



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I623544 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：103117208

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl. : C07F7/08 (2006.01)

C07F7/18 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

B01J37/00 (2006.01)

(30)優先權：2013/05/15 美國

61/823,599

(71)申請人：摩曼帝夫特性材料公司 (美國) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(US)

美國

(72)發明人：包爾 茱莉 L BOYER, JULIE L. (US)；羅伊 亞魯普 庫瑪 ROY, AROOP KUMAR
(US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201235103A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：42 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

使用矽氫之金屬鹽的活化及其在矽氫化反應之用途

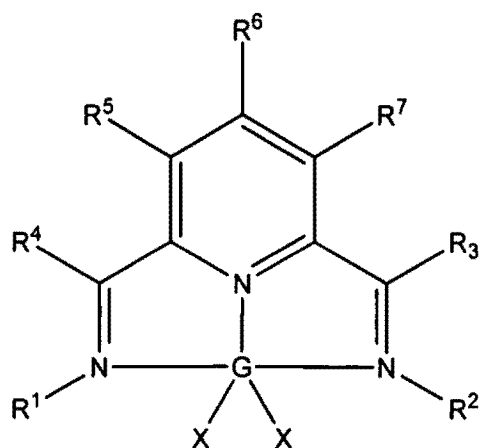
ACTIVATION OF METAL SALTS WITH SILYLHYDRIDES AND THEIR USE IN
HYDROSILYLATION REACTIONS

(57)摘要

本發明大致係關於經矽氫活化之過渡金屬鹽，更具體而言鐵、鎳、鈷、錳及鈦鹽，及其作為有效矽氫化觸媒之用途。

The invention relates generally to transition metal salts, more specifically to iron, nickel, cobalt, manganese and ruthenium salts, activated with silylhydrides, and their use as efficient hydrosilylation catalysts.

特徵化學式：



式(I)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

使用矽氫之金屬鹽的活化及其在矽氫化反應之用途

ACTIVATION OF METAL SALTS WITH SILYLHYDRIDES AND
THEIR USE IN HYDROSILYLATION REACTIONS

相關申請案之交叉參考

本申請案主張2013年5月15日申請之美國臨時申請案第61/823,599號之權益，其係全文以引用方式併入本文中。

【技術領域】

本發明一般係關於經矽氫活化之過渡金屬鹽、更具體而言鐵、鎳、鈷、錳及鈦鹽，及其作為有效矽氫化觸媒之用途。

【先前技術】

矽氫化化學涉及矽氫與不飽和有機基團之間之反應，其係產生市售聚矽氧產物(例如聚矽氧表面活性劑、聚矽氧流體及矽烷)以及多種加成固化產物(包括密封劑、黏合劑及基於聚矽氧之塗料)之合成途徑之基礎。傳統上，矽氫化反應通常係藉由貴金屬觸媒(例如鉑或銨金屬錯合物)來催化。

業內已知多種貴金屬錯合物觸媒。舉例而言，美國專利第3,775,452號揭示含有不飽和矽氧烷作為配位體之鉑錯合物。此類觸媒稱為賀利氏(Karstedt's)觸媒。文獻中已闡述之其他實例性基於鉑之矽氫化觸媒，包括如美國專利第3,159,601號中所揭示之阿什比(Ashby's)觸媒、如美國專利第3,220,972號中所揭示之拉摩洛克斯(Lamoreaux's)觸媒及如Speier, J.L、Webster J.A.及Barnes G.H., J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957)中所揭示之斯佩爾(Speier's)觸媒。

儘管該等貴金屬化合物及錯合物被廣泛接受用作矽氫化反應之觸媒，但其具有若干個獨特缺點。一個缺點在於，貴金屬錯合物觸媒對催化某些反應效率低下。舉例而言，在使用貴金屬錯合物觸媒以聚矽氧氫化物使烯丙基聚醚矽氫化之情形中，需要使用相對於聚矽氧氫化物之量顯著過量之烯丙基聚醚以補償觸媒效率之缺乏，從而確保聚矽氧氫化物完全轉化為可用產物。在矽氫化反應完成時，此過量烯丙基聚醚必須：(A) 藉由並非成本有效之額外步驟移除，或(B) 留在產物中，其可降低此產物在最終用途應用中之性能。另外，使用習用貴金屬觸媒之烯丙基聚醚矽氫化通常產生大量不期望副產物(例如烯烴異構物)，其又可導致形成散發不期望氣味之副產物化合物。

此外，由於貴金屬之高價格，衍生自該等金屬之觸媒可佔聚矽氧調配物成本之大部分。在過去二十年期間，全球對貴金屬(包括鉑)之需求迅速增加，使價格上升數百倍，從而突然產生對有效的低成本替代觸媒之需要。

作為貴金屬之替代品，已揭示某些鐵錯合物適合用作酮及/或醛矽氫化觸媒。技術雜誌中的文章已說明性地揭示，經膦或氮化合物處理之鐵鹽以長反應時間催化活化雙鍵(例如醛及酮)之矽氫化反應。(Beller等人，*Organic Letters*, 2007, 26, 5429-5432；Beller等人，*Angew. Chem. Int. 編輯*，2008, 47, 2497-2501；Nishiyama等人，*Tetrahedron Letters*, 2008, 49, 110-113。)Nishiyama (*Chem. Commun.* 2007, 760-762.) 報導乙酸鐵與2,6-(2,4,6-Me₃-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N (^{Me}sPDI)在甲基(4-苯基)苯基酮之矽氫化中之弱反應性(在65°C下20 h後為7%)。

亦已揭示某些鐵錯合物適合用作烯烴矽氫化觸媒。舉例而言，已顯示Fe(CO)₅可在高溫下催化矽氫化反應：Nesmeyanov, A.N.等人，*Tetrahedron* 1962, 17, 61；Corey, J.Y等人，*J. Chem. Rev.* 1999, 99,

175 ; C. Randolph、M.S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 3366)。然而，亦由於去氫矽烷化而形成諸如不飽和矽烷基-烯烴等不期望副產物。

已使用含有吡啶二亞胺(PDI)配位體且在苯胺環之鄰位具有異丙基取代基之五配位Fe(II)錯合物以一級及二級矽烷(例如PhSiH₃或Ph₂SiH₂)使不飽和烴(1-己烯)矽氫化(Bart等人, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794 ; Archer, A.M.等人, Organometallics 2006, 25, 4269)。然而，該等觸媒之一個限制在於，其僅對上文所提及經一級及二級苯基取代之矽烷有效，且對三級取代或經烷基取代之矽烷(例如Et₃SiH)或對烷氧基取代之矽烷(例如(EtO)₃SiH)無效。

最近，已發現便宜的含有Fe、Ni、Co及Mn錯合物之新穎三牙氮配位體可選擇性催化矽氫化反應，如共同待決之美國專利第8,236,915號及第8,415,443號中所述。Chirik已報導形成無催化活性之Fe(PDI)₂物質。不期望之Fe(PDI)₂係藉由用還原劑Na(Hg)處理PDIFeBr₂來形成。Fe(PDI)₂物質之產率當在過量游離PDI存在下實施還原時升高。(Chirik等人, Inorg. Chem. 2010, 49, 2782-2792. Chirik等人, Inorg. Chem. 2009, 48, 4190-4200)。

然而，該等基於非貴金屬之新穎觸媒之一個限制在於，其通常對空氣及水分極為敏感，因此若在使用前暴露於空氣或水分則不可能表現良好或恆定。因此，該等觸媒通常係在密封惰性條件下(例如在乾燥箱中)製備並儲存。由於在工業規模上廣泛安裝並使用該高惰性氛圍設備不實際，該等觸媒在工業環境中之使用可能在經濟上不可行。因此，工業中需要不要求在惰性條件下製造並儲存之基於非貴金屬之觸媒。

業內已知原位活化觸媒前體之方法。最熟知實例係藉由甲基鋁氧烷(MAO)活化齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)觸媒用於自丙烯產生聚丙

