



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 09 377 T2** 2006.10.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 453 842 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 09 377.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/36026**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 793 906.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/050130**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.09.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.10.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C07F 15/00** (2006.01)
C07F 7/14 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
17229 07.12.2001 US

(73) Patentinhaber:
Dow Corning Corp., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:
**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
**ROY, Aroop, Midland, MI 48642, US; TAYLOR,
Richard, Midland, MI 48642, US**

(54) Bezeichnung: **ALKEN-PLATIN-SILYL KOMPLEXE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Alken-Platin-Silyl-Komplexe, beschrieben durch Formel (I) $(\text{COD})\text{Pt}(\text{SiR}^1_{3-n})_2\text{Y}_n$, wobei jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus organischen Gruppen, Halogenatomen und Siloxygruppen, jedes Y eine unabhängig voneinander ausgewählte zwei-bindige verbrückende Gruppe zwischen den Siliciumatomen ist, die an Platin gebunden sind, n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist und COD gleich 1,5-Cyclooctadien ist.

[0002] Platinverbindungen und -komplexe sind gut bekannte Katalysatoren für organische Reaktionen, wie z. B. die Hydrosilylierung (oder Hydrosilylierung), im Allgemeinen in Mengen von 5 bis 100 ppm Mol pro Mol nichtaromatische Mehrfachbindung.

[0003] Die EP-A-0850943 beschreibt ein Verfahren für die Hydrosilylierung eines Alkens in Gegenwart eines Platinkatalysators. Der Katalysator kann durch Mischen einer Platinverbindung mit einem Siloxan, das wenigstens eine nichtaromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung enthält und wenigstens einem Silan, das wenigstens eine Si-H-Gruppe hat, und der darauffolgenden Zugabe von Cyclooctadien hergestellt werden.

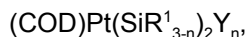
[0004] Die EP-A-0785202 beschreibt auch ein Hydrosilylierungsverfahren unter Verwendung eines Platinkatalysators, der ein Reaktionsprodukt eines Platinhalogenids mit einer Organosiliciumverbindung mit einer endständigen aliphatischen Ungesättigtheit sein kann.

[0005] Die EP-A-0785204 beschreibt einen weiteren Platinkatalysator für ein Hydrosilylierungsverfahren, welcher ein Cycloalkadien-Platin-Komplex ist.

[0006] Viele sogenannte homogene Platinhydrosilylierungskatalysatoren, einschließlich des gut bekannten Speier-Katalysators und Karstedt-Katalysators, leiden an einem oder mehreren Nachteilen, obwohl sie eine breite Anwendung finden, wie z. B. den Verlust an aktivem Platin durch Fällung bei hohen Temperaturen, niedrige Katalysationsraten für raumeinnehmende oder deaktivierte Alkene und gleichzeitig auftretende Nebenreaktionen, wie z. B. die Isomerisierung des Olefins. Es ist daher wünschenswert Platinhydrosilylierungskatalysatoren zu finden, die einen oder mehrere der oben genannten Nachteile überwinden, an denen viele der bekannten Katalysatoren für generelle Zwecke leiden, die außerdem leicht hergestellt werden können, relativ günstig sind und hohe Reaktionsraten liefern können. Eine weitere positive Eigenschaft solcher Katalysatoren wäre die Fähigkeit die ursprüngliche Menge Katalysator ohne den Verlust an Aktivität wiederverwenden zu können, da Platin ein rares und wertvolles Metall ist, das in der Natur nur sehr wenig vorkommt.

[0007] Die Erfinder haben nun neue Alken-Platin-Silyl-Komplexe entdeckt, die sehr aktive Katalysatoren sind und die oben gewünschten Qualitäten bezüglich der Robustheit, der Homogenität, der leichten Synthetisierbarkeit und der Aufrechterhaltung der Aktivität für wiederholte Verwendungen erfüllen.

[0008] Die vorliegende Erfindung ist eine Klasse von Alken-Platin-Silyl-Komplexen, beschrieben durch die Formel (I)



wobei jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus organischen Gruppen, Halogenatomen und Siloxygruppen, jedes Y eine unabhängig voneinander ausgewählte zwei-bindige verbrückende Gruppe zwischen den Siliciumatomen ist, die an Platin gebunden sind, n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist und COD gleich 1,5-Cyclooctadien ist. Ein Verfahren zur Herstellung dieser Komplexe ist auch beschrieben.

