac に変更した以外、実施例 10 と同様の方法により反応を行った。化合物 3 の収率を表 3 に示す。

【0041】

< 実施例 12 >

合成例 1 で調製した PtNPs と合成例 2 で調製した FeNPs-OAc を、白金元素と鉄元素の物質比が 1:10 になるように変更した以外、実施例 10 と同様の方法により反応を行った。化合物 3 の収率を表 3 に示す。

【0042】

30

【表 3】

表 3

	触媒	化合物 3 の収率
実施例 10	Pt NPs+FeNPs-OAc (Pt:Fe : 1:4)	46 %
実施例 11	Pt NPs+FeNPs-acac (Pt:Fe : 1:4)	28 %
実施例 12	Pt NPs+FeNPs-OAc (Pt:Fe : 1:10)	42 %

【0043】

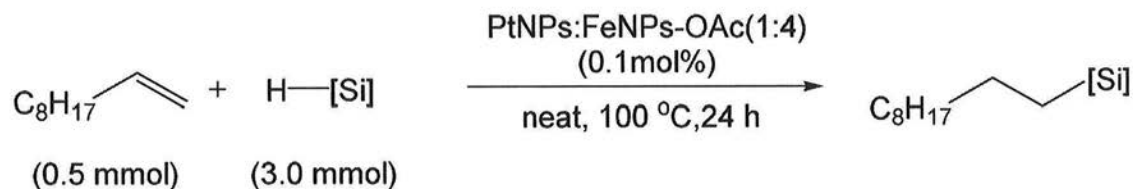
40

< 実施例 13 ~ 15 >

トリエトキシシランをそれぞれ表 4 に記載のものに変更した以外、実施例 10 と同様の方法により反応を行った。生成物の収率を表 4 に、生成物の MS スペクトルを図 6 ~ 8 に示す。

【0044】

【化 1 5】



【 0 0 4 5】

【表 4】

10

表 4

	ヒドロシラン類	生成物とその収率
実施例 1 3	HSiEt ₃	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiEt}_3$ (14 %)
実施例 1 4	HSiMe(OEt) ₂	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe(OEt)}_2$ (39 %)
実施例 1 5	HSiPhMe ₂	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiPhMe}_2$ (72 %)

20

【 0 0 4 6】

< 実施例 1 6 ~ 1 8 >

合成例 1 で調製した PtNPs と合成例 2 で調製した FeNPs - OAc を、白金元素と鉄元素の物質質量比が 1 : 1 となり、後述する 1 - ドデセンに対して 0 . 0 5 m o l % と 0 . 0 5 m o l % (合計 0 . 1 m o l %) となるようにシュレンク管に投入して、ロータリーエバポレーター (2 5 h P a , 7 0 , 1 5 m i n) を用いて DMF を留去し、さらにロータリーポンプ (1 0 ⁻¹ P a , 1 0 m i n) を用いて残存する微量の DMF を取り除いて、攪拌子をシュレンク管に投入した。

30

次に 1 - ドデセン (0 . 1 1 1 m L , 0 . 5 m m o l) 、トリエトキシシラン (下記表 5 に記載の量) を加え、特に不活性ガス置換を行わず、二方コックを閉めてシュレンク管に装着して密閉した。そして、オイルバスで反応溶液を加熱 (1 0 0 , 2 4 h) して反応させた。

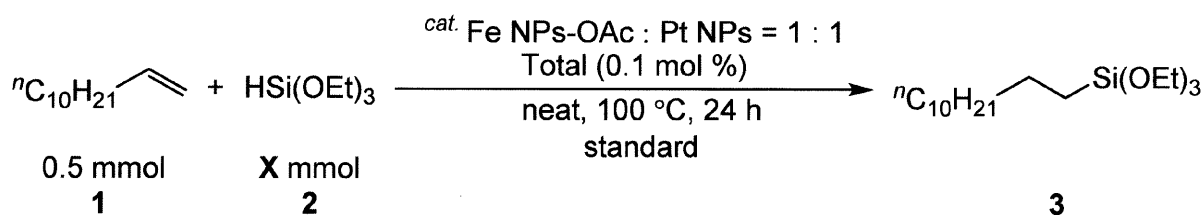
反応終了後、氷浴して、n - ヘキサン (1 0 m L) を加えてクエンチを行い、内部標準として n - ノナン (3 0 m g) を加えて、メンブレンフィルター (0 . 2 μ m) に通した溶液を GC を用いて収率の計算を行った。結果を下記表 5 に示す。

次にショートカラムにシリカを詰め込み (3 c m) 、酢酸エチルを用いてカラムを行い、ナノ粒子触媒と不純物を除いた。そして、真空引き (1 0 ⁻¹ P a) 及びペンタン共沸を 3 回を行い不純物を除いた (GC 収率 9 5 % 以上、単離収率 : 8 1 % , 1 3 8 m g) (実施例 1 8 の場合) 。

40

【 0 0 4 7】

【化 1 6】



【 0 0 4 8】

10

【表 5】

表5

	化合物2の 使用量	化合物1の 転化率	化合物2の 転化率	3の収率
実施例16	0.5 mmol	68%	>99%	7%
実施例17	1.5 mmol	97%	96%	58%
実施例18	3.0 mmol	97%	64%	>95%

