



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103339135 B

(45)授权公告日 2016.09.14

(21)申请号 201180065874.X

C07F 7/08(2006.01)

(22)申请日 2011.11.22

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103339135 A

WO 9210544 A1,1992.06.25,

WO 2008085453 A1,2008.07.17,

Suzanne C. Bart等,.Preparation and

(43)申请公布日 2013.10.02

Molecular and Electronic Structures of  
Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes  
and Their Application to Catalytic

(30)优先权数据

61/417,061 2010.11.24 US

61/417,084 2010.11.24 US

Hydrogenation and Hydrosilation.《J. AM.  
CHEM. SOC.》.2004,第126卷(第42期),第13794-  
13807页,尤其是第13800页表4,第13795页反应  
式1,第13806页左栏第4段至右栏最后一段.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.07.24

黄光佛等,.硅氢加成催化剂的研究进展.  
《分子催化》.2000,第14卷(第6期),第409-418  
页.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/061746 2011.11.22

Andrew M. Archer等,.Arene

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/071358 EN 2012.05.31

Coordination in Bis(imino)pyridine Iron  
Complexes:Identification of Catalyst  
Deactivation Pathways in Iron-Catalyzed  
Hydrogenation and Hydrosilation.

(73)专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约州

专利权人 康奈尔大学

《Organometallics》.2006,第25卷(第18期),第  
4269-4278页,尤其是第4271页反应式(3),第  
4272页反应式(5).

(72)发明人 P.J.奇里克 A.M.唐德里奥

J.G.P.德利斯 K.M.刘易斯

K.J.韦勒 S.A.奈

审查员 姜平元

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51)Int.Cl.

C07F 7/18(2006.01)

权利要求书8页 说明书21页

(54)发明名称

用作氢化硅烷化催化剂的金属络合物的原  
位活化

同时或之后进行,从而引起所述甲硅烷基氢化物  
与所述含有至少一个不饱和基团的化合物反应  
制得氢化硅烷化产物。

(57)摘要

本申请披露了用于氢化硅烷化包含甲硅烷  
基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物  
的组合物,该方法包括使作为催化剂前体的  
基于非贵金属的络合物与为还原剂的活化剂  
接触,该接触在所述络合物与所述组合物即将接  
触之前或者在所述络合物与所述组合物接触的

1. 使包含甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物的反应混合物氢化硅烷化的方法,所述方法包括:

(i) 提供催化剂前体,其是具有根据式(I)、式(II)或式(III)的结构式的络合物;

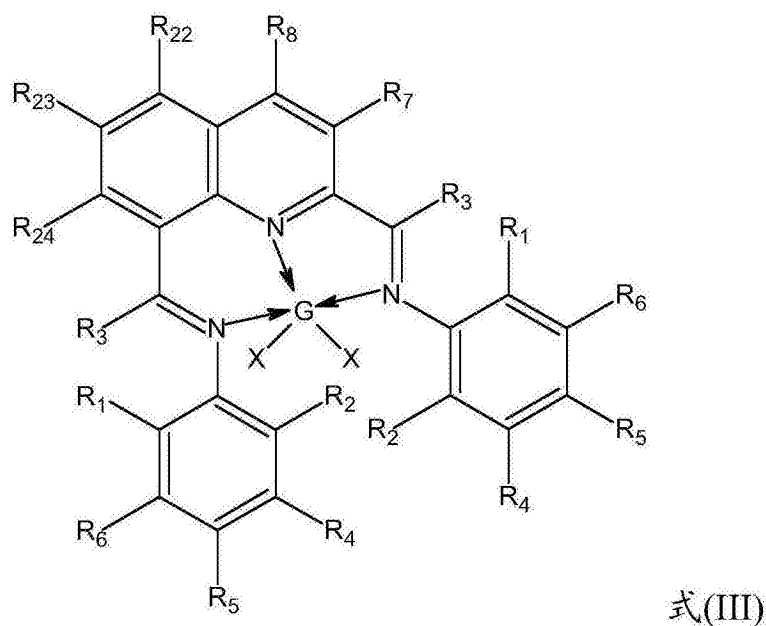
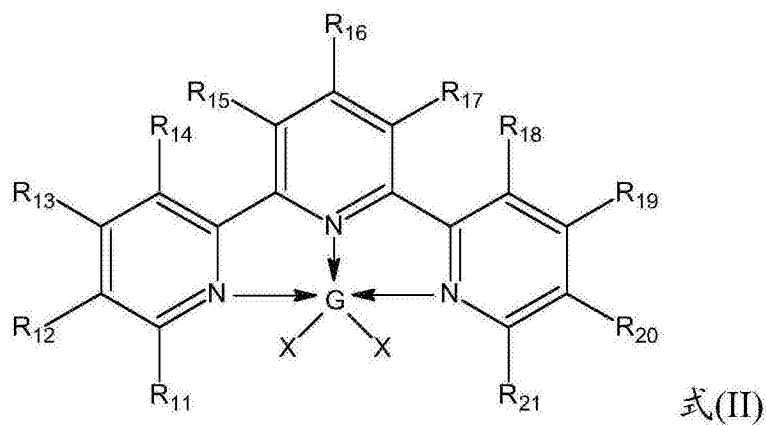
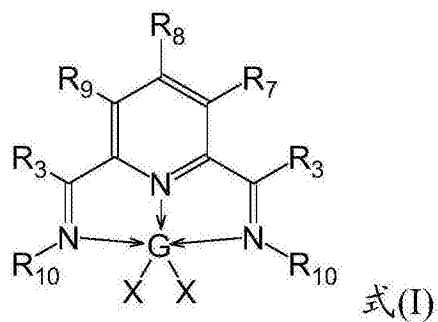
(ii) 通过使所述催化剂前体与活化剂在包含至少一种选自溶剂、所述甲硅烷基氢化物、所述含有至少一个不饱和基团的化合物、及其组合的组分的液体介质存在下接触以激活所述催化剂前体,由此提供活化的催化剂,所述活化剂是在氮气存在下具有相对于二茂铁 $>-0.6\text{v}$ 的还原电势的还原剂;

(iii) 使所述甲硅烷基氢化物和所述含有至少一个不饱和基团的化合物在所述活化的催化剂的存在下反应制得包含所述活化的催化剂的氢化硅烷化产物,所述甲硅烷基氢化物选自 $\text{R}_3\text{SiH}$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiH}$ 、 $\text{HSiR}_a(\text{OR})_{3-a}$ 、 $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_k\text{SiR}_2\text{H}$ 、 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_k\text{SiR}_2\text{H}$ 、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}^{\text{H}}_p\text{D}_w\text{D}^{\text{H}}_x\text{M}^{\text{H}}_y\text{M}_z$ 、及其组合,其中Q是 $\text{SiO}_{4/2}$ ,T是 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ , $\text{T}^{\text{H}}$ 是 $\text{HSiO}_{3/2}$ ,D是 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ , $\text{D}^{\text{H}}$ 是 $\text{R}'\text{HSiO}_{2/2}$ , $\text{M}^{\text{H}}$ 是 $\text{H}_g\text{R}'_{3-g}\text{SiO}_{1/2}$ ,M是 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ ,R和R'每次出现时独立地为C1-C18烷基、或者芳基,a每次出现时独立地具有1至3的值,f的值为1至8,k的值为1至11,g的值为1,p是0至20,u是0至20,v是0至20,w是0至1000,x是0至1000,y是0至20,z是0至20,条件是 $p+x+y$ 等于1至3000,并且所述甲硅烷基氢化物中所有元素的化合价得到满足,以及所述含有至少一个不饱和基团的化合物选自烷基-封端的烯丙基聚醚、末端不饱和胺、炔烃、C2-C40烯烃、不饱和的环烷基环氧化物、末端不饱和的丙烯酸酯、不饱和芳基醚、不饱和芳族烃、不饱和环烷烃、乙烯基官能化的聚合物、乙烯基官能化的硅烷、乙烯基官能化的硅氧烷、及其组合;

其中步骤(ii)在步骤(iii)即将进行之前进行或者与步骤(iii)同时进行;以及

(iv) 任选地移去所述活化的催化剂,

其中式(I)、式(II)和式(III)是:



其中

G为Fe;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>每次出现时独立地为H、C1-18烷基、芳基、或者惰性基团,所述惰性基团选自氟、氯、溴、碘,或式-OR<sup>30</sup>的醚,其中R<sup>30</sup>是烃基;

R<sub>10</sub>每次出现时是C1-C18烷基,或芳基,其中R<sub>10</sub>任选地包含至少一个杂原子;以及

X为阴离子,选自F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>R<sup>40</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>或R<sup>50</sup>COO<sup>-</sup>,其中R<sup>40</sup>是共价键或者C1-C6亚烷

基,并且R<sup>50</sup>是C1-C10烷基。

2. 权利要求1的方法,其中所述还原剂选自蔡基钠、Mg(丁二烯)·2THF、NaEt<sub>3</sub>BH、LiEt<sub>3</sub>BH、Mg(蒎)·3THF、二异丁基氢化铝、及其组合。

3. 权利要求1的方法,其中将根据式(I)、式(II)或式(III)的络合物固定在载体上。

4. 权利要求3的方法,其中所述载体选自碳、二氧化硅、氧化铝、MgCl<sub>2</sub>、氧化锆、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(氨基苯乙烯)、树状大分子、及其组合。

5. 权利要求3的方法,其中R<sub>1</sub>至R<sub>9</sub>或者R<sub>11</sub>至R<sub>24</sub>中至少一个包含与所述载体共价连接的官能团。

6. 权利要求1的方法,其中p、u、v、y和z是0至10,w和x是0至100,其中p+x+y等于1至100。

7. 权利要求1的方法,其中所述包含不饱和基团的化合物为乙烯基官能化的烷基-封端的烯丙基或甲基烯丙基聚醚。

8. 权利要求1的方法,其中所述包含不饱和基团的化合物是具有以下通式的聚氧化烯:



其中R<sup>1</sup>每次出现时是包含2至10个碳原子的不饱和有机基团,R<sup>2</sup>每次出现时独立地为氢、乙烯基、或者包含1至8个碳原子的聚醚封端基团,R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>每次出现时独立地是一价烷基,R<sup>5</sup>每次出现时是乙烯基、或者包含1至8个碳原子的聚醚封端基团,z每次出现时是包括端点在内的0至100,并且w每次出现时是包括端点在内的0至100。

9. 由权利要求1的方法制备的组合物,其中所述包含不饱和基团的化合物是烷基-封端的烯丙基聚醚;其中该组合物包含式(I)、(II)或(III)的络合物,并且其中所述组合物包含基于氢化硅烷化产物的总重量至多10wt%的未反应的烷基-封端的烯丙基聚醚及其异构化产物。

10. 由权利要求1的方法制备的组合物,其中所述包含不饱和基团的化合物是末端不饱和和胺,其中该组合物包含式(I)、(II)或(III)的络合物,并且其中所述组合物不含未反应的末端不饱和胺及其异构化产物,并且其中所述产物包含基于氢化硅烷化产物的总重量至多10wt%的内加成产物。

11. 由权利要求1的方法制备的组合物,其中所述含有至少一个不饱和基团的化合物是乙烯基官能化的硅氧烷,并且其中该组合物包含式(I)、(II)或(III)的络合物。

12. 由包含甲硅烷基氢化物和多不饱和化合物的反应混合物选择性制备单-氢化硅烷化产物的方法,该方法包括:

(i)提供催化剂前体,其是具有根据式(I)、(II)或(III)的结构式的络合物;

(ii)通过使所述催化剂前体与活化剂在包含至少一种选自溶剂、所述甲硅烷基氢化物、所述多不饱和化合物、及其组合的组分的液体介质存在下接触以激活所述催化剂前体,由此提供活化的催化剂,所述活化剂是在氮气存在下具有相对于二茂铁>-0.6v的还原电势的还原剂;

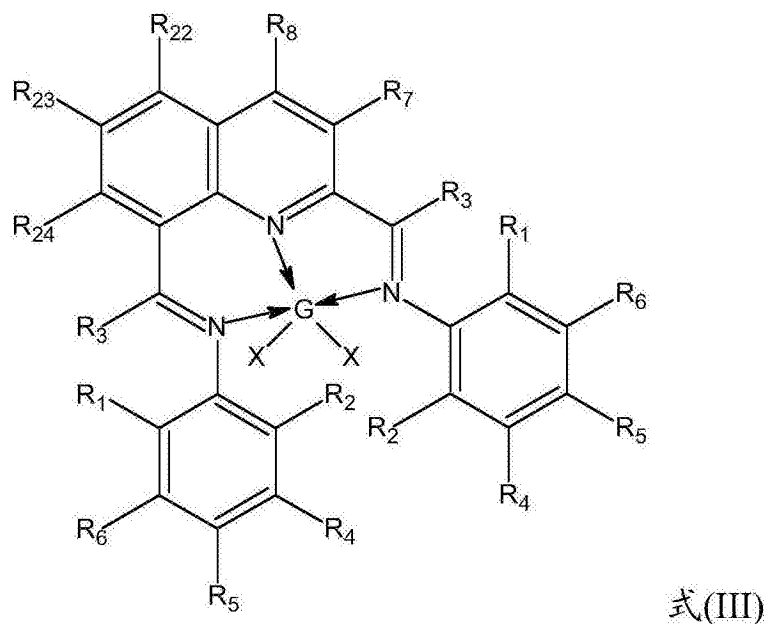
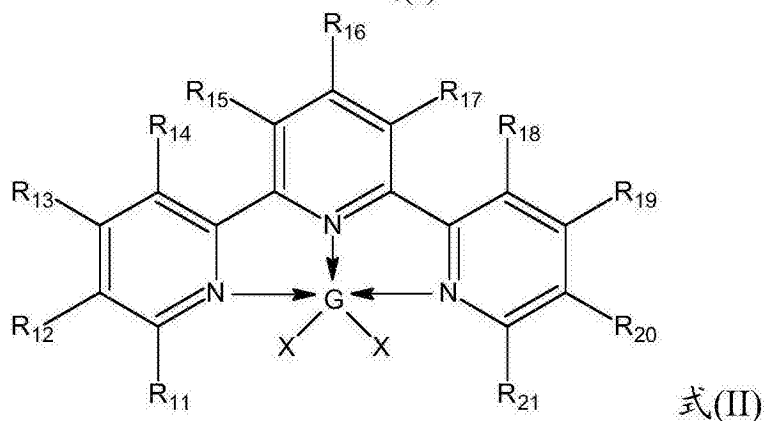
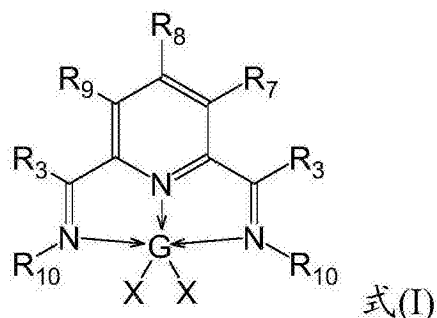
(iii)使所述甲硅烷基氢化物与所述多不饱和化合物在所述活化的催化剂的存在下反应,从而在所述多不饱和化合物的一个不饱和基团上选择性进行氢化硅烷化,由此制得包含所述活化的催化剂的单-氢化硅烷化产物,所述甲硅烷基氢化物选自R<sub>3</sub>SiH、(RO)<sub>3</sub>SiH、

