



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I457176 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：100142961

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl. : B01J31/22 (2006.01)

C07F15/02 (2006.01)

C07F7/18 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/24 美國

61/417,061

(71)申請人：摩曼帝夫特性材料公司(美國) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(US)

美國

美國康奈爾大學(美國) CORNELL UNIVERSITY (US)

美國

(72)發明人：萊維斯 肯雷克 M LEWIS, KENRICK M. (US)；湯德奧 亞倫 M TONDREAU,
AARON M. (US)；克魯斯 理查 W CRUSE, RICHARD W. (US)；威勒 凱斯 J
WELLER, KEITH J. (US)；達利斯 喬翰斯 G P DELIS, JOHANNES G. P.
(NL)；尼 蘇珊 A NYE, SUSAN A. (US)；查爾克 保羅 J CHIRIK, PAUL J. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200902541A

Suzanne C. Bart, Emil Lobkovsky, and Paul J. Chirik, Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilation, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126 (42), 13794-13807.

Andrew M. Archer, Marco W. Bouwkamp, Maria-Patricia Cortez, Emil Lobkovsky, and Paul J. Chirik, Arene Coordination in Bis(imino)pyridine Iron Complexes: Identification of Catalyst Deactivation Pathways in Iron-Catalyzed Hydrogenation and Hydrosilation, Organometallics, 2006, 25(18), 4269-4278.

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

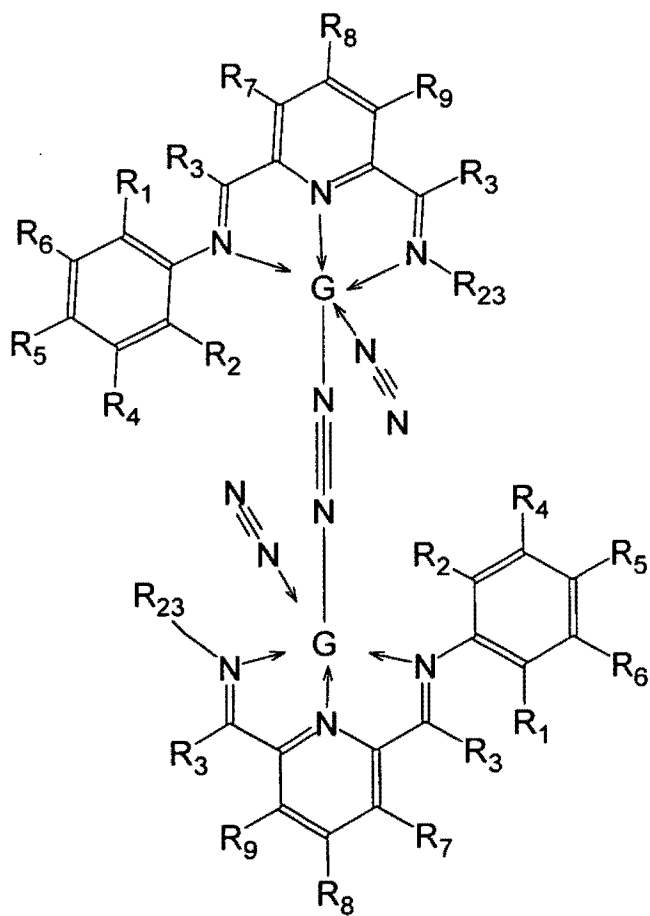
使用非貴金屬作為催化劑以製備單矽氫化產物之方法及其製得之組合物

PROCESS FOR SELECTIVELY PRODUCING MONO-HYDROSILYLATED PRODUCTS USING NON-PRECIOUS METAL AS CATALYSTS AND COMPOSITION PRODUCED THEREBY

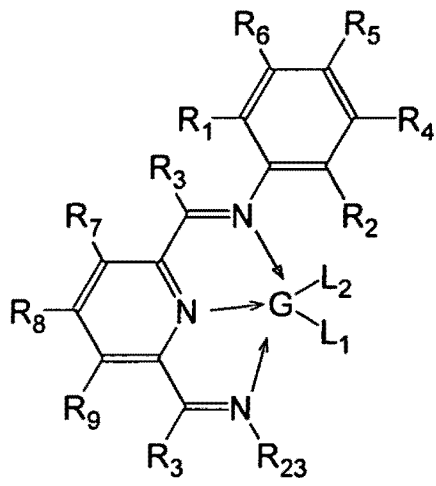
(57)摘要

本文揭示使用基於非貴金屬之吡啶二亞胺及三聯吡啶錯合物作為選擇性矽氫化催化劑之多不飽和化合物(例如三乙烯基環己烷)之單矽氫化衍生物的選擇性合成。

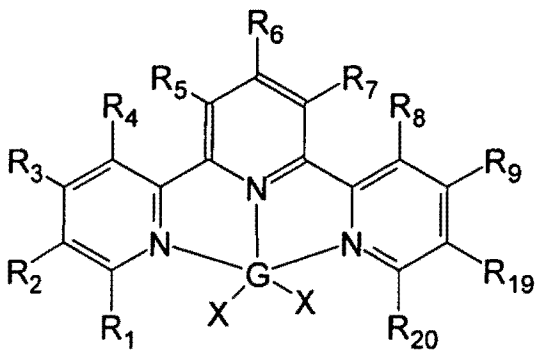
Disclosed herein is the selective synthesis of mono-hydrosilylated derivatives of polyunsaturated compounds, such as trivinylcyclohexane using non-precious metal based pyridinediimine and terpyridine complex as selective hydrosilylation catalysts.



式 (I)



式 (II)



式 (III)

103年2月19日修正替換頁

P1~2

中文說明書替換頁(103 年 2 月)

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100142961

※ 申請日：100.11.23

※IPC 分類：B01J 31/22 (2006.01)

C07F 15/02 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用非貴金屬作為催化劑以製備單矽氫化產物之方法及其製得之組合物

PROCESS FOR SELECTIVELY PRODUCING MONO-HYDROSILYLATED PRODUCTS USING NON-PRECIOUS METAL AS CATALYSTS AND COMPOSITION PRODUCED THEREBY

二、中文發明摘要：

本文揭示使用基於非貴金屬之吡啶二亞胺及三聯吡啶錯合物作為選擇性矽氫化催化劑之多不飽和化合物(例如三乙烯基環己烷)之單矽氫化衍生物的選擇性合成。

三、英文發明摘要：

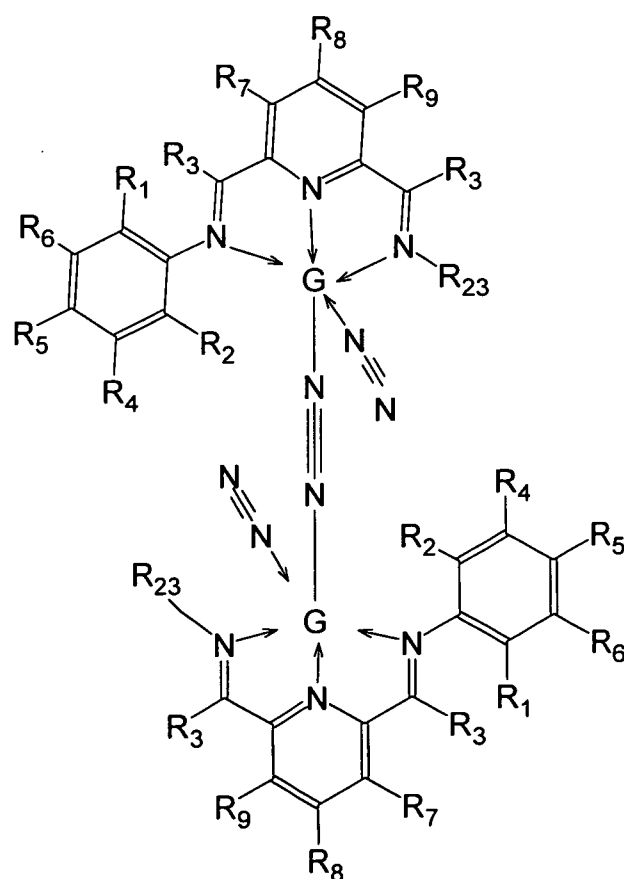
Disclosed herein is the selective synthesis of mono-hydrosilylated derivatives of polyunsaturated compounds, such as trivinylcyclohexane using non-precious metal based pyridinediimine and terpyridine complex as selective hydrosilylation catalysts.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

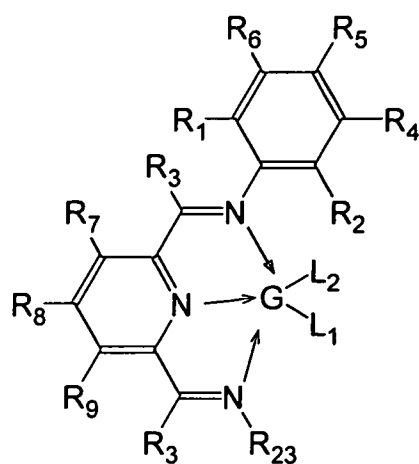
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

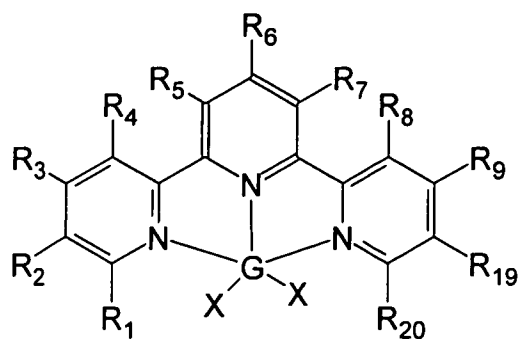


式 (I)

101年5月15日修正本



式 (II)