烯(Y. V. Kissin *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts*, Elsevier, 2008, 第4章)。

亦已知觸媒活化之其他實例。美國專利第5,955,555號揭示藉由聚甲基鋁氧烷(PMAO)活化某些鐵或鈷PDI雙陰離子錯合物用於烯烴聚合。美國專利第4,729,821號揭示藉由施加電位原位活化Ni觸媒用於乙烷及乙烯之氫解。Martinez等人展示藉由膦配位體在C-C鍵形成反應中經由芳基化合物之C-H鍵活化來原位活化 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ 錯合物(*J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 7887)。Yi等人闡述原位形成陽離子型氫化鈦錯合物，其催化芳基酮與烯烴之區域選擇性分子間偶合反應，此涉及C-H鍵活化(*Organometallics*, 2009, 28, 426)。最近，Thomas等人已闡述用乙基溴化鎂活化卑金屬錯合物(*Adv. Synth. Catal.* 2014, 356(2-3), 584-590)。

已闡述原位活化基於非貴金屬之觸媒用於烯烴矽氫化反應。(參見美國專利申請公開案2012/013106A1)。然而，此活化採用 NaBEt_3H ，其對空氣敏感且與烷氧基矽烷不相容。已知烷氧基矽烷經歷與強氫化物供體(例如鹼金屬硼氫化物或鹼金屬氫化物)之危險的歧化反應。(Woo, H.、Song, S.、Cho, E.、Jung, I.、*Bull. Korean Chem. Soc.* 1996, 17, 123-125. Itoh, M.、Ihoue, K.、Ishikawa, J.、Iwata, K. *J. Organomet. Chem.*, 2001, 629 1-6。)

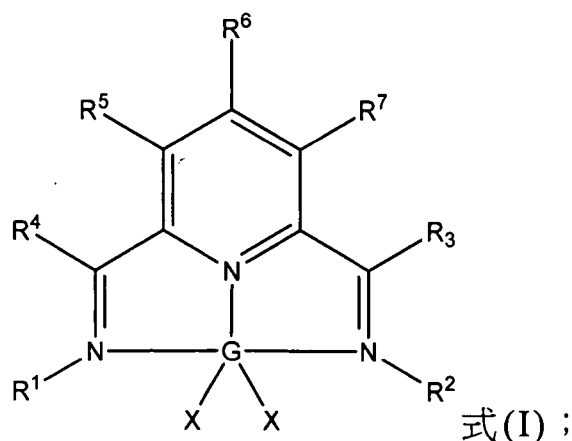
在矽氫化工業中仍需要使用亦與烷氧基矽烷相容之較溫和還原劑活化非貴金屬觸媒之方法。本發明提供針對該需要之一種解決方案。

【發明內容】

在一個態樣中，本發明提供在金屬錯合物存在下經由用矽氫及促進劑化合物活化該金屬錯合物來使不飽和化合物矽氫化之方法。

在一個態樣中，本發明提供在式(I)之金屬錯合物、式(II)之金屬

錯合物或其組合存在下用矽氫使包含至少一個不飽和基團之不飽和化合物矽氫化之方法：



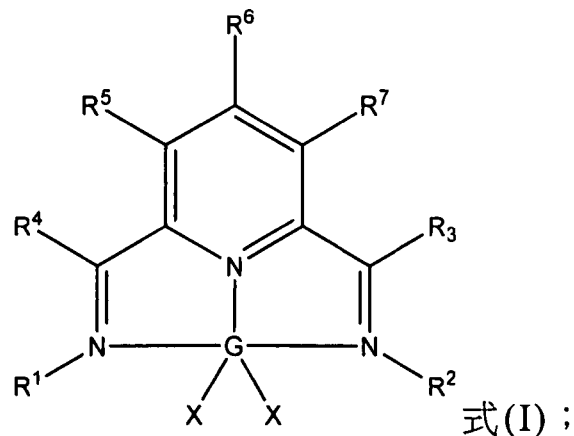
GX_n 式(II)；

其中該方法包含用矽氫及促進劑化合物活化金屬錯合物，且G係Mn、Fe、Ni、Ru或Co；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷在每次出現時獨立地為H、C1-18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基或惰性基團，其中任兩個鄰近R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及R⁷基團可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環，其中R¹-R⁷除氫以外視情況含有至少一個雜原子；式(I)中之X係陰離子；式(II)中之X係陰離子或氧原子，且n = 1-3，包括非整數。

在另一個態樣中，本發明提供使含有矽氫及含有至少一個不飽和基團之化合物之組合物矽氫化之方法，該方法包含：

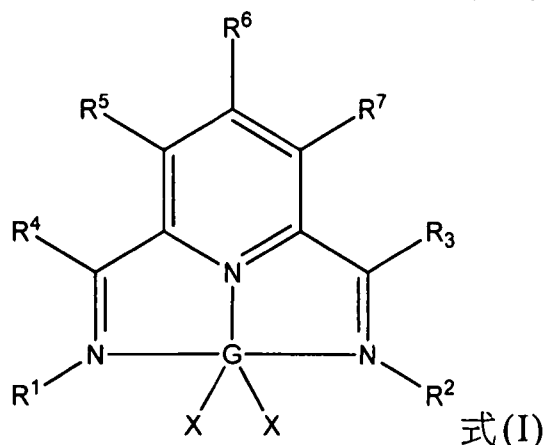
使受質矽氫與含有至少一個不飽和基團之化合物在活化矽氫、促進劑化合物及金屬錯合物存在下反應，以產生含有該錯合物及/或其衍生物之矽氫化產物，

其中該金屬錯合物選自式(I)之錯合物、式(II)之錯合物或其組合；其中式(I)係：



式(II)係： GX_n ；G係Mn、Fe、Ni、Ru或Co； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 在每次出現時獨立地為H、C1-18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基或惰性基團，其中任兩個鄰近 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 基團可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環，其中 R^1 - R^7 除氫以外視情況含有至少一個雜原子；式(I)中之X係陰離子；式(II)中之X係陰離子或氧原子，且 $n = 1-3$ ，包括非整數。

在另一個態樣中，本發明係關於使含有矽氫及含有至少一個不飽和基團之化合物之組合物矽氫化之方法，該方法包含：(i) 提供包含矽氫、含有至少一個不飽和基團之化合物及式(I)錯合物之混合物；(ii) 視情況在溶劑存在下使該混合物與活化矽氫及促進劑化合物接觸，以使該受質矽氫與該含有至少一個不飽和基團之化合物反應，以產生含有該錯合物及/或其衍生物之矽氫化產物，及(iii) 視情況自該矽氫化產物移除該錯合物及/或其衍生物，其中式(I)係：



其中G係Mn、Fe、Ni、Ru或Co； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 在每次出現時獨立地為H、C1-18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基或惰性基團，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 中之任兩者可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環，其中 R^1 - R^7 除氫以外視情況含有至少一個雜原子。

在另一態樣中，本發明係關於使含有矽氫及含有至少一個不飽和基團之化合物之組合物矽氫化之方法，該方法包含：(i) 提供包含矽氫、含有至少一個不飽和基團之化合物及式(II)錯合物之混合物；(ii) 視情況在溶劑存在下使該混合物與活化矽氫及促進劑化合物接觸，以使該受質矽氫與該含有至少一個不飽和基團之化合物反應，以產生含有該錯合物及/或其衍生物之矽氫化產物，及(iii) 視情況自該矽氫化產物移除該錯合物及/或其衍生物，其中式(II)係 GX_n ，其中G係Fe、Ru、Ni、Mn或Co；X係陰離子或氧原子，且 $n = 1-3$ ，包括非整數。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

現已令人驚訝地發現，可藉由矽氫原位活化多種金屬鹽及金屬化合物，以生成用於以相同或不同矽氫或矽氧氫使不飽和烴矽氫化之有效觸媒。原位活化允許使用者準確控制反應發生時間，顯著促進活化過程，並利用顯著較溫和之活化劑。此控制程度可有助於工業生產藉由該方法製備之材料，以及該等產物在應用中之下游使用。

