



(21)申請案號：100142962

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07F15/00 (2006.01)

C07F7/08 (2006.01)

C08F283/12 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

(30)優先權：2010/11/24 美國

61/417,093

2010/11/24 美國

61/417,084

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

美國

美國康奈爾大學 (美國) CORNELL UNIVERSITY (US)

美國

(72)發明人：湯德奧 亞倫 M TONDREAU, AARON M. (US) ; 查爾克 保羅 J CHIRIK, PAUL J. (US) ; 達利斯 喬翰斯 G P DELIS, JOHANNES G. P. (NL) ; 威勒 凱斯 J WELLER, KEITH J. (US) ; 萊維斯 肯雷克 M LEWIS, KENRICK M. (US) ; 尼蘇珊 A NYE, SUSAN A. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

Zhang et al., 2010 Feb. 4, "Ferrous and Cobaltous Chlorides Bearing 2,8-Bis(imino)quinolines: Highly Active Catalysts for Ethylene Polymerization at High Temperature", Organometallics, Vol.29, No. 5, pages 1168-1173.

Bart et al., 2006, "Electronic Structure of Bis(imino)pyridine Iron Dichloride, Monochloride, and Neutral Ligand Complexes: A Combined Structural, Spectroscopic, and Computational Study", Journal of the American Chemical Society, Vol.126, No.42, pages 13901-13912.

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

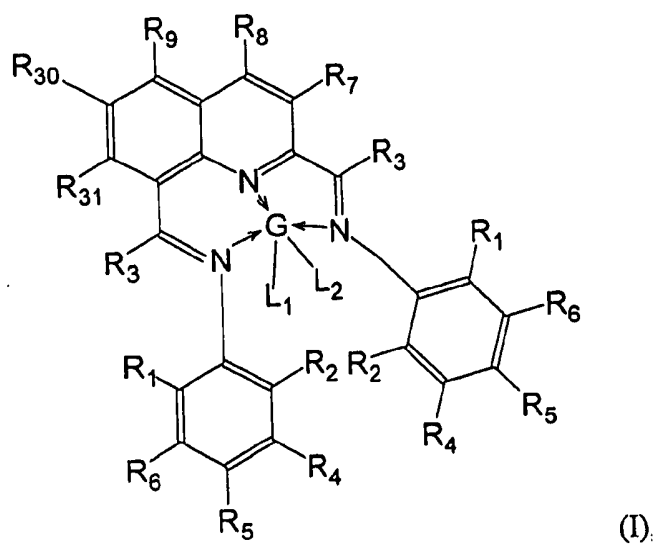
含 2, 8 - 雙 (亞胺基) 喹啉之非貴金屬錯合物及其做為矽氫化催化劑之用途

NON-PRECIOUS METAL-CONTAINING 2,8-BIS(IMINO)QUINOLINE COMPLEXES AND THEIR USE AS HYDROSILYLATION CATALYSTS

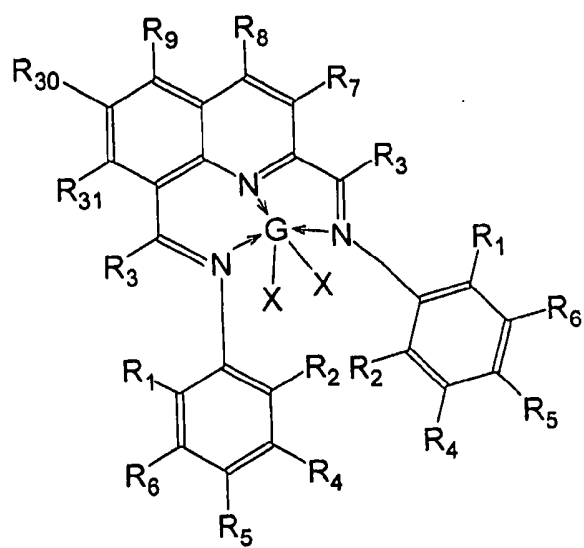
(57)摘要

本文揭示含 2,8-雙(亞胺基)喹啉配位體之錳、鐵、鈷或鎳錯合物及其作為矽氫化反應之催化劑或催化劑前體之用途。

Disclosed herein are manganese, iron, cobalt, or nickel complexes containing 2,8-bis(imino)quinoline ligands and their use as catalysts or catalysts precursors for hydrosilylation reactions.



(I)



(II)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明概言之係關於基於非貴金屬之錯合物，更具體而言係含錳、鐵、鈷或鎳之2,8-雙(亞胺基)喹啉錯合物及其作為有效選擇性矽氫化催化劑之用途。本發明亦係關於基於非貴金屬之2,8-雙(亞胺基)喹啉錯合物，其本身並非催化劑，但可原位活化用於矽氫化反應。

【先前技術】

矽氫化化學通常涉及矽烷基氫化物與不飽和有機基團之間之反應，其係生產以下產品之合成途徑之基礎：基於聚矽氧之商業產品，如聚矽氧表面活性劑、聚矽氧流體及矽烷，以及許多加成固化產品，如密封劑、黏合劑及基於聚矽氧之塗料產品。照慣例，矽氫化反應通常係藉由諸如鉑或銨金屬錯合物等貴金屬催化劑來催化。

各種貴金屬錯合物催化劑為業內所熟知。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。此類型之催化劑稱為Karstedt催化劑。文獻中已闡述之其他例示性基於鉑之矽氫化催化劑包含如美國專利第3,159,601號中所揭示之Ashby催化劑、如美國專利第3,220,972號中所揭示之Lamoreaux催化劑及如Speier, J.L, Webster J.A.及Barnes G.H., J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957)中所揭示之Speier催化劑。

儘管該等貴金屬錯合物催化劑作為矽氫化反應之催化劑已被廣泛接受，但其具有若干明顯缺點。一個缺點係，貴

金屬錯合物催化劑在催化某些反應時無效。舉例而言，在使用貴金屬錯合物催化劑利用聚矽氧氫化物矽氫化烯丙基聚醚之情形中，需要使用相對於聚矽氧氫化物之量過量之烯丙基聚醚，以補償催化劑效率之低下，從而確保聚矽氧氫化物完全轉化為有用產物。此外，當矽氫化反應完成時，此過量烯丙基聚醚必須：(A)藉由非成本有效之額外步驟移除，或(B)保留於產物中，此導致此產物在最終用途應用中性能降低。另外，使用過量烯丙基聚醚通常產生大量不期望副產物(例如烯烴異構體)，其進而可導致形成不期望的有氣味副產物化合物。

貴金屬錯合物催化劑之另一缺點係，其在催化涉及某些類型的反應混合物之矽氫化反應時有無效風險。說明性地，已知貴金屬錯合物催化劑對諸如磷化合物及胺化合物等催化劑毒劑敏感。因此，對於涉及不飽和胺化合物之矽氫化而言，貴金屬催化劑促進該等不飽和胺化合物與Si氫化物基質之間之直接反應之效率通常不如人意，且經常導致形成不期望異構體之混合物。

此外，由於貴金屬價格高，故含貴金屬之催化劑可佔製造聚矽氧調配物之總成本之大部分。近來，全球對包含鉑在內之貴金屬的全球需求已增加，此驅使鉑之價格創下新高，從而產生對有效、低成本替代催化劑之需要。

作為貴金屬之替代物，已揭示某些鐵錯合物適用作矽氫化催化劑。技術期刊文章已說明性地揭示，在高溫下 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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. 108 (1986) 3366)。然而，亦形成諸如不飽和矽烷基烯烴等由脫氫矽烷化產生之不期望副產物。

含有在苯胺環之鄰位處經異丙基取代之吡啶二亞胺(PDI)配位體之五配位Fe(II)錯合物已用於用諸如 PhSiH_3 或 Ph_2SiH_2 等一級及二級矽烷矽氫化不飽和烴(1-己烯)(Bart等人, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794)(Archer, A.M.等人 Organometallics 2006, 25, 4269)。然而，該等催化劑之一個限制係，其僅對上述一級及二級苯基取代矽烷反應物有效，且對(例如)諸如 Et_3SiH 等三級或烷基取代矽烷或對諸如 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 等烷氧基取代矽烷無效。

近來，如同在申請之美國專利申請公開案第20110009573號及第20110009565號中所述，已發現新穎廉價之含三牙基氮配位體之Fe、Ni、Co及Mn錯合物可選擇性地催化矽氫化反應。該等催化劑除其低成本及高選擇性外，其優點在於，其可在室溫下催化矽氫化反應，而基於貴金屬之催化劑通常僅在高溫下起作用。

儘管具有該等優點，但鑒於對基於聚矽氧之產品之高度需求，故聚矽氧製造業仍持續需要適於催化矽氫化反應之其他基於非貴金屬之催化劑。

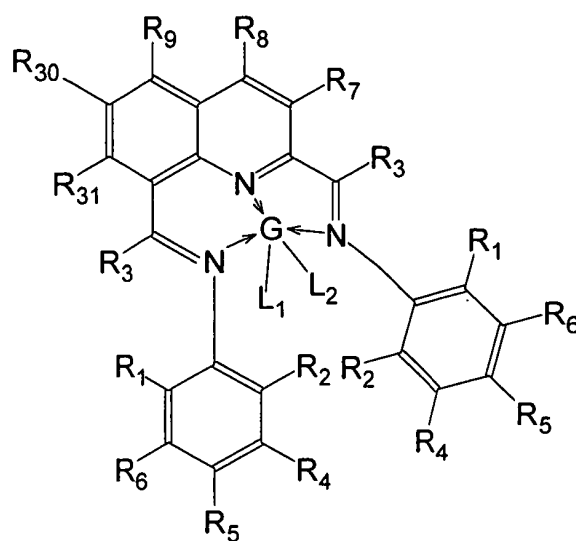
若干2,8-雙(亞胺基)喹啉二氯化物之鐵及鈷錯合物的製備及表徵已由Sun等人闡述於Organometallics, 2010, 29(5), 第1168-1173頁中。然而，此參考文獻中所揭示之

