

Wilkinson 触媒を用いたトリエトキシシランの 酸化反応とその速度定数

安部偉織¹⁾, 佐藤陽平¹⁾, 速水良平¹⁾, 山本一樹¹⁾, 塚田学¹⁾, 郡司天博^{1), *}

¹⁾ 東京理科大学創域理工学部先端化学科 (〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Oxidation of triethoxysilane by Wilkinson's catalyst and its kinetic constants

Iori Abe¹, Yohei Sato¹, Ryohei Hayami¹, Kazuki Yamamoto¹,
Satoru Tsukada¹, Takahiro Gunji^{1, *}

Abstract

Oxidation reaction of hydrosilane catalyzed by Wilkinson's catalyst can produce hetero-disiloxane compounds. Herein, we investigated the kinetic constants of the reaction of triethoxysilane with oxygen in the presence of Wilkinson's catalyst at 100 °C in toluene. The kinetic rate constants of elemental reactions, which are expected in this reaction system, were evaluated to reproduce the time-dependent variation of peak areas in gas chromatography. The rate constant of silanol-formation via oxidation reaction of TES was estimated to be $0.045 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$. The rate constant was smaller than that of general aqueous hydrolysis reaction of alkoxy-silane. The rate constants of alkoxy-silanol and silanol-silanol condensations were 0.12 and $0.08 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively. The silanol-formation reaction was estimated to be the rate-determining reaction to form pentaethoxydisiloxane as a major product. The side-reactions to form 1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane and hexaethoxydisiloxane were found to be suppressed by the formation of water in small amount.

Keywords : Hetero-disiloxane, Hydrosilyl, Alkoxy-silane, Oxidation reaction, Kinetic constant

Received December 21, 2022; accepted January 27, 2023

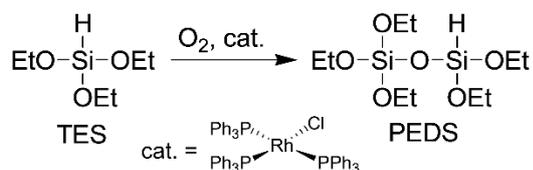
¹⁾ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba, 278-8510, Japan

*Corresponding author E-mail: gunji@rs.tus.ac.jp

1. 緒言

ポリシロキサンは、耐熱性、耐候性に優れ、機械的強度も高いことから、広い分野で使用されている。ポリシロキサンはクロシランやアルコキシシランの加水分解重縮合反応により合成されるので、この過程について調べることは、所望の物性を示す材料を開発する上で重要である。Assink と Kay は、酸触媒を用いてポリシロキサンを合成するときの反応速度定数を算出し、シラノール間の脱水縮合がシラノールとアルコキシ基間の脱アルコール縮合より速いことを見出した¹⁾。また、その反応速度定数を用いて一連の反応をシミュレーションすることにより、反応過程における様々な中間体の濃度変化を明らかにしている²⁾。なお、中間体として生成する二量体や三量体の低分子量オリゴシロキサンは、²⁹Si NMR³⁾や GC-MS⁴⁾によって生成が確認されているが、酸性条件下では不安定なため単離が難しい化合物である。

近年鈴木らは、空气中 Wilkinson 錯体存在下へキシル(ジメチル)シランのトランスシルル化を行うと、ジシロキサンが副生することを報告した⁵⁾。この報告に基づいて我々は、Wilkinson 錯体存在下トリエトキシシラン(TEOS)を酸素と反応させることにより、低単離収率ながらもペンタエトキシジシロキサン(PEDS)を主生成物として得られ(Scheme 1)、また、他に様々な副反応が並発し、1,1,3,3-テトラエトキシジシロキサン(TEDS)やヘキサエトキシジシロキサン(HEDS)が副生していることを見出した⁶⁾。しかし、何故 PEDS が主生成物として生成したのかを知るべく、本研究では、TEOS から PEDS を合成する反応の機構を明らかにするためにその反応速度定数を算出して求めることにより反応過程を推定したので、その結果を報告する。



Scheme 1 Synthesis of PEDS by the oxidation of TEOS

2. 実験

2.1 試薬

トルエンは金属ナトリウムを加えて蒸留することにより脱水したものを使用した。Wilkinson 触媒 (Rh(PPh₃)₃Cl)は Acros Organic™から購入し、そのまま使用した。TES およびテトラエトキシシラン (TEOS)は東京化成工業から購入し、それぞれ、蒸留により精製してから使用した。モレキュラーシーブス 5A は、減圧下で 5 時間 250°C 乾燥させ、窒素ガスを注入しながら室温まで冷却することより活性化させてから使用した。

