

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-520083

(P2016-520083A)

(43) 公表日 平成28年7月11日(2016.7.11)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 7 F 7/08 (2006.01)		C O 7 F	7/08 C	4 G 1 6 9
B O 1 J 31/22 (2006.01)		B O 1 J	31/22 Z	4 H O 3 9
C O 7 B 61/00 (2006.01)		C O 7 B	61/00 3 O O	4 H O 4 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-514070 (P2016-514070)	(71) 出願人	508229301
(86) (22) 出願日	平成26年5月15日 (2014.5.15)		モメンティブ パフォーマンス マテリア
(85) 翻訳文提出日	平成28年1月13日 (2016.1.13)		ルズ インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/038082		アメリカ合衆国ニューヨーク州12188
(87) 国際公開番号	W02014/186513		, ウォーターフォード, ハドソン・リバー
(87) 国際公開日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		・ロード・260
(31) 優先権主張番号	61/823, 599	(74) 代理人	100087642
(32) 優先日	平成25年5月15日 (2013.5.15)		弁理士 古谷 聡
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082946
			弁理士 大西 昭広
		(74) 代理人	100121061
			弁理士 西山 清春
		(74) 代理人	100195693
			弁理士 細井 玲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリルヒドリドによる金属塩の活性化およびヒドロシリル化反応におけるその使用

(57) 【要約】

本発明は、概して、シリルヒドリドによって活性化される遷移金属塩、特に鉄、ニッケル、コバルト、マンガンおよびルテニウムの塩、ならびに効率的なヒドロシリル化触媒としてのそれらの使用に関連する。

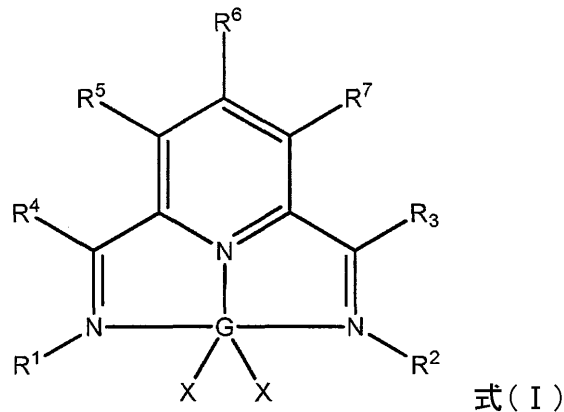
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)、式 (II)、

【化 8】



10

GX_n 式 (II)

もしくはそれらの組み合わせの金属錯体の存在下における少なくとも一つの不飽和基を含む不飽和化合物のシリルヒドリドによるヒドロシリル化のためのプロセスであって、ここでプロセスが、金属錯体をシリルヒドリドおよび促進剤化合物によって活性化することを含み、GがMn、Fe、Ni、RuもしくはCoであり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷の各々が独立して、H、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接するR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、およびR⁷基と一緒に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外のR¹～R⁷は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、式(I)中のXはアニオンであり、式(II)中のXはアニオンもしくは酸素原子であり、n=1～3であって非整数を含むプロセス。

20

【請求項 2】

30

金属錯体の活性化およびヒドロシリル化反応のために単一のシリルヒドリドが使用される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

シリルヒドリドがフェニルシランより選択される、請求項2に記載のプロセス。

【請求項 4】

シリルヒドリドがトリエトキシシランである、請求項2に記載のプロセス。

【請求項 5】

金属錯体を活性化するのに使用されるシリルヒドリドが、不飽和化合物とのヒドロシリル化を受けるシリルヒドリドとは異なる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 6】

40

金属錯体を活性化するのに使用されるシリルヒドリドが、フェニルシランおよびトリエトキシシランより選択され、不飽和化合物とのヒドロシリル化を受けるシリルヒドリドが、 $R^{10}_a SiH_{4-a}$ 、 $(RO)_a SiH_{4-a}$ 、 $Q_u T_v T^H_p D_w D^H_x M^H_y M_z$ ならびにそれらの組み合わせから選択され、式中、Qが $SiO_{4/2}$ であり、Tが $R^4 SiO_{3/2}$ であり、T^Hが $HSiO_{3/2}$ であり、Dが $R^{11}_2 SiO_{2/2}$ であり、D^Hが $R^{11} HSiO_{2/2}$ であり、M^Hが $HR^{11}_2 SiO_{1/2}$ であり、Mが $R'^3 SiO_{1/2}$ であり、RおよびR'の各々が独立してC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキルであり、ここでR¹⁰およびR¹¹が任意選択で、少なくとも一つのヘテロ原子を含み、aの各々が独立して1～3の値を持ち、pが0～20であり、uが0～20であり、vが0～20であり、wが0～1000であり、xが0～1000であり、y

50

が 0 ~ 20 であり、z が 0 ~ 20 であり、 $p + x + y$ が 1 ~ 3000 と等しいという条件であり、そしてシリルヒドリド中のすべての元素の原子価が満たされている、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

促進剤が 9 . 7 より大きい pK_b を持つ、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

促進剤がピリジン（ジ）イミン型化合物、2, 6 - ジメタノールピリジン、2, 6 - ジアセチルピリジン、TMEDA、TBAF、NaOAc、LiAcac、ならびに N 含有配位子および O 含有配位子、もしくはそれらの二つもしくはそれ以上の組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 9】

促進剤が $M^e s P D I$ である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

式 (I) が $M^e s P D I F e C l_2$ である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

式 (I) もしくは式 (II) 中の X が、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、エノラート、アセチルアセトナート、 $C F_3 R^8 S O_3^-$ もしくは $R^9 C O O^-$ であって式中 R^8 が共有結合もしくは C 1 ~ C 6 アルキレン基であり、そして R^9 が C 1 ~ C 10 の、置換もしくは非置換の、ヒドロカルビル基であり、そして任意選択で少なくとも一つヘテロ原子を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【請求項 12】

不飽和有機基質が内部オレフィンを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記プロセスが内部付加物を産生する、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記内部付加物が内部アルコールへと転換される請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記プロセスが内部付加物を産生する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記内部付加物が内部アルコールへと転換される請求項 15 に記載のプロセス。

30

【請求項 17】

式 (I) による錯体が、支持体上に固定されている請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記支持体が、カーボン、シリカ、アルミナ、 $M g C l_2$ 、ジルコニア、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（アミノスチレン）、デンドリマー、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 17 に記載のプロセス。

【請求項 19】

$R^1 \sim R^7$ の少なくとも一つが、支持体と共有結合する官能基を含む、請求項 18 に記載のプロセス。

40

【請求項 20】

不飽和化合物をヒドロシリル化するためのシリルヒドリドが、 $R^{10} a S i H_{4-a}$ 、 $(R O)_a S i H_{4-a}$ 、 $Q u T v T^H p D w D^H x M^H y M_z$ ならびにそれらの組み合わせから選択され、式中、Q が $S i O_{4/2}$ であり、T が $R^4 S i O_{3/2}$ であり、 T^H が $H S i O_{3/2}$ であり、D が $R^{11} S i O_{2/2}$ であり、 D^H が $R^{11} H S i O_{2/2}$ であり、 M^H が $H R^{11} S i O_{1/2}$ であり、M が $R^3 S i O_{1/2}$ であり、R および R^1 の各々が独立して C 1 ~ C 18 アルキル、C 1 ~ C 18 置換アルキルであり、ここで R^{10} および R^{11} が任意選択で、少なくとも一つのヘテロ原子を含み、a の各々が独立して 1 ~ 3 の値を持ち、p が 0 ~ 20 であり、u が 0 ~ 20 であり、v が 0 ~ 20 であり、w が 0 ~ 1000 であり、x が 0 ~ 1000 であり、y が 0 ~ 20 であり、z が 0 ~ 20 であり、 $p + x + y$ が 1 ~ 3000 と等しいという条件であり、そしてシリルヒド

50

リド中のすべての元素の原子価が満たされている、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 1】

p、u、v、y および z が 0 ~ 10 であり、w および x が 0 ~ 100 であり、ここで $p + x + y$ が 1 ~ 100 に等しい、請求項 20 に記載のプロセス。

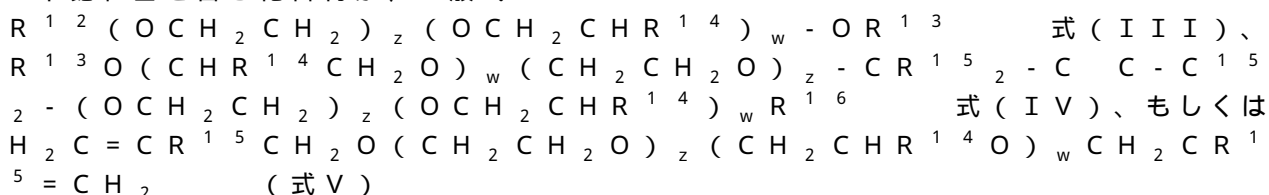
【請求項 2 2】

不飽和基を含む化合物が、アルキルキャップ化アリルポリエーテル、ビニル官能化アルキルキャップ化アリルもしくはメタリルポリエーテル、末端不飽和アミン、アルキン、C2 ~ C40 オレフィン、不飽和アルキルもしくはシクロアルキルエポキシド、末端不飽和アクリラートもしくはメチルアクリラート、不飽和アリールエーテル、アラルケンもしくはアラルキン、不飽和シクロアルカン、内部オフレフィン、不飽和酸もしくはエステル、ビニル官能化ポリマーもしくはオリゴマー、アルケニル官能化シラン、アルケニル官能化シリコーン、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコーンならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 2 3】

不飽和基を含む化合物が、一般式



20

を持つポリオキシアルキレンであり、

式中、 R^{12} の各々が、2 ~ 10 個の炭素原子を含む不飽和有機基であり、 R^{13} の各々が独立して、水素、ビニル、もしくは 1 ~ 8 個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基であり、 R^{14} および R^{15} の各々が独立して、一価の炭化水素基であり、 R^{15} が水素から選択できることを除き、 R^{16} の各々がビニルもしくは 1 ~ 8 個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基であり、各々の z が 0 ~ 100 を含み、そして w の各々が 0 ~ 100 を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 4】

反応が -40 ~ 200 で実施される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 5】

反応が不活性雰囲気下で実施される、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【請求項 2 6】

反応が、ニートで、または、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテルおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される溶媒の存在下で実施される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 7】

式 (I) が鉄ステアレートである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 8】

式 (I) が酸化鉄である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 2 9】

ヒドロシリル化産物から錯体もしくはそれらの誘導体を除去することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

40

【請求項 3 0】

触媒および / もしくはそれらの誘導体を含む、請求項 1 によるプロセスによって產生される組成物

【請求項 3 1】

不飽和基を含む化合物がアルキルキャップ化アリルポリエーテルであり、組成物が不飽和アルキルキャップ化アリルポリエーテルおよびその異性体化産物を本質的に含んでいない、請求項 1 によるプロセスによって產生される組成物。