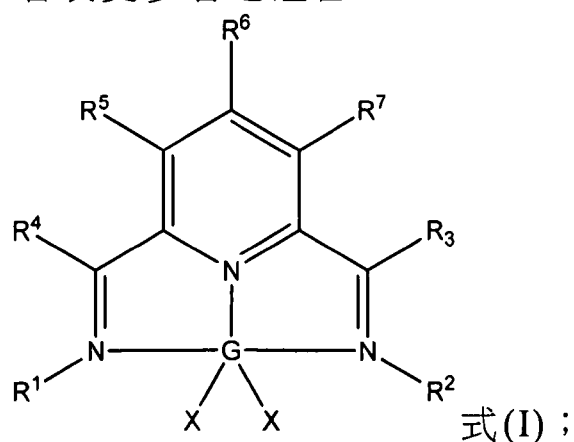
如本文所用之「原位」意欲包括(但不限於)以下情況：(1) 藉由在基於金屬之前體存在於不飽和化合物與矽氫之反應混合物中時，使該前體及促進劑與矽氫接觸來活化式(I)及(II)之基於金屬之錯合物、鹽或化合物；及(2) 藉由使金屬前體及促進劑與活化矽氫接觸以提供

混合物，之後不久使該混合物接觸受質矽氫及不飽和化合物來活化式(I)及(II)之基於金屬之錯合物、鹽或化合物。端視所用特定觸媒前體及活化矽氫及促進劑之性質而定，「之後不久」意指短於24小時、較佳短於2小時、更佳短於30分鐘之時間段。

如本文所用，「活化矽氫」係具有至少一個SiH單元之有機矽烷或烷氧基矽烷，其尤其在促進劑存在下使金屬鹽、化合物或錯合物催化矽氫化反應。熟習此項技術者可藉助實驗來測定活化矽氫之效力。

如本文所用，「不飽和」意指一或多個雙鍵或三鍵。在較佳實施例中，其係指碳-碳雙鍵或三鍵。

該方法包含使受質矽氫與含有至少一個不飽和基團之化合物在活化矽氫、促進劑化合物及金屬錯合物存在下反應，以形成包含錯合物及/或其衍生物之矽氫化產物。金屬錯合物選自式(I)之錯合物、式(II)之錯合物或其二者或更多者之組合：



GX_n 式(II)。

在式(I)及(II)中，G係呈其各別價態中之任一價態之Mn、Fe、Ni、Ru或Co。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷在每次出現時獨立地選自H、C1-18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基或惰性基團，其中任兩個鄰近R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及R⁷基團可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環，其中R¹-R⁷除氫以外視情況含有至少一個雜原子。

在式(I)中，X係陰離子。在式(II)中，X係陰離子或氧原子，且 $n = 1-3$ ，包括非整數數字。倘若X表示氧原子，則 GX_n 可表示金屬G之氧化物或混合氧化物。另外應理解，金屬氧化物或混合氧化物之式將隨金屬之性質及氧化態而變。舉例而言，氧化鐵可不同地表示為 FeO 、 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$)。在一個實施例中，G係Fe，例如Fe(II)或Fe(III)。在一個實施例中，式(I)或(II)中之X係陰離子，例如鹵素(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)；螯合含氧配位體，例如烯醇根、乙醯基丙酮酸根、 $CF_3R^8SO_3^-$ 或 R^9COO^- ，其中 R^8 係共價鍵或視情況含有一或多個雜原子之C1-C6伸烷基，且 R^9 係視情況含有一或多個雜原子之C1-C20經取代或未經取代之烴基。在一個實施例中，X係 R^9COO^- 。

將用於實施該方法之各別組份彼此添加之方式或順序不受特定限制且可視需要來選擇。在一個實施例中，受質矽氫、含有至少一個不飽和基團之化合物、活化矽氫、促進劑及金屬錯合物/鹽可在一個溶液中一起添加，然後反應。在另一實施例中，該方法包含提供包含金屬錯合物/鹽、促進劑及活化矽氫之第一混合物，及將受質矽氫及不飽和化合物之溶液添加至該第一混合物中。在另一實施例中，該方法包含提供金屬鹽、促進劑、活化矽氫及受質矽氫之第一混合物，及隨後將不飽和化合物添加至該第一混合物中。在另一實施例中，該方法包含提供金屬鹽、促進劑、活化矽氫及不飽和化合物之第一混合物，及隨後將受質矽氫添加至該第一混合物中。應瞭解，在添加剩餘組份之前，可加熱上文實施例中之第一混合物或使其初步反應。

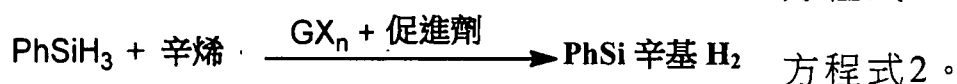
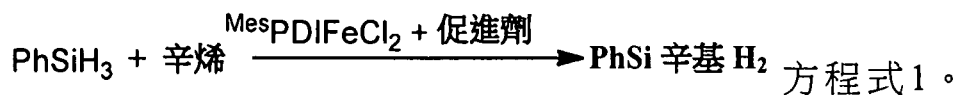
在另一實施例中，該方法可包含提供包含金屬錯合物/鹽、促進劑及活化矽烷之第一混合物，並加熱該第一混合物；將不飽和化合物添加至該第一混合物中以形成第二混合物，及隨後將受質矽氫添加至該第二混合物中。在另一實施例中，該方法可包含提供包含金屬錯合物/鹽、促進劑及活化矽氫之第一混合物，並加熱該第一混合物；將

受質矽氫添加至該第一混合物中以形成第二混合物，及隨後將不飽和化合物添加至該第二混合物中。

如上文所指示，在一個實施例中，本發明係關於使含有矽氫及含有至少一個不飽和基團之化合物之組合物矽氫化之方法，該方法包含：(i) 提供包含矽氫、含有至少一個不飽和基團之化合物及式(I)及/或式(II)錯合物之混合物；(ii) 視情況在溶劑存在下使該混合物與活化矽氫及促進劑化合物接觸，以使該受質矽氫與該含有至少一個不飽和基團之化合物反應，以產生含有該錯合物及/或其衍生物之矽氫化產物，及(iii) 視情況自該矽氫化產物移除該錯合物及/或其衍生物。

亦應瞭解，如先前所述，用於活化金屬錯合物之矽氫可為將與不飽和化合物反應之相同矽氫。在該等情況下，受質矽氫與活化矽氫可為相同化合物，且在該方法中可採用單一化合物。亦即，在受質矽氫亦係活化矽氫時，在該方法中不需要以分開步驟分開添加該材料。

根據本發明方法之可能的矽氫化反應之實施例之非限制性實例示意性地顯示於方程式1中：



在方程式1及2中所示實施例中， PhSiH_3 同時起受質矽氫及活化矽氫功能。

製備本發明觸媒前體之方法為熟習此項技術者已知。式(I)錯合物可藉由使PDI配位體與金屬鹵化物(例如 FeBr_2)反應來製備。通常，PDI配位體係經由使適宜胺或苯胺與2,6-二乙醯基吡啶及其衍生物縮合來產生。若期望，可藉由已知芳香族取代化學進一步修飾PDI配位體。製備式(I)錯合物之實例性方法可參見Zhang等人之*Organometallics* (2010), 29(5), 1168-1173。