2.2 測定

ガスクロマトグラフ(GC)は、SE-30 を充填したカラムを装着したジーエルサイエンス(株)製 GC-390 型(インジェクション: 250 °C, カラム温度と昇温速度: 80 (2min)~200 °C +10°C/min, 200 °C~280 °C (2min) +2 °C/min, TCD: 80 °C)を使用し、キャリアーガスには He を使用した。赤外(IR)分光は日本電子(株)製 フーリエ変換赤外分光光度計 FT/IR—6100 型を用い、液膜法により測定した。核磁気共鳴(NMR)は日本電子(株)製 JNM-ECP300 型(¹H: 300MHz, ¹³C: 75 MHz ²⁹Si: 60 MHz)を用い、重クロロホルム中で測定した。ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS)は、日本電子(株)製 JMS-BU25 型 GC-Mate (キャピラリーカラム DB-5, インジェクション: 280 °C, カラム温度と昇温速度: 80 (2min) ~ 200 °C +10°C/min, 200 °C ~ 280 °C (2min) +20 °C/min)を使用し、キャリアーガスには He を使用した。

2.3 TES の酸化反応

100mL ニロフラスコに、Rh(PPh₃)₃Cl 0.05 g (0.044 mol%), トルエン 30 mL を加え、30 分間室温で攪拌した。その後、活性化させたモレキュラーシーブス 5A 20 g, TES 20 g (0.12 mol)を加えた後、攪拌したまま、シリンジ先端を溶液に浸漬させてここから酸素を 50 mL / min でバブリングし、100 °C に加熱して反応した。また、1

時間おきに GC を測定して反応を追跡した。

($\nu\text{C-O}$), 969 ($\nu\text{C-C}$), 880 ($\omega\text{O-Si-H}$).

2.4 PEDS と TEDS の単離

2.3 に示した反応が終了したら、ろ過によりモレキュラーシーブス 5A を除去した。その後、エバポレーターによって溶媒を減圧下で留去した。減圧下で蒸留することにより TEDS (沸点 $82\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$) を、続いて PEDS (沸点 $104\text{ }^\circ\text{C}/11\text{ Torr}$, 収率 28%, 純度 86%) を得た。また、Widmar 型精留管を用いて粗 PEDS を蒸留することにより、高純度な PEDS を得た。

TEDS: 無色透明液体, 収量 0.66 g, 収率 4%, GC 純度 77%. $^1\text{H NMR}$: $\delta = 1.16$ (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H, CH_3), 3.78 (q, $J = 7.2\text{ Hz}$, 4H, CH_2), 4.25 (s, 1H, Si-H). $^{13}\text{C NMR}$: $\delta = 17.85, 57.96$. $^{29}\text{Si NMR}$: $\delta = -67.79$. IR: 2977 ($\nu\text{C-H}$), 2214 ($\nu\text{Si-H}$), 1392 (δCH_2), 1169 (ρCH_3), 1079 ($\nu\text{C-O}$), 967 ($\nu\text{C-C}$), 872 ($\omega\text{O-Si-H}$).

PEDS: 無色透明液体, 収量 5.39 g, 収率 7%, GC 純度 97%. $^1\text{H NMR}$: $\delta = 1.24$ (t, $J = 7.0\text{ Hz}$, 9H, CH_3), 1.25 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 6H, CH_3), 3.86 (q, $J = 7.0$

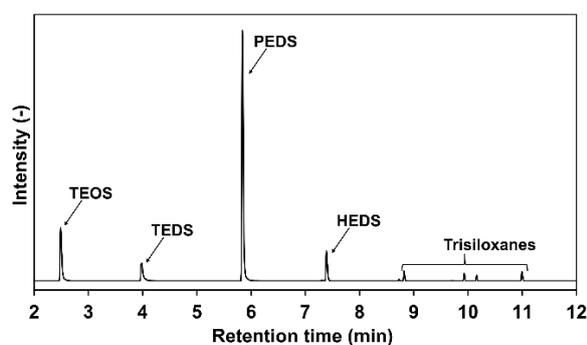


Figure 1 GC chart of reaction solution of oxidized TES with Wilkinson's catalyst for 5 h