$\text{HSiR}_a(\text{OR})_{3-a}$ 、 $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_k\text{SiR}_2\text{H}$ 、 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_k\text{SiR}_2\text{H}$ 、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}^{\text{H}}_p\text{D}_w\text{D}^{\text{H}}_x\text{M}^{\text{H}}_y\text{M}_z$ 、及其组合,其中Q是 $\text{SiO}_{4/2}$ ,T是 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ , $\text{T}^{\text{H}}$ 是 $\text{HSiO}_{3/2}$ ,D是 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ , $\text{D}^{\text{H}}$ 是 $\text{R}'\text{HSiO}_{2/2}$ , $\text{M}^{\text{H}}$ 是 $\text{HgR}'_{3-g}\text{SiO}_{1/2}$ ,M是 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ ,R和R'每次出现时独立地为C1-C18烷基、或者芳基,a每次出现时独立地具有1至3的值,f的值为1至8,k的值为1至11,g的值为1,p是0至20,u是0至20,v是0至20,w是0至1000,x是0至1000,y是0至20,z是0至20,条件是 $p+x+y$ 等于1至3000,并且所述甲硅烷基氢化物中所有元素的化合价得到满足;

其中步骤(ii)在步骤(iii)即将进行之前进行或者与步骤(iii)同时进行;以及

(iv)任选地移去所述活化的催化剂,

其中式(I)、式(II)和式(III)是:



其中

G为Fe;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>、R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>和R<sub>24</sub>每次出现时独立地为H、C1-C18烷基、芳基、或者惰性基团,所述惰性基团选自氟、氯、溴、碘,或式-OR<sup>30</sup>的醚,其中R<sup>30</sup>是烃基;

R<sub>10</sub>每次出现时是C1-C18烷基,或芳基,其中R<sub>10</sub>任选地包含至少一个杂原子;以及

X为阴离子,选自F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>R<sup>40</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>或R<sup>50</sup>COO<sup>-</sup>,其中R<sup>40</sup>是共价键或者C1-C6亚烷基,并且R<sup>50</sup>是C1-C10烃基;

其中所述多不饱和化合物由式(X)或式(XI)表示

E<sup>1</sup>[(CH<sub>2</sub>)<sub>β</sub>CR<sup>1</sup>=CH<sub>2</sub>]<sub>α</sub>, (式X)

R<sup>2</sup><sub>γ</sub>E<sup>2</sup>[(CH<sub>2</sub>)<sub>β</sub>CR<sup>1</sup>=CH<sub>2</sub>]<sub>α</sub>, (式XI)

其中

E<sup>1</sup>是包含3至25个碳原子的二价或多价脂族或芳族环状烃基、或者包含3至25个碳原子的二价或多价脂族或芳族杂环烃基,其中所述杂原子选自氧、氮、硅和硫;

E<sup>2</sup>是含有3至8个硅原子和3至8个氧原子的二价或多价环状硅氧烷基团;

R<sub>1</sub>和R<sub>2</sub>每次出现时独立地为氢或者包含1至8个碳原子的烃基;

α、β和γ每次出现时独立地为整数,其中α是2至6;β是0至6;以及γ是0至4;以及

其中在所述甲硅烷基氢化物中的Si-H官能团与在所述多不饱和化合物中的烯基官能团的摩尔比是(0.5/α)至(1.1/α)。

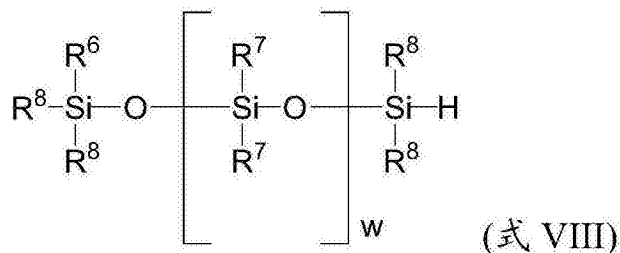
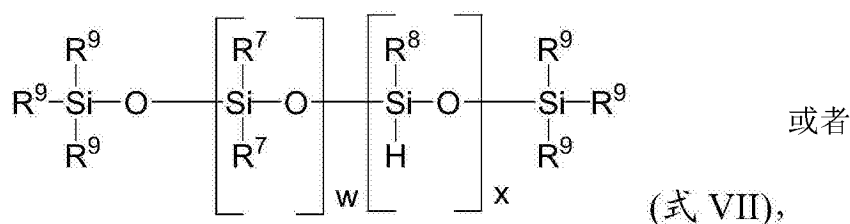
13. 权利要求12的方法,其中在所述甲硅烷基氢化物中的Si-H官能团与在所述不饱和化合物中的烯基官能团的摩尔比是1/α。

14. 权利要求12的方法,其中所述不饱和化合物选自三乙烯基环己烷、四乙烯基环丁烷、三乙烯基三甲基环三硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、三烯丙基氰脲酸酯和三烯丙基异氰脲酸酯。

15. 权利要求12的方法,其中所述不饱和化合物是三乙烯基环己烷。

16. 权利要求12的方法,其中所述甲硅烷基氢化物具有以下结构中的一种:

R<sup>3</sup><sub>a</sub>(R<sup>4</sup>O)<sub>b</sub>SiH (式XV)



其中R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>每次出现时独立地为C1-C18烷基、或芳基,R<sup>6</sup>是氢、C1-C18烷基、芳基,x和w独立地是大于或等于0,a和b是0至3的整数条件是a+b=3。

17. 权利要求12的方法,其中所述甲硅烷基氢化物选自 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ 和 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ 。

18. 权利要求12的方法,其中所述还原剂选自萘基钠、 $\text{Mg}(\text{丁二烯}) \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{NaEt}_3\text{BH}$ 、 $\text{LiEt}_3\text{BH}$ 、 $\text{Mg}(\text{蒎}) \cdot 3\text{THF}$ 、二异丁基氢化铝、及其组合。

19. 权利要求12的方法,其中将根据式(I)、式(II)或式(III)的络合物固定在载体上。

20. 由权利要求12的方法制备的组合物,其包含单-氢化硅烷化产物和双-氢化硅烷化产物,其中所述单-氢化硅烷化产物与所述双氢化硅烷化产物的重量比大于1.7,并且其中所述组合物包含式(I)、式(II)或式(III)的络合物。

21. 权利要求20的组合物,其中所述单-氢化硅烷化产物与所述双氢化硅烷化产物的重量比大于3。

22. 权利要求20的组合物,其中所述单-氢化硅烷化产物与所述双氢化硅烷化产物的重量比大于4。

23. 权利要求20的组合物,其包含具有以下通式中的一种的单甲硅烷基化二乙烯基环己烷:

式XII:  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR})_3$

式XIII:  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiR}_3$

式XIV:  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$

其中R每次出现时独立地为C1-C20烷基、C3-C20脂族或芳族环状烃基,Y是通式(XV)、(XVI)或(XVII)的一价硅氧烷基基团

式XV:  $\text{R}_3\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_x(\text{RSiO})\text{SiR}_3$

式XVI:  $\text{R}_3\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_x\text{SiR}_2-$

式XVII:  $(\text{R}_2\text{SiO})_x\text{OSiR}$

其中R每次出现时独立地为C1-C20烷基、C3-C20脂族或芳族环状烃基,x大于或等于零。

24. 由包含甲硅烷基氢化物和1,2,4-三乙烯基环己烷的反应混合物选择性制备单-氢化硅烷化产物的方法,所述方法包括:

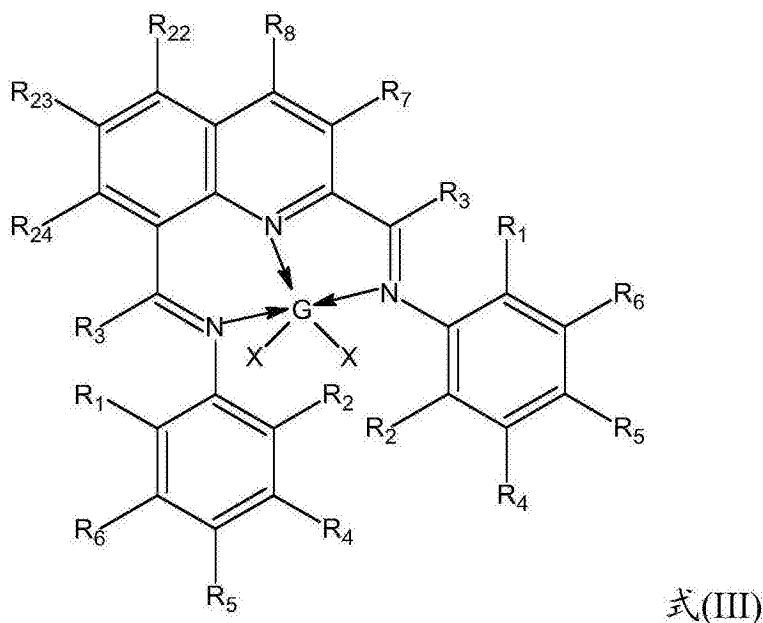
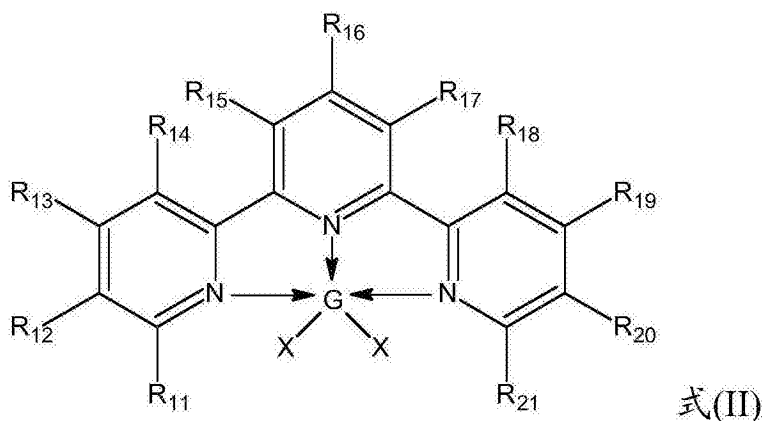
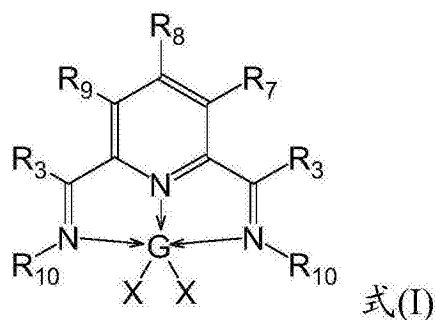
(i) 提供催化剂前体,其是具有根据式(I)、(II)或(III)的结构式的络合物;

(ii) 通过使所述催化剂前体与活化剂在包含至少一种选自溶剂、所述甲硅烷基氢化物、所述1,2,4-三乙烯基环己烷、及其组合的组分的液体介质存在下接触以激活所述催化剂前体,由此提供活化的催化剂,所述活化剂是在氮气存在下具有相对于二茂铁 $>-0.6\text{V}$ 的还原电势的还原剂;

(iii) 使所述甲硅烷基氢化物与所述1,2,4-三乙烯基环己烷在所述活化的催化剂的存在下反应,从而氢化硅烷化选择性发生在1,2,4-三乙烯基环己烷的4位,由此制得单-氢化硅烷化产物,所述甲硅烷基氢化物选自 $\text{R}_3\text{SiH}$ 、 $(\text{RO})_3\text{SiH}$ 、 $\text{HSiR}_a(\text{OR})_{3-a}$ 、 $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_k\text{SiR}_2\text{H}$ 、 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_k\text{SiR}_2\text{H}$ 、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}^{\text{H}}_p\text{D}_w\text{D}^{\text{H}}_x\text{M}^{\text{H}}_y\text{M}_z$ 、及其组合,其中Q是 $\text{SiO}_{4/2}$ ,T是 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ , $\text{T}^{\text{H}}$ 是 $\text{HSiO}_{3/2}$ ,D是 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ , $\text{D}^{\text{H}}$ 是 $\text{R}'\text{HSiO}_{2/2}$ , $\text{M}^{\text{H}}$ 是 $\text{HgR}'_{3-g}\text{SiO}_{1/2}$ ,M是 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ ,R和R'每次出现时独立地为C1-C18烷基、或者芳基,a每次出现时独立地具有1至3的值,f的值为1至8,k的值为1至11,g的值为1,p是0至20,u是0至20,v是0至20,w是0至1000,x是0至1000,y是0至