【請求項 3 2】

50

少なくとも一つの不飽和基を含む化合物がビニル官能化シリコンである、請求項 1 のプロセスによって産生される組成物。

【請求項 3 3】

シリルヒドリド、不飽和化合物、促進剤および金属錯体が単一の溶液で提供される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3 4】

金属錯体を含む溶液に対し、シリルヒドリド、不飽和化合物および促進剤を添加することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3 5】

(a) 金属錯体および促進剤を含む溶液を提供すること、ならびに (b) シリルヒドリドおよび不飽和化合物を含む溶液を (a) の溶液に添加することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 3 6】

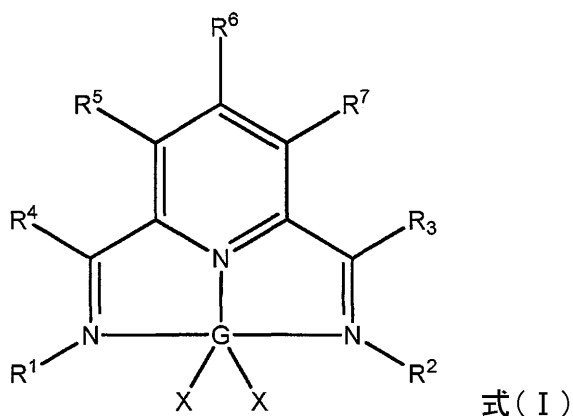
シリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物を含む組成物のヒドロシリル化のプロセスであって、ここでプロセスが、

活性化シリルヒドリド、促進剤化合物および金属錯体の存在下で基質のシリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含む化合物と反応させて前記錯体および/もしくはそれらの誘導体を含むヒドロシリル化産物を産生することを含み、

ここで金属錯体が、式 (I)、式 (II)、もしくはそれらの組み合わせから選択され、ここで式 (I) が、

20

【化 9】



30

であり、式 (II) が、 GX_n であり、G が、Mn、Fe、Ni、Ru もしくは Co であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の各々が独立して、H、C1~C18 アルキル、C1~C18 置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 基が一緒に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外の $R^1 \sim R^7$ が、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、式 (I) 中の X がアニオンであり、式 (II) 中の X がアニオンもしくは酸素原子であり、 $n = 1 \sim 3$ であって非整数を含む、プロセス。

40

【請求項 3 7】

基質のシリルヒドリドが、活性化シリルヒドリドでもあり、そして単一の物質として添加できる、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 3 8】

基質のシリルヒドリドがフェニルシランである、請求項 3 7 に記載のプロセス。

【請求項 3 9】

基質のシリルヒドリドがトリエトキシシランである、請求項 3 7 に記載のプロセス。

【請求項 4 0】

50

基質のシリルヒドリドが活性化シリルヒドリドと異なる、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 4 1】

活性化シリルヒドリドがフェニルシランである、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 4 2】

活性化シリルヒドリドがトリエトキシシランである、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 4 3】

反応ステップが (a) 金属錯体、促進剤、活性化シリルヒドリドの混合物を提供すること、(b) 基質のシリルヒドリドと不飽和化合物の混合物を提供すること、ならびに (b) を (a) に添加することを含む、請求項 3 6 に記載のプロセス。

10

【請求項 4 4】

反応ステップが、(a) 金属錯体、不飽和化合物、促進剤、および活性化シリルヒドリドを含む混合物を提供すること、(b) 基質のシリルヒドリドを含む組成物を提供すること、ならびに (b) を (a) に添加することを含む、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【請求項 4 5】

反応ステップが、(a) 金属錯体、基質のシリルヒドリド、促進剤、および活性化シリルヒドリドを含む混合物を提供すること、(b) 不飽和化合物を含む組成物を提供すること、ならびに (b) を (a) に添加することを含む、請求項 3 6 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本出願は、2013年5月15日に出願された米国仮特許出願連続番号 61 / 823 , 599 号の權益を主張し、ここでの参照によりそのすべての内容を組み入れる。

【0002】

本発明は、概してシリルヒドリドによって活性化される遷移金属塩、より詳細にはシリルヒドリドによって活性化される鉄、ニッケル、コバルト、マンガンおよびルテニウムの塩、ならびに効率的なヒドロシリル化触媒としてのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0003】

シリルヒドリドと不飽和有機基との間の反応を含むヒドロシリル化の化学は、シリコーン界面活性剤、シリコーン流体およびシラン、ならびにシーラント、接着剤およびシリコーン系コーティング剤のような多くの付加硬化性産物のような市販のシリコーン産物を製造する合成経路の基本である。これまで、ヒドロシリル化反応は典型的には、白金もしくはロジウム金属錯体のような貴金属触媒によって触媒されてきた。

30

【0004】

さまざまな貴金属錯体触媒は当分野で既知である。例えば、米国特許 3 , 775 , 452 号は配位子として不飽和シロキサンを含む白金錯体を開示する。この型の触媒は K a r s t e d t 触媒として知られる。文献に記載されている他の例示的な白金系ヒドロシリル化触媒は米国特許 3 , 159 , 601 号に開示される A s h b y 触媒、米国特許第 3 , 220 , 972 号に開示される L a m o r e a u x 触媒、ならびに S p e i e r , J . L . 、 W e b s t e r J . A . および B a r n e s G . H . の J . A m . C h e m . S o c . 79 , 974 (1957) に開示される S p e i e r 触媒を含む。

40

【0005】

これらの貴金属化合物および錯体は、ヒドロシリル化反応のための触媒として広く受け入れられているが、それらはいくつかの明確な欠点を持っている。一つの欠点は、貴金属錯体触媒が特定の反応の触媒において非効率的であるというものである。例えば、アリルポリエーテルとシリコーンヒドリドとの貴金属錯体触媒を用いるヒドロシリル化の場合、シリコーンヒドリドの有用な産物への完全な転換を確実にするために、シリコーンヒドリドの量と比較して過剰量のアリルポリエーテルの使用が触媒の効率の欠如を補うために必要とされる。ヒドロシリル化反応が完了したとき、この過剰量のアリルポリエーテルは、

50

(A) 追加のステップによって除去される(これはコスト効率が良くない)必要があるかまたは(B)産物に残されてしまう(最終使用の用途におけるこの産物の低減した性能という結果となる)かのいずれか一方となる。さらに、従来の貴金属触媒によるアリルポリエーテルのヒドロシリル化は、典型的にはかなりの量のオレフィン異性体のような望まれない副産物を生じ、これは結果として望ましくない臭気を放つ副産物の化合物の生成を導く。

【0006】

さらに、貴金属が高価であるので、これらの金属由来の触媒はシリコーン配合物のコストの大きな割合を構成し得る。最近の二十年間にわたって、白金を含む貴金属に対する世界的な需要が急増してきており、白金の値段を数百倍に駆り立て、効率的でかつ低コスト

10

【0007】

貴金属の代替物として、特定の鉄錯体が、ケトンおよび/もしくはアルデヒドヒドロシリル化触媒としての使用に好適であると開示されてきた。例示的に、専門誌の記事は、ホスフィンもしくは窒素化合物で処理された鉄塩が、長い反応時間において、アルデヒドおよびケトンのような活性化二重結合のヒドロシリル化反応を触媒することを開示してきた(Bellerら、Organic Letters、2007年、26、5429~5432、Bellerら、Angew. Chem. Int. Ed.、2008年、47、2497~2501、Nishiyamaら、Tetrahedron Letters、2008年、49、110~113)。Nishiyama(Chem. Commun. 2007年、760~762)は、メチル(4-フェニル)フェニルケトン)のヒドロシリル化における酢酸鉄および2,6-(2,4,6-Me₃-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N(MesPDI)の貧弱な活性を報告した(65で20時間後において7%)。

20

【0008】

特定の鉄錯体は、アルケンヒドロシリル化触媒としての使用に好適であると開示されてきた。例えば、Fe(CO)₅が高温においてヒドロシリル化反応を触媒することが示されてきた(Nesmeyanov, A.N.ら、Tetrahedron 1962年、17、61)、(Corey, J.Y.ら、J. Chem. Rev. 1999年、99、175)、(C. Randolph, M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 1986年、108、3366)。しかしながら、脱水素シリル化によって生じる不飽和シリルオレフィンのような望まれない副産物が同様に生成する。

30

【0009】

ピリジンジ-イミン(PDI)配位子とアニリン環のオルト位のイソプロピル置換とを含有する5配位のFe(II)錯体が不飽和の炭化水素(1-ヘキサン)のPhSiH₃もしくはPh₂SiH₂のような第一級シランおよび第二級シランによるヒドロシリル化のために用いられてきた(Bartler, J. Am. Chem. Soc., 2004年、126、13794)(Archer, A.M.ら、Organometallics 2006年、25、4269)。しかしながら、これらの触媒の限界の一つは、上述の第一級フェニル置換シランおよび第二級フェニル置換シランと一緒にのみ効率的であり、そして例えばEt₃SiHのような第三級シランもしくはアルキル置換シラン、または(EtO)₃SiHのようなアルコキシ置換シランと一緒にでは効率的ではないことである。

40

【0010】

最近、同時係属の米国特許第8,236,915号および米国特許第8,415,443号に記載されるように、新規であり、かつ高価でない、三座窒素配位子を含むFe、Ni、CoおよびMn錯体が、ヒドロシリル化反応を選択的に触媒すると見出されてきた。Chirikは、触媒的に不活性なFe(PDI)₂種の形成を報告した。望まれないFe(PDI)₂は、PDIFeBr₂の還元剤Na(Hg)による処理によって形成される。Fe(PDI)₂種の収量は、還元が過剰な遊離PDIの存在下で実施されるときに増大する(Chirikら、Inorg. Chem. 2010年、49、2782~27

50

92、Chirikら、Inorg. Chem. 2009年、48、4190～4200)。

【0011】

しかしながら、これらの新規の非貴金属系触媒の一つの制限は、それらが通常、空気および湿気に対して極度に感受性であり、従って、その使用前に空気もしくは湿気に対して曝露されるなら良好にもしくは継続的に機能しない傾向にあるということである。このため、これらの触媒は、典型的にドライボックス中のような気密性の不活性条件下において調製され、かつ貯蔵される。そのような高度の不活性雰囲気設備を産業レベルで広く導入し、かつ使用することが実現困難であるので、これらの触媒の商業的環境における使用は、経済的に法外である。従って、不活性条件下での操作および貯蔵を必要としない、非貴

10

【0012】

触媒前駆体をその場で活性化する方法は当分野に既知である。もっとも良く知られた例は、プロペンからポリプロピレンの産生のためのメチルアルミノキサン(MAO)によるZiegler-Natta触媒の活性化である(Y. V. Kissin, Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts, Elsevier, 2008年、第4章)。

