



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042648
(43) 공개일자 2017년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 31/22 (2013.01)
C07F 7/0809 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7006392
(22) 출원일자(국제) 2015년08월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년03월07일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/072839
(87) 국제공개번호 WO 2016/024611
국제공개일자 2016년02월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-164194 2014년08월12일 일본(JP)

(71) 출원인
고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈다이가쿠
일본국 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하코자키
6초메 10만 1고
신에쓰 가가꾸 교교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
나가시마 히데오
일본 8128581 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하
코자키 6초메 10만 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규
슈다이가쿠 내
수나다 유스케
일본 8128581 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하
코자키 6초메 10만 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규
슈다이가쿠 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **하이드로실릴화 반응 촉매**

(57) 요약

예를 들면, 아세트산 철, 아세트산 코발트, 아세트산 니켈 등의, 백금을 제외한 주기표 제8족, 제9족, 제10족의 천이금속 화합물로 이루어지는 촉매 전구체와, 1,3-다이메시탈이미다졸-2-일리덴 등의 카벤 화합물로 이루어지는 배위자로부터 조제되는 하이드로실릴화 반응 촉매는 취급성이나 보존성이 우수함과 아울러, 이 촉매를 사용함으로써 온화한 조건하에서 하이드로실릴화 반응을 진행시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
C07F 7/0829 (2013.01)

(72) 발명자
타하라 아츠시

일본 8128581 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하
코자키 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈
다이가쿠 내

노다 다이스케

일본 8128581 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하
코자키 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈
다이가쿠 내

소에지마 히로에

일본 8128581 후쿠오카켄 후쿠오카시 히가시쿠 하
코자키 6초메 10반 1고 고쿠리쓰다이가쿠호진 규슈
다이가쿠 내

사쿠타 코지

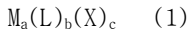
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토
미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
실리콘 덴시 자이료 기슈즈켄큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

식 (1)

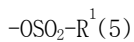
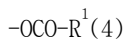
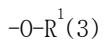


{식 (1) 중, M은 백금을 제외한 주기표 제8족, 제9족, 제10족의 천이금속을 나타내고,

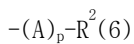
X는 할로젠 원자를 나타내고,

L은 하기 식 (3)~(5)로부터 선택되는 적어도 1종의 1가 유기기를 나타내고,

a는 1 또는 2의 정수를 나타내고, b는 0~6의 정수를 나타내고, c는 0~3의 정수를 나타내고, a가 1일 때, b+c는 2 또는 3을 충족시키고, a가 2일 때, b+c는 4~6을 충족시킨다.



[식 (3)~(5) 중, R¹은, 서로 독립하여, 치환되어 있어도 되고, 또한, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재해 있어도 되는 탄소수 1~30의 1가 유기기 또는 식 (6)으로 표시되는 1가의 유기기를 나타낸다.



<식 (6) 중, A는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~30의 2가 유기기를 나타내고,

p는 0 또는 1의 정수를 나타내고, 상기 L이 식 (3)으로 표시되는 1가 유기기일 때, p는 0 또는 1을 충족시키고, 상기 L이 식 (4) 또는 식 (5)로 표시되는 1가 유기기일 때, p는 1을 충족시키고,

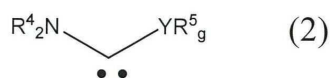
R²는 식 (7)로 표시되는 기를 나타낸다.



(식 (7) 중, R³은, 서로 독립하여, 치환되어 있어도 되고, 또한, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재해 있어도 되는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아르알킬기를 나타내고, R⁴는 탄소수 1~10의 2가 탄화 수소기를 나타내고, s는 0 또는 1의 정수를 나타내고, d는 0~3의 정수를 나타내고, e는 0~3의 정수를 나타내고, 또한, d+e는 3을 충족시키고, f는 1~300의 정수를 나타낸다.)>}]

로 표시되는 금속염 화합물과,

식 (2)



(식 (2) 중, Y는 탄소 원자, 질소 원자 또는 산소 원자를 나타내고, Y가 탄소 원자일 때, g는 3이고, Y가 질소 원자일 때, g는 2이고, Y가 산소 원자일 때, g는 1이며,

R⁴ 및 R⁵는, 서로 독립하여, 할로젠 원자 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1~30의 알킬기, 아릴

기 또는 아르알킬기를 나타내고, R⁴의 어느 1개와, R⁵의 어느 1개가 결합하여 2가의 유기기를 구성해서 환상 구조를 취하고 있어도 되고, 환상 구조를 취할 때는, 질소 원자 및/또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 된다.)

로 표시되는, 1개 또는 2개의 질소 원자가 인접해 있는 카벤 화합물로부터 조제되는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 식 (7)의 s가 0인 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 a가 1 또는 2이고, b가 2~4이고, c가 0~1이며, a가 1일 때, b+c가 2를 충족시키고, a가 2일 때, b+c가 4 또는 5를 충족시키는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 4

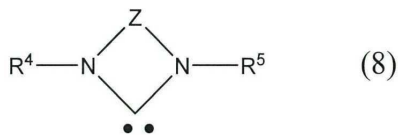
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

지방족 불포화 결합을 갖는 화합물과, Si-H기를 갖는 하이드로실레인 화합물 또는 오가노하이드로폴리실록세인 화합물을 하이드로실릴화 반응시키는 계 내에서 조제되는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (2)로 표시되는 카벤 화합물이 하기 식 (8)로 표시되는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.



(식 중, Z는 질소 원자 및/또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소수 2~5의 2가의 유기기를 나타내고, R⁴ 및 R⁵는, 서로 독립하여, 할로젠 원자 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1~30의 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 M이 Fe, Co 또는 Ni이고, a가 1이고, b가 2이며, c가 0인 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 M이 Rh이고, a가 2이고, b가 4이며, c가 0인 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 8

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 M이 Ru이고, a가 2이고, b가 4이며, c가 1인 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 L이 상기 식 (4)로 표시되는 1가의 유기기인 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에, 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물과, Si-H 결합을 갖는 하이드로실레인 화합물 또는 오가노하이드로폴리실록세인 화합물을 하이드로실릴화 반응시키는 것을 특징으로 하는 부가 화합물의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물이 알켄일기를 갖는 오가노폴리실록세인인 것을 특징으로 하는 부가 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드로실릴화 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게 설명하면, 촉매 전구체인 금속 화합물과 배위자 성분인 카벤 화합물로부터 형성되는 하이드로실릴화 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소-탄소 이중결합이나 동 삼중결합을 갖는 화합물에 대하여 Si-H 작용성 화합물을 부가 반응하는 하이드로실릴화 반응은 유기 규소 화합물을 합성하는 유용한 수단이며, 공업적으로도 중요한 합성 반응이다.

[0003] 이 하이드로실릴화 반응의 촉매로서는 Pt, Pd, Rh 화합물이 알려져 있으며, 그중에서도 가장 많이 사용되고 있는 것은 Speier 촉매, Karstedt 촉매로 대표되는 Pt 화합물이다.

[0004] Pt 화합물을 촉매로 하는 반응의 문제점으로서의 말단 올레핀에 Si-H 작용성 화합물을 부가할 때, 올레핀이 내부 전위하는 부반응이 발생하는 것을 들 수 있다. 이 계에서는 내부 올레핀에 대해서는 부가 반응성을 나타내지 않고, 미반응 올레핀이 부가 생성물 중에 잔류해 버리므로, 반응을 완결시키기 위해서는, 부반응에서 잔류하는 분량을 예상하여 미리 과잉의 올레핀을 사용할 필요가 있다.

[0005] 또한 올레핀의 종류에 따라, α 부가체와 β 부가체의 선택성이 뒤떨어진다고 하는 문제도 있다.

[0006] 가장 큰 문제점은 중심 금속인 Pt, Pd, Rh는 모두 극히 고가인 귀금속 원소라고 하는 것이며, 보다 저렴하게 사용할 수 있는 금속 화합물 촉매가 요망되고 있으므로, 수많은 연구가 진행되고 있다.

[0007] 예를 들면, 철-카본일 착물(Fe(CO)₅, Fe₃(CO)₁₂)에 의한 반응이 알려져 있지만(비특허문헌 1), 이 반응에서는 160℃라고 하는 고온하에서의 반응조건, 또는 광 조사(비특허문헌 2)가 필요하다.

[0008] 또한 이들 철-카본일 착물에서는 부가 반응이 아니고, 탈수소 실릴화 생성물이 얻어진다는 보고도 있다(비특허문헌 3, 특허문헌 1).

[0009] 사이클로펜타다이엔일기를 배위자로서 갖는 철-카본일 착물을 사용한 메틸바이닐다이실록세인과 메틸하이드로젠다이실록세인의 반응에도 보고되어 있지만(비특허문헌 4, 특허문헌 2), 이 반응에서는 탈수소 실릴화 반응도 진행되기 때문에, 부가 반응의 선택성이 낮다.

[0010] 터피리딘계 배위자를 갖는 철 촉매의 반응에서는(비특허문헌 5), 반응 조제로서 대과잉의 환원제(NaBHET₃)가 필요할 뿐만 아니라, PhSiH₃, Ph₂SiH₂는 올레핀에 대하여 부가하지만, 보다 유용성이 높은 트라이알킬실레인류, 알콕시실레인류, 실록세인류는 올레핀에 대한 부가 반응성이 부족하다.

[0011] 마찬가지로 터피리딘계 배위자와 비스트라이메틸실릴메틸기를 갖는 철 촉매의 반응에서, 수율 좋게 부가 반응물이 얻어지는 것이 보고되어(비특허문헌 6) 있지만, 이 수법은 우선 촉매 전구체가 되는 터피리딘-철 착물을 합성하고, 또한 저온하에서의 비스트라이메틸실릴메틸기의 도입과, 촉매 합성에 이르기까지가 공업적으로 용이하지 않다.

[0012] 비스이미노피리딘 배위자를 갖는 Fe 착물도 보고되어 있으며(비특허문헌 7, 8), 알콕시실레인류, 실록세인류에

대해서도 온화한 조건하에서 우수한 반응성을 나타내는 것이 개시되어 있다.

- [0013] 그러나, 이 착물을 사용한 반응에서는, 내부 올레핀에 대한 반응성이 낮은 것, 착물 합성시에는, 금수성의 소듐과 독성이 높은 수은으로 이루어져, 취급에 주의를 요하는 Na 아말감을 사용하는 것(혹은 금수성의 NaBEt_3H 를 사용하는 것), 착물 화합물 자체의 안정성이 낮아, 취급에는 글로브 박스 등의 특수한 설비가 필요하게 되는 외에, 보존은 불활성 가스 질소 분위기하에서 저온인 것이 필요하다고 하는 문제점이 있다.
- [0014] 코발트-카본일 착물($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 등)에 의한 반응예도 보고되어 있지만(비특허문헌 9~14), 반응 수율, 반응 몰비의 점에서 만족할 만한 것은 아니며, 실록세인류에의 부가 반응성에 대해서도 개시되어 있지 않다.
- [0015] 트라이알킬실릴기를 치환기로서 갖는 코발트-카본일 착물에 의한 올레핀과 트라이알킬실레인의 반응예도 보고되어 있지만(비특허문헌 15), 수율이 낮고, 또한 선택성도 부족하다.
- [0016] 사이클로펜타다이엔일기를 배위자로서 갖는 코발트-포스파이트 착물을 사용하는 것에 의한 올레핀과 트라이알킬실레인의 반응(비특허문헌 16), N-헥테로 환상 카벤을 배위자로서 갖는 코발트 착물에 의한 올레핀과 트라이하이드로페닐실레인의 반응(비특허문헌 17)이 보고되어 있지만, 착물 화합물의 안정성이 낮아, 취급에는 글로브 박스 등의 특수한 설비가 필요하며, 보존에는, 불활성 가스 분위기하, 또한, 저온화가 필요하다.
- [0017] 배위자를 터피리딘, 비스이미노피리딘, 비스이미노퀴놀린으로 한 철, 코발트, 니켈 촉매의 예도 보고되어 있지만(특허문헌 3~6), 전술한 비특허문헌 6~8과 마찬가지로, 촉매 전구체의 합성, 또는 동 전구체로부터 착물 촉매의 합성에 이르기까지가 공업적으로 용이하지 않은 것, 착물 화합물 자체의 안정성이 낮아, 취급에는 특수한 설비가 필요하게 된다고 하는 문제점이 있다.
- [0018] 또한 비스이미노퀴놀린 배위자를 갖는 착물 촉매에 의한 반응에서, 촉매의 활성화제로서 $\text{Mg}(\text{뷰타다이엔}) \cdot 2\text{THF}$, NaEt_3BH 를 사용하는 방법이 개시되어 있지만(특허문헌 7), 상기와 동일한 문제점이 있는 외에, 목적물의 수율도 만족할 만한 것이 아니다.
- [0019] 니켈 착물 촉매도 다수 보고되어 있다. 예를 들면, 포스핀을 배위자로 하는 촉매(비특허문헌 18)에서는 선택성이 뒤떨어져, 촉매의 보존이나 취급에 주의가 필요하다.
- [0020] 바이닐실록세인이 배위한 촉매(비특허문헌 19)는 탈수소 실릴화 생성물이 주성분이 되어, 부가 반응의 선택성은 낮다.
- [0021] 알릴포스핀을 배위자로 하는 촉매(비특허문헌 20)는 수율이 낮아, 트라이하이드로페닐실레인은 공업적으로 가치가 높은 반응 기질이 아니다.
- [0022] 비스아마이드기를 갖는 촉매(비특허문헌 21)는 촉매의 보존이나 취급에 주의가 필요하며, 또한 다이하이드로다이페닐실레인도 공업적으로 가치가 높은 반응 기질은 아니다.
- [0023] N-헥테로 환상 카벤을 배위자로서 갖는 촉매(비특허문헌 22)는 반응의 선택성이 낮아, 트라이하이드로페닐실레인은 공업적인 가치가 높지 않다.
- [0024] 로튬 착물 촉매도 다수 보고되어 있다. 예를 들면, 카본일기 또는 COD기(사이클로옥타다이엔일기)와, N-헥테로 카벤 배위자를 갖는 촉매(비특허문헌 23, 24)는 모두 착물 화합물의 안정성이 낮기 때문에, 불활성 가스 분위기하에서의 취급 및 보존이 필요하게 된다.
- [0025] 반응성을 높이기 위해, 이온성 액체 존재하에서 반응시키는 방법도 개시되어 있지만(비특허문헌 25), 반응 생성물로부터 이온성 액체를 분리하는 공정이 필요하게 된다. 또한 촉매도 COD기와 N-헥테로카벤기를 배위자로서 가지고 있어, 상기와 동일한 문제점을 가지고 있다.
- [0026] 또한 탈수소 실릴화 반응이 우선하여 진행되는 촉매예도 보고되어 있다(비특허문헌 26).
- [0027] 또한, 착물 촉매에 아이소시아나이드 화합물을 첨가하고, 생성한 촉매를 단리하지 않고 하이드로실릴화를 행한 예도 보고되어 있다(비특허문헌 27). 3종류의 실레인과의 반응성에 대하여 검토되었고, 반응성은 다이메틸페닐실레인이 가장 고수율(수율 81%)이고, 이어서 트라이에틸실레인(동 66%), 트라이에톡시실레인(동 40%)으로 되어 있으며, 이 3종류의 실레인 중에서 가장 공업적으로 가치가 높은 트라이에톡시실레인에서의 반응성은 높지 않고, 또한 실록세인과의 반응성에 대해서는 보고되어 있지 않다.
- [0028] 또한, 전구체가 되는 촉매는 COD기를 배위자로 하는 것이며, 보존이나 취급에 주의가 필요하다.