20

【 0 0 4 9】

< 実施例 1 9 >

合成例 1 で調製した Pt NPs と合成例 2 で調製した Fe NPs - OAc を、白金元素と鉄元素の物質比が 1 : 1 となり、後述する 1 - ドデセンに対して 0 . 0 5 m o l % と 0 . 0 5 m o l % (合計 0 . 1 m o l %) となるようにシュレンク管に投入して、混合した後、エバポレータを用いて溶媒を留去した。

次に 1 - ドデセン (0 . 1 1 1 m L , 0 . 5 m m o l)、トリエトキシシラン (0 . 5 4 8 m L , 3 m m o l) を加え、特に不活性ガス置換を行わず、二方コックを閉めてシュレンク管に装着して密閉した。そして、オイルバスで反応溶液を加熱 (1 0 0 , 2 4 h) して反応させた。

30

反応終了後、氷浴して、n - ヘキサン (1 0 m L) を加えてクエンチを行い、内部標準として n - ノナン (3 0 m g) を加えて、メンブレンフィルター (0 . 2 μ m) に通した溶液を GC を用いて収率の計算を行った。結果を下記表 6 に示す。

【 0 0 5 0】

< 実施例 2 0 >

合成例 1 で調製した Pt NPs と合成例 2 で調製した Fe NPs - OAc を、白金元素と鉄元素の物質比が 1 : 1 となり、後述する 1 - ドデセンに対して 0 . 0 5 m o l % と 0 . 0 5 m o l % (合計 0 . 1 m o l %) となるようにシュレンク管に投入して、混合した後、エバポレータを用いて溶媒を留去した。

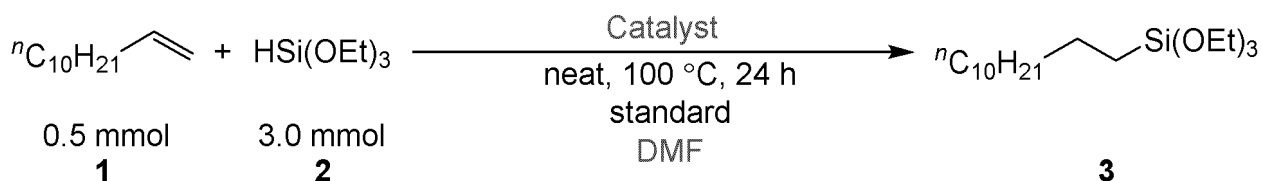
40

次に 1 - ドデセン (0 . 1 1 1 m L , 0 . 5 m m o l)、トリエトキシシラン (0 . 5 4 8 m L , 3 m m o l) 及び DMF (0 . 5 m L) を加え、特に不活性ガス置換を行わず、二方コックを閉めてシュレンク管に装着して密閉した。そして、オイルバスで反応溶液を加熱 (1 0 0 , 2 4 h) して反応させた。

反応終了後、氷浴して、n - ヘキサン (1 0 m L) を加えてクエンチを行い、内部標準として n - ノナン (3 0 m g) を加えて、メンブレンフィルター (0 . 2 μ m) に通した溶液を GC を用いて収率の計算を行った。結果を下記表 6 に示す。

【 0 0 5 1】

【化17】



【0052】

【表6】

表6

	DMFの使用量	化合物1の転化率	化合物2の転化率	3の収率
実施例19	なし	97%	64%	>95%
実施例20	0.5 mL	42%	>99%	生成物得られず (GCで検出されず)

10

【0053】

20

<実施例21~26>

合成例1で調製したPt NPsと合成例2で調製したFe NPs-OAcを、白金元素と鉄元素の物質量比を図18に示す通り変化させて加え、後述する1-ドデセンに対して0.05 mol%と0.05 mol% (合計0.1 mol%)となるようにシュレンク管に投入して、ロータリーエバポレーター(25 hPa, 70, 15 min)を用いてDMFを留去し、さらにロータリーポンプ(10⁻¹ Pa, 10 min)を用いて残存する微量のDMFを取り除いて、撹拌子をシュレンク管に投入した。

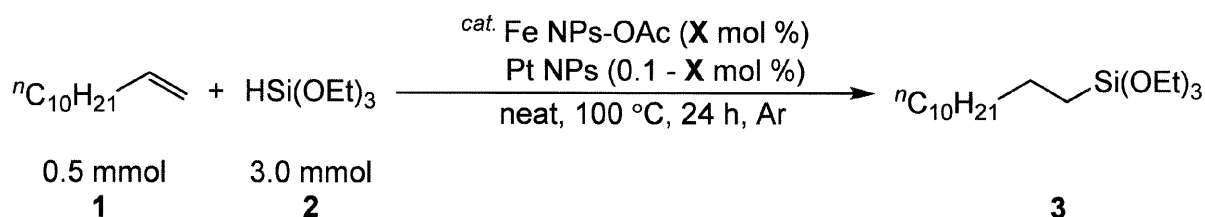
次に1-ドデセン(0.111 mL, 0.5 mmol)、トリエトキシシラン(0.548 mL, 3 mmol 図18に記載の量)を加え、特に不活性ガス置換を行わず、二方コックを閉めてシュレンク管に装着して密閉した。そして、オイルバスで反応溶液を加熱(100, 24 h)して反応させた。