式 (III)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有至少兩個可矽氫化之不飽和基團之分子中單一烯基或炔基的選擇性矽氫化。具體而言，本發明係關於基於非貴金屬之錯合物的用途，其用作有效單矽氫化諸如三乙烯基環己烷等聚烯基化合物的催化劑。

【先前技術】

具有多個碳-碳不飽和鍵之三乙烯基環己烷及類似烯基化合物的矽氫化揭示於(例如)美國專利第5,166,298號、第6,278,011號、第6,265,497號及第6,278,011號中。該等專利中強調所有雙鍵之完全反應。因此，在該等專利中揭示之反應中，矽烷基氫化物中之矽氫化物基團相對於多不飽和化合物中之碳-碳雙鍵的莫耳比大於1.0。另外，經常使用長反應時間來確保不飽和基團之完全矽氫化。

近來，出現對1,2,4-三乙烯基環己烷之選擇性單矽氫化產物的需要。美國專利第7,696,269號說明性地揭示，可使用(2-三烷氧基矽烷基乙基)二乙烯基-環己烷(其係1,2,4-三乙烯基環己烷之單矽氫化產物)作為合成可用於賦予汽車輪胎低滾動阻力之硫矽烷的關鍵中間體。

不幸的是，基於貴金屬之習用催化劑對單矽氫化的選擇性通常不如人意。舉例而言，在三乙烯基環己烷之鉑催化矽氫化中，即使使用亞化學計量量之矽烷(矽烷：乙烯基比為0.8:1)，亦產生僅含有約50重量%期望單矽氫化產物及約30重量%雙矽氫化衍生物的混合物。

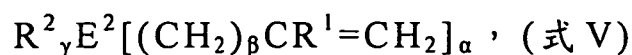
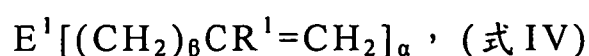
業內已揭示基於非貴金屬之矽氫化催化劑。Wu等人於J. Am. Chem. Soc. Vol 132 (2010) 13214中說明性地報導，低價鐵亞胺基吡啶錯合物可催化1,3-二烯之1,4-矽氫化。

美國專利申請公開案第20110009565號揭示非貴金屬三聯吡啶錯合物及其作為矽氫化催化劑之用途。美國專利申請公開案第20110009573號揭示非貴吡啶二亞胺錯合物及其作為矽氫化催化劑之用途。儘管三乙烯基環己烷係該兩個申請案中提及之不飽和化合物，但該等申請案未提及該等催化劑對多不飽和化合物(例如三乙烯基環己烷)之單矽氫化選擇性。

因此，矽氫化工業持續需要自多不飽和化合物及矽烷基氫化物選擇性產生單矽氫化產物。本發明提供一種方案來滿足該需要。

【發明內容】

在一個態樣中，本發明係關於自含有矽烷基氫化物及多不飽和化合物之組合物選擇性地產生單矽氫化反應產物之方法。該方法包括視情況在溶劑存在下使該組合物與式(I)、式(II)或式(III)之錯合物接觸以使矽烷基氫化物與多不飽和化合物反應，以便在不飽和化合物之一個不飽和基團處發生選擇性矽氫化，由此產生單矽氫化產物，其中多不飽和化合物係由式(IV)或式(V)代表



其中

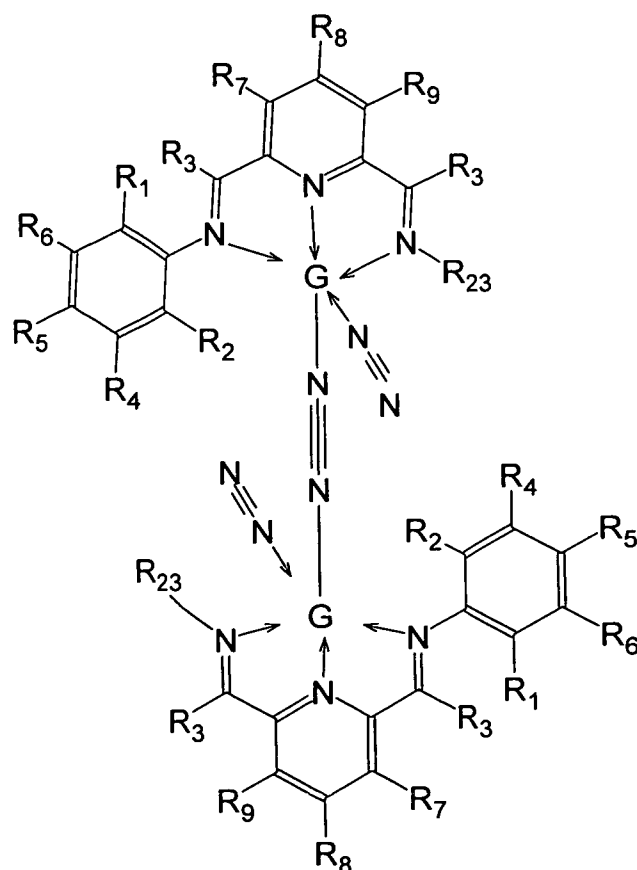
E^1 係含有 3 至 25 個碳原子之二價或多價脂肪族或芳香族環狀烴基、或含有 3 至 25 個碳原子之二價或多價脂肪族或芳香族雜環烴，其中該雜原子選自由氧、氮、矽及硫組成之群；

E^2 係含有 3 至 8 個矽原子及 3 至 8 個氧原子之二價或多價環狀聚矽氧基團；

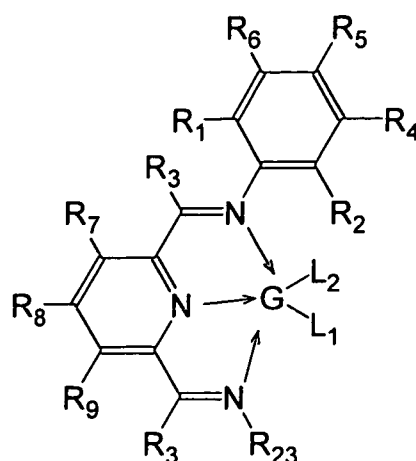
R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地為氫或含有 1 至 8 個碳原子之烴基；且

α 、 β 及 γ 在每次出現時獨立地為整數，其中 α 係 2 至 6； β 係 0 至 6；且 γ 係 0 至 4；

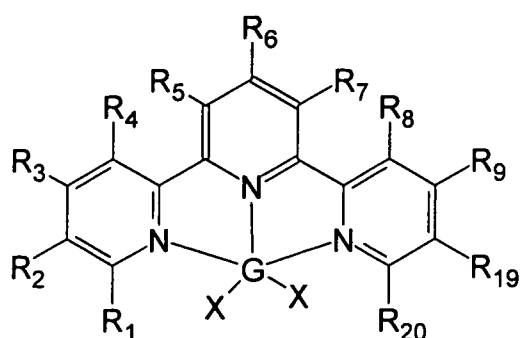
其中式 (I)、式 (II) 及式 (III) 係：



式 (I)



式 (II)



式 (III)

其中：

G係Mn、Fe、Ni或Co；

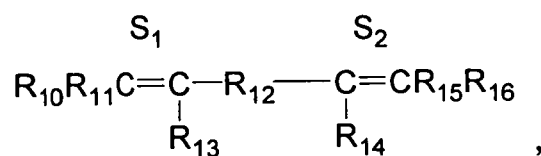
R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₉及R₂₀在每次出現時獨立地為氫、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基或惰性官能團，其中R₁至R₉、R₁₉及R₂₀在不為氫時視情況含有至少一個雜原子；

R₂₃在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中R₂₃視情況含有至少一個雜原子；

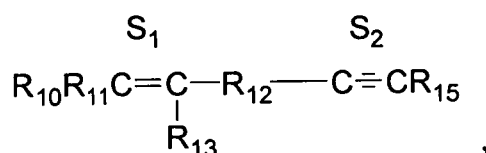
視情況，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₉、R₂₀及R₂₃中彼此毗鄰之任兩者可一起形成具有經取代

或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環；

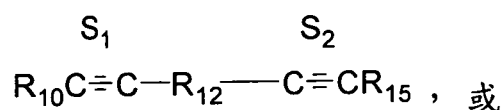
L_1 及 L_2 中之每一者獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、C2-C18烯基、C2-C18炔基，或 L_1 - L_2 一起係以下中之一者



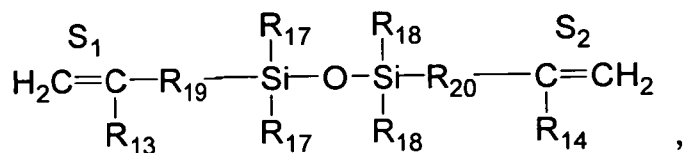
式(A)



式(B)



式(C)



式(D)

其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在每次出現時獨立地為氫、C1-C18烷基、C2-C18烯基或C2-C18炔基，其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況含有至少一個雜原子，且 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況經取代；

R_{12} 在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、C2-C18烯基、C2-C18經取代烯基、C2-C18炔基、C2-C18經取代炔基、芳基、經取代芳基，其中 R_{12} 視情況含有至少一個雜原子；

視情況， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 中之任兩者可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環；

R_{17} 及 R_{18} 在每次出現時獨立地為烷基、經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_{17} 及 R_{18} 中之每一者視情況含有至少一個雜原子，且其中 R_{17} 與 R_{18} 可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環；

R_{19} 及 R_{20} 在每次出現時獨立地為連接Si與C之共價鍵、烷基、經取代烷基或雜原子，其中 R_{19} 及 R_{20} 視情況含有至少一個雜原子；其中 L_1 - L_2 經由不飽和位點 S_1 及 S_2 與G鍵結；