- [0029] 한편, 아세틸아세토네이트기 또는 아세테이트기를 갖는 로듐 촉매에서, 트라이에톡시실레인이 수율 좋게 부가 반응한다는 보고도 되어 있다(비특허문헌 28).
- [0030] 이 방법은 촉매의 보존 및 취급이 용이한 것이 이점이지만, 공업적 관점에서 보다 실용성이 높은 실록세인에 대한 반응성에 대해 검토되어 있지 않다.
- [0031] 게다가, 로듐도 역시 고가의 귀금속 원소이므로, 백금을 대신하는 촉매로서 실용화하기 위해서는 촉매 기능을 더 고활성화 하는 것이 요구된다.
- [0032] 오가노폴리실록세인에의 응용을 염두에 둔 것으로서 포스핀 배위자를 갖는 촉매(특허문헌 8), 아릴-알킬-트라이아제나이드기를 갖는 촉매(특허문헌 9), 콜로이드 형상의 촉매(특허문헌 10), 설파이드기를 배위자로 하는 촉매(특허문헌 11), 아미노기, 포스포노기, 설파이드기와 오가노실록세인기를 배위자로 하는 촉매(특허문헌 12)가 개시되어 있다.
- [0033] 그러나, 반응 활성을 구체적으로 예시하고 있는 것은 고가의 금속 원소인 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐뿐으로, 비용적으로 유리한 방법이라고는 할 수 없다.
- [0034] 또한 특허문헌 13, 14의 실시예에서 효과가 개시되어 있는 것은 공지로 되어 있는 백금 촉매뿐이며, 다른 금속에서 촉매 활성을 나타내는 구조에 대해서는 아무것도 시사하고 있지 않다.
- [0035] 카벤을 배위자로서 갖는 촉매도 개시되어(특허문헌 15~17) 있지만, 특허문헌 15에서는 하이드로실릴화 반응에 대한 유효성에 대해서는 전혀 검토되어 있지 않다.
- [0036] 특허문헌 16 및 특허문헌 17에는 카벤과 바이닐실록세인을 배위자로서 갖는 촉매가 개시되어 있지만, 실시예로서 기재되어 있는 것은 백금 촉매뿐이다.
- [0037] 게다가, 카벤을 배위자로서 갖는 금속 촉매는 착물 화합물의 보존안정성이 낮아, 취급에도 주의를 요한다.
- [0038] 마찬가지로 카벤을 배위자로서 갖는 촉매의 예로서 특허문헌 27, 28에는 백금 촉매만이 개시되어 있다.
- [0039] 또한 특허문헌 29에는, Ni-카벤 착물과 금속 전구체와의 반응으로부터 얻어지는 금속-카벤 착물 촉매가 개시되어 있다. 그러나, 별도 Ni-카벤 착물을 합성할 필요가 있는 것, 반응시키는 금속 전구체는 포스핀, COD 등의 배위자를 갖는 금속 화합물이며, 이들 배위자를 갖는 금속 전구체는 보존안정성이 낮은 것이다.
- [0040] 특허문헌 30, 31에는 올레핀성의 배위자를 갖는 Pd, Pt, Ni 착물을 카벤과 반응시켜 얻어지는 착물 촉매가 개시되어 있다. 그러나, 올레핀성 배위자를 갖는 금속 착물은 공지의 바이닐실록세인을 배위자로 하는 Pt 촉매를 제외하고, 보존안정성이 낮은 것이다.
- [0041] 특허문헌 32에는 Co-카벤 착물이 개시되어 있지만, 케톤류에 대한 하이드로실릴화 반응에 활성을 갖는 것이다.
- [0042] 특허문헌 33, 34에는 금속-카벤 착물에 의한 오가노폴리실록세인의 경화 반응에의 응용이 개시되어 있지만, 여기에서 나타내고 있는 금속은 Pt뿐이며, 합성 방법도 공지의 바이닐실록세인을 배위자로서 갖는 Pt 착물을 카벤과 반응하는 것이다.
- [0043] η^6 -아렌, η^6 -트라이엔을 배위자로서 갖는 루테튬 촉매도 개시되어 있지만(특허문헌 18, 19), 백금 촉매에 비교하면 반응 활성은 뒤떨어지고, 또한 착물 화합물의 보존안정성이 낮아, 취급에도 주의를 요하는 것이다.
- [0044] 금속 착물을 촉매로 하는 것은 아니고, 금속염과 금속에 대하여 배위성이 있는 화합물을 혼합하고, 그것을 촉매로서 사용하는 방법도 개시되어 있다(특허문헌 20~26). 그러나, 이들 특허문헌에서는, 여러 종류의 조합으로 하이드로실릴화가 진행되었다고 되어 있지만, 수율의 기재 등이 없고, 반응이 어느 정도 효과적으로 진행하고 있는 것인지 아닌지는 불분명하다.
- [0045] 예를 들면, 특허문헌 21, 22에는 각각 Co, 혹은 Fe의 할로젠화물, 또는 트라이메틸실릴아마이드염에 카벤에 상응하는 화합물을 첨가한 실시예가 몇 개 기재되어 있지만, 반응 활성 있음으로 기재되어 있는 것은 페닐트라이하이드로실레인뿐이며, 헵타메틸트라이실록세인에서는 반응 활성이 없다고 되어 있다.
- [0046] 동일하게 특허문헌 25에서는 Ni 화합물과 카벤 화합물의 예가 개시되어 있고, 헵타메틸트라이실록세인에의 부가 반응에 있어서 활성이 인정된 것은 일례뿐이며, 이외는 페닐트라이하이드로실레인에만 활성을 보였거나, 혹은 헵타메틸트라이실록세인에도 활성을 보이지 않는 예가 다수 개시되어 있다.

- [0047] 특허문헌 23, 26에는 Ir, 또는 Ru 화합물과 카벤 화합물의 예가 개시되어 있는데, 반응 활성을 나타낸 것은 올레핀성의 배위자로서 COD기, 또는 n^6 -아틸기를 갖는 금속 화합물뿐이다.
- [0048] 게다가, 이들 특허문헌 21~26에 개시되어 있는 모든 실시예는 활성화제로서 이온성의 염이나 하이드라이드 환원제를 사용하고 있지만, 그럼에도 불구하고, 대부분의 실시예에서 촉매 활성을 나타내지 않는다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0049] (특허문헌 0001) 국제공개 제2013/081794호
 (특허문헌 0002) 국제공개 제2010/016416호
 (특허문헌 0003) 일본 특표 2012-532885호 공보
 (특허문헌 0004) 일본 특표 2012-532884호 공보
 (특허문헌 0005) 일본 특표 2013-544824호 공보
 (특허문헌 0006) 일본 특표 2014-502271호 공보
 (특허문헌 0007) 일본 특표 2014-503507호 공보
 (특허문헌 0008) 일본 특개 평6-136126호 공보
 (특허문헌 0009) 일본 특개 평6-263780호 공보
 (특허문헌 0010) 일본 특개 평1-315344호 공보
 (특허문헌 0011) 일본 특허 제3174616호 공보
 (특허문헌 0012) 일본 특개 평7-149780호 공보
 (특허문헌 0013) 일본 특개 2001-131231호 공보
 (특허문헌 0014) 일본 특허 제4007467호 공보
 (특허문헌 0015) 일본 특허 제3599669호 공보
 (특허문헌 0016) 일본 특허 제3854151호 공보
 (특허문헌 0017) 일본 특허 제4249702호 공보
 (특허문헌 0018) 일본 특허 제4934190호 공보
 (특허문헌 0019) 일본 특허 제5032561호 공보
 (특허문헌 0020) 국제공개 제2013/043846호
 (특허문헌 0021) 국제공개 제2013/043783호
 (특허문헌 0022) 국제공개 제2013/043912호
 (특허문헌 0023) 국제공개 제2014/021908호
 (특허문헌 0024) 국제공개 제2013/081794호
 (특허문헌 0025) 국제공개 제2013/043785호
 (특허문헌 0026) 국제공개 제2013/043787호
 (특허문헌 0027) 중국 특허출원 공개 제102516314호 명세서
 (특허문헌 0028) 미국 특허출원 공개 제2011/0160454호 명세서
 (특허문헌 0029) 중국 특허출원 공개 제102351907호 명세서

- (특허문헌 0030) 국제공개 제2008/095785호
 (특허문헌 0031) 프랑스 특허발명 제2911876호 명세서
 (특허문헌 0032) 미국 특허 제6737531호 명세서
 (특허문헌 0033) 미국 특허출원 공개 제2004/0236054호 명세서
 (특허문헌 0034) 미국 특허 제7019145호 명세서

비특허문헌

[0050]

- (비특허문헌 0001) A. N. Nesmeyanov, et al., Tetrahedron, 1962, 17, 61
 (비특허문헌 0002) M. S. Wrighton, et al., J. Organomet. Chem., 1977, 128, 345
 (비특허문헌 0003) F. Kakiuchi, et al., J. Organomet., Chem., 1993, 456, 45
 (비특허문헌 0004) H. Nakazawa, et al., J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 804
 (비특허문헌 0005) H. Nakazawa, et al., Organometallics, 2012, 31, 3825
 (비특허문헌 0006) P. J. Chirik, et al., Organometallics, 2012, 31, 4886
 (비특허문헌 0007) P. J. Chirik, et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794
 (비특허문헌 0008) P. J. Chirik, et al., Science, 2012, 335, 567
 (비특허문헌 0009) A. J. Chalk, et al., J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 1133
 (비특허문헌 0010) A. J. Chalk, et al., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 1640
 (비특허문헌 0011) A. J. Chalk, J. Organomet. Chem., 1970, 21, 207
 (비특허문헌 0012) B. A. Izmailov, et al., J. Organomet. Chem., 1978, 149, 29
 (비특허문헌 0013) N. Sonoda, et al., J. Org. Chem., 1987, 52, 4864
 (비특허문헌 0014) S. Murai, et al., Chem. Lett., 2000, 14
 (비특허문헌 0015) M. S. Wrighton, et al., Inorg. Chem., 1980, 19, 3858
 (비특허문헌 0016) B. E. Grant, et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 2151
 (비특허문헌 0017) L. Deng, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2013, 52, 10845
 (비특허문헌 0018) M. Umeno, et al., J. Organomet. Chem., 1973, 50, 297
 (비특허문헌 0019) I. Kownacki, et al., J. Organomet. Chem., 2000, 597, 175
 (비특허문헌 0020) P. Valerga, et al., Dalton Trans., 2007, 3000
 (비특허문헌 0021) T. D. Tilley, et al., Chem. Commun., 2012, 48, 7146
 (비특허문헌 0022) P. Valerga, et al., Organometallics, 2012, 31, 2175
 (비특허문헌 0023) T. A. Nile, et al., J. Organomet. Chem., 1977, 137, 293
 (비특허문헌 0024) M. R. Buchmeiser, et al., J. Organomet. Chem., 2005, 690, 4433
 (비특허문헌 0025) X. Li, et al., J. Organomet. Chem., 2011, 696, 2116
 (비특허문헌 0026) S. P. Nolan, et al., Dalton Trans., 2013, 42, 270
 (비특허문헌 0027) J. M. Walters, et al., J. Molecular Catalysis, 1985, 29, 201

(비특허문헌 0028) M. F. Lappert, et al., J. Organomet. Chem., 1979, 172, 153

발명의 내용

해결하려는 과제

[0051] 본 발명은, 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 온화한 조건하에서 하이드로실릴화 반응을 진행시킬 수 있는, 취급성과 보존성이 우수한 하이드로실릴화 반응 촉매 및 그것을 사용한 하이드로실릴화 반응에 의한 부가 화합물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0052] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 촉매 전구체로서 소정의 금속 화합물을 사용함과 아울러, 배위자 성분으로서 카벤 화합물을 사용하여 얻어진 촉매가 하이드로실릴화 반응에 우수한 활성을 발휘할 수 있고, 온화한 조건하에서 부가 반응이 진행되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.