20,  $z$  是 0 至 20, 条件是  $p+x+y$  等于 1 至 3000, 并且所述甲硅烷基氢化物中所有元素的化合价得到满足;

其中步骤(ii)在步骤(iii)即将进行之前进行或者与步骤(iii)同时进行; 以及  
其中式(I)、式(II)和式(III)是:



其中

G为Fe;

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 和 $R_{24}$ 每次出现时独立地为H、C1-18烷基、芳基、或者惰性基团, 所述惰性基团选自氟、氯、溴、碘, 或式-OR<sup>30</sup>的醚, 其中R<sup>30</sup>是烃基;

$R_{10}$ 每次出现时是C1-C18烷基,或芳基,其中 $R_{10}$ 任选地包含至少一个杂原子;以及  
 $X$ 为阴离子,选自 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $CF_3R^{40}SO_3^-$ 或 $R^{50}COO^-$ ,其中 $R^{40}$ 是共价键或者C1-C6亚烷基,并且 $R^{50}$ 是C1-C10烃基;

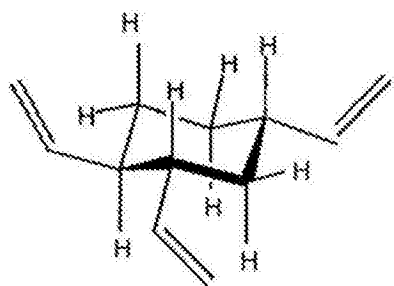
其中在所述甲硅烷基氢化物中的Si-H官能团与在1,2,4-三乙烯基环己烷中的烯基官能团的摩尔比是(0.5/3)至(1.1/3)。

25. 权利要求24的方法,其中所述甲硅烷基氢化物是三乙氧基硅烷。

26. 权利要求24的方法,其中所述甲硅烷基氢化物是二(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷。

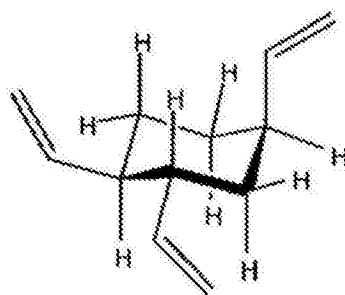
27. 权利要求24的方法,其中所述1,2,4-三乙烯基环己烷是1,2,4-三乙烯基环己烷立体异构体的混合物。

28. 权利要求24的方法,其中所述1,2,4-三乙烯基环己烷是1,2,4-三乙烯基环己烷异构体A和/或1,2,4-三乙烯基环己烷异构体B,其中异构体A和异构体B具有结构式(XIX)和(XX):



(式 XIX)

异构体 A



(式 XX)

异构体 B。

## 用作氢化硅烷化催化剂的金属络合物的原位活化

### 技术领域

[0001] 本发明总的涉及金属络合物的原位活化,更具体涉及用作氢化硅烷化催化剂的三齿金属络合物的原位活化。

### 背景技术

[0002] 通常包括甲硅烷基氢化物和不饱和有机基团之间的反应的氢化硅烷化化学是制备商业基于有机硅的产品的合成路线的基础,所述产品例如有机硅表面活性剂,硅氧烷液和硅烷以及很多加成固化的产品例如密封剂、粘合剂、和基于有机硅的涂料产品。常规地,氢化硅烷化反应通常由贵金属催化剂例如铂或铑金属络合物催化。

[0003] 本领域已知多种贵金属络合物催化剂。例如,美国专利3,775,452公开了包含不饱和和硅氧烷作为配体的铂络合物。该类型的催化剂称为Karstedt's-催化剂。已经描述于文献的其它示例性基于铂的氢化硅烷化催化剂包括公开于美国专利3,159,601的Ashby's催化剂,公开于美国专利3,220,972的Lamoreaux's催化剂,以及公开于Speier, J.L, Webster J.A. and Barnes G.H., J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957)的Speier's催化剂。

[0004] 尽管这些贵金属络合物催化剂作为氢化硅烷化反应的催化剂而被广泛接受,但是它们具有几个明显的缺点。一个缺点是,贵金属络合物催化剂在催化某些反应时效果差。例如,在使用贵金属络合物催化剂进行烯丙基聚醚与硅烷的氢化硅烷化反应的情况下,需要使用相对于硅烷的量过量的烯丙基聚醚以补偿催化剂效用的缺乏,从而保证硅烷完全转化为有用的产物。当氢化硅烷化反应完成时,该过量的烯丙基聚醚必须处于以下情况的任一种:(A)通过另外的步骤移出,这是不划算的,或(B)留在产物中,这导致该产物在最终用途应用中的性能降低。而且,使用过量的烯丙基聚醚通常导致显著量不期望的副产物例如烯烃异构体,这进而可以导致形成散发不期望气味的副产物。

[0005] 贵金属络合物催化剂的另一个缺点是,它们有时在催化包括某些类型反应物的氢化硅烷化反应时是无效的。已知贵金属络合物催化剂对于催化剂毒物例如磷和胺化合物比较敏感。因此,对于涉及不饱和胺化合物的氢化硅烷化反应,现有技术中已知的贵金属催化剂通常在促进这些不饱和胺化合物与甲硅烷基氢化物底物之间的直接反应方面效用较小,并且将常常导致形成不期望异构体的混合物。

[0006] 此外,由于贵金属的高成本,含贵金属的催化剂可以占据有机硅制剂的成本的显著比例。最近,全球对贵金属(包括铂)的需求已经增加,导致铂的成本达到最高纪录,引起了对有效的低成本替代催化剂的需要。

[0007] 作为贵金属的替代物,某些铁络合物已经披露适于用作氢化硅烷化催化剂。说明性地,科技杂志文章已经公开了, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 可在高温催化氢化硅烷化反应。(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)。但是,也形成了不期望的副产物例如不饱和甲硅烷基烯烃,这是由脱氢甲硅烷基化所产生的。

[0008] 包含在苯胺环邻位具有异丙基取代基的吡啶二-亚胺(PDI)配体的五配位的Fe

(II)络合物已经用于以伯硅烷和仲硅烷例如 $\text{PhSiH}_3$ 或 $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$ 将不饱和烃(1-己烯)氢化硅烷化(Bart等人, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794)(Archer, A.M.等人的Organometallics 2006, 25, 4269)。但是,这些催化剂的局限之一是,它们仅对上述苯基-取代的伯硅烷和仲硅烷有效,而对于例如叔硅烷或烷基-取代的硅烷如 $\text{Et}_3\text{SiH}$ 、或对烷氧基取代的硅烷如 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 则无效。

[0009] 也已经公开了其它Fe-PDI络合物。美国专利5,955,555公开了某些铁或钴PDI二价阴离子络合物的合成。优选的阴离子是氯离子、溴离子和四氟硼酸根离子。美国专利7,442,819公开了包含取代有两个亚氨基的“吡啶”环的某些三环配体的铁和钴络合物。美国专利6,461,994、6,657,026和7,148,304公开了包含某些过渡金属-PDI络合物的几种催化剂体系。美国专利7,053,020公开了包含一种或多种双芳基亚氨基吡啶铁或钴催化剂等的催化剂体系。但是,这些参考文献中公开的催化剂和催化剂体系是针对在烯烃聚合和/或低聚反应的上下文、而非氢化硅烷化反应的上下文中的用途所描述的。

[0010] 最近,发现包含三配位氮配体的新的不昂贵的Fe、Ni、Co和Mn络合物选择性催化氢化硅烷化反应,如,在共同悬而未决的美国专利申请公开20110009573和20110009565中所述。除了其低成本和高选择性之外,这些催化剂的另一优点是它们能在室温催化氢化硅烷化反应,而基于贵金属的催化剂通过仅仅在高温工作。

[0011] 然而,这些新型的基于非贵金属的催化剂的限制是它们通常是空气和湿气敏感的,因而在其使用前若暴露于空气或湿气将不能很好工作。因此,这些催化剂通常制备和存储于惰性条件下。由于难以商业规模上保持反应混合物处于惰性条件(诸如氮气氛围)下,在工业背景中制备这些催化剂可能是经济上不允许的。因此,工业中需要无需在惰性条件下制备和存储的基于非贵金属的催化剂。

[0012] 原位活化催化剂前体的方法在本领域中是已知的。众所周知的实例是通过甲基铝氧烷(MAO)活化Ziegler-Natta催化剂用于由丙烯生产聚丙烯(Y.V.Kissin Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts, Elsevier, 2008, 第4章)。

[0013] 美国专利5,955,555公开了通过多甲基铝氧烷(PMAO)活化某些铁或钴PDI二价阴离子络合物用于烯烃聚合。美国专利4,729,821公开了通过施加的电势原位活化Ni-催化剂用于乙烷和乙烯的氢解。

[0014] Martinez等人阐述了在C-C成键反应中经芳基化合物的C-H键活化通过膦配体原位活化 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})_2]$ 络合物(J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 7887)。

[0015] Yi等人描述了原位形成阳离子钪氢化物络合物,其催化涉及C-H键活化的芳基酮和烯烃的区域选择性分子间偶联反应(Organometallics, 2009, 28, 426)。

[0016] 然而,就本申请发明人所知,原位活化基于非贵金属的催化剂用于氢化硅烷化反应还是未知的。因此,在氢化硅烷化工业中持续需要这样的方法。本发明提供对该需求的一种解答。

## 发明内容

[0017] 一方面,本发明涉及氢化硅烷化包含甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物的反应混合物的方法。该方法包括以下步骤:

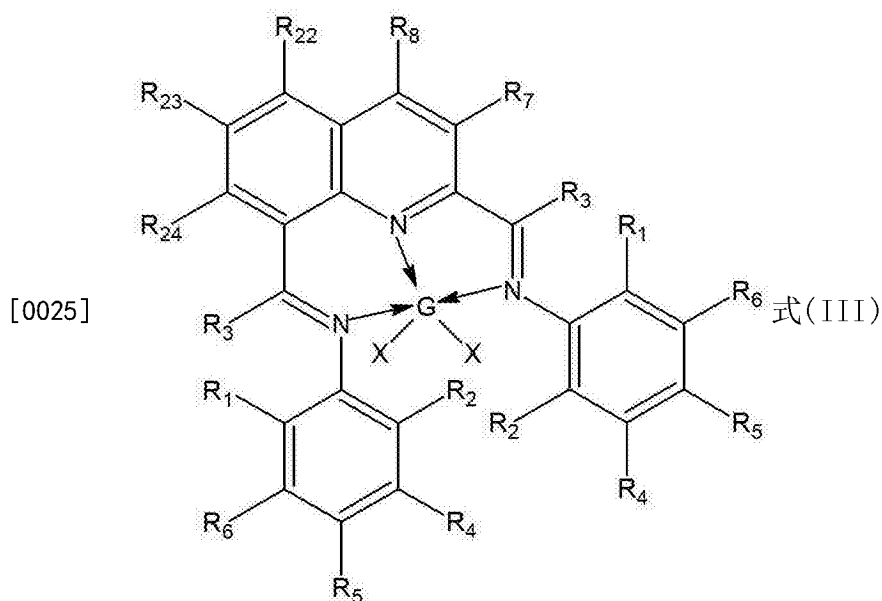
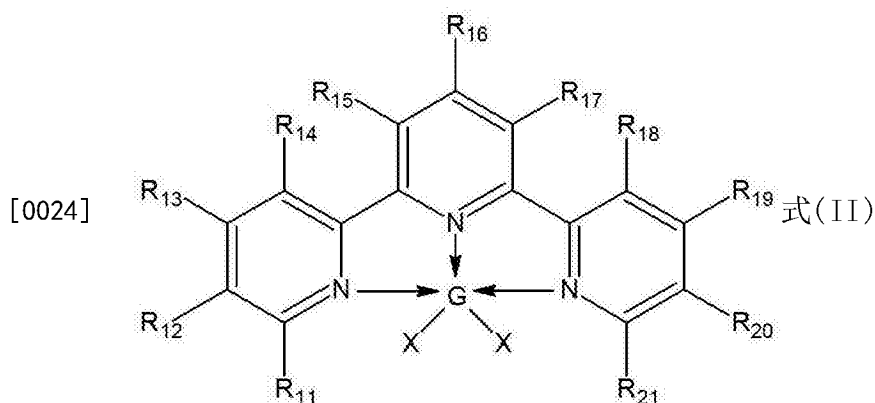
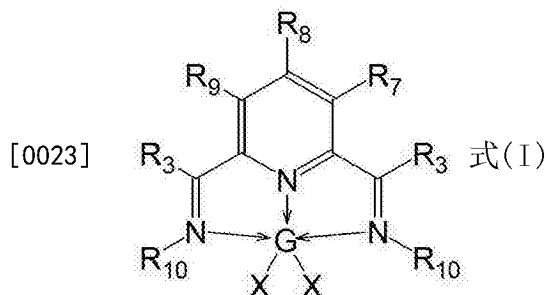
[0018] (i)提供催化剂前体,其是具有根据式(I)、(II)或(III)的结构式的络合物;

[0019] (ii)通过使所述催化剂前体与活化剂在包含至少一种选自溶剂、所述甲硅烷基氢化物、所述含有至少一个不饱和基团的化合物、及其组合的组分的液体介质存在下接触以激活所述催化剂前体,由此提供活化的催化剂;

[0020] (iii)使所述甲硅烷基氢化物和所述含有至少一个不饱和基团的化合物在所述活化的催化剂的存在下反应制得包含所述活化的催化剂或其衍生物的氢化硅烷化产物,其中步骤(ii)在步骤(iii)即将进行之前进行或者与步骤(iii)同时进行;以及

[0021] (iv)任选地移去所述活化的催化剂或其衍生物,

[0022] 其中式(I)、式(II)和式(III)是:



