



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0116100
(43) 공개일자 2014년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)
C07F 7/08 (2006.01) *C07F 7/18* (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) *B01J 31/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7019374
(22) 출원일자(국제) 2012년12월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/069469
(87) 국제공개번호 WO 2013/090548
국제공개일자 2013년06월20일
(30) 우선권주장
13/325,250 2011년12월14일 미국(US)

(71) 출원인
모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.
미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로드 260
프린스턴 유니버시티
미국 뉴저지주 08540 프린스턴 피.오.박스 36 뉴
사우쓰 빌딩4층 오피스 오브 테크놀러지 라이센
싱 앤드 인텔렉처 프로프티
(72) 발명자
웰러, 케이스, 제이.
미국, 뉴욕 12144, 렌셀러, 4333 엔와이 하이웨
이 43
아티엔사, 크리시타 카르멘, 에이치.
미국, 뉴저지 08540 프린스턴 46 마кам 로드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 **비-귀금속계 하이드로실릴화 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 하이드로실릴화 촉매로서 3좌배위 피리딘 디이민 리간드를 포함하고 있는 망간, 철, 코발트, 또는 니켈 착체의 이용에 관한 것이며, 이러한 착체들은 하이드로실릴화 반응을 효율적으로 촉진할 뿐만 아니라, 기존의 촉매 시스템에 비해 향상된 선택성 및 수율을 제공하는 효과가 있다.

(72) 발명자

보이어, 줄리

미국, 뉴욕 12189, 월터블리트, 107 베릴 웨이

크리, 폴

미국, 뉴저지 08540, 프린스턴, 3 크레스트뷰 드
라이브

웰리스, 요하네스, 지.피.

네덜란드, 앤엘-4617엔제이 베르겐 옵 줌, 비센다
이크 3

루이스, 켄리

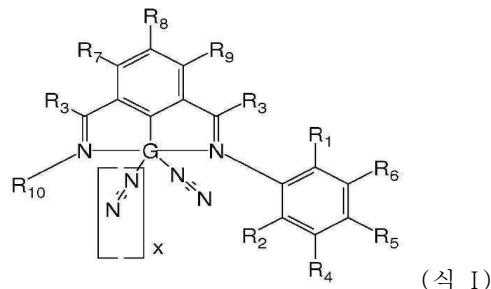
미국, 뉴욕 11358, 플러싱, 43-28 193알디 스트릿
니, 수잔, 에이.

미국, 뉴욕 12067, 폐우라 부시, 1926 태리타운
로드

특허청구의 범위

청구항 1

(i) 용매의 존재 또는 부재하에 실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물을 포함하고 있는 조성물을 식 (I)의 착체와 접촉시켜, 상기 실릴 하이드라이드가 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물과 반응하게 함으로써 상기 착체를 포함하고 있는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계



(여기서: G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고; x는 0 또는 1이고; 각각의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, 또는 불활성 관능 기이고; 각각의 R₃는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 또는 불활성 관능 기이고, 여기서 수소 이외의 R₁ 내지 R₉는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼테로원자를 함유하고; 각각의 R₁₀은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴 기이고, 임의선택적으로 적어도 하나의 혼테로원자를 함유하고; 임의선택적으로 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀ 중 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 고리를 형성함); 및

(ii) 임의선택적으로 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 상기 착체를 제거하는 단계;를 포함하여 구성되며,

여기서, 상기 실릴 하이드라이드는 R³_a(R⁴0)_bSiH (식 II), Q_uT_vT_p^HD_w^HxM_y^HM_z (식 III), R₃Si(CH₂)_f(SiR₂0)_eSiR₂H (식 XX), (RO)₃Si(CH₂)_f(SiR₂0)_eSiR₂H (식 XXI), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되고; 여기서 Q는 SiO_{4/2}이고, T는 R'SiO_{3/2}이고, T^H는 HSiO_{3/2}이고, D는 R'SiO_{2/2}이고, D^H는 R'HSiO_{2/2}이고, M^H은 H_gR'_{3-g}SiO_{1/2}이고, M은 R'₃SiO_{1/2}이며. 각각의 R³, R⁴ 및 R'는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 R³, R⁴ 및 R'는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼테로원자를 함유하고; a 및 b는 0 내지 3의 정수이되, 단 a + b = 3이며; f는 1 내지 8의 값을 가지고, e는 1 내지 11의 값을 가지고, 각 g는 1 내지 3의 값을 가지고, p는 0 내지 20이고, u는 0 내지 20이고, v는 0 내지 20이고, w는 0 내지 1000이고, x는 0 내지 1000이고, y는 0 내지 20이고, z는 0 내지 20이되, 단 p+x+y는 1 내지 3000이고, 상기 실릴 하이드라이드의 모든 원소가 그 원자가를 만족하는 것을 전제로 하며,

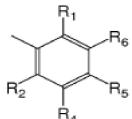
상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알킬, C2-C18 올레핀, 사이클로알켄, 불포화 사이클로알칸, 불포화 사이클로알켄, 불포화 사이클로알킬 에폭사이드, 불포화 알킬 에폭사이드, 말단 불포화 아민, 불포화 방향족 탄화수소, 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르, 불포화 아릴에테르, 비닐-관능화 실란, 비닐-관능화 실리콘, 말단 불포화 아크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트, 말단 불포화 폴리우레탄 폴리머, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되고,

단, 식 (I)의 착체가 철, 비스(디니트로겐)[N,N'-(2,6-피리딘디일 κN)디에틸리딘]비스[2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아민-κN]-, (SP-5-13)-배위 화합물이고 상기 실릴 하이드라이드가 트리에틸실란이면, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르 또는 스티렌이고; 그리고 식 (I)의 착체가 철, 비스(디니트로겐)[N,N'-(2,6-피리딘디일 κN)디에틸리딘]비스[2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아민-κN]-, (SP-5-13)-배위 화합물이고, 상기 실릴 하이드라이드가 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란이면, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르일 수 없는 것을 전제로 하는,

실릴 하이드라이드 및 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물을 포함하고 있는 조성물의 하이드로실릴화 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 자기 분리(magnetic separation), 여과 및/또는 추출에 의해 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 상기 착체를 제거하는 단계를 포함하여 구성되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 각각의 R_{10} 은 독립적으로
(여기서 R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 제1항에서 정의한
바와 같음)인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, R_1 및 R_2 가 이소프로필 기인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, R_3 가 메틸인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, G가 Fe인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 착체가 담체(support)에 고정된(immobilized), 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 담체가 탄소, 실리카, 알루미나, $MgCl_2$, 지르코니아, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리(아미노스티렌), 덴드리머(dendrimers), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는, 방법.

청구항 9

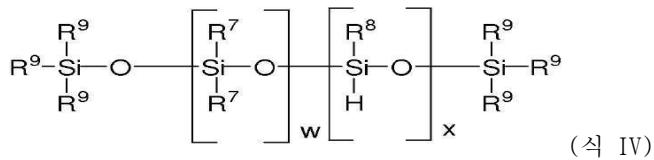
제8항에 있어서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 중의 적어도 하나가 상기 담체에 공유결합하는 관능기를 포함하고 있는, 방법.

청구항 10

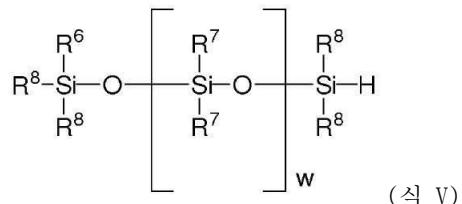
제1항에 있어서, 각각의 p , u , v , y , 및 z 는 독립적으로 0 내지 10이고, w 및 x 는 독립적으로 0 내지 100이며, $p + x + y$ 는 1 내지 100인, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 실릴 하이드라이드가 하기 식(IV) 또는 식(V)의 구조를 가지는, 방법:



(식 IV)



(식 V)

(상기 식 (IV) 및 식 (V)에서, 각각의 R^7 , R^8 , 및 R^9 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R^6 는 수소, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이며, x 및 w는 독립적으로 0이거나 0보다 큼).

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 실릴 하이드라이드가 $(CH_3O)_3SiH$, $(C_2H_5O)_3SiH$, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2H$, $[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$, $[(CH_3)_2SiO]_3OSiH(CH_3)$ 및 $[(CH_3)_2SiO]_4OSiH(CH_3)$ 로 이루어진 군에서 선택되는, 방법.

청구항 13

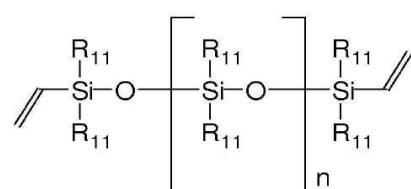
제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물이 하기 식 (XVII)의 화합물, 하기 식 (XVIII)의 화합물 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는, 방법:



(여기서, Q는 $SiO_{4/2}$ 이고, T는 $R'SiO_{3/2}$ 이고, T^{vi} 는 $R'^{12}SiO_{3/2}$ 이고, D는 $R'^2SiO_{2/2}$ 이고, D^{vi} 는 $R'R^{12}SiO_{2/2}$ 이고, M^{vi} 는 $R'^{12}R'^{3-g}SiO_{1/2}$ 이고, M은 $R'^3SiO_{1/2}$ 이며; R^{12} 는 비닐이고; 각각의 R^3 및 R' 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 R^3 및 R' 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하고; a는 1 내지 3의 값을 가지고, 각 g는 1 내지 3의 값을 가지고, p는 0 내지 20이고, u는 0 내지 20이고, v는 0 내지 20이고, w는 0 내지 5000이고, x는 0 내지 5000이고, y는 0 내지 20이고, z는 0 내지 20이나, 단 $v + p + w + x + y$ 는 1 내지 10,000이고, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물에 있는 모든 원소가 그 원자가를 만족하는 것을 전제로 함).

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물이 1-옥텐, 트리비닐 사이클로헥산, 스티렌, 알킬 캡핑된 알릴 폴리에테르, N,N-디메틸알릴아민, 하기 식 (VI)의 비닐 실록산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는, 방법



(위 식 VI에서, 각각의 R_{11} 은 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 비닐, 아릴, 또는 치환 아릴이고, n은 0이거나 0보다 큼).

청구항 15

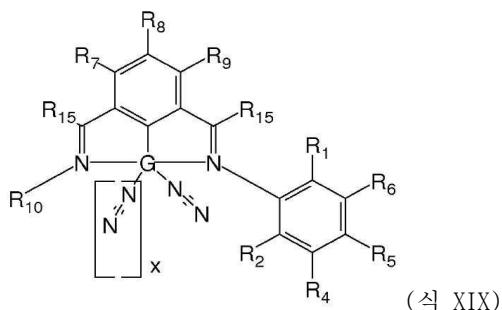
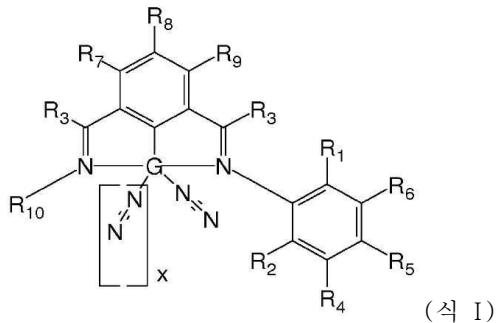
제1항의 방법으로 제조된 조성물로서, 상기 불포화기-함유 화합물이 말단 불포화 아민이고, 상기 조성물은 미 반응 말단 불포화 아민 및 이성화(isomerization) 생성물이 본질적으로 없고, 상기 생성물은 내부 부가 생성물(internal addition products)이 본질적으로 없으며, 상기 조성물은 식(I)의 착체를 포함하고 있는, 조성물.