反応終了後、氷浴して、n-ヘキサン(10 mL)を加えてクエンチを行い、内部標準としてn-ノナン(30 mg)を加えて、メンブレンフィルター(0.2 μm)に通した溶液をGCを用いて収率の計算を行った。結果を図18に示す。

30

【0054】

【化18】



40

【0055】

<実施例27、比較例1~2>

合成例1で調製したPt NPsと合成例2で調製したFe NPs-OAcを、白金元素と鉄元素の物質量比が1:1となり、後述する1-ドデセンに対して0.05 mol%と0.05 mol% (合計0.1 mol%)となるようにシュレンク管に投入して、ロータリーエバポレーター(25 hPa, 70, 15 min)を用いてDMFを留去し、さら

50

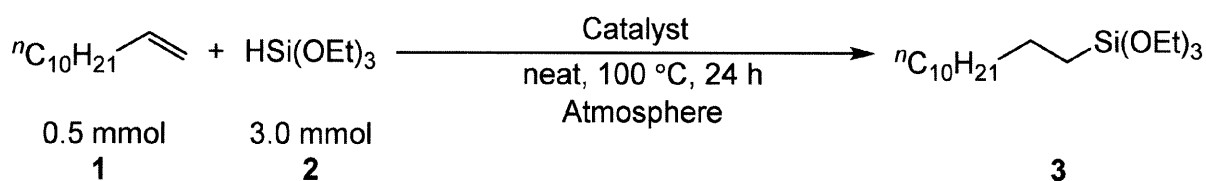
にロータリーポンプ(10⁻¹ Pa, 10 min)を用いて残存する微量のDMFを取り除いて、撹拌子をシュレンク管に投入した。

次に1-ドデセン(0.111 mL, 0.5 mmol)、トリエトキシシラン(0.548 mL, 3 mmol)を加え、酸素で満たした風船を反応容器に取り付け酸素雰囲気のもと反応を行った。そして、オイルバスで反応溶液を加熱(100, 24 h)して反応させた。

反応終了後、氷浴して、n-ヘキサン(10 mL)を加えてクエンチを行い、内部標準としてn-ノナン(30 mg)を加えて、メンブレンフィルター(0.2 μm)に通した溶液をGCを用いて収率の計算を行った。また、比較例として、Speier's触媒(H₂PtCl₆·H₂O)を同様な条件で用いた反応を行った。Speier's触媒(H₂PtCl₆·H₂O)を用いた場合には反応終了後白金種の凝集が見られ、触媒の失活が見られるのに対して、本発明の白金と鉄合金では反応終了後も触媒の凝集は見られなかった。

【0056】

【化19】



【0057】

【表7】

表7

	触媒	雰囲気ガス	化合物1の 転化率	化合物2の 転化率	3の収率
比較例1	H ₂ PtCl ₆ ·H ₂ O (0.5 mol %)	Air	79%	88%	83%
比較例2		O ₂	62%	>99%	データなし
実施例19	Fe NPs + Pt NPs (0.1 mol %)	Air	97%	64%	>95%
実施例27		O ₂	97%	99%	59%

【0058】

<実施例28~29>

合成例1で調製したPt NPsと合成例2で調製したFe NPs-OAcを、白金元素と鉄元素の物質比が1:4となり、後述する1-ドデセンに対して0.02 mol%と0.08 mol% (合計0.1 mol%)となるようにシュレンク管に投入して、ロータリーエバポレーター(40 hPa, 70)を用いてDMFを留去し、シュレンク管を真空ラインに接続して、壁面についている液体を留去した。

次に、ホットスターラーを100に設定し、シュレンク管に撹拌子を投入し、シュレンク管の口に風船が付いている三方コックを取り付けた後、シュレンク管内をアルゴン置換した。シュレンク管内を真空・アルゴン導入を3回繰り返すことによってアルゴン雰囲気とした。

続いて、シリンジを使って1-ドデセン(70.1 mg, 0.5 mmol)とトリエトキシシラン(492.8 mg, 3.0 mmol)を投入して、溶液が壁面に飛び散らない程度にスターラーで強撹拌し、100で24時間反応させた。反応終了後、ガスクロマ