眾多種促進劑可用於觸媒活化步驟中。儘管不希望受限於任何理論或機制，但促進劑將對氫化矽化合物之配位具有高親和性，或能促進超配位矽物質之原位形成。(參見Corriu等人，Chem. Rev., 1993, 93, 1371-1448)。可用於本發明方法中之促進劑包括選自由以下組成之群之中性或離子化合物：胺、亞胺、羧酸鹽、醚、醇、酮、雜環及其他含N及/或含O物質或其二者或更多者之混合物。該等物質可為單牙或多牙。促進劑之具體實例包括(但不限於) 2,6-吡啶(二)亞胺型化合物，例如(2,4,6,-Me₃C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N (^{Mes}PDI)、四甲基乙二胺(TMEDA)、三乙醇胺、乙醯基丙酮酸鋰(Liacac)、乙酸鈉(NaOAc)、四丁基氟化銨(TBAF)、鄰胺基苯酚、二乙醯基吡啶、二甲醇吡啶、膦、頻哪醇及咪唑。促進劑較佳與矽氫化反應之受質相容且不與其反應。特定而言，期望促進劑不催化烷氧基矽烷之歧化。例如，促進劑^{Mes}PDI不歧化諸如三乙氧基矽烷等烷氧基矽烷。

可視情況將反應組份佈置於溶劑中。溶劑不受限制且可為極性或非極性。在本發明方法中可使用任何溶劑，只要其促進活化及反應且無有害效應即可。在將其他組份添加至該混合物之前，不需要將式(I)錯合物或式(II)之鹽溶解於將其添加至其中之任何混合物中(例如，添加至溶劑、受質、促進劑混合物等)。

式(I)及(II)之金屬物質可經原位活化以生成有效地選擇性催化工業實踐之矽氫化反應之反應性觸媒。因此，本發明觸媒前體可用於製備可用聚矽氧產物，包括(但不限於)諸如離型塗料等塗料、室溫硫化物、密封劑、黏合劑、用於農業及個人護理應用之產品、用於穩定聚胺基甲酸酯發泡體之聚矽氧表面活性劑及經矽烷基或聚矽氧改質之有機聚合物。

在作為觸媒前體用於矽氫化反應時，式(I)錯合物可載於或固定於載體材料(例如碳、二氧化矽、氧化鋁、MgCl₂和氧化鋯)或聚合物

或預聚物(例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(胺基苯乙烯))上。金屬錯合物亦可載於樹枝狀聚合物上。

在一些實施例中，出於將本發明觸媒前體附著至載體之目的，可期望金屬錯合物中 R^1 至 R^7 中之至少一者具有有效共價鍵結至載體之官能基。實例性官能基包括(但不限於)SH、COOH、 NH_2 或OH基團。

在某些實施例中，二氧化矽所載之觸媒前體可經由開環移位聚合(ROMP)技術來製備，如文獻中所論述，例如Macromol. Chem. Phys. 2001, 202，第5期，第645-653頁；Journal of Chromatography A, 1025 (2003) 65-71。在一些實施例中，可藉由使Si-Cl鍵結之母體樹枝狀聚合物與官能化PDI在鹼存在下反應來將觸媒前體固定在樹枝狀聚合物表面上，如Kim等人，Journal of Organometallic Chemistry 673 (2003) 77-83中所述。

矽氫化方法之溫度範圍係 -50°C 至 250°C ，較佳係 -10°C 至 150°C 。矽氫及具有至少一個不飽和基團之化合物通常係以反應基團之介於約0.5:2至約1:0.8、較佳約0.8:1.3至約1:0.9範圍內之莫耳比，且最佳以1:1之莫耳比來混合。活化矽氫相對於觸媒前體之莫耳比介於約1000:1與1:1之間，較佳介於約100:1與10:1之間。促進劑相對於觸媒前體之莫耳比介於1000:1與1:1之間，較佳介於10:1與1:1之間。按金屬在混合物總質量中之ppm含量計算之反應混合物中觸媒之量係1 - 10,000 ppm，10-5000 ppm，甚至20-2000 ppm。對於原位活化，氮氛圍尤其適宜。

矽氫化反應中所用矽氫不受特定限制。其可為選自由以下組成之群之任何化合物： $R^{10}_aSiH_{4-a}$ 、 $(R^{10}O)_aSiH_{4-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 及其二者或更多者之組合。矽氫可含有直鏈、具支鏈或環狀結構或其組合。如本文所用， R^{10} 在每次出現時獨立地為C1-C18、較佳C1-C10、更佳C1-C6烷基，C1-C18、較佳C1-C10、更佳C1-C6經取代烷

基，其中 R^{10} 視情況含有至少一個雜原子， a 在每次出現時獨立地具有1至3之值， p 、 u 、 v 、 y 及 z 中之每一者獨立地具有0至20之值， w 及 x 係0至1000，限制條件係 $p + x + y$ 等於1至3000，且滿足矽氫中所有元素之化合價。較佳地， p 、 u 、 v 、 y 及 z 係0至10， w 及 x 係0至100，其中 $p + x + y$ 等於1至100。

如本文所用「M」基團表示式 $R^{11}_3SiO_{1/2}$ 之單官能基，「D」基團表示式 $R^{11}_2SiO_{2/2}$ 之二官能基，「T」基團表示式 $R^{11}SiO_{3/2}$ 之三官能基，且「Q」基團表示式 $SiO_{4/2}$ 之四官能基，「M^H」基團表示 $HR^{11}_2SiO_{1/2}$ ，「T^H」表示 $HSiO_{3/2}$ ，且「D^H」基團表示 $R^{11}HSiO_{2/2}$ 。 R^{11} 在每次出現時獨立地為C1-C18、較佳C1-C10、更佳C1-C6烷基；C1-C18、較佳C1-C10、更佳C1-C6經取代烷基，其中 R^{11} 視情況含有至少一個雜原子。

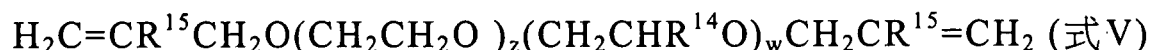
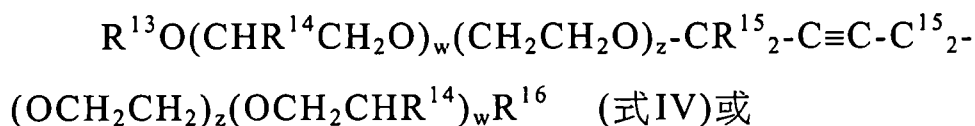
在實施例中，活化矽氫可選自一級矽烷、三級矽烷或其組合。尤其適合作為活化矽氫之化合物之實例包括(但不限於) $PhSiH_3$ 、辛基矽烷、三乙氧基矽烷等。

在一個實施例中，受質矽氫亦係用於反應目的之活化矽氫。在受質矽氫亦係活化矽氫之實施例中，該方法不需要將該材料分開添加至系統。舉例而言，將該受質/活化矽氫提供至特定混合物中以實施該方法即足夠。

矽氫化反應中採用之含有不飽和基團之化合物包括(但不限於)不飽和聚醚，例如烷基封端之烯丙基聚醚、乙烯基官能化烷基封端之烯丙基或甲基烯丙基聚醚；末端不飽和胺；炔烴；C2-C18烯烴，較佳 α 烯烴；內烯烴；不飽和環烷基環氧化物，例如乙烯基環己基環氧化物；末端不飽和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；不飽和芳基醚；不飽和芳香族烴；不飽和環烷烴，例如三乙烯基環己烷；不飽和酯及酸；乙烯基官能化聚合物或寡聚物；烯基官能基矽烷、烯基官能基聚矽氧以及

乙烯基官能化矽烷及乙烯基官能化聚矽氧。

適用於矽氫化反應之不飽和聚醚較佳係具有以下通式之聚氧化烯：



其中 R^{12} 表示含有2至10個碳原子之不飽和有機基團，例如烯丙基、甲基烯丙基、炔丙基或3-戊炔基。在不飽和係烯烴不飽和時，其合意地在末端以促進平穩矽氫化。然而，在不飽和係三鍵時，其可在內部。 R^{13} 係乙烯基或1至8個碳原子之聚醚封端基團，例如烷基： CH_3 、 $n-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ 或 $i-C_8H_{17}$ ；鹵基，例如 CH_3COO 、 $t-C_4H_9COO$ ； β -酮酯基，例如 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$ ；或三烷基矽烷基。 R^{14} 及 R^{15} 係單價烴基，例如C1 - C20烷基，例如甲基、乙基、異丙基、2-乙基己基、十二烷基及十八烷基；或芳基，例如苯基及萘基；或芳烷基，例如苄基、苯乙基及壬基苯基；或環烷基，例如環己基及環辛基。 R^{15} 亦可為氫。甲基係最佳 R^{14} 及 R^{15} 基團。 R^{16} 係乙烯基，或如上文針對 R^{13} 所定義之1至8個碳原子之聚醚封端基團。 z 在每次出現時為0至100 (包括0及100)且 w 在每次出現時為0至100 (包括0及100)。 z 及 w 之較佳值係1至50 (包括1及50)。