催化劑闡述為適用於烯烴聚合情況，而不適用於矽氫化反應情況。

本發明提供一方案來滿足對適於催化矽氫化反應之基於非貴金屬之其他新穎催化劑之需要。

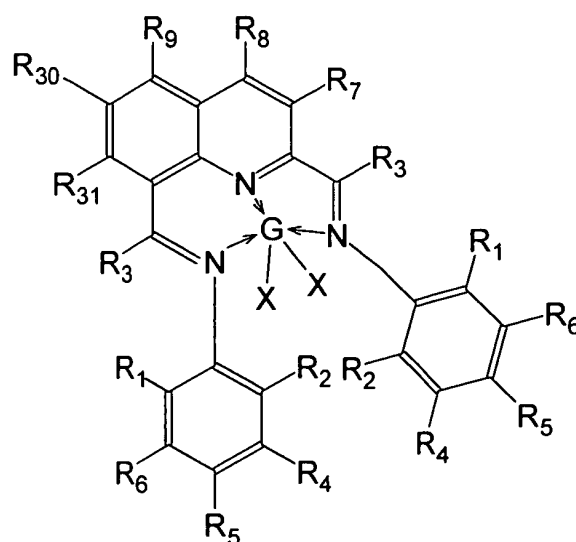
【發明內容】

在一個態樣中，本發明係一種化合物，其具有式(I)



式 (I)

或式 (II)



式 (II)

其中：

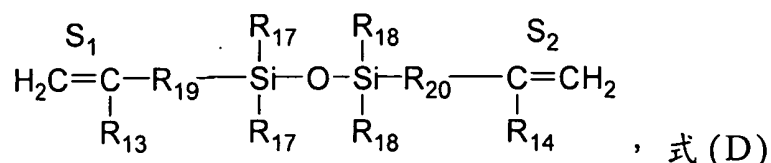
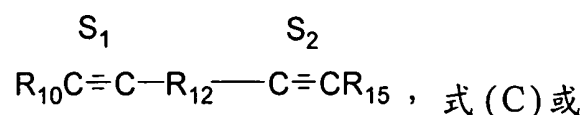
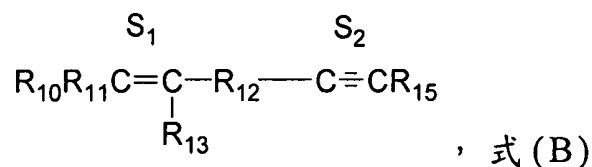
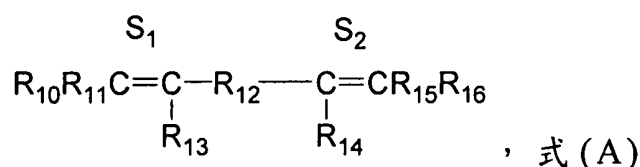
G係Mn、Fe、Ni或Co；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 在每次出現時獨立地為氫、惰性官能團、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_1 至 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中之每一者可視情況獨立地含有至少一個雜原子；

視情況， R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中彼此毗鄰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；

L_1 及 L_2 各自係C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、C2-C18烯烴、C2-C18炔烴，限制條件係當 L_1 及 L_2 係烯烴或炔烴時， L_1 及 L_2 經由烯烴或炔烴之不飽和位點與G鍵結，或

L_1 - L_2 一起係以下中之一者：



其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在每次出現時獨立地為氫、C1-C18烷基、C2-C18烯基或C2-C18炔基，其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況含有至少一個雜原子，且 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況經取代；

R_{12} 在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、C2-C18烯基、C2-C18經取代烯基、C2-C18炔基、C2-C18經取代炔基、芳基、經取代芳基，其中 R_{12} 視情況含有至少一個雜原子；

視情況， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 中之任兩者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；

R_{17} 及 R_{18} 在每次出現時獨立地為烷基、經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_{17} 及 R_{18} 之每一者視情況含有至少一個雜原子，且其中 R_{17} 與 R_{18} 視情況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；

R_{19} 及 R_{20} 在每次出現時獨立地為連接Si與C之共價鍵、烷基、經取代烷基或雜原子，其中 R_{19} 及 R_{20} 視情況含有至少一個雜原子；

其中 L_1 - L_2 經由不飽和位點 S_1 及 S_2 與G鍵結；且

X係陰離子，較佳係 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $CF_3R^{40}SO_3^-$ 或 $R^{50}COO^-$ ，其中 R^{40} 係共價鍵或C1-C6烷基，且 R^{50} 係C1-C10烴基。

限制條件係式(II)不涵蓋以下錯合物：[2,8-雙(2,6-二甲

烷基氫化物與含有至少一個不飽和基團之化合物反應以產生含有經活化催化劑或其衍生物之矽氫化產物，其中步驟(ii)係在步驟(iii)之前不久或與其同時實施；及(iv)視情況移除經活化催化劑或其衍生物。

在閱讀本發明之以下詳細說明後，將明瞭該等及其他態樣。

【實施方式】

在本發明之一個實施例中，提供如上文所述式(I)或式(II)之錯合物。對於該等式，G可係所有價態下之Mn、Fe、Ni或Co。有利地，G係鐵或鈷。更有利地，G係Fe，例如Fe(II)及Fe(III)。

如本文所用「烷基」包含直鏈、具支鏈及環狀烷基。烷基之具體非限制性實例包含但不限於甲基、乙基、丙基及異丁基。若無另外說明，則適於本發明之烷基係C1-C18烷基，具體而言C1-C10烷基，更具體而言C1-C6烷基。

本文中之「經取代烷基」意指含有一或多個取代基之烷基，該等取代基在含有該等取代基之化合物所經受之方法條件下具有惰性。該等取代基亦實質上不會干擾本文所述矽氫化方法。若無另外說明，則適於本發明之經取代烷基係C1-C18經取代烷基，具體而言C1-C10經取代烷基，更具體而言C1-C6經取代烷基。在一個實施例中，取代基係如本文所定義之惰性官能團。

本文中之「芳基」意指任何已移除一個氫原子之芳香族烴的非限制性基團。芳基可具有一或多個由單鍵或其他基

團連接之可能經稠合之芳香族環。芳基之具體非限制性實例包含但不限於甲基、二甲苯基、苯基及萘基。

本文中之「經取代芳基」意指含有一或多個取代基之芳香族基團，該等取代基在含有該等取代基之化合物所經受之方法條件下具有惰性。該等取代基亦實質上不會干擾本文所述矽氫化方法。與芳基類似，經取代芳基可具有一或多個由單鍵或其他基團連接之可能經稠合之芳香族環；然而，當經取代芳基具有雜芳香族環時，經取代芳基中之自由價可連接至雜芳香族環中之雜原子(例如氮)而非碳。若無另外說明，則本文中之經取代芳基之取代基含有0至約30個碳原子，具體而言0至20個碳原子，更具體而言0至10個碳原子。在一個實施例中，取代基係本文所定義之惰性官能團。

本文中之「烯基」意指含有一或多個碳-碳雙鍵之任何直鏈、具支鏈或環狀烯基，其中取代點可位於基團中之碳-碳雙鍵處或別處。烯基之具體非限制性實例包含但不限於乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基及亞乙基降冰片烷。

「炔基」意指含有一或多個碳-碳三鍵之任何直鏈、具支鏈或環狀炔基，其中取代點可位於基團中之碳-碳三鍵處或別處。

「不飽和」意指一或多個雙鍵或三鍵。有利地，其係指碳-碳雙鍵或三鍵。

本文中之「惰性官能團」意指除烷基、經取代烷基、芳

基或經取代芳基外之基團，其在含有該基團之化合物所經受之方法條件下為惰性。惰性官能團亦不會實質上地干擾本文所述之矽氫化方法。惰性官能團之實例包含鹵基(氟、氯、溴及碘)、醚(例如 $-OR^{30}$ ，其中 R^{30} 係烴基或經取代烴基)。有利地，惰性官能團係鹵基。

本文中之「雜原子」意指13至17族元素中除碳外之任一者，且可包含(例如)氧、氮、矽、硫、磷、氟、氯、溴及碘。

在一些實施例中，本文所揭示錯合物包含式(I)及式(II)之彼等，其具有以下取代基：(1) R_1 及 R_2 在每次出現時獨立地為氫或甲基；及/或(2) R_5 係氫、甲基、乙基、正丙基或異丙基；及/或(3) R_4 及 R_6 係氫；及/或(4) R_3 係甲基；及/或(5) R_7 至 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 係氫。

對於式(I)，在一些實施例中， L_1 及 L_2 之每一者經由碳原子與G共價鍵結。在其他實施例中， L_1 及 L_2 不含有 β 氫。通常， α 碳係指附接至G之碳。進而言之， β 碳係指附接至 α 碳之碳。如本文所用之 β 氫意指附接至 β 碳之氫。有利地， L_1 及 L_2 各自獨立地為 $-\text{CH}_2\text{SiR}^{60}_3$ ，其中 R^{60} 在每次出現時係C1-C18烷基(具體而言C1-C10烷基，更具體而言C1-C6烷基)、C1-C18經取代烷基(具體而言C1-C10經取代烷基，更具體而言C1-C6經取代烷基)、芳基或經取代芳基。在一些實施例中， R^{60} 係甲基或乙基。