청구항 16

제1항의 방법으로 제조된 조성물로서, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물이 비닐-관능성 실리콘이고, 상기 조성물은 식(I)의 착체를 포함하고 있는, 조성물.

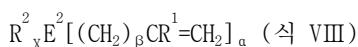
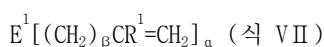
청구항 17

실릴 하이드라이드와 폴리불포화 화합물을 포함하고 있는 조성물과 식 (I) 또는 식 (XIX)의 착체를 접촉시켜, 상기 실릴 하이드라이드와 상기 폴리불포화 화합물의 반응으로 상기 폴리불포화 화합물의 하나의 불포화기에서 선택적인 하이드로실릴화가 발생하도록 함으로써, 모노-하이드로실릴화 생성물을 생성시키는 단계를 포함하여 구성되며



(상기 식 (I) 및 식 (XIX)에서, G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고; x는 0 또는 1이고; 각각의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, 또는 불활성 관능기이고; 각각의 R₃은 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 또는 불활성 관능기이고, 여기서 수소 이외의 R₁ 내지 R₉는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고; 각각의 R₁₀은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴 기이고, 여기서 R₁₀은 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고; 각각의 R₁₅는 아릴 또는 치환 아릴이고; 임의선택적으로 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀ 중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조의 고리를 형성할 수 있음);

상기 폴리불포화 화합물은 식 (VII) 또는 식(VIII)로 표시되고,



(여기서, E¹은 3 내지 25의 탄소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 지방족 또는 방향족 사이클릭 탄화수소 기, 또는 3 내지 25의 탄소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 지방족 또는 방향족 헤테로사이클릭 탄화수소이고, 여기서 헤테로원자는 산소, 질소, 규소 및 황으로 이루어진 군에서 선택되고; E²는 3 내지 8의 규소 원자와 3 내지 8의 산소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 사이클릭 실리콘 기이고; 각각의 R¹ 및 R²는 독립적으로 수소 또는 1 내지 8 탄소 원자를 포함하고 있는 탄화수소 기이고; 각각의 a, β 및 γ는 독립적으로 정수로서, a는 2 내지 6이고; β는 0 내지 6이고; γ는 0 내지 4임);

상기 불포화 화합물에 있는 알케닐 관능기에 대한 상기 실릴 하이드라이드에 있는 Si-H 관능 기의 몰비가 약 0.5/a 와 약 1.1/a의 사이인,

실릴 하이드라이드와 폴리불포화 화합물을 포함하고 있는 조성물로부터 모노-하이드로실릴화 생성물의 선택적 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 불포화 화합물에 있는 알케닐 관능기에 대한 상기 실릴 하이드라이드에 있는 Si-H 관능 기의 몰비가 약 1/α인, 방법.

청구항 19

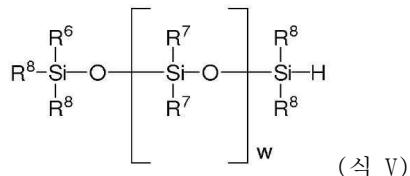
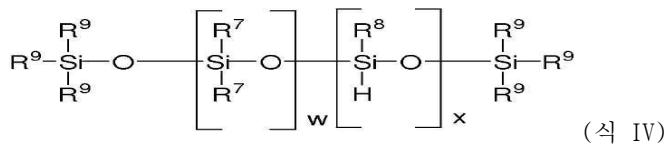
제17항에 있어서, 상기 불포화 화합물이 트리비닐사이클로헥산, 테트라비닐사이클로부탄, 트리비닐트리메틸사이클로트리실록산, 테트라메틸테트라비닐사이클로테트라실록산, 트리알릴시아누레이트, 및 트리알릴이소시아누레이트로 이루어진 군에서 선택되는. 방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 불포화 화합물이 트리비닐사이클로헥산인, 방법.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 실릴 하이드라이드가 하기 식(Ⅱ), 식 (IV), 또는 식 (V)의 구조들 중의 하나를 가지는 방법:



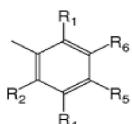
(여기서, R^3 , R^4 , R^7 , R^8 , 및 R^9 는 각각 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R^6 는 수소, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, x 및 w 는 독립적으로 0이거나 0보다 크고, a 및 b 는 0 내지 3의 정수이되, 단 $a + b = 3$ 이고, x 는 0이거나 0보다 큰 것을 전제로 함).

청구항 22

제17항에 있어서, 상기 실릴 하이드라이드가 $(CH_3O)_3SiH$, $(C_2H_5O)_3SiH$, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2H$, $[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$, $[(CH_3)_2SiO]_3OSiH(CH_3)$ 및 $[(CH_3)_2SiO]_4OSiH(CH_3)$ 로 이루어진 군에서 선택되는, 방법.

청구항 23

제17항에 있어서, 각각의 R_{10} 은 독립적으로



(여기서 R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , 및 R_6 는 제17항에서 정의한 바와 같음)인, 방법.

청구항 24

제17항에 있어서, 상기 착체가 담체에 고정된, 방법.

청구항 25

제17항의 방법으로 제조되는 조성물이며, 모노-하이드로실릴화 생성물 및 비스-하이드로실릴화 생성물을 포함하여 구성되며, 비스-하이드로실릴화 생성물에 대한 모노-하이드로실릴화 생성물의 중량비가 약 1.8 보다

크고, 식 (I)의 착체를 포함하고 있는, 조성물.

청구항 26

제25항에 있어서, 비스-하이드로실릴화 생성물에 대한 모노-하이드로실릴화 생성물의 중량비가 약 3 보다 큰, 조성물.

청구항 27

제25항에 있어서, 비스-하이드로실릴화 생성물에 대한 모노-하이드로실릴화 생성물의 중량비가 약 4 보다 큰, 조성물.

청구항 28

제25항에 있어서, 하기 일반식들을 가지는 모노실릴화 디비닐사이클로헥산을 포함하고 있는, 조성물:

식 IX: $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-Si(OR)_3$

식 X: $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-SiR_3$

식 XI: $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-Y$

(여기서, 각각의 R은 독립적으로 C1-C20 알킬, C3-C20 지방족 또는 방향족 사이클릭 탄화수소 기이고, Y는

식 XII: $R_3SiO(SiR_2O)_x(RSiO)SiR_3$

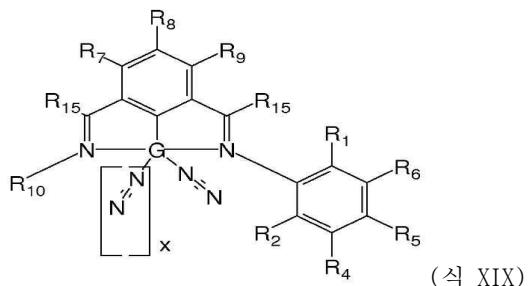
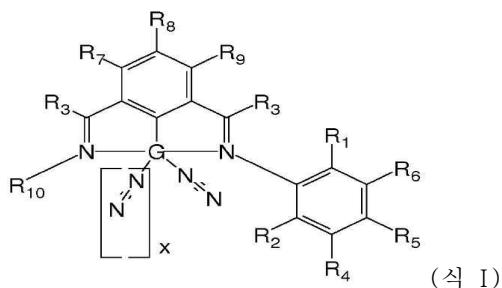
식 XIII: $R_3SiO(SiR_2O)_xSiR_2-$

식 XIV: $(R_2SiO)_xOSiR$

의 일반식을 가지는 1가의 실록산일 라디칼이고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 C1-C20 알킬, C3-C20 지방족 또는 방향족 사이클릭 탄화수소 기이고, x는 0이거나 0보다 큼).

청구항 29

식 (I) 또는 식 (XIX)의 착체 존재하에 1,2,4-트리비닐사이클로헥산을 실릴 하이드라이드와 반응시키는 단계를 포함하여 구성되고



(여기서: G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co^o이고; x는 0 또는 1이고; 각각의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적

으로 H, C1-18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, 또는 불활성 관능 기이고; 각각의 R₃는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 또는 불활성 관능 기이고, 여기서 수소 이외의 R₁ 내지 R₉는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고; 각각의 R₁₀은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴 기이고, 여기서 R₁₀은 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고; 각각의 R₁₅는 아릴 또는 치환 아릴이고; 임의선택적으로 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀ 중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조의 고리를 형성할 수 있음);

상기 1,2,4-트리비닐사이클로헥산에 있는 알케닐 관능 기에 대한 상기 실릴 하이드라이드에 있는 Si-H 관능 기의 몰비는 약 0.5/3과 약 1.1/3의 사이이고;

상기 실릴 하이드라이드로부터의 실릴기는 상기 1,2,4-트리비닐사이클로헥산의 4 위치에 선택적으로 부가되는,

1,2,4-트리비닐사이클로헥산 및 실릴 하이드라이드로부터 모노-하이드로실릴화 생성물의 선택적 제조방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 실릴 하이드라이드가 트리에톡시실란인, 방법.

청구항 31

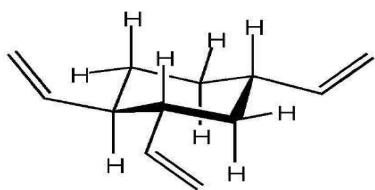
제29항에 있어서, 상기 실릴 하이드라이드가 비스(트리메틸실록시)메틸실란인, 방법.

청구항 32

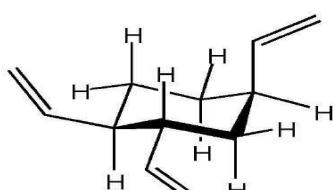
제29항에 있어서, 상기 트리비닐사이클로헥산이 트리비닐사이클로헥산 입체이성체들의 혼합물인, 방법.

청구항 33

제29항에 있어서, 상기 트리비닐사이클로헥산이 트리비닐사이클로헥산 이성체 A, 트리비닐사이클로헥산 이성체 B 또는 이들의 혼합물이고, 상기 이성체 A 및 이성체 B가 각각 하기 식 (XV) 및 (XVI)의 구조를 가지는, 방법.



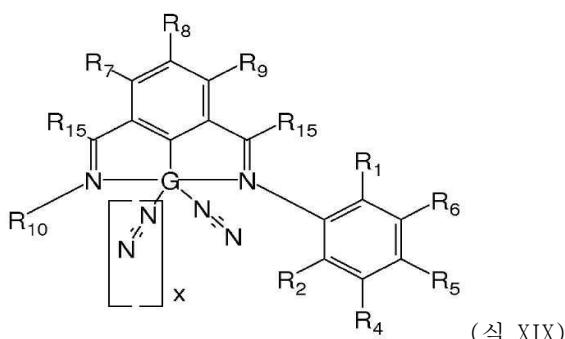
식 (XV)
이성체 A



식 (XVI)
이성체 B

청구항 34

(i) 용매의 존재 또는 부재하에, 실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물을 포함하고 있는 조성물을 식(XIX)의 착체와 접촉시켜 상기 실릴 하이드라이드를 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물과 반응시킴으로써 상기 착체를 포함하고 있는 하이드로실릴화 생성물을 생성시키는 단계; 및



(식 XIX)

(여기서: G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고; x는 0 또는 1이고; 각각의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, 또는 불활성 관능 기이고; 각각의 R₁₅는 아릴 또는 치환 아릴이고; 수소 이외의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₅는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼합원자를 함유하고; 각각의 R₁₀은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴 기이고, 여기서 R₁₀은 임의선택적으로 적어도 하나의 혼합원자를 함유하고; 임의선택적으로 R₁, R₂, R₁₅, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀ 중의 임의의 둘은 함께 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조의 고리를 형성할 수 있음); 및

(ii) 임의선택적으로 상기 하이드로실릴화 생성물을 제거하는 단계;를 포함하여 구성되고,

상기 실릴 하이드라이드는 식 (XXII) $(R^4O)_3SiH$ (여기서, 각각의 R⁴는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R⁴는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼합원자를 함유함)의 것이고;

상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물이 말단 불포화 아민, 불포화 방향족 탄화수소, 불포화 사이클로알칸, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는,

실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물을 포함하고 있는 조성물의 하이드로실릴화 방법

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 일반적으로 전이금속-함유 화합물의 이용에 관한 것이며, 보다 구체적으로 효과적인 그리고 선택성이 있는(selective) 하이드로실릴화 촉매로서 3좌배위(tridentate) 피리딘 디이민 리간드를 포함하고 있는 망간, 철, 코발트, 또는 니켈 착체들에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

전형적으로 실릴 하이드라이드와 불포화 유기 기 사이의 반응을 포함하는 하이드로실릴화 화학반응(chemistry)는 실리콘 계면활성제, 실리콘 유체 및 실란과 같은 상업용 실리콘계 제품들 뿐만 아니라, 실란트, 접착제, 및 실리콘계 코팅 제품들과 같은 수많은 부가 경화 제품들(addition cure products)을 생산하기 위한 합성 경로들의 기초이다. 지금까지, 하이드로실릴화 반응들은 전형적으로 백금 또는 로듐 금속 착체들과 같은 귀금속 촉매로 촉진되어 왔다.