每一X獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中X視情況含有至少一個雜原子；且

其中該矽烷基氫化物中之Si-H基團與該不飽和化合物中之烯基之莫耳比介於約 $(0.5/\alpha)$ 與約 $(1.1/\alpha)$ 之間。

在另一態樣中，本發明係關於自上述方法產生之組合物，其中該組合物含有單矽氫化產物及雙矽氫化產物；且其中該單矽氫化產物與該雙矽氫化產物之重量比大於約1.8。

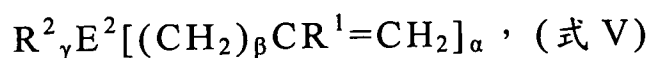
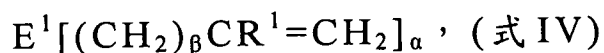
在閱讀本發明之以下說明之後，將明瞭該等或其他態樣。

【實施方式】

本發明使用上述式(I)、式(II)或式(III)之基於非貴金屬之吡啶二亞胺及三聯吡啶錯合物選擇性合成多不飽和化合物之單矽氫化衍生物。

因此，在一個實施例中，本發明係關於矽氫化含有矽烷基氫化物及多不飽和化合物之組合物的方法。該方法包含視情況在溶劑存在下使該組合物與式(I)、式(II)或式(III)之金屬錯合物接觸以使矽烷基氫化物與多不飽和化合物反應，以便在多不飽和化合物之一個不飽和基團處發生選擇性矽氫化，由此產生含有金屬錯合物之單矽氫化產物。隨後可(例如)藉由蒸餾自反應混合物回收單矽氫化產物。

多不飽和化合物係由式(IV)或式(V)代表



對於式(IV)， E^1 係含有3至25個碳原子之二價或多價脂肪族或芳香族環狀烴基、或含有3至25個碳原子之二價或多價脂肪族或芳香族雜環烴基。適宜雜原子包含(但不限於)氧、氮、矽及硫。在一個實施例中， E^1 含有4至20個碳原子。在另一實施例中， E^1 含有4至15個碳原子。例示性 E^1 包含諸如環己基等脂肪族環狀烴；諸如苯環等芳香族環狀烴；諸如氰尿酸酯、異氰尿酸酯或三嗪環等雜環部分。有利地， E^1 係環己基或苯環。

對於式(V)， E^2 係含有3至8個矽原子及3至8個氧原子之二價或多價環狀聚矽氧基團。例示性 E^2 包含環三矽氧烷及

環四矽氧烷環。

對於式(IV)及式(V)， R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地為氫或含有1至8個碳原子之烴基。在一個實施例中， R^1 係氫或C1-C4烷基。在另一實施例中， R^2 係氫、甲基或乙基。

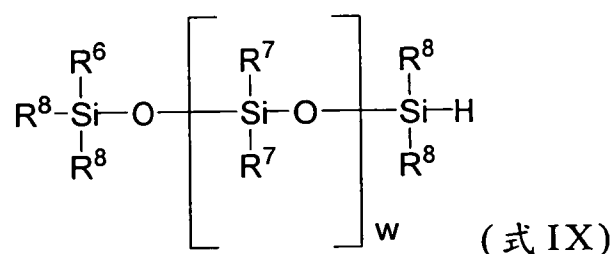
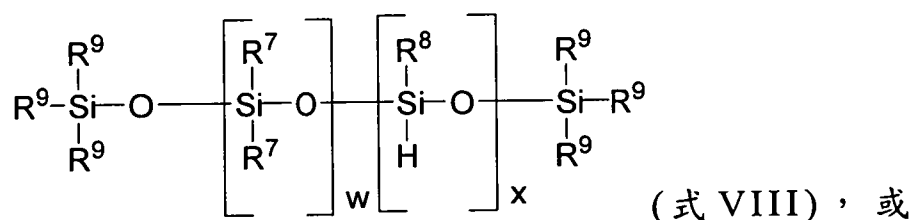
α 、 β 及 γ 在每次出現時獨立地為整數。 α 具有2至6、較佳3至6之值； β 具有0至6、有利地0至2之值；且 γ 具有0至4之值。

聚烯基化合物之實例係三乙烯基環己烷、三乙烯基苯、四乙烯基環丁烷、三乙烯基三甲基環三矽氧烷、四甲基四乙烯基環四矽氧烷、氰尿酸三烯丙酯及異氰尿酸三烯丙酯。三乙烯基環己烷較佳。

矽氫化反應中所採用之矽烷基氫化物並無特別限制。其可係選自由以下組成之群之任一化合物： R_aSiH_{4-a} 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $HSiR_a(OR)_{3-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 、 $R_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ 、 $(RO)_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ 及其組合。矽烷基氫化物可含有直鏈、具支鏈或環狀結構或其組合。如本文所用，R在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中R視情況含有至少一個雜原子，a在每次出現時獨立地具有1至3之值，f具有1至8之值，e具有1至11之值，p、u、v、y及z中之每一者獨立地具有0至20之值，w及x係0至1000，限制條件係 $p+x+y$ 等於1至3000且滿足矽烷基氫化物中所有元素之價數。較佳地，f係2至4，e係1至3，p、u、v、y及z係0至10，w及x係0至100，其中 $p+x+y$ 等於1至100。

如本文所用「M」基團代表式 $R'_3SiO_{1/2}$ 之單官能團，「D」基團代表式 $R'_2SiO_{2/2}$ 之二官能團，「T」基團代表式 $R'SiO_{3/2}$ 之三官能團，且「Q」基團代表式 $SiO_{4/2}$ 之四官能團，「M^H」基團代表 $H_gR'_{3-g}SiO_{1/2}$ ，「T^H」代表 $HSiO_{3/2}$ ，且「D^H」基團代表 $R'HSiO_{2/2}$ 。如本文所用，g為0至3之整數。R'在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中R'視情況含有至少一個雜原子。

在一些實施例中，選擇性單矽氫化多不飽和化合物之適宜矽烷基氫化物具有以下結構中之一者： R^3_3SiH (式VI)， $HSi(OR^4)_3$ (式VII)，



其中 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及 R^9 在每次出現時獨立地為C1-C20烷基或芳基； R^6 係氫、C1-C20烷基或芳基；且w及x獨立地大於或等於0。在一個實施例中， R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 在每次出現時獨立地為C1-C5烷基或苄基。

適於本發明之例示性矽烷基氫化物包含但不限於三烷基矽烷(如 $(C_2H_5)_3SiH$)、三烷氧基矽烷(如 $(CH_3O)_3SiH$ 及

(C₂H₅O)₃SiH)、氫化二矽氧烷(如(CH₃)₃SiOSi(CH₃)₂H)、氫化三矽氧烷(如[(CH₃)₃SiO]₂SiH(CH₃))及氫化環矽氧烷(如[(CH₃)₂SiO]₃OSiH(CH₃)及[(CH₃)₂SiO]₄OSiH(CH₃))。

適於本發明方法之催化劑係上述式(I)、(II)或(III)之錯合物。對於該等式，G可係所有價態下之Mn、Fe、Ni或Co。有利地，G係鐵或鈷。更有利地，G係Fe，例如Fe(II)及Fe(III)。

如本申請案中所用，「烷基」包含直鏈、具支鏈及環狀烷基。烷基之具體非限制性實例包含，但不限於，甲基、乙基、丙基及異丁基。在一些實施例中，烷基係C1-C10烷基。在其他實施例中，其係C1-C6烷基。

本文中之「經取代烷基」意指含有一或多個取代基之烷基，該等取代基在含有該等基團之化合物所經受之方法條件下為惰性。該等取代基亦實質上不會干擾本文所述之矽氫化方法。在一些實施例中，經取代烷基係C1-C10經取代烷基。在其他實施例中，其係C1-C6經取代烷基。烷基之取代基包含，但不限於，本文所述之惰性官能團。

本文中之「芳基」意指任何已移除一個氫原子之芳香族烴的非限制性基團。芳基可具有一或多個由單鍵或其他基團連接之可能經稠合之芳香族環。芳基之具體非限制性實例包含，但不限於，甲苯基、二甲苯基、苯基及萘基。

本文中之「經取代芳基」意指含有一或多個取代基之芳香族基團，該等取代基在含有該等取代基之化合物所經受之方法條件下為惰性。該等取代基亦實質上不會干擾本文

所述之矽氫化方法。與芳基類似，經取代芳基可具有一或多個由單鍵或其他基團連接之可能經稠合之芳香族環；然而，當經取代芳基具有雜芳香族環時，經取代芳基中之自由價可連接至雜芳香族環中之雜原子(例如氮)而非碳。若無另外說明，則本文中之經取代芳基之取代基較佳含有0至約30個碳原子、具體而言0至20個碳原子、更具體而言0至10個碳原子。在一個實施例中，取代基係本文所述之惰性基團。

本文中之「烯基」意指含有一或多個碳-碳雙鍵之任何直鏈、具支鏈或環狀烯基，其中取代點可位於基團中之碳-碳雙鍵處或別處。烯基之具體非限制性實例包含，但不限於，乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基及亞乙基降冰片烷。

「炔基」意指含有一或多個碳-碳三鍵之任何直鏈、具支鏈或環狀炔基，其中取代點可位於基團中之碳-碳三鍵處或別處。

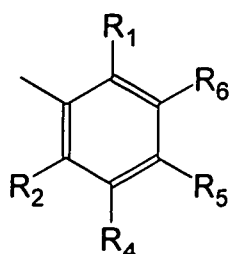
「不飽和」意指一或多個雙鍵或三鍵。在一較佳實施例中，其係指碳-碳雙鍵或三鍵。

本文中之「惰性官能團」意指除烴基或經取代烴基以外之基團，該基團在含有該基團之化合物所經受之方法條件下具有惰性。該等惰性官能團亦實質上不干擾本文所述之任何矽氫化方法。惰性官能團之實例包含鹵基(氟、氯、溴及碘)、醚(例如 $-OR^{30}$ ，其中 R^{30} 係烴基或經取代烴基)。