[0009] In der Formel (I) ist jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt aus organischen Gruppen, Halogenatomen und Siloxygruppen. Der Begriff „organische Gruppen“, wie er hierin verwendet wird, bedeutet Gruppen, die Kohlenstoffketten oder -ringe haben, und die Substituenten, die an diese Kohlenstoffketten oder -ringe gebunden sind, können Wasserstoffatome, Halogenatome und Sauerstoff umfassen, wobei der Sauerstoff auch zwei Kohlenstoffketten verbinden kann oder direkt an ein Siliciumatom gebunden sein kann. Bevorzugte organische Gruppen schließen Alkylgruppen, die 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, Arylgruppen, die 6 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, und sauerstoffhaltige organische Gruppen ein.

[0010] Die Alkylgruppen, die 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, gemäß R^1 können linear, verzweigt oder cyclisch sein. Die Alkylgruppen können auch unsubstituiert sein oder mit Halogenatomen oder Sauerstoffgruppen substituiert sein. Beispiele für unsubstituierte Alkylgruppen gemäß R^1 schließen Methyl, Ethyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Dodecyl, Octadecyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclohexylmethyl, 2-Cyclohexylethyl und Norbornyl ein. Beispiele für substituierte Alkylgruppen gemäß R^1 schließen Chlormethyl, 3-Chlorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, Fluorocyclohexyl und Methoxycyclohexyl ein. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl und 3,3,3-Trifluorpropyl, wobei Methyl und 3,3,3-Trifluorpropyl am meisten bevorzugt sind.

[0011] Die Arylgruppen, die 6 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, gemäß R^1 können unsubstituiert sein oder mit Halogenatomen oder Sauerstoffgruppen substituiert sein. Beispiele von unsubstituierten Arylgruppen gemäß R^1 schließen Phenyl, Toly, Xylyl, Bi-

phenyl, Benzyl und Naphthyl ein. Beispiele für substituierte Arylgruppen gemäß R^1 schließen Chlorphenyl, Methoxyphenyl und Pentafluorphenyl ein. Bevorzugte Arylgruppen sind Phenyl, Toly und Chlorphenyl.

[0012] Die sauerstoffhaltigen organischen Gruppen gemäß R^1 sind Gruppen, die einen Sauerstoffrest entweder direkt an ein Siliciumatom gebunden haben, die zwei Kohlenstoffketten miteinander verbinden, oder als ein Substituent einer Kohlenstoffkette vorliegen. Bevorzugte sauerstoffhaltige organische Gruppen schließen Alkoxygruppen und Acyloxygruppen ein.

[0013] Die Alkoxygruppen haben eine Formel, die durch $-OR^2$ beschrieben wird, wobei R^2 eine Alkylgruppe ist, die 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfasst. Die Alkylgruppe gemäß R^2 kann substituiert oder unsubstituiert sein. Beispiele für R^2 sind wie oben für die Alkylgruppen gemäß R^1 beschrieben. Spezifische Beispiele für Alkoxygruppen, die gemäß der Erfindung verwendbar sind, schließen Methoxy, Ethoxy, 2-Chlorethoxy, tert.-Butoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Pentoxy, Cyclohexoxy, Methoxyethoxy, Bromcyclohexoxy und Methylcyclohexoxy ein. Bevorzugt ist R^2 eine Alkylgruppe, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome umfasst.

[0014] Die Acyloxygruppen haben eine Formel, die durch $-O(C=O)-R^3$ beschrieben wird, wobei R^3 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Alkylgruppen, die 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, und Arylgruppen, die 6 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen. Die Alkylgruppen und Arylgruppen gemäß R^3 können substituiert oder unsubstituiert sein. Beispiele für die Alkylgruppen, die 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, und die Arylgruppen, die 6 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, gemäß R^3 sind wie oben für R^1 beschrieben. Spezifische Beispiele für Acyloxygruppen, die gemäß der Erfindung verwendbar sind, schließen Acetox, Propionyloxy, Benzoyloxy, Chloracetox, Dichloracetox, Trichloracetox und Trifluoracetox ein. Bevorzugt ist R^3 eine Alkylgruppe, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome umfasst, am meisten bevorzugt ist R^3 eine Methylgruppe.