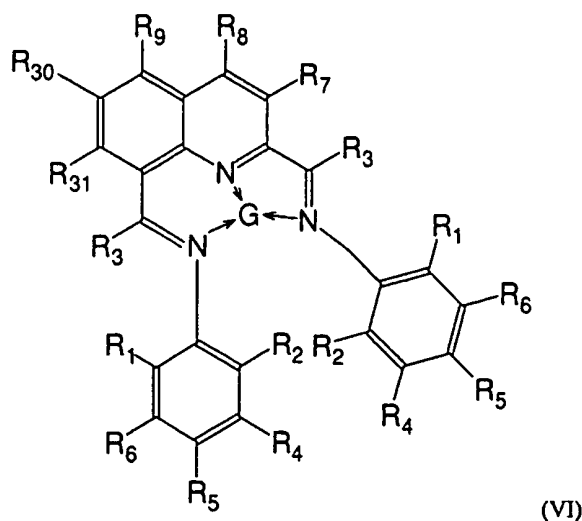
同樣對於式(I)，在一些實施例中， L_1 及 L_2 係彼此共價鍵結；且 L_1 與 L_2 一起由 L_1-L_2 表示。 L_1-L_2 通常每分子含有至

少兩個不飽和位點且經由不飽和位點鍵結至金屬 G。L₁-L₂之實例包含，但不限於，丁二烯、1,5-環辛二烯、二環戊二烯、降冰片二烯、二乙烯基四甲基二矽氧烷、四甲基四乙烯基環四矽氧烷及三乙烯基環己烷。

在一些實施例中，L₁-L₂每分子含有至少四個不飽和位點。在此情況下，可形成金屬-2,8-雙(亞胺基)喹啉二聚物(2,8-雙(亞胺基)喹啉-金屬-L₁-L₂-金屬-2,8-雙(亞胺基)喹啉)，其中每一金屬鍵結至L₁-L₂之兩個不飽和位點。金屬-2,8-雙(亞胺基)喹啉二聚物之例示性L₁-L₂係四乙烯基四甲基環四矽氧烷。

對於式(II)，X係諸如F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CF₃R⁴⁰SO₃⁻或R⁵⁰COO⁻等陰離子，其中R⁴⁰係共價鍵或C1-C6烷基，且R⁵⁰係C1-C10烴基。有利地，X係F⁻、Cl⁻、Br⁻或I⁻。在一些實施例中，X係Cl⁻或Br⁻。

已知製備由結構式(II)代表之化合物的方法。舉例而言，該等化合物可藉由使式(VI)之喹啉配位體與金屬鹵化物(例如FeCl₂或FeBr₂)反應製得，其中式(VI)由下式代表



其中

G係Mn、Fe、Ni或Co；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 在每次出現時獨立地為氫、惰性官能團、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_1 至 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中之每一者可視情況獨立地含有至少一個雜原子；

視情況， R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中彼此毗鄰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；

通常，式(VI)之喹啉配位體係經由2,8-二乙醯基喹啉或其衍生物與適當苯胺縮合而產生。製備式(II)化合物之例示性方法由Zhang等人闡述於Organometallics, 2010, 29(5)，第1168-1173頁中。

當 L_1 及 L_2 係C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基時，式(I)化合物可藉由使式(II)錯合物與含有 L_1 、 L_2 之烷基化試劑反應製得，該等烷基化試劑選自由以下組成之群：鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、格氏試劑(Grignard)、烷基鋁、烷基汞、烷基鉍。

如本文所用鹼金屬鹽包含(例如)鋰、鈉、鉀、銣及鉍之單烷基鹽。鹼土金屬鹽包含(例如)鈹、鎂、鈣、鋇及鋇之二烷基鹽。適於本發明之格氏試劑包含烷基鹵化鎂。烷基鋁包含(例如)三烷基鋁鹽。烷基汞係指二烷基汞鹽。烷基鉍包含單烷基及三烷基鉍鹽。

當 L_1 及 L_2 係C2-C18烯烴或C2-C18炔烴時，式(I)化合物

可藉由使式(II)化合物與 L_1 及 L_2 反應製得。當 L_1 與 L_2 一起係如上文對於式(I)所定義之 L_1 - L_2 時，式(I)化合物可藉由使式(II)化合物與 L_1 - L_2 反應製得。

式(I)及式(II)之金屬錯合物可用於催化工業實踐之矽氫化反應。舉例而言，(1)聚矽氧氫化物流體與末端不飽和聚合物之交聯，及(2)用三級矽烷矽氫化末端不飽和胺。因此，本發明之金屬錯合物可用於製備可用聚矽氧產品，包含但不限於塗料(例如離型塗料)、室溫硫化橡膠、密封劑、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。

式(I)及式(II)錯合物在用作矽氫化反應之催化劑或催化劑前體時可無支撐或固定於載體材料(例如碳、氧化矽、氧化鋁、 $MgCl_2$ 或氧化鋇)、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。亦可將金屬錯合物支撐於樹枝狀聚合物上。

在一些實施例中，出於將本發明金屬錯合物附接至載體之目的，期望式(I)及(II)之金屬錯合物中 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中之至少一者具有與載體有效共價鍵結之官能團。例示性官能團包含但不限於SH、COOH、 NH_2 或OH基團。

在某些實施例中，氧化矽支撐之催化劑或催化劑前體可經由如文獻(例如 Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, 第5期, 第645-653頁, Journal of Chromatography A, 1025 (2003) 65-71)中所論述之開環易位聚合(ROMP)技術來製備。

將催化劑或催化劑前體固定於樹枝狀聚合物表面上之另一方式係在鹼存在下使Si-Cl鍵結之母體樹枝狀聚合物與式(I)或(II)之官能化金屬錯合物反應，如由Kim等人於Journal of Organometallic Chemistry 673 (2003) 77-83中所闡釋。

式(I)之錯合物可作為催化劑直接用於矽氫化含有矽烷基氫化物及具有至少一個不飽和基團之化合物的組合物。該方法包含使該組合物與經支撐或無支撐之式(I)之金屬錯合物接觸，從而使矽烷基氫化物與具有至少一個不飽和基團之化合物反應以產生含有金屬錯合物催化劑之矽氫化產物。可視情況在溶劑存在下實施矽氫化反應。若需要，當完成矽氫化反應時，可藉由磁性分離、過濾及/或熟習此項技術者已知之其他技術自矽氫化產物移除金屬錯合物。

或者，本發明催化劑前體(即式(II)錯合物)可經原位活化以產生反應性催化劑用於矽氫化含有矽烷基氫化物及具有至少一個不飽和基團之化合物的組合物。該方法包含以下步驟：(i)提供催化劑前體，其係具有式(II)之結構式的錯合物；(ii)藉由在液體介質存在下使催化劑前體與活化劑接觸來活化催化劑前體，由此提供經活化催化劑，該液體介質含有至少一種選自由溶劑、矽烷基氫化物、含有至少一個不飽和基團之化合物及其組合組成之群之組份；(iii)在經活化催化劑存在下使矽烷基氫化物與含有至少一個不飽和基團之化合物反應以產生含有經活化催化劑或其衍生物之矽氫化產物，其中步驟(ii)係在步驟(iii)之前不久或與

其同時實施；及(iv)視情況移除經活化催化劑或其衍生物。

應瞭解，如本文所用「原位」意指(1)在催化劑前體存於矽烷基氫化物與不飽和基質之反應混合物中時，活化催化劑前體，或(2)在部分或完全活化前體之後，使部分或完全活化之催化劑存於矽烷基氫化物與不飽和基質之反應混合物中。意欲包含以下情況：(a)在溶劑存在下使催化劑前體與活化劑接觸以提供混合物，之後不久使該混合物與矽烷基氫化物及不飽和基質接觸，或(b)在矽烷基氫化物存在下使催化劑前體與活化劑接觸以提供混合物，之後不久使該混合物與不飽和基質及(若需要)剩餘量之矽烷基氫化物接觸，或(c)在不飽和基質存在下使催化劑前體與活化劑接觸以提供混合物，之後不久使該混合物與矽烷基氫化物及(若需要)剩餘量之不飽和基質接觸，或(d)在使催化劑前體與矽烷基氫化物及不飽和基質接觸的同時或之後，使催化劑前體與活化劑接觸。

「在...之前不久」意指端視所用特定催化劑前體及活化劑之性質，時間段小於24小時、較佳小於2小時、更佳小於30分鐘。

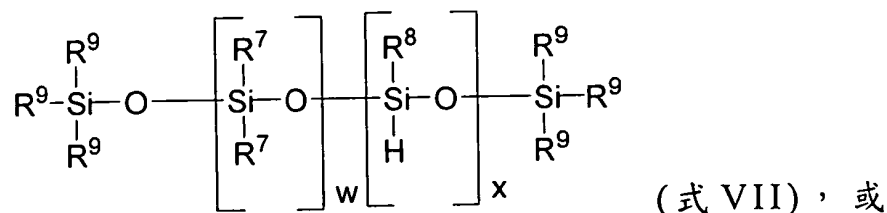
適於本發明之活化劑包含在氮存在下相對於二茂鐵之還原電位負於-0.6 v的還原劑，如*Chem. Rev.* 1996, 96, 877-910中所述。在一個實施例中，還原劑相對於二茂鐵之還原電位在-2.8至-3.1 v範圍內。例示性還原劑包含但不限於萘化鈉、Mg(丁二烯)•2THF、NaEt₃BH、LiEt₃BH、Mg(蒽)