[0053] 즉, 본 발명은,

[0054] 1. 식 (1)

[0055] $M_a(L)_b(X)_c$ (1)

[0056] {식 (1) 중, M은 백금을 제외한 주기표 제8족, 제9족, 제10족의 천이 금속을 나타내고, X는 할로젠 원자를 나타내고, L은 하기 식 (3)~(5)로부터 선택되는 적어도 1종의 1가 유기기를 나타내고, a는 1 또는 2의 정수를 나타내고, b는 0~6의 정수를 나타내고, c는 0~3의 정수를 나타내고, a가 1일 때, b+c는 2 또는 3을 충족시키고, a가 2일 때, b+c는 4~6을 충족시킨다.

[0057] $-O-R^1$ (3)

[0058] $-OCO-R^1$ (4)

[0059] $-OSO_2-R^1$ (5)

[0060] [식 (3)~(5) 중, R^1 은 서로 독립하여, 치환되어 있어도 되고, 또한, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재해 있어도 되는 탄소수 1~30의 1가 유기기 또는 식 (6)으로 표시되는 1가의 유기기를 나타낸다.

[0061] $-(A)_p-R^2$ (6)

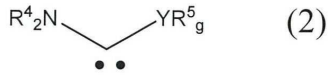
[0062] <식 (6) 중, A는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~30의 2가 유기기를 나타내고, p는 0 또는 1의 정수를 나타내고, 상기 L이 식 (3)으로 표시되는 1가 유기기일 때, p는 0 또는 1을 충족시키고, 상기 L이 식 (4) 또는 식 (5)로 표시되는 1가 유기기일 때, p는 1을 충족시키고, R^2 는 식 (7)로 표시되는 기를 나타낸다.

[0063] $-(Si(R^3)_2-R^4)_s-Si(R^3)_d\{[OSi(R^3)_2]_f-R^3\}_e$ (7)

[0064] (식 (7) 중, R^3 은, 서로 독립하여, 치환되어 있어도 되고, 또한, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재되어 있어도 되는, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기, 탄소수 6~20의 아릴기, 또는 탄소수 7~20의 아르알킬기를 나타내고, R^4 는 탄소수 1~10의 2가 탄화 수소기를 나타내고, s는 0 또는 1의 정수를 나타내고, d는 0~3의 정수를 나타내고, e는 0~3의 정수를 나타내고, 또한, d+e는 3을 충족시키고, f는 1~300의 정수를 나타낸다.)>}

[0065] 로 표시되는 금속염 화합물과,

[0066] 식 (2)



[0067]

[0068] (식 (2) 중, Y는 탄소 원자, 질소 원자 또는 산소 원자를 나타내고, Y가 탄소 원자일 때, g는 3이고, Y가 질소 원자일 때, g는 2이고, Y가 산소 원자일 때, g는 1이며,

[0069] R⁴ 및 R⁵는, 서로 독립하여, 할로젠 원자 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1~30의 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내고, R⁴의 어느 1개와, R⁵의 어느 1개가 결합하여 2개의 유기기를 구성하여 환상 구조를 취하고 있어도 되고, 환상 구조를 취할 때는, 질소 원자 및/또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 된다.)

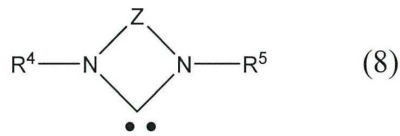
[0070] 로 표시되는, 1개 또는 2개의 질소 원자가 인접해 있는 카벤 화합물로부터 조제되는 것을 특징으로 하는 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0071] 2. 상기 식 (7)의 s가 0인 1의 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0072] 3. 상기 a가 1 또는 2이고, b가 2~4이고, c가 0~1이며, a가 1일 때, b+c가 2를 충족시키고, a가 2일 때, b+c가 4 또는 5를 충족시키는 1 또는 2의 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0073] 4. 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물과, Si-H기를 갖는 하이드로실레인 화합물 또는 오가노하이드로폴리실록세인 화합물을 하이드로실릴화 반응시키는 계 내에서 조제되는 1~3 중 어느 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0074] 5. 상기 식 (2)로 표시되는 카벤 화합물이 하기 식 (8)로 표시되는 1~4 중 어느 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매,



[0075]

[0076] (식 중, Z는 질소 원자 및/또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소수 2~5의 2개의 유기기를 나타내고, R⁴ 및 R⁵는, 서로 독립하여, 할로젠 원자 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1~30의 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타낸다.)

[0077] 6. 상기 M이 Fe, Co 또는 Ni이고, a가 1이고, b가 2이며, c가 0인 1~5 중 어느 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0078] 7. 상기 M이 Rh이고, a가 2이고, b가 4이며, c가 0인 1~5 중 어느 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0079] 8. 상기 M이 Ru이고, a가 2이고, b가 4이며, c가 1인 1~5 중 어느 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0080] 9. 상기 L이 상기 식 (4)로 표시되는 1개의 유기기인 1~8 중 어느 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매,

[0081] 10. 1~9 중 어느 하나의 하이드로실릴화 반응 촉매의 존재하에, 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물과, Si-H 결합을 갖는 하이드로실레인 화합물 또는 오가노하이드로폴리실록세인 화합물을 하이드로실릴화 반응시키는 것을 특징으로 하는 부가 화합물의 제조 방법,

[0082] 11. 상기 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물이 알켄일기를 갖는 오가노폴리실록세인인 10의 부가 화합물의 제조 방법

[0083] 을 제공한다.

발명의 효과

[0084] 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매의 원료가 되는 금속 화합물은 시판품이나 공지의 방법으로 합성함으로써 용이하게 얻을 수 있다.

[0085] 또한 본 발명의 촉매는 배위자로서 카본일기나 η⁴-다이엔기, η⁵-사이클로펜타다이엔일기, η⁶-아렌, 트라이엔

기를 갖지 않기 때문에, 저온하나 불활성 가스 분위기하 중에서 보존하거나, 평량 등의 작업을 글로브 박스 중에서 행하거나 할 필요가 없어, 극히 취급하기 쉬운 촉매이며, 공기에 장시간 노출해도, 반응 활성이 높다고 하는 이점을 갖는다.

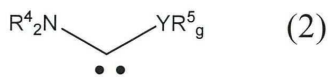
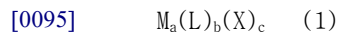
- [0086] 한편, 배위자 성분인 카벤 화합물도 실온 보존 가능하여, 취급 시에 특별한 장치를 사용할 필요는 없다.
- [0087] 금속 화합물을 사용하여 반응 활성종을 발생시키기 위해서는, 통상, 고원자가 금속종을 계 내에서 환원하는 환원제를 가할 필요가 있지만, 본 발명에서는 반응물인 하이드로실레인 자체를 환원제로서 이용하기 때문에, 환원제를 가할 필요가 없이, 목적으로 하는 하이드로실릴화에 의한 부가 반응이 진행된다.
- [0088] 이들 금속 화합물과 카벤 화합물로부터 조제되는 촉매는 금속 착물 화합물로서 단리하고나서 사용해도, 하이드로실릴화 반응시키는 계 내에서 조제하여 단리하지 않고 사용해도 된다.
- [0089] 이들 금속 화합물과 카벤 화합물로부터 조제된 촉매를 사용하여, 지방족 불포화기 함유 화합물과 Si-H기를 갖는 실레인, 혹은 폴리실록세인과의 하이드로실릴화 반응을 행하면, 실온~100℃ 이하의 조건하에서 부가 반응이 가능하게 된다. 특히 공업적으로 유용한 폴리실록세인 및 트라이알콕시실레인, 다이알콕시실레인과의 부가 반응도 양호하게 진행된다.
- [0090] 또한, 공지문헌에서는 동 반응에 있어서, 불포화기에의 부가 반응과, 탈수소 실릴화 반응에 의한 불포화기 함유 화합물이 생성되는 반응이 종종 동시에 진행되는 것이 개시되어 있지만, 본 발명의 촉매를 사용하면 선택적으로 불포화기에의 부가 반응이 진행된다.
- [0091] 게다가, 종래의 촉매에서는 곤란했던 내부 올레핀과의 반응에 있어서, 불포화기의 말단으로의 이동을 수반한 부가 반응물을 얻는 것이 가능하게 되어, 실리콘 공업에 있어서 극히 유용성이 높은 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0092] 도 1은 합성에 5에서 얻어진 코발트 착물 A의 X선 결정구조 해석 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 합성에 5에서 얻어진 코발트 착물 A의 ¹H-NMR 스펙트럼도이다.
- 도 3은 합성에 6에서 얻어진 철 착물 B의 X선 결정구조 해석 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 합성에 6에서 얻어진 철 착물 B의 ¹H-NMR 스펙트럼도이다.
- 도 5는 합성에 7에서 얻어진 코발트 카복실산염 C의 FT-IR 스펙트럼도이다.
- 도 6은 합성에 8에서 얻어진 코발트 카복실산염 D의 FT-IR 스펙트럼도이다.
- 도 7은 합성에 9에서 얻어진 코발트 카복실산염 E의 FT-IR 스펙트럼도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0093] 이하, 본 발명에 대해 더욱 상세하게 설명한다.
- [0094] 본 발명에 따른 하이드로실릴화 반응 촉매는 촉매 전구체인 식 (1)로 표시되는 금속 화합물과, 배위자인 식 (2)로 표시되는 카벤 화합물로부터 조제되는 것이다.



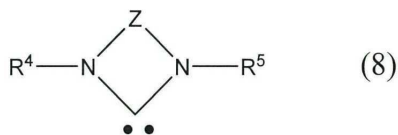
- [0096]
- [0097] 식 (1)에 있어서, M은 백금을 제외한 주기표 제8족, 제9족, 제10족의 천이금속을 나타내지만, 그중에서도, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir이 바람직하고, 금속염의 입수 용이성이나 비용 및 촉매 활성 등을 고려하면, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir이 보다 바람직하고, Fe, Co, Ru, Ni, Rh가 더한층 바람직하다.
- [0098] X는 할로젠 원자를 나타내고, 그 구체적으로는 불소, 염소, 브로민, 아이오딘 원자를 들 수 있지만, 염소 원자, 브로민 원자가 바람직하고, 염소 원자가 보다 바람직하다.
- [0099] L은 천이금속 M과 산소 원자로 결합하는 1가 유기기를 나타내고, 구체적으로는, 식 (3)~(5)로부터 선택되는 적

어도 1종을 나타내지만, 식 (4)로 표시되는 1가 유기기가 바람직하다.