[0015] In Formel (I) kann jedes R^1 auch Halogenatome umfassen. Beispiele für diese Halogenatome schließen Chlor-, Brom-, Fluor- und Jodatome ein. Bevorzugte Halogenatome sind Chlor, Brom und Fluor, wobei Chlor und Brom am meisten bevorzugt sind.

[0016] Jedes R^1 kann auch Siloxygruppen umfassen. Es ist bevorzugt, dass die Siloxygruppen die Formel $-(OSiR^4)_n-X$ haben, wobei jedes R^4 und X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Alkylgruppen, die 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, Arylgruppen, die 6 bis 25 Kohlenstoffatome umfassen, Halogenatomen und sauerstoffhaltigen organischen

Gruppen, und n gleich 1 bis 6 ist. Beispiele für die Alkylgruppen und Arylgruppen gemäß R^4 und X sind wie oben für R^1 beschrieben. Beispiele für sauerstoffhaltige organische Gruppen sind auch wie oben für R^1 beschrieben. Bevorzugte Siloxygruppen schließen $-OSiMe_3$, $-OSiMe_2Ph$, $-OSiMe_2CH_2CH_2CF_3$ und $-OSiMe_2OSiMe_3$ ein, wobei Me Methyl bedeutet und Ph Phenyl bedeutet.

[0017] Es ist am meisten bevorzugt, dass jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Methyl, Phenyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und Chlor.

[0018] In der Formel (I) ist jede Y-Gruppe unabhängig voneinander ausgewählt aus einer zweibindigen verbrückenden Gruppe zwischen den Siliciumatomen, die an Platin gebunden sind. Diese zweibindige verbrückende Gruppe kann $-(OSiR^1)_m-O$ -Einheiten umfassen, wobei R^1 wie oben beschrieben ist und m von 0 bis 3 ist, oder zweibindige Kohlenwasserstoffgruppen, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome umfassen. Z. B. kann die verbrückte Siloxystruktur auf lineare Siloxane, cyclische Siloxane oder Silsesquioxane bezogen sein und die verbrückende Kohlenwasserstoffstruktur kann ein Alkyl sein, wie z. B. CH_2CH_2 oder ein Arylen, wie z. B. Orthophenylen.

[0019] Der tiefgestellte Parameter n beschreibt, wie viele R^1 -Gruppen und Y-Gruppen an jedes Siliciumatom, welches an Platin gebunden ist, gebunden sind. Der tiefgestellte Parameter n ist eine ganze Zahl von 0 bis 3. Bevorzugt ist n gleich 0 oder 1.

[0020] Der andere wichtige Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist COD, welches 1,5-Cyclooctadien ist. Das COD ist an Platin in einem Eta-4-Bindemodus gebunden.

[0021] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf Verfahren zum Inkontaktbringen von COD, Platin und SiH-haltigen Silanen oder Siloxanen in ausreichenden Mengen, um die Alken-Platin-Silyl-Komplexe, die durch Formel (I) $(COD)Pt(SiR^1_{3-n})_2Y_n$ beschrieben sind, worin R^1 , Y, n und COD wie oben beschrieben sind, herzustellen. Diese Verfahren schließen das Vormischen des CODs und des SiH-haltigen Silans oder Siloxans vor der Zugabe der Verbindung, die Platin enthält, und das Vormischen des COD und der Verbindung, die Platin enthält, vor der Zugabe des SiH-haltigen Silans oder Siloxans ein. In jedem Falle werden das COD und das SiH-haltige Silan oder Siloxan in Mengen zugegeben, die ausreichen, um den Alken-Platin-Silyl-Komplex, der durch die Formel (I) beschrieben ist, zu bilden.

[0022] Die Verbindung, die Platin enthält, die in dem oben genannten Verfahren verwendet wird, kann ein Metallsalz oder ein Komplex sein, welcher üblicherweise anorganische Liganden, wie z. B. Halide oder

Acetate, einschließt. Beispiele des Platins, das in diesem Verfahren verwendbar ist, schließen Platindiacetat, Bis(acetylacetonat)platin, PtCl_2 , H_2PtCl_6 , PtCl_4 und CODPtCl_2 ein. Bevorzugte Platinkomplexe sind PtCl_2 und CODPtCl_2 wegen der Einfachheit deren Verwendung. Die Platinverbindung kann eine einzelne Spezies oder eine Mischung von zwei oder mehr Spezies sein.