【0013】

触媒活性化のさらなる例もまた知られる。米国特許5,955,555号は、オレフィン重合化のための、特定の鉄もしくはコバルトのPDIジアニオン錯体のポリメチルアルミノキサン(PMAO)による活性化を開示する。米国特許第4,729,821号は、エタンおよびエチレンの水素分解のための、印加された電位によるNi-触媒のその場での活性化を開示する。Martinezらは、アリアル化合物のC-H結合活性化を介したC-C結合形成反応における、ホスフィン配位子による[RuCl₂(p-cym)]₂錯体のその場での活性化を実証した(J. Am. Chem. Soc., 2009年、131、7887)。Yiらは、C-H結合活性化を含む、アリアルケトンおよびアルケンの位置選択的な分子間カップリング反応を触媒する、カチオン性ルテニウムヒドリド錯体のその場での形成を記載する(Organometallics, 2009年、28、426)。さらに最近において、Thomasらは、エチルマグネシウムブロミドによる卑金属錯体の活性化を記載した(Adv. Synth. Catal., 2014年、356(2

20

30

【0014】

アルケンヒドロシリル化反応の非貴金属系触媒のその場での活性化は記載されてきた(米国特許出願公開2012/013106A1を参照)。しかしながら、この活性化は、空気に感受性であり、かつアルコキシシランと不適合であるNaBEt₃Hを使用する。アルコキシシランはアルカリボロヒドリドもしくはアルカリヒドリドのような強ヒドリドドナーによる危険な不均化反応を受けることが知られている(Woo, H., Song, S., Cho, E., Juang, I., Bull. Korean Chem. Soc., 1996年、17、123～125、Ito, M., Ihoue, K., Ishikawa, J., Iwata, K., J. Organomet. Chem., 2001年、629

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

ヒドロシリル化産業において、アルコキシシランと適合もする、より穏やかな還元試薬を用いる非貴金属系触媒の活性化方法への継続した必要性が存在する。本発明はこの必要性に対する一つの解決策を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

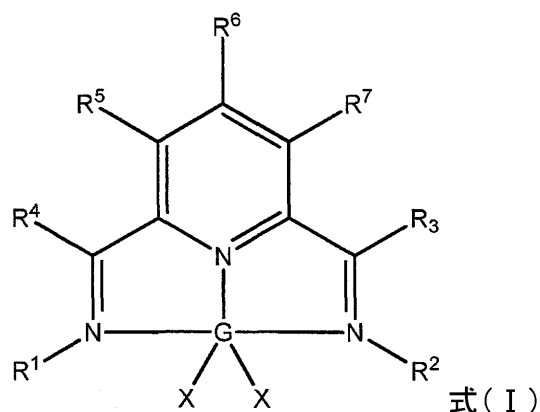
一態様において、本発明は、金属錯体のシリルヒドリドおよび促進剤化合物による活性

50

化を経る金属錯体の存在下での不飽和化合物のヒドロシリル化のためのプロセスを提供する。

【0017】

一態様において、本発明は、式(I)、式(II)、
【化1】



10

G X n 式(II)

もしくはそれらの組み合わせの金属錯体の存在下における少なくとも一つの不飽和基を含む不飽和化合物のシリルヒドリドによるヒドロシリル化のためのプロセスを提供し、ここでプロセスが、金属錯体をシリルヒドリドおよび促進剤化合物によって活性化することを含み、GがMn、Fe、Ni、RuもしくはCoであり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷の各々が独立して、H、C₁~C₁₈アルキル、C₁~C₁₈置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接するR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、およびR⁷基と一緒に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外のR¹~R⁷は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、式(I)中のXはアニオンであり、式(II)中のXはアニオンもしくは酸素原子であり、n=1~3であって非整数を含む。他の態様において、本発明はシリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物を含む組成物のヒドロシリル化のプロセスを提供し、ここでプロセスは、

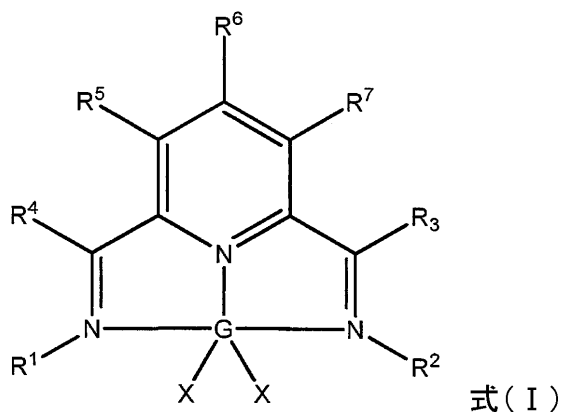
20

30

活性化シリルヒドリド、促進剤化合物および金属錯体の存在下で基質のシリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含む化合物と反応させて前記錯体および/もしくはそれらの誘導体を含むヒドロシリル化産物を生成することを含み、

ここで金属錯体は、式(I)、式(II)、もしくはそれらの組み合わせから選択され、ここで式(I)は、

【化2】



40

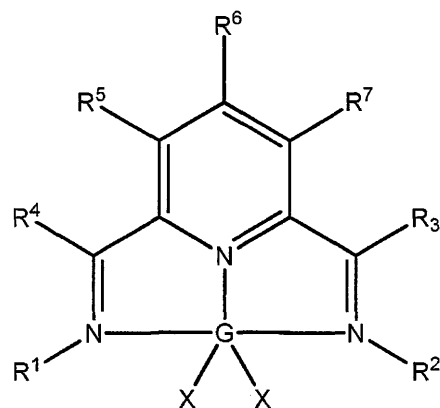
50

であり、式 (I I) は、 $G X_n$ であり、 G は、 Mn 、 Fe 、 Ni 、 Ru もしくは Co であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の各々が独立して、 H 、 $C1 \sim C18$ アルキル、 $C1 \sim C18$ 置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 基と一緒に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外の $R^1 \sim R^7$ は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、式 (I) 中の X はアニオンであり、式 (I I) 中の X はアニオンもしくは酸素原子であり、 $n = 1 \sim 3$ であって非整数を含む。

【 0 0 1 8 】

さらに他の態様において、本発明はシリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物を含む組成物のヒドロシリル化のプロセスを対象とし、プロセスは、(i) シリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物、および式 (I) による錯体を含む混合物を提供するステップ、(i i) 任意選択で溶媒の存在下で、前記混合物を活性化シリルヒドリドおよび促進剤化合物と接触させ、基質のシリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含む化合物と反応するようにさせ、前記錯体および / もしくはそれらの誘導体を含むヒドロシリル化産物を産生するステップ、(i i i) ヒドロシリル化産物から錯体および / もしくはそれらの誘導体を任意選択で除去するステップを含み、ここで式 (I) は、

【 化 3 】



式 (I)

であり、

式中、 G は Mn 、 Fe 、 Ni 、 Ru もしくは Co であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の各々が独立して、 H 、 $C1 \sim C18$ アルキル、 $C1 \sim C18$ 置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の任意の二つと一緒に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外の $R^1 \sim R^7$ は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む。

【 0 0 1 9 】

さらに他の態様において、本発明は、シリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物を含む組成物のヒドロシリル化のためのプロセスを対象とし、プロセスは (i) シリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物、および式 (I I) による錯体を含む混合物を提供するステップ、(i i) 任意選択で溶媒の存在下で前記混合物を活性化シリルヒドリドおよび促進剤化合物と接触させ、基質のシリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含む化合物と反応させるようにして前記錯体および / もしくはそれらの誘導体を含むヒドロシリル化産物を産生するステップ、ならびに (i i i) ヒドロシリル化産物から錯体および / もしくはそれらの誘導体を任意選択で除去するステップを含み、ここで、式 (I I) は $G X_n$ であり、式中、 G は Fe 、 Ru 、 Ni 、 Mn もしくは Co であり、 X はアニオンもしくは酸素原子であり、 $n = 1 \sim 3$ であって非整数を含む。

【発明を実施するための形態】

【0020】

驚くべきことに、さまざまな金属塩および金属化合物がシリルヒドリドによってその場で活性化されて、不飽和炭化水素の、同一のもしくは異なるシリルヒドリドもしくはシロキシヒドリドによるヒドロシリル化のための有効な触媒を生じ得るということが見出された。その場での活性化は、使用者が反応がいつ起こるかを制御できるようにし、活性化プロセスを劇的に促進できるようにし、そして、大幅に穏やかな活性化剤を利用できるようにする。このレベルでの制御は、プロセスによって作製される物質の商業的な生産ならびに用途における産物の下流での使用の助けとなり得る。

【0021】

ここで使用されるとき「その場で (in-situ)」は、以下の、(1) 式 (I) および (II) の金属系錯体、塩もしくは化合物が、不飽和化合物およびシリルヒドリドの反応混合物中に前駆体が存在するときに、金属系前駆体および促進剤とシリルヒドリドとを接触させることにより活性化されるような状況、ならびに (2) 混合物が基質のシリルヒドリドおよび不飽和化合物と接触する直前に、混合物を提供する金属前駆体および促進剤と活性化シリルヒドリドと接触させることにより、式 (I) および (II) の金属系錯体、塩もしくは化合物が活性化させるような状況を含むことを意図しているがそれには限定しない。「直前 (shortly before)」によって、24 時間未満、好ましくは 2 時間未満、より好ましくは 30 分未満の期間を意味し、使用される特定の触媒前駆体ならびに活性化シリルヒドリドおよび促進剤の特性に依存する。

【0022】

ここで使用されるとき、「活性化シリルヒドリド (activating silyl hydride)」は、少なくとも一つの SiH 単位を伴うオルガノシランもしくはアルコキシシランであり、特に、促進剤の存在下で、ヒドロシリル化反応を触媒するための金属塩、化合物もしくは錯体を生じる。活性化シリルヒドリドの効率は、当業者による実験を通じて測定できる。

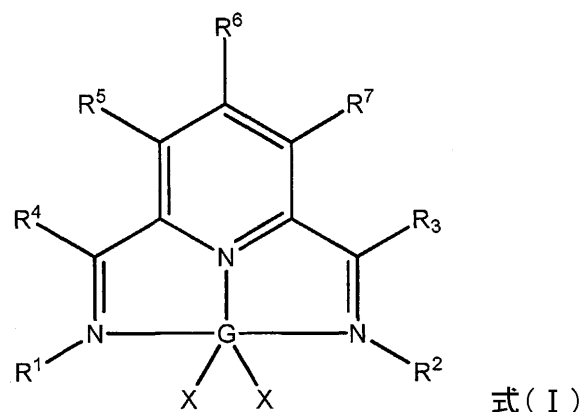
【0023】

ここで使用されるとき、「不飽和 (unsaturated)」は、一つもしくはそれ以上の、二重結合もしくは三重結合を意味する。好ましい実施態様において、それは炭素-炭素の二重結合もしくは三重結合を指す。