- [0100] $-OR^1(3)$
- [0101] $-OCO-R^1(4)$
- [0102] $-OSO_2-R^1(5)$
- [0103] 식 (3)~(5)에 있어서, R^1 은, 서로 독립하여, 치환되어 있어도 되고, 또한, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재해 있어도 되는 탄소수 1~30의 1가 유기기, 또는 식 (6)으로 표시되는 1가의 유기기를 나타낸다.
- [0104] $-(A)_p-R^2(6)$
- [0105] 탄소수 1~30의 1가의 유기기로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 탄소수 1~30의 1가 탄화 수소기가 바람직하다.
- [0106] 1가 탄화 수소기로서는 알킬기, 알켄일기, 알킨일기, 아릴기, 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0107] 알킬기로서는 직쇄, 분지쇄, 환상의 어떤 것이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬기이며, 그 구체예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, n-트라이데실, n-테트라데실, n-펜타데실, n-헥사데실, n-헵타데실, n-옥타데실, n-노나데실, n-에이코산일기 등의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기; 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로노닐, 노보닐, 아다만틸기 등의 사이클로알킬기 등을 들 수 있다.
- [0108] 알켄일기로서는 탄소수 2~20의 알켄일기가 바람직하고, 그 구체예로서는 에틸일, n-1-프로펜일, n-2-프로펜일, 1-메틸에틸일, n-1-부텐일, n-2-부텐일, n-3-부텐일, 2-메틸-1-프로펜일, 2-메틸-2-프로펜일, 1-에틸에틸일, 1-메틸-1-프로펜일, 1-메틸-2-프로펜일, n-1-펜텐일, n-1-데센일, n-1-에이코센일기 등을 들 수 있다.
- [0109] 알킨일기로서는 탄소수 2~20의 알킨일기가 바람직하고, 그 구체예로서는 에틴일, n-1-프로핀일, n-2-프로핀일, n-1-부틴일, n-2-부틴일, n-3-부틴일, 1-메틸-2-프로핀일, n-1-펜틴일, n-2-펜틴일, n-3-펜틴일, n-4-펜틴일, 1-메틸-n-부틴일, 2-메틸-n-부틴일, 3-메틸-n-부틴일, 1,1-다이메틸-n-프로핀일, n-1-헥신일, n-1-데신일, n-1-펜타데신일, n-1-에이코신일기 등을 들 수 있다.
- [0110] 아릴기로서는 바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20의 아릴기이며, 그 구체예로서는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트릴, 펜안트릴, o-바이페닐일, m-바이페닐일, p-바이페닐일기 등을 들 수 있다.
- [0111] 아르알킬기로서는 바람직하게는 탄소수 7~30, 보다 바람직하게는 탄소수 7~20의 아르알킬기이며, 그 구체예로서는 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 나프틸메틸, 나프틸에틸, 나프틸프로필기 등을 들 수 있다.
- [0112] 또한 이들 기는 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매의 활성을 손상시키지 않는 범위에서, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재해 있어도 된다.
- [0113] 또한 탄소수 1~30의 1가의 유기기는 치환기를 가지고 있어도 되고, 임의의 위치에 동일 또는 상이한 복수의 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0114] 상기 치환기의 구체예로서는 불소 원자, 염소 원자 등의 상술한 각종 할로젠 원자, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 알콕시기, 다이알킬아미노기 등의 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0115] 식 (6)에 있어서, A는 치환되어 있어도 되고, 또한, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재해 있어도 되는 탄소수 1~30의 2가 유기기를 나타내고, p는 0 또는 1의 정수를 나타내고, 상기 L이 식 (3)으로 표시되는 1가 유기기일 때, p는 0 또는 1을 충족시키고, 상기 L이 식 (4) 또는 식 (5)로 표시되는 1가 유기기일 때, p는 1을 충족시킨다.
- [0116] 탄소수 1~30의 2가 유기기로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 탄소수 1~30의 2가 탄화 수소기가 바람직하다.
- [0117] 2가 탄화 수소기로서는 알킬렌기, 아릴렌기, 아르알킬렌기 등을 들 수 있다.

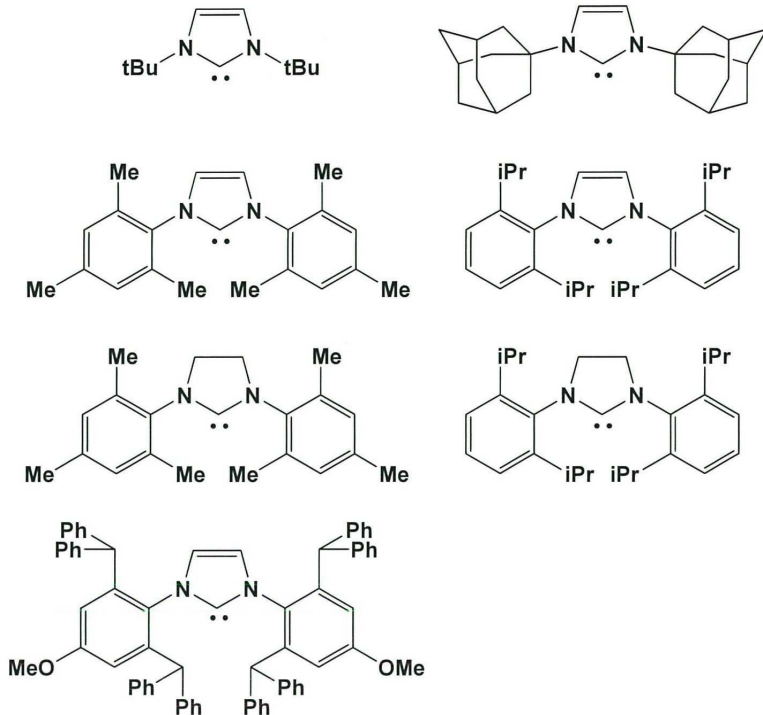
- [0118] 알킬렌기로서는 직쇄, 분지쇄, 환상의 어떤 것이어도 되고, 바람직하게는 탄소수 1~20, 보다 바람직하게는 탄소수 1~10의 알킬렌기이며, 그 구체예로서는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 트라이메틸렌, n-뷰틸렌, 아이소뷰틸렌, s-뷰틸렌, n-옥틸렌, 2-에틸헥실렌, n-데실렌, n-운데실렌, n-도데실렌, n-트라이데실렌, n-테트라데실렌, n-펜타데실렌, n-헥사데실렌, n-헵타데실렌, n-옥타데실렌, n-노나데실렌, n-에이코산일렌기 등의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌기; 1,4-사이클로헥실렌기 등의 사이클로알킬렌기 등을 들 수 있다.
- [0119] 아릴렌기로서는 바람직하게는 탄소수 6~30, 보다 바람직하게는 탄소수 6~20의 아릴렌기이며, 그 구체예로서는 o-페닐렌, m-페닐렌, p-페닐렌, 1,2-나프틸렌, 1,8-나프틸렌, 2,3-나프틸렌, 4,4'-바이페닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0120] 아르알킬렌기로서는 바람직하게는 탄소수 7~30, 보다 바람직하게는 탄소수 7~20의 아르알킬렌기이며, 그 구체예로서는 $-(CH_2)_k-Ar-(Ar \text{은 탄소수 } 6\sim 20 \text{의 아릴렌기를 나타내고, } k \text{는 } 1\sim 10 \text{의 정수를 나타낸다.})$, $-Ar-(CH_2)_k-$ (Ar 및 k는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.), $-(CH_2)_k-Ar-(CH_2)_k-$ (Ar은 상기와 동일한 의미를 나타내고, k는 서로 독립하여 상기와 동일한 의미를 나타낸다.) 등을 들 수 있다.
- [0121] R^2 는 식 (7)로 표시되는 실릴기 또는 폴리오가노실록세인기를 나타낸다.
- [0122] $-(Si(R^3)_2-R^4)_s-Si(R^3)_d\{[(OSi(R^3)_2)]_f-R^3\}_e$ (7)
- [0123] 식 (7)에 있어서, R^3 은 치환되어 있어도 되고, 또한, 산소, 질소, 유황 및 인으로부터 선택되는 원자가 1개 또는 그 이상 개재해 있어도 되는 탄소수 1~30의 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아르알킬기를 나타내고, R^4 는 탄소수 1~10의 2가 탄화 수소기를 나타낸다.
- [0124] 탄소수 1~30의 알콕시기로서는 탄소수 1~10의 알콕시가 바람직하고, 그 구체예로서는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-뷰톡시, i-뷰톡시, s-뷰톡시, t-뷰톡시, n-펜톡시, n-헥스옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시기 등을 들 수 있다.
- [0125] 그 외에, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기로서는 상기 R^1 에서 예시한 기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0126] 상기 치환기의 구체예로서는 불소 원자, 염소 원자 등의 상술한 각종 할로젠 원자, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 알콕시기, 다이알킬아미노기 등의 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0127] R^4 에 있어서의 탄소수 1~10의 2가 탄화 수소기로서는 에틸렌기, 프로필렌기 등의 알킬렌기를 들 수 있고, 바람직하게는 에틸렌기이다.
- [0128] 상기 s는 0 또는 1의 정수를 나타내고, d는 0~3의 정수를 나타내고, e는 0~3의 정수를 나타내고, 또한, dte는 3을 충족시키고, f는 1~300의 정수를 나타내지만, 특히, s가 0인 식 (7')으로 표시되는 실릴기 또는 폴리오가노실록세인기가 바람직하다.
- [0129] $-Si(R^3)_d\{[(OSi(R^3)_2)]_f-R^3\}_e$ (7')
- [0130] 식 (7)로 표시되는 실릴기 또는 폴리오가노실록세인기의 구체예로서는 트라이메틸실릴기, 트라이에틸실릴기, 페닐다이메틸실릴기, 트라이메톡시실릴기, 트라이에톡시실릴기, 펜타메틸다이실록시기, 비스트라이메틸실록시메틸실릴기, 트리스트라이메틸실록시실릴기, $-Si(Me)_2\{OSi(Me)_2\}_{f-1}-OSiMe_3$ (f는 상기와 동일.)로 표시되는 폴리다이메틸실록시기, $-Si(Me)_2\{OSi(Me)_2\}_{f-1}-OSiMe_2^hBu$ (f는 상기와 동일.)로 표시되는 폴리다이메틸실록시기 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 또한, R^2 로서 일반식 (7)로 표시되는 기 이외에, 실에틸렌기를 통하여 고도로 분지된 덴드리머형의 실록세인기를 사용할 수도 있다.
- [0132] 이것들 중에서도, R^1 로서는 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~30의 1가 탄화 수소기가 바람직하고, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~10의 알킬기가 바람직하고, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~5의 알킬기가 보다 바람직하다.

- [0133] 식 (1)에 있어서, a는 1 또는 2이며, b는 0~6의 정수를 나타내고, c는 0~3의 정수를 나타내고, 이것들은 금속 원소(M)의 원자가수에 맞추어 선택되고, a가 1일 때, b+c는 2 또는 3을 충족시키고, a가 2일 때, b+c는 4~6을 충족시킨다. 바람직하게는 b가 2~4이다.
- [0134] 보다 구체적으로는, 식 (1)에 있어서의 M이 Fe, Co 또는 Ni인 경우, a가 1이고, b가 2 또는 0이며, c가 0, 2 또는 3인 것이 바람직하고, a가 1이고, b가 2이며, c가 0인 것이 보다 바람직하다.
- [0135] 식 (1)에 있어서의 M이 Rh인 경우, a가 2이고, b가 4이며, c가 0인 것이 바람직하다.
- [0136] 식 (1)에 있어서의 M이 Ru인 경우, a가 2이고, b가 4이며, c가 1인 것이 바람직하다.
- [0137] 본 발명에 있어서, 촉매 전구체로서 적합하게 사용할 수 있는 금속 화합물의 구체예로서는 아세트산 철(II), 피발산 철(II), 트라이플루오로아세트산 철(II)(테트라하이드로퓨란 착물, 이하 THF), [Fe(mesityl)(μ-mesityl)]₂와, 각종 알코올, 카복실산 또는 실록세인 함유 카복실레이트로부터 조제한 철-산소 결합을 갖는 철 착물 등의 철 화합물; 아세트산 코발트(II), 염화 코발트(II), 브로민화 코발트(II), 코발트(II)아이소프로폭사이드, 피발산 코발트(II), 트라이플루오로아세트산 코발트(II)(THF) 등의 코발트 화합물; 아세트산 니켈(II), 피발산 니켈(II) 등의 니켈 화합물; Ru₂(μ-OAc)₄Cl 등의 루테튬 화합물; 아세트산 로듐(II) 2량체 등의 로듐 화합물 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 또한, 이들 금속염은 시판품으로서, 또는 공지문헌(J. Cluster. Sci., 2005, 16, 331. Inorganic chemistry, 2007, 46, 3378. Organometallics, 1993, 12, 2414. Russ. Chem. Bull., 1999, 48, 1751. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 2285. 등) 기재의 방법에 의해 합성하여 얻을 수 있다.
- [0139] 한편, 식 (2)로 표시되는 배위자는 1개 또는 2개의 질소 원자가 인접해 있는 카벤 화합물이다.
- [0140] 식 (2)에 있어서, Y는 탄소 원자, 질소 원자 또는 산소 원자를 나타내고, Y가 탄소 원자일 때, g는 3이고, Y가 질소 원자일 때, g는 2이며, Y가 산소 원자일 때, g는 1이다.
- [0141] R⁴ 및 R⁵는, 서로 독립하여, 할로젠 원자 또는 알콕시기로 치환되어 있어도 되는, 탄소수 1~30의 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기를 나타내지만, R⁴의 어느 1개와, R⁵의 어느 1개가 결합하여 2가의 유기기를 구성하여 환상 구조를 취하고 있어도 되고, 이 경우, 환상 구조 내에 질소 원자 및/또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 된다.
- [0142] 탄소수 1~30의 알킬기, 아릴기 및 아르알킬기, 및 알콕시기의 구체예는 상기에서 예시한 기와 동일한 것을 들 수 있다. 바람직하게는, 식 (8)로 표시되는 환상의 카벤 화합물이다.