Hz, 6H, CH_2), 3.87 (q, $J = 6.9\text{ Hz}$, 4H, CH_2), 4.35 (s, 1H, Si-H). $^{13}\text{C NMR}$: $\delta = 18.05, 18.17, 58.27, 59.23$. $^{29}\text{Si NMR}$: $\delta = -67.70, -88.42$. IR: 2977 ($\nu\text{C-H}$), 2213 ($\nu\text{Si-H}$), 1392 (δCH_2), 1168 (ρCH_3), 1079

3. 結果と考察

図 1 に、5 時間後の TES の酸化反応溶液のガスクロマトグラムを示す。この溶液には TES (12%), TEOS (19%), TEDS (5%), PEDS (46%), HEDS (6%), トリシロキサン類(ヘプタエトキシトリシロキサン, ヘキサエトキシトリシロキサン等)が含まれていることがわかった。また、PEDS が主生成物であり、TES の酸化反応以外の副反応が並発していることがわかる。

鈴木らの報告によると、Willkinson 触媒によって Si-H は、シラノール (Si-OH) に変換される⁵⁾ので、HEDS はトリエトキシシラノール (TESOL) と TEOS の脱アルコール縮合、TESOL どうしの脱水縮合、また PEDS とアルコールの脱水素反応という複数の経路により生成することが考えられる。また、TEDS はジエトキシシラノール (DESOL) と TES の脱アルコール縮合または DESOL どうしの脱水縮合反応により、TEOS は TES とエタノールの反応により生成したと考えられる。

図 2 に TES の酸化とそれに引き続く縮合反応により生成するアルコキシシランの単量体およびジシロキサンの生成過程をまとめて示す。なお、トリシロキサン類は生成過程が複雑なことから、また、本反応では生成量が少なく、以降の反応速度定数の推定には影響が少ないと考えられることから、図中では Trisiloxanes と記した。TES の酸化反応における 1 時間毎の反応溶液中の TES, TEOS, PEDS, HEDS, TEDS の生成量を GC により追跡した結果を図 3 に示す。反応が進行するに伴い、TES が消費し、PEDS の生成量が最も増加していた。また、副生成物として TEOS, HEDS, TEDS が微量生成していることがわかる。次に、図 2 と図 3 を考慮し、TES,