[0023] Die SiH-Gruppe kann an ein Silanmolekül oder Siloxanmolekül gebunden sein. Es können eine oder mehrere SiH-Gruppen pro Silan- oder Siloxanmolekül vorliegen. Beispiele von SiH-haltigen Silanen, die in dem oben genannten Verfahren verwendbar sind, schließen HSiMeCl_2 , HSiCl_3 , ClMe_2SiH , PhMe_2SiH , 1,2-Bisdimethylsilylethan und 1,2-Bisdimethylsilylbenzol ein, wobei Me Methyl bedeutet und Ph Phenyl bedeutet. Beispiele von SiH-haltigen Siloxanen, die in dem obigen Verfahren verwendbar sind, schließen 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan, Pentamethyldisiloxan, $(\text{HSiO}_{3/2})_8$, 1,1,2,2-Tetramethyldisiloxan, 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan ein. Das SiH-haltige Silan oder Siloxan kann eine einzelne Spezies oder eine Mischung von zwei oder mehr Spezies sein.

[0024] Die Mengen an COD, Platin und SiH-Gruppen, die erforderlich sind, um die Alken-Platin-Silyl-Komplexe der vorliegenden Erfindung herzustellen, werden sich unterscheiden, abhängig davon, welcher Platintyp verwendet wird. Im Allgemeinen sollte für jeden anionischen Liganden (z. B. Halid, Acetat usw.), der aus dem Platin entfernt wird, wenigstens eine SiH-Gruppe zugegeben werden. Zwei zusätzliche SiH-Gruppen für jedes Platinatom sind ebenso notwendig, um das kompositionelle Erfordernis der katalytischen Struktur zu erfüllen. Die obere Grenze an SiH-Gruppen, die verwendet werden können, wird von den Reaktionsbedingungen abhängen; jedoch, wenn ein vielfacher Überschuss verwendet wird, wird sich der Alken-Platin-Silyl-Komplex nicht bilden, oder er kann schnell zerstört werden. Bevorzugt ist die minimale Anzahl an SiH-Gruppen, die notwendig ist, die Anzahl der anionischen Liganden an dem Platin, die als Silan entfernt werden (wie einem nichtreaktiven Salz gegenübergestellt) plus 2. Daher, wenn PtCl_2 oder CODPtCl_2 verwendet wird, sind wenigstens 4 SiH-Gruppen für jedes PtCl_2 - oder CODPtCl_2 -Molekül erforderlich, bevorzugt 4 SiH-Gruppen auf derselben Basis. Wenn der Alken-Platin-Silyl-Komplex in situ während einer Hydrosilylierungsreaktion hergestellt wird, dann ist es nicht notwendig, gesondert SiH-Gruppen für jeden anorganischen Liganden an dem Platin zuzugeben, weil der Katalysator diese in situ aus den SiH-Gruppen des zugegebenen Silans bildet und dann die Hydrosilylierungskatalyse des Alkens mit den weiteren SiH-Gruppen, die zugegeben werden, startet.

[0025] Die Menge an COD, die zu der Reaktionsmi-

schung zugegeben wird, ist kritisch in dem Sinne, dass stets nahezu wenigstens 3 Mole COD für jedes Mol Platin zugegeben werden müssen. Die gesamte Menge an COD, die erforderlich ist, wird teilweise von der Menge an verwendetem SiH bestimmt, da für jedes SiH, das verwendet wird, um einen anionischen Liganden zu entfernen, die H-Komponente über eine Hydrierung entfernt werden muss. Bevorzugt sollten von 3 bis 20 Mole COD für jedes Mol Platin zugegeben werden, wobei die obere Grenze an COD nur durch einen zerstörerischen Effekt des Überschusses an COD auf die katalytische Aktivität bei der Hydrosilylierung bestimmt. Einiges an COD kann zu der Mischung bereits an Platin gebunden zugegeben werden, z. B. wenn es als CODPtCl_2 zugegeben wird, oder es kann alles als eine getrennte Komponente zugegeben werden.

