



(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 I511785 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：099122883

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : *B01J31/12 (2006.01)* *C07F15/02 (2006.01)**C07F19/00 (2006.01)* *C07F7/08 (2006.01)*

(30)優先權：2009/07/10 美國 61/224,609

2010/07/08 美國 12/832,533

(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：達利斯 喬翰斯 G P DELIS, JOHANNES G. P. (NL)；查爾克 保羅 J CHIRIK,
PAUL J. (US)；湯德奧 亞倫 M TONDREAU, AARON M. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200404605A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

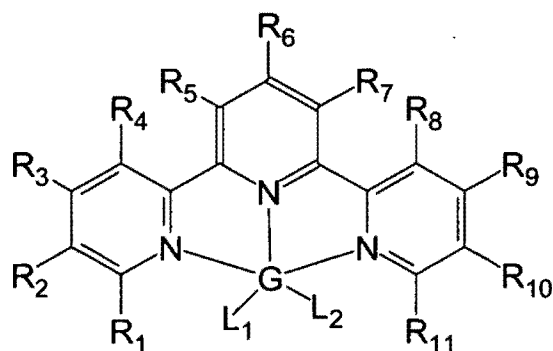
錯合物及其合成方法，與氫化矽烷化之方法及由其製得之氫化矽烷化組合物

COMPLEX AND SYTHESIS PROCESS THEREOF, AND PROCESS FOR THE HYDROSILYLATION
AND HYDROSILYLATION COMPOSITION PRODUCED THEREFROM

(57)摘要

本發明揭示金屬三聯吡啶錯合物及其等於氫化矽烷化反應中之用途。

Disclosed herein are metal-terpyridine complexes and their use in hydrosilylation reactions.



式 (I)

104年4月9日修正替換頁

發明專利說明書**公告本**

中文說明書替換頁(104年4月)

(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：099122883

B01J 31/12 (2006.01)

※ 申請日：99年7月12日

※IPC 分類：C07F 15/02 (2006.01)

C07F 19/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07F 7/68 (2006.01)

錯合物及其合成方法，與氫化矽烷化之方法及由其製得之氫化矽烷化組合物

COMPLEX AND SYTHESIS PROCESS THEREOF, AND PROCESS
FOR THE HYDROSILYLATION AND HYDROSILYLATION
COMPOSITION PRODUCED THEREFROM

二、中文發明摘要：

本發明揭示金屬三聯吡啶錯合物及其等於氫化矽烷化反應中之用途。

三、英文發明摘要：

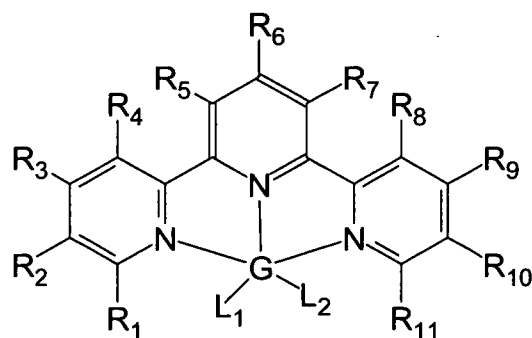
Disclosed herein are metal-terpyridine complexes and their use in hydrosilylation reactions.

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)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於含過渡金屬之化合物，更具體言之係關於含錳、鐵、鈷或鎳錯合物之三聯吡啶配位體及其等作為有效及選擇性氫化矽烷化催化劑之用途。

本申請案主張2009年7月10日申請之美國臨時申請案第61/224,609號之優先權，該案之全部內容係以引用之方式併入本文中。

【先前技術】

一般包括甲矽烷基氫化物與不飽和有機基團間的反應之氫化矽烷化化學係生產商用以矽酮為主之產品(如矽酮界面活性劑、矽酮流體及矽烷)以及許多加成型固化產品(如密封劑、黏著劑及以矽酮為主之塗覆產品)之合成路徑之基礎。迄今，氫化矽烷化反應一般係藉由諸如鉑或銠金屬錯合物之貴金屬催化劑催化。

各種貴金屬錯合物催化劑係於技術中已知。例如，美國專利第3,775,452號揭示以配位體形式之含鉑錯合物之不飽和矽氧烷。此類催化劑稱為Karstedt's催化劑。文獻中描述的其他例示性基於鉑之氫化矽烷化催化劑包括如揭示於美國專利第3,159,601號中之Ashby's催化劑，如揭示於美國專利第3,220,972號中之Lamoreaux's催化劑，及如揭示於Speier, J.L., Webster J.A.及Barnes G.H., J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957)中之Speier's催化劑。

雖然已廣泛接受此等貴金屬錯合物催化劑為氫化矽烷化

反應之催化劑，但其等具有許多明顯缺點。一缺點係貴金屬錯合物催化劑在催化某些反應中效果不佳。例如，就利用貴金屬錯合物催化劑之烯丙基聚醚與矽酮氫化物的氫化矽烷化而言，需使用相對矽酮氫化物為過量之烯丙基聚醚以彌補催化劑之效率不足來確保矽酮氫化物完全轉化為有用產物。當氫化矽烷化反應結束時，此過量烯丙基聚醚必須：(A)藉由額外步驟移除，此並不節約成本，或(B)殘留於產物中，導致此產物於最終應用中性能降低。另外，利用過量烯丙基聚醚一般會產生顯著量諸如烯烴異構體之不期望的副產物，其會形成不期望的散發氣味之副產物化合物。