【0024】

プロセスは、基質のシリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物を、活性化シリルヒドリド、促進剤化合物および金属錯体の存在下で反応させて錯体および / もしくはそれらの誘導体を含むヒドロシリル化産物を産生するステップを含む。金属錯体は、式 (I)、式 (II)、

【化 4】



式 (I)

またはそれらの二つもしくはそれ以上の組み合わせから選択される。

式 (I) および (II) において、G は、それぞれの原子価状態の任意の状態である Mn、Fe、Ni、Ru もしくは Co である。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷ の各々は独立して、H、C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ 置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接する R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、および R⁷ 基と一緒に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外の R¹ ~ R⁷ は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む。

【0025】

式 (I) において、X はアニオンである。式 (II) において、X はアニオンもしくは酸素原子であり、そして、n = 1 ~ 3 であって非整数を含む。X が酸素原子を表すとき、GX_n は、金属 G の酸化物もしくは混合酸化物を表し得る。金属酸化物もしくは混合酸化物の式は、金属の性質および酸化状態に基づいて変化し得ることはさらに理解されるであろう。例えば、酸化鉄は、FeO、Fe₂O₃ もしくは Fe₃O₄ (FeO · Fe₂O₃) のようにさまざまに表し得る。一実施態様において、G は Fe (II) もしくは Fe (III) のような Fe である。一実施態様において、式 (I) もしくは (II) における X は、ハロゲン (F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻)、エノラート、アセチルアセトナート、CF₃R⁸SO₃⁻ もしくは R⁹COO⁻ であって式中 R⁸ が共有結合または任意選択で一つもしくはそれ以上のヘテロ原子を含む C₁ ~ C₆ アルキレン基であり、そして R⁹ が、任意選択で一つもしくはそれ以上のヘテロ原子を含む C₁ ~ C₂₀ の、置換もしくは非置換の、ヒドロカルビル基であるような配位子を含むキレート化酸素のようなアニオンである。一実施態様において、X は R⁹COO⁻ である。

【0026】

プロセスを実施するためのそれぞれの化合物が互いに添加される様式もしくは順序は、特に限定されず、所望通りに選択できる。一実施態様において、基質のシリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物、活性化シリルヒドリド、促進剤および金属錯体 / 塩を、一つの溶液と一緒に添加することができ、そしてその後反応させることができる。他の実施態様において、プロセスは、金属錯体 / 塩、促進剤および活性化シリルヒドリドを含む第一の混合物を提供するステップ、ならびに基質のシリルヒドリドおよび不飽和化合物の溶液を第一の混合物に添加するステップを含む。さらに他の実施態様において、プロセスは、金属塩、促進剤、活性化シリルヒドリド、および基質のシリルヒドリドを含む第一の混合物を提供するステップ、ならびに、不飽和化合物を第一の混合物へと続けて添加するステップを含む。さらに他の実施態様において、プロセスは、金属塩、促進剤、活性化シリルヒドリドおよび不飽和化合物を含む第一の混合物を提供するステップ、ならびに、基質のシリルヒドリドを第一の混合物へと続けて添加するステップを含む。上述の実施態様中の第一の混合物が加熱されていてもよく、また残余の化合物の添加前に予め反応させていてもよいことは、理解し得るであろう。

【0027】

さらなる実施態様において、プロセスは、金属錯体 / 塩、促進剤および活性化シランを含む第一の混合物を提供するステップ、および第一の混合物を加熱するステップ；不飽和化合物を第一の混合物へと添加して第二の混合物を生成するステップ、および第二の混合物へと基質のシリルヒドリドを続けて添加するステップを含む。さらに他のさらなる実施態様において、プロセスは、金属錯体 / 塩、促進剤および活性化シリルヒドリドを含む第一の混合物を提供するステップおよび第一の混合物を加熱するステップ；第一の混合物に基質のシリルヒドリドを添加して第二の混合物を生成するステップおよび第二の混合物に不飽和化合物を続けて添加するステップを含む。

【0028】

上述されるように、一実施態様において、本発明は、シリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物を含む組成物のヒドロシリル化のためのプロセスを対象とし、プロセスは、(i) シリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物、および

式 (I) および / もしくは式 (I I) による錯体を含む混合物を提供するステップ、 (i i) 前記混合物を、任意選択で溶媒の存在下で活性化シリルヒドリドおよび促進剤化合物と接触させ、基質のシリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含む化合物と反応させるようにし、前記錯体および / もしくはそれらの誘導体を含むヒドロシリル化産物を生成するステップ、ならびに (i i i) 錯体および / もしくはそれらの誘導体をヒドロシリル化産物より任意選択で除去するステップを含む。

【 0 0 2 9 】

上述のように、金属錯体を活性化するのに使用されるシリルヒドリドは、不飽和化合物と反応しようとするシリルヒドリドと同一であってよいこともまた理解されるであろう。そのような状況において、基質のシリルヒドリドおよび活性化シリルヒドリドは同一の化合物であってよく、そして単一の化合物をプロセスにおいて使用できる。すなわち、基質のシリルヒドリドが活性化シリルヒドリドでもあるとき、プロセスにおける別々のステップにおいて、物質の別々の添加を使用する必要はない。

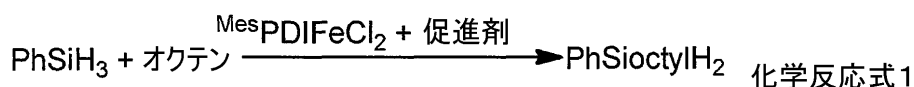
10

【 0 0 3 0 】

本発明による可能性のあるヒドロシリル化反応の実施態様の非限定的な例は、化学反応式 1 に概略的に示される。

【 式 1 】

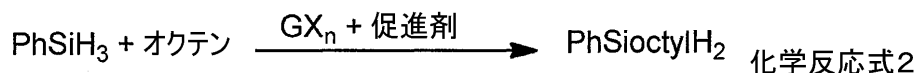
【 0 0 3 1 】



20

【 式 2 】

【 0 0 3 2 】



化学反応式 1 および 2 において例示される実施態様において、 PhSiH_3 は、基質のシリルヒドリドおよび活性化シリルヒドリドの両方として機能する。

【 0 0 3 3 】

30

本発明の触媒前駆体を調製する方法は、当技術分野における当業者に既知である。式 (I) の錯体は、 PDI 配位子を FeBr_2 のような金属ハライドと反応させることによって調製できる。典型的に PDI 配位子は、適切なアミンもしくはアニリンと 2, 6 - ジアセチルピリジンおよびその誘導体との縮合によって作製される。所望なら、 PDI 配位子は、既知の芳香族置換化学によってさらに調製できる。式 (I) の錯体を調製する例示的な方法は、ZhangらのOrganometallics (2010年)、29 (5)、1168 ~ 1173に見出すことができる。

【 0 0 3 4 】

広範囲のさまざまな促進剤を触媒活性化ステップにおいて使用できる。いかなる理論もしくは機構に拘束されることを望まずに、促進剤はケイ素ヒドリド化合物への配位に高親和性を持ち、そして高配位ケイ素種のその場での形成を促進できる (Corriuら、Chem. Rev.、1993年、93、1371 ~ 1448を参照)。本発明の方法において有用な促進剤は、アミン、イミン、カルボキシラート、エーテル、アルコール、ケトン、複素環、および他のNおよび / もしくはO含有種、またはそれらの二つもしくはそれ以上の混合物からなる群より選択される中性またはイオン性化合物を含む。これらの種は、単座もしくは多座であってよい。促進剤の具体例は、例えば (2, 4, 6 - $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}=\text{CMe}$)₂ $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ (MesPDI) のような 2, 6 - ピリジン (ジ) イミン型化合物、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、トリエタノールアミン、リチウムアセチルアセトナート (LiAcac)、酢酸ナトリウム (NaOAc)、フッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF)、o - アミノフェノール、ジアセチルピリジン、ジ

40

50

メタノールピリジン、ホスフィン、ピナコール、およびイミダゾールを含むがそれらには限定されない。好ましくは、促進剤は、相溶性であり、かつヒドロシリル化反応の基質と反応しない。特に、促進剤がアルコキシシランの不均化を触媒しないことが望ましい。例えば促進剤の^{M e s} P D I は、トリエトキシシランのようなアルコキシシランを不均化しない。

【0035】

反応成分は、任意選択で溶媒中に配置できる。溶媒は限定されず、かつ極性もしくは非極性のいずれであってもよい。有害な影響がなく活性化および反応を促進する限り、任意の溶媒が本発明の方法に使用できる。式(I)の錯体もしくは式(II)の塩が、それを添加する任意の混合物(例えば、溶媒、基質、促進剤混合物など)へと、他の成分の混合物への添加の前に溶解されることは必須ではない。

10

【0036】

式(I)および(II)の金属種は、産業的に実施されるヒドロシリル化反応を選択的に触媒するのに有用である反応性触媒をその場で活性化して生成できる。従って、本発明の触媒前駆体は、剥離コーティングのようなコーティング、室温加硫、シーラント、接着剤、農業用途およびパーソナルケアのための製品、ポリウレタンフォームを安定化するためのシリコーン界面活性剤、ならびにシリル-もしくはシリコーン-変性の有機ポリマーを含むがそれらには限定されない有用なシリコーン産物の調製における実用性を持つ。

【0037】

ヒドロシリル化反応の触媒前駆体として使用されるとき、式(I)の錯体は、例えばカーボン、シリカ、アルミナ、 $MgCl_2$ もしくはジルコニア、または、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンもしくはポリ(アミノスチレン)のようなポリマーもしくはプレポリマーのような支持体物質上で支持され得るか、もしくは固定され得る。金属錯体はまた、デンドリマー上で支持され得る。

20

【0038】

ある実施態様において、本発明の触媒前駆体を支持体へと結合する目的で、金属錯体の $R^1 \sim R^7$ の少なくとも一つが支持体へと共有結合するのに有効な官能基を持つことが望ましい。例示的な官能基は、SH、COOH、 NH_2 もしくはOH基を含むがそれらには限定されない。

【0039】

ある実施態様において、シリカに支持された触媒前駆体は、例えばMacromol. Chem. Phys. 2001年、202、No. 5、645~652ページ、Journal of Chromatography A、1025(2003年)65~71の文献に説明されるような、開環メタセシス重合(ROMP)技術によって調製できる。ある実施態様において、KimらのJournal of Organometallic Chemistry、673(2003年)77~83に例示されるように、触媒前駆体は、Si-Cl結合された元のデンドリマーと官能化PDIとのベースの存在下での反応によってデンドリマー表面上に固定できる。