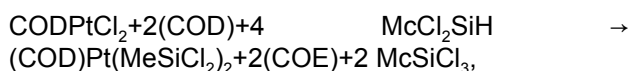
[0026] Die Reihenfolge der Zugabe der Bestandteile COD, Platinverbindung und SiH-haltige Silane oder Siloxane ist wichtig für die Bildung der Alken-Platin-Silyl-Komplexe. Im Allgemeinen muss das COD ebenfalls vorliegen, wenn das SiH-haltige Silan oder Siloxan mit Platin in Kontakt kommt. Es ist jedoch nicht kritisch, ob das COD und das SiH-haltige Silan oder Siloxan vor der Zugabe zu der Platinverbindung vorgemischt sind oder ob das COD und die Platinverbindung vor der Zugabe des SiH-haltigen Silans oder Siloxans vorgemischt sind. Die bevorzugte Reihenfolge der Zugabe für die Herstellung der Alken-Platin-Silyl-Komplexe der vorliegenden Erfindung ist die Zugabe des SiH-haltigen Silans oder Siloxans zu einer Mischung aus Platin und COD.

[0027] Das In-Kontakt-Bringen der Bestandteile kann durch irgendein Verfahren, das im Stand der Technik bekannt ist, erfolgen. Bevorzugt erfolgt das In-Kontakt-Bringen durch Mischen mit einem mechanischen Rührer oder Mischer. Das In-Kontakt-Bringen wird bevorzugt mit den Reaktanten in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt, obwohl eine unverdünnte Reaktion technisch durchführbar ist. Lösungsmittel, die bekannt sind, mit Platin zu komplexieren, oder die entdeckt werden, mit Platin zu komplexieren, sollten vermieden werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel schließen Benzol, Toluol, Dichlormethan, Chloroform und 1,2-Dichlorethan ein.

[0028] Die Temperatur, bei der die Reaktion laufen gelassen wird, ist nicht kritisch, unter der Voraussetzung, dass jeder der Reaktanten in der Mischung verbleibt. Es sollte jedoch so verstanden werden, dass verschiedene SiH-haltige Silane oder Siloxane unter verschiedenen Bedingungen bezüglich Temperatur, Druck oder Lösungsmittel reagieren. Im Allgemeinen kann die Reaktion bei Temperaturen von ungefähr 20°C bis 100°C durchgeführt werden und Temperaturen von 32°C bis 70°C sind bevorzugt. Wenn es notwendig ist sicherzustellen, dass die Reaktanten in der Mischung bei der Temperatur, bei der die Reakti-

on laufen gelassen wird, verbleiben, kann auch Druck angelegt werden.

[0029] Ein bevorzugter Alken-Platin-Silyl-Komplex, der durch die Formel (I) beschrieben wird, worin n gleich 0 ist, kann wie folgt hergestellt werden:



wobei COD wie oben beschrieben ist, Me Methyl ist und COE Cycloocten ist. Obwohl wir nicht durch irgendeine Theorie eingeengt werden wollen, glauben die Erfinder, dass die zwei Schlüsselreaktionen in dem oben genannten Verfahren das Entfernen des Chlorids vom Platin als Chlorsilan und das Entfernen des Wasserstoffs vom SiH über die Hydrierung von COD sind.

[0030] Die Alken-Platin-Silyl-Komplexe der vorliegenden Erfindung sind als Katalysatoren für Hydrosilylierungsreaktionen verwendbar. Der Alken-Platin-Silyl-Komplex kann getrennt zu der Reaktionsmischung zugegeben werden oder in situ während der Hydrosilylierungsreaktion gebildet werden.

[0031] Im Allgemeinen können Hydrosilylierungsprodukte durch Mischen der Bestandteile hergestellt werden, umfassend (A) wenigstens ein Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens ein organisches Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung; (B) wenigstens ein Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe; und (C) einen Alken-Platin-Silyl-Komplex, beschrieben durch die Formel (I) $(\text{COD})\text{Pt}(\text{SiR}^1_{3-n})_2\text{Y}_n$, worin R^1 , Y, n und COD wie oben beschrieben sind.

[0032] Es gibt viele Verfahren, die angewendet werden können, um den Alken-Platin-Silyl-Komplex in situ während einer Hydrosilylierungsreaktion zu bilden. Z. B. kann man COD, Platin und wenigstens ein Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens ein organisches Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mischen und dann zu der Vormischung wenigstens ein Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe zugeben.

[0033] Ein weiteres in situ-Verfahren schließt das Mischen von COD, wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe und wenigstens ein Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens ein organisches Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und dann die Zugabe des Platins zu der Vormischung ein.