貴金屬錯合物催化劑之另一缺點係其等有時無法有效催化包括某些類型反應物之氫化矽烷化反應。已知貴金屬錯合物催化劑易受諸如磷及胺化合物之催化劑毒物的影響。因此，針對包括不飽和胺化合物之氫化矽烷化，技術中已知之貴金屬催化劑通常不能有效促進此等不飽和胺化合物與Si氫化物物質間的直接反應，且經常形成不期望之異構體之混合物。

此外，歸因於貴金屬之較高價格，含貴金屬之催化劑可佔矽酮調配物成本中之重要比例。最近，由於包括鉑之貴金屬的全球需求增加，故推動鉑之價格創新高，從而需要有效的低成本替代催化劑。

作為貴金屬之替代物，最近已關注某些鐵錯合物用作氫化矽烷化催化劑。技術期刊文章已說明性地揭示 $\text{Fe}(\text{CO})_5$

在高溫下催化氫化矽烷化反應(Nesmeyanov, A.N. 等人, Tetrahedron 1962, 17, 61)、(Corey, J.Y. 等人, J. Chem. Rev. 1999, 99, 175)、(C. Randolph, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3366)。然而，亦會因脫氫矽烷化形成諸如不飽和甲矽烷基烯烴之不為所需的副產物。

在苯胺環之鄰位具有異丙基取代基的含五配位Fe(II)錯合物的吡啶二亞胺(PDI)配位體用於氫化矽烷化不飽和烴(1-己烯)，得到諸如 PhSiH_3 或 Ph_2SiH_2 之一級與二級矽烷(Bart等人, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794)(Archer, A.M.等人Organometallics 2006, 25, 4269)。然而，此等催化劑之一限制係其等僅對前述一級與二級經苯基取代之矽烷有效，且對諸如 Et_3SiH 之例如三級或經烷基取代之矽烷或對諸如 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 之經烷氧基取代之矽烷無效。

美國專利第 5,955,555、6,461,994、6,657,026、7,053,020、7,148,304及7,442,819號亦已揭示其他金屬-PDI錯合物。然而，於此等參考文獻中揭示的催化劑及催化劑體系如所述係用於烯烴聚合及/或寡聚，非用於氫化矽烷化反應。

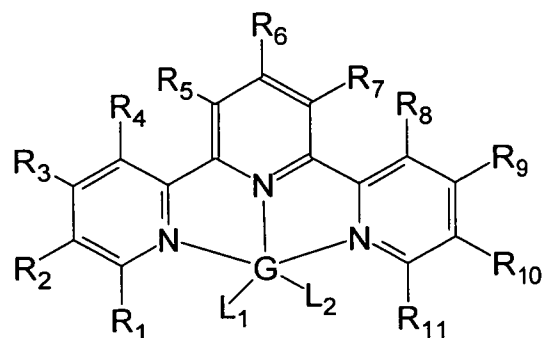
先前技術中亦已知某些其他三齒金屬錯合物。例如，WO 02/088289揭示金屬三聯吡啶錯合物。然而，該公開案關注此等金屬錯合物作為氧化催化劑之用途，特別用於改良過氧化物於處理織物材料之作用。並未揭示或暗示此等錯合物之其他用途。

如此，應瞭解在氫化矽烷化工業中存在對選擇性及有效

性催化氫化矽烷化反應有效之非貴金屬基催化劑之持續需求。本發明提供彼需求之一個答案。

【發明內容】

在一態樣中，本發明提供一種式(I)錯合物：



式 (I)

其中：

G係Mn、Fe、Ni或Co；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及R₁₁係獨立地為氫、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基、經取代之芳基或惰性官能基，其中R₁-R₁₁(除氫以外)視需要含有至少一雜原子；且其中R₄與R₅及/或R₇與R₈係視需要地連在一起以形成飽和或不飽和環狀或多環結構之經取代或未經取代之環；及

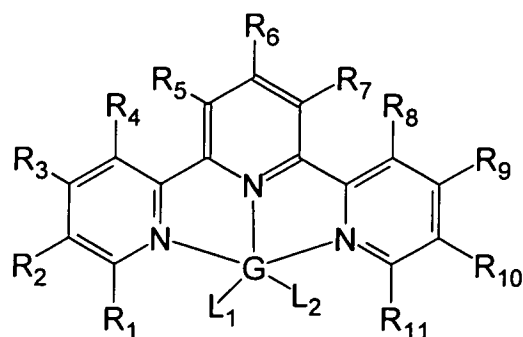
L₁與L₂係獨立地為C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基或經取代之芳基，其中L₁與L₂視需要含有至少一雜原子，其條件為當雜原子為氧時，其不能直接鍵結於G。