[0003]

다양한 귀금속 착체 촉매들이 당 분야에 알려져 있다. 예를 들면, 미국특허 제 3,775,452호는 리간드로 불포화 실록산을 포함하고 있는 백금 착체를 제시하고 있다. 이러한 형태의 촉매는 카스테드-촉매(Karstedt's catalyst)라고 알려져 있다. 문헌에 제시되어 있는 기타 대표적인 백금계 하이드로실릴화 촉매들에는 미국특허 제 3,159,601호에 기술된 애쉬비 촉매(Ashby's catalyst), 미국특허 제3,220,972호에 기술된 라모르 촉매(Lamoreaux's catalyst), 및 스페이어(Speier, et al.)의 문헌 "J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 974"에 기술된 스페이어 촉매(Speier's catalyst)가 있다.

[0004]

최근에, 3좌배위 질소 리간드를 포함하고 있는 새로운, 저가 비-귀금속계 착체들이 선택적으로(selectively) 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 것이 판명되었으며, 이는 미국특허출원공개 제2011/0009573호 및 제2011/0009565호에 기술되어 있다. 상기 두 출원공개는 그 전체 내용이 본 명세서에 참조문헌으로 통합된다. 이 촉매들은 낮은 코스트와 높은 선택성(selectivity) 이외에도, 하이드로실릴화를 귀금속계 촉매들이 전형적으로 승온된 온도에서만 작용하는 반면에, 이 촉매들은 실온에서 하이드로실릴화를 촉진할 수 있다는 장점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

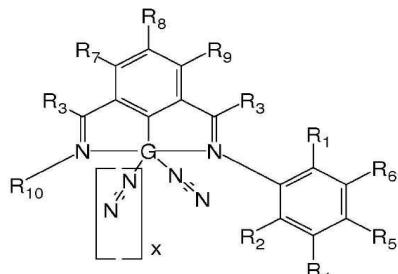
아닐린 고리의 오르쏘 위치에서 이소프로필 치환기를 갖는 피리딘 디이민 (PDI) 리간드를 포함하고 있는 5좌배위(five-coordinate) Fe(II) 착체가 PhSiH₃ 또는 Ph₂SiH₂ 와 같은 1차 및 2차 실란으로 불포화 탄화수소

(1-헥센)를 하이드로실릴화하는데 사용되고 있다 (Bart, et al, J. Am. Chem. Soc, 2004, 126, 13794) (Archer, et al. Organometallics, 2006, 25, 4269). 그러나, 이러한 촉매는 상기한 1차 및 2차 페닐-치환 실란에만 효과적이고, 예를 들어 $(EtO)_3SiH$ 와 같은 알콕시 치환 실란에 대하여는 그렇지 않다는 것으로 판명되었다.

과제의 해결 수단

[0006] 하나의 구체예에서, 본 발명은 실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화 기-함유 화합물을 포함하고 있는 조성물의 하이드로실릴화를 위한 방법에 관한 것이다.

[0007] 본 방법은 (i) 용매의 존재 또는 부재하에 상기 조성물을 식 (I)의 착체와 접촉시켜, 상기 실릴 하이드라이드가 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물과 반응하게 함으로써, 상기 착체를 포함하고 있는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계; 및 (ii) 임의선택적으로(optional) 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 상기 착체를 제거하는 단계;를 포함하여 구성된다.



(식 I)

[0008] 여기서:

[0010] G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co⁰이고;

[0011] x는 0 또는 1이고;

[0012] 각각의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, 또는 불활성 관능 기이고;

[0013] 각각의 R₃는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 또는 불활성 관능 기이고, 여기서 수소 이외의 R₁ 내지 R₉는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼태로원자를 함유하고;

[0014] 각각의 R₁₀은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴 기이고, 임의선택적으로 적어도 하나의 혼태로원자를 함유하고;

[0015] 임의선택적으로 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀ 중 서로 인접하는 임의의 들은 함께 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 고리를 형성한다.

[0016] 상기 실릴 하이드라이드는 $R_a^3(R^4)_bSiH$ (식 II), $Q_uT_vT_p^H D_w^H D_x^H M_y^H M_z$ (식 III), $R_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ (식 XX), $(RO)_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ (식 XXI), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되고;

[0017] 여기서 Q는 $SiO_{4/2}$ 이고, T는 $R'SiO_{3/2}$ 이고, T^H 는 $HSiO_{3/2}$ 이고, D는 $R_2'SiO_{2/2}$ 이고, D^H 는 $R'HSiO_{2/2}$ 이고, M^H은 $H_gR_{3-g}SiO_{1/2}$ 이고, M은 $R_3SiO_{1/2}$ 이며.

[0018] 각각의 R³, R⁴ 및 R'는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 R³, R⁴ 및 R'는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼태로원자를 함유하고;

[0019] a 및 b는 0 내지 3의 정수이되, 단 a + b = 3이며; f는 1 내지 8의 값을 가지고, e는 1 내지 11의 값을 가지고, 각 g는 1 내지 3의 값을 가지고, p는 0 내지 20이고, u는 0 내지 20이고, v는 0 내지 20이고, w는 0 내지 1000이고, x는 0 내지 1000이고, y는 0 내지 20이고, z는 0 내지 20이되, 단 p+x+y는 1 내지 3000이며, 상기 실릴 하이드라이드의 모든 원소들이 그 원자가를 만족하는 것을 전제로 한다.

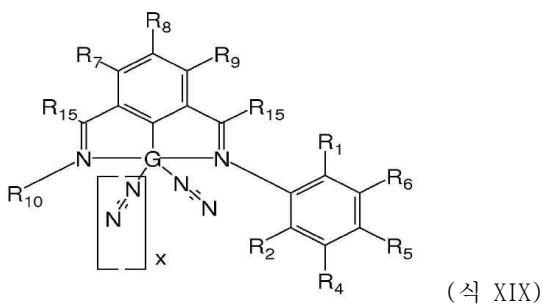
[0020] 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알칸, C2-C18 올레핀, 사이클로알켄, 불포화 사이클로알켄, 불포화 사이클로알킬 에폭사이드, 불포화 알킬 에폭사이드, 말단 불포화 아민, 불포화 방향족 탄화수소, 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르, 불포화 아릴에테르, 비닐-관능화 실란, 비닐-관능화 실리콘, 말단 불포화 아크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트, 말단 불포화 폴리우레탄 폴리머, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된다.

[0021] 단, 식 (I)의 착체가 철, 비스(디니트로겐)[N,N'-(2,6-페리딘디일 κN)디에틸리딘]비스[2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아민-κN]-, (SP-5-13)-배위화합물이고 상기 실릴 하이드라이드가 트리에틸실란이면, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르 또는 스티렌이고; 그리고 식 (I)의 착체가 철, 비스(디니트로겐)[N,N'-(2,6-페리딘디일 κN)디에틸리딘]비스[2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아민-κN]-, (SP-5-13)-배위화합물이고, 상기 실릴 하이드라이드가 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란이면, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르일 수 없다.

[0022] 본 발명에서, 철, 비스(디니트로겐)[N,N'-(2,6-페리딘디일 κN)디에틸리딘]비스[2,6-비스(1-메틸에틸)벤젠아민-κN]-, (SP-5-13)-배위화합물은 (^{iPr}PDI)Fe(N₂)₂로 표시된다. 그 구조는 아래 실시예의 개론 부분에 제시되어 있다.

[0023] 또 하나의 측면에서, 본 발명은 측매로서 식 (XIX)의 착체를 사용하는, 실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화 기-함유 화합물을 포함하고 있는 조성물의 하이드로실릴화 방법에 관한 것이다.

[0024] 식 (XIX)의 착체는 다음과 같다:



[0025]

여기서,

[0026]

G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고;

[0027]

x는 0 또는 1이고;

[0028]

각각의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ 및 R₉는 독립적으로 H, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, 또는 불활성 관능 기이고;

[0029]

각각의 R₁₅는 아릴 또는 치환 아릴이고;

[0030]

수소 이외의 R₁, R₂, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₅는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼합원자를 함유하고;

[0031]

각각의 R₁₀은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴 기이고, 여기서 R₁₀은 임의선택적으로 적어도 하나의 혼합원자를 함유하고;

[0032]

임의선택적으로 R₁, R₂, R₁₅, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀ 중 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조의 고리를 형성할 수도 있다.

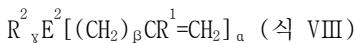
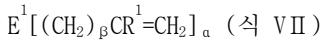
[0033]

촉매로서 식 (XIX)의 착체를 사용하는 하이드로실릴화 방법과 관련하여, 적합한 실릴 하이드라이드는 (R⁴)₃SiH (식 XXII)이며, 여기서 각각의 R⁴는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R⁴는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼합원자를 포함하고 있다. 유리하게, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 말단 불포화 아민, 불포화 방향족 탄화수소, 불포화 사이클로알칸, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된다.

[0034]

또 하나의 측면에서, 본 발명은 실릴 하이드라이드 및 폴리불포화 화합물을 포함하고 있는 조성물로부터 모

노-하이드로실릴화 생성물을 선택적으로 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 조성물을 전술한 식 (I) 또는 식 (XIX)의 착체와 접촉시켜 상기 실릴 하이드라이드를 상기 폴리불포화 화합물과 반응시키되 상기 불포화 화합물 중의 하나의 불포화기에서 선택적으로 하이드로실릴화가 발생하는 정도로 반응시킴으로써 모노-하이드로실릴화 생성물을 생성시키는 단계를 포함한다. 이 방법과 관련하여, 상기 폴리불포화 화합물은 식 (VII) 또는 식 (VIII)으로 표시된다:



[0038] 여기서, E^1 는 3 내지 25의 탄소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 지방족 또는 방향족 사이클릭 탄화수소 기, 또는 3 내지 25의 탄소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 지방족 또는 방향족 헤테로사이클릭 탄화수소이고, 여기서 헤테로원자는 산소, 질소, 규소 및 황으로 이루어진 군에서 선택되며;

[0039] E^2 는 3 내지 8의 규소 원자와 3 내지 8의 산소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 사이클릭 실리콘 기이고;

[0040] 각각의 R^1 및 R^2 는 독립적으로 1 내지 8의 탄소 원자를 포함하고 있는 수소 또는 탄화수소 기이고;

[0041] 각각의 a , β 및 γ 는 독립적으로 정수이며, 여기서 a 는 2 내지 6이고; β 는 0 내지 6이고; γ 는 0 내지 4이다.