[0034] Ein weiteres in situ-Verfahren schließt das Mischen von Platin, wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe und wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens einem organischen Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und dann der Zugabe von COD zu der Vormischung ein.

[0035] Bei jedem dieser Verfahren ist die Reihenfolge der Zugabe jedes der Bestandteile, die die Vormischung bilden, kritisch in Bezug darauf, dass das Silan oder das Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder das wenigstens eine organische Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung vorliegen muss bevor oder zur selben Zeit, wie das Silan oder das Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe mit dem Platin gemischt wird. Wenn sich der Katalysator jedoch in situ während einer Hydrosilylierungsreaktion bildet, ist es nicht notwendig, SiH-haltige Gruppen getrennt von dem SiH-haltigen Silan oder Siloxan, das für die Hydrosilylierung verwendet wird, zuzugeben.

[0036] Die SiH-haltigen Silane oder Siloxane, die Silane oder Siloxane mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und die organischen Materialien mit nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, die für die Hydrosilylierungsreaktion verwendbar sind, können irgendwelche solcher Materialien, die im Stand der Technik bekannt sind, einschließen.

[0037] Die folgenden Beispiele sind nur darstellend und sollen nicht so verstanden werden, dass sie die Erfindung einschränken. Wie es hierin verwendet wird, stellt Me Methyl dar, COD ist 1,5-Cyclooctadien.

Beispiel 1 Herstellung von $(\text{COD})\text{Pt}(\text{SiMeCl}_2)_2$

[0038] Eine 100-ml-Dreihals-14/20RB-Flasche, ausgestattet mit Teflonmanschetten, einem Kondensator für Wasser, einem Tropftrichter und einem Teflonrührstab, wurde mit $\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2$ (0,015 Mol, 5,61 g, Johnson-Matthey, N. J.) beladen und für 10 min bei 1–2 mm Hg evakuiert. Die Flasche wurde mit trockenem Stickstoff wiederbefüllt. COD (5,5 ml, 0,045 Mol, Aldrich Chemical, WI) und siebgetrocknetes CDCl_3 (10 ml, ISOTEC, Inc., OH) wurden dann in die Flasche über eine Spritze zugegeben. Methylchlorosilan (6,6 ml, 0,0612 Mol, Dow Corning, MI) wurde in den Tropftrichter übertührt und mit 5 ml CDCl_3 verdünnt. Die Flasche wurde dann mit einem Wasser- oder Siliconflüssigkeitsbad auf 60–65°C erhitzt und das Methylchlorosilan wurde zu der gerührten Aufschlämmung in der Flasche zugegeben. Der Trichter wurde mit 2 ml CDCl_3 gespült. Die Mischung wurde

auf 72–75°C erwärmt, bis sie vollständig transparent und klar wurde (30–45 min). Die Badtemperatur wurde dann schnell auf 48–50°C abgesenkt und die Mischung wurde bei dieser Temperatur für 2–3 Stunden erwärmt, wobei sich nach der Hälfte der Zeit ein weißes Präzipitat, das das Produkt (COD)Pt(SiMeCl₂)₂ enthielt, bildete (abhängig von der Konzentration in CDCl₃). Die Mischung wurde dann über Nacht bei 30–32°C gerührt. Es wurde die vollständige Umwandlung in das Produkt erhalten (wie aus ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Analysen bestätigt, die charakteristische Signale für diese Verbindung ergeben. Zusätzlich charakterisierte eine Röntgenstrahlkristallstrukturanalyse auch den Platinkomplex) und die Lösung oder der feste Komplex ist zu diesem Zeitpunkt bereit für die Verwendung als Katalysator. Einfaches Chloroform (d. h. CHCl₃) kann leicht das Deuteriochloroform (CDCl₃) für die Herstellung des Komplexes ersetzen, vorausgesetzt, dass das reguläre Chloroform nicht stabilisiert ist oder mit Amylenen stabilisiert ist und nicht mit einem Alkohol, welcher mit den SiH-Cl-Bindungen reagieren wird und auch auf andere Weise den Komplex zerstören kann.