本文中之「雜原子」意指13-17族元素中除碳外之任一

者，且可包含(例如)氧、氮、矽、硫、磷、氟、氯、溴及碘。

在一些實施例中，本文所揭示錯合物包含式(I)及(II)之彼等，其具有以下取代基：(1) R_{23} 係



及/或(2) R_1 係氫、甲基、乙基、正丙基或異丙基；及/或(3) R_1 及 R_2 二者均為甲基、乙基、正丙基或異丙基；及/或(4) R_3 係甲基；及/或(5) R_4 至 R_9 係氫；及/或(6) R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 係氫；及/或(7) R_{22} 係 $-\text{CH}_2\text{SiR}^{20}_3$ ，其中 R^{20} 在每次出現時為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基， R^{20} 較佳係甲基或乙基。

對於式(II)， L_1 - L_2 通常每分子含有至少兩個不飽和位點。 L_1 - L_2 之其他實例包含但不限於丁二烯、1,5-環辛二烯、二環戊二烯、降冰片二烯、三乙烯基環己烷、四甲基四乙烯基環四矽氧烷及二乙烯基四甲基二矽氧烷。

在一些實施例中， L_1 - L_2 每分子含有至少四個不飽和位點。在此情況下，可形成金屬-PDI二聚物(PDI-金屬- L_1 - L_2 -金屬-PDI)，其中每一金屬鍵結至 L_1 - L_2 之兩個不飽和位點。金屬-PDI二聚物之例示性 L_1 - L_2 係四乙烯基四甲基環四矽氧烷。

對於式(III)，在一個實施例中， R_6 係芳基或經取代芳

基，且 R_1 至 R_5 、 R_7 至 R_9 、 R_{19} 及 R_{20} 係氫。在另一實施例中， R_1 至 R_9 、 R_{19} 及 R_{20} 係氫。

同樣在式(III)中，在一個實施例中，X經由碳原子與G共價鍵結。在另一實施例中，X不含 β 氫。通常， α 碳係指附接至G之碳。進而言之， β 碳係指附接至 α 碳之碳。如本文所用 β 氫意指附接至 β 碳之氫。較佳地，每一X獨立地為由 $-\text{CH}_2\text{SiR}^{20}_3$ 代表之部分，其中 R^{20} 在每次出現時為C1-C18、較佳C1-C10、更佳C1-C6烷基；C1-C18、較佳C1-C10、更佳C1-C6經取代烷基；芳基或經取代芳基。在一些實施例中， R^{20} 係甲基或乙基。

在用作矽氫化反應之催化劑時，式(I)、(II)及(III)之錯合物可無支撐或固定於載體材料(例如碳、氧化矽、氧化鋁、 MgCl_2 或氧化鋯)或聚合物或預聚合物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(胺基苯乙烯))上。金屬錯合物亦可支撐於樹枝狀聚合物上。

在一些實施例中，出於將本發明金屬錯合物附接至載體之目的，期望式(I)、(II)及(III)之金屬錯合物中 R_1 至 R_9 中之至少一者(較佳 R_6)具有與載體有效共價鍵結之官能團。例示性官能團包含但不限於SH、COOH、 NH_2 或OH基團。

在某些實施例中，氧化矽支撐之催化劑可經由如文獻(例如 Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, 第5期, 第645-653頁; Journal of Chromatography A, 1025 (2003) 65-71)中所論述之開環易位聚合(ROMP)技術來製備。

將催化劑固定於樹枝狀聚合物表面上之另一方式係在鹼

存在下使 Si-Cl 鍵結之母體樹枝狀聚合物與式 (I)、(II) 及 (III) 之官能化錯合物反應，如由 Kim 等人於 Journal of Organometallic Chemistry 673 (2003) 77-83 中所闡釋。

在欲經反應以形成單矽氫化產物之組合物中，矽烷基氫化物中之 Si-H 官能團與多不飽和化合物中之烯基官能團之莫耳比介於約 $(0.5/\alpha)$ 與約 $(1.1/\alpha)$ 之間，其中 α 係 2 至 6 之整數。若比率小於約 $(0.5/\alpha)$ ，則在反應終止時會有大量多不飽和化合物尚未反應。若比率大於約 $(1.1/\alpha)$ ，則反應會產生過量雙矽氫化產物，由此降低選擇性。較佳地，比率為約 $(1/\alpha)$ 。將矽烷基氫化物緩慢添加至包括多不飽和化合物及上述基於非貴金屬之催化劑之反應混合物中有利於選擇性單矽氫化。

反應混合物中之催化劑基於反應混合物總質量中之非貴金屬催化劑計算之量係 1-10,000 百萬分率 (ppm)、具體而言 10-5000 ppm、更具體而言 20-2000 ppm。

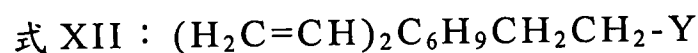
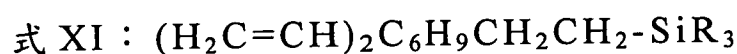
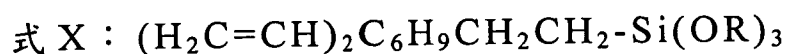
引起選擇性單矽氫化之反應溫度可係約 -50°C 至約 120°C 、具體而言 0°C 至 80°C 、且更具體而言 10°C 至 60°C 。因矽氫化放熱，故可能需要實施冷卻以將溫度控制在狹窄範圍內，端視所用之特定多不飽和化合物及矽烷基氫化物而定。

溶劑幫助溶解催化劑以及控制反應速率。諸如甲苯及戊烷等烴溶劑係適宜的。將矽烷基氫化物溶解於溶劑中且將該溶液緩慢添加至包括多不飽和化合物及本發明催化劑之反應混合物中有利於選擇性單矽氫化。有效添加速率應使

反應放熱及雙矽氫化程度二者均最小化。

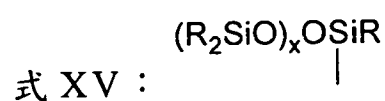
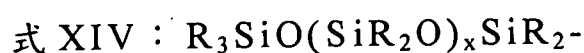
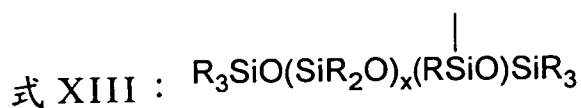
在另一實施例中，本發明係關於自上述方法產生之組合物。在組合物中，單矽氫化產物與雙矽氫化產物之比大於約1.8、具體而言大於約3、更具體而言大於約4。

另一較佳實施例係藉由單矽氫化三乙烯基環己烷產生之組合物。該組合物含有具有以下通式之一者之單矽烷基化二乙烯基環己烷產物：

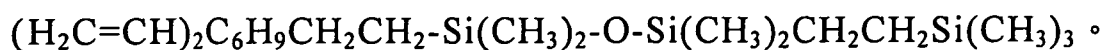


在式X及XI中，R代表具支鏈或直鏈C1-C20烷基、C3-C20環脂肪族或芳香族基團。在單一分子中，該等基團不需完全相同。因此，在式XI中，一個R基團可係辛基，另一者可係甲基且第三者可係第三丁基。在式X及式XI之較佳化合物中，R係甲基、乙基或異丙基。

在式XII中，Y係通式(XIII)、(XIV)或(XV)之單價矽氧烷基，其中R代表具有1至20個碳原子之具支鏈或直鏈烷基、環脂肪族或芳香族基團，且x大於或等於0。



式XII之單矽氫化化合物之實例係

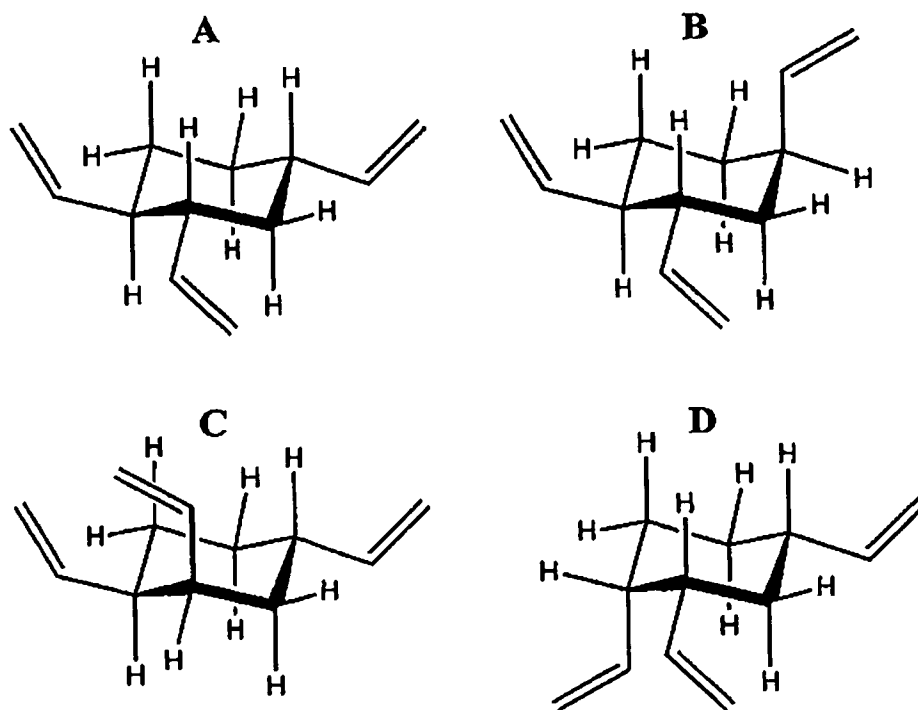


市售三乙烯基環己烷主要以乙烯基位於1、2及4位之立體異構體之混合物存在。然而，亦已知具有1,2,3-及1,3,5-乙烯基取代之立體異構體。以下說明係基於1,2,4-異構體混合物，但其通常亦適用於另兩種三取代異構體混合物。