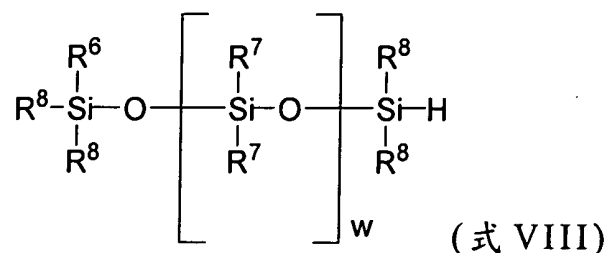
•3THF、二異丁基氫化鋁及其組合。在一些實施例中，還原劑係Mg(丁二烯)•2THF或NaEt₃BH。

對於式(I)及(II)錯合物於矽氫化反應中之用途，在矽烷基氫化物係 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 時，含有不飽和基團之化合物係炔烴、C2-C18烯烴(有利地為 α 烯烴)、不飽和芳基醚、乙烯基官能性矽烷及其組合。

如本文所用「M」基團代表式 $R'_3SiO_{1/2}$ 之單官能團，「D」基團代表式 $R'_2SiO_{2/2}$ 之二官能團，「T」基團代表式 $R'SiO_{3/2}$ 之三官能團，且「Q」基團代表式 $SiO_{4/2}$ 之四官能團，「M^H」基團代表 $H_gR'_{3-g}SiO_{1/2}$ ，「T^H」基團代表 $HSiO_{3/2}$ ，且「D^H」基團代表 $R'HSiO_{2/2}$ ，其中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'視情況含有至少一個雜原子。如本文所用g具有0至3之值，p、u、v、y及z中之每一者獨立地為0至20，w及x獨立地為0至1000，限制條件係 $p+x+y$ 等於1至3000，且滿足矽烷基氫化物中所有元素之價數。有利地，p、u、v、y及z為0至10，w及x為0至100，其中 $p+x+y$ 等於1至100。

在一些實施例中，矽烷基氫化物具有以下結構

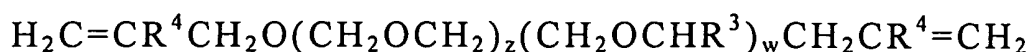
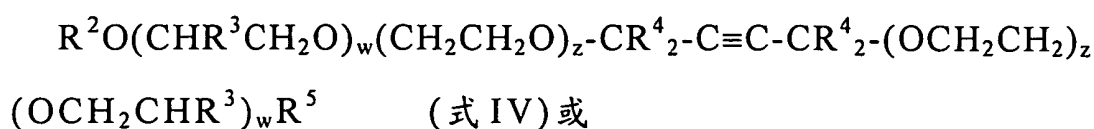




其中 R^7 、 R^8 及 R^9 在每次出現時獨立地為 C1-C18 烷基、C1-C18 經取代烷基、芳基或經取代芳基， R^6 係 C1-C18 烷基、C1-C18 經取代烷基、芳基或經取代芳基，且 w 及 x 獨立地大於或等於 0。

當矽烷基氫化物選自由 $\text{R}_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $(\text{RO})_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $\text{HSiR}_a(\text{OR})_{3-a}$ (其中 R 在每次出現時獨立地為 C1-C18 烷基、C1-C18 經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R 視情況含有至少一個雜原子， a 具有 1 至 3 之值) 及其組合組成之群時，含有不飽和基團之化合物選自由以下組成之群：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)、炔烴、不飽和環烷基環氧化物、末端不飽和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、不飽和芳基醚、不飽和芳香族烴、不飽和環烷烴、乙烯基官能化聚合物、乙烯基官能化矽烷、乙烯基官能化聚矽氧及其組合。

適於矽氫化反應之不飽和聚醚較佳係具有以下通式之聚氧基伸烷基：



(式 V)

其中 R^1 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。在不飽和係烯烴時，期望其位於末端以促進順利矽氫化。然而，在不飽和係三鍵時，其可位於內部。 R^2 係乙烯基或具有 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 $i-C_8H_{17}$ ；鹽基，例如 CH_3COO 、 $t-C_4H_9COO$ ； β -酮酯基團，例如 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$ ；或三烷基矽烷基。 R^3 及 R^4 獨立地為單價烴基團，例如 C1-C20 烷基(例如甲基、乙基、異丙基、2-乙基己基、十二烷基及硬脂鹽基)，或芳基(例如苯基及萘基)，或烷芳基(例如苄基、苯基乙基及壬基苯基)，或環烷基(例如環己基及環辛基)。 R^4 亦可為氫。 R^3 及 R^4 最佳為甲基。 R^5 係氫、乙烯基或如上文針對 R^2 所定義之具有 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(包含 0 及 100) 且 w 在每次出現時為 0 至 100(包含 0 及 100)。 z 及 w 之較佳值係 1 至 50(包含 1 及 50)。

乙烯基官能化聚矽氧係 $Q_u T_v T_p^{vi} D_w D^{vi}_x M^{vi}_y M_z$ (式 IX)，其中 Q 係 $SiO_{4/2}$ ， T 係 $R'SiO_{3/2}$ ， T^{vi} 係 $R^{12}SiO_{3/2}$ ， D 係 $R'_2SiO_{2/2}$ ， D^{vi} 係 $R' R^{12}SiO_{2/2}$ ， M^{vi} 係 $R^{12}_g R'_{3-g}SiO_{1/2}$ ， M 係 $R'_3SiO_{1/2}$ ； R^{12} 係乙烯基； R' 在每次出現時獨立地為 C1-C18 烷基、C1-C18 經取代烷基、芳基、經取代芳基，其中 R' 視情況含有至少一個雜原子；每一 g 具有 1 至 3 之值， p 為 0 至 20， u 為 0 至 20， v 為 0 至 20， w 為 0 至 5000， x 為 0 至 5000， y 為 0 至 20，且 z 為 0 至 20，限制條件係 $v+p+w+x+y$ 等於 1 至

肪族及芳香族烴溶劑。矽氫化方法之溫度範圍為 -50°C 至 250°C ，有利地 -10°C 至 150°C 。矽烷基氫化物與具有至少一個不飽和基團之化合物通常以約0.5:2至約1:0.8、有利地約0.8:1.3至約1:0.9範圍內之反應基團莫耳比、且更有利地以1:1之反應基團莫耳比來混合。對於原位活化方法而言，還原劑或活化劑相對於催化劑前體之莫耳比介於約5:1與0.8:1之間，有利地介於約2:1與0.8:1之間，更有利地介於約1.2:1與約0.8:1之間。反應混合物中之催化劑以金屬在混合物總質量中之ppm含量計算之量係1-10,000 ppm，有利地10-5000 ppm，更有利地20-2000 ppm。對於原位活化而言，氮氣氛較佳，但並非絕對必需。

本發明之式(I)金屬錯合物及經活化之式(II)金屬錯合物在催化矽氫化反應中有效且具有選擇性。舉例而言，當本發明之金屬錯合物用於矽氫化烷基封端之烯丙基聚醚及含有不飽和基團之化合物時，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，反應產物不含有未反應之烷基封端之烯丙基聚醚及其異構化產物。此外，當含有不飽和基團之化合物係不飽和胺化合物時，矽氫化產物基本上不含不飽和胺化合物之內位加成產物及異構化產物。如本文所用「基本上不含」意指以矽氫化產物之總重量計不超過10 wt%、較佳5 wt%。

「基本上不含內位加成產物」意指使矽加成至末端碳。

本發明金屬錯合物亦可用於製備矽烷基化聚胺基甲酸之方法中，該方法包含在式(I)之錯合物或經活化之式(II)錯

合物存在下使末端不飽和聚胺基甲酸聚合物與矽烷基氫化物接觸的步驟。

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均係以重量計且所有溫度均係以攝氏度計。

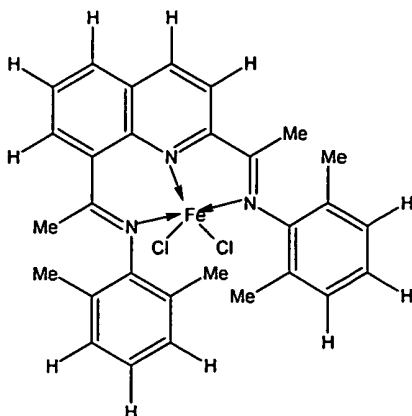
實例

廣義簡述：

所有空氣及水分敏感性操作均係使用標準真空管線 (Schlenk) 及套管技術或在含有純化氮氣氬之 MBraun 惰性氣氛乾燥箱中實施。首先乾燥空氣及水分敏感性操作之溶劑並使用文獻程序去氧。參見 (例如) Pangborn 等人, *J. Organometallics* 1996, 15, 1518。

實例 1 使用 $\text{Mg}(\text{丁二烯}) \cdot 2\text{THF}$ 作為活化劑且使用 $(^{2,6}\text{-Me}_2\text{喹啉})\text{FeCl}_2$ 作為催化劑前體，用甲基雙(三甲基矽烷基氧基)矽烷 ($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$) 矽氫化 1-辛烯

根據 Zhang, S.; Sun, W.; Xiao, T.; Hao, X. *Organometallics* (2010), 29(5), 1168-1173 合成催化劑前體 [2,8-雙(2,6-二甲基- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CCH}_3$) $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}$] 二氯化鐵 (下文為 $(^{2,6}\text{-Me}_2\text{喹啉})\text{FeCl}_2$)，其結構顯示於下文中。



在惰性氣氛中，向具有攪拌棒之閃爍瓶中添加 0.100 g(0.89 mmol) 1-辛烯及 0.192 g(0.86 mmol, 0.97當量，相對於烯烴)MD^HM，之後添加 0.004 g(0.01 mmol) (2,6-Me₂喹啉)FeCl₂(1 mol%，相對於矽烷)及 0.003 g(0.015 mmol) Mg(丁二烯)•2THF。將反應物攪拌1小時，在空氣中驟冷並藉由氣相層析(GC)及NMR分析，顯示70%轉化為期望矽氫化產物。僅觀察到期望反馬氏加成(anti-Markovnikov addition)產物及未反應之起始材料。未發現1-辛烯之任何異構化或任何衍生自其之矽氫化產物之跡象。