在另一態樣中，本發明提供一種用於氫化矽烷化含有甲矽烷基氫化物與含有至少一不飽和基團之化合物之組合物的方法。該方法包括步驟(i)視需要在溶劑存在下，使該組合物與式(I)金屬錯合物接觸以使甲矽烷基氫化物與含至少

一不飽和基團之化合物反應，得到含金屬錯合物之氫化矽烷化產物，及(ii)視需要自氫化矽烷化產物移除金屬錯合物。

【實施方式】

在本發明之一實施例中，提供一種式(I)錯合物



式(I)

關於此式，G可係以所有價態之Mn、Fe、Ni或Co。較佳地，G係鐵或鈷。更佳地，G係Fe，諸如Fe(II)及Fe(III)。

在式(I)中，R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及R₁₁係獨立地為氫、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基、經取代之芳基或惰性官能基，其中R₁-R₁₁(除氫以外)視需要含有至少一雜原子；且其中R₄與R₅及/或R₇與R₈係視需要地連在一起以形成飽和或不飽和環狀或多環結構之經取代或未經取代之環。在一實施例中，R₆係芳基或經取代之芳基，而R₁-R₅、R₇、R₁₁係氫。在另一實施例中，R₁-R₁₁係氫。

亦於式(I)中，L₁與L₂係獨立地為C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基或經取代之芳基，其中L₁與L₂視需要含有至少一雜原子，其條件為當雜原子為氧時，其不能直接鍵結於G。在一實施例中，L₁與L₂中之每一者係經由碳原子共價鍵

結於G。在另一實施例中， L_1 與 L_2 不含有 β 氫。一般地， α 碳係指連接於G之碳。延伸之， β 碳係指連接於 α 碳之碳。如本文所用， β 氫意指連接於 β 碳之氫。較佳地， L_1 與 L_2 係 $\text{CH}_2\text{SiR}^{20}_3$ ，其中每次出現之 R^{20} 係 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 經取代之烷基、芳基或經取代之芳基， R^{20} 較佳係甲基。

如本文所用，「烷基」包括直鏈、分支鏈及環狀烷基。烷基之具體及非限制實例包括(但不限於)甲基、乙基、丙基及異丁基。

關於本文中之「經取代之烷基」，其意指含有在含此等基團之化合物所處的製程條件下為惰性之一或多個取代基之烷基。取代基實質上亦不會干擾製程。

關於本文中之「芳基」，其意指已移除一個氫原子之任何芳香族烴的非限制群。芳基可具有一或多個可經稠合、由單鍵或其他基團連接之芳香環。芳基之特定及非限制實例包括(但不限於)甲苯基、二甲苯基、苯基及萘基。

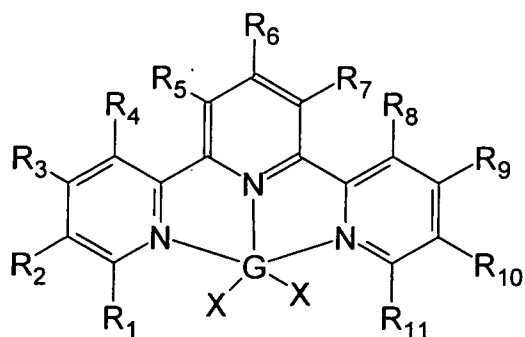
關於本文中之「經取代之芳基」，其意指如「經取代之烷基」的以上定義中所闡述經取代的芳香族基。與芳基相似，經取代之芳基可具有一或多個可經稠合、由單鍵或其他基團連接之芳香環；然而，當經取代之芳基具有雜芳香環時，經取代之芳基中之自由價可為雜芳香環之雜原子(諸如氮)而非碳。若非另有指明，則本文中經取代之芳基較佳含有1至約30個碳原子。

關於本文中之「惰性官能基」，其意指在含該基團之化合物所處的製程條件下為惰性之除了烴基或經取代之烴基以外

的基團。該等惰性官能基實質上亦不會干擾含有該等惰性官能基之化合物可參與的任何本文所述製程。惰性官能基之實例包括鹵素(氟、氯、溴及碘)、諸如-OR³⁰之醚，其中R³⁰係烴基或經取代之烴基。

本文中之「雜原子」意指第13族至第17族元素中除了碳以外之任一者，且可包括(例如)氧、氮、矽、硫、磷、氟、氯、溴、碘及其組合。

可用各種方法製備式(I)錯合物。在本發明之一實施例中，提供一種合成式(I)錯合物之方法。該方法包括令式(II)錯合物與含選自由鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、格利雅(Grignards)、烷基鋁、烷基汞、烷基銻及其組合組成之群的烷化劑之至少一L反應之步驟，其中式(II)係：



式(II)

其中

G係Mn、Fe、Ni或Co；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及R₁₁係獨立地為氫、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基、經取代之芳基或惰性官能基，其中R₁-R₁₁(除氫以外)視需要含有至少一雜原子；且其中R₄與R₅及/或R₇與R₈係視需要地連在一起以形成飽和或不飽和環狀或多環結構之經取代或未經取代