[0042] 유리하게, 상기한 선택적 모노-하이드로실릴화 방법과 관련하여, 상기 불포화 화합물에 있는 알케닐 관능기에 대한 상기 실릴 하이드라이드에 있는 Si-H 관능 기의 몰비는 약 0.5/ a 와 약 1.1/ a 의 사이이다.

[0043] 이러한 측면들과 기타의 측면들은 후술하는 본 발명의 상세한 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

발명의 효과

[0044] 식 (I) 및 (XIX)에 따르는 착체들은 $(EtO)_3SiH$ 와 같은 알콕시- 치환 실란 및 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란과 같은 입체장애 실란의 하이드로실릴화를 촉진하는데 효과적이다. 게다가, 상기 착체들은 미국특허출원 공개 제2011/0009573호에 기술된 백금계 촉매 및 FePDI 착체 모두에 비하여 트리비닐사이클로헥산과 같은 폴리불포화 기질(substrates)의 모노-하이드로실릴화의 선택성에 예상치 못한 향상을 가져오는 것으로 판명되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 식 (I) 및 (XIX)의 착체들은 위에서 설명되어 있다. 이 식들과 관련하여, G 는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co일 수 있다. 바람직하게, G 는 철 또는 코발트이다. 보다 바람직하게 G 는 Fe (II)이다.

[0046] 본 명세서에서 사용된 용어 "알킬"은 선형, 가지형 및 사이클릭 알킬 기를 포함한다. 특정의 비한정적인 알킬은 메틸, 에틸, 프로필, 및 이소부틸을 포함하며, 이에 제한되는 것은 아니다. 달리 언급하지 않는 한, 본 발명에 적합한 알킬 기는 C1-C18 알킬, 구체적으로 C1-C10 알킬, 더 구체적으로 C1-C6 알킬이다.

[0047] 본 명세서에서 "치환 알킬"은 하나 이상의 치환기를 포함하고 있는 알킬기를 의미하며, 여기서 상기 치환기는 이 치환기를 포함하고 있는 화합물이 받게 되는 본 발명의 방법 조건들 하에서 불활성인 치환기이다. 또한 상기 치환기는 본 발명에서 설명하는 하이드로실릴화 방법을 실질적으로 방해하지 않는 것이다. 달리 언급하지 않는 한, 본 발명에 적합한 상기 치환기는 C1-C18 치환 알킬, 구체적으로 C1-C10 치환 알킬, 더 구체적으로 C1-C6 치환 알킬이다. 하나의 구체예에서, 상기 치환기는 본 명세서에서 정의하는 바와 같은 불활성 관능 기이다.

[0048] 본 명세서에서, 용어 "아릴"은 하나의 수소 원자가 제거된 임의 방향족 탄화수소의 비한정적인 기를 의미한다. 아릴은 단일 결합 또는 다른 기에 의해 연합, 연결될 수 있는, 하나 이상의 방향족 고리를 가질 수 있다. 특정의 비한정적인 아릴의 예는 툴릴, 자일릴, 폐닐, 및 나프틸을 포함하며, 이에 제한되지 않는다.

[0049] 본 명세서에서 용어 "치환 아릴"은 하나 이상의 치환기를 포함하고 있는 방향족 기를 의미하며, 여기서 상기

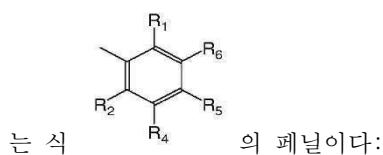
치환기는 이 치환기를 포함하고 있는 화합물이 받게 되는 본 발명의 방법 조건들 하에서 불활성인 치환기이다. 또한 상기 치환기는 본 발명에서 설명하는 하이드로실릴화 방법을 실질적으로 방해하지 않는 것이다. 아릴과 마찬가지로, 치환 아릴은 단일 결합 또는 다른 기에 의해 연합, 연결될 수 있는, 하나 이상의 방향족 고리를 가질 수 있으나, 상기 치환 아릴아 헤테로방향족 고리를 가지면, 상기 치환 아릴 기에 있는 자유 원자가는 탄소 대신에 헤테로방향족 고리의 헤테로원자(예를 들어, 질소)에 맞을 수 있다. 달리 언급하지 않는 한, 상기 치환 아릴기의 치환기는 0 내지 약 30의 탄소 원자, 구체적으로 0 내지 20의 탄소 원자, 더 구체적으로 0 내지 10의 탄소 원자를 포함하고 있다. 하나의 구체예에서, 상기 치환기는 본 명세서에서 정의하는 바와 같은 불활성 관능 기이다.

[0050] 용어 "불포화"는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 의미한다. 유리하게는, 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 지칭한다.

[0051] 본 명세서에서 용어 "불활성 관능 기"는 알킬, 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴 이외의 기로서, 이 기를 포함하고 있는 화합물이 받게 되는 본 발명의 방법 조건들 하에서 불활성인 기이다. 또한 상기 불활성 관능기는 본 발명에서 설명하는 하이드로실릴화 방법을 실질적으로 방해하지 않는 것이다. 불활성 관능기의 예는 할로(플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오도), $-OR^{30}$ (여기서 R^{30} 은 하이드로카빌 또는 치환 하이드로카빌임)과 같은 에테르를 포함한다. 유리하게, 상기 불활성 관능기는 할로기이다.

[0052] 용어 "헤테로원자"는 탄소를 제외한 13-17 족 원소들 중의 임의의 것을 의미하며, 그 예로는 산소, 질소, 규소, 황, 인, 불소, 염소, 브롬, 및 요오드가 있다.

[0053] 몇몇 구체예에서, 본 발명에 따르는 착체들은 다음의 치환기들을 가지는 식 (I) 및 (XIX)의 착체들이다: (1) R_1 은 이소프로필, t-부틸, 사이클로헥실, 또는 사이클로펜틸이고; 그리고/또는 (2) R_1 및 R_2 는 모두 이소프로필, t-부틸, 사이클로헥실 또는 사이클로펜틸이고; 그리고/또는 (3) R_3 은 식 (I)과의 관계에서 메틸이고 식 (XIX)과의 관계에서 페닐이며; 그리고/또는 (4) $R_4 - R_9$ 는 수소이고; 그리고/또는 (5) R_{10} 은 C1-C10 알킬 또



[0054] 식 (I) 및 (XIX)의 착체들을 제조하는데 다양한 방법들이 이용될 수 있다. 그중 한가지 방법은 수은 및 질소의 존재하에 금속-PDI 디 할라이드 착체를 소듐과 반응시키는 단계를 포함한다. 상기 금속-PDI 디 할라이드 착체는 PDI 리간드를 금속 할라이드(예를 들어, $FeBr_2$)와 반응시켜 제조할 수 있다. 전형적으로, 상기 PDI 리간드는 적절한 아민 또는 아닐린과 2,6-디아세틸페리딘 및 그 유도체의 축합반응을 통해 산출된다. 원활 경우, 상기 PDI 리간드는 공지의 방향족 치환 화학반응으로 추가 개질할 수 있다. 식 (I) 및 (XIX)의 착체들을 제조하기 위한 대표적인 방법은 바트(Bart, et al.)의 문헌 "J. Am. Chem. Soc, 2004, 126, 13794"에서 찾을 수 있으며, 상기 문헌은 그 전체내용이 본 명세서에 참조문헌으로 통합된다.

[0055] 식 (I) 및 (XIX)의 금속 착체들은 산업적으로 실시되는 하이드로실릴화 반응을 촉진하는데 유용하며, 특히, (1) 릴리즈 코팅(release coatings) 용도를 위한, 실리콘 하이드라이드 유체와 비닐 말단 폴리머의 가교; 및 (2) 접착 촉진제 및 커플링제로 사용하기 위한, 알릴 아민과 터셔리 실란의 하이드로실릴화;를 촉진하는데 유용하다.

[0056] 상기 하이드로실릴화 반응을 위한 촉매로 사용될 때, 상기 식 (I) 및 (XIX)의 착체들은 지지되지 않거나, 예를 들어 실리카, 알루미나, $MgCl_2$ 또는 지르코니아와 같은 담체 물질에, 또는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 또는 폴리(아미노스티렌)와 같은 폴리머 또는 프리폴리머에 지지될 수 있다.

[0057] 몇몇 구체예들에서, 식 (I) 및 (XIX)의 착체들을 담체에 부착할 목적으로 바람직한 것은, 구조식 (I) 또는 (XIX)을 가지는 상기 금속 착체들의 R_7 , R_8 및 R_9 중의 적어도 하나가 상기 담체에 효과적으로 공유결합하는 관능기를 가지는 것이다. 상기 관능기의 대표적인, 그러나 비한정적인, 예는 SH , $COOH$, NH_2 또는 OH 기를 포함한다.

[0058] 특정 구체예들에서, 실리카 지지된 본 발명의 착체들은 예를 들어 문헌 "Macromol. Chem. Phys., 2001, 202, No. 5, 645" 및 "Journal of Chromatography A, 1025, 2003, 65"에 기재된 개환 메타세시스 중합(Ring-

Opening Metathesis polymerization: ROMP) 기법을 통해 제조될 수 있다. 상기 문헌들의 상기한 기재 내용은 그 전체가 본 명세서에 참조문헌으로 통합된다.

[0059] 몇몇 구체예들에서, 식(I) 또는 (XIX)의 착체는 김(Kim, et al.)의 문헌 "Journal of Organometallic Chemistry 673, 2003, 77"에 예시된 바와 같은 염기의 존재하에 Si-Cl 결합된 모 덴드리머(parent dendrimers)와 관능화된 식(I), (XIX)의 착체의 반응에 의해 덴드리머의 표면에 고정될 수 있다.

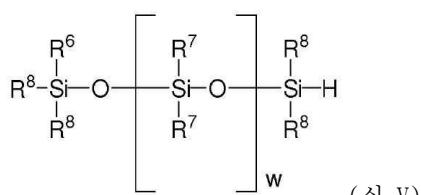
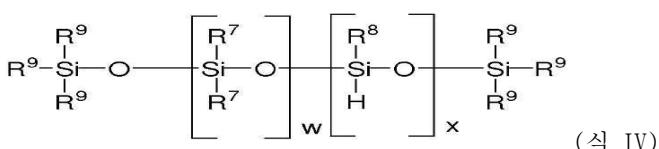
[0060] 본 발명에 따르는 하이드로실릴화 반응은 임의선택적으로 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 용매의 적합한, 그러나 비한정적인, 예는 비-극성, 지방족 및 방향족 탄화수소 용매를 포함한다. 하이드로실릴화 반응이 완료되면, 원할 경우, 상기 금속 착체는 자기 분리, 여과 및/또는 추출에 의해 반응 생성물로부터 제거될 수 있다.

[0061] 상기 하이드로실릴화 반응의 온도는 약 -50°C 내지 약 120°C, 구체적으로 0°C 내지 80°C, 더 구체적으로 10°C 내지 60°C일 수 있다. 유리하게, 상기 하이드로실릴화 반응은 실온(예를 들어, 20 °C 내지 25 °C)에서 수행된다.