在1,2,4-三乙烯基環己烷立體異構體中，差別在於乙烯基相對於彼此(順式對反式)及相對於環己烷環(赤道型對軸型)之定向。此產生總共八種立體異構體，其以四個對映異構體鏡-像對存在。可藉由精餾使混合物中之該四個對(互為彼此之非對映異構體)彼此分離。每對中之對映異構體不因蒸餾而發生分離。因此，可獲得四種組合物，每一者係兩種鏡-像對映異構體之外消旋混合物。本文中將該四種組合物分別稱為異構體A、異構體B、異構體C及異構體D。其A、B、C或D之名稱基於使用多板式蒸餾塔收集其之順序，首先收集到的為A，且最後收集到的為D。

儘管原則上能分離異構體A、B、C及D，但在實踐中並不容易。所有四者之沸點皆相差極窄溫度範圍：約3℃或更小。此外，兩對(即異構體A與B，及異構體C與D)之沸點彼此相差遠小於1℃。即使僅分離兩種相差此狹窄沸點範圍之組份，亦需要良好塔及嚴格的製程控制。不只兩種，而係四種組份之存在使分離顯著變難。其他困難在於，可用市售三乙烯基環己烷混合物另外含有過多其他雜

質，且該等雜質中絕大多數之沸點接近三乙烯基環己烷之沸點。該等雜質係由沸點低於三乙烯基環己烷者及沸點較高者組成。



1,2,4-三乙烯基環己烷之四種異構體形式(A、B、C及D)

已使用二維NMR關聯光譜法(COSY)來指定異構體A、B、C及D餾份中之乙烯基之定向。異構體A中之乙烯基全部為赤道型，而在異構體B中，僅在1位及2位之乙烯基係赤道型，且4位之乙烯基為軸型。在異構體C中，2位之乙烯基係軸型且1位及4位之乙烯基係赤道型。在異構體D中，軸型乙烯基位於1位；赤道型乙烯基位於2位及4位。異構體A、B、C及D之結構顯示於上文中。該等不同結構決定了三乙烯基環己烷立體異構體之反應性及對單矽氫化

產物之選擇性。

當用本發明之催化劑(例如鐵吡啶二亞胺催化劑)催化三乙基環己烷立體異構體之未蒸餾混合物或標記為異構體A及B之個別蒸餾餾份之矽氫化時，矽烷基之初始加成優先發生於環己烷環之4位。對於A餾份中之立體異構體，此優先性顯著較高。因此，不僅實現選擇性單矽氫化，而且亦實現4位之區域選擇性單矽氫化。相對地，鉑催化之三乙基環己烷之矽氫化導致矽烷基官能團幾近隨機地加成至乙烯基上，且對於1、2或4位無特定優先性。

區域選擇性非貴金屬錯合物(例如鐵吡啶二亞胺)催化之單矽氫化容許以至少65重量%之產率、較佳以至少75重量%之產率自異構體A及三乙氧基矽烷選擇性合成1,2-二乙基,4-(2-三乙氧基矽烷基-乙基)環己烷。單矽氫化產物對雙矽氫化產物之重量比係大於2、較佳地大於4且最佳地大於6。如上文所述，1,2-二乙基,4-(2-三乙氧基矽烷基乙基)環己烷係合成可用於改良汽車輪胎之滾動阻力及磨損之硫矽烷的關鍵中間體。因此，本發明提供選擇性地製備此重要中間體之可用方法。

同樣地，可用於形成均聚物及共聚物膜之1,2-二乙基,4-(2-七甲基三矽氧烷基)環己烷係以區域選擇性方式得自異構體A及/或異構體B與雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷之反應，該反應係藉由本發明催化劑(例如鐵吡啶二亞胺錯合物)來催化。單矽氫化產物對雙矽氫化產物之重量比係大於3、較佳大於4且最佳大於6。

因此，在一個實施例中，本發明係關於自三乙烯基環己烷及矽烷基氫化物選擇性產生單矽氫化產物之方法，其包括在上述式(I)、式(II)或式(III)之錯合物存在下使三乙烯基環己烷與矽烷基氫化物反應，其中矽烷基氫化物中之Si-H官能團與三乙烯基環己烷中之烯基官能團之莫耳比介於約(0.5:3)與約(1.1:3)之間；且其中使矽烷基氫化物之矽烷基選擇性加成至三乙烯基環己烷之4位。

對於該方法，矽烷基氫化物可係三乙氧基矽烷或雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷。三乙烯基環己烷可係三乙烯基環己烷立體異構體之混合物或三乙烯基環己烷異構體A及/或三乙烯基環己烷異構體B。

儘管本發明主要係在單矽氫化情形下闡述，但應瞭解，有利地，本發明催化劑可自含有至少三個不飽和基團之基質有效產生區域選擇性雙矽氫化產物。

說明性地，對於1,2,4-三乙烯基環己烷之異構體C而言，單矽氫化發生於環己烷環之1位及4位之赤道型乙烯基中之任一者處，且雙矽氫化幾乎獨佔性地發生於環己烷環之1位及4位處。因此，對於異構體C，實現區域選擇性雙矽氫化。1,2,4-三乙烯基環己烷之異構體D亦顯示區域選擇性雙矽氫化之優先性。對於異構體D，加成發生於附接至環己烷環2位及4位之乙烯基處。

以下實例意欲闡釋本發明，但決不限制本發明之範圍。除非另外明確說明，否則所有份數及百分比均係以重量計且所有溫度均係以攝氏度計。

實例

廣義簡述：

所有空氣及水分敏感性操作均係使用標準真空管線 (Schlenk) 及套管技術或在含有純化氮氣氛之 MBraun 惰性氮氣乾燥箱中實施。首先乾燥空氣及水分敏感性操作之溶劑並使用文獻程序去氧。參見 (例如) Pangborn 等人, J. Organometallics 1996, 15, 1518。

$[(^{2,6-\text{Et}_2}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu-(\text{N}_2)]$ 對應於式 (I) 化合物，其中所有 R_{23} 均係 2,4-二乙基苯基，所有 R_3 均係甲基，所有 R_1 及 R_2 均係乙基，所有 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 均係氫，且 G 係 Fe。

$[(^{2,6-\text{Me}_2}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu-(\text{N}_2)]$ 對應於式 (I) 化合物，其中所有 R_{23} 均係 2,6-二甲基苯基，所有 R_1 、 R_2 及 R_3 均係甲基，所有 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 均係氫，且 G 係 Fe。

$[(^{2-\text{Me},6-\text{iPr}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu-(\text{N}_2)]$ 對應於式 (I) 化合物，其中所有 R_{23} 均係 2-甲基-6-異丙基苯基，所有 R_1 及 R_3 均係甲基，所有 R_2 均係異丙基，所有 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 均係氫，且 G 係 Fe。

$[(^{2,4,6-\text{Me}_3}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu-(\text{N}_2)]$ 對應於式 (I) 化合物，其中所有 R_{23} 均係 2,4,6-三甲基苯基，所有 R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_5 均係甲基，所有 R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 均係氫，且 G 係 Fe。

實例 1 分離市售三乙烯基環己烷 (TVCH)

此實例闡釋將市售三乙烯基環己烷 (TVCH) 分離為對應於如上文所定義之異構體 A、B、C 及 D 之餾份，及藉由氣

相層析(GC)及NMR譜表徵該等餾份。

蒸餾設備

設定間歇式蒸餾設備以分離TVCH異構體。該設備包括作為鍋爐之5升燒瓶，其裝配於50 mm直徑之真空夾套蒸餾塔上，該蒸餾塔填充有316不銹鋼凸起金屬填料(Propac；0.16英吋大小；H.S. Martin公司，產品號509100-0016，填充至1700 mm之高度)。該塔之底部具有滴嘴以允許藉由目視監測液體滴回鍋爐之速率來確定回流返回液(reflux return)速率。塔之頂部裝配有可調節餾出物出料頭。藉由電加熱包(Glas Col)向燒瓶供應熱。藉由可變電壓控制器(Staco, Dayton, Ohio)向加熱包供應電力。由鐵氟龍(teflon)塗佈之磁攪拌棒對鍋爐進行攪拌，由電攪拌板供電，該電攪拌板支撐含有鍋爐之加熱包。

蒸餾程序

通常向鍋爐裝填4700 mL至4800 mL TVCH及4克第三丁基兒茶酚作為聚合抑制劑。在9托(約1200 Pa)之絕對頭壓力下實施蒸餾。調節供應至加熱包之電力以建立並維持約1升/2小時之上升蒸汽比(boilup ratio)，其係以6滴回流返回液/秒量測並監測。此產生86°C至88°C範圍內之沸點。

維持20-25之回流/出料比。最初100 mL餾出物含有低沸點雜質之濃縮物並將其丟棄。隨後收集餾出物之其他餾份並儲存於單獨容器中。以此方式蒸餾若干批料，從而累積足夠之每一餾份以運行再蒸餾之完整批次。在多次再蒸餾後，最終獲得具有可接受純度之異構體A及B。獲得呈混

合物形式之異構體C及D，其具有可變C/D比率且實質上不含異構體A及B。

異構體組份之分析

藉由氣相層析(GC)分析TVCH餾份。利用Agilent 6890管柱運行GC。該管柱係HP-5(5%苯基、95%甲基聚矽氧烷)，長度為30米。管柱內徑係0.25 mm，且膜厚度係250 μm 。載氣係氦，分流比為100/1。注射埠及GC檢測器溫度分別係250 $^{\circ}\text{C}$ 及350 $^{\circ}\text{C}$ 。注射體積係1 μl 。將爐溫度於50 $^{\circ}\text{C}$ 下保持2分鐘，之後將其以8 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘之速率升至340 $^{\circ}\text{C}$ ，且隨後於該溫度下保持6分鐘。在層析圖中獲得三個緊密間隔但明顯分離之GC峰。異構體A及B以與蒸餾中相同之次序洗脫。最後洗脫出異構體C及D，其呈單一、完全未拆分峰形式。使用C-13 NMR測定異構體C與D之比率。在異構體C及D中之特徵性化學位移處出現環己基環碳之C-13 NMR共振。可使用共振強度來確定餾出物中異構體C與異構體D之莫耳比。異構體C之特徵性C-13 NMR化學位移係在26.67、32.44、41.60、42.38及44.15 ppm處。異構體D之特徵性C-13 NMR化學位移係在26.24、35.58、37.79、42.82及44.04 ppm處。