之環；

X係諸如F、Cl、Br、I、 $\text{CF}_3\text{R}^{40}\text{SO}_3^-$ 或 $\text{R}^{50}\text{COO}^-$ 之陰離子，其中 R^{40} 係共價鍵或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基，且 R^{50} 係 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烴基；及

每次出現之L係獨立地為 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 經取代之烷基、芳基或經取代之芳基。在一些實施例中，L視需要含有至少一雜原子。

如本文所用，鹼金屬鹽包括例如鋰、鈉、鉀、銣及銈之單烷基鹽。鹼土金屬鹽包括例如鈹、鎂、鈣、鋇及鋇之二烷基鹽。適用於本發明之格利雅包括烷基鹵化鎂。烷基鋁包括例如三烷基鋁鹽。烷基汞係指二烷基汞鹽。烷基銻包括單烷基及三烷基銻鹽。

本文所揭示之金屬錯合物係可用作氫化矽烷化反應之催化劑。當用作催化劑時，式(I)錯合物可未經負載或固定於例如碳、矽石、氧化鋁、 MgCl_2 、氧化鋇之支持物材料上或例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(胺基苯乙烯)之聚合物或預聚物上。金屬錯合物亦可負載於樹枝狀聚合物上。

在一些實施例中，為將本發明之金屬錯合物連接於支持物，期望金屬錯合物之 R_1 至 R_{11} 中之至少一者，較佳 R_6 具有一有效共價鍵合於支持物之官能基。例示性官能基包括(但不限於)SH、COOH、 NH_2 或OH基。

在一實施例中，經矽石負載的催化劑可經由文獻中所述之開環易位聚合反應(ROMP)技術而製備，例如 Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, 第5期, 第645-653頁；Journal of Chromatography A, 1025 (2003) 65-71。

一種將催化劑固定於樹枝狀聚合物表面上之方法係Si-Cl鍵結之母體樹枝狀聚合物與官能化之三聯吡啶之在鹼存在下之如Kim等人在Journal of Organometallic Chemistry 673 (2003) 77-83中所述之反應。

在一實施例中，式(I)錯合物係用作氫化矽烷化含甲矽烷基氫化物及具有至少一不飽和基團之化合物之組合物的催化劑。該方法包括使該組合物與經負載或未經負載之式(I)金屬錯合物接觸，以使甲矽烷基氫化物與具有至少一不飽和基團之化合物反應，得到含有金屬錯合物催化劑之氫化矽烷化產物。氫化矽烷化反應可視需要在溶劑存在下進行。若須要，當氫化矽烷化反應結束時，可藉由磁分離及/或過濾自反應產物移除金屬錯合物。

關於「不飽和」，其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。

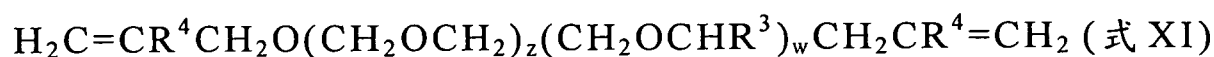
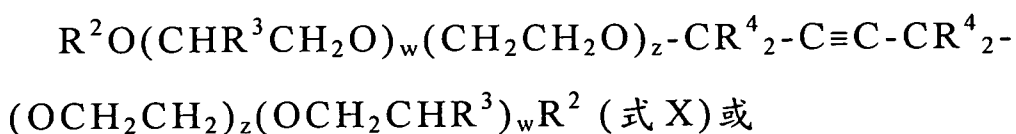
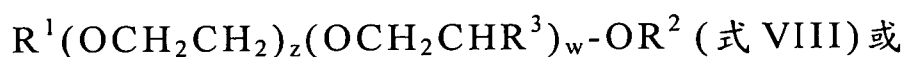
用於氫化矽烷化反應中之甲矽烷基氫化物不受到特定限制。其可係選自由 R_aSiH_{4-a} 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 及其組合組成之群的任何化合物。甲矽烷基氫化物可含有直鏈、分支鏈或環狀結構，或其組合。如本文所用，每次出現之R係獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 經取代之烷基，其中R視需要含有至少一雜原子，每次出現之a獨立地具有1至3之值，各u、v、p、y及z獨立地為0至20之值，各w及x獨立地具有0至500之值，其條件為 $p+x+y$ 等於1至500，且滿足甲矽烷基氫化物中之所有元素的化合價。較佳地，u、v、p、y及z各獨立地具有0至10之值，w及x各獨立地具有0至100之

值，且 $p+x+y$ 等於 1 至 100。

如本文所用，「M」基團表示式 $R'_3SiO_{1/2}$ 之單官能基，「D」基團表示式 $R'_2SiO_{2/2}$ 之雙官能基，「T」基團表示式 $R'SiO_{3/2}$ 之三官能基，及「Q」基團表示式 $SiO_{4/2}$ 之四官能基，「M^H」基團表示 $H_gR'_{3-g}SiO_{1/2}$ ，「T^H」表示 $HSiO_{3/2}$ ，及「D^H」基團表示 $R'HSiO_{2/2}$ 。如本文所用， g 係 0 至 3。每次出現之 R' 係獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基， C_1 - C_{18} 經取代之烷基，其中 R' 視需要含有至少一雜原子。