トグラフ (GC) で分析を行い収率を求めた。

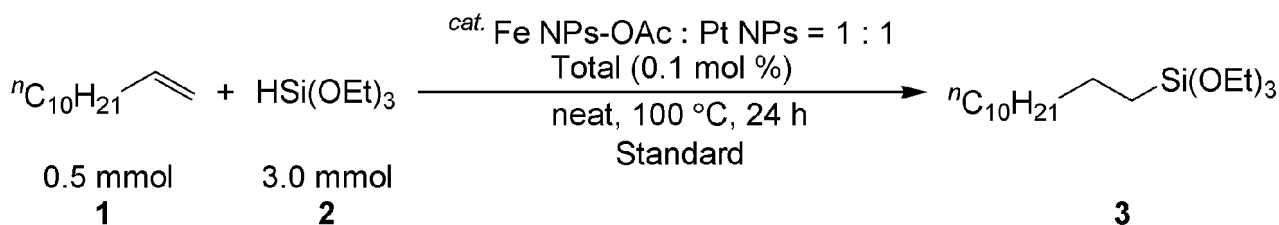
得られた、

また、(1) 触媒リサイクルの方法としては、反応溶液にヘキサン (8 mL) と DMF を加えよく振り、その後ヘキサン層をパスツールピペットを用いて取り出す。その DMF 層に 8 mL のヘキサンを加えて、ヘキサン層を取り出す操作をさらに繰り返す。その後、残った DMF 層をロータリエバポレーターで DMF を留去し、シリンジを使って 1 - ドデセン (70.1 mg, 0.5 mmol) とトリエトキシシラン (492.8 mg, 3.0 mmol) を投入して、溶液が壁面に飛び散らない程度にスターラーで強撹拌し、100 で 24 時間反応させた。反応終了後、ガスクロマトグラフ (GC) で分析を行い収率を求めた。以降前記 (1) からの記載にある触媒リサイクルの操作を 2 回行って本法は複数回の触媒リサイクルが可能であることを示した。