[0062] 식(I)의 착체가 촉매로 사용될 때, 적합한 실릴 하이드라이드는 $R_a^3(R_0^4)_bSiH$ (식 II), $Q_uT_vT_p^H D_wD_x^H M_yM_z^H$ (식 III), $R_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ (식 XX), $(RO)_3Si(CH_2)_f(SiR_2O)_eSiR_2H$ (식 XXI), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 임의의 화합물을 포함한다. 상기 실릴 하이드라이드는 선형, 가지형 또는 사이클릭 구조, 또는 이들의 조합 구조를 가질 수 있다. 여기서 사용된, 각각의 R^3 , R^4 , 및 R 은 독립적으로 C1-C18 알킬, 구체적으로 C1-C10 알킬, 더 구체적으로 C1-C6 알킬, C1-C18 치환 알킬, 구체적으로 C1-C10 치환 알킬, 더 구체적으로 C1-C6 치환 알킬, 아릴, 및 치환 아릴이고, 여기서 R^3 , R^4 및 R 은 임의선택적으로 적어도 하나의 혼테로원자를 포함하고 있다. 첨자 a 및 b는 0 내지 3의 정수이나, 단 $a + b = 3$ 이며, f는 1 내지 8의 값을 가지고, e는 1 내지 11의 값을 가지고, 각각의 p, u, v, y 및 z는 독립적으로 0 내지 20의 값을 가지고, w 및 x는 0 내지 1000이나, 단 $p + x + y$ 는 1 내지 3000이고, 상기 실릴 하이드라이드의 모든 원소들은 그 원자를 만족하는 것을 전제로 한다. 유리하게, f는 2 내지 4이고, e는 1 내지 3이고, p, u, v, y, 및 z는 0 내지 10이고, w 및 x는 0 내지 100이며, 여기서 $p+x+y$ 는 1 내지 100이다. 하나의 구체예에서, a는 0이고 b는 3이다.

[0063] 여기서 사용된, "M"기는 식 $R_3^3SiO_{1/2}$ 의 1관능기를 나타내고, "D"기는 식 $R_2^2SiO_{1/2}$ 의 2관능기를 나타내고, "T"기는 식 $R^3SiO_{3/2}$ 의 3관능기를 나타내고, "Q"기는 식 $SiO_{4/2}$ 의 4관능기를 나타내며, " M^H "기는 $H_gR^3SiO_{1/2}$ 를 나타내고, " T^H "는 $HSiO_{3/2}$ 를 나타내고, " D^H "기는 $R^3HSiO_{2/2}$ 를 나타낸다. 여기서 사용된, g는 0 내지 3의 정수이다. 각각의 R' 는 독립적으로 C1-C18 알킬, 구체적으로 C1-C10 알킬, 더 구체적으로 C1-C6 알킬, C1-C18 치환 알킬, 구체적으로 C1-C10 치환 알킬, 더 구체적으로 C1-C6 치환 알킬, 아릴, 및 치환 아릴이고, 여기서 R' 는 임의선택적으로 적어도 하나의 혼테로원자를 포함하고 있다.

[0064] 몇몇 구체예들에서, 상기 실릴 하이드라이드는 식(IV) 또는 식(V)의 구조를 갖는다:



[0067] 여기서 각각의 R^7 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R^6 은 수소, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, w 및 x는 독립적으로 0이거나 0보다 크다.

[0068] 다른 구체예들에서, 적합한 실릴 하이드라이드는 $(CH_3O)_3SiH$, $(C_2H_5O)_3SiH$, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2H$,

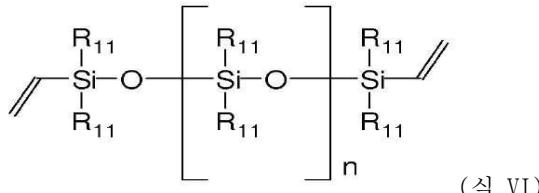
$[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$, $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ 및 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ 로 이루어진 군에서 선택된다.

[0069] 촉매로서 식 (I)의 착체를 사용하는 방법과 관련하여, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알킬, C2-C18 올레핀, 사이클로알켄, 불포화 사이클로알칸, 불포화 사이클로알켄, 불포화 사이클로알킬 에폭사이드, 불포화 알킬 에폭사이드, 말단 불포화 아민, 불포화 방향족 탄화수소, 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르, 불포화 아릴에테르, 비닐-관능화된 실란, 비닐-관능화된 실리콘, 말단 불포화 아크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트, 말단 불포화 폴리우레탄 폴리머, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된다.

[0070] 상기 하이드로실릴화 반응에 적합한 알켄들은 특별히 제한되지 않는다. 유리하게, 적합한 올레핀은 1-옥텐과 같은 C2-C18 알파 올레핀이다. 대표적인 말단 불포화 아민의 예는 알릴 아민 및 N,N-디메틸알릴아민을 포함한다. 대표적인 불포화 사이클로알킬 에폭사이드의 예는 리모넨 옥사이드 및 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드와 같은 비닐 사이클로헥실 에폭사이드를 포함한다. 대표적인 불포화 알킬 에폭사이드의 예는 1,2-에폭시-7-옥텐, 1,2-에폭시-9-데센, 부타디엔 모노옥사이드, 2-메틸-2-비닐옥시란, 1,2-에폭시-5-헥센, 및 알릴 글리시딜 에테르를 포함한다. 대표적인 불포화 사이클로알칸의 예는 트리비닐사이클로헥산을 포함한다. 대표적인 불포화 방향족 화합물의 예는 스티렌을 포함한다.

[0071] 몇몇 구체예들에서, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 $\text{R}_a^3\text{SiR}_{4-a}^{12}$ (식 XVII), $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}_p^{vi}\text{D}_w^{vi}\text{D}_x^{vi}\text{M}_y^{vi}$ (식 XVIII) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서, Q는 $\text{SiO}_{4/2}^{12}$ 이고, T는 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}^{12}$ 이고, T^{vi} 는 $\text{R}^{12}\text{SiO}_{3/2}^{12}$ 이고, D는 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}^{12}$ 이고, D^{vi} 는 $\text{R}'\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}^{12}$ 이고, M^{vi} 는 $\text{R}^{12}_g\text{R}'_{3-g}\text{SiO}_{1/2}^{12}$ 이고, M은 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}^{12}$ 이며; R^{12} 는 비닐이고; 각각의 R^3 및 R' 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 R^3 및 R' 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하고; a는 1 내지 3의 값을 가지고, 각 g는 1 내지 3의 값을 가지고, p는 0 내지 20이고, u는 0 내지 20이고, v는 0 내지 20이고, w는 0 내지 5000이고, x는 0 내지 5000이고, y는 0 내지 20이고, z는 0 내지 20이나, 단 $v + p + w + x + y$ 는 1 내지 10,000이고, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물에 있는 모든 원소들이 그 원자가를 만족하는 것을 전제로 한다.

[0072] 다른 구체예들에서, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 1-옥텐, 트리비닐 사이클로헥산, 스티렌, 알킬캡핑된 알릴 폴리에테르, N,N-디메틸알릴아민, 식 (VI)의 비닐 실록산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된다.



[0073]

[0074] 여기서, 각각의 R_{11} 은 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 비닐, 아릴, 또는 치환 아릴이고, n은 0이거나 0보다 크다.

[0075]

몇몇 구체예들에서, 상기 실릴 하이드라이드가 식 R_3SiH (여기서 R은 C1-C18 알킬, 구체적으로 C1-C10 알킬, 더 구체적으로 C1-C5 알킬임)을 가지는 트리알킬실란이면, 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물로 적합한 것은 N,N-디메틸알릴아민과 같은 말단 불포화 아민이다.

[0076]

식 (XIX)의 착체가 하이드로실릴화 반응을 위한 촉매로 사용될 때, 적합한 실릴 하이드라이드는 $(\text{R}^4\text{O})_3\text{SiH}$ (식 XXII)(여기서 각각의 R^4 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R^4 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유함)를 포함한다. 상기 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물은 알릴 아민, N,N-디메틸알릴아민과 같은 말단 불포화 아민, 스티렌과 같은 불포화 방향족 탄화수소, 트리비닐사이클로헥산과 같은 불포화 사이클로알칸, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된다.

[0077]

식 (I) 및 (XIX)의 금속 착체들은 하이드로실릴화 반응을 촉진하는데 효과적이며 선택성이 있다. 예를 들면, 상기 불포화기-함유 화합물이 말단 불포화 아민일 때, 상기 하이드로실릴화 생성물은 말단 불포화 아민의 내

부 부가(internal addition) 생성물과 이성화 생성물이 본질적으로 없다. 여기서 사용된 "본질적으로 없는 (essentially free)" 이라는 표현은 하이드로실릴화 생성물의 전체 중량 기준으로 10 중량%보다 적은, 바람직하게 5중량% 보다 적은 것을 의미한다. "내부 부가 생성물이 본질적으로 없다"는 것은 상기 말단 불포화 아민의 말단 탄소에 규소가 부가된 것을 의미한다.

[0078] 따라서, 몇몇 구체예들에서, 본 발명은 또한 전술한 방법들에서 제조된 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기-함유 화합물의 하이드로 실릴화 생성물에 더하여 식 (I) 또는 (XIX)의 착체를 포함하고 있다.

[0079] 전술한 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 것에 더하여, 식 (I) 또는 (XIX)의 착체는 또한 폴리불포화 화합물의 모노-하이드로실릴화에 효과적이다. 따라서, 하나의 구체예에서, 본 발명은 실릴 하이드라이드와 폴리불포화 화합물을 포함하고 있는 조성물로부터 모노-하이드로실릴화 생성물을 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 조성물과 식 (I) 또는 식 (XIX)의 착체의 접촉으로 상기 실릴 하이드라이드가 폴리불포화 화합물이 반응하여 상기 폴리불포화 화합물 중의 하나의 불포화기에서 선택적으로 하이드로실릴화가 일어나도록 함으로써 모노-하이드로실릴화 생성물을 생성시키는 단계를 포함한다. 상기 모노-하이드로실릴화 생성물은 후속단계에서 예를 들면 종류에 의해 반응혼합물로부터 제거될 수 있다.

[0080] 상기 폴리불포화 화합물은 식 (VII) 또는 식 (VIII)으로 표시된다:

[0081] $E^1[(CH_2)_\beta CR^1=CH_2]_\alpha$ (식 VII)

[0082] $R^2_\gamma E^2[(CH_2)_\beta CR^1=CH_2]_\alpha$ (식 VIII)

[0083] 식 (VII)과 관련하여, E^1 은 3 내지 25의 탄소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 지방족 또는 방향족 사이클릭 탄화수소 기, 또는 3 내지 25의 탄소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 지방족 또는 방향족 헤테로사이클릭 탄화수소이다. 적합한 헤테로원자는 산소, 질소, 규소 및 황을 포함하며, 이에 제한되지 않는다. 하나의 구체예에서, E^1 은 4 내지 20의 탄소 원자를 포함하고 있다. 또 하나의 구체예에서, E^1 은 4 내지 15의 탄소 원자를 포함하고 있다. E^1 의 대표적인 예는 사이클로헥실과 같은 지방족 사이클릭 탄화수소; 벤젠 고리와 같은 방향족 사이클릭 탄화수소; 시아누레이트, 이소시아누레이트, 또는 트리아진 고리와 같은 헤테로사이클릭 모이어티를 포함한다. 유리하게, E^1 은 사이클로헥실 또는 벤젠 고리이다.

[0084] 식 (VIII)과 관련하여, E^2 는 3 내지 8의 규소 원자와 3 내지 8의 산소 원자를 포함하고 있는 2가의 또는 다가의 사이클릭 실리콘 기이다. 대표적인 E^2 의 예는 사이클로트리실록산 고리 및 사이클로테트라실록산 고리를 포함한다.

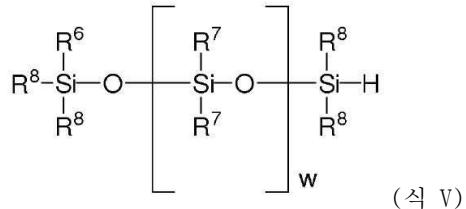
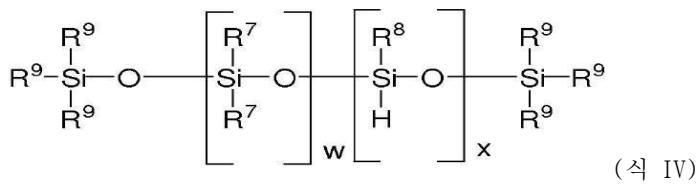
[0085] 식 (VII) 및 식 (VIII)과 관련하여, 각각의 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 또는 1 내지 8 탄소 원자를 포함하고 있는 탄화수소 기이다. 하나의 구체예에서, R^1 은 수소 또는 C1-C4 알킬 기이다. 또 하나의 구체예에서, R^2 는 수소, 메틸 또는 에틸 기이다.