氫化矽烷化反應中所用之含不飽和基團的化合物包括(但不限於)不飽和聚醚，諸如經烷基封端之烯丙基聚醚，乙烯基官能化之經烷基封端之烯丙基或甲基烯丙基聚醚；末端不飽和胺；炔類； C_2 - C_{18} 烯烴，較佳 α 烯烴；不飽和環烷基環氧化物，諸如乙烯基環己烷環氧化物；末端不飽和丙烯酸酯或丙烯酸甲酯；不飽和芳基醚；不飽和芳香烴；不飽和環烷烴，諸如三乙烯基環己烷；乙烯基官能化之聚合物；乙烯基官能化之矽烷及乙烯基官能化之矽酮。

適用於氫化矽烷化反應之不飽和聚醚較佳係具有以下通式之聚環氧烷：



其中 R^1 指示含 2 至 10 個碳原子之不飽和有機基團，諸如烯丙基、甲基烯丙基、炔丙基或 3-戊炔基。當不飽和係烯烴系

時，其較佳係利於氫化矽烷化順利進行的端基。然而，當不飽和係三鍵時，其在內部。 R^2 係氫、乙烯基或1至8個碳原子之聚醚封端基，諸如烷基： CH_3 、正- C_4H_9 、第三- C_4H_9 或異- C_8H_{17} ；鹽基，諸如 CH_3COO 、第三- C_4H_9COO ； β -酮酯基，諸如 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$ 或三烷基甲矽烷基。 R^3 及 R^4 係單價烴基，諸如 C_1 - C_{20} 烷基，例如甲基、乙基、異丙基、2-乙基己基、十二烷基及十八烷基或芳基，例如苯基與萘基或烷芳基，例如苯甲基、苯乙基及壬基苯基，或環烷基，例如環己基與環辛基。 R^4 亦可為氫。甲基係最佳 R^3 及 R^4 基。每次出現之 z 係0至100(包括0及100)且每次出現之 w 係0至100(包括0及100)。 z 與 w 之較佳值係1至50(包括1及50)。

式(I)之金屬錯合物係用於催化各種工業實際氫化矽烷化反應。例如，此等錯合物可用於包括(1)矽酮氫化物流體與末端不飽和聚合物之交聯及(2)烯丙基胺與三級矽烷之氫化矽烷化之反應。因此，本發明之金屬錯合物可用於製備有用矽酮產品，包括(但不限於)塗料(例如脫模塗料)、室溫硫化橡膠、密封劑與黏著劑，用於農業及個人護理應用之產品，及用於穩定聚胺酯發泡體之矽酮界面活性劑。

當本發明之金屬錯合物用作氫化矽烷化反應之催化劑時，其具有效性及選擇性。例如，當本發明之金屬錯合物係用於經烷基封端之烯丙基聚醚與含不飽和基團之化合物之氫化矽烷化反應時，反應產物實質上不含未反應之經烷基封端的烯丙基聚醚及其異構化產物。在一實施例中，反應產物不含有未反應之經烷基封端的烯丙基聚醚及其異構化產物。此外，

當含不飽和基團之化合物係不飽和胺化合物時，氫化矽烷化產物實質上不含內位加成產物，未反應之不飽和胺及不飽和胺化合物之異構化產物。如本文所用，「實質上不含」係意指以氫化矽烷化產物之總重量計之不超過10%，較佳不超過5%。「實質上不含內位加成產物」係意指將矽加成至末端碳。

以下實例係意欲闡述，但不以任何方式限制本發明之範疇。所有份及百分比係以重量計且所有溫度係以攝氏度表示，除非另有明確指明。在本申請案中參考的所有公開案與US專利案之全文係以引用之方式併入本文中。

實例

概論：

所有空氣及水分敏感操作係利用標準真空管、Schlenk及套管技術或在含有純氮氣氛之MBraun惰性氣氛乾燥箱中進行。先利用文獻步驟去水及去氧處理用於空氣及水分敏感操作之溶劑。參見實例Pangborn等人, J. Organometallics 1996, 15, 1518。

使用以下縮寫與術語：

bs - 寬單峰

s - 單峰

t - 三重峰

bm - 寬多重峰

GC - 氣相層析

MS - 質譜

THF - 四氫呋喃

實例1 三聯吡啶二氯化鐵(II)之製備

在惰性氣氛中，使閃爍瓶裝有0.233 g(1.0 mmol)三聯吡啶及0.126 g(1.0 mmol)之氯化亞鐵。將約20 mL無水THF加入該混合物中並攪拌所得漿液過夜。然後加入約50 mL戊烷，得到紫色固體沉澱。收集固體並真空乾燥，得到0.345 g(96%)之三聯吡啶二氯化鐵(II)。將該樣品與先前報導化合物相比。參見Reiff, William M.; Erickson, N. E.; Baker, Willie Arthur, Jr. Mono(2,2',2''-terpyridine) complexes of iron(II). *Inorganic Chemistry* (1969), 8(9), 2019-21。