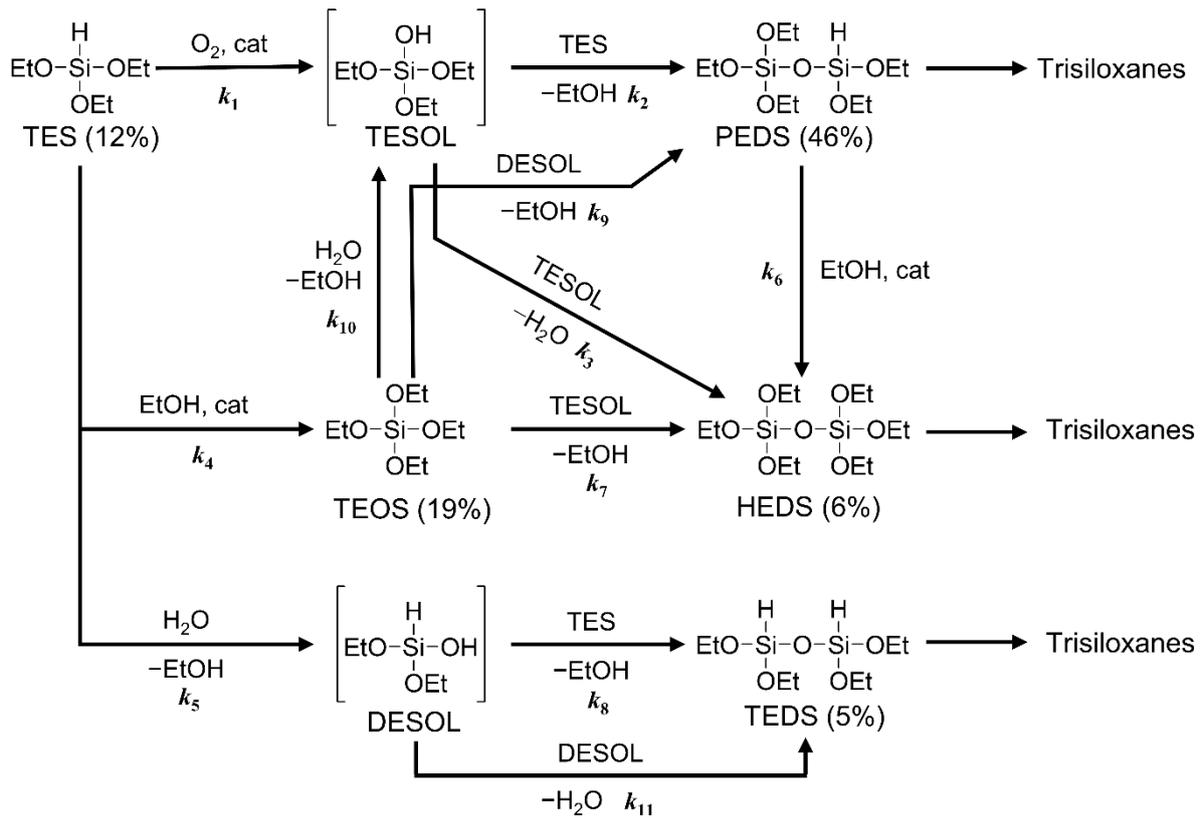


Figure 2 Formation scheme of oxidation reaction of TES with Wilkinson's catalyst

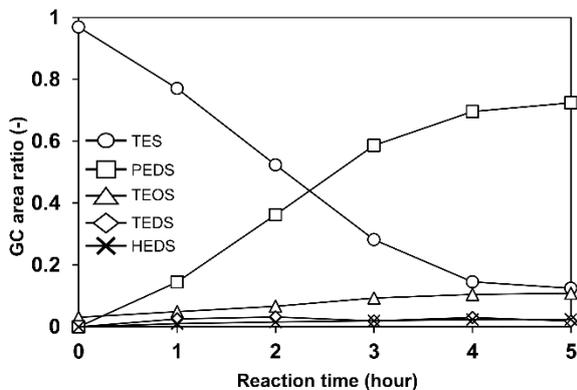


Figure 3 GC area ratio for oxidative reaction of TES versus reaction time

TESOL, PEDS, HEDS, TEOS, DESOL, TEDS, 水 (H₂O), エタノール (EtOH)の濃度変化を表す微分方程式を組み立てた。なお, 式中では生成物の略称を括弧で括ることにより濃度を示すこととした。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{TES}]}{dt} = & -k_1[\text{TES}][\text{O}_2]^{1/2} - k_2[\text{TES}][\text{TESOL}] \\ & - k_4[\text{TES}][\text{EtOH}] - k_5[\text{TES}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{TES}][\text{DESOL}] \end{aligned}$$

(1)

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{TESOL}]}{dt} = & k_1[\text{TES}][\text{O}_2]^{1/2} - k_2[\text{TES}][\text{TESOL}] \\ & - k_3[\text{TESOL}]^2 - k_7[\text{TEOS}][\text{TESOL}] \\ & + k_{10}[\text{TEOS}][\text{H}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PEDS}]}{dt} = & k_2[\text{TES}][\text{TESOL}] - k_6[\text{PEDS}][\text{EtOH}] \\ & + k_9[\text{TEOS}][\text{DESOL}] \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HEDS}]}{dt} = & k_3[\text{TESOL}]^2 + k_6[\text{PEDS}][\text{EtOH}] \\ & + k_7[\text{TEOS}][\text{TESOL}] \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{TEOS}]}{dt} = & k_4[\text{TES}][\text{EtOH}] - k_7[\text{TEOS}][\text{TESOL}] \\ & - k_9[\text{TEOS}][\text{DESOL}] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{DESOL}]}{dt} = & k_5[\text{TES}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{TES}][\text{DESOL}] \\ & - k_9[\text{TEOS}][\text{DESOL}] - k_{11}[\text{DESOL}]^2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{TEDS}]}{dt} = k_8[\text{TES}][\text{DESOL}] + k_{11}[\text{DESOL}]^2 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = & k_3[\text{TESOL}]^2 - k_5[\text{TES}][\text{H}_2\text{O}] \\ & - k_{10}[\text{TEOS}][\text{H}_2\text{O}] + k_{11}[\text{DESOL}]^2 - r_{\text{MS}}[\text{H}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{EtOH}]}{dt} = & k_2[\text{TES}][\text{TESOL}] - k_4[\text{TES}][\text{EtOH}] \\ & + k_5[\text{TES}][\text{H}_2\text{O}] - k_6[\text{PEDS}][\text{EtOH}] + k_7[\text{TEOS}][\text{TESOL}] \\ & + k_8[\text{TES}][\text{DESOL}] + k_9[\text{TEOS}][\text{DESOL}] \\ & + k_{10}[\text{TEOS}][\text{H}_2\text{O}] - r_{\text{MS}}[\text{EtOH}] \end{aligned} \quad (9)$$