實例 2 使用 NaEt₃BH 作為活化劑且使用 (2,6-Me₂ 喹啉)FeBr₂ 作為催化劑前體，用甲基雙(三甲基矽烷基氧基)矽烷(MD^HM)矽氫化1-辛烯。

催化劑前體[2,8-雙(2,6-二甲基-C₆H₃N=CCH₃)C₉H₅N]二溴化鐵(下文為(2,6-Me₂喹啉)FeBr₂)係如下製備：用 0.150 g(0.357 mmol)2,8-雙(1-芳基亞胺基乙基)喹啉及 0.077 g(0.357 mmol)二溴化鐵裝填閃爍瓶，之後添加 10 mL THF。將反應物攪拌過夜，此時將THF之體積減少至約 5 mL。隨後添加 10 mL 戊烷，從而誘導產物沉澱。在玻璃料上收集綠色粉末並在減壓下乾燥，產生 0.210 g(92%)(2,6-Me₂喹啉)FeBr₂。

矽氫化：使用與實例1類似之程序，但利用 0.100 g(0.89 mmol) 1-辛烯及 0.192 g(0.86 mmol, 0.97當量，相對於烯烴)MD^HM，之後添加 0.010 g(0.02 mmol)(2,6-Me₂喹啉)FeBr₂(2 mol%，相對於矽烷)及 0.040 mL(0.04 mmol)存於甲

苯中之 1 M NaEt₃BH。將反應物攪拌 1 小時，在空氣中驟冷並藉由 GC 分析，顯示 70% 轉化為期望矽氫化產物。僅觀察到期望反馬氏加成產物及未反應之起始材料。未發現 1-辛烯之任何異構化或任何衍生自其之矽氫化產物之跡象。

實例 3 使用 Mg(丁二烯)•2THF 作為活化劑且使用 (2,6-Me₂ 喹啉)FeBr₂ 作為催化劑前體，用甲基雙(三甲基矽烷基氧基)矽烷(MD^HM)矽氫化 1-辛烯

使用與實例 1 類似之程序，但利用 0.100 g (0.89 mmol) 1-辛烯及 0.192 g (0.86 mmol, 0.97 當量，相對於烯烴) MD^HM，之後添加 0.010 g (0.02 mmol) (2,6-Me₂ 喹啉)FeBr₂ (2 mol%，相對於矽烷) 及 0.007 g (0.03 mmol) Mg(丁二烯)•2THF。將反應物於室溫 (23°C) 下攪拌 1 小時，在空氣中驟冷並藉由 GC 分析，顯示 50% 轉化為期望矽氫化產物。僅觀察到期望反馬氏加成產物及未反應之起始材料。未發現 1-辛烯之任何異構化或任何衍生自其之矽氫化產物之跡象。

實例 4 製備 (2,6-Me₂ 喹啉)Fe(CH₂SiMe₃)₂

向裝填有 0.075 g (0.12 mmol) (2,6-Me₂ 喹啉)FeBr₂ 之圓底燒瓶中添加約 10 mL 二乙基醚。將燒瓶冷凍至 -35°C 並添加含有 0.023 g (0.24 mmol) LiCH₂SiMe₃ 及約 10 mL 二乙基醚之溶液。攪拌漿液並使其升溫至環境溫度。在攪拌 1 小時後，經由 Celite® 過濾反應混合物並在真空中移除揮發物。用約 5 mL 冷戊烷洗滌所得伯更狄 (burgundy) 固體，產生 0.060 g (73 %) (2,6-Me₂ 喹啉)Fe(CH₂SiMe₃)₂。¹H NMR δ = 294.41, 112.07, 58.47, 48.61, 32.19, 10.19, -8.85, -10.02, -10.56,

-11.06, -12.19, -18.13, -20.54, -29.84, -36.02, -44.48, -159.63。 $(^{2,6}\text{-Me}_2\text{喹啉})\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 之結構由式(I)代表，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 係 $-\text{CH}_3$ ， R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 係H，且 L_1 及 L_2 二者均為 $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。

實例5 使用 $(^{2,6}\text{-Me}_2\text{喹啉})\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ，用甲基雙(三甲基矽烷基氧基)矽烷($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$)矽氫化1-辛烯。

在惰性氣氛中，向具有攪拌棒之閃爍瓶中添加0.100 g(0.89 mmol) 1-辛烯及0.192 g(0.86 mmol，0.97當量，相對於烯烴) $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ ，之後添加0.010 g(0.02 mmol) $(^{2,6}\text{-Me}_2\text{喹啉})\text{Fe}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 。將反應物於 60°C 下攪拌1小時，在空氣中驟冷並藉由GC分析，顯示40%轉化為期望矽氫化產物。未發現1-辛烯之任何異構化或任何衍生自其之矽氫化產物之跡象。

儘管上述說明含有許多細節，但不應將該等細節視為對本發明範圍之限制，而僅應視為本發明較佳實施例之例證。彼等熟習此項技術者可設想許多其他可能之變化，該等變化在如本文隨附申請專利範圍所界定之本發明之範圍及精神內。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100142962

C07F 15/00
7/08

(2006.01)

※申請日：100.11.23

※IPC 分類：C07D

C08F 283/12

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 31/02

(2006.01)

含2,8-雙(亞胺基)喹啉之非貴金屬錯合物及其做為矽氫化催化劑之用途

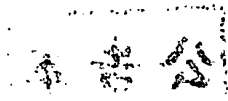
NON-PRECIOUS METAL-CONTAINING 2,8-BIS(IMINO)QUINOLINE
COMPLEXES AND THEIR USE AS HYDROSILYLATION CATALYSTS

二、中文發明摘要：

本文揭示含2,8-雙(亞胺基)喹啉配位體之錳、鐵、鈷或
鎳錯合物及其作為矽氫化反應之催化劑或催化劑前體之用
途。

三、英文發明摘要：

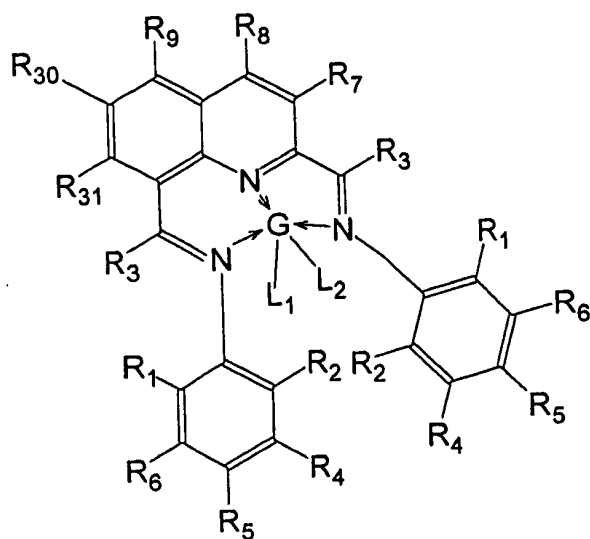
Disclosed herein are manganese, iron, cobalt, or nickel complexes containing 2,8-bis(imino)quinoline ligands and their use as catalysts or catalysts precursors for hydrosilylation reactions.



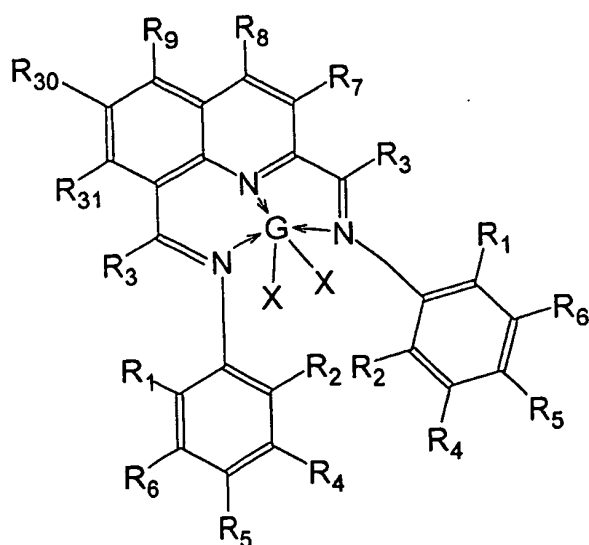
四、指定代表圖：

- (一) 本案指定代表圖為：(無)
- (二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)



(II)

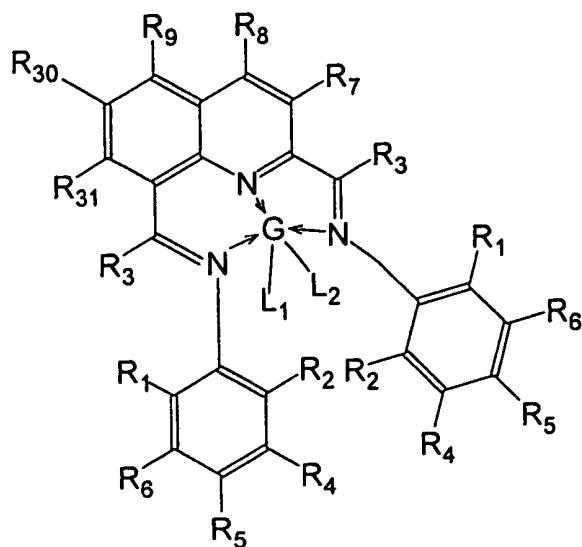
基-C₆H₃N=CCH₃)C₉H₅N]二氯化鐵，即二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基-κN)二次乙基]雙[2,6-二甲基苯胺-κN]]-化鐵；[2,8-雙(2,6-二甲基-C₆H₃N=CCH₃)C₉H₅N]二氯化鈷，即二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基-κN)二次乙基]雙[2,6-二甲基苯胺-κN]]-化鈷，(SP-5-14)-配位化合物；[2,8-雙(2,6-二甲基-4-甲基-C₆H₂N=CCH₃)C₉H₅N]二氯化鐵，即二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基-κN)二次乙基]雙[2,4,6-三甲基苯胺-κN]]-化鐵；及[2,8-雙(2,6-二甲基-4-甲基-C₆H₂N=CCH₃)C₉H₅N]二氯化鈷，即二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基-κN)二次乙基]雙[2,4,6-三甲基苯胺-κN]]-化鈷。