本發明金屬錯合物亦可用於製備矽烷基化聚胺基甲酸酯之方法中，該方法包括使末端不飽和聚胺基甲酸酯聚合物與矽氫在活化之式(I)或(II)錯合物存在下接觸。

在藉由活化矽氫及促進劑活化後，自式I及II形成之物質有效且選擇性地催化矽氫化反應。舉例而言，在本發明金屬錯合物用於烷基封端之烯丙基聚醚之矽氫化中時，反應產物基本上不含未反應之烷基

封端之烯丙基聚醚及其異構化產物。在一個實施例中，反應產物不含未反應之烷基封端之烯丙基聚醚及其異構化產物。

因此，在一些實施例中，本發明亦係關於自上述方法產生之組合物。該等組合物含有矽氫及具有至少一個不飽和基團之化合物加活化劑衍生物之矽氫化產物。藉由本發明方法產生之矽氫化產物可用於合成聚矽氧材料，例如矽烷、黏合劑、用於農業及個人護理應用之產品及用於穩定聚胺基甲酸酯發泡體之聚矽氧表面活性劑。

以下實例意欲闡釋本發明，但決不限制本發明之範圍。除非另外明確說明，否則所有份數及百分比皆以重量計且所有溫度皆係攝氏度。本申請案中提及之所有專利、其他公開案及美國專利申請案皆係全文以引用方式併入本文中。

實例

一般考量：

所有對空氣及水分敏感之操作皆係使用標準真空管路、舒倫克 (Schlenk) 及套管技術或在含有純氮氛圍之惰性氛圍乾燥箱中實施。平均分子量為 450 之甲氧基聚乙二醇烯丙基醚受質係自 NOF 公司獲得，且係以商品名 UNIOX PKA5008 銷售。所有其他材料皆購自 Aldrich。在使用前，首先對用於對空氣及水分敏感之操作之溶劑及受質進行乾燥及去氧。PDIFeCl₂ 錯合物之製備為熟習此項技術者已知。在 Bruker 200 MHz 及 400 MHz 光譜儀上記錄 ¹H、¹³C 及 ²⁹Si NMR 光譜。使用 Agilent 7890A 氣相層析儀實施 GC 分析。

使用以下縮寫及術語：GC，氣相層析；MS，質譜；THF，四氫呋喃；NMR，核磁共振。

實例 1： 使用 ^{Mes}PDIFeCl₂ 作為觸媒前體以苯基矽烷 (PhSiH₃) 矽氫化 1-辛烯

向小瓶中裝填 ^{Mes}PDIFeCl₂ (0.006 g, 0.010 mmol) 並用氮吹掃。將

^{Mes}PDI於THF (1 mL, 29 mM, 0.03 mmol)、PhSiH₃ (0.4 mL, 0.0032 mol)及辛烯(0.5 mL, 0.0032 mol)中之儲備溶液添加至小瓶中。將反應物在室溫下攪拌20 hr。使材料暴露於空氣，過濾並提交用於分析。在第一對照實例中，以與上文類似之方式進行反應，但添加1 mL THF來代替^{Mes}PDI儲備溶液。在第二對照實例中，以與上文類似之方式進行反應，但不添加^{Mes}PDIFeCl₂。該等實例之結果顯示於表1中。

表1：使用^{Mes}PDIFeCl₂作為觸媒前體以苯基矽烷(PhSiH₃)矽氫化1-辛烯

添加劑	產率% *
^{Mes} PDIFeCl ₂ / ^{Mes} PDI溶液	40
^{Mes} PDIFeCl ₂	21
^{Mes} PDI	0

*PhSi辛基H₂之產率係藉由²⁹Si NMR來測定。

實例2： 使用硬脂酸鐵作為觸媒前體以苯基矽烷(PhSiH₃)矽氫化1-辛烯

向小瓶中裝填硬脂酸鐵(II) (0.002 g, 0.003 mmol)。在填充氮之手套箱中，將^{Mes}PDI於THF (1 mL, 9.6 mM, 0.01 mmol)、PhSiH₃ (0.4 mL, 0.0032 mol)及辛烯(0.5 mL, 0.0032 mol)中之儲備溶液添加至小瓶中。將反應物加熱至60℃並保持1 h。使材料暴露於空氣，過濾並提交用於分析。在第一對照實例中，進行類似於上文之反應，但添加1 mL THF來代替^{Mes}PDI儲備溶液。在第二對照實例中，進行類似於上文之反應，但不添加硬脂酸鐵。該等實例之結果顯示於表2中。

表2：使用硬脂酸鐵作為觸媒前體以苯基矽烷(PhSiH₃)矽氫化1-辛烯

添加劑	產率% *
硬脂酸鐵(II)/ ^{Mes} PDI	97
硬脂酸鐵(II)	15
^{Mes} PDI	0

*PhSi辛基H₂之產率係藉由²⁹Si NMR來測定。



實例3至19： 使用金屬鹽作為觸媒前體且使用^{Mes}PDI作為促進劑以苯基矽烷(PhSiH₃)矽氫化1-辛烯

在填充氮之手套箱中，向小瓶中裝填金屬鹽(0.011 mmol)。將^{Mes}PDI於THF (1 mL, 35 mM, 0.035 mmol)、PhSiH₃ (0.4 mL, 0.0032 mol)及辛烯(0.5 mL, 0.0032 mol)中之儲備溶液添加至小瓶中。將反應物加熱至60℃並保持5 h。使材料暴露於空氣，過濾並提交用於分析。結果顯示於表3中。

表3：用金屬鹽作為觸媒前體且用^{Mes}PDI作為促進劑以苯基矽烷(PhSiH₃)矽氫化1-辛烯

實例	金屬鹽	產率% *
3	硬脂酸鐵(II)	95
4	乙酸鐵(II)	75
5	氯化鐵(II)	43
6	三氟甲磺酸鐵(II)	11
7	乙醯基丙酮酸鐵(III)	41
8	檸檬酸鐵(III)	25
9	赤鐵礦	22
10	磁鐵礦	7
11	氯化釷	7
12	乙醯基丙酮酸錳(III)	51
13	草酸鐵(II)	0
14	酒石酸鐵(III)	0
15	氯化銅(I)	0
16	氯化銅(II)	0
17	乙酸銅(II)	0
18	氯化鋅(II)	0
19	乙酸鋅(II)	0

*PhSi辛基H₂之產率係藉由²⁹Si NMR來測定。

實例20： 使用金屬鹽作為觸媒前體且使用^{Mes}PDI作為促進劑以苯基矽烷(PhSiH_3)矽氫化辛烯

以類似於實例3中所述之方式進行使用金屬鹽之實驗。反應係用1-辛烯或2-辛烯作為不飽和受質來進行，如下文表中所指示。測定矽氫化之末端及內部加成產物(產物A及B)之比率。結果顯示於表4中。