[0086] 각각의 α , β 및 γ 는 독립적으로 정수로서, α 는 2 내지 6, 바람직하게 3 내지 6의 값을 가지고; β 는 0 내지 6, 유리하게 0 내지 2의 값을 가지며; γ 는 0 내지 4의 값을 갖는다.

[0087] 유리하게, 상기 폴리불포화 화합물은 폴리알케닐 화합물이다. 상기 폴리알케닐 화합물의 예로 트리비닐사이클로헥산, 트리비닐벤젠, 테트라비닐사이클로부탄, 트리비닐트리메틸사이클로트리실록산, 테트라메틸테트라비닐사이클로테트라실록산, 트리알릴시아누레이트, 및 트리알릴이소시아누레이트가 있으며, 트리비닐사이클로헥산이 바람직하다.

[0088] 선택적 모노-하이드로실릴화 반응에 사용되는 실릴 하이드라이드로 적합한 것은 촉매로서 식 (I)의 착체를 사용하는 하이드로실릴화 방법과 관련하여 전술한 것들이다. 몇몇 구체예들에서, 상기 실릴 하이드라이드는 다음의 구조들 중의 하나를 갖는다:

[0089] $R^3_a(R^4_0)_bSiH$ (식 II)



[0092] 여기서 각각의 R^3 , R^4 , R^7 , R^8 및 R^9 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R^6 은 수소, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, W 및 x 는 독립적으로 0이거나 0보다 크고, a 및 b 는 0 내지 3의 정수이되, 단 $a + b = 3$ 이다.

[0093] 본 발명의 선택적 모노-하이드로실릴화 방법에 적합한 실릴 하이드라이드의 대표적인, 그러나 비한정적인, 예는 $(C_2H_5)_3SiH$ 과 같은 트리알킬실란, $(CH_3O)_3SiH$ 및 $(C_2H_5O)_3SiH$ 과 같은 트리알콕시실란, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)2H$ 와 같은 하이드리도디실록산, $[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$ 과 같은 하이드리도트리실록산, 및 $[(CH_3)_2SiO]_3OSiH(CH_3)$ 및 $[(CH_3)_2SiO]_4OSiH(CH_3)$ 과 같은 하이드리도사이클로실록산을 포함한다.

[0094] 모노-하이드로실릴화 생성물의 형성을 위하여 반응시킬 조성물에 있어서, 상기 불포화 화합물에 있는 알케닐 관능기에 대한 상기 실릴 하이드라이드에 있는 Si-H 관능 기의 몰비가 약 $0.5/a$ 와 약 $1.1/a$ 의 사이이고, 여기서 a 는 2 내지 6의 정수이다. 만일 상기 비가 약 $0.5/a$ 보다 낮으면, 상기 반응은 다량의 미반응 폴리불포화 화합물을 남긴 채로 종결될 수 있다. 만일 상기 비가 약 $1.1/a$ 보다 크면, 상기 반응은 과도한 비스-하이드로실릴화 생성물을 산출하여, 선택성이 저하될 수 있다. 유리하게, 상기 비는 약 $1/a$ 이다. 선택적 모노-하이드로실릴화는 폴리불포화 화합물과 전술한 비-귀금속 촉매 전구체를 포함하고 있는 반응혼합물에 실릴 하이드라이드를 서서히 첨가하는 것에 의해 양호하게 된다.

[0095] 상기 반응혼합물 중의 상기 촉매의 양은 전체 반응 혼합물 중의 비-귀금속 촉매 전구체 기준으로 계산하여 1 - 10,000 ppm, 구체적으로 10-5000 ppm, 더 구체적으로 20-2000 ppm이다.

[0096] The 온도 of the 반응 leading to 선택적

[0097] 선택적 모노-하이드로실릴화를 유도하는 반응 온도는 약 - 50°C 내지 약 120°C, 구체적으로 0°C 내지 80°C, 더 구체적으로 10°C 내지 60°C일수 있다. 상기 하이드로실릴화는 발열이므로, 사용되는 구체적인 폴리불포화 화합물 및 실릴 하이드라이드에 따라 좁은 범위 내에서 온도를 조절하도록 냉각을 적용하는 것이 필요할 수도 있다.

[0098] 용매는 촉매의 용해뿐만 아니라 반응속도의 조절에 도움을 준다. 톨루엔 및 펜탄과 같은 탄화수소 용매가 적합하다. 선택적 모노-하이드로실릴화는 실릴 하이드라이드를 용매에 용해시키고, 얻어진 용액을 폴리불포화 화합물과 본 발명의 촉매를 포함하는 반응혼합물에 서서히 첨가하는 것에 의해 양호하게 된다. 효과적인 첨가 속도는 반응 발열과 비스-하이드로실릴화 정도 모두를 최소화하는 속도이다.

[0099] 또 하나의 구체예에서, 본 발명은 전술한 상기 선택적 모노-하이드로실릴화 방법에서 제조된 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물에서, 비스-하이드로실릴화 생성물에 대한 모노-하이드로실릴화 생성물의 비율은 약 1.8 보다 크고, 구체적으로 약 3 보다 크고, 더 구체적으로 약 4 보다 크다. 상기 조성물은 식 (I) 또는 (XIX)의 착체를 함유할 수도 있다.

[0100] 또 하나의 바람직한 구체예는 트리비닐사이클로헥산의 하이드로실릴화에 의해 제조된 조성물이다. 상기 조성물은 하기 일반식들 중의 하나를 가지는 모노실릴화 디비닐사이클로헥산 생성물을 포함하고 있다:

[0101] 식 IX: $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-Si(OR)_3$

[0102] 식 X: $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-SiR_3$

[0103] 식 XI: $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-Y$

[0104] 식 IX 및 X에서, R은 가지형 또는 선형 C1-C20 알킬, C3-C20 사이클로지방족 또는 방향족 기를 나타낸 것이다. 상기 기들은 단일 분자에서 모두 같을 필요는 없다. 즉, 식 X에서, 하나의 R기는 옥틸이고, 다른 하나의 R기는 메틸이며, 제3의 R기는 tert-부틸일 수 있다. 식 IX 및 식 X의 바람직한 화합물에서 R은 메틸, 에틸 또는 이소프로필이다.

[0105] 식 XI에서, Y는 일반식 (XII), (XIII) 또는 (XIV) (여기서, R은 가지형 또는 선형 C1-C20 알킬, C3-C20 사이클로지방족 또는 방향족 기를 나타내고, x는 0이거나 0보다 큼)의 1가의 실록산일 라디칼이다:

[0106] 식 XII: $R_3SiO(SiR_2O)_x(RSiO)SiR_3$

[0107] 식 XIII: $R_3SiO(SiR_2O)_xSiR_2-$

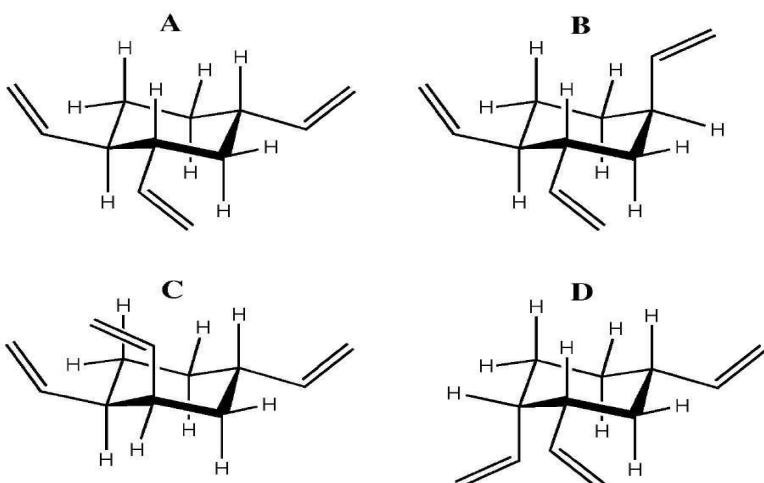
$(R_2SiO)_xOSiR$

[0108] 식 XIV:

[0109] 식 XI의 모노-하이드로실릴화 화합물의 예로 $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-Si[OSi(CH_3)_3]_2CH_3$ 및 $(H_2C=CH)_2C_6H_9CH_2CH_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$ 가 있다.

[0110] 시판중인 트리비닐사이클로헥산은 주로 1, 2 및 4 위치에 비닐기를 갖는 입체이성체들의 혼합물로 되어 있다. 그러나, 1, 2, 3-비닐 치환기 및 1,3,5-비닐 치환기를 갖는 입체이성체들도 알려져 있다. 다음의 설명들은 1, 2, 4-이성체의 혼합물에 기초한 것이나, 이러한 설명들은 상기한 다른 두 가지 3치환 이성체의 혼합물에도 전반적으로 적용할 수 있는 것이다.

[0111] 1,2,4-트리비닐사이클로헥산 입체이성체에 있어서, 그 차이는 비닐기들의 상호에 대한 배향(시스 대 트랜스), 및 사이클로헥산 고리에 대한 배향(적도방향 대 축방향)에 있다. 이는 4개의 거울상 쌍들의 이난시오머(enantiomer)로 발생하는 총 8개의 입체이성체를 놓는다. 각각이 상호 간에 다이아스테로오머(diastereomer)인, 4개의 쌍들은 주의 깊은 종류에 의해 그 혼합물에서 서로 분리될 수 있다. 각 쌍의 이난시오머들 사이에서 종류에 의한 분리는 일어나지 않는다. 즉, 네 가지 조성물이 얻어질 수 있고, 여기서 각 조성물은 두 개의 거울상 이난시오머들의 라세믹 혼합물(racemic mixture)이다. 이를 네 가지 조성물을 이후로는 각각 이성체 A, 이성체 B, 이성체 C, 및 이성체 D라 칭한다. 여기서 A, B, C, 또는 D라는 지정은 다중 종류탑을 사용하여 수집되는 순서에 기초한 것이며, A는 첫번째이고 D는 맨 마지막이다. 1, 2, 4-트리비닐사이클로헥산의 네 가지 이성체 A, B, C 및 D의 구조는 아래에 나타낸 바와 같다:



[0112]

[0113] 트리비닐사이클로헥산 입체이성체들의 비중류 혼합물, 또는 이성체 A 및 B라고 라벨을 붙인 개별 종류 분획물의 하이드로실릴화가 본 발명의 촉매로 촉진될 때, 실릴기의 초기 부가는 사이클로헥산 고리의 4 위치에서 우선적으로 발생한다. 이러한 우선성(preference)은 A 분획물에 있는 입체이성체들에서 특히 더 높다. 따라서, 선택적 모노-하이드로실릴화가 구현될 뿐만아니라, 4 위치에서 위치 선택적(regio selective) 모노-하이드로실릴화가 구현된다. 이에 비하여, 트리비닐사이클로헥산의 백금-촉매 촉진 하이드로실릴화는 1, 2

또는 4 위치에서 특별한 우선성이 없이 비닐기에 실릴관능기의 랜덤한 부가를 일으킨다.