使用二維質子NMR相關光譜法(COSY)來指定四種餾份中乙烯基之定向。所有三個乙烯基在異構體A中均係赤道型。在異構體B中，4位之乙烯基係軸型且1位及2位處之乙烯基係赤道型。在異構體C中，軸型乙烯基係在2位處，且在異構體D中係在1位處。

實例 2 藉由雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷(MD^HM)選擇性單矽氫化TVCH異構體A。

如實例1中所述製備此實驗中所用之1,2,4-三乙烯基環己烷試樣。其含有98.4%異構體A及1.6%異構體B。該實驗係在惰性氣氛中實施。

向閃爍瓶中裝填1.0 g (6.16 mmol) 1,2,4-三乙烯基環己烷及0.002 g (0.002 mmol) [(^{2,6-Et}2PDI)Fe(N₂)]₂[μ-(N₂)](0.03 mol%催化劑，相對於矽烷)。於23°C下經10分鐘之過程向攪拌溶液中逐滴添加1.370 g (6.16 mmol) MD^HM。SiH/乙烯基莫耳比係(1:3)。將反應物攪拌20分鐘且隨後在空氣中驟冷，且藉由GC分析。主要GC峰係單矽氫化產物，其佔總質量之76.9%。雙矽氫化產物佔17.6%。因此，重量比係4.4。

質子NMR顯示，90%單矽氫化產物係區域異構體，其中矽烷基化發生在環己烷環中4位之乙烯基處。在全真空下蒸餾粗產物，產生純度>90%之單矽氫化產物，其90%係4-取代區域異構體。1,2-二乙烯基,4-(2-七甲基三-矽氧烷基)環己烷之此異構體具有以下質子NMR參數。¹H NMR : δ=5.65-5.74 (m, 2H, C₁HCHCH₂及C₂HCHCH₂), 4.95-5.04 (m, 2H, C₁HCHCH₂及C₂HCHCH₂), 1.84 (ddd, 1H, J=13 Hz, 3 Hz, 2 Hz, C₃H_{ax}H_{eq}), 1.72-1.79 (m, 2H, C₅H_{ax}H_{eq}及C₆H_{ax}H_{eq}), 1.65 (m, 1H, C₁HCHCH₂), 1.37 (m, 2H, C₄HCH₂CH₂Si), 1.11-1.21 (m, 2H, C₄H_{ax}及C₆H_{ax}H_{eq}), 0.76-0.88 (m, 2H, C₃H_{ax}H_{eq}及C₅H_{ax}H_{eq}), 0.60 (m, 2H, C₄HCH₂CH₂Si), 0.19 (s,

18H, SiMe₃), 0.16 (s, 3H, SiMe)。 ¹³C NMR: 143.89, 143.85, 114.04, 113.93, 47.81, 47.76, 40.36, 39.82, 33.31, 32.77, 31.34, 15.44, 2.43, 0.32。

實例 3 用三乙氧基矽烷(TES)單矽氫化TVCH異構體 A。

如實例 1 中所述製備此實驗中所用之 1,2,4-三乙烯基環己烷試樣。其含有 98.4% 異構體 A 及 1.6% 異構體 B。藉由 US 7,429,672 中揭示之直接方法製備 TES。

在惰性氣氛中於 23°C 下向閃爍瓶中裝填 0.150 g (0.92 mmol) 1,2,4-三乙烯基環己烷及 0.150 g (0.92 mmol) TES。SiH/乙烯基莫耳比係 (1:3)。向攪拌溶液中添加 0.002 g (0.002 mmol) [(^{2,6-Et}2PDI)Fe(N₂)]₂[μ-(N₂)] (0.2 mol% 催化劑，相對於矽烷)。出現放熱。將反應物攪拌約 60 分鐘且隨後在空氣中驟冷。藉由 GC 及 GC/MS 分析反應混合物，證實 TES 完全耗盡且單矽氫化產物及雙矽氫化產物分別係以 60.2% 及 24.4% 存在。重量比係 2.46。

質子 NMR 分析揭示，在環己烷環之 4 位之乙烯基處，以 90% 區域選擇性發生單矽氫化。

實例 4A、4B 藉由 MD^HM 與 [(^{2-Me,6-iPr}PDI)Fe(N₂)]₂[μ-(N₂)] 選擇性單矽氫化 TVCH

實例 4A 中亦使用與實例 3 中所用相同組成 (98.4% 異構體 A 及 1.6% 異構體 B) 之經蒸餾 TVCH。實例 4B 中所用之經蒸餾 TVCH 含有 47% 異構體 A 及 53% 異構體 B。

根據實例 3 之程序，藉由在閃爍瓶中混合 1.0 g 1,2,4-三乙烯基-環己烷、1.37 g MD^HM 來實施此實例之實驗。SiH/

乙烯基莫耳比係(1:3)。隨後添加0.002 g催化劑。出現放熱。於23℃下，SiH官能團在10分鐘內完全耗盡。GC分析數據概述於下表中。

	實例4A	實例4B
催化劑	$[(^{2\text{-Me,6-iPr}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$	$[(^{2\text{-Me,6-iPr}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$
TVCH	98.4%異構體A 1.6%異構體B	47%異構體A 53%異構體B
單產物	74.0	61.3
雙產物	17.2	27.3
比率	4.30	2.25

質子NMR分析顯示，兩個實驗之單矽氫化產物中，90-95%係1,2-二乙烯基,4-(2-七甲基三矽氧烷基)環己烷，其中在環己烷環之4位之乙烯基處發生區域選擇性 $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ 加成。結果確認， $[(^{2\text{-Me,6-iPr}}\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$ 係室溫區域選擇性單矽氫化聚烯基受質的有效催化劑。

實例5

此實例比較本發明之鐵吡啶二亞胺催化劑與習用鉑催化劑的矽氫化性能。此實例之實驗中使用含有所有四種非對映異構體之市售TVCH。

實例5A 利用Karstedt Pt催化劑之比較實驗

使用US 7,696,269之實例1中所揭示用於三甲氧基矽烷及1,2,4-三乙烯基環己烷之程序自三乙氧基矽烷及1,2,4-三乙烯基環己烷製備(2-三乙氧基矽烷基乙基)二乙烯基環己烷。向裝配有加熱包、機械攪拌器、添加漏斗、Friedrich冷凝器、氮入口及熱電偶/溫度控制器之5升三頸圓底燒瓶

中裝填 1800 g TVCH(11.1 莫耳)及 3.6 g Karstedt 鉑催化劑之二甲苯溶液(1 wt% Pt)。攪拌燒瓶中之內容物並加熱至 90°C。隨後經 4 小時時段緩慢添加已放置於添加漏斗中之三乙氧基矽烷(1641 g, 9.99 莫耳)以控制放熱。在添加期間，溫度保持在 101°C 與 109°C 之間。反應中之 SiH/乙烯基莫耳比係 1:3。粗反應產物之 GC 分析顯示 21 wt% 未反應之 TVCH、48 wt% 單矽氫化產物((2-三乙氧基矽烷基乙基)二乙烯基環己烷)、26.3 wt% 雙((2-三乙氧基矽烷基乙基)乙烯基環己烷及 2.7 wt% 叁((2-三乙氧基矽烷基乙基)環己烷。單矽氫化產物與雙矽氫化產物之重量比係 1.82。

此鉑催化之 TVCH 矽氫化的反應產物之 GC 顯示三個強度幾乎相等且緊密間隔之峰，其洗脫之保留時間對應於單矽氫化產物。此與利用鐵吡啶二亞胺催化劑獲得之反應產物相反。通常，氣相層析圖中之此保留時間部分主要係一個峰，其對應於在環烷基環之 4 位乙烯基處矽烷基化的區域異構體。因此，可推斷，鉑催化允許以幾乎相等之可能性矽氫化三個乙烯基。因此，鉑催化並不賦予利用鐵吡啶二亞胺催化劑可實現之區域選擇性。

實例 5B 利用 $[(^{2,6}\text{-Et}_2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$ 及市售 TVCH 之實驗

如實例 3 中所述實施此實驗。於 23°C 下，反應在 15 分鐘內完成。利用 GC 及質子 NMR 二者確認三乙氧基矽烷完全耗盡。GC 分析揭示 63% 單矽氫化產物及 23% 雙矽氫化產物。重量比係 2.74。質子 NMR 顯示，約 95% 單矽氫化產物

已在環己烷環上之4位乙烯基處矽烷基化。因此，利用 $[(^{2,6}\text{-Et}^2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$ 催化提供化學選擇性及區域選擇性二者。

實例 5C 利用 $[(^{2,6}\text{-Me}^2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$ 及市售 TVCH 之實驗

如實例 3 中所述實施此實驗。於 23℃ 下，反應在 15 分鐘內完成。利用 GC 及質子 NMR 二者確認三乙氧基矽烷完全消盡。GC 分析揭示 66% 單矽氫化產物及 16% 雙矽氫化產物。重量比係 4.13。質子 NMR 顯示，約 90% 單矽氫化產物已在環己烷環上之 4 位乙烯基處矽烷基化。因此，利用 $[(^{2,6}\text{-Me}^2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$ 催化提供化學選擇性及區域選擇性二者。