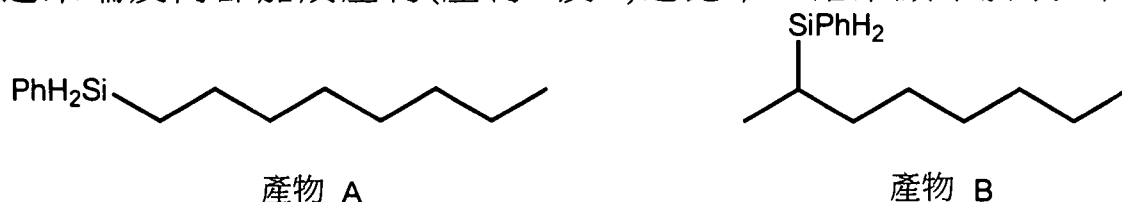


表4. 使用金屬鹽作為觸媒前體且使用^{Mes}PDI作為促進劑以苯基矽烷(PhSiH_3)矽氫化辛烯

金屬鹽	烯烴	產物A之產率%	產物B之產率%
乙醯基丙酮酸錳(III)	1-辛烯	51	0
硬脂酸鐵(II) (實例3)	1-辛烯	95	3
硬脂酸鈷(II)	1-辛烯	0	100
乙醯基丙酮酸鈷(III)	1-辛烯	0	100
硬脂酸鎳(II)	1-辛烯	23	41
乙醯基丙酮酸鎳(II)	1-辛烯	50	50
氯化鈷(II)	1-辛烯	0	100
硬脂酸鐵(II)	2-辛烯	0	>98

實例21至24： 使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用^RPDI作為促進劑以苯基矽烷(PhSiH_3)矽氫化1-辛烯

以類似方式進行下文實例，但反應係如下文表中所指示用1 mL THF、1 mL 甲苯或無溶劑(neat)來進行。向小瓶中裝填硬脂酸鐵(II) (0.004 g, 0.006 mmol)及PDI添加劑(0.019 mmol)。在填充氮之手套箱中，向小瓶中裝填甲苯(1 mL)、 PhSiH_3 (0.4 mL, 0.0032 mol)及辛烯 (0.5 mL, 0.0032 mol)。將反應物加熱至80°C。定期取反應混合物之等分試樣並藉由GC測試。在藉由GC判斷反應完成後，使材料暴露於空

氣，過濾並提交用於分析。結果顯示於表5中。

表5. 使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用^RPDI作為促進劑以苯基矽烷(PhSiH₃)矽氫化1-辛烯

實例	添加劑	產率% *	時間(h)
21	^{Mes} PDI	94	1
22	^{Ph} PDI	93	1
23	^{Et₂} PDI	100	5
24	^{iPr₂} PDI	87	9

*PhSi辛基H₂之產率係藉由²⁹Si NMR來測定。

(^{Ph}PDI = (2-C₆H₅-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N，^{Et₂}PDI = (2,6-Et₂-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N，^{iPr₂}PDI = 2,6-ⁱPr₂-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N)

實例25至34： 使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用^{Mes}PDI促進劑以矽氫矽氫化1-辛烯

向小瓶中裝填硬脂酸鐵(II) (0.002g, 0.003 mmol)。在填充氮之手套箱中，向小瓶中裝填^{Mes}PDI於THF (1 mL, 10 mM, 0.010 mmol)、矽氫(0.032 mol)、辛烯(0.5 mL, 0.032 mol)中之儲備溶液。將反應物加熱至60℃並保持5 h。結果顯示於表6中。所有實例皆係以類似方式進行，但反應係如下文表中所指示用1 mL THF、1 mL甲苯或無溶劑來進行。

表6：使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用PDI促進劑以有機矽烷矽氫化1-辛烯

實例	矽烷	溶劑	產率% *
25	PhSiH ₃	THF	97%
26	PhSiH ₃	甲苯	95%
27	PhSiH ₃	無溶劑	92%
28	辛基SiH ₃	THF	50%
29	辛基SiH ₃	甲苯	0%

30	Me(EtO) ₂ SiH	THF	53%
31	Me(EtO) ₂ SiH	甲苯	3%
32	Me(EtO) ₂ SiH	無溶劑	61%
33	Si(OEt) ₃ H	甲苯	25%
34	Si(OEt) ₃ H	無溶劑	27%

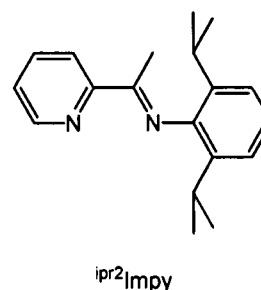
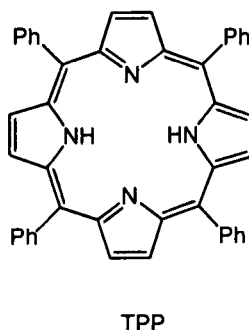
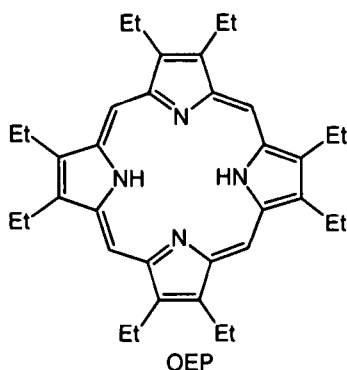
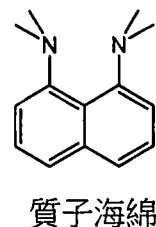
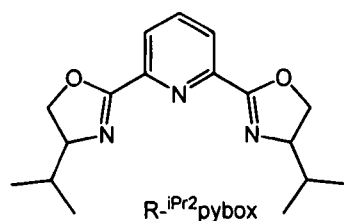
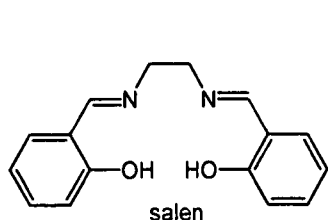
*給出藉由²⁹Si NMR測定之單矽氫化產物之產率%。

實例35至74. 使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用各種促進劑以苯基矽烷(PhSiH₃)矽氫化1-辛烯

向小瓶中裝填硬脂酸鐵(II) (0.004 g, 0.006 mmol)及添加劑(0.018 mmol)。在填充氮之手套箱中，將THF (2 mL)、PhSiH₃ (0.8 mL, 0.0064 mol)及辛烯(1.0 mL, 0.0064 mol)添加至小瓶中。將反應物加熱至60℃並保持5 h。使材料暴露於空氣，過濾並提交用於分析。

實例	添加劑	產率%
35	Mes ² PDI	>95
36	Ipr ² Impy	11
37	R-Ipr ² pybox	22
38	salen	22
39	2,6-二乙醯基吡啶	56
40	2,6-二甲醇吡啶	51
41	2,6-二甲醯胺吡啶	34
42	2-乙醯基吡啶	27
43	2-乙醯基苯酚	31
44	TMEDA	21
45	質子海綿	20
46	三乙醇胺	32
47	頻哪醇	30
48	兒茶酚	0
49	2-胺基苯酚	20
50	2-羥基吡啶	15

51	脯胺酸	0
52	bpy	5
53	tpy	0
54	^t Bu ₃ -tpy	1
55	叁(吡啶基)硼酸鉀	0
56	叁(吡啶基)甲烷	28
57	咪唑	22
58	N-甲基咪唑	14
59	苯并咪唑	24
60	OEP	0
61	TPP	2
62	酞青素	11
63	甲酸鈉	32
64	乙酸鈉	24
65	硬脂酸鈉	20
66	苯甲酸鈉	31
67	乙醯基丙酮酸鋰	30
68	檸檬酸三鈉	29
69	檸檬酸	0
70	TBAF	18
71	PCy ₃	21
72	BINAP	25



實例73： 使用PhSiH₃作為活化矽氫、使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用^{Mes}PDI作為促進劑以甲基雙(三甲基矽氧基)矽烷(MD^HM)矽氫化1-辛烯。

向小瓶中裝填硬脂酸鐵(II) (0.008g, 0.013 mmol)及^{Mes}PDI添加劑 (0.0153g, 0.039 mmol)。在填充氮之手套箱中，向小瓶中裝填THF (1 mL)及PhSiH₃ (0.25 mL, 0.002 mol)。將反應物加熱至60℃並保持1 h以提供褐色溶液。向第二小瓶中裝填辛烯(0.5 mL, 0.0032 mol)及MD^HM (0.86 mL, 0.0032 mol)。向第二小瓶中添加0.25 mL褐色溶液。將材料加熱至60℃且再保持1小時。使材料暴露於空氣，過濾並提交用於分析。產物係以>80%產率回收。