[0114] 본 발명의 촉매, 예를 들어 식 (I), 또는 식 (XIX)의 촉매는 이성체 A 및 트리에톡시실란으로부터 적어도 65 중량퍼센트 수율로, 바람직하게 적어도 75 중량퍼센트 수율로 1,2-디비닐, 4-(2-트리에톡시실릴-에틸)사이클로헥산의 선택적 합성을 허용한다. 비스-하이드로실릴화 생성물에 대한 모노-하이드로실릴화 생성물의 중량비는 2보다 크고, 바람직하게 4보다 크며, 보다 바람직하게 6보다 크다. 1,2-디비닐, 4-(2-트리에톡시실릴-에틸)사이클로헥산은 자동차 타이어의 구름 저항성 및 내마모성을 향상시키는데 유용한 주요 중간체이다. 따라서, 본 발명은 이러한 주요 중간체를 선택적으로 제조하는데 유용한 방법을 제공하는 것이다.

[0115] 따라서, 하나의 구체예에서, 본 발명은 실릴 하이드라이드 및 1,2,4-트리비닐사이클로헥산을 포함하고 있는 반응 혼합물로부터 모노-하이드로실릴화 생성물을 선택적으로 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 식 (I) 또는 식 (XIX)의 착체의 존재하에 트리비닐사이클로헥산을 실릴 하이드라이드와 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서 1,2,4-트리비닐사이클로헥산에 있는 알케닐 관능 기에 대한 실릴 하이드라이드에 있는 Si-H 관능 기의 몰비는 약 0.5/3과 약 1.1/3의 사이이고; 여기서 상기 실릴 하이드라이드로부터의 실릴기는 1,2,4-트리비닐사이클로헥산의 4 위치에 선택적으로 부가된다.

[0116] 상기 방법과 관련하여, 상기 실릴 하이드라이드는 트리에톡시실란일 수 있다. 상기 트리비닐사이클로헥산은 트리비닐사이클로헥산 입체이성체들의 혼합물 또는 트리비닐사이클로헥산 이성체 A 및/또는 트리비닐사이클로헥산 이성체 B일 수 있다.

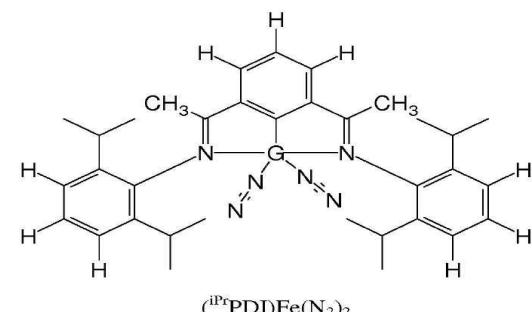
[0117] 하기 실시예들은 예시하고자 한 것이지 본 발명의 범위를 어떤 식으로든 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량기준이고 모든 온도는 섭씨 온도이다.

실시예들

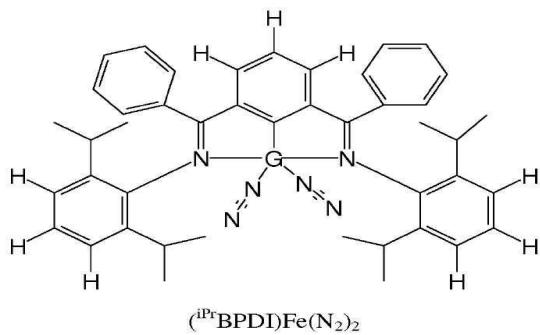
[0119] 개론:

[0120] 공기 및 습기에 민감한 조작들은 표준 진공 라인, 슬랭크 및 캐뉼라 기법을 사용하여 정제된 질소 분위기를 포함하고 있는 엠브라운(MBroun) 불활성 분위기 드라이박스에서 수행되었다.

[0121] Benzene-d₆는 캠브리지 이소토프 러보라토리즈(Cambridge Isotope Laboratories)에 구입하여 아르곤 분위기 하에 소듐 금속에서 정제하였으며, 4A 분자체(4 A molecular sieves)를 통과시켜 저장하였다. CDCl₃는 캠브리지 이소토프 러보라토리즈에서 구입하여 받은 사용하거나 또는 칼슘 하이드라이드에서 증류하여 사용하였다. 아래에 나타낸 바와 같은 구조의 착체 (iPr¹PDI)Fe(N₂)₂ 및 (iPr¹BPDI)Fe(N₂)₂는 바트(Bart, et al.)의 문헌 "J. Am. Chem. Soc, 2004, 126, 13794"에 따라 준비하였다. 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 (MD^HM), 트리에틸실란, 트리에틸실란, 1-옥텐, 스티렌, N,N-디메틸알릴아민 및 트리비닐사이클로헥산은 사용하기 전에 건조하여 칼슘 하이드라이드에서 증류하였고, M^{v1}D₁₂₀M^{v1} (SilForce(상표명) SL6100, M^{v1}: 디메틸비닐실록시; D: 디메틸실록시) 및 MD₁₅D^H₃₀M (SilForce SL6020, M: 트리메틸실록시; D: 디메틸실록시; D: 메틸하이드로실록시)은 감압하에 12시간 동안 건조하였다.



[0122]



[0123]

[0124] 1H NMR 스펙트럼은 각각 399.780 및 500.62 MHz에서 작동하는 배리안 이노바(Varian Inova) 400 및 500 스펙트로메터에서 기록하였다. 발표하는 모든 화학 시프트들(chemical shifts)은 제2 스탠다드(secondary standard)로서 용매의 1H (잔여: residual) 화학 시프트들을 사용하는 SiMe₄에 상대적인 시프트들이다.

[0125]

GC 분석은 시마쓰(Shimadzu) AOC-20s 오토샘플러(autosampler)와 Shimadzu SHRXI-5MS 캐필러리 컬럼(capillary column) (15m x 250 μ m)이 장치된 Shimadzu GC-2010 가스クロ마토그래프(gaschromatograph)를 사용하여 수행되었다. 상기 기기는 1 μ l의 주입용량, 100:1의 주입구 스플리트 비(inlet split ratio), 각각 120 °C 및 250 °C의 주입구 및 디텍터 온도로 설정되었다. UHP-급 헬륨이 캐리어 가스로 사용되었고, 그 유량은 1.12 mL/분이었다. 이 분석에 사용된 온도 프로그램은 다음과 같이 설정되었다: 80 °C, 1 분; 20 °C/분 내지 240 °C, 4 분.

[0126]

모든 하이드로실릴화 반응들은 달리 명시하지 않는 한 23 °C에서 수행되었다.

[0127]

실시예 1. ($^{iPr}PDI)Fe(N_2)_2$ 를 사용하여 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 ($MD^H M$)으로 1-옥텐의 하이드로실릴화

[0128]

질소-충전된 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼(scintillation vial)에 335 mg (2.99 mmol)의 1-옥텐 및 665 mg (2.99 mmol)의 $MD^H M$ 을 투입하였다. 이 용액을 교반하면서 1 mg (0.002 mmol, 1×10^{-3} ppm 촉매 투입량(catalyst loading))의 ($^{iPr}PDI)Fe(N_2)_2$ 가 첨가되었다. 15 분 후, 공기에 노출시켜 상기 반응을 정지(quenching)시켰다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물[체류 시간(retention time) = 5.85 분]로 1-옥텐(체류시간 = 1.33 분)의 99% 전환율을 보여 주었다. 벤젠-d₆에서 샘플의 NMR 분석은 0.62 ppm에서 α -수소에 대한 특성 피크(signature peak)를 보여주었다.

[0129]

실시예 2. ($^{iPr}PDI)Fe(N_2)_2$ 를 사용하여 트리에톡시실란으로 1-옥텐의 하이드로실릴화

[0130]

질소-충전된 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 245 mg (2.18 mmol)의 1-옥텐과 360 mg (2.19 mmol)의 트리에톡시실란을 투입하였다. 이 용액을 교반하면서 1 mg (0.002 mmol, 2×10^{-3} ppm 촉매 충전)의 ($^{iPr}PDI)Fe(N_2)_2$ 를 첨가하였다. 15 분후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 5.97 분)로 1-옥텐 (체류 시간 = 1.33 분)의 99%의 전환율을 보여주었다.

[0131]

실시예 3. ($^{iPr}PDI)Fe(N_2)_2$ 를 사용하여 트리에틸실란으로 1-옥텐의 하이드로실릴화

[0132]

질소-충전된 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 290 mg (2.58 mmol)의 1-옥텐과 310 mg (2.67 mmol)의 트리에틸실란을 투입하였다. 이 용액을 교반하면서, 1 mg (0.002 mmol, 2×10^{-3} ppm 촉매 충전)의 ($^{iPr}PDI)Fe(N_2)_2$ 기 첨가되었다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 5.88 분)로 1-옥텐 (체류 시간 = 1.33 분)의 4% 전환율을 보여주었다.

[0133]

실시예 4. ($^{iPr}PDI)Fe(N_2)_2$ 를 사용하여 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 ($MD^H M$)으로 스티렌의 하이드로실릴화

[0134]

질소-충전된 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 190 mg (1.83 mmol)의 스티렌과 410 mg (1.84 mmol)

의 MDM^{H} 을 투입하였다. 이 용액을 교반하면서 1 mg (0.002 mmol, 2×10^3 ppm 촉매 충전)의 ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 가 첨가되었다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 6.35 분)로 스티렌 (체류 시간 = 1.84 분)의 3% 전환율을 보여주었다.

[0135] **실시예 5.** ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 사용하여 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 (MDM^{H})으로 N,N -디메틸알릴아민의 하이드로실릴화

[0136] 질소-충전된 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 165 mg (1.94 mmol)의 N,N -디메틸알릴아민과 435 mg (1.96 mmol)의 MDM^{H} 이 투입되었다. 이 용액을 교반하면서 1 mg (0.002 mmol, 2×10^3 ppm 촉매 충전)의 ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 가 첨가되었다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 NMR 분석은 하이드로실릴화 생성물 ($\delta_{\text{a-H}} = 0.63\text{ppm}$)로 N,N -디메틸알릴아민의 93% 전환율을 보여주었다.

[0137] **실시예 6.** ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 사용하여 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 (MDM^{H})으로 N,N -디메틸알릴아민 (DMAA)의 하이드로실릴화

[0138] 질소-충전된 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 0.040 g (0.47 mmol)의 DMAA와 0.104 g (0.47 mmol)의 MDM^{H} 을 투입하였다. 이 용액을 교반하면서 0.003 g (0.005 mmol, 1 mol % 촉매 충전)의 ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 첨가하였다.

[0139] 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 NMR 분석은 하이드로실릴화 생성물로 N,N -디메틸알릴아민의 93% 전환율을 보여주었다.

[0140] **실시예 7.** ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 사용한 트리에톡시실란으로 N,N -디메틸알릴아민 (DMAA)의 하이드로실릴화

[0141] 이 반응은 0.040 g (0.47 mmol)의 DMAA, 0.077 g (0.047 mmol)의 트리에톡시실란 및 0.003 g (0.005 mmol)의 ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6의 DMAA와 MDM^{H} 의 하이드로실릴화와 같은 방법으로 수행되었다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 NMR 분석은 하이드로실릴화 생성물로 N,N -디메틸알릴아민의 >95% 전환율을 보여주었다.

[0142] **실시예 8.** ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 사용하여 트리에틸실란으로 N,N -디메틸알릴아민 (DMAA)의 하이드로실릴화

[0143] 이 반응은 0.040 g (0.47 mmol)의 DMAA, 0.055 g (0.047 mmol)의 트리에틸실란 및 0.003 g (0.005 mmol)의 ($^{\text{lw}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6의 DMAA와 MDM^{H} 의 하이드로실릴화와 같은 방법으로 수행되었다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 NMR 분석은 N,N -디메틸알릴아민의 하이드로실릴화 생성물로의 전환율이 약 3%이고 N,N -디메틸-1-프로펜일아민으로의 전환율이 8%인 것을 보여주었다.