30

【0040】

ヒドロシリル化のプロセスのための温度の範囲は、 $-50 \sim 250$ 、好ましくは $-10 \sim 150$ である。シリルヒドريدおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物は、反応基の、約0.5:2~約1:0.8、好ましくは約0.8:1.3~約1:0.9の範囲のモル比、そして最も好ましくは1:1のモル比で典型的に混合される。触媒前駆体に対する活性化シリルヒドريدのモル比は、約1000:1と1:1の間であり、好ましくは約100:1と10:1の間である。触媒前駆体に対する促進剤のモル比は、1000:1と1:1の間であり、好ましくは10:1と1:1の間である。混合物の全量中の金属のppmレベルとして計算される反応混合物中の触媒の量は、1~10,000ppm、10~5000ppm、さらに20~2000ppmである。その場での活性化のために、窒素雰囲気は特に好適である。

40

【0041】

50

ヒドロシリル化反応に使用されるシリルヒドリドは、特に限定されない。 $R^{10}_a SiH_{4-a}$ 、 $(R^{10}O)_a SiH_{4-a}$ 、 $O_u T_v T^H_p D_w D^H_x M^H_y M_z$ 、ならびにそれらの二つもしくはそれ以上の組み合わせからなる群より選択される任意の化合物であってよい。シリルヒドリドは、直鎖、分岐、もしくは環状構造、またはそれらの組み合わせを含み得る。ここで用いられるとき、 R^{10} の各々は独立して、 $C1 \sim C18$ 、好ましくは $C1 \sim C10$ 、より好ましくは $C1 \sim C6$ のアルキル、 $C1 \sim C18$ 、好ましくは $C1 \sim C10$ 、より好ましくは $C1 \sim C6$ の置換アルキルであり、ここで R^{10} は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、 a の各々は独立して $1 \sim 3$ の値を持ち、 p 、 u 、 v 、 y および z の各々は独立して $0 \sim 20$ の値を持ち、 w および x は $0 \sim 1000$ であり、但し $p + x + y$ が $1 \sim 3000$ に等しく、かつシリルヒドリドのすべての元素の原子価が満たされているという条件に従う。好ましくは、 p 、 u 、 v 、 y および z は $0 \sim 10$ であり、 w および x は $0 \sim 100$ であり、ここで $p + x + y$ は $1 \sim 100$ に等しい。

10

【0042】

ここで使用されるとき、「M」基は、式 $R^{11}_3 SiO_{1/2}$ の単官能基を表し、「D」基は、式 $R^{11}_2 SiO_{2/2}$ の二官能基を表し、「T」基は、式 $R^{11} SiO_{3/2}$ の三官能基を表し、そして「Q」基は、 $SiO_{4/2}$ の四官能基を表し、「M^H」基は、 $HR^{11}_2 SiO_{1/2}$ を表し、「T^H」は $HSiO_{3/2}$ を表し、「D^H」基は $R^{11} HSiO_{2/2}$ を表す。 R^{11} の各々は独立して、 $C1 \sim C18$ の、好ましくは $C1 \sim C10$ の、より好ましくは $C1 \sim C6$ のアルキル、 $C1 \sim C18$ の、好ましくは $C1 \sim C10$ の、より好ましくは $C1 \sim C6$ の置換アルキルであり、ここで R^{11} は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む。

20

【0043】

実施態様において、活性化シリルヒドリドは、1級シラン、3級シラン、もしくはそれらの組み合わせより選択される。活性化シリルヒドリドに特に好適な化合物の例は、 $PhSiH_3$ 、オクチルシラン、トリエトキシシラン等を含むがそれらに限定されない。

【0044】

一実施態様において、基質のシリルヒドリドは反応のための活性化シリルヒドリドでもある。基質のシリルヒドリドが活性化シリルヒドリドでもある実施態様において、プロセスは、システムへの物質の別々の添加を必要としない。例えば、プロセスを実施するための特定の混合物にその基質の/活性化シリルヒドリドを提供することは十分である。

30

【0045】

ヒドロシリル化反応において使用される不飽和基を含む化合物は、アルキルキャップ化アリルポリエーテル、ビニル官能化アルキルキャップ化アリルもしくはメタリルポリエーテルのような不飽和ポリエーテル、末端不飽和アミン、アルキン、 $C2 \sim C18$ オレフィン、好ましくはアルファオレフィン、内部オレフィン、ビニルシクロヘキシルエポキシドのような不飽和シクロアルキルエポキシド、末端不飽和アクリラートもしくはメチルアクリラート、不飽和アリアルエーテル、不飽和芳香族炭化水素、トリビニルシクロヘキサンのような不飽和シクロアルカン、不飽和エステルおよび酸、ビニル官能化ポリマーもしくはオリゴマー、アルケニル官能化シラン、アルケニル官能化シリコーン、ビニル官能化シランおよびビニル官能化シリコーンを含むがそれらには限定されない。

40

【0046】

ヒドロシリル化反応に好適な不飽和ポリエーテルは、好ましくは一般式：
 $R^{12}(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^{14})_w - OR^{13}$ (式III) もしくは
 $R^{13}O(CH_2CHR^{14})_w(CH_2CH_2O)_z - CR^{15}_2 - C \equiv C - CR^{15}_2 - (OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^{14})_w R^{16}$ (式IV) もしくは
 $H_2C = CR^{15}CH_2O(CH_2CH_2O)_z(CH_2CHR^{14})_wCH_2CR^{15} = CH_2$ (式V) を持つポリオキシアルキレンであり、
 式中、 R^{12} は、アリル、メタリル、プロパルギルもしくは3-ペンチニルのような2～10個の炭素原子を含む不飽和有機基を示す。不飽和がオレフィンであるとき、円滑なヒドロシリル化を促進するために末端であることが望ましい。しかしながら、不飽和が三重

50

結合であるとき、それは内部であってよい。 R^{13} はビニル、またはアルキル基 CH_3 、 $n-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ もしくは $i-C_8H_{17}$ のような1～8個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基、 CH_3COO 、 $t-C_4H_9COO$ のようなアシル基、 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$ のようなベータ-ケトエステル基、もしくはトリアルキルシリル基である。 R^{14} および R^{15} は、例えばメチル、エチル、イソプロピル、2-エチルヘキシル、ドデシルおよびステアリールのような $C1 \sim C20$ アルキル基、または例えばフェニルおよびナフチルのようなアリール基、または例えばベンジル、フェニルエチルおよびノニルフェニルのようなアルカリール基、または例えばシクロヘキシルおよびシクロオクチルのようなシクロアルキル基のような一価の炭化水素である。 R^{15} はまた、水素であってもよい。メチルは R^{14} および R^{15} 基においてもっとも好ましい。 R^{16} は、 R^{15} について上で定義されるようなビニル、もしくは1～8個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基である。 z の各々は0～100を含み、そして w の各々は0～100を含む。 z および w の好ましい値は1～50を含む。

10

【0047】

本発明の金属錯体は、その場で活性化した式(I)もしくは(II)の錯体の存在下で末端不飽和ポリウレタンポリマーをシリルヒドリドに接触させるステップを含むシリル化ポリウレタンを調製するプロセスにおいてもまた使用できる。

【0048】

活性化シリルヒドリドおよび促進剤によって活性化された後、式IおよびIIより生じる種は、ヒドロシリル化反応を触媒することにおいて、効率的かつ選択的である。例えば、本発明の金属錯体がアルキルキャップ化アリールポリエーテルのヒドロシリル化において使用されるとき、反応産物は、未反応のアルキル-キャップ化アリールポリエーテルおよびその異性体化産物を本質的に含まない。

20

【0049】

従って、いくつかの実施態様において、本発明は、上述の方法により產生される組成物をもまた対象とする。これらの組成物は、シリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物のヒドロシリル化産物と活性化剤からの誘導体を含む。本発明のプロセスにより產生されるヒドロシリル化産物は、シラン、接着剤、農業用途およびパーソナルケア用途のための製品およびポリウレタンフォームを安定化させるためのシリコン界面活性剤のようなシリコン物質の合成における用途を持つ。

30

【0050】

以下の実施例は、例示を意図するが、本発明の範囲を限定することは決して意図しない。他に明示しない限り、全ての部および割合は重量に基づき、温度は摂氏である。本出願において参照される全ての特許、他の出願公開、および米国特許出願は、参照によりそのすべての内容をここに組み入れる。

【実施例】

【0051】

一般的考慮

すべての空気および湿度に感受性の操作は、標準的な真空ラインSchlenkおよびカニューレ技術を用いて、または精製窒素の雰囲気を含む不活性環境ドライボックス中で実施された。平均分子量450を持つメトキシポリエチレングリコールアリルエーテル基質は、NOF Corporationより入手され、UNIOX PKA5008の商品名で販売された。他の全ての物質はAldrichより購入された。空気および湿度に感受性の操作のための溶媒および基質は、使用前に最初に乾燥されてかつ脱酸素された。PDIFeCl₂錯体の調製は、当業者に既知である。¹H、¹³Cおよび²⁹Si NMRスペクトルは、Bruker 200 MHzおよび400 MHzの分光計において記録された。GC分析はAgilent 7890Aガスクロマトグラフを用いて実施された。

40

【0052】

以下の略語および術語が使用される：GC、ガスクロマトグラフィー；MS、質量分析；THF、テトラヒドロフラン；NMR、核磁気共鳴。

50

【0053】

実施例1：触媒前駆体として MesPDI FeCl_2 を用いる1オクテンのフェニルシラン(PhSiH_3)によるヒドロシリル化

バイアルに MesPDI FeCl_2 (0.006g、0.010mmol)が充填され、窒素によりパージされた。THF中の MesPDI (1ml、2.9mM、0.03mmol)のストック溶液、 PhSiH_3 (0.4ml、0.0032mol)およびオクテン(0.5ml、0.0032mol)がバイアルへと添加された。反応は室温で20時間攪拌された。物質は空気へと曝露され、ろ過され、分析に供された。第一の対照実験において、反応は、 MesPDI のストック溶液の代わりに1mlのTHFが添加されたことを除いて上述と同様に実施された。第二の対照実験において、反応は、 MesPDI FeCl_2 の添加がなかったことを除いて、上述と同様に実施された。これらの例の結果は表1に示される。

10

【表1】

表1：触媒前駆体として MesPDI FeCl_2 を用いる1-オクテンのフェニルシラン(PhSiH_3)によるヒドロシリル化

添加剤	%収率*
$\text{MesPDI FeCl}_2/\text{MesPDI}$ 溶液	40
MesPDI FeCl_2	21
MesPDI	0

20

* PhSi オクチル H_2 の収率は ^{29}Si NMRによって測定された。

【0054】

実施例2 触媒前駆体として鉄ステアラートを用いる1-オクテンのフェニルシラン(PhSiH_3)によるヒドロシリル化

バイアルに鉄(II)ステアラート(0.002g、0.003mmol)が充填された。窒素充填されたグローブボックス中において、THF中の MesPDI (1ml、9.6mM、0.01mmol)のストック溶液、 PhSiH_3 (0.4ml、0.0032mol)およびオクテン(0.5ml、0.0032mol)がバイアルに添加された。反応は60℃で1時間加熱された。物質は空気へと曝露され、ろ過され、分析へと供された。第一の対照実験において、反応は、 MesPDI のストック溶液の代わりに1mlのTHFが添加されたことを除いて上述と同様に実施された。第二の対照実験において、反応は、鉄ステアラートの添加がなかったことを除いて、上述と同様に実施された。これらの例の結果は表2に示される。