實例74： 使用PhSiH₃作為活化矽氫、使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用^{Mes}PDI作為促進劑以三乙氧基矽烷矽氫化1-辛烯

向小瓶中裝填硬脂酸鐵(II) (0.008g, 0.013 mmol)及^{Mes}PDI添加劑 (0.0153g, 0.039 mmol)。在填充氮之手套箱中，向小瓶中裝填THF (1 mL)及PhSiH₃ (0.25 mL, 0.002 mol)。將反應物加熱至60℃並保持1 h以提供褐色溶液。向第二小瓶中裝填辛烯(0.5 mL, 0.0032 mol)及Si(OEt)₃H (0.59 mL, 0.0032 mol)。向第二小瓶中添加0.25 mL褐色溶

液。將材料加熱至60℃且再保持1小時。使材料暴露於空氣，過濾並提交用於分析。辛基Si(OEt)₃產物係以>90%產率回收。

實例75： 使用PhSiH₃作為活化劑且使用硬脂酸鐵作為觸媒前體且使用^{Mes}PDI作為促進劑以MD^HM矽氫化甲基封端之烯丙基聚醚

向小瓶中裝填硬脂酸鐵(II) (0.015g, 0.024 mmol)及^{Mes}PDI添加劑 (0.029g, 0.072 mmol)。在填充氮之手套箱中，向小瓶中裝填THF (1 mL)及PhSiH₃ (0.25 mL, 0.002 mol)。將反應物加熱至60℃並保持1 h以提供褐色溶液。向第二小瓶中裝填甲基封端之烯丙基聚醚受質 (PKA5008, 0.0032 mol)及MD^HM (0.0032 mol)。向第二小瓶中添加0.25 mL褐色溶液。將材料加熱至60℃且再保持5小時。使材料暴露於空氣，過濾並提交用於分析。產物係以>40%產率回收。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：103117208

※ 申請日：103/05/15

※IPC 分類：
C07F 7/08 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)

【發明名稱】

使用矽氫之金屬鹽的活化及其在矽氫化反應之用途

ACTIVATION OF METAL SALTS WITH SILYLHYDRIDES AND
THEIR USE IN HYDROSILYLATION REACTIONS

【中文】

本發明大致係關於經矽氫活化之過渡金屬鹽，更具體而言鐵、鎳、鈷、錳及鈦鹽，及其作為有效矽氫化觸媒之用途。

【英文】

The invention relates generally to transition metal salts, more specifically to iron, nickel, cobalt, manganese and ruthenium salts, activated with silylhydrides, and their use as efficient hydrosilylation catalysts.

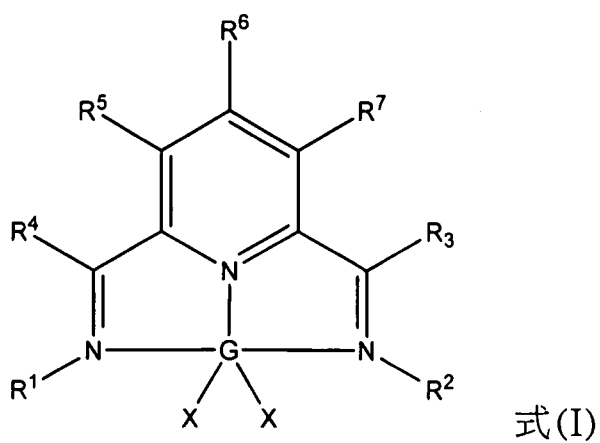
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

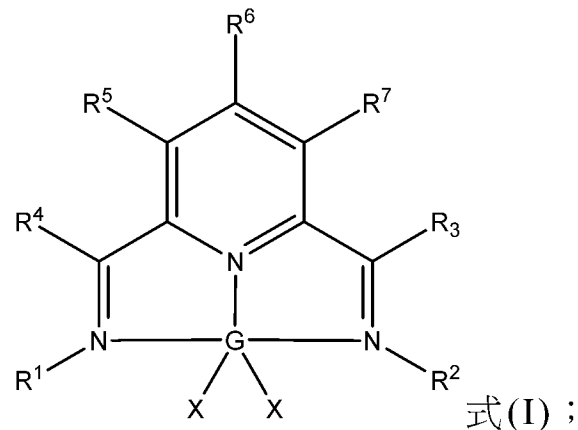
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



申請專利範圍

1. 一種在式(I)之金屬錯合物、式(II)之金屬錯合物或其組合存在下使用矽氫使包含至少一個碳-碳不飽和基團之不飽和化合物矽氫化之方法，



GX_n 式(II)；

其中該方法包含使用矽氫及促進劑化合物活化該金屬錯合物，且G係Mn、Fe、Ni、Ru或Co；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷在每次出現時獨立地為H、C1-18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基或惰性基團，其中任兩個鄰近R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及R⁷基團可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環，其中R¹至R⁷除氫以外視情況含有至少一個雜原子；式(I)中之X係陰離子；式(II)中之X係陰離子或氧原子，且n = 1至3，包括非整數，且其中該促進劑化合物係除了還原劑之外的有機化合物。

2. 如請求項1之方法，其中採用單一矽氫來活化該金屬錯合物及該矽氫化反應。
3. 如請求項2之方法，其中該矽氫係選自苯基矽烷。
4. 如請求項2之方法，其中該矽氫係三乙氧基矽烷。
5. 如請求項1之方法，其中用於活化該金屬錯合物之該矽氫係不同

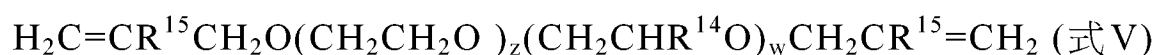
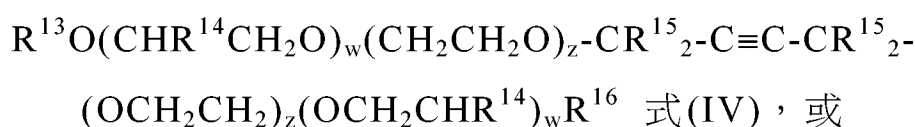
於與該不飽和化合物一起經歷矽氫化之該矽氫。

6. 如請求項5之方法，其中用於活化該金屬錯合物之該矽氫係選自苯基矽烷及三乙氧基矽烷，且經歷使該不飽和化合物矽氫化之該矽氫係選自 $R^{10}_aSiH_{4-a}$ 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D^H_x M^H_y M_z$ 及其組合，其中Q係 $SiO_{4/2}$ ，T係 $R^4SiO_{3/2}$ ， T^H 係 $HSiO_{3/2}$ ，D係 $R^{11}_2SiO_{2/2}$ ， D^H 係 $R^{11}HSiO_{2/2}$ ， M^H 係 $HR^{11}_2SiO_{1/2}$ ，M係 $R'_3SiO_{1/2}$ ，R及R'在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基，其中 R^{10} 及 R^{11} 視情況含有至少一個雜原子，a在每次出現時獨立地具有1至3之值，p係0至20，u係0至20，v係0至20，w係0至1000，x係0至1000，y係0至20，且z係0至20，限制條件係 $p+x+y$ 等於1至3000，且滿足該矽氫中所有元素之化合價。
7. 如請求項1之方法，其中該促進劑之pKb係大於9.7。
8. 如請求項1之方法，其中該促進劑係選自由以下組成之群：吡啶(二)亞胺型化合物、2,6-二甲醇吡啶、2,6-二乙醯基吡啶、四甲基乙二胺(TMEDA)、四丁基氟化銨(TBAF)、NaOAc、Liacac及含N及含O之配位體或其二者或更多者之組合。
9. 如請求項1之方法，其中該促進劑係 $^{Mes}PDI((2,4,6,-Me_3C_6H_2N=CMe)_2C_5H_3N)$ 。
10. 如請求項1之方法，其中式(I)係 $^{Mes}PDIFeCl_2((2,4,6,-Me_3C_6H_2N=CMe)_2(C_5H_3N)FeCl_2)$ 。
11. 如請求項1之方法，其中式(I)或式(II)中之X係選自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、烯醇根、乙醯基丙酮酸根、 $CF_3R^8SO_3^-$ 或 R^9COO^- ，其中 R^8 係共價鍵或C1-C6伸烷基，且 R^9 係視情況含有至少一個雜原子之C1-C10經取代或未經取代之烴基。
12. 如請求項1之方法，其中該不飽和有機受質含有內烯烴。
13. 如請求項12之方法，其中該方法產生內部加成產物。