- [0143]
- [0144] 여기에서, Z는 질소 원자 및/또는 불포화 결합을 포함하고 있어도 되는, 탄소수 2~5의 2가 유기기이며, 그 구체예로서는 상기 탄소수 1~30의 2가 유기기에서 예시한 기 중, 탄소수 2~5의 것에 더하여, 바이닐렌기, 프로파-1-엔-1,3-다이일(프로펜일렌)기 등을 들 수 있다.

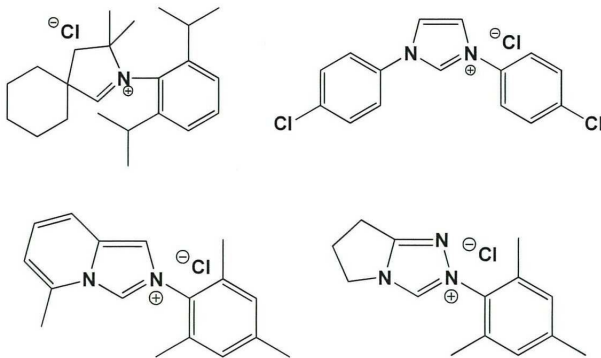
[0145] 환상 카벤 화합물의 구체예로서는 이하의 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



[0146]

[0147] 또한 그 밖에, 전구체인 이미다졸륨염과 K₀tBu와 같은 염기를 반응시켜, 계 내에서 카벤 화합물을 발생시키면서 하이드로실릴화 반응을 행할 수도 있다.

[0148] 전구체인 이미다졸륨염의 구체예로서는 이하의 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



[0149]

[0150] 또한, 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매에서는, 그 활성 등을 손상시키지 않는 범위에서, 공지의 2전자 공여성 배위자를 병용해도 된다. 2전자 공여성 배위자로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 카본일기 이외의 배위자가 바람직하고, 암모니아 분자, 에터 화합물, 아민 화합물, 포스핀 화합물, 포스파이트 화합물, 셀파이드 화합물 등을 들 수 있다.

[0151] 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매를 조제함에 있어서, 금속 화합물과 카벤 화합물의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 카벤 화합물을, 금속 화합물 1당량에 대하여, 0.5~10당량 정도로 하는 것이 바람직하고, 1~6당량이 보다 바람직하고, 2~4당량이 더한층 바람직하다.

[0152] 또한 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매를 사용하여 하이드로실릴화 반응을 행함에 있어서, 촉매의 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 실온~100℃ 정도의 온화한 조건하에서 반응을 진행시켜 수율 좋게 목적물을 얻는 것을 고려하면, 기질인 지방족 불포화기 함유 화합물 1몰에 대하여, 금속 화합물로서 0.1몰% 이상 사용하는 것이 바람직하고, 0.5몰% 이상 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0153] 또한, 금속 화합물의 사용량에 특별히 상한은 없지만, 경제적인 관점에서 기질 1몰에 대하여 10몰% 정도, 바람

직하계는 5몰%이다.

- [0154] 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매는, 금속 화합물 및 카벤 화합물로부터 조제한 금속 착물 촉매를 단리하고 나서 사용해도, 그것을 단리하지 않고, 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물과, Si-H기를 갖는 하이드로실레인 화합물 또는 오가노하이드로폴리실록세인 화합물을 하이드로실릴화 반응시키는 계 내에서, 금속 화합물 및 카벤 화합물로부터 조제하여 사용해도 되지만, 조제의 간편화 등의 점에서, 단리하지 않고 계 내에서 조제하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0155] 이때, 일단, 금속 화합물과 카벤 화합물로부터 촉매를 조제한 후에, 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물과, Si-H기를 갖는 하이드로실레인 화합물 또는 오가노하이드로폴리실록세인 화합물을 첨가해도, 몇 개의 성분씩 나누어 장입해도, 모든 성분을 일괄하여 장입해도 된다.
- [0156] 금속 화합물과 카벤 화합물의 반응조건은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상, 반응온도가 10~100℃ 정도, 바람직하게는 30~80℃이며, 반응시간은 1~48시간 정도이다.
- [0157] 촉매 조제시 및 하이드로실릴화 반응시에 유기 용매를 사용할 수도 있지만, 본 발명에서는 무용매로 행하는 것이 바람직하다.
- [0158] 유기 용매를 사용하는 경우, 그 종류로서는 반응에 영향을 미치지 않는 한 임의이며, 예를 들면, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 사이클로헥세인 등의 지방족 탄화 수소류; 다이에틸에터, 다이아이소프로필에터, 다이부틸에터, 사이클로펜틸메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인 등의 에터류; 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화 수소류 등을 사용할 수 있다.
- [0159] 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매를 사용하는 하이드로실릴화 반응에서는, 지방족 불포화 결합을 함유하는, 올레핀 화합물, 실레인 화합물 또는 오가노폴리실록세인 화합물 등의 지방족 불포화 결합을 갖는 화합물과, Si-H 결합을 갖는 실레인 화합물 또는 오가노폴리실록세인 화합물의 조합이면, 그들 각 화합물의 구조는 아무런 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0160] 또한 본 발명의 하이드로실릴화 반응 촉매를 사용하는 하이드로실릴화 반응은 지방족 불포화 결합을 갖는 올레핀 화합물과 Si-H 결합을 갖는 실레인 화합물로부터 얻어지는 실레인 커플링제, 지방족 불포화 결합을 갖는 올레핀 화합물과 Si-H 결합을 갖는 오가노폴리실록세인으로부터 얻어지는 변성 실리콘 오일류 등 외에, 지방족 불포화 결합을 갖는 오가노폴리실록세인 화합물과 Si-H 결합을 갖는 오가노폴리실록세인으로부터 얻어지는 실리콘 경화물 등, 종래의 백금 촉매를 사용하여 공업적으로 행해지고 있던 모든 용도에 사용할 수 있다.
- [0161] **실시예**
- [0162] 이하, 합성에 및 실시예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다.
- [0163] 착물의 합성은 쉬링크 테크닉 혹은 글로브 박스를 사용하여 모든 조제를 질소 또는 아르곤 분위기하에서 행하고, 금속 화합물의 조제에 사용한 용매는 모두 공지의 방법으로 탈산소, 탈수를 행한 후에 사용했다.
- [0164] 얻어진 금속 화합물은 25℃, 질소 가스 분위기하에서 보존하고, 반응에 사용했다.
- [0165] 알켄의 하이드로실릴화 반응 및 용매 정제는 모두 불활성 가스 분위기하에서 행하고, 각종 반응에 사용한 용매 등은 모두 미리 공지의 방법으로 정제, 건조, 탈산소를 행한 것을 사용했다.
- [0166] ¹H, ¹³C-NMR의 측정은 니혼덴시(주)제 JNM-ECA 600, JNM-LA 400을, IR 측정은 니혼분코(주)제 FT/IR-550을, 원소 분석은 Perkin Elmer제 2400II/CHN을, X선 결정구조 해석은 (주)리가쿠제 VariMax, MoK α 선 0.71069옹스트롬을 사용하여 각각 행했다.
- [0167] 또한, 이하에 나타내는 화학구조식에서는 관용적인 표현법에 따라 수소 원자를 생략하고 있다. 또한 OAc는 아세트산 음이온을, iPr은 아이소프로필기를, NHC는 N-헤테로사이클릭카벤 배위자를 가리킨다.
- [0168] 금속 화합물의 합성
- [0169] [합성예 1] 피발산 철의 합성
- [0170] 문헌 J. Cluster. Sci., 2005, 16, 331.을 참고로 하여, 이하의 수법에 의해 합성했다.
- [0171] 환류관을 부착한 50mL 2구 가지 플라스크에 환원철 0.86g(15.4mmol), 피발산 3.50g(34.3mmol)을 가하고, 160℃

에서 12시간 교반했다. 이때, 반응 용액은 무색 투명으로부터 녹색으로 변화되었다. 또한, 피발산 2.50g(24.5mmol)을 가하고, 160℃에서 19시간 교반했다. 그 후, 반응 용액을 여과하고, 회수한 상청액과 합하고 80℃에서 감압 건조했다. 얻어진 고체를 헥세인으로 세정하여, 녹색 고체를 얻었다(2.66g, 수율 67%).

FT-IR (KBr) ν : 2963, 2930, 2868, 1583, 1523, 1485, 1457, 1427, 1379, 1362, 1229, 1031, 938, 900, 790, 608, 576, 457 cm^{-1}

[0172]

[합성예 2] $[\text{Fe}(\text{mesityl})(\mu\text{-mesityl})_2]$ 를 사용한 철-산소 결합을 갖는 철 전구체의 조제

[0173]

문헌 Organometallics, 1993, 12, 2414.를 참고로 하고, 하기 수법에 의해 합성했다.

[0174]

50mL 2구 가지 플라스크에 마그네슘 리본 1.08g(44.3mmol), THF 35mL를 가하고, 거기에 브로모메시틸렌 8.49g(42.6mmol)을 천천히 적하하면서 가했다. 적하 후, 발열이 진정된 것을 확인한 후, 60℃에서 3시간 교반했다. 얻어진 용액을 유리 필터로 여과하고, 브로민화 메시틸마그네슘 그리냐르 시약의 THF 용액을 조제했다.

[0175]

100mL 쉬링크 튜브에 FeCl_2 2.63g(20.7mmol), THF 30mL, 1,4-다이옥세인 10mL를 가하고, -78℃까지 냉각했다. 거기에, 상기에서 조제한 브로민화 메시틸마그네슘 그리냐르 시약의 THF 용액을 천천히 첨가하고, 25℃에서 2시간 교반했다. 이때, 반응액은 갈색 현탁액으로부터 적색 현탁액으로 변화되었다. 그 후, 석출한 고체를 원심 분리로 제거하고, 감압 건조했다. 얻어진 적색 고체를 다이에틸에터에 녹이고, 다시 원심 분리로 고체를 제거 후, -30℃에서 재결정시켜 결정을 얻었다(4.36g, 수율 72%). 얻어진 결정은 C_6D_6 속에서 $^1\text{H-NMR}$ 을 측정하여, 동정했다.

[0176]

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz, C_6D_6) δ : 23.68 (s, 2H), 23.17 (s, 2H), 21.44 (s, 3H), 17.94 (s, 3H), 10.19 (s, 6H), -6.66 (s, 6H).

[0177]

20mL 쉬링크 튜브에, 상기에서 얻어진 $[\text{Fe}(\text{mesityl})(\mu\text{-mesityl})_2]$ 3mg(0.01mmol) 또는 9mg(0.015mmol)을 가하고, THF 1mL에 용해했다. 거기에, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로아이스프로판올 16mg(0.09mmol)을 가하고, 25℃에서 30분 교반했다. 그 후, 감압 건조하여, 철-산소 결합을 갖는 철 전구체($\text{Fe}(\text{OR})_2$)를 조제했다.

[0178]

[합성예 3] 피발산 코발트의 합성

[0179]

문헌 Russ. Chem. Bull., 1999, 48, 1751.을 참고로 하여, 이하의 수법에 의해 합성했다.

[0180]

환류관을 부착한 50mL 2구 가지 플라스크에 아세트산 코발트 1.15g(6.5mmol), 피발산 1.55g(15.2mmol), 무수 피발산 0.5mL(2.5mmol)를 가하고, 160℃에서 1시간 교반했다. 이때, 반응 용액은 연자색으로부터 자색으로 변화되었다. 그 후, 80℃에서 감압 건조하고, 얻어진 고체를 헤펜테인과 다이에틸에터로 세정하고, 건조하여 자색 고체를 얻었다(1.15g, 수율 68%).

[0181]

FT-IR (KBr) ν : 2963, 2929, 2868, 1599, 1524, 1485, 1457, 1420, 1379, 1363, 1229, 1032, 938, 900, 792, 613, 585, 460 cm^{-1}

[0182]

[합성예 4] $\text{Ru}_2(\mu\text{-OAc})_4\text{Cl}$ 의 합성

[0183]

문헌 J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 2285를 참고로 하여, 이하의 수법에 의해 합성했다.

[0184]

200mL 2구 가지 플라스크에, RuCl_3 삼수화물 1.09g(4.18mmol), 빙초산 35mL, 무수 아세트산 7mL를 가하고, 145℃에서 2시간 교반했다. 냉각 후, 일단 여과하고, 다시 145℃에서 6시간 교반했다. 그 후, -30℃에서 결정화시켜, 빙초산, 메탄올, 다이에틸에터로 세정하여, 적갈색의 고체를 얻었다(61mg, 수율 6%).