在另一態樣中，本發明係關於矽氫化含有矽烷基氫化物及含有至少一個不飽和基團之化合物之組合物的方法。該方法包含：(i)視情況在溶劑存在下使該組合物與式(I)之金屬錯合物接觸，從而使矽烷基氫化物與含有至少一個不飽和基團之化合物反應以產生含有金屬錯合物之矽氫化產物；及(ii)視情況自矽氫化產物移除金屬錯合物。

在又一態樣中，本發明係關於用於矽氫化含有矽烷基氫化物及含有至少一個不飽和基團之化合物之組合物的原位活化方法。該方法包含以下步驟：(i)提供催化劑前體，其係具有上述式(II)之結構式的錯合物；(ii)藉由在液體介質存在下使催化劑前體與活化劑接觸來活化催化劑前體，由此提供經活化催化劑，該液體介質含有至少一種選自由溶劑、矽烷基氫化物、含有至少一個不飽和基團之化合物及其組合組成之群之組份；(iii)在經活化催化劑存在下使矽

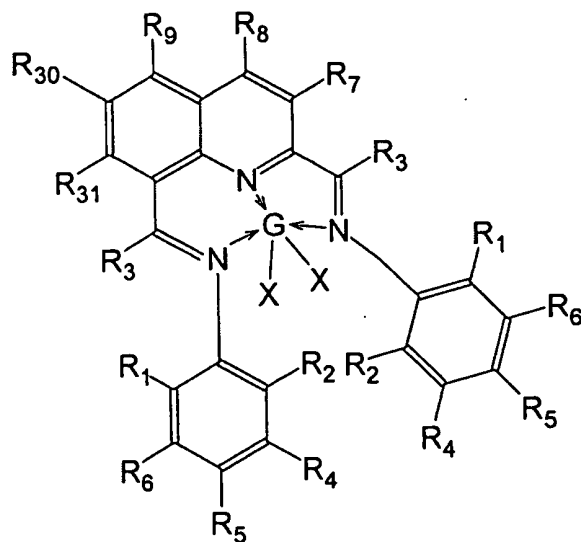
七、申請專利範圍：

1. 一種錯合物，其具有式(I)



(I),

或式(II)



(II),

其中：

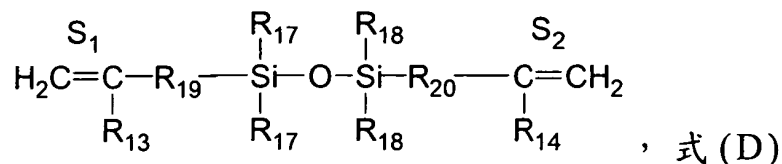
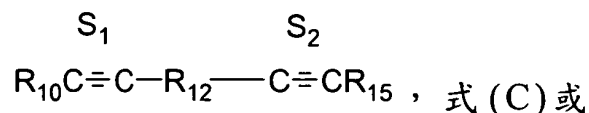
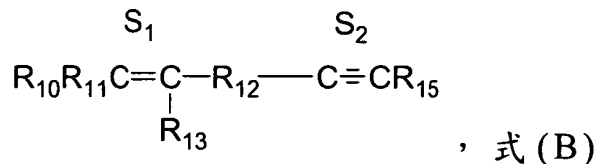
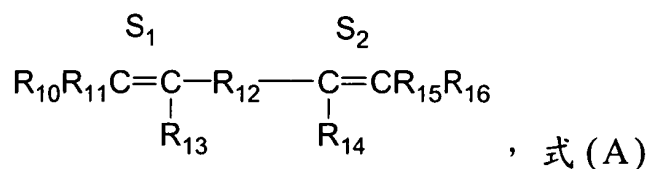
G係Mn、Fe、Ni或Co；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀及R₃₁在每次出現時獨立地為氫、惰性官能團、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中R₁至R₉、

R_{30} 及 R_{31} 中之每一者可視情況獨立地含有至少一個雜原子；

視情況， R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中彼此毗鄰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；

L_1 及 L_2 各自係C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、C2-C18烯烴或C2-C18炔烴，限制條件係當 L_1 及 L_2 係烯烴或炔烴時， L_1 及 L_2 經由烯烴或炔烴之不飽和位點與G鍵結，或 L_1 - L_2 一起係以下中之一者：



其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在每次出現時獨立地為氫、C1-C18烷基、C2-C18烯基或C2-C18炔基，其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況含有至少一個雜原子，且 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為

氫時視情況經取代；

R_{12} 在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、C2-C18烯基、C2-C18經取代烯基、C2-C18炔基、C2-C18經取代炔基、芳基、經取代芳基，其中 R_{12} 視情況含有至少一個雜原子；

視情況， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 中之任兩者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；

R_{17} 及 R_{18} 在每次出現時獨立地為烷基、經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_{17} 及 R_{18} 中之每一者視情況含有至少一個雜原子，且其中 R_{17} 與 R_{18} 視情況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；

R_{19} 及 R_{20} 在每次出現時獨立地為連接Si與C之共價鍵、烷基、經取代烷基或雜原子，其中 R_{19} 及 R_{20} 視情況含有至少一個雜原子；

其中 L_1 - L_2 經由不飽和位點 S_1 及 S_2 與G鍵結；且

X係陰離子；

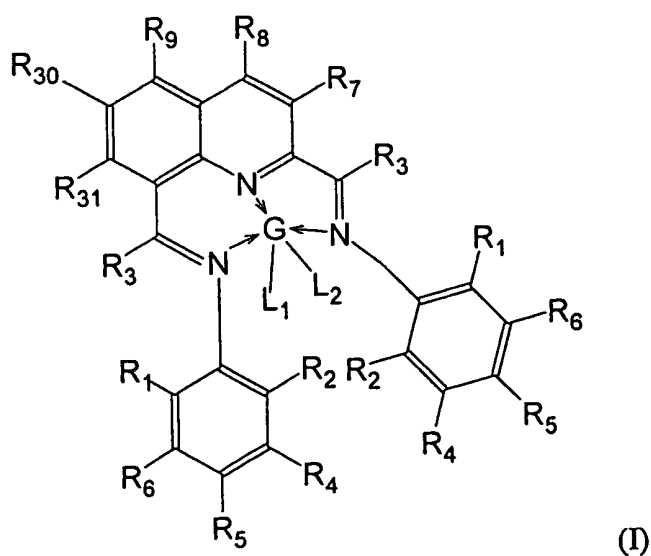
限制條件係式(II)不涵蓋以下錯合物：二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基- κ N)二次乙基]雙[2,6-二甲基苯胺- κ N]]-化鐵、二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基- κ N)二次乙基]雙[2,6-二甲基苯胺- κ N]]-化鈷,(SP-5-14)-配位化合物、二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基- κ N)二次乙基]雙[2,4,6-三甲基苯胺- κ N]]-化鐵及二氯[N,N'-[(2,8-喹啉二基- κ N)二次乙基]雙[2,4,6-三甲基苯胺- κ N]]-化鈷。

2. 如請求項1之式(I)或式(II)之錯合物，其中 R_1 及 R_2 在每次出現時獨立地為氫或甲基。
3. 如請求項1之式(I)或式(II)之錯合物，其中 R_5 係氫、甲基、乙基、正丙基或異丙基。
4. 如請求項1之式(I)或式(II)之錯合物，其中 R_3 係甲基。
5. 如請求項1之式(I)或式(II)之錯合物，其中 R_4 及 R_6 係氫。
6. 如請求項1之式(I)或式(II)之錯合物，其中 R_7 至 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 係氫。
7. 如請求項1之式(I)之錯合物，其中 L_1 及 L_2 中之每一者獨立地為 $-\text{CH}_2\text{SiR}^{60}_3$ ，且 R^{60} 在每次出現時為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基。
8. 如請求項1之式(I)之錯合物，其中 L_1 - L_2 係選自由以下組成之群：丁二烯、1,5-環辛二烯、二環戊二烯、降冰片二烯、三乙烯基環己烷、四甲基四乙烯基環四矽氧烷及二乙烯基四甲基二矽氧烷。
9. 如請求項1之式(II)之錯合物，其中X係 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $\text{CF}_3\text{R}^{40}\text{SO}_3^-$ 或 $\text{R}^{50}\text{COO}^-$ ，其中 R^{40} 係共價鍵或C1-C6烷基，且 R^{50} 係C1-C10烴基。
10. 如請求項9之錯合物，其中X係 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。
11. 如請求項1之式(I)或式(II)之錯合物，其中G係Fe。
12. 如請求項1之式(I)或式(II)之錯合物，其中該錯合物係固定於載體上。
13. 如請求項12之錯合物，其中該載體係選自由以下組成之群：碳、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。