30

【表2】

表2：触媒前駆体として鉄ステアラートを用いる1-オクテンのフェニルシラン(PhSiH_3)によるヒドロシリル化

添加剤	%収率*
鉄(II)ステアラート/ MesPDI	97
鉄(II)ステアラート	15
MesPDI	0

40

* PhSi オクチル H_2 の収率は ^{29}Si NMRによって測定された。

【0055】

実施例3～19 触媒前駆体として金属塩を用い、そして促進剤として MesPDI を用いる1-オクテンのフェニルシラン(PhSiH_3)によるヒドロシリル化

窒素充填されたグローブボックス中において、バイアルに金属塩(0.011mmol

50

）が充填された。THF中の Me^sPDI （1ml、35mM、0.035mmol）のストック溶液、 PhSiH_3 （0.4ml、0.0032mol）およびオクテン（0.5ml、0.0032mol）がバイアルに添加された。反応は、60℃で5時間加熱された。物質は空気に曝露され、ろ過され、そして分析に供された。結果は表3に示される。

【表3】

表3 触媒前駆体として金属塩を、そして促進剤として Me^sPDI を用いる1-オクテンのフェニルシラン（ PhSiH_3 ）によるヒドロシリル化

例	金属塩	%収率*
3	鉄(II)ステアラート	95
4	鉄(II)アセタート	75
5	鉄(II)クロリド	43
6	鉄(II)トリフラート	11
7	鉄(III)アセチルアセトナート	41
8	鉄(III)シトラート	25
9	ヘマタイト	22
10	マグネタイト	7
11	塩化ルテニウム	7
12	マンガン(III)アセチルアセトナート	51
13	鉄(II)オキサラート	0
14	鉄(III)タートラート	0
15	銅(I)クロリド	0
16	銅(II)クロリド	0
17	銅(II)アセタート	0
18	亜鉛(II)クロリド	0
19	亜鉛(II)アセタート	0

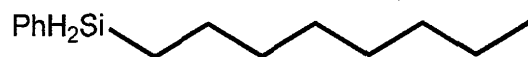
* PhSi オクチル H_2 の収率は ^{29}Si NMRによって測定された。

【0056】

実施例20 触媒前駆体として金属塩を用い、そして促進剤として Me^sPDI を用いるオクテンのフェニルシラン（ PhSiH_3 ）によるヒドロシリル化

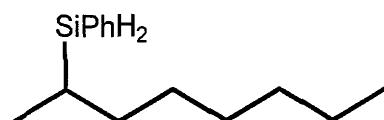
金属塩を用いる実験は実施例3に記載されるのと同様に実施した。反応は、以下の表に示されるように不飽和基質として1-オクテンもしくは2-オクテンのいずれかを用いて実施した。ヒドロシリル化による末端および内部付加物（産物Aおよび産物B）の比率が計算された。結果は表4に示される。

【化5】



産物 A

【化 6】



産物 B

【表 4】

表 4： 触媒前駆体として金属塩を、促進剤として^{Mes}PDIを用いるオクテンのフェニルシラン (PhSiH₃) によるヒドロシリル化

10

金属塩	オレフィン	%収率、産物 A	%収率、産物 B
マンガン(III)アセチルアセトナート	1-オクテン	51	0
鉄(II)ステアラート(実施例 3)	1-オクテン	95	3
コバルト(II)ステアラート	1-オクテン	0	100
コバルト(III)アセチルアセトナート	1-オクテン	0	100
ニッケル(II)ステアラート	1-オクテン	23	41
ニッケル(II)アセチルアセトナート	1-オクテン	50	50
コバルト(II)クロリド	1-オクテン	0	100
鉄(II)ステアラート	2-オクテン	0	>98

【0057】

20

実施例 21 ~ 24 触媒前駆体として鉄ステアラートを用い、そして促進剤として^RPDIを用いる 1-オクテンのフェニルシラン (PhSiH₃) によるヒドロシリル化

以下の実施例は、反応が以下の表に示されるように 1 ml THF、1 ml トルエン、もしくはニートで実施されたことを除いて同様に実施された。バイアルに鉄 (II) ステアラート (0.004 g、0.006 mmol) および PDI 添加物 (0.019 mmol) が充填された。窒素充填のグローブボックス中において、バイアルにトルエン (1 ml)、PhSiH₃ (0.4 ml、0.0032 mol) およびオクテン (0.5 ml、0.0032 mol) が充填された。反応は 80 °C に加熱された。反応混合物のアリクオートが定期的に採取され、そして GC によって試験された。反応が完了したと GC によって判定された後、物質は空気に曝露され、ろ過され、そして分析に供された。結果は表 5 に示される。

30

【表 5】

表 5： 触媒前駆体として鉄ステアラートを用い、促進剤として^RPDIを用いる 1-オクテンのフェニルシラン (PhSiH₃) によるヒドロシリル化表 6： 触媒前駆体としての鉄ステアラートと PDI 促進剤を用いる 1-オクテンのオルガノシランによるヒドロシリル化

例	添加剤	%収量*	時間(時)
21	^{Mes} PDI	94	1
22	^{Ph} PDI	93	1
23	^{Et} ₂ PDI	100	5
24	^{iPr} ₂ PDI	87	9

40

* PhSiH₃ オクチルH₂の収率は²⁹Si NMRによって測定された。

【0058】

実施例 25 ~ 34 触媒前駆体として用いる鉄ステアラートと^{Mes}PDI促進剤を含む 1-オクテンのシリルヒドリドによるヒドロシリル化

バイアルに鉄 (II) ステアラート (0.002 g、0.003 mmol) が充填された。窒素充填のグローブボックス中において、バイアルに THF 中の^{Mes}PDI (1 m

50

1、10 mM、0.010 mmol) のストック溶液、シリルヒドリド (0.032 mol)、オクテン (0.5 ml、0.032 mol) が添加された。反応は 60 で 5 時間加熱された。結果は表 6 に示される。すべての例は、反応が、以下の表に示されるように、1 ml THF、1 ml トルエン、もしくはニートで実施されたことを除いて同様に実施された。

【表 6】

表 6： 触媒前駆体としての鉄ステアラートと PDI 促進剤を用いる 1-オクテンのオルガノシランによるヒドロシリル化

例	シラン	溶媒	%収量*
25	PhSiH ₃	THF	97%
26	PhSiH ₃	トルエン	95%
27	PhSiH ₃	ニート	92%
28	オクチル SiH ₃	THF	50%
29	オクチル SiH ₃	トルエン	0%
30	Me(EtO) ₂ SiH	THF	53%
31	Me(EtO) ₂ SiH	トルエン	3%
32	Me(EtO) ₂ SiH	ニート	61%
33	Si(OEt) ₃ H	トルエン	25%
34	Si(OEt) ₃ H	ニート	27%

*%収率は²⁹Si NMRによって測定されるモノーヒドロシリル化産物に対して提供される。

【0059】

実施例 35 ~ 74 触媒前駆体としての鉄ステアラートおよびさまざまな促進剤を用いる 1-オクテンのフェニルシラン (PhSiH₃) によるヒドロシリル化

バイアルに鉄 (II) ステアラート (0.004 g、0.006 mmol)、および添加剤 (0.018 mmol) が充填された。窒素充填のグローブボックス中において、THF (2 ml)、PhSiH₃ (0.8 ml、0.0064 mol) およびオクテン (1.0 ml、0.0064 mol) がバイアルに添加された。反応は 60 で 5 時間加熱された。物質は空気に曝露され、ろ過され、そして分析に供された。

【表 7】

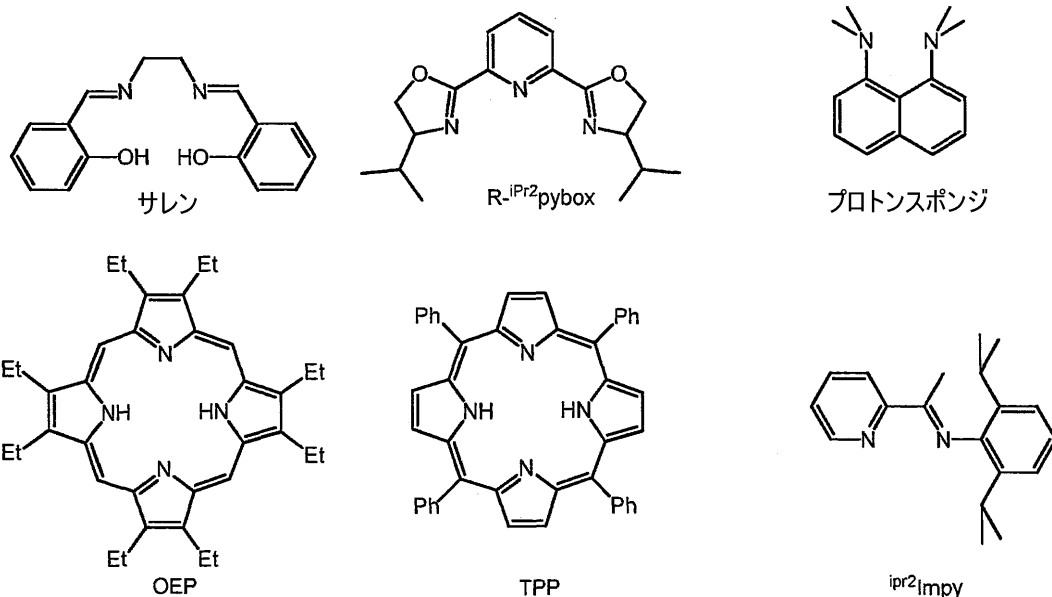
例	添加剤	%収率
35	^{Mes} PDI	>95
36	^{Ipr} 2 ^{Imp} y	11
37	^R - ^{Ipr} 2 ^{py} box	22
38	サレン	22
39	2,6-ジアセチルピリジン	56
40	2,6-ジメタノールピリジン	51
41	2,6-ジカルボキシアミドピリジン	34
42	2-アセチルピリジン	27
43	2-アセチルフェノール	31
44	TMEDA	21
45	プロトンスポンジ	20
46	トリエタノールアミン	32
47	ピナコール	30
48	カテコール	0
49	2-アミノフェノール	20
50	2-ヒドロキシピリジン	15
51	プロリン	0
52	bpy	5
53	tpy	0
54	^t Bu ₃ -tpy	1
55	カリウムトリス (ピラゾリル) ボラート	0
56	トリス (ピラゾリル) メタン	28
57	イミダゾール	22
58	N-メチルイミダゾール	14
59	ベンゾイミダゾール	24
60	OEP	0
61	TPP	2
62	フタルシアニン	11
63	ナトリウムフォルマート	32
64	ナトリウムアセタート	24
65	ナトリウムステアレート	20
66	ナトリウムベンゾアート	31
67	リチウムアセチルアセトアート	30
68	ナトリウムシトラート三塩基性	29
69	クエン酸	0
70	TBAF	18
71	PCy ₃	21
72	BINAP	25