[0026] 其中

[0027] G为Mn、Fe、Ni或Co；

[0028]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 和 $R_{24}$ 每次出现时独立地为H、C1-18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基、取代的芳基、或者惰性基团，其中 $R_1$ - $R_3$ 、 $R_3$ - $R_7$ 、 $R_3$ - $R_9$ 、 $R_{14}$ - $R_{15}$ 和 $R_{17}$ - $R_{18}$ 中彼此邻近的任何两个任选地可一起形成环，该环是取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构，其中 $R_2$ 至 $R_9$ 和 $R_{11}$ 至 $R_{24}$ 当不为氢时任选地包含至少一个杂原子；

[0029]  $R_{10}$ 每次出现时独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基或者取代的芳基，其中 $R_{10}$ 任选地包含至少一个杂原子；以及

[0030] X为阴离子。

[0031] 另一方面，本发明涉及由包含甲硅烷基氢化物和多不饱和化合物的反应混合物选择性制备单-氢化硅烷化产物的方法。该方法包括以下步骤：

[0032] (i)提供催化剂前体，其是如上所述的具有根据式(I)、(II)或(III)的结构式的络合物；

[0033] (ii)通过使所述催化剂前体与活化剂在包含至少一种选自溶剂、所述甲硅烷基氢化物、所述多不饱和化合物、及其组合的组分的液体介质存在下接触以激活所述催化剂前体，由此提供活化的催化剂；

[0034] (iii)使所述甲硅烷基氢化物与所述多不饱和化合物在所述活化的催化剂的存在下反应从而在所述多不饱和化合物的一个不饱和基团上选择性进行氢化硅烷化，由此制得包含所述活化的催化剂或其衍生物的单-氢化硅烷化产物，其中步骤(ii)在步骤(iii)即将进行之前进行或者与步骤(iii)同时进行；以及

[0035] (iv)任选地移去所述活化的催化剂或其衍生物，

[0036] 其中所述多不饱和化合物由式(X)或式(XI)表示

[0037]  $E^1[(CH_2)_\beta CR^1=CH_2]_\alpha$ , (式X)

[0038]  $R^2_\gamma E^2[(CH_2)_\beta CR^1=CH_2]_\alpha$ , (式XI)

[0039] 其中

[0040]  $E^1$ 是包含3至25个碳原子的二价或多价脂族或芳族环状烃基、或者包含3至25个碳原子的二价或多价脂族或芳族杂环烃基，其中所述杂原子选自氧、氮、硅和硫；

[0041]  $E^2$ 是含有3至8个硅原子和3至8个氧原子的二价或多价环状硅氧烷基团；

[0042]  $R_1$ 和 $R_2$ 每次出现时独立地为氢或者包含1至8个碳原子的烃基；

[0043]  $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 每次出现时独立地为整数，其中 $\alpha$ 是2至6； $\beta$ 是0至6；以及 $\gamma$ 是0至4；以及

[0044] 其中在所述甲硅烷基氢化物中的Si-H官能团与在所述不饱和化合物中的烯基官能团的摩尔比是约(0.5/ $\alpha$ )至约(1.1/ $\alpha$ )。

[0045] 又一方面，本发明公开了由上述选择性单-氢化硅烷化方法制得的组合物，其中该组合物包含单-氢化硅烷化产物和双-氢化硅烷化产物；其中单-氢化硅烷化产物与双-氢化硅烷化产物的重量比大于约1.8，并且其中所述组合物包含式(I)、(II)或(III)的络合物或其衍生物。

[0046] 当阅读以下具体实施方式时，这些和其它方面将变得显而易见。

## 具体实施方式

[0047] 现已出乎预料地发现包含三联吡啶、吡啶二亚胺或基于喹啉的三配位氮配体的基于非贵金属的五配位络合物可通过还原剂原位活化以产生用于甲硅烷基氢化物和不饱和烃的氢化硅烷化的有效催化剂。

[0048] 如本申请所使用,应理解“原位”是指(1)催化剂前体在催化剂前体存在于所述甲硅烷基氢化物和饱和底物的反应混合物中时得到活化,或者(2)催化剂前体在部分或完全活化的催化剂存在于所述甲硅烷基氢化物和饱和底物的反应混合物中之前得到部分或完全活化。它意在包括以下情形:(a)使催化剂前体与活化剂在溶剂存在下接触以提供掺加物,紧接着使掺加物与所述甲硅烷基氢化物和饱和底物接触,或者(b)使催化剂前体与活化剂在所述甲硅烷基氢化物存在下接触以提供掺加物,紧接着使该掺加物与饱和底物和必要时剩余量的所述甲硅烷基氢化物接触,或者(c)使催化剂前体与活化剂在饱和底物存在下接触以提供掺加物,紧接着使该掺加物与所述甲硅烷基氢化物和必要时剩余量的饱和底物接触,或者(d)使催化剂前体与活化剂在使催化剂前体与所述甲硅烷基氢化物和饱和底物接触的同时或者之后接触。

[0049] “紧接着”是指小于24小时、优选小于2小时、更优选小于30分钟的时间,这取决于所使用的具体催化剂前体和活化剂的性质。

[0050] 上面已经描述了催化剂前体,即式(I)、(II)或(III)络合物。在这些式中,G可以是所有价态的Mn、Fe、Ni或Co。有利地,G是铁或钴。更有利地,M是Fe,诸如Fe(II)和Fe(III)。

[0051] X可以是 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $CF_3R^{40}SO_3^-$ 或 $R^{50}COO^-$ ,其中 $R^{40}$ 是共价键或者C1-C6烷基,并且 $R^{50}$ 是C1-C10烷基。优选地,X是 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ ,更优选 $Cl^-$ 或者 $Br^-$ 。

[0052]  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 和 $R_{24}$ 每次出现时独立地为H、C1-18烷基,具体地C1-C10烷基,更具体地C1-C6烷基、C1-C18取代的烷基,优选C1-C10取代的烷基,更优选C1-C6取代的烷基、芳基、取代的芳基、或者惰性基团。在一些实施方式中, $R_1$ - $R_3$ 、 $R_3$ - $R_7$ 、 $R_3$ - $R_9$ 、 $R_{14}$ - $R_{15}$ 和 $R_{17}$ - $R_{18}$ 中彼此邻近的任何两个任选地可一起形成环,该环是取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构。 $R_2$ 至 $R_9$ 和 $R_{11}$ 至 $R_{24}$ 当不为氢时可任选地包含至少一个杂原子,例如,氧原子、硅原子或者卤素。

[0053]  $R_{10}$ 每次出现时独立地为C1-C18烷基,具体地C1-C10烷基,更具体地C1-C6烷基、C1-C18取代的烷基,具体地C1-C10取代的烷基,更具体地C1-C6取代的烷基、芳基或者取代的芳基,其中 $R_{10}$ 任选地包含至少一个杂原子。

[0054] 如本申请所使用,“烷基”包括直链、支化和环状的烷基。烷基的具体和非限制性实例包括但不限于甲基、乙基、丙基和异丁基。

[0055] 本申请的术语“取代的烷基”是指包含一个或多个取代基的烷基,所述取代基在包含这些取代基的化合物所经受的工艺条件下为惰性。取代基也基本上不干扰本申请所述的氢化硅烷化工艺。在一种实施方式中,取代基是本申请所定义的惰性官能团。

[0056] 本申请的术语“芳基”是指已经从其中移出一个氢原子的任何芳族烃的非限制性基团。芳基可以具有一个或多个芳环,该芳环可以是稠合的、通过单键或其它基团连接的。芳基的具体和非限制性实例包括但不限于甲苯基、二甲苯基、苯基和萘基。

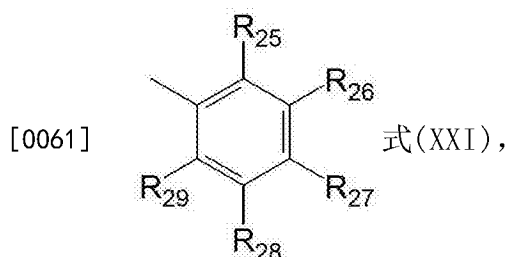
[0057] 本申请的术语“取代的芳基”是指包含一个或多个取代基的芳族基团,所述取代基在包含这些取代基的化合物所经受的工艺条件下是惰性的。该取代基也基本上不干扰本申请描述的氢化硅烷化方法。类似于芳基,取代的芳基可以具有一个或多个芳环,该芳环可以

是耦合的、通过单键或其它基团连接的；但是，当取代的芳基具有杂芳环时，取代的芳基中的自由价可以指向杂芳环的杂原子（例如氮）而非碳原子。若未另外指出，则本申请的取代的芳基中的取代基包含0至约30个碳原子，具体0至20个碳原子，更具体0至10个碳原子。在一种实施方式中，所述取代基是本申请所定义的惰性官能团。

[0058] 本申请的术语“惰性官能团”是指除了烃基或取代的烃基之外的基团，该基团在包含该基团的化合物所经受的工艺条件下为惰性的。惰性官能团也基本上不干扰本申请描述的氢化硅烷化方法。惰性官能团的实例包括卤素（氟、氯、溴和碘），醚例如-OR<sup>30</sup>，其中R<sup>30</sup>是烃基或取代的烃基。

[0059] 本申请的术语“杂原子”是指除碳之外的第13-17族元素中的任何元素，并且可以包括例如氧、氮、硅、硫、磷、氟、氯、溴和碘。

[0060] 在一些实施方式中，本申请披露的催化剂前体包括具有以下取代基的式(I)的那些：(1)至少一个R<sub>10</sub>是



[0062] 其中R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>28</sub>和R<sub>29</sub>每次出现时独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基、取代的芳基或者惰性官能团，其中R<sub>25</sub>至R<sub>29</sub>当不为氢时任选地包含至少一个杂原子；和/或(2)至少一个R<sub>10</sub>是C1-C6烷基，和/或(3)R<sub>3</sub>是甲基；和/或(4)R<sub>7</sub>-R<sub>9</sub>是氢。

[0063] 在式(XXI)中，有利地，R<sub>27</sub>是氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基；和/或R<sub>25</sub>和R<sub>29</sub>二者是甲基、乙基、正丙基或异丙基；和/或R<sub>26</sub>和R<sub>28</sub>是氢。

[0064] 在式(II)中，在一些实施方式中，R<sub>16</sub>是芳基或者取代的芳基，和/或R<sub>11</sub>至R<sub>15</sub>、R<sub>17</sub>至R<sub>21</sub>是氢。在其它一些实施方式中，R<sub>11</sub>至R<sub>21</sub>是氢。

[0065] 在一些实施方式中，式(III)催化剂前体具有以下取代基：(1)R<sub>1</sub>至R<sub>3</sub>是甲基，R<sub>4</sub>至R<sub>8</sub>是氢，R<sub>22</sub>至R<sub>24</sub>是氢；或者(2)R<sub>1</sub>和R<sub>3</sub>是甲基，R<sub>2</sub>是氢，R<sub>4</sub>至R<sub>8</sub>是氢，R<sub>22</sub>至R<sub>24</sub>是氢；或者(3)R<sub>1</sub>至R<sub>3</sub>和R<sub>5</sub>是甲基，R<sub>4</sub>是氢，R<sub>6</sub>至R<sub>8</sub>是氢，R<sub>22</sub>至R<sub>24</sub>是氢。

[0066] 制备本发明的催化剂前体的方法是本领域技术人员已知的。式(I)的络合物可通过使PDI配体与金属卤化物如FeBr<sub>2</sub>反应制备。通常，PDI配体通过适当的胺或苯胺与2,6-二乙酰基吡啶及其衍生物的缩合制备。若需要，PDI配体可通过已知的芳族取代化学进一步改性。制备式(II)络合物的示例性方法可参见Reiff等人的Inorganic Chemistry(1969), 8(9), 2019-2021。制备式(III)络合物的示例性方法描述于Zhang等人的Organometallics, 2010, 29(5), 第1168-1173页中。

[0067] 式(I)、(II)和(III)的金属络合物可原位活化以产生有效于选择性催化工业实践的氢化硅烷化反应的活性催化剂。例如，这些催化剂前体可用于涉及以下的反应中：(1)硅烷流体与末端不饱和聚合物的交联，和(2)末端不饱和胺与叔硅烷的氢化硅烷化反应。因此，本发明的催化剂前体可用于制备有用的有机硅产品，所述产品包括但不限于涂料例如隔离涂料，室温硬化产品，密封剂，粘合剂，用于农业和个人护理应用的产品，以及用于使聚

氨酯泡沫体稳定的有机硅表面活性剂。

[0068] 适于本发明的活化剂包括如Chem. Rev. 1996, 96, 877-910中所述的在氮气存在下具有相对于二茂铁的比-0.6v更负的还原电势的还原剂。在一种实施方式中,所述还原剂相对于二茂铁的还原电势为-2.8至-3.1v。示例性还原剂包括但不限于萘基钠、Mg(丁二烯)·2THF、Mg(蒽)·3THF、NaEt<sub>3</sub>BH、LiEt<sub>3</sub>BH、二异丁基氢化铝、及其组合。

[0069] 当用作氢化硅烷化反应的催化剂前体时,式(I)、(II)和(III)的络合物可以担载或固定在载体材料上,所述载体材料例如,碳、二氧化硅、氧化铝、MgCl<sub>2</sub>或氧化锆;或聚合物或预聚物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、或聚(氨基苯乙烯)。金属络合物也可以担载在树状大分子上。

[0070] 在一些实施方式中,针对使本发明的催化剂前体与载体连接的目的,期望的是,具有结构式(I)、(II)和(III)的金属络合物的R<sub>1</sub>至R<sub>9</sub>或者R<sub>11</sub>至R<sub>24</sub>中的至少一个具有有效共价连接于载体的官能团。示例性的官能团包括但不限于SH、COOH、NH<sub>2</sub>或OH基团。

[0071] 在某些实施方式中,二氧化硅担载的催化剂或催化剂前体可以经开环易位聚合(ROMP)技术制备,如在以下文献中讨论,例如Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, No. 5, 第645-653页;Journal of Chromatography A, 1025(2003)65-71。

[0072] 在一些实施方式中,催化剂前体可通过以下方式固定在树状大分子表面上:Si-Cl键接的源树状大分子和官能化的式(I)、(II)和(III)络合物在碱的存在下的反应,如由Kim等人在Journal of Organometallic Chemistry 673(2003)77-83中说明。