實例2 雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶之製備

在一惰性氣氛中，使一圓底燒瓶裝有0.360 g(1.0 mmol)三聯吡啶氯化亞鐵及約10 mL二乙醚。將該燒瓶冷卻至-35°C。加入含0.188 g(2.0 mmol)LiCH₂SiMe₃之溶液，接著加入約10 mL二乙醚。加入時，顏色馬上發生變化並攪拌所得漿液，使其回溫至室溫。攪拌1小時後，經由Celite®過濾反應混合物並在真空下移除揮發性物質。以約5 mL冷戊烷洗滌所得順磁性紫色固體，得到0.400 g(87%)之標題化合物。¹H NMR (苯-*d*₆, 20°C): δ = 319.80 (bs, 1H), 194.68 (bs, 2H), 154.65 (bs, 2H), 115.20 (bs, 2H), 59.36 (bs, 2H), 38.56 (bs, 2H), 8.73 (bs, 18H)。

實例3 利用雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶催化劑氫化矽烷化1-己烯與Et₃SiH

將含5 mg雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶及0.60

g 甲苯之儲備溶液裝入充氮乾燥箱中的閃爍瓶中。真空移除甲苯，接著加入 0.114 g (1.4 mmol) 1-己烯。將 0.105 g (0.90 mmol) Et_3SiH 加入同一小瓶中。利用少量 Krytox 油脂及絕緣帶密封該小瓶，自乾燥箱移走並置於 95°C 油浴中。鐵錯合物之濃度小於矽烷之 0.1 mol%，且反應時間為 4 小時，以達到至 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ 之 90% 以上之轉化率。形成分別少於 5% 之 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ 及 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{H})\text{Si}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ 。

為在諸如甲苯之溶劑中進行反應，進行以上步驟且無需自儲備溶液移除溶劑。由 GC/MS 監控轉化。

實例 4 利用雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶氫化矽烷化 1-辛烯與甲基雙(三甲基甲矽烷基氧基)矽烷($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$)

在惰性氣氛中，將 0.150 g (1.33 mmol) 1-辛烯及 0.295 g (1.33 mmol) $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ 加入閃爍瓶中。將 0.015 g (2.5 mol%) 雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶加入此攪拌溶液中。密封反應並移至油浴，且保持於約 60°C 下約 1 小時。反應期間， ^1H NMR 觀察到與 Si-H 有關之共振消失，而出現歸因於連接於矽之亞甲基之在 0.41 ppm 下之新共振高磁場，得到與先前報導化合物相一致之光譜。

在 Shimadzu GC-2010 氣相層析儀上進行氣相層析。利用 Supelco 30 m x 0.25 mm BETA DEX 120 毛細管柱進行 GC 分析。 $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ 與 1-辛烯之反應溫度程式係如下： 80°C ，2 分鐘； $15^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 至 180°C ，2 分鐘。氫化矽烷化產物之滯留時間為 7.83 分鐘。

實例5 利用雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶氫化矽烷化乙烯基環己烯氧化物(VCHO)與甲基雙(三甲基甲矽烷基氧基)矽烷(MD^HM)

在惰性氣氛中，將 0.150 g(1.33 mmol)VCHO與 0.295 g(1.33 mmol)MD^HM加入閃爍瓶中。將 0.015 g(2.5 mol%)之雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶加入此攪拌溶液中。密封該瓶，並在約 60°C 下反應約 1 小時。反應期間，於 ¹H NMR 中觀察到與 Si-H 及 CH₂=CH 有關之共振消失，而出現歸因於連接於矽之亞甲基之在 0.37 ppm 下之新共振高磁場，其表明形成所需產物。

實例6 藉由雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶催化劑之 Si-H 與 Si-乙烯基矽氧烷之交聯反應

將 3 mg(0.0065 E-3 mmol)雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II)三聯吡啶加入充氮乾燥箱中的閃爍瓶中。然後加入 400 mg 結構 M^{vi}D₁₂₀M^{vi}(其中 M^{vi} = 乙烯基二甲基 SiO_{2/2})之乙烯基封端之矽氧烷聚合物，然後加入 18 mg 結構 MD₁₅D^H₃₀M 之氫化物官能性矽氧烷聚合物。利用少量 Krytox 油脂及絕緣帶密封該瓶，自乾燥箱移走並置於 95°C 油浴中 12 小時。在空氣中冷卻反應並得到高度黏稠半固體。此反應以反應中之起始物質總量之 wt/wt 計，係 0.7 質量%鐵化合物及 0.0009 質量%鐵。