10

【0059】

【化20】



20

【0060】

【表8】

表8

	触媒のリサイクル回数	3の収率
実施例27	リサイクル1回目	90%
実施例28	リサイクル2回目	75%

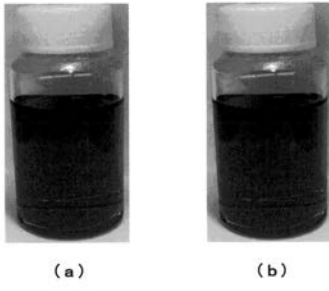
【産業上の利用可能性】

30

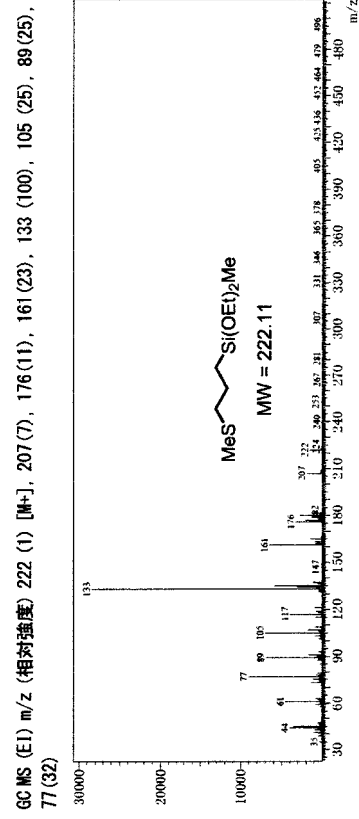
【0061】

本発明の製造方法によって製造される含窒素含ケイ素有機化合物は、例えば有機合成における出発原料として利用することができる。

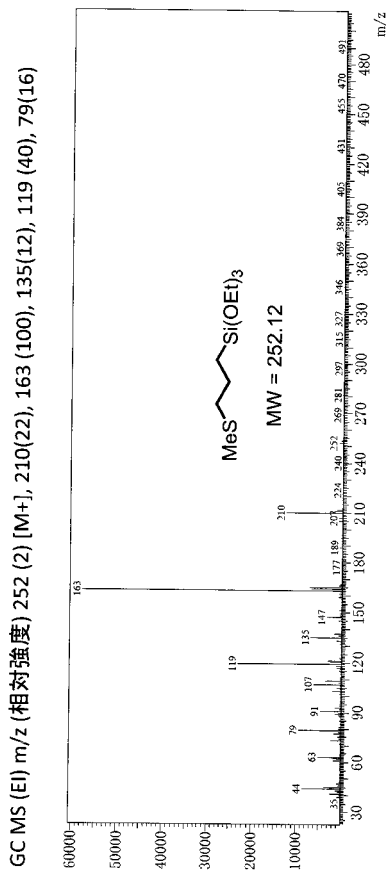
【 図 1 】



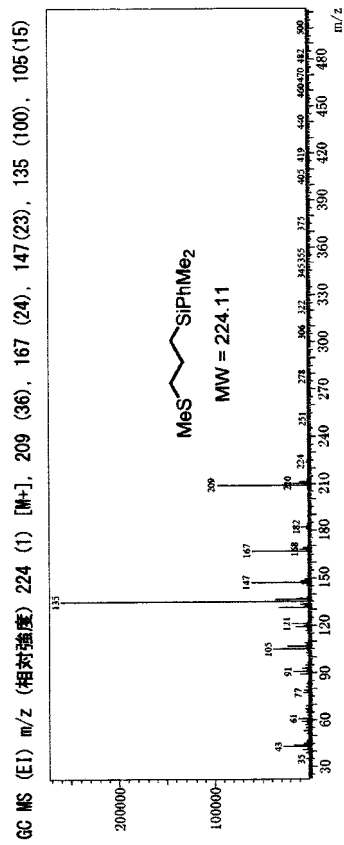
【 図 2 】



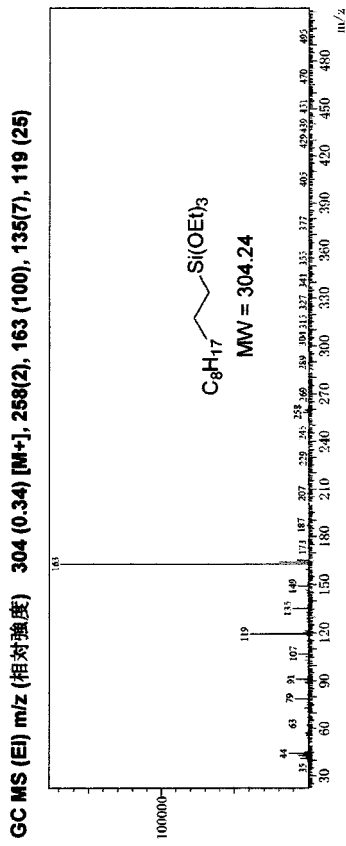
【 図 3 】



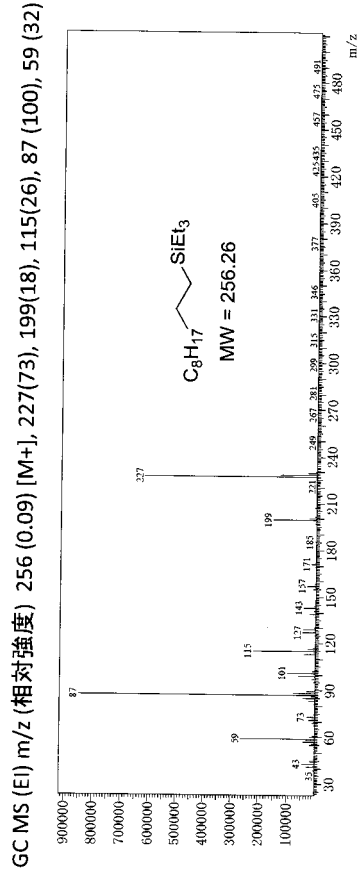