[0073] 担载或者未担载的本发明催化剂前体可以原位活化,以产生用于氢化硅烷化包含甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物的组合物的活性催化剂。该方法包括以下步骤:(i)提供根据式(I)、式(II)或式(III)的络合物,(ii)在该络合物与所述组合物即将接触之前、或者在该络合物与所述组合物接触的同时或之后,使所述络合物与活化剂任选地在溶剂的存在下接触,以引起所述甲硅烷基氢化物与所述含有至少一个不饱和基团的化合物反应,制得包含所述络合物和/或络合物衍生物的氢化硅烷化产物,以及(iii)任选地从所述氢化硅烷化产物中移去络合物和/或络合物衍生物。

[0074] 本申请的术语“不饱和的”是指一个或多个双键或三键。在一种优选的实施方式中,其是指碳-碳双键或三键。

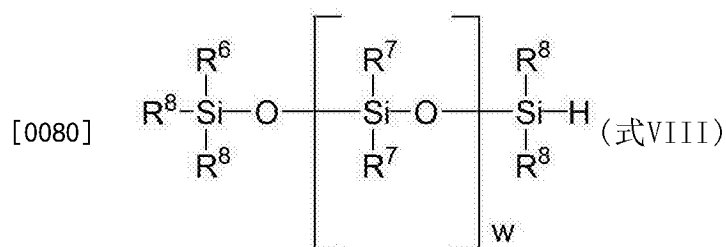
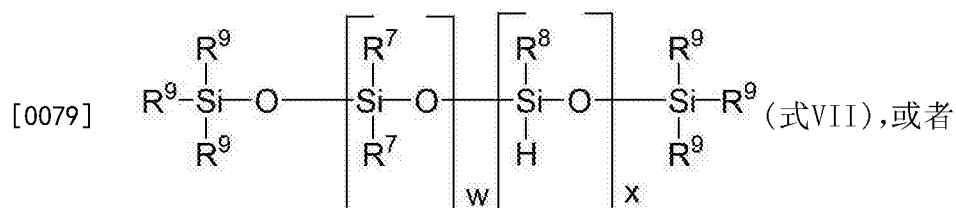
[0075] 氢化硅烷化过程的温度范围是-50°C至250°C,有利地,-10至150°C。所述甲硅烷基氢化物和所述具有至少一个不饱和基团的化合物通常以下述的摩尔比混合:约0.5:2至约1:0.8,有利地,约0.8:1.3至约1:0.9,更有利地,以1:1的反应性基团的摩尔比。还原剂或活化剂与催化剂前体的摩尔比是约5:1至0.8:1,有利地,约2:1至0.8:1,更有利地,约1.2:1至约0.8:1。催化剂在反应混合物中的量以混合物的总物料中的金属的ppm水平计算为1-10,000ppm,有利地,10-5000ppm,更有利地,20-2000ppm。对于原位活化,氮气气氛是优选的,但是不是绝对必要的。

[0076] 在氢化硅烷化反应中使用的甲硅烷基氢化物没有具体限制。它可以是选自以下的任何化合物: $R_aSiH_{4-a}$ 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $HSiR_a(OR)_{3-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 、 $R_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ 、 $(RO)_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ 及其组合。所述甲硅烷基氢化物可包含线型、支化或者环状结构,或者其组合。如申请所使用,R每次出现时独立地为C1-C18烷基,具体地C1-C10烷基,更具体地C1-C6烷基、C1-C18取代的烷基,具体地C1-C10取代的烷基,更具体地C1-C6取

代的烷基、芳基和取代的芳基,其中R任选地包含至少一个杂原子,a每次出现时独立地具有1至3的值,f的值为1至8,e的值为1至11,p、u、v、y和z各自独立地为0至20,w和x为0至1000,条件是p+x+y等于1至3000,并且所述甲硅烷基氢化物中所有元素的化合价得到满足。优选地,f是2至4,e是1-3,p、u、v、y和z是0至10,w和x是0至100,其中p+x+y等于1至100。

[0077] 如本申请所使用,“M”基团表示式 $R'_3SiO_{1/2}$ 的单官能基团,“D”基团表示式 $R'_2SiO_{2/2}$ 的双官能基团,“T”基团表示式 $R'SiO_{3/2}$ 的三官能基团,“Q”基团表示式 $SiO_{4/2}$ 的四官能基团,“M<sup>h</sup>”基团表示 $H_gR'_{3-g}SiO_{1/2}$ ,“T<sup>h</sup>”基团表示 $HSiO_{3/2}$ ,“D<sup>h</sup>”基团表示 $R'HSiO_{2/2}$ 。如本申请所使用,g是0至3的整数。R'每次出现时独立地为C1-C18烷基,具体地C1-C10烷基,更具体地C1-C6烷基、C1-C18取代的烷基,具体地C1-C10取代的烷基,更具体地C1-C6取代的烷基、芳基和取代的芳基,其中R'任选地包含至少一个杂原子。

[0078] 在一些实施方式中,所述甲硅烷基氢化物具有以下结构:



[0081] 其中R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>每次出现时独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基或者取代的芳基,R<sup>6</sup>是氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基或者取代的芳基,w和x独立地是大于或等于0。

[0082] 在氢化硅烷化反应中使用的所述包含不饱和基团的化合物包括但不限于不饱和聚酯,诸如烷基-封端的烯丙基聚酯、乙烯基官能化的烷基封端的烯丙基或甲基烯丙基聚酯;末端不饱和胺,诸如烯丙基胺、N,N-二甲基烯丙基胺;炔烃;C2-C18烯烃,优选α-烯烃,诸如1-辛烯;不饱和环烷基环氧化物,包括氧化苧烯和乙烯基环己基环氧化物,诸如4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物;不饱和烷基环氧化物,包括1,2-环氧-7-辛烯、1,2-环氧-9-癸烯、一氧化丁二烯、2-甲基-2-乙烯基环氧乙烷、1,2-环氧-5-己烯和烯丙基缩水甘油基醚;末端不饱和丙烯酸酯或者丙烯酸甲酯;不饱和芳基醚;不饱和芳族烃诸如苯乙烯;不饱和环烷烃,诸如三乙烯基环己烷;乙烯基官能化的聚合物,诸如末端不饱和聚氨酯聚合物;以及乙烯基官能化的硅烷和乙烯基官能化的硅氧烷。

[0083] 适用于氢化硅烷化反应的不饱和聚酯优选是具有以下通式的聚氧化烯:

[0084]  $R^1(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^3)_w-OR^2$  (式IV), 或者

[0085]  $R^2O(CHR^3CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^4_2-C\equiv C-CR^4_2-(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^3)_wR^5$  (式V), 或者

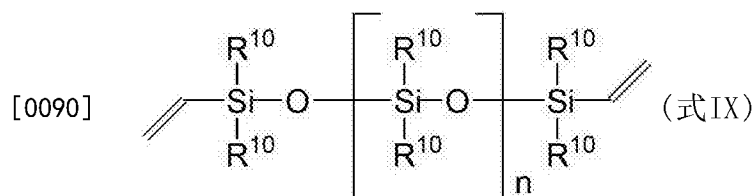
[0086]  $H_2C=CR^4CH_2O(CH_2OCH_2)_z(CH_2OCHR^3)_wCH_2CR^4=CH_2$  (式VI)

[0087] 其中R<sup>1</sup>是指含有2至10个碳原子的不饱和有机基团诸如烯丙基、甲基烯丙基、丙炔基或者3-戊炔基。当不饱和度是烯烃时,期望不饱和度处于末端从而促进平稳的氢化硅烷

化。然而,当不饱和度是三键时,不饱和度可以是在内的。 $R^2$ 是乙烯基,或者含有1至8个碳原子的聚醚封端基团诸如烷基: $CH_3$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ 或者 $i-C_8H_{17}$ ,酰基诸如 $CH_3COO$ 、 $t-C_4H_9COO$ , $\beta$ -酮酯基团诸如 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$ 或三烷基甲硅烷基。 $R^3$ 和 $R^4$ 是一价烃基诸如C1-C20烷基例如,甲基、乙基、异丙基、2-乙基己基、十二烷基和硬酯基,或者芳基例如苯基和萘基,或者烷芳基例如苄基、苯基乙基和壬基苯基,或者环烷基例如环己基和环辛基。 $R^4$ 也可以说氢。 $R^3$ 和 $R^4$ 最优选是甲基。 $R^5$ 是乙烯基或者如上针对 $R^2$ 定义的含有1至8个碳原子的聚醚封端基团。 $z$ 每次出现时是包括端点在内的0至100并且 $w$ 每次出现时是包括端点在内的0至100。 $z$ 和 $w$ 的优选值是包括端点在内的1至50。

[0088] 乙烯基官能化的硅氧烷是 $Q_uT_vT_p^{vi}D_wD^{vi}_xM^{vi}_yM_z$ ,其中 $Q$ 是 $SiO_{4/2}$ , $T$ 是 $R'SiO_{3/2}$ , $T^{vi}$ 是 $R^{12}SiO_{3/2}$ , $D$ 是 $R'_2SiO_{2/2}$ , $D^{vi}$ 是 $R'R^{12}SiO_{2/2}$ , $M^{vi}$ 是 $R'_gR^{12}_{3-g}SiO_{1/2}$ , $M$ 是 $R'_3SiO_{1/2}$ ;  $R^{12}$ 是乙烯基; $R'$ 每次出现时独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基、取代的芳基,其中 $R'$ 任选地包含至少一个杂原子; $g$ 各自具有1至3的值, $p$ 是0至20, $u$ 是0至20, $v$ 是0至20, $w$ 是0至5000, $x$ 是0至5000, $y$ 是0至20, $z$ 是0至20,条件是 $v+p+w+x+y$ 等于1至10,000,并且在所述含有至少一个不饱和基团的化合物中所有元素的价键得到满足。

[0089] 在一些实施方式中,适宜的乙烯基官能化的硅氧烷由式(IX)表示:



[0091] 其中 $R^{10}$ 每次出现时独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、乙烯基、芳基或者取代的芳基, $n$ 是大于或等于0。

[0092] 乙烯基官能化硅烷是 $R^{14}_aSiR^{15}_{4-a}$ ,其中 $R^{14}$ 是C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基、取代的芳基,其中 $R^{14}$ 任选地包含至少一个杂原子, $R^{15}$ 是乙烯基,其中 $a$ 是0至3。

[0093] 本发明的金属络合物也可以用于制备甲硅烷基化的聚氨酯的方法,该方法包括以下步骤:使末端不饱和的聚氨酯聚合物与甲硅烷基氢化物在由式(I)、(II)或(III)的催化剂前体原位产生的催化剂存在下接触。

[0094] 通过活化剂活化之后,式(I)、(II)和(III)络合物在催化氢化硅烷化反应方面是有效且具有选择性的。例如,当本发明的金属络合物用于烷基-封端的烯丙基聚醚和包含不饱和基团的化合物的氢化硅烷化反应时,反应产物基本上不含未反应的烷基-封端的烯丙基聚醚及其异构化产物。在一种实施方式中,反应产物不包含未反应的烷基-封端的烯丙基聚醚及其异构化产物。而且,当包含不饱和基团的化合物是不饱和胺化合物时,氢化硅烷化产物基本上不含不饱和胺化合物的内加成产物和异构化产物。如本申请所使用,“基本上不含”是指至多10wt%,优选为5wt%,基于氢化硅烷化产物的总重量。“基本上不含内加成产物”是指硅加成至末端碳。

[0095] 因此,在一些实施方式中,本发明还涉及由上述方法制备的组合物。这些组合物包含所述甲硅烷基氢化物和具有至少一个不饱和基团的化合物以及式(I)、(II)或(III)的络合物或其衍生物的氢化硅烷化产物。在一些实施方式中,组合物还包含源于所述还原剂的衍生物。

[0096] 在通过活化剂原位活化之后,式(I)、(II)或(III)的催化剂前体在单-氢化硅烷化多不饱和化合物方面是有效的。因此,在一种实施方式中,本发明公开了用于选择性单-氢化硅烷化包含甲硅烷基氢化物和多不饱和化合物的组合物的方法。该方法包括以下步骤:(i)提供催化剂前体,其是如上所述的具有根据式(I)、式(II)或式(III)的结构式的络合物,任选地在溶剂的存在下提供;(ii)通过使所述催化剂前体与活化剂在包含至少一种选自溶剂、所述甲硅烷基氢化物、所述多不饱和化合物、及其组合的组分的液体介质存在下接触以激活所述催化剂前体,由此提供活化的催化剂;(iii)使所述甲硅烷基氢化物与所述多不饱和化合物在所述活化的催化剂的存在下反应从而在所述多不饱和化合物的一个不饱和基团上选择性进行氢化硅烷化,由此制得包含所述活化的催化剂或其衍生物的单-氢化硅烷化产物,其中步骤(ii)在步骤(iii)即将进行之前进行或者与步骤(iii)同时进行;以及(iv)任选地移去所述活化的催化剂或其衍生物。单-氢化硅烷化产物可随后通过例如蒸馏从反应混合物中回收。

[0097] 多不饱和化合物由式(X)或式(XI)表示:

[0098]  $E^1[(CH_2)_\beta CR^1=CH_2]_a$ , (式X)

[0099]  $R^2_\gamma E^2[(CH_2)_\beta CR^1=CH_2]_a$ , (式XI)

[0100] 在式(X)中, $E^1$ 是包含3至25个碳原子的二价或多价脂族或芳族环状烃基,或者含有3至25个碳原子的二价或多价脂族或芳族杂环烃。适宜的杂原子包括不限于氧、氮、硅和硫。在一种实施方式中, $E^1$ 包含4至20个碳原子。在另一种实施方式中, $E^1$ 包含4至15个碳原子。示例性 $E^1$ 包括脂族环状烃,诸如环己基;芳族环状烃,诸如苯环;杂环部分,诸如氰脲酸酯、异氰脲酸酯或者三嗪环。有利地, $E^1$ 是环己基或苯环。