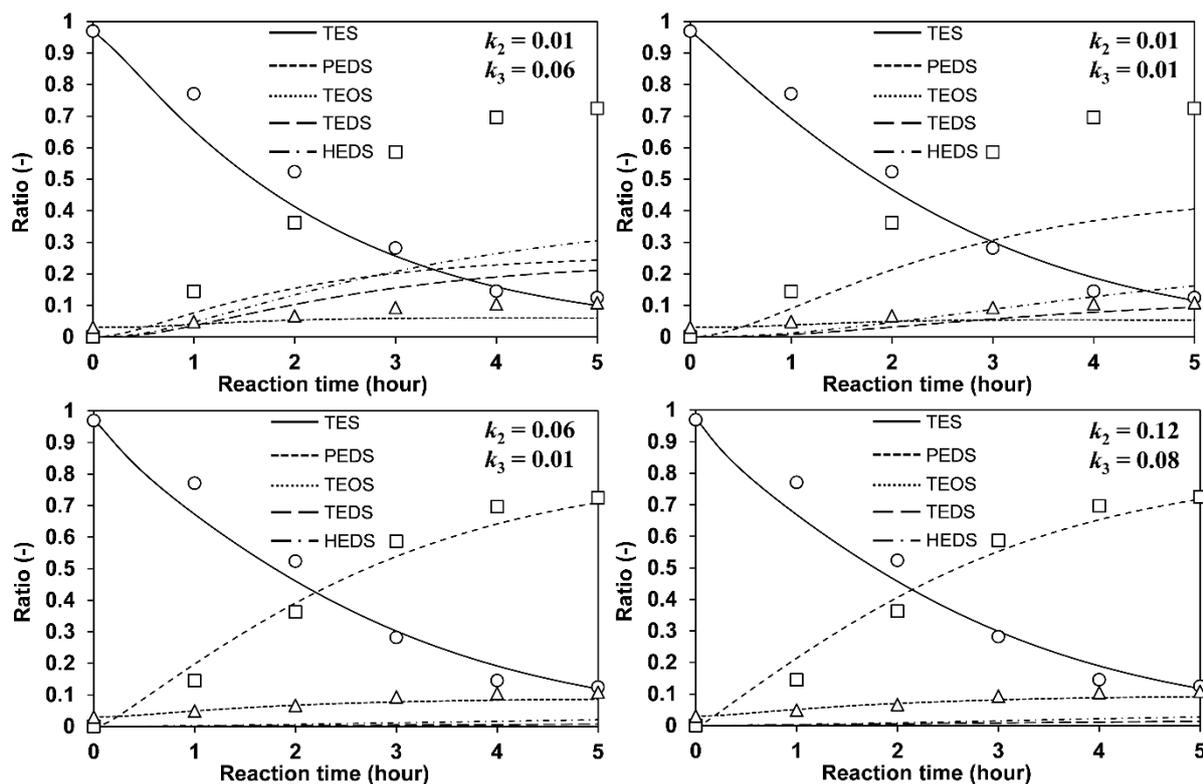


Figure 4 Difference of kinetic rate of condensation reaction between TES–TESOL and TESOL–TESOL. (circle, square, and triangle marks mean experimental TES, PEDS, and TEOS, respectively)

反応速度定数 $k_1 \sim k_{11}$ の算出は、次の仮定に基づいて行った。それぞれの化合物は図 2 に示した機構で反応するものとし、TES の初期濃度は 2.33 mol/L 、 100°C のトルエンへの酸素飽和溶解度は 0.001 mol/mol ⁷⁾ であるため 30 mL トルエン中の酸素濃度は 0.0094 mol/L とした。

まず、式(1)に基づいて図 3 に示した TES の濃度変化を推定したところ、 $k_1 = 0.045 \text{ L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$ 、 $r_{\text{MS}} = 0.07 \text{ min}^{-1}$ のときに概ね良く実験結果を再現したことから、これらの数値を用いて他の反応速度定数を推定し、実験結果の再現性を高めるように数値を随時変化させた。

図 4 に k_2 および k_3 を推定した結果を示す。Assink と Kay^{1,2)} によると、反応温度 25°C の酸性条件下においてアルコキシ基とシラノールの縮合による反応速度定数は $0.001 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 、シラノールどうしの縮合による反応速度定数は $0.006 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であり、シラノールどうしの縮合速度の方が速いので、 $k_2 < k_3$ としたとこ