14. 如請求項12之錯合物，其中 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中之至少一者含有與該載體共價鍵結之官能團。
15. 一種矽氫化含有矽烷基氫化物及含有至少一個不飽和基團之化合物的組合物之方法，該方法包含：(i)視情況在溶劑存在下使該組合物與式(I)之錯合物接觸，從而使該矽烷基氫化物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之矽氫化產物，及(ii)視情況自該矽氫化產物移除該錯合物，

其中該式(I)之錯合物係



其中：

G 係Mn、Fe、Ni或Co；

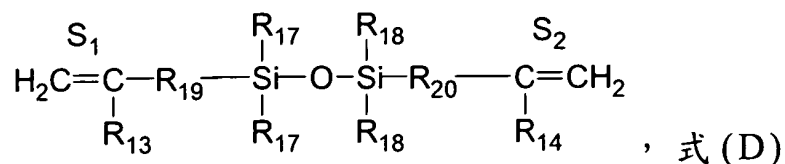
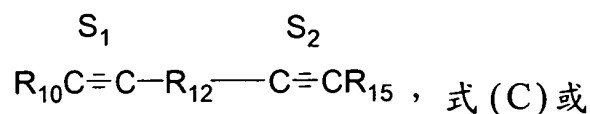
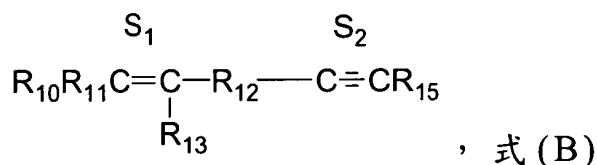
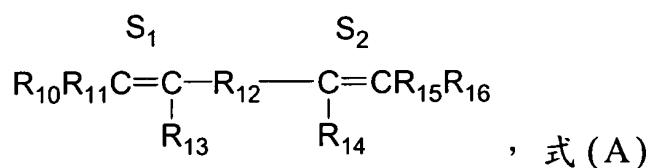
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 在每次出現時獨立地為氫、惰性官能團、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_1 至 R_9 、

R_{30} 及 R_{31} 中之每一者可視情況獨立地含有至少一個雜原子；

視情況， R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中彼此毗鄰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；

L_1 及 L_2 各自係C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、C2-C18烯烴或C2-C18炔烴，限制條件係當 L_1 及 L_2 係烯烴或炔烴時， L_1 及 L_2 經由烯烴或炔烴之不飽和位點與G鍵結，或

L_1 - L_2 一起係以下中之一者：



其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在每次出現時獨立地為氫、C1-C18烷基、C2-C18烯基或C2-C18炔基，其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況含有至

少一個雜原子，且 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況經取代；

R_{12} 在每次出現時獨立地為 C1-C18 烷基、C1-C18 經取代烷基、C2-C18 烯基、C2-C18 經取代烯基、C2-C18 炔基、C2-C18 經取代炔基、芳基、經取代芳基，其中 R_{12} 視情況含有至少一個雜原子；

視情況， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 中之任兩者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；

R_{17} 及 R_{18} 在每次出現時獨立地為烷基、經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_{17} 及 R_{18} 中之每一者視情況含有至少一個雜原子，且其中 R_{17} 與 R_{18} 視情況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；

R_{19} 及 R_{20} 在每次出現時獨立地為連接 Si 與 C 之共價鍵、烷基、經取代烷基或雜原子，其中 R_{19} 及 R_{20} 視情況含有至少一個雜原子；

其中 L_1 - L_2 經由不飽和位點 S_1 及 S_2 與 G 鍵結；且

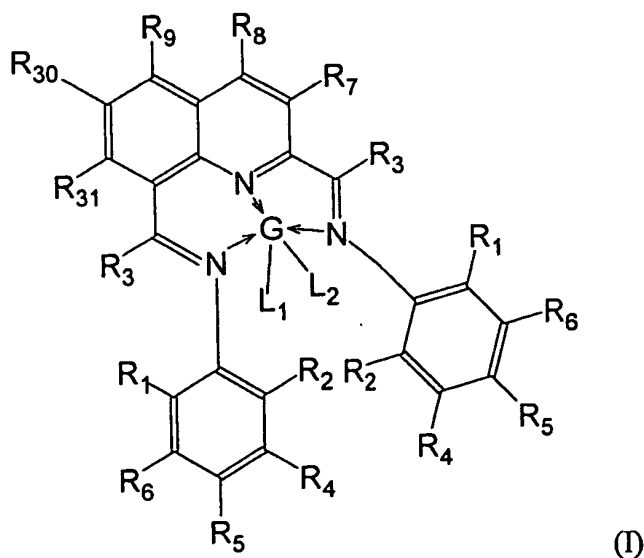
其中該矽烷基氫化物係 $Q_u T_v T_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ ，

其中 Q 係 $SiO_{4/2}$ ，T 係 $R'SiO_{3/2}$ ， T^H 係 $HSiO_{3/2}$ ，D 係 $R'_2SiO_{2/2}$ ， D^H 係 $R'HSiO_{2/2}$ ， M^H 係 $H_g R'_{3-g} SiO_{1/2}$ ，M 係 $R'_3 SiO_{1/2}$ ， 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' 視情況含有至少一個雜原子，g 具有 0 至 3 之值，p、u、v、y 及 z 中之每一者獨立地為 0 至 20，w 及 x 獨立地為 0 至 1000，限制條件係 $p+x+y$ 等於 1 至

3000，且滿足該矽烷基氫化物中所有元素之價數；且該含有不飽和基團之化合物係選自由以下組成之群：炔烴、C2-C18烯烴、不飽和芳基醚、乙烯基官能性矽烷及其組合。

16. 如請求項15之方法，其包含藉由磁性分離及/或過濾自該矽氫化產物移除該錯合物的步驟。
17. 如請求項15之方法，其中對於式(I)， L_1 及 L_2 中之每一者獨立地為 $-\text{CH}_2\text{SiR}^{60}_3$ ，且 R^{60} 在每次出現時為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基。
18. 一種矽氫化含有矽烷基氫化物及含有至少一個不飽和基團之化合物的組合物之方法，該方法包含：(i)視情況在溶劑存在下使該組合物與式(I)之錯合物接觸，從而使該矽烷基氫化物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之矽氫化產物，及(ii)視情況自該矽氫化產物移除該錯合物，

其中該式(I)之錯合物係



其中：

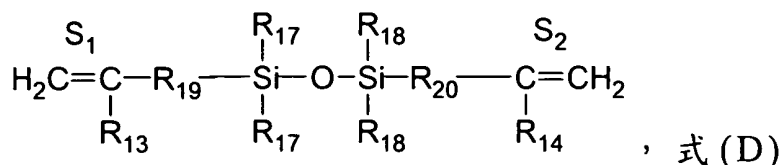
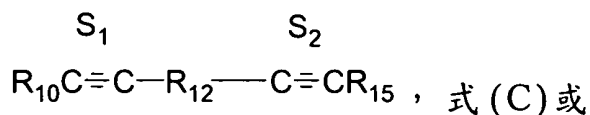
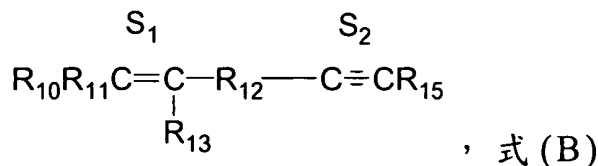
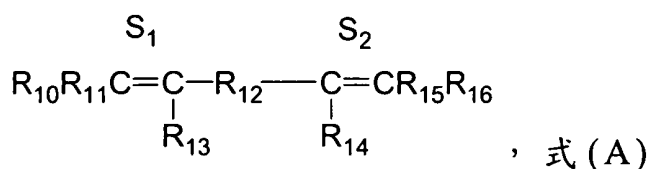
G係Mn、Fe、Ni或Co；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 在每次出現時獨立地為氫、惰性官能團、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_1 至 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中之每一者可視情況獨立地含有至少一個雜原子；

視情況， R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中彼此毗鄰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；

L_1 及 L_2 各自係C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基、經取代芳基、C2-C18烯烴或C2-C18炔烴，限制條件係當 L_1 及 L_2 係烯烴或炔烴時， L_1 及 L_2 經由烯烴或炔烴之不飽和位點與G鍵結，或

L_1 - L_2 一起係以下中之一者：



其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在每次出現時獨立地為氫、C1-C18烷基、C2-C18烯基或C2-C18炔基，其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況含有至少一個雜原子，且 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 及 R_{16} 在不為氫時視情況經取代；

R_{12} 在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、C2-C18烯基、C2-C18經取代烯基、C2-C18炔基、C2-C18經取代炔基、芳基、經取代芳基，其中 R_{12} 視情況含有至少一個雜原子；

視情況， R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 中之任兩者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；

R_{17} 及 R_{18} 在每次出現時獨立地為烷基、經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_{17} 及 R_{18} 中之每一者視情況含有至少一個雜原子，且其中 R_{17} 與 R_{18} 視情況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；

R_{19} 及 R_{20} 在每次出現時獨立地為連接Si與C之共價鍵、烷基、經取代烷基或雜原子，其中 R_{19} 及 R_{20} 視情況含有至少一個雜原子；

其中 L_1 - L_2 經由不飽和位點 S_1 及 S_2 與G鍵結；且

其中該矽烷基氫化物係選自由 $R_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $(\text{RO})_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $\text{HSiR}_a(\text{OR})_{3-a}$ 及其組合組成之群，其中R在每次出現時獨立地為C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中R視情況含有至少一個雜原子，且a在每次出