[0101] 在式(XI)中, $E^2$ 是含有3至8个硅原子和3至8个氧原子的二价或多价环状硅氧烷基团。示例性 $E^2$ 包括环三硅氧烷环和环四硅氧烷环。

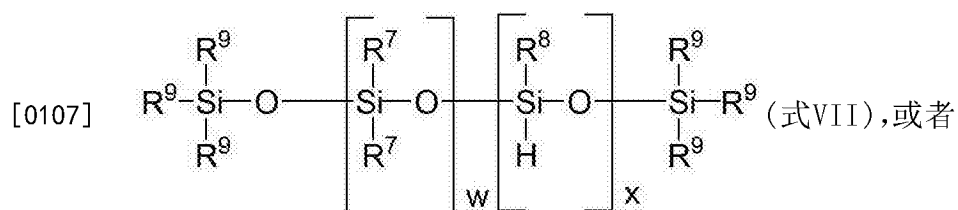
[0102] 在式(X)和式(XI)中, $R_1$ 和 $R_2$ 每次出现时独立地为氢或者包含1至8个碳原子的烃基。在一种实施方式中, $R^1$ 是氢或C1-C4烷基。在另一种实施方式中, $R^2$ 是氢、甲基或乙基。

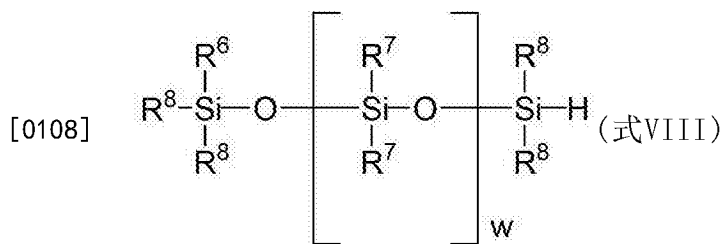
[0103]  $A$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 每次出现时独立地为整数。 $a$ 的值为2至6,优选3至6; $\beta$ 的值为0至6,有利地,0至2;以及 $\gamma$ 的值为0至4。

[0104] 有利地,多不饱和化合物是多烯基化合物。多烯基化合物的实例是三乙烯基环己烷、三乙烯基苯、四乙烯基环丁烷、三乙烯基三甲基环三硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、三烯丙基氰脲酸酯和三烯丙基异氰脲酸酯。三乙烯基环己烷是优选的。

[0105] 在氢化硅烷化反应中使用的甲硅烷基氢化物没有具体限制,并且已经在上文中进行了描述。在一些实施方式中,所述甲硅烷基氢化物具有以下结构中的一种:

[0106]  $R^3_a(R^4O)_bSiH$  (式XV)





[0109] 其中 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 和 $\text{R}^9$ 每次出现时独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基或者取代的芳基， $\text{R}^6$ 是氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、芳基或者取代的芳基， $w$ 和 $x$ 独立地是大于或等于0， $a$ 和 $b$ 是0至3的整数，条件是 $a+b=3$ 。

[0110] 示例性的适用于本发明的选择性单-氢化硅烷化方法的甲硅烷基氢化物包括但不限于：三烷基硅烷，如 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ ；三烷氧基硅烷，如 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ ；氢化二硅氧烷，如 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ；氢化三硅氧烷，如 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ ；以及氢化环硅氧烷，如 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ 和 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ 。

[0111] 在待反应形成单-氢化硅烷化产物的组合物中，在所述甲硅烷基氢化物中的Si-H官能团与在所述多不饱和化合物中的烯基官能团的摩尔比是约 $(0.5/a)$ 至约 $(1.1/a)$ ，其中 $a$ 是2至6的整数。若该摩尔比低于约 $(0.5/a)$ ，则反应最终得到大量的未反应的多不饱和化合物。若该摩尔比大于约 $(1.1/a)$ ，则反应会产生过量的双-氢化硅烷化产物，由此导致选择性降低。有利地，该摩尔比是约 $(1/a)$ 。通过向包含多不饱和化合物和如上所述的基于非贵金属的催化剂前体的反应混合物中缓慢加入所述甲硅烷基氢化物将有利于选择性单-氢化硅烷化。

[0112] 催化剂前体在反应混合物中的量基于反应混合物的总物料中的非贵金属催化剂前体计算为1-10,000百万分率(ppm)，具体地10-5000ppm，更具体地20-2000ppm。

[0113] 导致选择性单-氢化硅烷化的反应温度可以是约 $-50^\circ\text{C}$ 至约 $120^\circ\text{C}$ ，具体地 $0^\circ\text{C}$ 至 $80^\circ\text{C}$ ，更具体 $10^\circ\text{C}$ 至 $60^\circ\text{C}$ 。由于氢化硅烷化是放热反应，可能有必要冷却以控制温度在窄范围，这取决于所用的具体多不饱和化合物和甲硅烷基氢化物。

[0114] 溶剂有助于溶解催化剂以及控制反应速率。烃溶剂诸如甲苯和戊烷是适宜的。将所述甲硅烷基氢化物溶解于溶剂中并将溶液缓慢加入包含多不饱和化合物和本发明催化剂的反应混合物中将有利于选择性单-氢化硅烷化。有效的加入速率是使反应放热和双-氢化硅烷化程度二者最小化的加入速率。

[0115] 在另一实施方式中，本发明公开了由上述选择性单-氢化硅烷化方法制备的组合物。在该组合物中，单-氢化硅烷化产物与双-氢化硅烷化产物之比大于约1.8，具体地大于约3，更具体地大于约4。

[0116] 另一优选的实施方式是通过氢化硅烷化三乙烯基环己烷制备的组合物。该组合物包含具有以下通式中一种的单甲硅烷基化二乙烯基环己烷产物：

[0117] 式XII： $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR})_3$

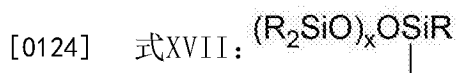
[0118] 式XIII： $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiR}_3$

[0119] 式XIV： $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$

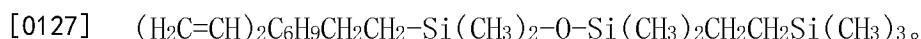
[0120] 在式XII和式XIII中， $\text{R}$ 表示支化或直链的C1-C20烷基、C3-C20环脂族或芳族基团。所述基团无需都在单一分子中。因此，在式XIII中，一个 $\text{R}$ 基团可以是辛基，另一 $\text{R}$ 基团为甲

基,第三个R基团为叔丁基。在优选的式XII和式XIII化合物中R是甲基、乙基或异丙基。

[0121] 在式XIV中,Y是通式(XV)、(XVI)或(XVII)的一价硅氧烷基,其中R表示支化或直链的C1-C20烷基、C3-C20环脂族或芳族基团,x大于或等于零。



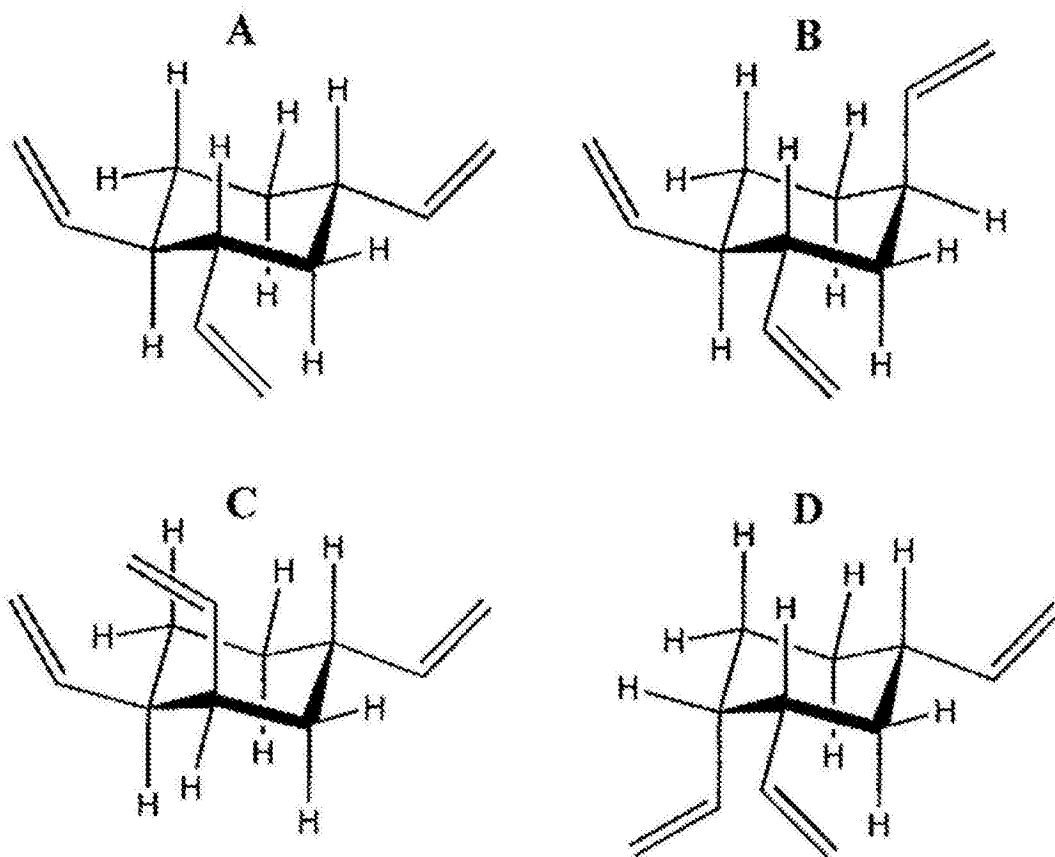
[0125] 式XIV的单-氢化硅烷化化合物的实例是



[0128] 商业化的三乙烯基环己烷主要以立体异构体混合物的形式出现,其中乙烯基位于1,2和4位。然而,具有1,2,3-和1,3,5-乙烯基取代的立体异构体也是已知的。以下说明书基于1,2,4-异构体混合物,但是它们也通常适用于其它两种三取代的异构体混合物。

[0129] 在1,2,4-三乙烯基环己烷立体异构体中,差异在于乙烯基相对于彼此的取向(顺式与反式),以及相对于环己烷环的取向(平伏与轴向)。这导致总共8种立体异构体,其以4对成镜像的对映异构体出现。这4对各自相对于彼此是非对映异构体,其可通过仔细蒸馏从混合物中彼此分离。在各对的对映异构体之间通过蒸馏不发生分离。因此,可得到4种组分,各自是两种镜像对映异构体的外消旋混合物。这4种组分在下文中将分别称之为异构体A、异构体B、异构体C和异构体D。它们的名称A、B、C或D基于其使用多重蒸馏柱收集的次序:A首先收集,D最后收集。

[0130] 尽管原则上能够分离异构体A、B、C和D,但是这在实践中是不简单的。所有4个异构体的沸点落入非常窄的温度范围内:约3°C或更小。而且,两对异构体(异构体A和B,以及异构体C和D)在彼此相差1°C以下沸腾。在这种窄沸程内甚至仅分离两组分需要优良的柱子和严格的过程控制。出现4种组分而不是两组分使得分离显著地更具挑战性。产生另外的复杂性,因为商购的三乙烯基环己烷混合物还包含过多的其它杂质,所述杂质的大部分具有与三乙烯基环己烷接近的沸点。杂质由比三乙烯基环己烷沸点低的物质和比三乙烯基环己烷沸点高的物质组成。



[0131]

[0132] 图式1:

[0133] 1,2,4-三乙烯基环己烷的4种异构形式(A、B、C和D)

[0134] 二维NMR相关谱(COSY)用于指认在异构体A、B、C和D馏分中的乙烯基的取向。在异构体A中的乙烯基都是平伏的,然而在异构体B中仅在1和2位的那些是平伏的而在4位是轴向的。在异构体C中,在2位的乙烯基是轴向的,在1和4位的那些是平伏的。在异构体D中,轴向乙烯基位于1位;平伏的乙烯基位于2和4位。异构体A、B、C和D的结构示于图式1中。这些差异结构决定了三乙烯基环己烷立体异构体的反应性和单-氢化硅烷化产物的选择性。

[0135] 当三乙烯基环己烷立体异构体的未蒸馏混合物或者标记为异构体A和异构体B单独的馏分的氢化硅烷化使用本发明的催化剂例如铁吡啶亚胺催化剂催化时,甲硅烷基的最初加成优先发生在环己烷环的4位。对于A馏分中的立体异构体,这种优先性是显著较高的。因此,不但实现选择性单-氢化硅烷化,而且还在4位实现区域选择性单-氢化硅烷化。作为对比,三乙烯基环己烷的铂催化氢化硅烷化导致甲硅烷基官能团随机加成至乙烯基,但是针对1、2或4位没有特别优先性。

[0136] 本发明的催化剂前体例如式(I)的络合物在原位活化之后允许由异构体A和三乙氧基硅烷选择性合成1,2-二乙烯基,4-(2-三乙氧基甲硅烷基-乙基)环己烷,产率为至少65wt%,优选至少75wt%。单-氢化硅烷化产物与双-氢化硅烷化产物的重量比大于2,优选大于4,最优选大于6。1,2-二乙烯基,4-(2-三乙氧基甲硅烷基乙基)环己烷是合成用于改善汽车轮胎的耐滚性和耐磨性的硫化硅烷中的关键中间体。因此,本发明提供了选择性制备该重要的中间体的有用方式。

[0137] 类似地,可用于均聚物和共聚物膜的1,2-二乙烯基-4-(2-七甲基三硅氧烷基)环己烷通过原位活化的催化剂前体(例如式(I)的铁吡啶二亚胺络合物)催化的异构体A和/或

异构体B与二(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷的反应区域选择性制备。单-氢化硅烷化产物与双-氢化硅烷化产物的重量比大于3,优选大于4,最优选大于6。