【 図 4 】



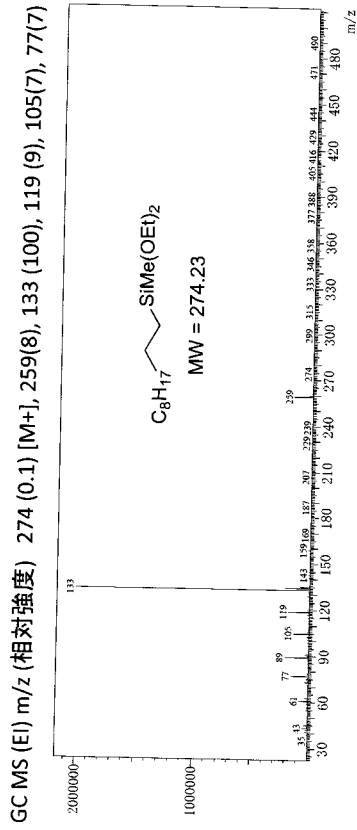
【 5 】



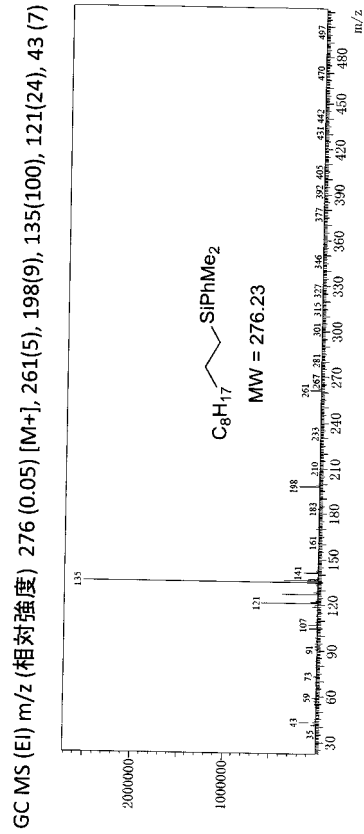
【 6 】



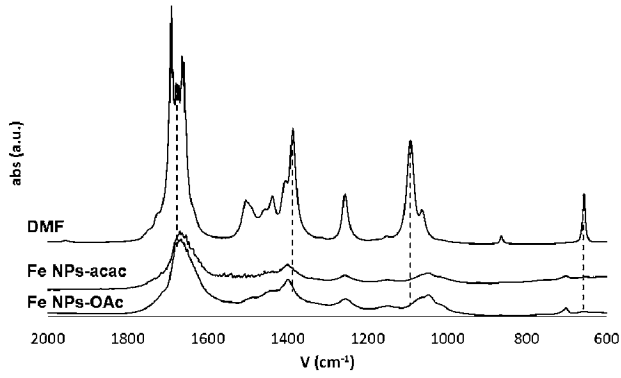
【 7 】



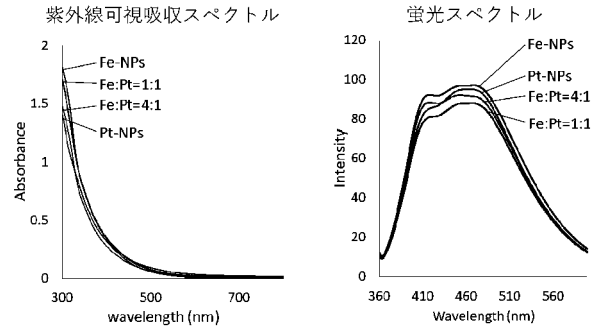
【 8 】



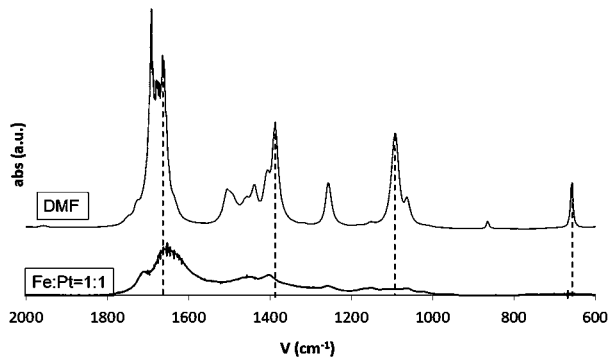
【 図 9 】



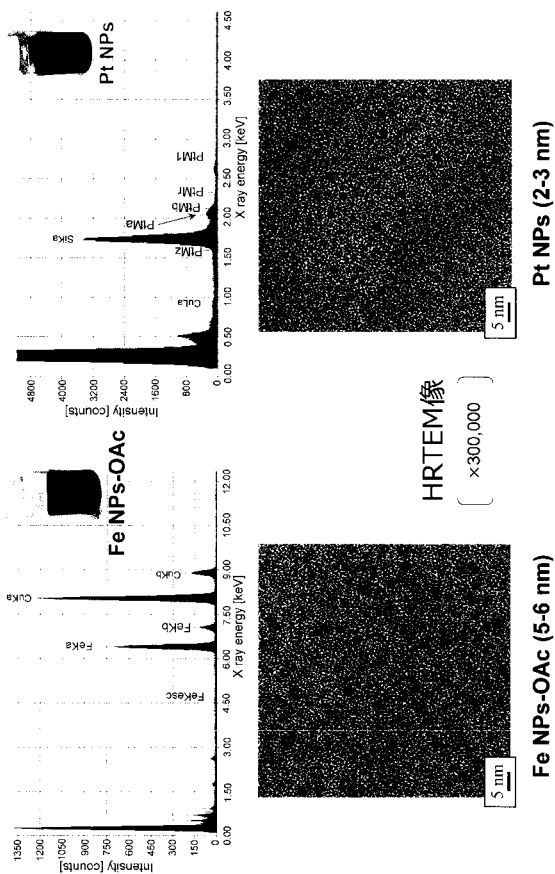
【 図 1 1 】



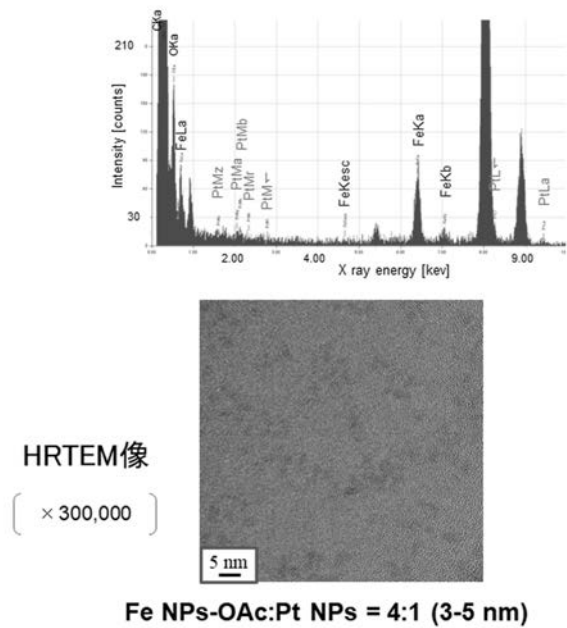
【 図 1 0 】



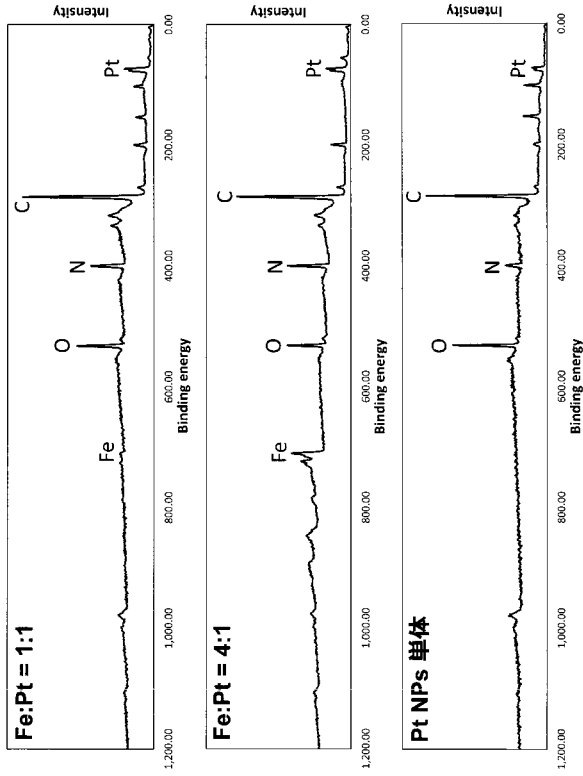
【 図 1 2 】