14. 如請求項13之方法，其中將該內部加成產物轉化為內醇。
15. 如請求項1之方法，其中該方法產生內部加成產物。
16. 如請求項15之方法，其中將該內部加成產物轉化為內醇。
17. 如請求項1之方法，其中將該式(I)錯合物固定於載體上。
18. 如請求項17之方法，其中該載體係選自由以下組成之群：碳、二氧化矽、氧化鋁、 MgCl_2 、氧化鋯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(胺基苯乙烯)、樹枝狀聚合物及其組合。
19. 如請求項18之方法，其中 R^1 至 R^7 中之至少一者含有與該載體共價鍵結之官能基。
20. 如請求項1之方法，其中用於使該不飽和化合物矽氫化之該矽氫係選自由以下組成之群： $\text{R}^{10}_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $(\text{RO})_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}_p^{\text{H}}\text{D}_w\text{D}^{\text{H}}_x\text{M}^{\text{H}}_y\text{M}_z$ 及其二者或更多者之組合，其中Q係 $\text{SiO}_{4/2}$ ，T係 $\text{R}^4\text{SiO}_{3/2}$ ， T^{H} 係 $\text{HSiO}_{3/2}$ ，D係 $\text{R}^{11}_2\text{SiO}_{2/2}$ ， D^{H} 係 $\text{R}^{11}\text{HSiO}_{2/2}$ ， M^{H} 係 $\text{HR}^{11}_2\text{SiO}_{1/2}$ ，M係 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ ，R及R'在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基，其中 R^{10} 及 R^{11} 視情況含有至少一個雜原子，a在每次出現時獨立地具有1至3之值，p係0至20，u係0至20，v係0至20，w係0至1000，x係0至1000，y係0至20，且z係0至20，限制條件係 $p + x + y$ 等於1至3000，且滿足該矽氫中所有元素之化合價。
21. 如請求項20之方法，其中p、u、v、y及z係0至10，w及x係0至100，其中 $p + x + y$ 等於1至100。
22. 如請求項1之方法，其中含有不飽和基團之該化合物係選自由以下組成之群：烷基封端之烯丙基聚醚、乙烯基官能化烷基封端之烯丙基或甲基烯丙基聚醚、末端不飽和胺、炔烴、C2-C40烯烴、不飽和烷基或環烷基環氧化物、末端不飽和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、不飽和芳基醚、芳烯烴或芳炔烴、不飽和環烷

烴、內烯烴、不飽和酸或酯、乙烯基官能化聚合物或寡聚物、烯基官能基矽烷、烯基官能基聚矽氧、乙烯基官能化矽烷、乙基官能化聚矽氧及其組合。

23. 如請求項1之方法，其中含有不飽和基團之該化合物係具有以下通式之聚氧化烯：



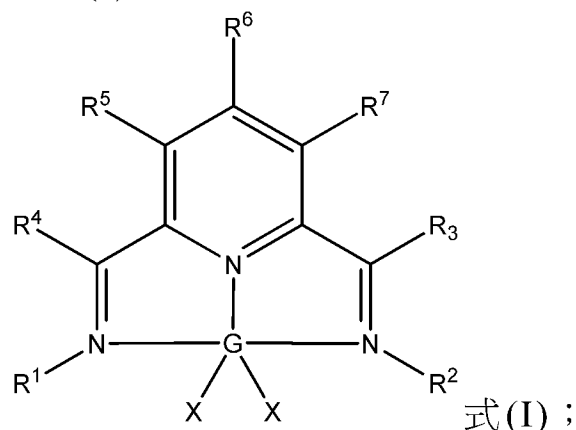
其中 R^{12} 在每次出現時係含有2至10個碳原子之不飽和有機基團， R^{13} 在每次出現時獨立地為氫、乙烯基或1至8個碳原子之聚醚封端基團， R^{14} 及 R^{15} 在每次出現時獨立地為單價烴基，但 R^{15} 亦可選自氫， R^{16} 在每次出現時係乙烯基或1至8個碳原子之聚醚封端基團， z 在每次出現時係0至100且包括0及100，且 w 在每次出現時係0至100且包括0及100。

24. 如請求項1之方法，其中該反應係在 -40°C 至 200°C 之溫度下進行。
25. 如請求項1之方法，其中該反應係在惰性氛圍中進行。
26. 如請求項1之方法，其中該反應係在無溶劑下或在選自由以下組成之群之溶劑存在下進行：烴、鹵代烴、醚及其組合。
27. 如請求項1之方法，其中式(II)係硬脂酸鐵。
28. 如請求項1之方法，其中式(II)係氧化鐵。
29. 如請求項1之方法，其進一步包含自該矽氫化產物移除該錯合物及/或其衍生物。
30. 如請求項1之方法，其中該矽氫、不飽和化合物、促進劑及金屬錯合物係在一溶液中提供。

31. 如請求項1之方法，其包含將包含該矽氫、該不飽和化合物及該促進劑之溶液添加至包含該金屬錯合物之溶液中。
32. 如請求項1之方法，其包含(a) 提供包含該金屬錯合物及該促進劑之溶液，及(b) 將包含該矽氫及該不飽和化合物之溶液添加至(a)之該溶液中。
33. 一種使含有矽氫及含有至少一個不飽和基團之化合物之組合物矽氫化之方法，該方法包含：

使受質矽氫與含有至少一個碳-碳不飽和基團之化合物在活化矽氫、促進劑化合物及金屬錯合物之存在下反應，以產生含有該錯合物及/或其衍生物之矽氫化產物，

其中該金屬錯合物係選自式(I)之錯合物、式(II)之錯合物或其組合；其中式(I)係：



式(II)係： GX_n ；G係Mn、Fe、Ni、Ru或Co； R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 在每次出現時獨立地為H、C1-18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基或惰性基團，其中任兩個鄰近 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 R^7 基團可一起形成具有經取代或未經取代、飽和或不飽和環狀結構之環，其中 R^1 至 R^7 除氫以外視情況含有至少一個雜原子；式(I)中之X係陰離子；式(II)中之X係陰離子或氧原子，且 $n = 1$ 至3，包括非整數，且其中該促進劑化合物係除了還原劑之外的有機化合物。

34. 如請求項33之方法，其中該受質矽氫亦係該活化矽氫且可作為單一材料來添加。
35. 如請求項34之方法，其中該受質矽氫係苯基矽烷。
36. 如請求項34之方法，其中該受質矽氫係三乙氧基矽烷。
37. 如請求項33之方法，其中該受質矽氫係不同於該活化矽氫。
38. 如請求項33之方法，其中該活化矽氫係苯基矽烷。
39. 如請求項33之方法，其中該活化矽氫係三乙氧基矽烷。
40. 如請求項33之方法，其中該反應步驟包含(a) 提供該金屬錯合物、該促進劑與該活化矽氫之混合物，(b) 提供該受質矽氫與該不飽和化合物之混合物，及將(b)添加至(a)中。
41. 如請求項33之方法，其中該反應步驟包含(a) 提供該金屬錯合物、該不飽和化合物、該促進劑與該活化矽氫之混合物，(b) 提供包含該受質矽氫之組合物，及將(b)添加至(a)中。
42. 如請求項33之方法，其中該反應步驟包含(a) 提供該金屬錯合物、該受質矽氫、該促進劑與該活化矽氫之混合物，(b) 提供包含該不飽和化合物之組合物，及將(b)添加至(a)中。