[0138] 本发明的催化剂前体在活化之后,指引异构体C的单-氢化硅烷化至环己烷环的1和4位上的任一平伏的乙烯基上。双-氢化硅烷化也几乎全部发生在这两位置上。因此,针对异构体C,实现区域选择性双-氢化硅烷化。异构体D还显示区域选择性双-氢化硅烷化的优先性。然而,加成发生在与环己烷环的2和4位相连的乙烯基上。

[0139] 因此,在一种实施方式中,本发明涉及用于由包含甲硅烷基氢化物和1,2,4-三乙烯基环己烷的反应混合物选择性制备单-氢化硅烷化产物的方法,包括:(i)提供催化剂前体,其是具有根据式(I)、式(II)或式(III)的结构式的络合物,(ii)通过使催化剂前体与活化剂在包含至少一种选自溶剂、所述甲硅烷基氢化物、1,2,4-三乙烯基环己烷及其组合的组分的液体介质存在下接触,激活所述催化剂前体,由此提供活化的催化剂;(iii)使所述甲硅烷基氢化物与1,2,4-三乙烯基环己烷在所述活化的催化剂的存在下反应使得氢化硅烷化选择性发生在1,2,4-三乙烯基环己烷的4位上,由此制备单-氢化硅烷化产物,其中步骤(ii)在步骤(iii)即将进行之前进行或者与步骤(iii)同时进行。在甲硅烷基氢化物中的Si-H官能团与在三乙烯基环己烷中的烯基官能团的摩尔比是约(0.5:3)至约(1.1:3);以及其中来自所述甲硅烷基氢化物的甲硅烷基选择性加成至1,2,4-三乙烯基环己烷的4位。

[0140] 在该方法中,所述甲硅烷基氢化物可以是三乙氧基硅烷或者二(三甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷。所述三乙烯基环己烷可以是三乙烯基环己烷立体异构体的混合物或者三乙烯基环己烷异构体A和/或三乙烯基环己烷异构体B。

[0141] 除了有效于催化选择性单-氢化硅烷化反应之外,本发明的催化剂前体在活化后还有效于催化选择性双-氢化硅烷化反应。在一些实施方式中,本发明提供由包含甲硅烷基氢化物和含有至少3个不饱和基团的化合物的组合物选择性制备双-氢化硅烷化反应产物的方法。

[0142] 说明性地,对于1,2,4-三乙烯基环己烷的异构体C,单-氢化硅烷化发生在环己烷环的1和4位的任一平伏的乙烯基上。双-氢化硅烷化几乎全部发生在环己烷环的1和4位上。因此,针对异构体C,实现了区域选择性双-氢化硅烷化。1,2,4-三乙烯基环己烷的异构体D还显示区域选择性双-氢化硅烷化的优先性。对于异构体D,加成发生在与环己烷环的2和4位相连的乙烯基上。

[0143] 以下实施例意在说明而非以任何方式限制本发明的范围。除非明确指出,否则所有的份和百分比均基于重量并且所有的温度均以摄氏度计。

[0144] 实施例

[0145] 使用以下缩写和术语:

[0146] bs-宽的单峰

[0147] s-单峰

[0148] t-三重峰

[0149] bm-宽的多重峰

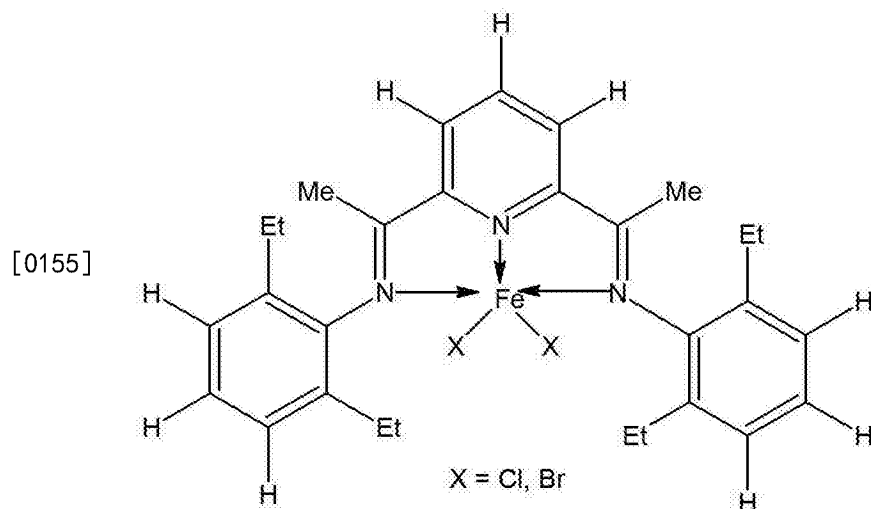
[0150] GC-气相色谱

[0151] MS-质谱

[0152] THF-四氢呋喃

[0153] 实施例1用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂和<sup>2,6-Et<sub>2</sub></sup>PDIFeBr<sub>2</sub>作为催化剂前体

[0154] (<sup>2,6-Et<sub>2</sub></sup>PDIFeX<sub>2</sub>(X=Cl, Br))(其结构如下所示)根据Schmidt, R.; Welch, M.B.; Palackal, S.J.; Alt, H.G. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2002), 179(1-2), 155-173合成。



[0156] 在惰性气氛中,向闪烁管中加入0.150g(1.33mmol)的1-辛烯和0.229g(1.03mmol)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.006g(0.01mmol)的<sup>2,6-Et<sub>2</sub></sup>PDIFeBr<sub>2</sub>(相对于硅烷1mol%)。加入搅拌子,形成蓝色浆料。搅拌下加入0.020mL(0.02mmol)的1M NaEt<sub>3</sub>BH在甲苯中的溶液。反应物在室温(23°C)搅拌1小时,然后反应物在空气中淬灭,通过GC和NMR分析。观察到在<sup>1</sup>H NMR中与Si-H相关的共振完全消失,并且出现了在0.41ppm的高场位移的新共振,其指认为与硅相连的亚甲基,给出的谱图与先前报道的化合物一致(Poyatos, M.; Maisse-Francois, A.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L.H. Coordination chemistry of a modular N,C-chelating oxazole-carbene ligand and its applications in hydrosilylation catalysis. Organometallics (2006), 25(10), 2634-2641)。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0157] 实施例2用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化具有标称结构H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>8.9</sub>CH<sub>3</sub>的烯丙基聚醚,其中使用NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂和<sup>2,6-Et<sub>2</sub></sup>PDIFeBr<sub>2</sub>作为催化剂前体

[0158] 在惰性气氛中,向闪烁管中加入1.000g(2.11mmol)具有标称结构H<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>8.9</sub>CH<sub>3</sub>的烯丙基聚醚和0.470g(2.11mmol)的MD<sup>H</sup>M,形成底物溶液。向另外的管中,将0.013g(0.02mmol)的<sup>2,6-Et<sub>2</sub></sup>PDIFeBr<sub>2</sub>(相对于硅烷1mol%)加入约1.5mL的THF中形成催化剂前体溶液。向该催化剂前体溶液中加入搅拌子,形成蓝色浆料,搅拌下加入0.040mL(0.04mmol)的1M NaEt<sub>3</sub>BH在甲苯中的溶液,立即形成红色溶液。将该红色铁溶液加入搅拌的底物溶液中,密封反应物并移送至60°C油浴并保持60分钟。产物通过NMR谱分析。观察到在<sup>1</sup>H NMR中与Si-H相关的共振完全消失,并且出现了在0.43ppm的高场位移的新共振,其指认为与硅相连的亚甲基,这与形成期望的反Markovnikov加成产物一致。未观察到任何的烯丙基聚醚异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0159] 实施例3用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用

NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂和[2,6-二异丙基-N-{(E)-1-[6-[(1R)-1-叔丁基乙基]乙亚胺基}-2-吡啶基]乙叉}苯胺]二溴亚铁作为催化剂前体

[0160] A.制备催化剂前体[2,6-二异丙基-N-{(E)-1-[6-[(1R)-1-叔丁基乙基]乙亚胺基}-2-吡啶基]乙叉}苯胺]二溴亚铁

[0161] (A1)制备1-{6-[(2,6-二异丙基)乙亚胺基]-2-吡啶基}-1-乙酮。

[0162] 向250mL圆底烧瓶中装入5.00g(30.64mmol)的2,6-二乙酰基吡啶、6.00g(33.84mmol)的2,6-二异丙基苯胺和100mL甲醇。加入催化量的对甲苯磺酸,反应混合物回流过夜。反应混合物然后冷却至约35°C至40°C,过滤除去2,6-双[1-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)乙基]吡啶。然后将反应溶液置于0°C保持24小时,滤出固体,得到4.25g(43%)期望产物,其为黄色粉末。<sup>1</sup>H NMR(苯-d<sub>6</sub>,20°C): $\delta$ =1.21-1.14(2d,12H,CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),2.19(s,3H,CH<sub>3</sub>),2.52(s,3H,CH<sub>3</sub>),2.88(sep,2H,CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),7.05-7.13(m,3H,Ar)和CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),7.21(t,1H,p-py),7.94(d,1H,py),8.45(d,1H,py)。

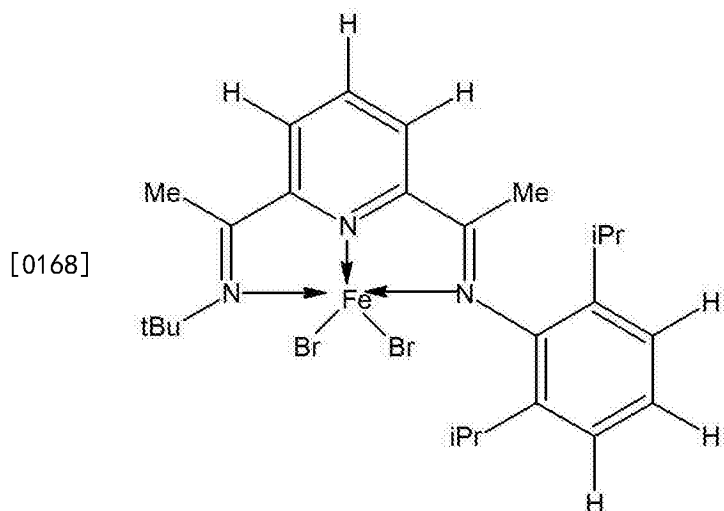
[0163] (A2)制备2,6-二异丙基-N-[(E)-1-(6-[(1R)-1-叔丁基乙基]乙亚胺基)-2吡啶基)乙叉]苯胺。

[0164] 向圆底烧瓶中加入3.10克(9.61mmol)的1-{6-[(2,6-二异丙基苯基)乙亚胺基]-2-吡啶基}-1-乙酮、1.5g的(R)-(-)-2-氨基-3-甲基丁烷(1.5eq.)、100mL甲醇和催化量的对甲苯磺酸。溶液回流过夜进入含有硫酸钠的Dean-Stark冷阱中,然后冷却至0°C,过滤。白色粉末用冷甲醇洗涤,在高真空线上干燥过夜,得到2.95g(76%)的期望化合物。<sup>1</sup>H NMR(苯-d<sub>6</sub>,20°C): $\delta$ =0.96(s,9H,<sup>t</sup>Bu),1.08-1.16(2dd,12H,CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),2.20(s,3H,CH<sub>3</sub>),2.25(s,3H,CH<sub>3</sub>),2.88(2sep,2H,CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),2.94(s,3H,<sup>t</sup>BuCHCH<sub>3</sub>),3.30(q,1H,<sup>t</sup>Bu-CH-CH<sub>3</sub>),7.11-7.16(m,3H,Ar),7.21(t,1H,p-py),8.28(d,1H,py),8.39(d,1H,py)。

[0165] (A3)制备[2,6-二异丙基-N-{(E)-1-[6-[(1R)-1-叔丁基乙基]乙亚胺基}-2-吡啶基]乙叉}苯胺]二溴亚铁

[0166] 在惰性气氛中,圆底烧瓶中装入2.5g(6.61mmol)的2,6-二异丙基-N-{(E)-1-[6-[(1R)-1-叔丁基乙基]乙亚胺基]-2-吡啶基]乙叉}苯胺、1.33g(6.60mmol)的FeBr<sub>2</sub>和50mLTHF。反应物搅拌12小时,在此时加入等体积的戊烷,得到沉淀期望产物,在烧结玻璃漏斗上收集,减压干燥得到3.6g(94%)蓝色的顺磁粉末。<sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,20°C): $\delta$ =-19.43,-15.21,-11.97,-7.08,-4.52,-2.59,-1.40,5.47,14.51,16.52,23.15,44.85,70.32,83.38,187.03。

[0167] 催化剂前体的结构如下所示:



[0169] B. 氢化硅烷化反应

[0170] 使用与实施例1中类似的方法,但是不同的是使用0.150g(1.33mmol)的1-辛烯和0.229g(1.03mmol)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.006g(0.01mmol)的[2,6-二异丙基-N-{(E)-1-[6-{{[(1R)-1-1-叔丁基乙基]乙亚胺基}-2-吡啶基]乙叉}苯胺]二溴亚铁(相对于硅烷1mol%)和0.020mL(0.02mmol)的1M NaEt<sub>3</sub>BH溶液。将反应物搅拌1小时,而后在空气中淬灭,通过GC分析显示30%转化为期望的氢化硅烷化产物。仅观察到期望的反Markovnikov加成产物和未反应的原料。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0171] 实施例4用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用Mg(丁二烯)·2THF作为活化剂和[2,6-二异丙基苯基-N-{(E)-1-[6-{{[(1R)-1-1-叔丁基乙基]乙亚胺基}-2-吡啶基]乙叉}苯胺]二溴亚铁作为催化剂前体