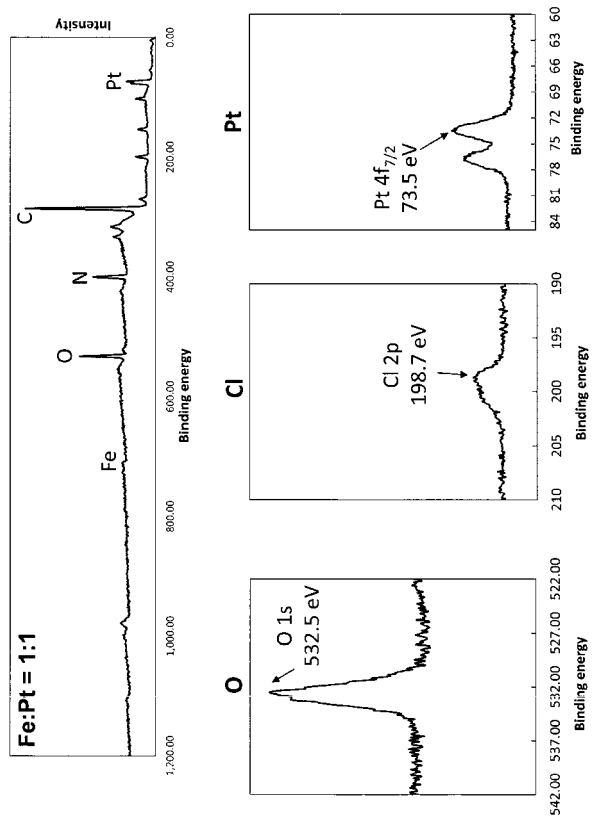
【 図 1 3 】



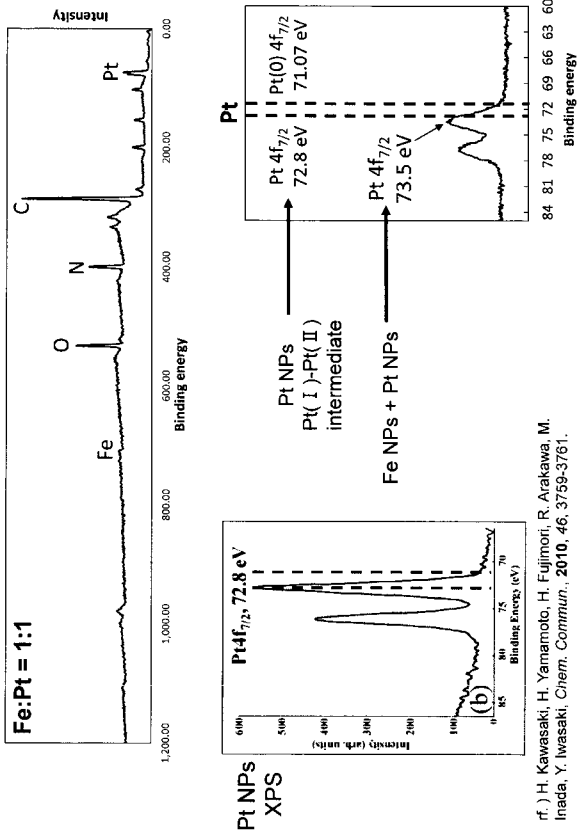
【 14 】



【 15 】



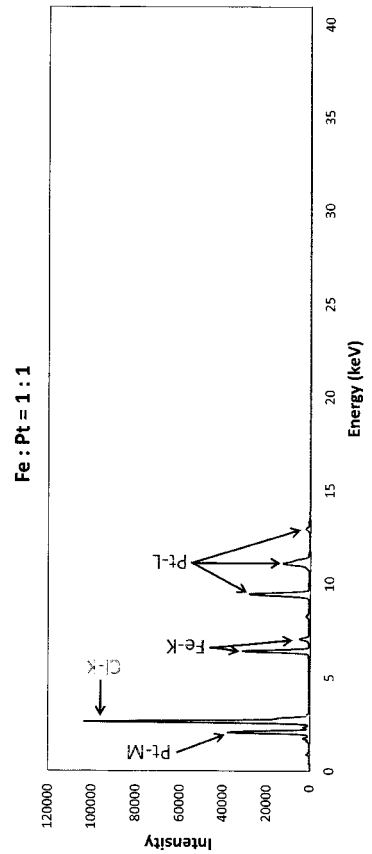
【 16 】



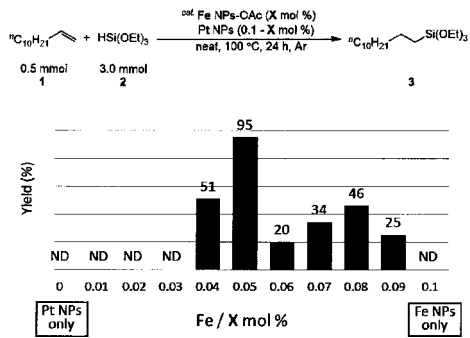
【 17 】

測定結果

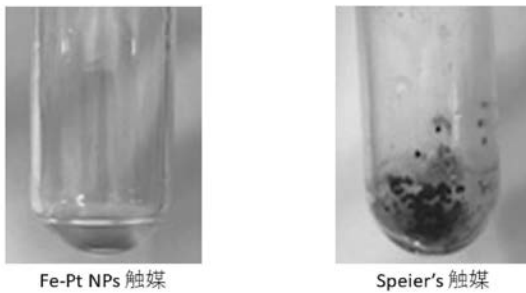
サンプル	mol %	
	Pt	Fe
Pt:Fe = 1:1、JEOLシート、VAC(真空)	47.7	52.3



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成30年9月28日 (2018.9.28)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