ろ実験結果とかけ離れた結果になった。 $k_2 = k_3$ も同様に、異なることがわかる。一方、 $k_2 = 0.06 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_3 = 0.01 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ とすると TES、PEDS、TEOS の生成量が実験結果に類似し、TEDS の生成量が実験結果より少ない。そこで、 $k_2 = 0.12 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_3 = 0.08 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ とすると、TES、PEDS、TEOS、HEDS、TEDS の生成量が実験結果を再現したことから、最適値とした。このことから、本反応ではアルコキシ基とシラノールの縮合速度はシラノールどうしの縮合速度に勝る。Grubb の報告によると Me_3SiOH 、 Et_3SiOH 、 Ph_3SiOH どうしの縮合速度定数は、310、0.5、0.002 であり、シラノールが攻撃する相手のケイ素原子周りの立体障害の大きさは、縮合速度定数に大きく影響を与える⁸⁾。反応溶媒の極性^{8,9)}や pH¹⁰⁾、反応温度¹¹⁾も縮合速度定数に影響を与えるが、それら因子はシラノールの安定性、つまり k_2 と k_3 どちらにも関与するため、 k_2

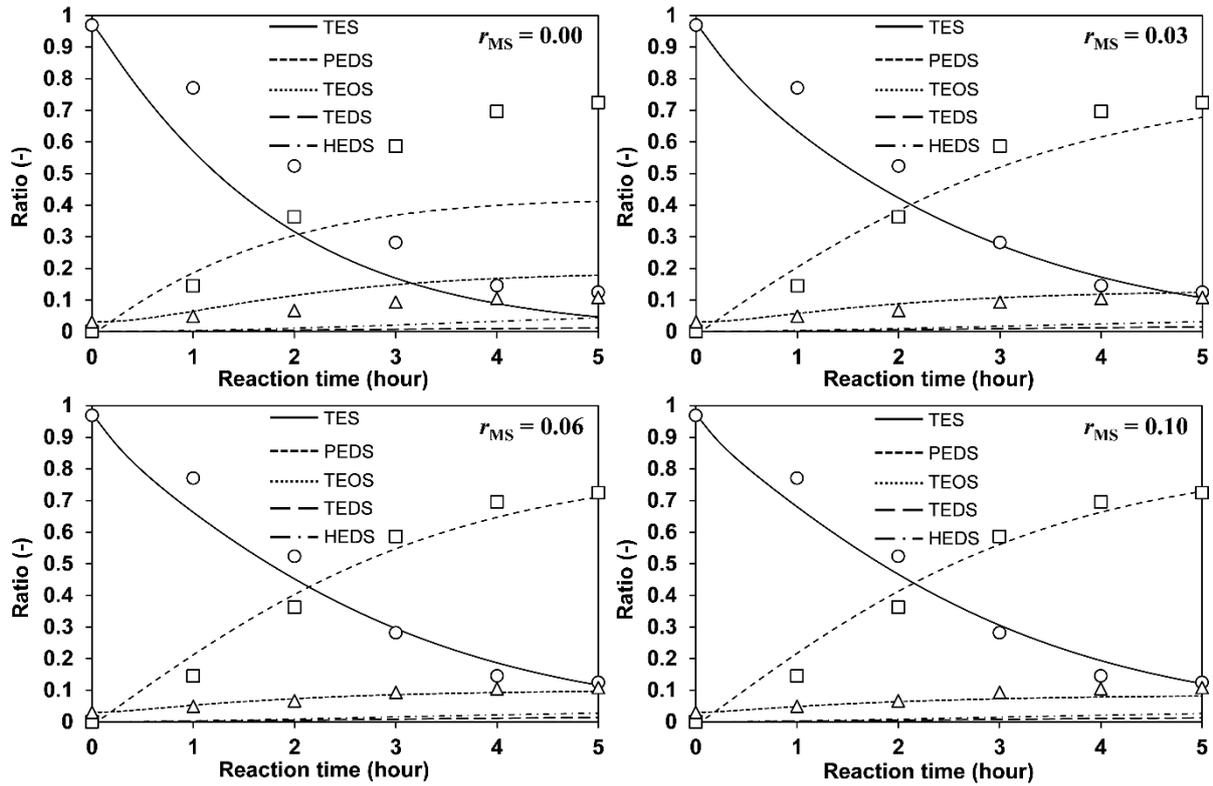


Figure 5. Difference of ethanol absorption rate for molecular sieves. (cycle, square, and triangle marks mean experimental TES, PEDS, and TEOS, respectively)