實例 6 用三乙基矽烷矽氫化 1,2,4-三乙烯基環己烷。

在惰性氣氛中，向閃爍瓶中裝填 0.150 g (0.92 mmol) 1,2,4-三乙烯基環己烷及 0.107 g (0.92 mmol, 0.99 當量) 三乙基矽烷。向攪拌溶液中添加 0.002 g (0.002 mmol) $[(^{2,6}\text{-Me}^2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu\text{-(N}_2)]$ (0.5 mol%, 相對於矽烷)。通常將反應物攪拌 60 分鐘且使反應物在空氣中驟冷且藉由 GC 分析。GC 指示大多數 (約 75%) 係單一加成產物，其大多數發生在 4 位。 ^1H NMR : δ = 5.90-5.77 (m, 2H, C_1HCHCH_2 及 C_2HCHCH_2), 5.18-5.08 (m, 2H, C_1HCHCH_2 及 C_2HCHCH_2), 2.01-1.74 (m, 6H), 1.38-1.06 (m, 11H), 0.98-0.85 (m, 1H), 0.74-0.95 (m, 8H) ^{13}C : 143.97, 143.88, 114.06, 113.94, 47.86, 47.83, 40.89, 39.72, 33.30, 32.71, 31.96, 8.80, 8.17,

3.97。

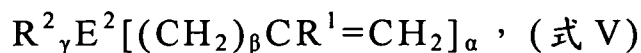
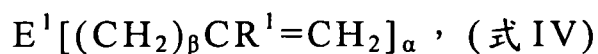
實例 7 用甲基雙(三甲基矽烷基氧基)矽烷(MD^HM)與
[^{2,4,6-Me₃}PDIFe(N₂)]₂[(μ-N₂)]矽氫化TVCH

在惰性氣氛中，向閃爍瓶中添加 0.100 g (0.614 mmol) 1,2,4-三乙烯基環己烷(主要為異構體 A)及 0.136 g (0.614 mmol) MD^HM 及攪拌棒。向此攪拌溶液中添加 0.002 g [^{2,4,6-Me₃}PDIFe(N₂)]₂[(μ-N₂)] (1 mol%，相對於矽烷)。將反應物攪拌 15 分鐘，此時藉由 GC 分析該溶液。GC 跡線指示與 [^{2,6-Me₂}PDIFe(N₂)]₂[(μ-N₂)] 及 [^{2,6-Et₂}PDIFe(N₂)]₂[(μ-N₂)] 類似之分佈，反應溶液中 74% 係單矽氫化產物，主要在 C4 位乙烯基處單矽氫化。

儘管上述說明含有許多細節，但該等細節不應視為對本發明範圍之限制，而是僅應視為本發明較佳實施例之例證。彼等熟習此項技術者可設想許多其他可能之變化，該等變化在如本文隨附申請專利範圍所定義之本發明範圍及精神內。

七、申請專利範圍：

1. 一種自含有矽烷基氫化物及多不飽和化合物之組合物選擇性地產生單矽氫化產物之方法，其包括使該組合物與式(I)、式(II)或式(III)之錯合物接觸以使該矽烷基氫化物與該多不飽和化合物反應，以致在該不飽和化合物之一個不飽和基團處選擇性地發生矽氫化，由此產生該單矽氫化產物，其中該多不飽和化合物係由式(IV)或式(V)表示



其中

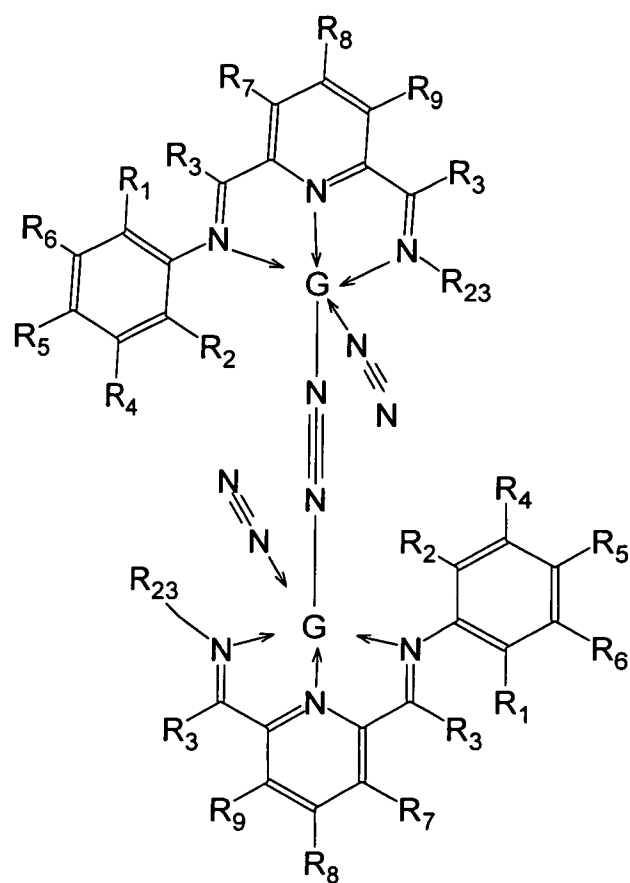
E^1 係含有3至25個碳原子之二價或多價脂肪族或芳香族環狀烴基、或含有3至25個碳原子之二價或多價脂肪族或芳香族雜環烴，其中該雜原子係選自由氧、氮、矽及硫組成之群；

E^2 係含有3至8個矽原子及3至8個氧原子之二價或多價環狀聚矽氧基團；

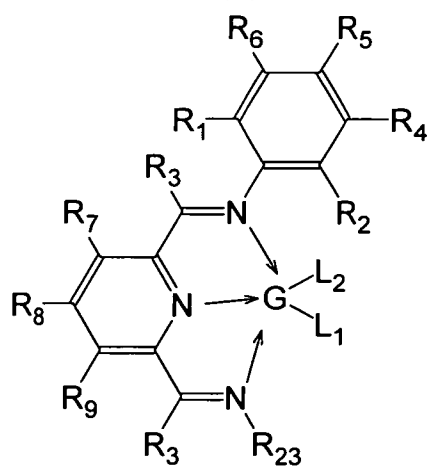
R^1 及 R^2 在每次出現時獨立地為氫或含有1至8個碳原子之烴基；且

α 、 β 及 γ 在每次出現時獨立地為整數，其中 α 係2至6； β 係0至6；且 γ 係0至4；

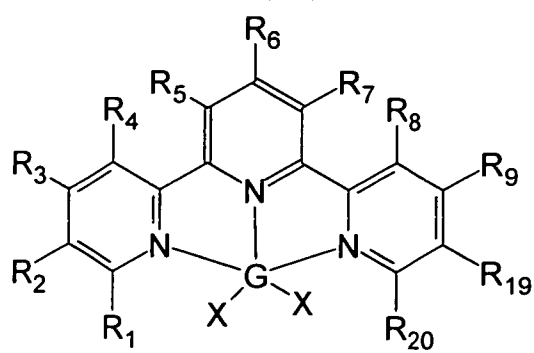
其中式(I)、式(II)及式(III)係：



式 (I)



式 (II)



式 (III)

其中：

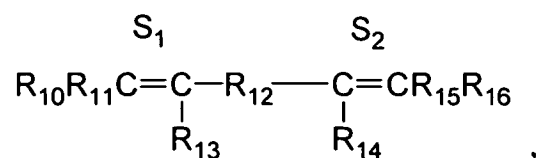
G係Mn、Fe、Ni或Co；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{19} 及 R_{20} 在每次出現時獨立地為氫、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、惰性官能團、包含至少一個雜原子之C1-C18烷基、包含至少一個雜原子之C1-C18經取代烷基、包含至少一個雜原子之芳基、包含至少一個雜原子之經取代芳基或一包含至少一個雜原子之惰性官能團。；

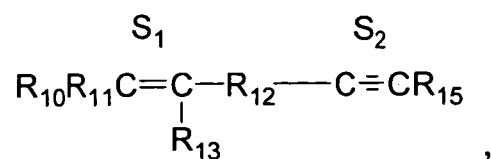
R_{23} 在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、包含至少一個雜原子之C1-C18烷基、包含至少一個雜原子之C1-C18經取代烷基、包含至少一個雜原子之芳基或包含至少一個雜原子之經取代芳基；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{19} 、 R_{20} 及 R_{23} 中彼此毗鄰之任兩者可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環；

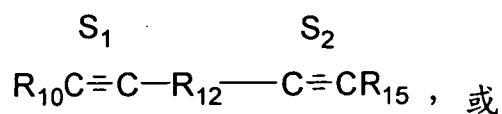
L_1 及 L_2 各獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、C2-C18烯基、C2-C18炔基，或 L_1 - L_2 一起係以下中之一者



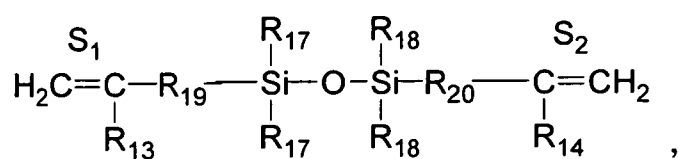
式(A)



式 (B)



式 (C)



式 (D)

其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在每次出現時獨立地為氫、C1-C18 烷基、C2-C18 烯基、C2-C18 炔基、C1-C18 經取代烷基、C2-C18 經取代烯基、C2-C18 經取代炔基、包含至少一個雜原子之 C1-C18 烷基、包含至少一個雜原子之 C2-C18 烯基、包含至少一個雜原子之 C2-C18 炔基、包含至少一個雜原子之 C1-C18 經取代烷基、包含至少一個雜原子之 C2-C18 經取代烯基或包含至少一個雜原子之 C2-C18 經取代炔基；