現時獨立地具有1至3之值；

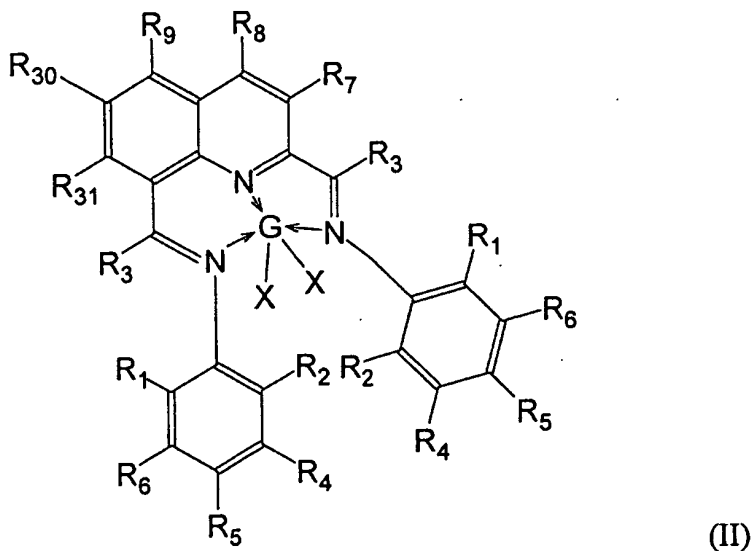
其中該含有不飽和基團之化合物係選自由以下組成之群：烷基封端之烯丙基聚醚、乙烯基官能化烷基封端之烯丙基或甲基烯丙基聚醚、炔烴、不飽和環烷基環氧化物、末端不飽和丙烯酸酯或丙烯酸甲酯、不飽和芳基醚、不飽和芳香族烴、不飽和環烷烴、乙烯基官能化聚合物、乙烯基官能化矽烷、乙烯基官能化聚矽氧及其組合。

19. 如請求項18之方法，其包含藉由磁性分離及/或過濾自該矽氫化產物移除該錯合物的步驟。
20. 一種矽氫化含有矽烷基氫化物及含有至少一個不飽和基團之化合物的反應混合物之方法，該方法包含：
 - (i) 提供催化劑前體，其係具有式(II)之結構式之錯合物；
 - (ii) 藉由在液體介質存在下使該催化劑前體與活化劑接觸來活化該催化劑前體，由此提供經活化催化劑，其中該液體介質含有至少一種選自由溶劑、該矽烷基氫化物、該含有至少一個不飽和基團之化合物及其組合組成之群之組份；
 - (iii) 在該經活化催化劑存在下使該矽烷基氫化物與該含有至少一個不飽和基團之化合物反應，以產生含有該經活化催化劑或其衍生物之矽氫化產物，

其中步驟(ii)係在步驟(iii)之前不久或與其同時實施；及

(iv)視情況移除該經活化催化劑或其衍生物，

其中該式(II)之錯合物係



其中：

G係Mn、Fe、Ni或Co；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 在每次出現時獨立地為氫、惰性官能團、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_1 至 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中之每一者可視情況獨立地含有至少一個雜原子；

視情況， R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中彼此毗鄰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X係陰離子；

其中該矽烷基氫化物係 $Q_u T_v T_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ ，

其中Q係 $SiO_{4/2}$ ，T係 $R'SiO_{3/2}$ ， T^H 係 $HSiO_{3/2}$ ，D係 $R'_2SiO_{2/2}$ ， D^H 係 $R'HSiO_{2/2}$ ， M^H 係 $H_g R'_{3-g}SiO_{1/2}$ ，M係

$R'_3SiO_{1/2}$ ， 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' 視情況含有至少一個雜原子， g 具有0至3之值， p 、 u 、 v 、 y 及 z 中之每一者獨立地為0至20， w 及 x 獨立地為0至1000，限制條件係 $p+x+y$ 等於1至3000，且滿足該矽烷基氫化物中所有元素之價數，

其中該含有不飽和基團之化合物係選自由以下組成之群：炔烴、C2-C18烯烴、不飽和芳基醚、乙烯基官能性矽烷及其組合。

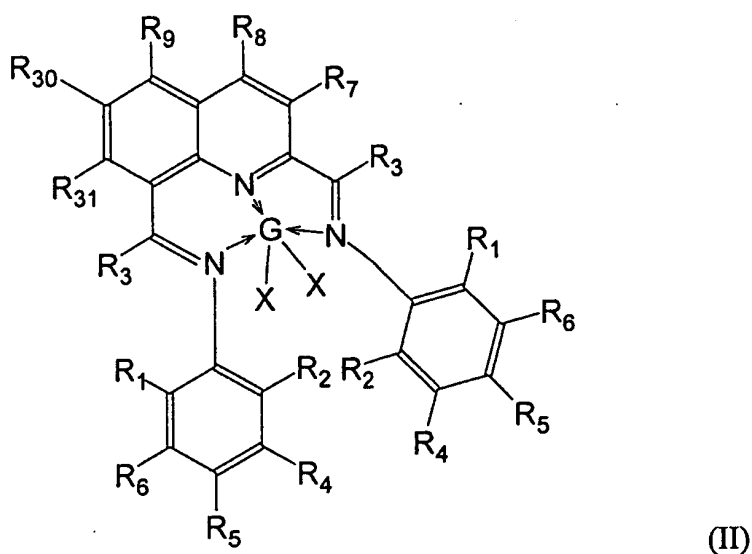
21. 如請求項20之方法，其中該活化劑係相對於二茂鐵之還原電位負於-0.6 v之還原劑。
22. 如請求項21之方法，其中該還原劑係選自由以下組成之群：萘化鈉、 $Mg(\text{丁二烯}) \cdot 2THF$ 、 $NaEt_3BH$ 、 $LiEt_3BH$ 、 $Mg(\text{蒽}) \cdot 3THF$ 、二異丁基氫化鋁及其組合。
23. 一種矽氫化含有矽烷基氫化物及含有至少一個不飽和基團之化合物的反應混合物之方法，該方法包含：
 - (i) 提供催化劑前體，其係具有式(II)之結構式之錯合物；
 - (ii) 藉由在液體介質存在下使該催化劑前體與活化劑接觸來活化該催化劑前體，由此提供經活化催化劑，其中該液體介質含有至少一種選自由溶劑、該矽烷基氫化物、該含有至少一個不飽和基團之化合物及其組合組成之群之組份；
 - (iii) 在該經活化催化劑存在下使該矽烷基氫化物與該含有至少一個不飽和基團之化合物反應，以產生含有該經

活化催化劑或其衍生物之矽氫化產物；及

(iv)視情況移除該經活化催化劑或其衍生物，

其中步驟(ii)係在步驟(iii)之前不久或與其同時實施；且

其中該式(II)之錯合物係



其中：

G係Mn、Fe、Ni或Co；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 在每次出現時獨立地為氫、惰性官能團、C1-C18烷基、C1-C18經取代烷基、芳基或經取代芳基，其中 R_1 至 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中之每一者可視情況獨立地含有至少一個雜原子；

視情況， R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} 及 R_{31} 中彼此毗鄰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X係陰離子；

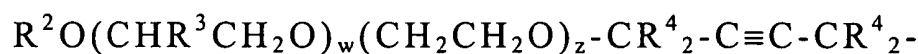
其中該矽烷基氫化物係選自由 R_aSiH_{4-a} 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $HSiR_a(OR)_{3-a}$ 及其組合組成之群，其中 R 在每次出現時獨立地為 C1-C18 烷基、C1-C18 經取代烷基、芳基、經取代芳基，其中 R 視情況含有至少一個雜原子，且 a 在每次出現時獨立地具有 1 至 3 之值，且

其中該含有不飽和基團之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、炔烴、不飽和環烷基環氧化物、末端不飽和丙烯酸酯或丙烯酸甲酯、不飽和芳基醚、不飽和芳香族烴、不飽和環烷烴、乙烯基官能化聚合物、乙烯基官能化矽烷、乙烯基官能化聚矽氧及其組合。

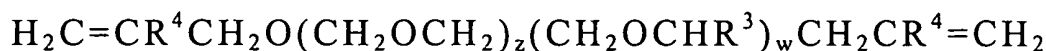
24. 如請求項 18 之方法，其中該含有不飽和基團之化合物係具有以下通式之聚氧基伸烷基：



式 (III)



式 (IV)



式 (V)

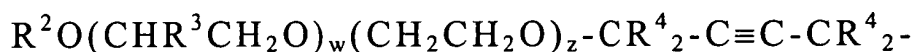
其中 R^1 在每次出現時為含有 2 至 10 個碳原子之不飽和有機基團， R^2 在每次出現時獨立地為乙烯基或具有 1 至 8 個碳原子之聚醚封端基團， R^3 及 R^4 在每次出現時獨立地為

單價烴基， z 在每次出現時為0至100(包含0及100)， R^5 在每次出現時獨立地為氫、乙烯基、或具有1至8個碳原子之聚醚封端基團，且 w 在每次出現時為0至100(包含0及100)。

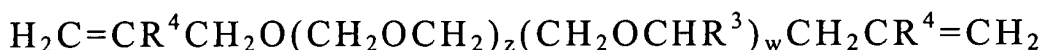
25. 如請求項23之方法，其中該含有不飽和基團之化合物係具有以下通式之聚氧基伸烷基：



式(III)



式(IV)



式(V)

其中 R^1 在每次出現時為含有2至10個碳原子之不飽和有機基團， R^2 在每次出現時獨立地為乙烯基或具有1至8個碳原子之聚醚封端基團， R^3 及 R^4 在每次出現時獨立地為單價烴基， z 在每次出現時為0至100(包含0及100)， R^5 在每次出現時獨立地為氫、乙烯基、或具有1至8個碳原子之聚醚封端基團，且 w 在每次出現時為0至100(包含0及100)。