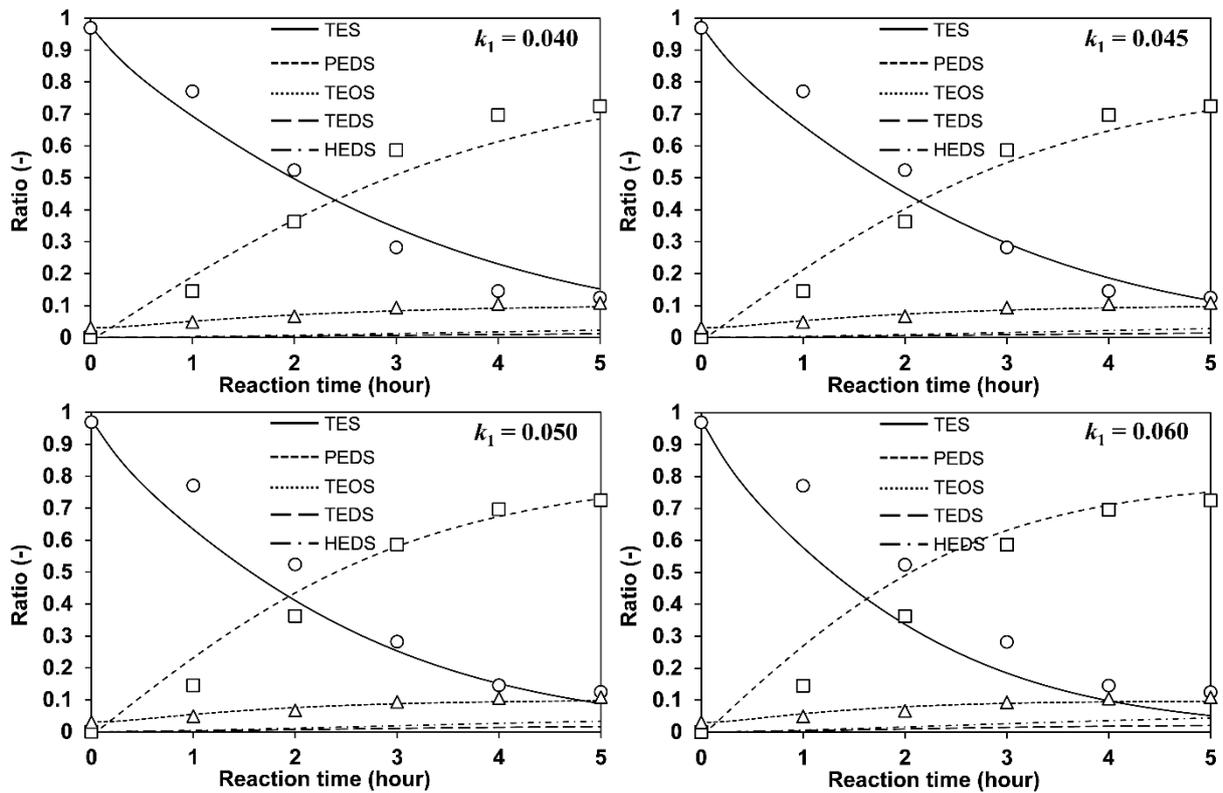


Figure 6. Difference of kinetic rate of oxidation reaction of TES. (cycle, square, and triangle marks mean experimental TES, PEDS, and TEOS, respectively)

> k_3 の理由にはならない。このことから, TESOL と TES のケイ素原子周りの立体障害を考慮すると, TESの方が TESOLよりも障害が少ないため, TESOL どちらの縮合反応よりも TESOL と TES の縮合反応が進みやすいと考えられる。なお, Assink と Kay によるテトラメトキシシランの加水分解重縮合⁹においても, 本研究と同様に, ケイ素原子周りの立体障害によりトリメトキシシラノールどちらの縮合反応の方がトリメトキシシラノールとテトラメトキシシランの縮合反応より進みやすいと考えられる。

次に, モレキュラーシーブの吸着速度である r_{MS} を算出した。 $k_2 = 0.12 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_3 = 0.08 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ として r_{MS} を変化させた計算結果を図 5 に示す。 $r_{MS} = 0 \text{ min}^{-1}$ では PEDS の生成量が減少し, TEOS の生成量が増加した。 $r_{MS} = 0.06 \text{ min}^{-1}$ のときに実験結果を良く再現した。