比較實例：利用(聯吡啶)鐵錯合物之嘗試性氫化矽烷化

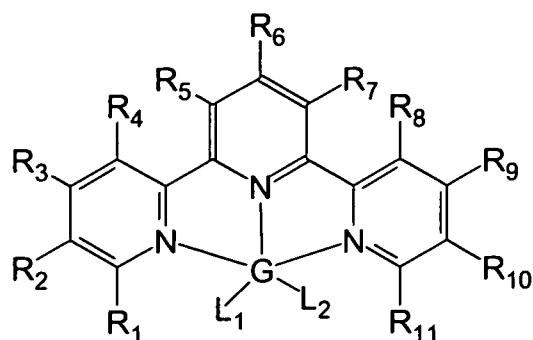
將 10 mg(0.0052 mmol)雙[(三甲基甲矽烷基)甲基]鐵(II) 2,2'-聯吡啶加入充氮乾燥箱中之閃爍瓶中。然後加入 1-己烯(0.114 g, 1.4 mmol)，接著加入 0.105 g(0.90 mmol) Et₃SiH。

利用少量 Krytox 油脂、絕緣帶密封該瓶，自乾燥箱移走並置於 95°C 油浴中 12 小時。根據 GC 判定未觀察到轉化為產物。

雖然以上說明書含有許多具體細節，但此等具體細節不應認為係限制本發明之範疇，而僅作為其較佳實施例之例證。熟習此項技術者可設想如由此處所附之申請專利範圍所界定之本發明的範疇及精神內之許多其他可行性變化。

七、申請專利範圍：

1. 一種式(I)錯合物，



式(I)

其中：

G係Mn、Fe、Ni或Co；

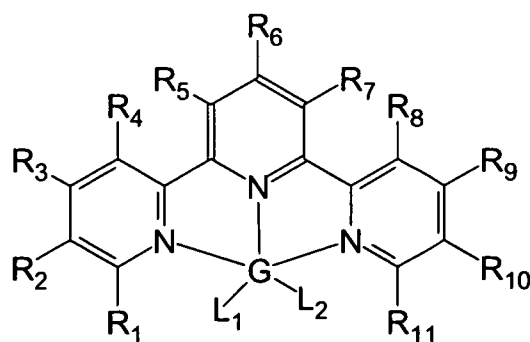
R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及R₁₁係獨立地為氫、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基或經取代之芳基，其中R₁-R₁₁(除氫以外)視需要含有至少一雜原子；且其中R₄與R₅及/或R₇與R₈視需要地連在一起以形成一經取代或未經取代、飽和或不飽和、環狀或多環結構之環；及

L₁與L₂係獨立地為C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基或經取代之芳基，其中L₁與L₂視需要含有至少一雜原子，其限制條件為當該雜原子為氧時，其不能直接鍵結於G。

2. 如請求項1之錯合物，其中L₁與L₂中之每一者係經由碳原子共價鍵合於G。

3. 如請求項1之錯合物，其中R₆係芳基或經取代之芳基，及R₁-R₅、R₇-R₁₁係氫。

4. 如請求項1之錯合物，其中 R_1-R_{11} 係氫。
5. 如請求項1之錯合物，其中G係Fe(II)或Fe(III)。
6. 如請求項1之式(I)錯合物，其中該錯合物係固定於一支持物上。
7. 如請求項6之錯合物，其中該支持物係選自由碳、矽石、氧化鋁、 $MgCl_2$ 、氧化鋇、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(胺基苯乙烯)、樹枝狀聚合物及其組合組成之群。
8. 如請求項6之錯合物，其中 R_1-R_{11} 中之至少一者含有與該支持物共價鍵合之至少一官能基。
9. 一種用於氫化矽烷化一包含甲矽烷基氫化物及含至少一不飽和基團之化合物之組合物之方法，該方法包括：(i)視需要在溶劑存在下，使該組合物與式(I)錯合物接觸，以使該甲矽烷基氫化物與該含至少一不飽和基團之化合物反應，得到含該錯合物之氫化矽烷化產物，及(ii)視需要自該氫化矽烷化產物移除錯合物，其中式(I)具有下式結構：



式(I)

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_{10} 及 R_{11} 係獨立地為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 經取代之烷基、芳基或經取代之芳基，其中 R_1 - R_{11} (除氫以外)視需要含有至少一雜原子；且其中 R_4 與 R_5 及/或 R_7 與 R_8 視需要地連在一起以形成一經取代或未經取代、飽和或不飽和、環狀或多環結構之環；及

L_1 與 L_2 係獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 經取代之烷基、芳基、經取代之芳基或惰性官能基，其中 L_1 與 L_2 視需要含有至少一雜原子，其限制條件為當該雜原子為氧時，其不能直接鍵結於G。