[0185]

FT-IR (KBr) ν : 3023, 2991, 2934, 1643, 1444, 1401, 1356, 1041, 1015, 944, 691, 625, 606 cm^{-1}

[0186]

[합성예 5] 코발트 착물 A의 합성

[0187]

[0188]

20mL 쉬링크 튜브에, 합성예 3에서 얻어진 피발산 코발트 0.20g(0.77mmol), 1,3-비스(2,6-다이아이소프로필페닐)이미다졸-2-일리텐(이하, IPr) 0.60g(1.53mmol), 톨루엔 20mL를 가하고, 25°C에서 12시간 교반했다. 그 후, 감압하에서 용매를 증류 제거하고, 디에틸에터/헥세인 혼합 용액(10mL/10mL)으로 추출한 후, 다시 감압하에서 약 5mL까지 농축했다. 이 용액을 -30°C에서 재결정화시켜, 투명 결정을 얻었다(0.20g, 수율 40%). 얻어진 코발트 착물 A의 X선 결정구조 해석 결과를 도 1에, ¹H-NMR 스펙트럼을 도 2에 나타낸다.

FT-IR (KBr) ν : 3158, 3123, 3077, 2962, 2924, 2871, 1586, 1565 [ν (COC⁺Bu₃- κ^2)], 1549, 1530, 1482, 1463, 1447, 1413, 1358, 1331, 1258, 1222, 1181, 1117, 1100, 1061, 1028, 947, 938, 900, 807, 793, 752, 695, 610, 546, 536 cm^{-1}

¹H-NMR (600MHz, CDCl₃) δ : -15.59 (s, 12H), 2.54 (br, 4H), 3.78 (s, 12H), 6.16 (br, 4H), 6.55 (br, 2H), 15.64 (s, 18H), 53.88 (s, 2H).

[0189]

[합성예 6] 철 착물 B의 합성

[0190]

[0191]

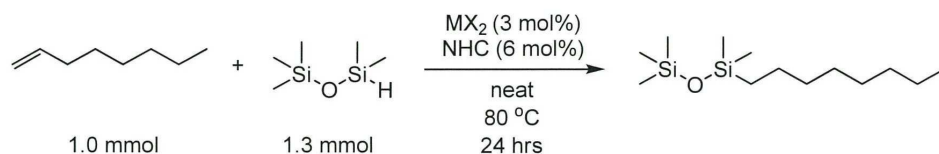
20mL 쉬링크 튜브에, 합성예 1에서 얻어진 피발산 철 0.10g(0.39mmol), IPr 0.18g(0.46mmol), 톨루엔 10mL를 가하고, 25°C에서 12시간 교반했다. 그 후, 헥세인을 첨가하여 추출한 후, 다시 감압하에서 약 5mL까지 농축했다. 이 용액을 -30°C에서 재결정화시켜, 투명 결정을 얻었다(0.06g, 수율 26%). 얻어진 철 착물 B의 X선 결정구조 해석 결과를 도 3에, ¹H-NMR 스펙트럼을 도 4에 나타낸다.

¹H-NMR (600MHz, C₆D₆) δ : -38.68 (br, 4H), -7.07 (br, 12H), -4.05 (s, 12H), 22.99 (s, 4H), 24.32 (s, 2H), 26.18 (s, 2H), 33.68 (s, 18H).

[0192]

(1) 금속-산소 결합을 갖는 착물과 NHC 배위자를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화

[0193]



[0194]

[실시에 1] 피발산 철과 1,3-다이메틸이미다졸-2-일리텐(이하, IMes)을 사용한 하이드로실릴화

[0195]

[0196]

스크루 바이얼에, 촉매 전구체로서 합성예 1에서 얻어진 피발산 철 8mg(0.03mmol), NHC 배위자로서 IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 밀폐

후 80℃에서 24시간 교반했다. 그 후, 내부 표준이 되는 아니솔을 반응 용액에 1.0mmol 가하고 교반한 후에, 극소량을 증클로로폼에 용해시키고, 알루미늄을 통과시켜 촉매를 제거하고, ¹H-NMR 측정했다. 이후에 나타내는 실시예는 마찬가지로 이 수순으로 측정용 샘플을 조제하고, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정했다. 그 결과, 원료가 되는 1-옥텐의 에틸렌 부위의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-옥틸다이실록세인에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. ¹H-NMR에 의한 수율은 65%이었다.

- [0197] [실시예 2] 철-산소 결합을 갖는 철 착물과 IMes를 사용한 하이드로실릴화
- [0198] 우선, 합성예 2에서 나타낸 수순에 따라, [Fe(mesityl)(μ-mesityl)]₂ 9mg(0.015mmol)과 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로아이소프로판올 16mg(0.09mmol)으로부터 철-산소 결합을 갖는 철 전구체(Fe(OR)₂)를 조제했다. 거기에, IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μL(1.3mmol), 1-옥텐 157 μL(1.0mmol)를 가하고, 밀폐 후 80℃에서 24시간 교반했다. 냉각 후, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. ¹H-NMR에 의한 수율은 15%이었다.
- [0199] [실시예 3] 실시예 1의 금속 화합물 변경
- [0200] 피발산 철 대신에 아세트산 코발트 5mg(시판품, 0.03mmol)을 사용한 이외는 실시예 1과 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. ¹H-NMR에 의한 수율은 78%이었다.
- [0201] [실시예 4] 실시예 3의 배위자 변경
- [0202] IMes 대신에 IPr 23mg(0.06mmol)을 사용한 이외는 실시예 3과 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. ¹H-NMR에 의한 수율은 99% 이상이었다.
- [0203] [실시예 5] 실시예 3의 배위자 변경
- [0204] IMes 대신에 1,3-비스(2,6-다이아이소프로필페닐)이미다졸리딘-2-일리텐 23mg(0.06mmol)을 사용한 이외는 실시예 3과 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. ¹H-NMR에 의한 수율은 58%이었다.
- [0205] [실시예 6] 실시예 3의 배위자 변경
- [0206] IMes 대신에 1,3-다이-t-부틸이미다졸-2-일리텐 11mg(0.06mmol)을 사용한 이외는 실시예 3과 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 감소한 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. ¹H-NMR에 의한 전화율은 60%, 수율은 19%이었다.
- [0207] [실시예 7] 실시예 3의 금속 화합물 변경
- [0208] 아세트산 코발트 대신에 합성예 3에서 얻어진 피발산 코발트 8mg(0.03mmol)을 사용한 이외는 실시예 3과 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. ¹H-NMR에 의한 수율은 99% 이상이었다.
- [0209] [실시예 8] 실시예 6의 금속 화합물 변경
- [0210] 아세트산 코발트 대신에 아세트산 로듐 2량체 7mg(시판품, 0.015mmol)을 사용한 이외는 실시예 6과 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료가 되는 1-옥텐의 에틸렌 부위의 시그널이 완전히 소실된 것, 및 목적 생성물 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-옥틸다이실록세인에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.51ppm

의 다중선을 확인했다. ¹H-NMR에 의한 수율은 99% 이상이었다.

[0211] [실시예 9] 공기 중 보존의 피발산 코발트와 IMes를 사용한 하이드로실릴화

[0212] 교반자를 넣은 스크루 바이얼에 합성예 3에서 얻은 피발산 코발트 8mg(0.03mmol)을 1일간 공기 중(25℃, 60%RH)에 폭로하고, 그 후 IMes를 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μL(1.3mmol), 1-옥텐 157 μL(1.0mmol) 가했다. 그 용기 내를 질소로 치환 후, 80℃에서 24시간 교반했다. 냉각 후, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물의 시그널인 0.51ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 결과를 표 1에 나타낸다. ¹H-NMR에 의한 수율은 99% 이상이었다.

표 1

[0213]	촉매 (MX ₂)	NHC 배위자 (NHC)	수율 (%)
실시예 1	피발산 철	1,3-다이메시틸이미다졸-2-일리덴	65
실시예 2	Fe[OCH(CF ₃) ₂] ₂	1,3-다이메시틸이미다졸-2-일리덴	15
실시예 3	아세트산 코발트	1,3-다이메시틸이미다졸-2-일리덴	78
실시예 4	아세트산 코발트	1,3-비스(2,6-다이아이소프로필페닐)이미다졸-2-일리덴	>99
실시예 5	아세트산 코발트	1,3-비스(2,6-다이아이소프로필페닐)이미다졸리덴-2-일리덴	58
실시예 6	아세트산 코발트	1,3-다이-t-부틸이미다졸-2-일리덴	19
실시예 7	피발산 코발트	1,3-다이메시틸이미다졸-2-일리덴	>99
실시예 8	아세트산 로듐 2량체	1,3-다이-t-부틸이미다졸-2-일리덴	>99
실시예 9	피발산 코발트 (공기 중 1일간 보관)	1,3-다이메시틸이미다졸-2-일리덴	>99

[0214] (2) 금속-산소 결합을 갖는 착물과 NHC 배위자를 사용한 각종 알켄의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화

[0215] [실시예 10] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 알릴벤젠의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화

[0216] 반응용기에, 합성예 3에서 얻어진 피발산 코발트 8mg(0.03mmol), IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μL(1.3mmol), 알릴벤젠 133 μL(1.0mmol)를 가하고, 80℃에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전환율 99% 이상, 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-(3-페닐프로필)다이실록세인이 수율 30%, 프로필벤젠이 수율 33%로 얻어진 것을 알았다.

[0217] [실시예 11] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 바이닐트라이메틸실레인의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화

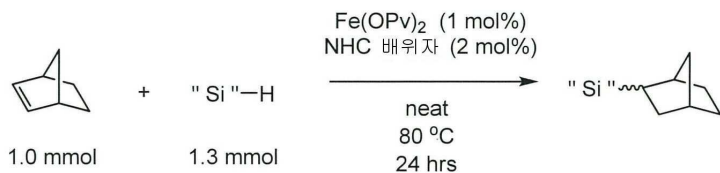
[0218] 반응용기에, 합성예 3에서 얻어진 피발산 코발트 8mg(0.03mmol), IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μL(1.3mmol), 바이닐트라이메틸실레인 145 μL(1.0mmol)를 가하고, 80℃에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전환율 99% 이상, 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-(2-트라이메틸실릴에틸)다이실록세인이 수율 20%, 탈수소화 생성물인 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-(2-트라이메틸실릴에텐일)다이실록세인이 수율 15%로 얻어진 것을 알았다.

[0219] [실시예 12] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 2-노보넨의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화

[0220] 반응용기에, 합성예 3에서 얻어진 피발산 코발트 8mg(0.03mmol), IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μL(1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80℃에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전환율 99% 이상, 1-(1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록산일)-2-노보넨이 수율 80%로 얻어진 것을 알았다.

- [0221] [실시에 13] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 1,7-옥타다이엔의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0222] 반응용기에, 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 8mg(0.03mmol), IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1,7-옥타다이엔 151 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율 99% 이상, 1,8-비스(1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록산일)옥테인이 수율 60%, 이성화물인 옥타다이엔이 수율 5%로 얻어진 것을 알았다.
- [0223] [실시에 14] 피발산 철과 IMes를 사용한 1,7-옥타다이엔의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0224] 반응용기에, 합성에 1에서 얻어진 피발산 철 8mg(0.03mmol), IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1,7-옥타다이엔 151 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율 99% 이상, 1,8-비스(1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록산일)옥테인이 수율 60%, 일방이 수소화되어 얻어진 옥텐이 수율 40%로 얻어진 것을 알았다.
- [0225] [실시에 15] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 2-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0226] 반응용기에, 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 8mg(0.03mmol), IMes 18mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 2-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 밀폐 후, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율 99% 이상, 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-옥틸다이실록세인이 수율 83%로 얻어졌다.
- [0227] (3) 금속 착물을 사용한 하이드로실릴화
- [0228] [실시에 16] 코발트 착물 A를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0229] 반응용기에, 합성에 5에서 얻어진 코발트 착물 A 3mg(0.005mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율이 99% 이상, 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-옥틸다이실록세인이 수율 65%, 이성화물인 내부 옥텐이 수율 10%로 얻어진 것을 알았다.
- [0230] [실시에 17] 코발트 착물 A를 사용한 2-노보넨의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0231] 반응용기에, 합성에 5에서 얻어진 코발트 착물 A 6mg(0.01mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율이 58%, 1-(바이사이클로[2.2.1]헵타-2-일)-1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인이 수율 26%, 노보네인이 수율 1%로 얻어진 것을 알았다.
- [0232] [실시에 18] 코발트 착물 A를 사용한 2-노보넨의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0233] 반응용기에, 합성에 5에서 얻어진 코발트 착물 A 6mg(0.01mmol), IPr 4mg(0.01mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율이 40%, 1-(바이사이클로[2.2.1]헵타-2-일)-1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인이 수율 11%, 노보네인이 수율 1%로 얻어진 것을 알았다.
- [0234] [실시에 19] 철 착물 B를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0235] 반응용기에, 합성에 6에서 얻어진 철 착물 B 6mg(0.01mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율이>99%, 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-옥틸다이실록세인이 수율 5%, 1-옥텐이 이성화한 생성물인 내부 옥텐이 수율 84%로 얻어진 것을 알았다.
- [0236] [실시에 20] 철 착물 B를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화
- [0237] 반응용기에, 합성에 6에서 얻어진 철 착물 B 6mg(0.01mmol), IPr 4mg(0.01mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율이>99%, 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-옥틸다이실록세인이 수율 8%, 1-옥텐이 이성화한 생성물인 내부 옥텐이 수율 82%로 얻어진 것을 알았다.