10

20

30

【化 7】



10

【0060】

実施例 73 活性化シリルヒドリドとして用いる PhSiH_3 、触媒前駆体としての鉄ステアラート、促進剤としての Me_2SPDI を含む、1-オクテンのメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン ($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$) によるヒドロシリル化

20

バイアルに鉄 (II) ステアラート (0.008 g、0.013 mmol) および Me_2SPDI 添加剤 (0.0153 g、0.039 mmol) が充填された。窒素充填されたグローブボックス中において、バイアルに THF (1 ml) および PhSiH_3 (0.25 ml、0.002 mol) が充填された。反応は 60 °C で 1 時間加熱され褐色の溶液を得た。第二のバイアルにオクテン (0.5 ml、0.0032 mol) および $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ (0.86 ml、0.0032 mol) が充填された。第二のバイアルに、0.25 ml の褐色の溶液が添加された。物質はさらに 60 °C で 1 時間加熱された。物質は空気に曝露され、ろ過され、そして分析に供された。産物は > 80 % の収率で回収された。

【0061】

30

実施例 74 活性化シリルヒドリドとして用いる PhSiH_3 、触媒前駆体として用いる鉄ステアラート、促進剤として用いる Me_2SPDI を含む 1-オクテンのトリエトキシシランによるヒドロシリル化

バイアルに鉄 (II) ステアラート (0.008 g、0.013 mmol) および Me_2SPDI 添加剤 (0.0153 g、0.039 mmol) が充填された。窒素充填されたグローブボックス中において、バイアルに THF (1 ml) および PhSiH_3 (0.25 ml、0.002 mol) が充填された。反応は 60 °C で 1 時間加熱され褐色の溶液を得た。第二のバイアルにオクテン (0.5 ml、0.0032 mol) および $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{H}$ (0.59 ml、0.0032 mol) が充填された。第二のバイアルに、0.25 ml の褐色の溶液が添加された。物質はさらに 60 °C で 1 時間加熱された。物質は空気に曝露され、ろ過され、そして分析に供された。オクチル $\text{Si}(\text{OEt})_3$ 産物は > 90 % の収率で回収された。

40

【0062】

実施例 75 活性化剤として用いる PhSiH_3 、触媒前駆体としての鉄ステアラートおよび促進剤として用いる Me_2SPDI を含むメチルキャップ化アシルポリエーテルの $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ によるヒドロシリル化

バイアルに鉄 (II) ステアラート (0.015 g、0.024 mmol) および Me_2SPDI 添加剤 (0.029 g、0.072 mmol) が充填された。窒素充填されたグローブボックス中において、バイアルに THF (1 ml) および PhSiH_3 (0.25 ml、0.002 mol) が充填された。反応は 60 °C で 1 時間加熱され褐色の溶液を得

50

た。第二のバイアルにメチルキャップ化アリルポリエーテル基質（PKA5008、0.0032mol）およびMD^HM（0.0032mol）が充填された。第二のバイアルに、0.25mlの褐色の溶液が添加された。物質はさらに60で5時間加熱された。物質は空気に曝露され、ろ過され、そして分析に供された。産物は>40%の収率で回収された。

【手続補正書】

【提出日】平成28年1月15日(2016.1.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

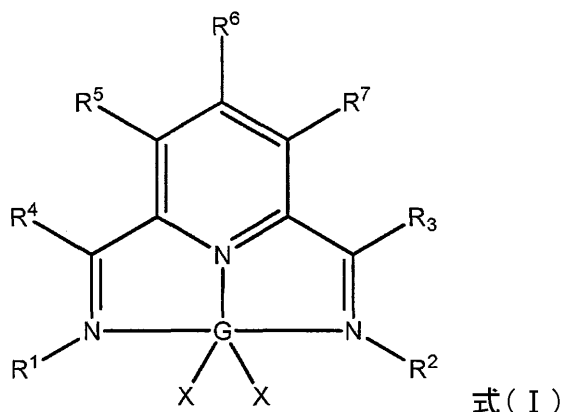
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)、式(II)、

【化8】



G X_n 式(II)

もしくはそれらの組み合わせの金属錯体の存在下における少なくとも一つの不飽和基を含む不飽和化合物のシリルヒドリドによるヒドロシリル化のためのプロセスであって、ここでプロセスが、金属錯体をシリルヒドリドおよび促進剤化合物によって活性化することを含み、GがMn、Fe、Ni、RuもしくはCoであり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷の各々が独立して、H、C₁~C₁₈アルキル、C₁~C₁₈置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接するR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、およびR⁷基が一緒に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外のR¹~R⁷は、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、式(I)中のXはアニオンであり、式(II)中のXはアニオンもしくは酸素原子であり、n=1~3であって非整数を含むプロセス。

【請求項2】

金属錯体の活性化およびヒドロシリル化反応のために単一のシリルヒドリドが使用される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

シリルヒドリドがフェニルシランより選択される、請求項2に記載のプロセス。

【請求項4】

シリルヒドリドがトリエトキシシランである、請求項2に記載のプロセス。

【請求項5】

金属錯体を活性化するのに使用されるシリルヒドリドが、不飽和化合物とのヒドロシリ

ル化を受けるシリルヒドリドとは異なる、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

金属錯体を活性化するのに使用されるシリルヒドリドが、フェニルシランおよびトリエトキシシランより選択され、不飽和化合物とのヒドロシリル化を受けるシリルヒドリドが、 $R^{10}SiH_4 - a$ 、 $(RO)_aSiH_4 - a$ 、 $QuT_vT^H_pD_wD^H_xM^H_yM_z$ ならびにそれらの組み合わせから選択され、式中、Q が $SiO_{4/2}$ であり、T が $R^4SiO_{3/2}$ であり、 T^H が $HSiO_{3/2}$ であり、D が $R^{11}_2SiO_{2/2}$ であり、 D^H が $R^{11}HSiO_{2/2}$ であり、 M^H が $HR^{11}_2SiO_{1/2}$ であり、M が $R'^3SiO_{1/2}$ であり、R および R' の各々が独立して C1 ~ C18 アルキル、C1 ~ C18 置換アルキルであり、ここで R^{10} および R^{11} が任意選択で、少なくとも一つのヘテロ原子を含み、a の各々が独立して 1 ~ 3 の値を持ち、p が 0 ~ 20 であり、u が 0 ~ 20 であり、v が 0 ~ 20 であり、w が 0 ~ 1000 であり、x が 0 ~ 1000 であり、y が 0 ~ 20 であり、z が 0 ~ 20 であり、 $p + x + y$ が 1 ~ 3000 と等しいという条件であり、そしてシリルヒドリド中のすべての元素の原子価が満たされている、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

促進剤が 9.7 より大きい pKb を持つ、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

促進剤がピリジン（ジ）イミン型化合物、2,6-ジメタノールピリジン、2,6-ジアセチルピリジン、TMEDA、TBAF、NaOAc、LiAcac、ならびに N 含有配位子および O 含有配位子、もしくはそれらの二つもしくはそれ以上の組み合わせからなる群より選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

促進剤が Me_5PDI である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

式 (I) が $Me_5PDI FeCl_2$ である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 11】

式 (I) もしくは式 (II) 中の X が、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、エノラート、アセチルアセトナート、 $CF_3R^8SO_3^-$ もしくは R^9COO^- であって式中 R^8 が共有結合もしくは C1 ~ C6 アルキレン基であり、そして R^9 が C1 ~ C10 の、置換もしくは非置換の、ヒドロカルビル基であり、そして任意選択で少なくとも一つヘテロ原子を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

不飽和有機基質が内部オレフィンを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記プロセスが内部付加物を産生する、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記内部付加物が内部アルコールへと転換される請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記プロセスが内部付加物を産生する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記内部付加物が内部アルコールへと転換される請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 17】

式 (I) による錯体が、支持体上に固定されている請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記支持体が、カーボン、シリカ、アルミナ、 $MgCl_2$ 、ジルコニア、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（アミノスチレン）、デンドリマー、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 17 に記載のプロセス。

【請求項 19】

$R^1 \sim R^7$ の少なくとも一つが、支持体と共有結合する官能基を含む、請求項 18 に記

載のプロセス。

【請求項 20】

不飽和化合物をヒドロシリル化するためのシリルヒドリドが、 $R^{10}_a SiH_{4-a}$ 、 $(RO)_a SiH_{4-a}$ 、 $Q_u T_v T^H_p D_w D^H_x M^H_y M_z$ ならびにそれらの組み合わせから選択され、式中、Qが $SiO_{4/2}$ であり、Tが $R^4 SiO_{3/2}$ であり、 T^H が $HSiO_{3/2}$ であり、Dが $R^{11}_2 SiO_{2/2}$ であり、 D^H が $R^{11}HSiO_{2/2}$ であり、 M^H が $HR^{11}_2 SiO_{1/2}$ であり、Mが $R^3 SiO_{1/2}$ であり、Rおよび R^1 の各々が独立してC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキルであり、ここで R^{10} および R^{11} が任意選択で、少なくとも一つのヘテロ原子を含み、aの各々が独立して1～3の値を持ち、pが0～20であり、uが0～20であり、vが0～20であり、wが0～1000であり、xが0～1000であり、yが0～20であり、zが0～20であり、 $p+x+y$ が1～3000と等しいという条件であり、そしてシリルヒドリド中のすべての元素の原子価が満たされている、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 21】

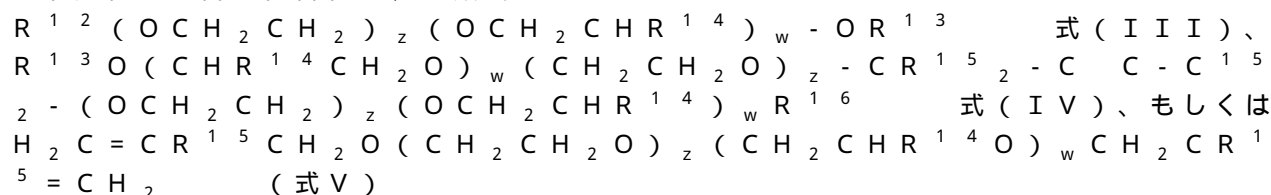
p、u、v、yおよびzが0～10であり、wおよびxが0～100であり、ここで $p+x+y$ が1～100に等しい、請求項20に記載のプロセス。