R_{12} 在每次出現時獨立地為 C1-C18 烷基、C1-C18 經取代烷基、C2-C18 烯基、C2-C18 經取代烯基、C2-C18 炔基、C2-C18 經取代炔基、芳基、經取代芳基、包含至少一個雜原子之 C1-C18 烷基、包含至少一個雜原子之 C2-C18 烯基、包含至少一個雜原子之 C2-C18 炔基、包含至

少一個雜原子之C1-C18經取代烷基、包含至少一個雜原子之C2-C18經取代烯基、包含至少一個雜原子之芳基、包含至少一個雜原子之經取代芳基或包含至少一個雜原子之C2-C18經取代炔基，其中 R_{12} 視情況含有至少一個雜原子；

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 中之任兩者可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環；

R_{17} 及 R_{18} 在每次出現時獨立地為烷基、經取代烷基、芳基、經取代芳基、包含至少一個雜原子之烷基、包含至少一個雜原子之經取代烷基、包含至少一個雜原子之芳基或包含至少一個雜原子之經取代芳基，且其中 R_{17} 與 R_{18} 可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環；

R_{19} 及 R_{20} 在每次出現時獨立地為連接Si與C之共價鍵、烷基、經取代烷基、雜原子、包含至少一個雜原子之烷基或包含至少一個雜原子之經取代烷基；其中 L_1 - L_2 經由不飽和位點 S_1 及 S_2 與G鍵結；

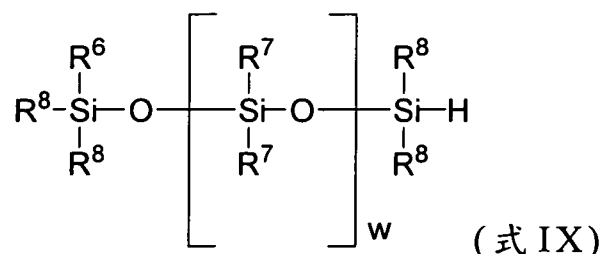
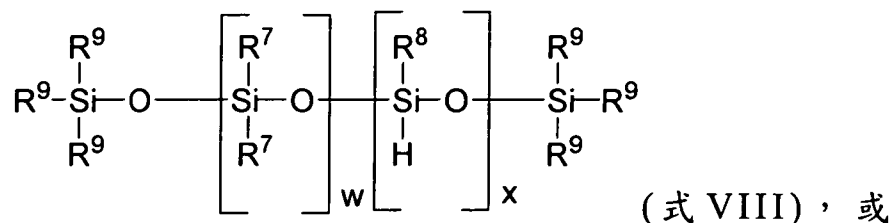
每一X獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、包含至少一個雜原子之烷基、包含至少一個雜原子之經取代烷基、包含至少一個雜原子之芳基或包含至少一個雜原子之經取代芳基；且

其中該矽烷基氫化物中之Si-H官能團與該不飽和化合物中之該等烯基官能團之莫耳比係介於約(0.5: α)與約

- (1.1: α)-之間。
2. 如請求項1之方法，其中該矽烷基氫化物中之該等Si-H官能團與該不飽和化合物中之該等烯基官能團之該莫耳比係約1: α 。
 3. 如請求項1之方法，其中該不飽和化合物係選自由以下組成之群：三乙烯基環己烷、三乙烯基苯、四乙烯基環丁烷、三乙烯基三甲基環三矽氧烷、四甲基四乙烯基環四矽氧烷、氰尿酸三烯丙酯及異氰尿酸三烯丙酯。
 4. 如請求項1之方法，其中該不飽和化合物係三乙烯基環己烷。
 5. 如請求項1之方法，其中該矽烷基氫化物係選自由 R_aSiH_{4-a} 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $HSiR_a(OR)_{3-a}$ 、 $R_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ 、 $(RO)_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 及其組合組成之群，其中Q係 $SiO_{4/2}$ ，T係 $R'SiO_{3/2}$ ， T^H 係 $HSiO_{3/2}$ ，D係 $R'_2SiO_{2/2}$ ， D^H 係 $R'HSiO_{2/2}$ ， M^H 係 $H_gR'_{3-g}SiO_{1/2}$ ，M係 $R'_3SiO_{1/2}$ ，R及R'在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、包含至少一個雜原子之烷基、包含至少一個雜原子之經取代烷基、包含至少一個雜原子之芳基或包含至少一個雜原子之經取代芳基，a在每次出現時獨立地具有1至3之值，f具有1至8之值，e具有1至11之值，g具有1至3之值，p係0至20，u係0至20，v係0至20，w係0至1000，x係0至1000，y係0至20，且z係0至20，限制條件係 $p+x+y$ 等於1至3000，且滿足該矽烷基氫化物中所有元素之價

數。

6. 如請求項1之方法，其中該矽烷基氫化物具有以下結構中之一者： R^3_3SiH (式VI)， $HSi(OR^4)_3$ (式VII)，

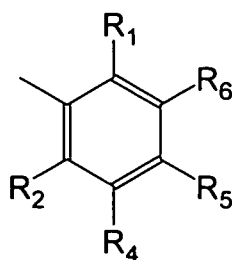


其中 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 及 R^9 在每次出現時獨立地為C1-C20烷基或芳基； R^6 係氫、C1-C20烷基或芳基；且x及w獨立地大於或等於0。

7. 如請求項5之方法，其中該矽烷基氫化物係選自由以下組成之群： $(CH_3O)_3SiH$ 、 $(C_2H_5O)_3SiH$ 、 $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2H$ 、 $[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$ 、 $[(CH_3)_2SiO]_3OSiH(CH_3)$ 及 $[(CH_3)_2SiO]_4OSiH(CH_3)$ 。

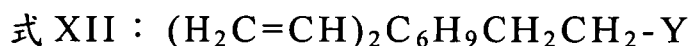
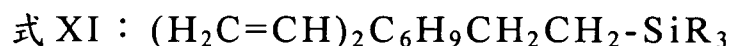
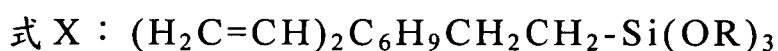
8. 如請求項5之方法，其中該錯合物具有結構式(I)，且其中

R_{23} 係

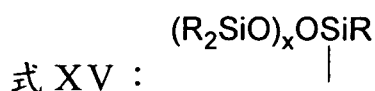
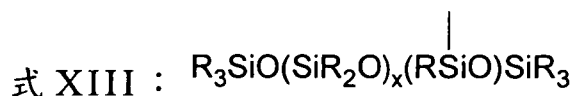


其中 R_1 及 R_2 均為甲基、乙基、丙基或異丙基，且 R_4 、 R_5 及 R_6 係如請求項 1 中所定義。

9. 如請求項 1 之方法，其中該錯合物係固定於載體上。
10. 一種自如請求項 1 之方法產生之組合物，其包括單矽氫化產物及雙矽氫化產物，其中該單矽氫化產物與該雙矽氫化產物之重量比係大於約 1.8。
11. 如請求項 10 之組合物，其含有具有以下通式之一者之單矽氫化二乙烯基環己烷：



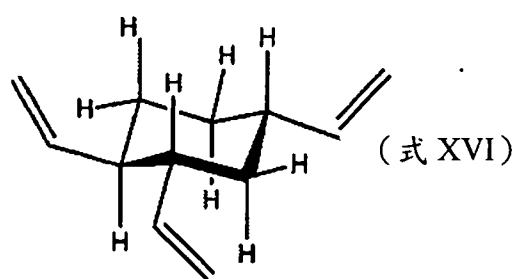
其中 R 在每次出現時獨立地為 C1-C20 烷基、C3-C20 脂肪族或芳香族環狀烴基，Y 係通式 (XIII)、(XIV) 或 (XV) 之單價矽氧烷基



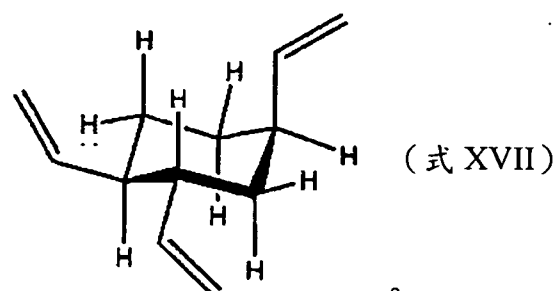
其中 R 獨立地為 C1-C20 烷基、C3-C20 脂肪族或芳香族環狀烴基，且 x 係大於或等於 0。

12. 如請求項 10 之組合物，其中 R 在每次出現時獨立地為甲基、乙基或異丙基。
13. 如請求項 10 之組合物，其中該單矽氫化產物與該雙矽氫化產物之該重量比係大於約 3。

14. 如請求項10之組合物，其中該單矽氫化產物與該雙矽氫化產物之該重量比係大於約4。
15. 一種自1,2,4-三乙烯基環己烷及矽烷基氫化物選擇性地產生單矽氫化產物之方法，其包括在式(I)、式(II)或式(III)之錯合物存在下使三乙烯基環己烷與該矽烷基氫化物反應，
- 其中式(I)、式(II)及式(III)係如請求項1中所定義；
- 其中該矽烷基氫化物中之Si-H官能團與該1,2,4-三乙烯基環己烷中之烯基官能團之莫耳比係介於約(0.5:3)與約(1.1:3)之間；且
- 其中使來自該矽烷基氫化物之矽烷基選擇性地加成至該1,2,4-三乙烯基環己烷之4位。
16. 如請求項15之方法，其中該矽烷基氫化物係三乙氧基矽烷。
17. 如請求項16之方法，其中該矽烷基氫化物係雙(三甲基矽烷氧基)甲基矽烷。
18. 如請求項15之方法，其中該三乙烯基環己烷係三乙烯基環己烷立體異構體之混合物。
19. 如請求項15之方法，其中該1,2,4-三乙烯基環己烷係式(XVI)之1,2,4-三乙烯基環己烷異構體A及/或式(XVII)之1,2,4-三乙烯基環己烷異構體B



異構體 A



異構體 B