[0144] **실시예 9.** ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 사용하여 트리에톡시실란으로 스티렌의 하이드로실릴화

[0145] 질소-충전 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 45 mg (0.43 mmol)의 스티렌과 71 mg (0.43 mmol)의 트리에톡시실란이 투입되었다. 이 용액을 교반하면서 2 mg (0.004 mmol, 1 mol%)의 ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 가 첨가되었다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 NMR 분석은 하이드로실릴화 생성물로 스티렌의 >95% 전환율을 보여주었다.

[0146] **실시예 10.** ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 사용하여 트리에틸실란으로 트리비닐사이클로헥산 (이성체 A)의 하이드로실릴화

[0147] 질소-충전 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 349 mg (2.15 mmol)의 트리비닐사이클로헥산과 251 mg (2.16 mmol)의 트리에틸실란을 투입하였다. 이 용액을 교반하면서 1 mg (0.002 mmol, 2×10^3 ppm 촉매 충전)의 ($^{\text{iPr}}\text{PDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ 를 첨가하였다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 6.35 분)로 트리비닐사이클로헥산 (체류 시간 = 1.84 분)의 3% 전환율을 보여주었다.

로실릴화 생성물로 트리비닐사이클로헥산의 전환율이 3.5% 이었고, 이중 3.2%가 모노실릴화 생성물임을 보여주었다. C_4 -비닐 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 7.89 분)이 모노실릴화 생성물의 87% 이었다.

[0148] 실시예 11. (^{iPr}PDI)Fe(N_2)₂를 사용하여 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 ($MD^H M$)으로 트리비닐사이클로헥산 (이성체 A)의 하이드로실릴화

[0149] 질소-충전 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 253 mg (1.56 mmol)의 트리비닐사이클로헥산과 347 mg (1.56 mmol)의 $MD^H M$ 가 투입되었다. 다음, 반응혼합물에 1 mg (0.002 mmol, 2×10^3 ppm 촉매 충전)의 (^{iPr}PDI)Fe(N_2)₂ 이 첨가되었다. 60 분 동안 교반한 후에, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물로 트리비닐사이클로헥산의 전환율이 58%이고, 이중 95%가 모노실릴화 생성물임을 보여주었다. C_4 -비닐 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 7.61 분)이 모노실릴화 생성물의 95%이었다.

[0150] 실시예 12. (^{iPr}PDI)Fe(N_2)₂를 사용하여 트리에톡시실란으로 트리비닐사이클로헥산 (이성체 A)의 하이드로실릴화

[0151] 이 반응은 298 mg (1.84 mmol)의 트리비닐사이클로헥산, 302 mg (1.84 mmol)의 트리에톡시실란 및 1 mg (0.002 mmol, 2×10^3 ppm 촉매 충전)의 (^{iPr}PDI)Fe(N_2)₂가 사용된 것을 제외하고는, 실시예 4에 나타낸 바와 같은 $MD^H M$ 에 의한 하이드로실릴화와 같은 방법으로 수행되었다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물로 트리비닐사이클로헥산의 전환율이 90%이었고, 이중 82%가 모노실릴화 생성물임을 보여주었다. C_4 -비닐 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 7.80 분)이 모노실릴화 생성물의 94% 이었다. 비스 하이드로실릴화 생성물에 대한 모노 하이드로실릴화 생성물의 중량비는 >8 이었다.

[0152] 비교 실시예 A. [$(^{2,6-Et^2}PDI)$ Fe(N_2)₂[μ -(N_2)]를 사용하여 트리에톡시실란 (TES)으로 TVCH 이성체의 모노-하이드로실릴화

[0153] 이 실험에서 사용된 1,2,4-트리비닐사이클로헥산 샘플은 98.4 %의 이성체 A와 1.6 %의 이성체 B를 함유하였다. TES는 미국특허 제7,429,672호에 기술된 직접 방법(Direct Process)으로 제조하였다. [$(^{2,6-Et^2}PDI)$ Fe(N_2)₂[μ -(N_2)]는 미국특허 출원 공개 제 2011/0009573호의 실시예 3에 기술된 방법으로 제조하였다.

[0154] 23°C의 불활성 분위기에서, 신틸레이션 바이얼에 0.150 g (0.92 mmol)의 1,2,4-트리비닐사이클로헥산과 0.150 g (0.92 mmol)의 TES를 투입하였다. SiH/비닐 몰비는 1/3이었다. 이 용액을 교반하면서 0.002 g (0.002 mmol)의 [$(^{2,6-Et^2}PDI)$ Fe(N_2)₂[μ -(N_2)] (실란에 대한 0.5 mol% 촉매)를 첨가하였다. 발열이 발생하였다. 반응은 60분동안 교반하에 수행되었고, 공기에 노출하여 정지하였다. 반응 혼합물의 GC 및 GC/MS 분석은 TES가 완전히 소모되었고, 모노- 및 비스-하이드로실릴화 생성물이 각각 60.2 % 및 24.4 %이었음을 입증하였다. 그 중량비는 2.46이었다.

[0155] 프로톤 NMR 분석에 의해, 모노-하이드로실릴화는 사이클로헥산 고리의 4위치에 있는 비닐기에서 90% 위치 선택성(regio selectivity)이 발생한 것으로 드러났다.

[0156] 비교 실시예 B. 카스테드 Pt 촉매를 사용한 비교 실험

[0157] 트리에톡시실란 및 1,2,4-트리비닐사이클로헥산에 대한 미국특허 제7,696,269호의 실시예 1에 설명된 방법을 이용하여 트리에톡시실란 및 1,2,4-트리비닐사이클로헥산으로부터 (2-트리에톡시실릴에틸)디비닐사이클로헥산을 제조하였다. 가열 맨틀, 기계식 교반기, 부가 칼대기, 프리드리히 응축기(Friedrich condenser), 질소 유입구 및 써모커플/온도조절기가 장치된 5 리터, 3-목 등근 바닥 플라스크에 TVCH 1800g(11.1 몰) 및 자일렌 중의 카스테드 백금 촉매 용액 3.6 g(1 중량% Pt)을 투입하였다. 상기 플라스크의 내용물을 교반하면서 90°C로 가열하였다. 다음, 발열을 조절하기 위하여 부가 칼대기를 통해 트리에톡시실란 (1641 g, 9.99 moles)를 4 시간에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 상기한 첨가 중에 온도는 101 - 109°C를 유지하였다. 이 반응에서 SiH/비닐 몰비는 0.3이었다. GC 분석 결과 조 반응 생성물은 21 중량% 미반응 TVCH, 48 중량% 모노-하이드로실릴화 생성물, ((2-트리에톡시실릴에틸)디비닐사이클로헥산), 26.3 중량% 비스하이드로실릴화 트리비닐사이클로헥산

및 2.7 중량% 트리스하이드로실릴화 트리비닐사이클로헥산을 함유하였다. 비스에 대한 모노의 중량비는 1.82 이었다.

[0158] 상기한 백금 촉매 촉진된 트리비닐사이클로헥산 하이드로실릴화로부터 반응생성물의 GC 분석은 모노-하이드로 실릴화 생성물에 대응하는 체류시간으로 분리하여 거의 동일한 세기의 긴밀하게 간격진 3개의 피크를 보여주었다. 이는 본 발명의 비-귀금속계 피리딘디이민 촉매로 수득한 반응 생성물과 대조를 이룬다. 본 발명의 촉매가 사용되면, 사이클로헥산 고리의 4위치에 있는 비닐기의 실릴화에 의한 위치위치에 대응하는 전형적으로 1개의 피크가 가스크로마토그램의 이러한 체류시간 부분을 지배한다. 따라서, 백금 촉매작용은 거의 동일한 확률로 3개의 비닐기의 하이드로실릴화를 허용하는 것으로 결론지을 수 있다. 즉, 백금 촉매작용은 본 발명의 비-귀금속 피리딘디이민 촉매로 구현되는 위치 선택성을 제공하지 않는다.

[0159] 실시예 13. (^{iPr}PDI)Fe(N₂)₂를 사용한 M^{vi}D₁₂₀M^{vi} (SilForce SL6100)과 MD₁₅D¹³⁰M (SilForce SL6020)의 가교

[0160] 질소 충전된 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 1.0 g의 SilForce SL6100 및 44 mg의 SilForce SL6020를 투입하였다. 200 mg 톨루엔 중의 1 mg (^{iPr}PDI)Fe(N₂)₂ 의 보존 용액을 준비하여 상기 폴리머들의 교반 용액에 적하방식으로 첨가하였다. 상기 폴리머들의 즉각적인 겔화가 관찰되었고, 상기 촉매의 첨가 말기에서 하드 겔이 획득되었다. 이 생성물은 카스테드 촉매를 사용하여 획득한 것과 차이가 없었다.

[0161] 실시예 14. (^{iPr}BPDI)Fe(N₂)₂를 사용하여 트리에톡시실란으로 스티렌의 하이드로실릴화

[0162] 질소-충전 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 45 mg (0.43 mmol)의 스티렌과 71 mg (0.43 mmol)의 트리에톡시실란을 투입하였다. 이 용액을 교반하면서 3 mg (0.004 mmol, 30x10³ ppm 촉매 충전)의 (^{iPr}BPDI)Fe(N₂)₂를 첨가하였다. 60 분 후, 공기에 노출시켜 반응을 정지시켰다. 생성물의 NMR 분석은 하이드로 실릴화 생성물로 스티렌의 30% 전환율을 보여주었다.

[0163] 실시예 15. (^{iPr}BPDI)Fe(N₂)₂를 사용하여 트리에톡시실란으로 N,N-디메틸알릴아민 (DMAA)의 하이드로실릴화

[0164] 이 반응은 트리에톡시실란과 스티렌의 하이드로실릴화 반응과 유사한 방식으로 수행되었다. 35 mg (0.41 mmol)의 DMAA, 68 mg (0.41 mmol)의 트리에톡시실란 및 3 mg (0.004 mmol, 30x10³ ppm 촉매 충전)의 (^{iPr}BPDI)Fe(N₂)₂ 이 사용되었다. 생성물의 NMR 분석은 하이드로실릴화 생성물로 DMAA의 전환율이 >95%임을 보여주었다.

[0165] 실시예 16. (^{iPr}BPDI)Fe(N₂)₂를 사용하여, 트리에톡시실란으로 트리비닐사이클로헥산 (이성체 A)의 하이드로 실릴화

[0166] 질소-충전 드라이박스에서, 20mL 신틸레이션 바이얼에 100 mg (0.616 mmol)의 트리비닐사이클로헥산과 102 mg (0.621 mmol)의 트리에톡시실란을 투입하였다. 다음, 이 반응혼합물에 2 mg (0.003 mmol, 10x10³ ppm 촉매 충전)의 (^{iPr}BPDI)Fe(N₂)₂ 이 첨가되었다. 60 분 동안 교반후, 공기에 노출시켜 반응을 정지하였다. 생성물의 GC 분석은 하이드로실릴화 생성물로 트리비닐사이클로헥산의 전환율이 85% 이고, 이중 95%가 모노실릴화 생성물임을 보여주었다. C₄-비닐 하이드로실릴화 생성물 (체류 시간 = 7.61 분)이 모노실릴화 생성물의 94%였다.

[0167] 상기한 설명이 많은 특정 실시예들을 포함하고 있지만, 이 특정 실시예들이 본 발명의 범위를 제한하는 것을 해석되지 않아야 하며, 단지 본 발명의 바람직한 구체예들을 예시한 것으로 해석되어야 한다. 당분야의 기술자는 첨부하는 청구항들에서 한정하는 바와 같은 본 발명의 범위 및 정신 내에 있는 많은 다른 변형들을 예상하는 것이 가능할 것이다.