最後に, 再び, k_1 を推定した結果を図 6 に示す。なお, $k_2 = 0.12 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_3 = 0.08 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $r_{MS} = 0.06 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ とし, PEDS および TES の濃度変化から, $k_1 = 0.045 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ を最適とした。

表 1 にそれら速度定数をまとめた。 $k_3 \sim k_{11}$ は, 順次, 実験結果を良く再現する値を検索することにより推定し, 既に推定した反応速度定数は必要に応じて修正を施し, 表 1 では誤差として表記した。反応速度定数が大きいのは k_2 , k_5 , k_8 であり, それぞれ TES と TESOL の反応, TES の加水分解, TES と DESOL の反応に相当する。 k_3 はこれらの反応速度定数よりやや小さく, これは 2 分子の TESOL の縮合反応に相当する。一方, k_1 は k_2 の半分以下であり, TES の酸化が遅く, これが律速段階であることがわかる。

TES が酸化されて TESOL が生成すると, 直ちに TES と反応して PEDS を生成する。このとき, モレキュラーシーブスによりエタノールが効率よく吸着されるので, エタノールによる副反応が抑制されることがわかる。また, k_5 および k_8 が大きいものの, DESOL の生成に必要な水の生成量が小さいので, TEDS の生成量が少ない

と考えられる。

4. まとめ

今回, PEDS の合成と反応解析を行い, 反応機構を明らかにした。 PEDS は蒸留により収率 7%, 純度 97% で得た。 TES の酸化と縮合により PEDS が生成する反応をガスクロマトグラフ分析により追跡し, その時間変化を再現するようにジシロキサンを生成する素反応の反応速度定数を算出したところ, TES の酸化が律速段階であることがわかった。また, TES のケイ素原子周りの立体障害は小さく, これにより TES と TESOL の縮合反応は TESOL どちらの縮合反応よりも速く, PEDS が主生成物となることがわかった。

Table 1 Summary of kinetic constants

Reaction	Rate constant ($\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
k_1 TES + 1/2 O ₂ → TESOL	0.045 ± 0.002^a
k_2 TES + TESOL → PEDS	0.120 ± 0.01
k_3 2 TESOL → HEDS	0.080 ± 0.01
k_4 TES + EtOH → TEOS	0.004
k_5 TES + H ₂ O → DESOL	0.1<
k_6 PEDS + EtOH → HEDS	0.001>
k_7 TEOS + TESOL → HEDS	0.001>
k_8 TES + DESOL → TEDS	0.1<
k_9 TEOS + DESOL → PEDS	0.001>
k_{10} TEOS + H ₂ O → TESOL	0.001>
k_{11} 2 DESOL → TEDS	0.001>
r_{MS} Absorption rate of MS	0.06 ± 0.01^b

^a The unit of this rate constant is $\text{L}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ min}^{-1}$.

^b The unit of this rate constant is min^{-1} .

謝辞

助言していただいた東京理科大学助教佐川拓矢先生に感謝の意を表す。

CRedit authorship contribution statement

Iori Abe: Writing – original draft, visualization, investigation; **Yohei Sato:** Writing – original draft; **Ryohei Hayami:** Writing – original draft, visualization, investigation; **Kazuki Yamamoto:** Supervision; **Satoru Tsukada:** Supervision; **Takahiro Gunji:** Writing – review and editing, conceptualization, supervision.

参考文献

- 1) R. A. Assink, B. D. Kay, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, *99*, 359–370.
- 2) B. D. Kay, R. A. Assink, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, *104*, 112–122.
- 3) M. Mazur, V. Mlynarik, M. Valko, P. Pelikan, *Appl. Magn. Reson.*, **2000**, *18*, 187–197.
- 4) T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh, *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, *145*, 44–50.
- 5) T. Suzuki, I. Mita, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *414*, 311–317.
- 6) N. Ueda, T. Gunji, Y. Abe, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, *48*, 163–167.
- 7) X. Wu, Z. Deng, J. Yan, Z. Zhang, F. Zhang, Z. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 9932–9937.
- 8) W.T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 3408–3414.
- 9) J. Šefčík, S.E. Rankin, S.J. Kirchner, A.V. McCormick, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, *258*, 187–197.
- 10) C.J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, *100*, 31–50.
- 11) J. C. Echeverría, P. Moriones, G. Arzamendi, J. J. Garrido, M. J. Gil, A. Cornejo, V. Martínez-Merino, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2018**, *86*, 316–328.