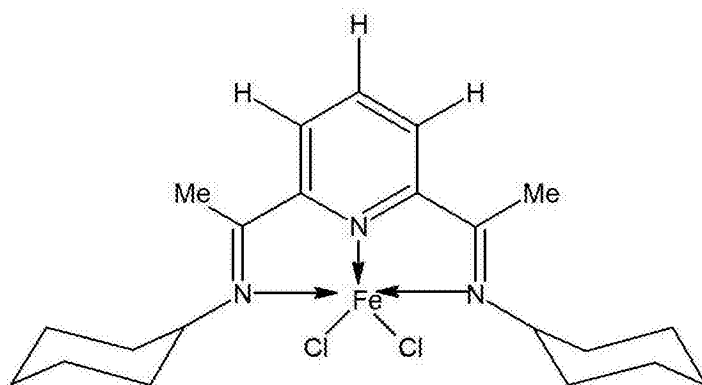
[0172] 使用与实施例1中类似的方法,但是不同的是使用0.150g(1.33mmol)的1-辛烯和0.229g(1.03mmol)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.006g(0.01mmol)的[2,6-二异丙基苯基-N-{(E)-1-[6-{{[(1R)-1-1-叔丁基乙基]乙亚胺基}-2-吡啶基]乙叉}苯胺]二溴亚铁(相对于硅烷1mol%)和0.003g(0.014mmol)的Mg(丁二烯)·2THF。将反应物搅拌1小时,而后在空气中淬灭,通过GC分析显示30%转化为期望的氢化硅烷化产物。仅观察到期望的反Markovnikov加成产物和未反应的原料。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0173] 实施例5用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂和<sup>Cy</sup>APDIFeCl<sub>2</sub>([2,6-二(N-环己基乙亚胺基)吡啶]二氯化亚铁)作为催化剂前体。

[0174] A. 制备催化剂前体

[0175] (<sup>Cy</sup>APDI)FeCl<sub>2</sub>([2,6-二(N-环己基乙亚胺基)吡啶]二氯化亚铁)(其结构如下所示)根据Castro,P.M.;Lappalainen,K.;Ahlgren,M.;Leskela,M.;Repo,T.Journal of Polymer Science,Part A:Polymer Chemistry(2003),41(9),1380-1389制备。

[0176]



[0177] B. 氢化硅烷化反应

[0178] 使用与实施例1中类似的方法,但是不同的是使用0.100g(0.89mmol)的1-辛烯和0.192g(0.86mmol,相对于烯烃0.97当量)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.004mg(0.01mmol)的[2,6-二(N-环己基乙亚胺基)吡啶]二氯化亚铁(相对于硅烷1mol%)和0.02mL(0.02mmol)的1M NaEt<sub>3</sub>BH溶液。将反应物搅拌1小时,而后在空气中淬灭,通过GC分析显示45%转化为期望的氢化硅烷化产物。仅观察到期望的反Markovnikov加成产物和未反应的原料。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

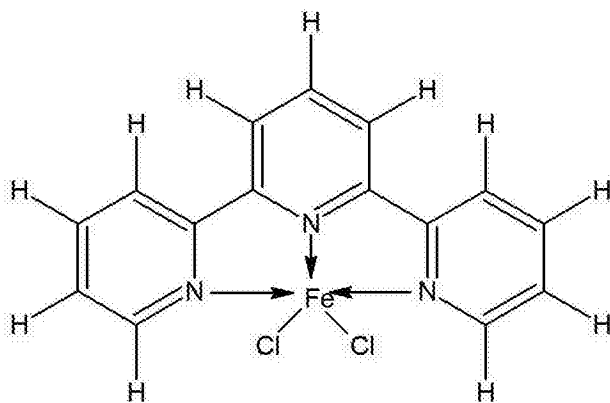
[0179] 实施例6用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用Mg(丁二烯)·2THF作为活化剂和<sup>Cy</sup>APDIFeCl<sub>2</sub>([2,6-二(N-环己基乙亚胺基)吡啶]二氯化亚铁)作为催化剂前体

[0180] 使用与实施例1中类似的方法,但是不同的是使用0.100g(0.89mmol)的1-辛烯和0.192g(0.86mmol,相对于烯烃0.97当量)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.004mg(0.01mmol)的[2,6-二(N-环己基乙亚胺基)吡啶]二氯化亚铁(相对于硅烷1mol%)和0.003g(0.015mmol)的Mg(丁二烯)·2THF。将反应物搅拌1小时,而后在空气中淬灭,通过GC分析显示40%转化为期望的氢化硅烷化产物。仅观察到期望的反Markovnikov加成产物和未反应的原料。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0181] 实施例7用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂和(2,2':6',2''-三联吡啶)FeCl<sub>2</sub>作为催化剂前体。

[0182] (2,2':6',2''-三联吡啶)FeCl<sub>2</sub>(其结构如下所示)根据Reiff,W.M.;Erickson,N.E.;Baker,W.A.,Jr.Inorganic Chemistry(1969),8(9),2019-21合成。

[0183]



[0184] 使用与实施例1中类似的方法,但是不同的是使用0.100g(0.89mmol)的1-辛烯和0.192g(0.86mmol,相对于烯烃0.97当量)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.004mg(0.01mmol)的(2,2':

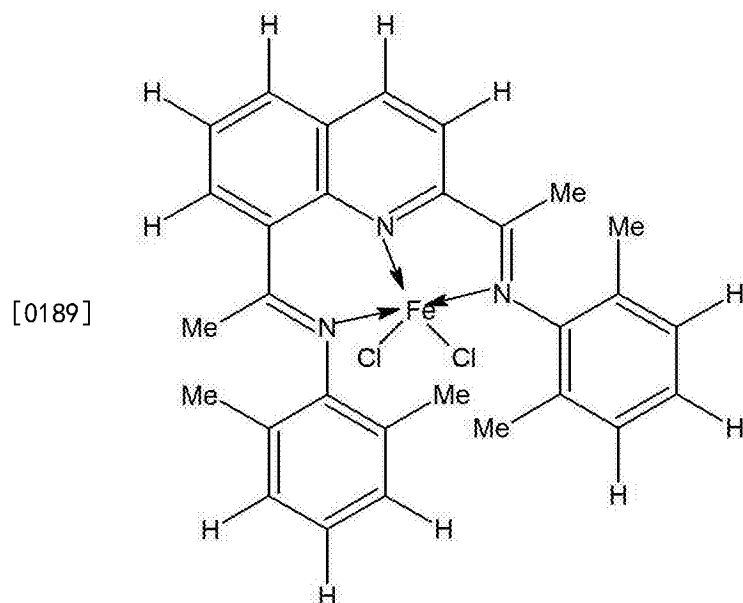
6', 2''-三联吡啶)二氯化亚铁(相对于硅烷1mol%)和0.02mL(0.02mmol)的1M NaEt<sub>3</sub>BH在甲苯中的溶液。将反应物搅拌1小时,而后在空气中淬灭,通过GC分析显示55%转化为期望的氢化硅烷化产物。仅观察到期望的反Markovnikov加成产物和未反应的原料。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0185] 实施例8用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用Mg(丁二烯)·2THF作为活化剂和(2,2':6',2''-三联吡啶)FeCl<sub>2</sub>作为催化剂前体。

[0186] 使用与实施例1中类似的方法,但是不同的是使用0.100g(0.89mmol)的1-辛烯和0.192g(0.86mmol,相对于烯烃0.97当量)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.004mg(0.01mmol)的(2,2':6',2''-三联吡啶)二氯化亚铁(相对于硅烷1mol%)和0.003g(0.015mmol)的Mg(丁二烯)·2THF。将反应物搅拌1小时,而后在空气中淬灭,通过GC分析显示60%转化为期望的氢化硅烷化产物。仅观察到期望的反Markovnikov加成产物和未反应的原料。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0187] 实施例9用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用Mg(丁二烯)·2THF作为活化剂和(2,6-二甲基-2,6-二氢-1H-咪唑-5-基)FeCl<sub>2</sub>作为前催化剂。

[0188] (2,6-二甲基-2,6-二氢-1H-咪唑-5-基)FeCl<sub>2</sub>(其结构如下所示)根据Zhang, S.; Sun, W.; Xiao, T.; Hao, X. Organometallics (2010), 29(5), 1168-1173合成。



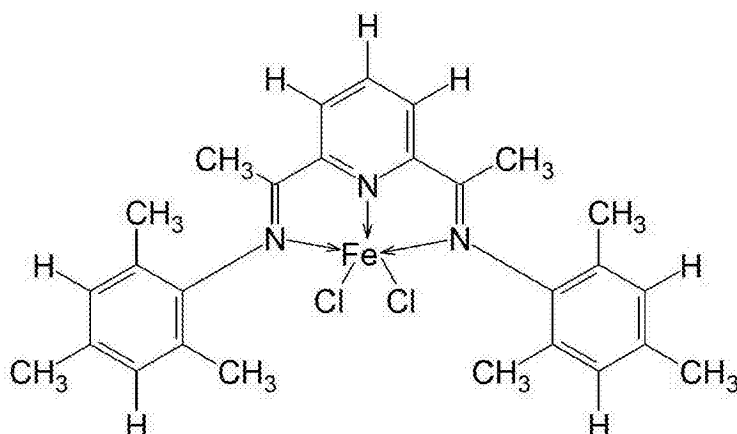
[0190] 使用与实施例1中类似的方法,但是不同的是使用0.100g(0.89mmol)的1-辛烯和0.192g(0.86mmol,相对于烯烃0.97当量)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.004mg(0.01mmol)的[2,8-(2,6-二甲基-2,6-二氢-1H-咪唑-5-基)二氯化亚铁(相对于硅烷1mol%)和0.003g(0.015mmol)的Mg(丁二烯)·2THF。反应物在室温(23°C)搅拌1小时,而后反应物在空气中淬灭,通过GC分析显示70%转化为期望的氢化硅烷化产物。仅观察到期望的反Markovnikov加成产物和未反应的原料。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0191] 实施例10用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂和(2,4,6-三甲基-2,4,6-三氢-1H-咪唑-5-基)FeCl<sub>2</sub>作为催化剂前体。

[0192] (2,4,6-三甲基-2,4,6-三氢-1H-咪唑-5-基)FeCl<sub>2</sub>(其结构如下所示)根据Schmidt, R.; Welch, M.B.; Palackal, S.J.; Alt, H.G. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2002), 179(1-2), 155-173

合成。

[0193]



[0194] 在惰性气氛中,向闪烁管中加入0.100g(0.891mmol)的1-辛烯和0.200g(0.892mmol)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.003g(0.01mmol)的<sup>2,4,6</sup>-Me<sup>3</sup>PDIFeCl<sub>2</sub>(相对于硅烷1mol%)。加入搅拌子,形成蓝色浆料,搅拌下加入0.020mL(0.02mmol)的1M NaEt<sub>3</sub>BH在甲苯中的溶液。反应物搅拌1小时,反应物在空气中淬灭,通过GC和NMR分析。反应期间观察到在<sup>1</sup>H NMR中与Si-H相关的共振完全消失,并且出现了在0.41ppm的高场位移的新共振,其指认为与硅相连的亚甲基,得到的谱图与先前报道的化合物一致。未观察到任何的1-辛烯异构化或者由其得到的任何氢化硅烷化产物。

[0195] 实施例11用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化TVCH,其中使用<sup>2,4,6</sup>-Me<sup>3</sup>PDIFeCl<sub>2</sub>和NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂。

[0196] 在惰性气氛中,向闪烁管中加入0.100g(0.614mmol)的1,2,4-三乙烯基环己烷(主要为异构体A)and0.136g(0.614mmol)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.003g(0.01mmol)的<sup>2,4,6</sup>-Me<sup>3</sup>PDIFeCl<sub>2</sub>(相对于硅烷1mol%)。加入搅拌子,形成蓝色浆料,搅拌下加入0.020mL(0.02mmol)的1M NaEt<sub>3</sub>BH在甲苯中的溶液。反应物搅拌1小时,反应物在空气中淬灭,通过GC进行分析。反应混合物包含72%的单-氢化硅烷化产物,其主要在C4乙烯基位置。

[0197] 实施例12使用<sup>2,4,6</sup>-Me<sup>3</sup>PDIFeCl<sub>2</sub>交联M<sup>vi</sup>D<sub>120</sub>M<sup>vi</sup>和MD<sub>15</sub>D<sub>30</sub>M,其中使用NaEt<sub>3</sub>BH作为活化剂

[0198] 向闪烁管中加入1.0g的M<sup>vi</sup>D<sub>120</sub>M<sup>vi</sup>和44mg的MD<sub>15</sub>D<sub>30</sub>M。准备包含0.003g的<sup>2,4,6</sup>-Me<sup>3</sup>PDIFeCl<sub>2</sub>和0.200g的THF的另一管。向该含铁溶液中加入0.020mL(0.02mmol)的1M的NaEt<sub>3</sub>BH在甲苯中的溶液,随后加入至搅拌的聚合物溶液中。在加入含铁溶液的几秒内形成交联的聚合物。

[0199] 实施例13用甲基二(三甲基甲硅烷基氧)硅烷(MD<sup>H</sup>M)氢化硅烷化1-辛烯,其中使用二异丁基氢化铝(DIBALH)作为活化剂。

[0200] 在惰性气氛中,向闪烁管中加入0.100g(0.891mmol)的1-辛烯和0.200g(0.892mmol)的MD<sup>H</sup>M,然后加入0.003g(0.010mmol)的<sup>2,6</sup>-Me<sup>2</sup>PDIFeCl<sub>2</sub>(相对于硅烷1mol%)。加入搅拌子,形成蓝色浆料,搅拌下加入0.020mL(0.02mmol)的1M DIBALH在甲苯中的溶液。反应物搅拌1小时,反应物在空气中淬灭,通过GC进行分析。将GC谱图中与期望的反Markovnikov产物相关的峰进行积分,为反应混合物的大致10%,该反应混合物主要包括原料和异构的1-辛烯。

[0201] 尽管以上描述包含很多具体细节,但是不应该认为这些具体细节会限制本发明的范围,而是应该认为它们仅是本发明优选实施方式的示例。本领域技术人员可想到由所附权利要求所限定的本发明范围和精神内的很多其它可能的变型。