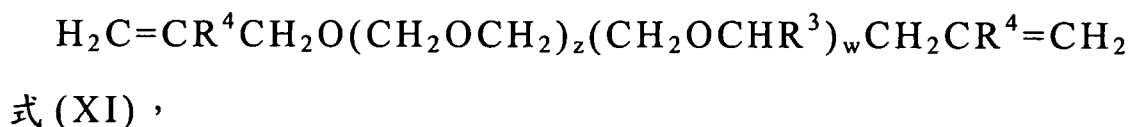
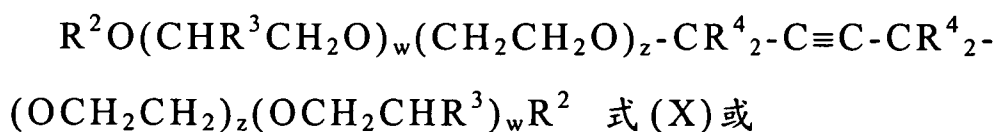
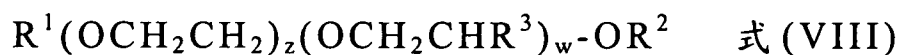
10. 如請求項9之方法，其包括藉由磁分離及/或過濾自氫化矽烷化產物移除錯合物的步驟。
11. 如請求項9之方法，其中該錯合物係固定於一支持物上。
12. 如請求項9之方法，其中該支持物係選自由碳、矽石、氧化鋁、 $MgCl_2$ 、氧化鋯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(胺基苯乙烯)、樹枝狀聚合物及其組合組成之群。
13. 如請求項9之方法，其中 R_1 - R_{11} 中之至少一者含有與該支持物共價鍵合之至少一官能基。
14. 如請求項9之方法，其中該甲矽烷基氫化物係選自由 R_aSiH_{4-a} 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 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 $R'_3SiO_{1/2}$ ，每次出現之 R 及 R' 係獨立地為 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 經取代之烷基，其中 R 及 R' 視需要含有至少一雜原子，每次出現之 a 係獨立地具有 1 至 3 之值， g 具有 0 至 3 之值， p 係 0 至 20， u 係 0 至 20， v 係 0 至 20， w 係 0 至 500， x 係 0 至 500， y 係 0 至 20 及 z 係 0 至 20，其限制條件為 $p+x+y$ 等於 1 至 500，且滿足甲矽烷基氫化物中之所有元素的化合價。

15. 如請求項 9 之方法，其中 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。

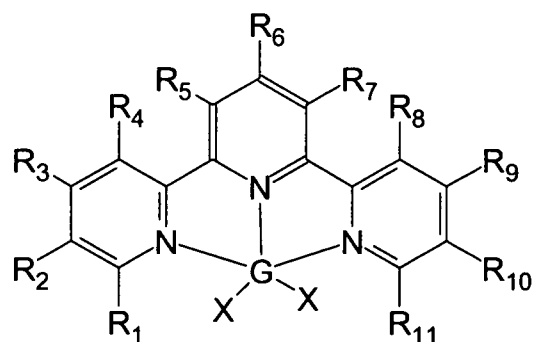
16. 如請求項 9 之方法，其中該含不飽和基團之化合物係選自由經烷基封端之烯丙基聚醚、乙烯基官能化之經烷基封端之烯丙基或甲基烯丙基聚醚、末端不飽和胺、炔烴、 C_2 - C_{18} 烯烴、不飽和環烷基環氧化物、末端不飽和丙烯酸酯或丙烯酸甲酯、不飽和芳基醚、不飽和芳香烴、不飽和環烷烴、乙烯基官能化之聚合物、乙烯基官能化之矽烷、乙烯基官能化之矽酮及其組合組成之群。

17. 如請求項 9 之方法，其中該含不飽和基團之化合物係具有以下通式之聚環氧烷：



其中每次出現之 R^1 係含2至10個碳原子之不飽和有機基團，每次出現之 R^2 係獨立地為氫、乙烯基或1至8個碳原子之聚醚封端基，每次出現之 R^3 及 R^4 係獨立地為單價烴基，每次出現之 z 係0至100(包括0及100)且每次出現之 w 係0至100(包括0及100)。

18. 一種由如請求項9之方法製造之氫化矽烷化組合物，其中該含不飽和基團之化合物係經烷基封端之烯丙基聚醚；且其中該組合物實質上係不含未反應之經烷基封端之烯丙基聚醚及其之異構化產物。
19. 一種由如請求項9之方法製造之氫化矽烷化組合物，其中該含不飽和基團之化合物係末端不飽和胺，且其中該組合物係不含未反應之末端不飽和胺及其異構化產物，且其中該產物實質上不含內位加成產物。
20. 一種由如請求項9之方法製造之氫化矽烷化組合物，其中該含至少一不飽和基團之化合物係乙烯基官能化之矽酮，且其中該組合物包含式(I)錯合物。
21. 一種用於合成式(I)錯合物之方法，其包括令式(II)錯合物與選自由鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、格利雅(Grignards)、烷基鋁、烷基汞、烷基鉍及其組合組成之群的至少一含L的烷化劑反應之步驟，其中該式(II)係：



式 (II)

其中

G係Mn、Fe、Ni或Co；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀及R₁₁係獨立地為氫、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基、經取代之芳基或惰性官能基，其中R₁-R₁₁(除氫以外)視需要含有至少一雜原子；且其中R₄與R₅及/或R₇與R₈視需要地連在一起以形成一經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀或多環結構之環；及

X係F、Cl、Br、I、CF₃R⁴⁰SO₃⁻或R⁵⁰COO⁻，其中R⁴⁰係一共價鍵或C₁-C₆烷基，且R⁵⁰係C₁-C₁₀烴基；及

其中每次出現之L係獨立地為C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₈經取代之烷基、芳基或經取代之芳基，其中L視需要含有至少一雜原子。