[0238] (4) 피발산 철과 NHC 배위자를 사용한 2-노보넨의 각종 하이드로실레인에 의한 하이드로실릴화 반응



[0239]

[0240] [실시에 21] 피발산 철과 IMes를 사용한 2-노보넨의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0241] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 1에서 얻어진 피발산 철 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μL (1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.49ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0242] [실시에 22] 피발산 철과 IMes를 사용한 2-노보넨의 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0243] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 1에서 얻어진 피발산 철 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인 353 μL (1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 감소한 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.45ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0244] [실시에 23] 피발산 철과 IPr을 사용한 2-노보넨의 트라이메톡시실레인에 의한 하이드로실릴화

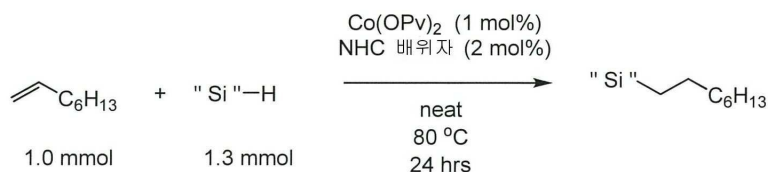
[0245] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 1에서 얻어진 피발산 철 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IPr 8mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 트라이메톡시실레인 165 μL (1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 감소한 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.76ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0246]

	NHC 배위자	하이드로실레인	전화율 (%)	수율 (%)
실시에 21	IMes	1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인	>99	87
실시에 22	IMes	1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인	88	78
실시에 23	IPr	트라이메톡시실레인	49	42

[0247] (5) 피발산 코발트와 NHC 배위자를 사용한 1-옥텐의 각종 하이드로실레인에 의한 하이드로실릴화 반응



[0248]

[0249] [실시에 24] 피발산 코발트 및 IMes를 사용한 1-옥텐의 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0250] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes

6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인 353 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.49ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[0251] [실시예 25] 배위자로서 IPR을 사용한 실시예 24의 하이드로실릴화 반응

[0252] 배위자로서 IMes 대신에, IPr 8mg(0.02mmol) 사용한 이외는 실시예 24와 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 감소한 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.49ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[0253] [실시예 26] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 1-옥텐의 에틸다이메틸실레인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0254] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 에틸다이메틸실레인 165 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.47ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

[0255] [실시예 27] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 1-옥텐의 트라이메톡시실레인에 의한 하이드로실릴화 반응

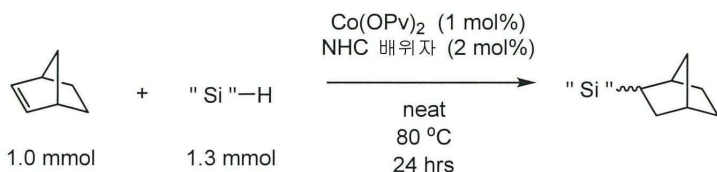
[0256] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 트라이메톡시실레인 171 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.65ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0257]

	NHC 배위자	하이드로실레인	전화율 (%)	수율 (%)
실시예 24	IMes	1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인	>99	69
실시예 25	IPr	1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인	>99	34
실시예 26	IMes	에틸다이메틸실록세인	>99	78
실시예 27	IMes	트라이메톡시실레인	>99	40

[0258] (6) 피발산 코발트와 NHC 배위자를 사용한 2-노보넨의 각종 하이드로실레인에 의한 하이드로실릴화 반응



[0259]

[0260] [실시예 28] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 2-노보넨의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0261] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.49ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

[0262] [실시예 29] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 2-노보넨의 다이메틸페닐실레인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0263] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 다이메틸페닐실레인 202 μL(1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80℃에서 24시간 교반했다. 냉각 후, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.81ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

[0264] [실시에 30] 배위자로서 IPr을 사용한 실시예 29의 하이드로실릴화 반응

[0265] 배위자로서 IMes 대신에, IPr 8mg(0.02mmol) 사용한 이외는 실시예 29와 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 감소한 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.81ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

[0266] [실시에 31] 피발산 코발트와 IMes를 사용한 2-노보넨의 트라이메톡시실레인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0267] 스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 3mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 트라이메톡시실레인 165 μL(1.3mmol), 2-노보넨 94mg(1.0mmol)을 가하고, 80℃에서 24시간 교반했다. 냉각 후, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 완전히 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.76ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

[0268] [실시에 32] 배위자로서 IPr을 사용한 실시예 31의 하이드로실릴화 반응

[0269] 배위자로서 IMes 대신에, IPr 8mg(0.02mmol) 사용한 이외는 실시예 31과 동일한 수순으로 반응을 행했다. 그 결과, 원료의 시그널이 감소된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.76ppm의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0270]	NHC 배위자	하이드로실레인	전화율 (%)	수율 (%)
실시에 28	IMes	1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인	>99	83
실시에 29	IMes	다이메틸페닐실레인	>99	77
실시에 30	IPr	다이메틸페닐실레인	>99	73
실시에 31	IMes	트라이메톡시실레인	>99	54
실시에 32	IPr	트라이메톡시실레인	>99	68

[0271] [합성에 7] 코발트 카복실산염 C의 합성

[0272] 환류관을 부착한 1L의 플라스크에, 10-운데실렌산 184.0g(1.0mol), 톨루엔 150.0g을 장입하고, 80℃로 가열했다. 이것에 헥사메틸다이실라잔 100.6g(0.625mol)을 적하하고, 적하 종료 후, 80℃에서 3시간 더 가열했다. 감압하에서 100℃로 가열하여 휘발 성분을 제거하고, CH₂=CH(CH₂)₈COOSiMe₃(실릴화물 A)를 얻었다(254.4g, 수율 99.4%).

[0273] 환류관을 부착한 1L의 플라스크에, 상기 실릴화물 A 254.4g(0.99mol), 톨루엔 100.0g을 장입하고, 90℃로 가열했다. 이것에 염화 백금산 0.5질량%의 톨루엔 용액 0.5g을 가하고, 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인 264.7g(1.19mol)을 적하했다. 적하 종료 후, 100℃에서 2시간 더 가열했다. 감압하에서 120℃로 가열하여 휘발 성분을 제거하고, (Me₃SiO)₂MeSi(CH₂)₁₀COOSiMe₃(부가물 A)를 얻었다(451.2g, 수율 95.0%).

[0274] 1L의 플라스크에, 부가물 A 239.0g(0.5mol), 메탄올 140.0g을 장입하고, 실온에서 14시간 교반했다. 증류하여 목적물 (Me₃SiO)₂MeSi(CH₂)₁₀COOH를 얻었다(비점 175.0~176.0℃/0.3kPa, 수득량 162.4g, 수율 80.0%). 가스 크로마토그래피에 의한 순도는 99.5%이었다.

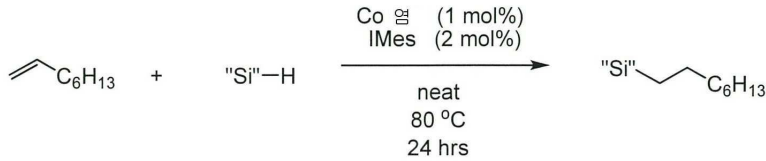
[0275] 20mL 가지 플라스크에, 아세트산 코발트 0.43g(2.41mmol), (Me₃SiO)₂MeSi(CH₂)₁₀COOH 2.0g(4.92mmol)을 가하고, 180℃에서 1시간 교반했다. 그 후, 그대로의 온도에서 1시간 감압 건조시켜, 코발트 카복실산염 C를 조제했다. 코발트 카복실산염 C의 FT-IR 스펙트럼을 도 5에 나타낸다.

FT-IR (KBr) ν : 2958, 2924, 2583, 1555, 1413, 1257, 1078, 1049, 842, 799, 783, 754, 687.

[0276]

[0277]

(7) 코발트 카복실산염 C와 IMes를 사용한 1-옥텐의 각종 실레인에 의한 하이드로실릴화 반응



[0278]

[0279]

[실시예 33] 코발트 카복실산염 C와 IMes를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0280]

스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 7에서 얻어진 코발트 카복실산염 C 9mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μL (1.3mmol), 1-옥텐 157 μL (1.0mmol)를 가하고, 80 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.50ppm 부근의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

[0281]

[실시예 34] 코발트 카복실산염 C와 IMes를 사용한 1-옥텐의 양쪽 말단 하이드로다이메틸실록시기 봉쇄 폴리다이메틸실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

[0282]

스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 7에서 얻어진 코발트 카복실산염 C 9mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서는 양쪽 말단 하이드로다이메틸실록시기 봉쇄 폴리다이메틸실록세인(중합도 27) 1.07g(0.50mmol), 1-옥텐 157 μL (1.0mmol)를 가하고, 80 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.50ppm 부근의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 5에 나타낸다.

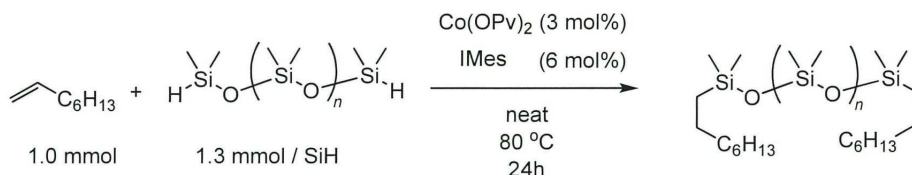
표 5

[0283]

	코발트 염	하이드로실레인	전화율 (%)	수율 (%)
실시예 33	코발트 카복실산염 C	1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인	>99	63
실시예 34	코발트 카복실산염 C	양쪽 말단 하이드록시다이메틸실록시기 봉쇄 폴리다이메틸실록세인 (중합도 27)	>99	67

[0284]

(8) 피발산 코발트와 IMes를 사용한 1-옥텐의 하이드로실레인 양쪽 말단 폴리다이메틸실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응



[0285]

[0286]

[실시예 35]

[0287]

스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 3에서 얻어진 피발산 코발트 8mg(0.03mmol), NHC 배위자로서 IMes 18mg(0.06mmol), 하이드로실레인으로서는 하이드로실레인 양쪽 말단 폴리다이메틸실록세인(중합도 27) 1.39g(0.65mmol), 1-옥텐 157 μL (1.0mmol)를 가하고, 80 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 교반했다. 냉각 후, $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을

측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 구조에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.65ppm 부근의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

[0288]

	금속염	전화율 (%)	수율 (%)
실시에 35	피발산 코발트	>99	85

[0289]

[합성에 8] 코발트 카복실산염 D의 합성

[0290]

환류관을 부착한 500mL의 플라스크에, 3-뷰텐산 100.0g(1.16mol), 헥세인 80.0g을 장입하고, 70℃로 가열했다. 이것에 헥사메틸다이실라잔 117.0g(0.73mol)을 적하하고, 적하 종료 후, 70℃에서 3시간 더 가열했다. 반응액을 증류하고, 목적물 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOSiMe}_3$ (실릴화물 B)를 얻었다(비점 60.0~62.0℃/5.3kPa, 수득량 155.1g, 수율 84.6%). 가스크로마토그래피에 의한 순도는 94.4%이었다.

[0291]

다음에 환류관을 부착한 500mL의 플라스크에, 상기 실릴화물 B 155.1g(0.98mol), 톨루엔 150.0g을 장입하고, 90℃로 가열했다. 이것에 염화 백금산 0.5질량%의 톨루엔 용액 0.5g을 가하고, 1,1,1,3,5,5,5-헵타메틸트라이실록세인 239.8g(1.08mol)을 적하했다. 적하 종료 후, 100℃에서 2시간 더 가열했다. 반응액을 증류하여, 목적물 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{COOSiMe}_3$ (부가물 B)를 얻었다(비점 97.0~98.5℃/0.3kPa, 수득량 253.8g, 수율 68.1%). 가스크로마토그래피에 의한 순도는 98.7%이었다.

[0292]

다음에 500mL의 플라스크에 부가물 B 207.5g(0.55mol), 메탄올 100.0g을 장입하고, 실온에서 14시간 교반했다. 증류하여 목적물 $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 를 얻었다(비점 119.5~121.0℃/0.3kPa, 수득량 109.5g, 수율 64.6%). 가스크로마토그래피에 의한 순도는 98.9%이었다.

[0293]

20mL 가지 플라스크에, 아세트산 코발트 0.20g(1.13mmol), $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ 0.70g(2.28mmol)을 가하고, 160℃에서 1시간 교반했다. 그 후, 그대로의 온도에서 1시간 감압 건조시켜, 코발트 카복실산염 D를 조제했다. 코발트 카복실산염 D의 FT-IR 스펙트럼을 도 6에 나타낸다.