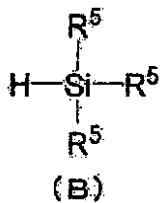
【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

表面に溶媒が配位した白金元素含有ナノ粒子の存在下、アルケン類とヒドロシラン類とを反応させて有機ケイ素化合物を生成する反応工程を含み、前記反応工程が、前記白金元素含有ナノ粒子に加えて、表面に溶媒が配位した鉄元素含有ナノ粒子の存在下で行われ、前記ヒドロシラン類が、下記式 (B) で表される化合物である、ことを特徴とする有機ケイ素化合物の製造方法。

【 化 1 】



(式 (B) 中、 R^5 はそれぞれ独立して炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基、又は炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基を表す。)

【 請求項 2 】

(削除)

【請求項3】

前記アルケン類が、下記式(A-1)で表される化合物、又は下記式(A-2)で表される化合物である、請求項1に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

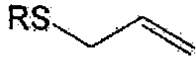
【化2】



(A-1)

(式(A-1)中、R¹は炭素原子数1~20の炭化水素基を表す。)

【化3】



(A-2)

(式(A-2)中、Rは炭素原子数1~19の炭化水素基を表す。)

【請求項4】

(削除)

【請求項5】

前記白金元素含有ナノ粒子と前記鉄元素含有ナノ粒子の使用比率(鉄元素の物質量/白金元素の物質量)が、0.01~20である、請求項1又は3に記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/046103
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. C07F7/08(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07F7/18(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) Int.Cl. C07F7/08, B01J23/42, B01J23/89, B01J31/22, C07F7/18, C07B61/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan		1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan		1971-2018
Registered utility model specifications of Japan		1996-2018
Published registered utility model applications of Japan		1994-2018
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY/CASREACT (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2015-520019 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 16 July 2015, claims, examples, paragraph [0007] & US 2015/0051357 A1, claims, examples, paragraph [0007] & WO 2013/158272 A1 & EP 2750796 A1 & CN 104245132 A & KR 10-2015-0002628 A	1, 3-4 <u>1-5</u>
X <u>Y</u>	BANDARI, Rajendar, et al., "Catalysis Science & Technology", February 2012, pp. 220-226, in particular, Scheme 3, table 2	1, 3-4 <u>1-5</u>
X <u>Y</u>	BAI, Ying, et al., "Journal of Colloid and Interface Science", 2013, 394, pp. 428-433, in particular, Scheme 1, table 1-3	1, 3-4 <u>1-5</u>
X <u>Y</u>	ALAUZUN, Johan, et al., "Chemistry of Materials", 2007, 19 (26), pp. 6373-6375, in particular, table 1	1, 3-4 <u>1-5</u>
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "T" 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 25 January 2018 (25.01.2018)		Date of mailing of the international search report 13 February 2018 (13.02.2018)
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/JP2017/046103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-129103 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 July 2015, claims, examples, paragraph [0003] (Family: none)	1-5
Y	VORGNKOV, M. G. , et al., "Journal of Organometallic Chemistry", 1980, 190, pp. 335-341, in particular :table 1	3-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 4 6 1 0 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F7/08(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)i, C07F7/18(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. C07F7/08, B01J23/42, B01J23/89, B01J31/22, C07F7/18, 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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Caplus/REGISTRY/CASREACT (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	JP 2015-520019 A (モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク) 2015.07.16, 特許請求の範囲, 実施例, 段落【0007】 & US 2015/0051357 A1, Claims, Examples, Paragraph [0007] & WO 2013/158272 A1 & EP 2750796 A1 & CN 104245132 A & KR 10-2015-0002628 A	1, 3-4 <u>1-5</u>	
X Y	BANDARI, Rajendar, et al., Catalysis Science & Technology, 2012, 2, pp. 220-226, 特に Scheme 3, Table 2	1, 3-4 <u>1-5</u>	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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			
国際調査を完了した日 25.01.2018		国際調査報告の発送日 13.02.2018	
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) 水野 浩之 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	
		4H	4862

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 4 6 1 0 3
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
X <u>Y</u>	BAI, Ying, et al., Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 394, pp. 428-433, 特に Scheme 1, Table 1-3	1, 3-4 <u>1-5</u>
X <u>Y</u>	ALAUZUN, Johan, et al., Chemistry of Materials, 2007, 19(26), pp. 6373-6375, 特に Table 1	1, 3-4 <u>1-5</u>
Y	JP 2015-129103 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 2015.07.16, 特許請求の範囲, 実施例, 段落【0003】 (ファミリーなし)	1-5
Y	VORGANKOV, M. G. , et al., Journal of Organometallic Chemistry, 1980, 190, pp. 335-341, 特に TABLE 1	3-5

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JO, 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

(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

(72) 発明者 中島 裕美子

日本国茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内

(72) 発明者 島田 茂

日本国茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 一彦

日本国茨城県つくば市梅園 1 - 1 - 1 中央第 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内

F ターム(参考) 4G169 AA02 BA21B BC66A BC66B BC75A BC75B BE08B CB25 CB80 DA05

EB19

4H049 VN01 VP01 VQ49 VR21 VR24 VR43 VS05 VS07 VS21 VT16

VT17 VW02 VW32

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項(実用新案法第 48 条の 13 第 2 項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。