【請求項 22】

不飽和基を含む化合物が、アルキルキャップ化アリルポリエーテル、ビニル官能化アルキルキャップ化アリルもしくはメタリルポリエーテル、末端不飽和アミン、アルキン、C2～C40オレフィン、不飽和アルキルもしくはシクロアルキルエポキシド、末端不飽和アクリラートもしくはメチルアクリラート、不飽和アリールエーテル、アラルケンもしくはアラルキン、不飽和シクロアルカン、内部オレフィン、不飽和酸もしくはエステル、ビニル官能化ポリマーもしくはオリゴマー、アルケニル官能化シラン、アルケニル官能化シリコーン、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコーンならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 23】

不飽和基を含む化合物が、一般式



を持つポリオキシアルキレンであり、

式中、 R^{12} の各々が、2～10個の炭素原子を含む不飽和有機基であり、 R^{13} の各々が独立して、水素、ビニル、もしくは1～8個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基であり、 R^{14} および R^{15} の各々が独立して、一価の炭化水素基であり、 R^{15} が水素から選択できることを除き、 R^{16} の各々がビニルもしくは1～8個の炭素原子のポリエーテルキャッピング基であり、各々のzが0～100を含み、そしてwの各々が0～100を含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 24】

反応が -40 ～ 200 で実施される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 25】

反応が不活性雰囲気下で実施される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 26】

反応が、ニートで、または、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテルおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される溶媒の存在下で実施される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 27】

式 (I) が鉄ステアレートである、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 28】

式 (I I) が酸化鉄である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 29】

ヒドロシリル化産物から錯体もしくはそれらの誘導体を除去することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 30】

触媒および / もしくはそれらの誘導体を含む、請求項 1 によるプロセスによって產生される組成物。

【請求項 31】

不飽和基を含む化合物がアルキルキャップ化アリルポリエーテルであり、組成物が不飽和アルキルキャップ化アリルポリエーテルおよびその異性体化産物を本質的に含んでいない、請求項 1 によるプロセスによって產生される組成物。

【請求項 32】

少なくとも一つの不飽和基を含む化合物がビニル官能化シリコンである、請求項 1 のプロセスによって產生される組成物。

【請求項 33】

シリルヒドリド、不飽和化合物、促進剤および金属錯体が単一の溶液で提供される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 34】

金属錯体を含む溶液に対し、シリルヒドリド、不飽和化合物および促進剤を添加することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 35】

(a) 金属錯体および促進剤を含む溶液を提供すること、ならびに (b) シリルヒドリドおよび不飽和化合物を含む溶液を (a) の溶液に添加することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

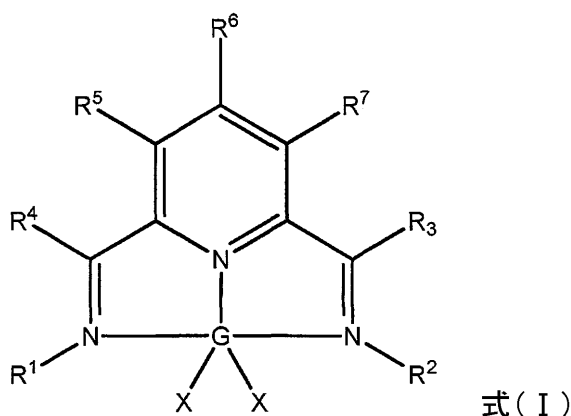
【請求項 36】

シリルヒドリドおよび少なくとも一つの不飽和基を含む化合物を含む組成物のヒドロシリル化のプロセスであって、ここでプロセスが、

活性化シリルヒドリド、促進剤化合物および金属錯体の存在下で基質のシリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含む化合物と反応させて前記錯体および / もしくはそれらの誘導体を含むヒドロシリル化産物を產生することを含み、

ここで金属錯体が、式 (I)、式 (I I)、もしくはそれらの組み合わせから選択され、ここで式 (I) が、

【化 9】



であり、式 (I I) が、 GX_n であり、G が、Mn、Fe、Ni、Ru もしくは Co であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 の各々が独立して、H、C1 ~ C18 アルキル、C1 ~ C18 置換アルキル、アリール、置換アリールもしくは不活性基であり、ここで任意の二つの近接する R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 基が一緒

に、置換もしくは非置換の、飽和もしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、ここで水素以外の $R^1 \sim R^7$ が、任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、式 (I) 中の X がアニオンであり、式 (II) 中の X がアニオンもしくは酸素原子であり、 $n = 1 \sim 3$ であって非整数を含む、プロセス。

【請求項 37】

基質のシリルヒドリドが、活性化シリルヒドリドでもあり、そして単一の物質として添加できる、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 38】

基質のシリルヒドリドがフェニルシランである、請求項 37 に記載のプロセス。

【請求項 39】

基質のシリルヒドリドがトリエトキシシランである、請求項 37 に記載のプロセス。

【請求項 40】

基質のシリルヒドリドが活性化シリルヒドリドと異なる、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 41】

活性化シリルヒドリドがフェニルシランである、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 42】

活性化シリルヒドリドがトリエトキシシランである、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 43】

反応ステップが (a) 金属錯体、促進剤、活性化シリルヒドリドの混合物を提供すること、(b) 基質のシリルヒドリドと不飽和化合物の混合物を提供すること、ならびに (b) を (a) に添加することを含む、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 44】

反応ステップが、(a) 金属錯体、不飽和化合物、促進剤、および活性化シリルヒドリドを含む混合物を提供すること、(b) 基質のシリルヒドリドを含む組成物を提供すること、ならびに (b) を (a) に添加することを含む、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 45】

反応ステップが、(a) 金属錯体、基質のシリルヒドリド、促進剤、および活性化シリルヒドリドを含む混合物を提供すること、(b) 不飽和化合物を含む組成物を提供すること、ならびに (b) を (a) に添加することを含む、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 46】

1 0 0 0 : 1 ~ 1 : 1 の促進剤対金属錯体のモル比を持つ、請求項 1 に記載のプロセス

。

【請求項 47】

1 0 : 1 ~ 1 : 1 の促進剤対金属錯体のモル比を持つ、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 48】

1 0 0 0 : 1 ~ 1 : 1 の促進剤対金属錯体のモル比を持つ、請求項 36 に記載のプロセス。

【請求項 49】

1 0 : 1 ~ 1 : 1 の促進剤対金属錯体のモル比を持つ、請求項 36 に記載のプロセス。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2014/038082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J31/18 B01J31/22 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EP0-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NISHIYAMA H ET AL: "An iron-catalysed hydrosilylation of ketones", CHEMICAL COMMUNICATIONS; [6015D], ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, GB, 1 January 2007 (2007-01-01), pages 760-762, XP002630220, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/B617388H [retrieved on 2006-12-20] scheme 1; figure 1; table 1	1,2,4, 7-9,11, 14-16, 20,21, 24,25, 29,30, 33,34, 36,37, 39,42-45
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 July 2014		11/08/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Klaes, Daphne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/038082

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	NADIM S. SHAIKH ET AL: "A Convenient and General Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes", ORGANIC LETTERS, vol. 9, no. 26, 1 December 2007 (2007-12-01), pages 5429-5432, XP55131333, ISSN: 1523-7060, DOI: 10.1021/o17021802 tables 1,2 -----	1-4,7, 11,14, 20,21, 24-26, 29,30, 33,34, 36-39, 41-45
X	Philip Boudjouk ET AL: "Preliminary Communication Exclusive P-hydrosilylation of acrylates catalyzed by copper-tetramethylethylenediamine", Journal of Organometallic Chemistry, 1 January 1993 (1993-01-01), pages 41-43, XP55131385, Retrieved from the Internet: URL: http://ac.els-cdn.com/S0022328X93803142/1-s2.0-0022328X93803142-main.pdf?_tid=f7f5339a-130f-11e4-85ac-00000aacb35f&acdnat=1406192183_377223b47449a3b0511d311efda7920e [retrieved on 2014-07-24] page C41, column 2, paragraph 1; tables 1,2,3 -----	1,2,4,7, 8,11,14, 20,21, 24,29, 30, 33-37, 39,42-45
X	KATHRIN JUNGE ET AL: "Iron-Catalyzed Reduction of Carboxylic Esters to Alcohols", EUROPEAN JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 2013, no. 11, 1 March 2013 (2013-03-01), pages 2061-2065, XP55131340, ISSN: 1434-193X, DOI: 10.1002/ejoc.201300039 scheme 2; table 1 -----	1-3,7,8, 11,14, 20,21, 24, 26-30, 33,34, 36,37, 40,41, 43-45
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KAVERIN, V. V. ET AL: "Reaction of polar olefins with methyldichlorosilane on nickel-containing catalytic systems", XP00272776, retrieved from STN Database accession no. 1980:6588 abstract ----- -/--	1,5,7, 11,14, 20-22, 29,30, 34,36, 40,43-45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/038082

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	<p>& Cs-Inst Khim ET AL: "XP Number: XP009179344", CODEN: ZOKHA4, 1 January 1979 (1979-01-01), pages 1793-8, XP55131602, Retrieved from the Internet: URL: http://eolit.internal.epo.org/edo/day25/XP009179344.PDF table</p> <p>-----</p>	
X	<p>US 2012/130021 A1 (TONDREAU AARON M [CH] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24)</p> <p>paragraph [0058] - paragraph [0061] paragraph [0069] - paragraph [0071]; claims 1, 21,22; examples 1-3</p> <p>-----</p>	<p>1,2,6,7, 11-15, 17-26, 29-34, 36,37, 41-45</p>
X	<p>US 2012/130106 A1 (CHIRIK PAUL J [US] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24)</p> <p>paragraph [0060] - paragraph [0061]; claims 1-3; examples 1-13 paragraph [0069] - paragraph [0078]</p> <p>-----</p>	<p>1,2,6,7, 10-15, 17-26, 29-34, 36,37, 41-45</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/038082

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012130021 A1	24-05-2012	CN 103347889 A EP 2643335 A1 JP 2014503507 A KR 20140042766 A TW 201235355 A US 2012130021 A1 WO 2012071359 A1	09-10-2013 02-10-2013 13-02-2014 07-04-2014 01-09-2012 24-05-2012 31-05-2012
US 2012130106 A1	24-05-2012	CN 103339135 A EP 2643329 A2 JP 2013544824 A KR 20140032959 A TW 201235103 A US 2012130106 A1 WO 2012071358 A2	02-10-2013 02-10-2013 19-12-2013 17-03-2014 01-09-2012 24-05-2012 31-05-2012

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ボイヤー, ジュリー, エル

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 2 1 8 9, ウォーターヴリート, ベリル・ウェイ・1 0 7

(72)発明者 ロイ, アループ, クマル

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 2 1 1 8, メカニックヴィル, グラッドストーン・サークル・2 0

F ターム(参考) 4G169 AA06 BA21A BA21B BA27A BA27B BC66A BC66B BE14A BE14B BE33A
BE33B BE38A BE38B CB80 DA02 FA01 FB05 FB77
4H039 CA92 CB10
4H049 VN01 VP01 VQ07 VR12 VR22 VS07 VT07 VT15 VT16 VT30
VU20 VW02 VW32