FT-IR (KBr) ν : 2958, 2901, 2880, 1686, 1561, 1413, 1259, 1176, 1078, 1041, 842, 797, 755.

[0294]

[0295]

[합성에 9] 코발트 카복실산염 E의 합성

[0296]

환류관을 부착한 1L의 플라스크에, 10-운데실렌산 184.0g(1.0mol), 톨루엔 150.0g을 장입하고, 80℃로 가열했다. 이것에 헥사메틸다이실라잔 100.6g(0.625mol)을 적하하고, 적하 종료 후, 80℃에서 3시간 더 가열했다. 감압하에서 100℃로 가열하여 휘발 성분을 제거하고, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOSiMe}_3$ (합성에 7의 실릴화물 A와 동일)를 얻었다(수득량 254.3g, 수율 99.3%).

[0297]

환류관을 부착한 1L의 플라스크에, 실릴화물 A 51.2g(0.20mol)을 장입하고, 90℃로 가열했다. 이것에 염화 백금산 0.5질량%의 톨루엔 용액 0.2g을 가하고, $^n\text{Bu}(\text{Me}_2)\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)\text{H}$ 94.5g(0.23mol)을 적하했다. 적하 종료 후, 100℃에서 2시간 더 가열했다. 감압하에서 200℃로 가열하여 미반응물을 제거하고, 목적물 $^n\text{Bu}(\text{Me}_2)\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_{10}\text{COOSiMe}_3$ (부가물 C)를 얻었다(수득량 127.0g, 수율 95.0%).

[0298]

500mL의 플라스크에, 부가물 C 127.0g(0.19mol), 메탄올 100.0g을 장입하고, 실온에서 14시간 교반했다. 감압하에서 100℃로 가열하여 휘발 성분을 제거하고, 목적물 $^n\text{Bu}(\text{Me}_2)\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{Me}_2)(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 를 얻었다(수득량 111.0g, 수율 98.0%). 가스크로마토그래피에 의한 순도는 99.8%이었다.

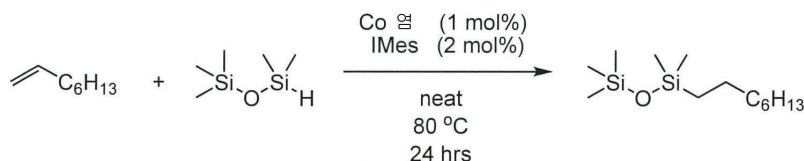
[0299]

20mL 가지 플라스크에, 아세트산 코발트 0.20g(1.13mmol), $^n\text{Bu}(\text{Me}_2\text{SiO})_5(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 1.35g(2.26mmol)을 가하고,

160°C에서 1시간 교반했다. 그 후, 그대로의 온도에서 1시간 감압 건조시켜, 코발트 카복실산염 E를 조제했다. 코발트 카복실산염 E의 FT-IR 스펙트럼을 도 7에 나타낸다.

FT-IR (KBr) ν : 2960, 2924, 2854, 1560, 1457, 1412, 1259, 1088, 1037, 840, 798.

[0301] (9) 코발트 카복실산염 D 또는 코발트 카복실산염 E와 IMes를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응



[실시예 36] 코발트 카복실산염 D와 IMes를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 7에서 얻어진 코발트 카복실산염 D 7mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.50ppm 부근의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 7에 나타낸다.

[실시예 37] 코발트 카복실산염 E와 IMes를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

스크루 바이얼에, 촉매로서 합성에 8에서 얻어진 코발트 카복실산염 E 13mg(0.01mmol), NHC 배위자로서 IMes 6mg(0.02mmol), 하이드로실레인으로서 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, ¹H-NMR 스펙트럼을 측정하여 생성물의 구조와 수율을 결정했다. 그 결과, 원료의 시그널이 소실된 것을 확인했다. 그리고, 목적 생성물에 있어서의 규소에 인접하는 탄소 상의 프로톤의 시그널인 0.50ppm 부근의 다중선을 확인하고, 그 수율을 구했다. 그 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

	코발트 염	전화율 (%)	수율 (%)
실시예 36	코발트 카복실산염 D	>99	77
실시예 37	코발트 카복실산염 E	>99	82

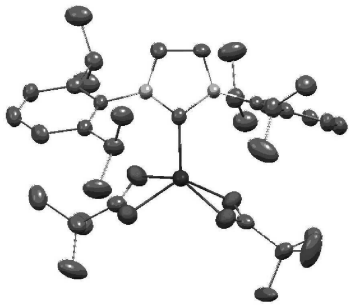
(10) 니켈-산소 결합을 갖는 착물과 NHC 배위자를 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화

[실시예 38] 아세트산 니켈과 IPR을 사용한 1-옥텐의 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인에 의한 하이드로실릴화 반응

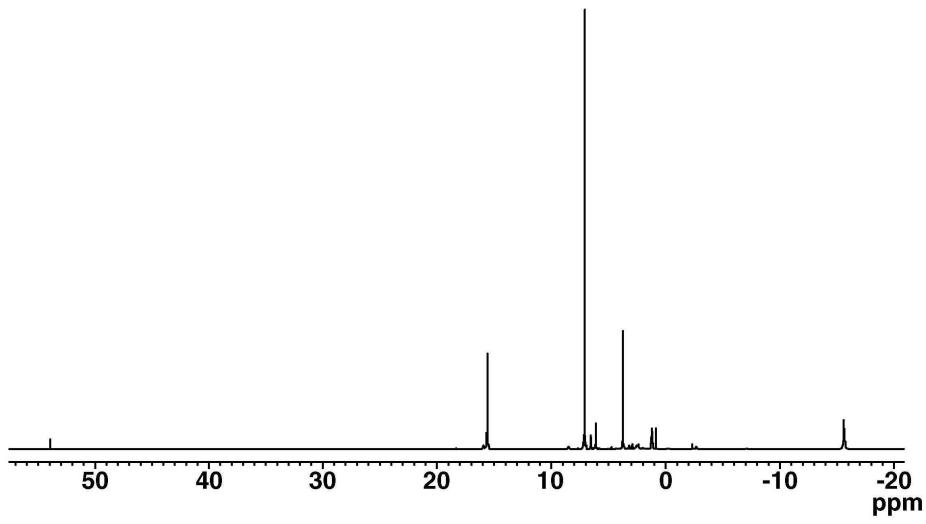
스크루 바이얼에, 촉매 전구체로서 아세트산 니켈 5mg(0.03mmol), NHC 배위자로서 IPr 23mg(0.06mmol), 1,1,3,3,3-펜타메틸다이실록세인 254 μ L(1.3mmol), 1-옥텐 157 μ L(1.0mmol)를 가하고, 80°C에서 24시간 교반했다. 냉각 후, 내부 표준법에 의해, 기질전화율이 32%, 1,1,1,3,3-펜타메틸-3-옥틸다이실록세인이 수율 27%, 1-옥텐이 이성화한 생성물인 내부 옥텐이 수율 5%로 얻어진 것을 알았다.

도면

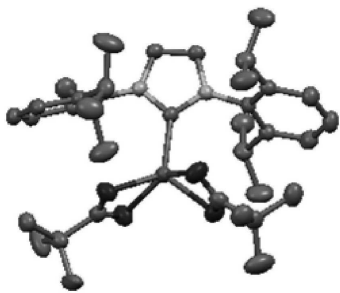
도면1



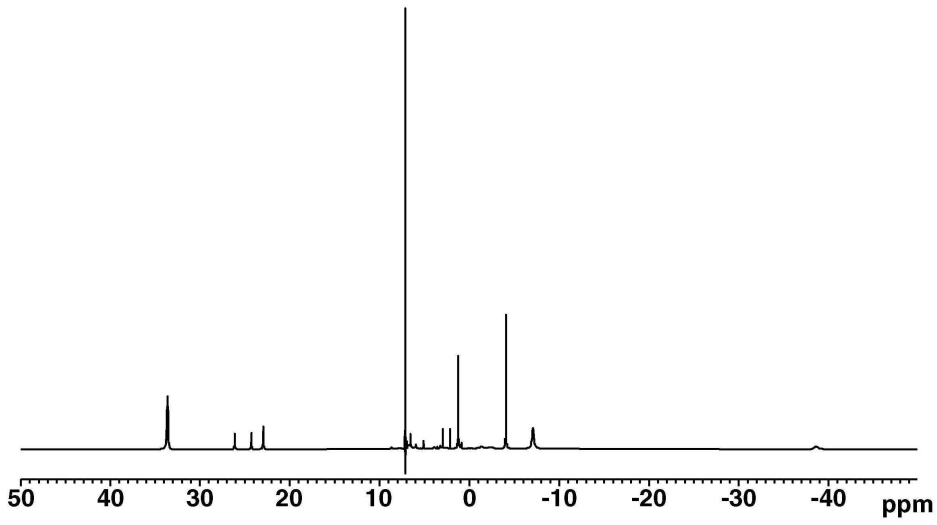
도면2



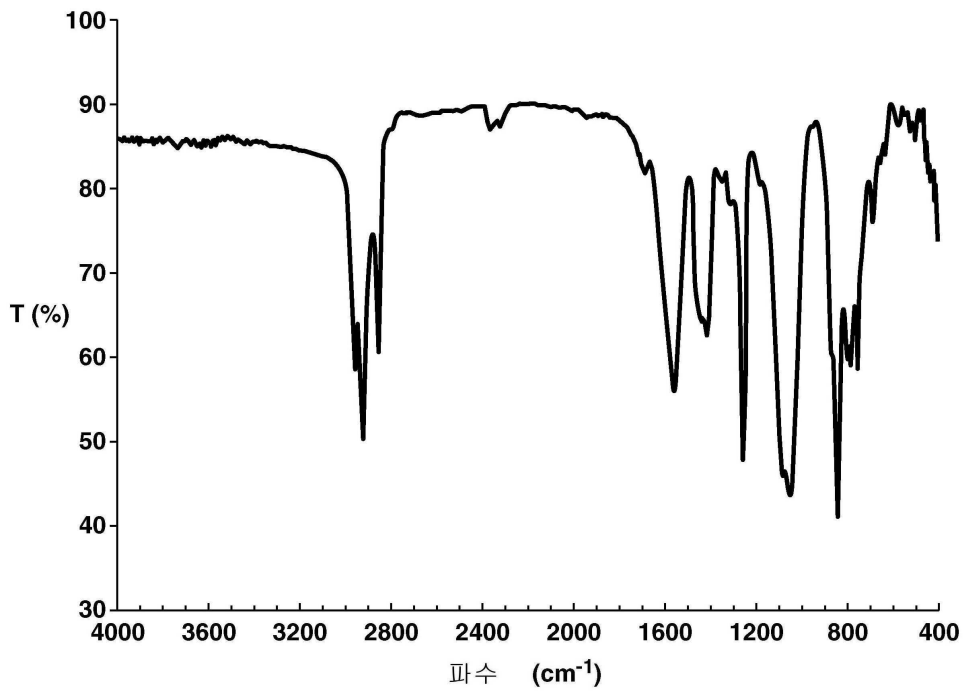
도면3



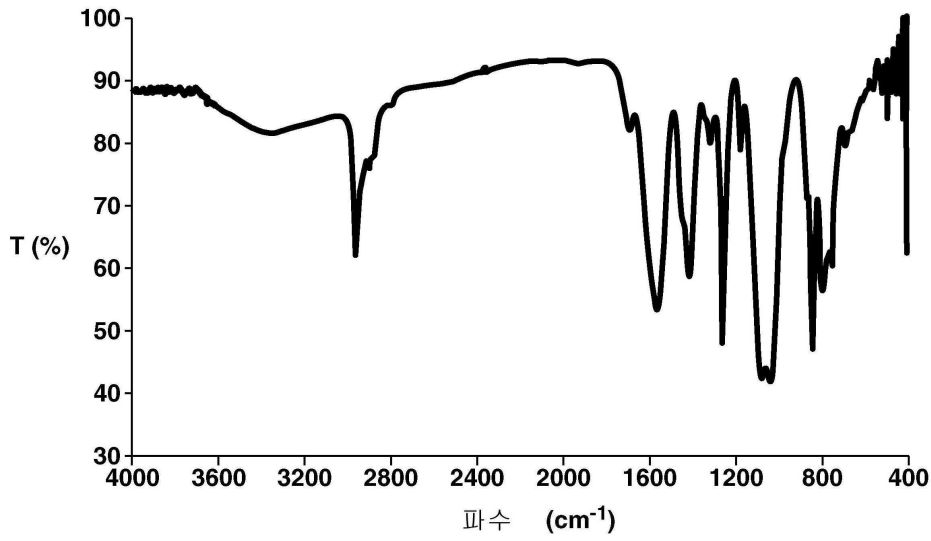
도면4



도면5



도면6



도면7