[0039] Eine weitere Reinigung des Katalysators wurde wie folgt durchgeführt. Wasserfreie Hexane (30 ml, Aldrich Chemical) wurden zu der Flasche zugegeben und die Mischung bei –78°C für eine Stunde gerührt, um die vollständige Ausfällung von (COD)Pt(SiMeCl₂)₂ zu erleichtern. Der weiße Feststoff wurde kalt gefiltert und mit drei 12–15-ml-Portionen trockener Hexane gewaschen. Der mikrokristalline Feststoff auf dem Filter wurde unter Vakuum getrocknet und in die Originalflasche zurücküberführt. Die Rohausbeute des Produktes: 94–95 %. Wenn es gewünscht ist, kann der ungereinigte Feststoff nun weiter gereinigt werden über Lösen in CDCl₃ (oder CHCl₃) (30 ml, Erwärmen auf 30–35°C), welches zugegebenes COD mit 1-1,5 Mol COD/Mol Pt enthält, einer zweiten Filtration (und Waschen mit 5–10 ml CDCl₃), gefolgt von Rekristallisierung über Lagerung in einem Tiefkühler bei –20°C, um farblose Kristalle aus reinem Pt(COD)(SiMeCl₂)₂ zu erhalten.

Katalysebeispiele

[0040] Um zu demonstrieren, dass die obige Verbindung der aktuelle aktive Katalysator ist (in seinem Ruhezustand, bereit katalytische Zyklen ohne die Notwendigkeit von Aktivierungsschritten zu beginnen), wurde zuerst eine stöchiometrische Hydrosilylierung von 1-Hexen mit der obigen Verbindung durchgeführt, gefolgt von einer katalytischen Hydrosilylierung auf 50 ppm-Pt-Niveau.

Beispiel 2 Reaktion zwischen 1-Hexen und McSiHCl₂ in Anwesenheit einer stöchiometrischen Menge an (COD)Pt(SiMeCl₂)₂

[0041] Eine Lösung des obigen

(COD)Pt(SiMeCl₂)₂-Komplexes, enthaltend 0,005 Mol Komplex in 18 ml CDCl₃ wurde wie oben in Beispiel 1 beschrieben hergestellt und ein Aliquot, das 0,0014 Mol Komplex (und die Nebenprodukte Cycloocten, McSiCl₃ und überschüssiges COD) enthielt, wurde in eine Si-freie Teflon-NMR-Röhre über eine Kanüle eingeführt. 1-Hexen (350 µl, 0,0028 Mol, Aldrich Chemical) wurde zugegeben, gefolgt von McSiHCl₂ (302 µl, 0,0029 Mol, Dow Corning) und die Mischung wurde in der NMR-Probe auf 50°C erhitzt. Die NMR-Analyse nach ungefähr 4 Stunden zeigte eine vollständige Hydrosilylierung des 1-Hexens zu n-Hexylmethyldichlorsilan an, ohne eine Isomerisierung von 1-Hexen und, wichtiger noch, ohne Verlust des 0,0014 Mol Pt-Komplexes aufgrund irgendeiner Reaktion mit den Substraten oder dem Produkt. Der Komplex (COD)Pt(SiMeCl₂)₂ verblieb strukturell unverändert, während das 1-Hexen zu n-Hexylmethyldichlorsilan hydrosilyliert wurde.

Beispiel 3 Reaktion zwischen 1-Hexen und McSiHCl₂ in Anwesenheit einer katalytischen Menge an (COD)Pt(SiMeCl₂)₂

[0042] Da es möglich war, dass eine katalytische Menge eines anderen Platinkomplexes in der obigen Reaktion vorlag, und nicht die genannte Verbindung für die beobachtete Katalyse verantwortlich war, wurde die folgende Reaktion durchgeführt, um diese Möglichkeit auszuschließen.

[0043] Eine 100-ml-Dreihalsflasche, ausgestattet mit einem Teflon-Rührstäbchen, einem Zugabetrichter und einem Kondensator für Wasser, wurde mit Stickstoff gespült und mit 1-Hexen (12,5 ml, 0,10 Mol) beladen. McSiHCl₂ (ca. 11,0 ml, 0,102 Mol) wurde in den Zugabetrichter überführt. Ein Aliquot der oben genannten „stöchiometrischen“ Reaktionsmischung, die 50 ppm Mol Pt als (COD)Pt(SiMeCl₂)₂ enthielt, bezogen auf 1-Hexen (aus Beispiel 2), wurden zu dem 1-Hexen in der Flasche unter Verwendung einer Mikroliterspritze zugegeben. Die Flasche wurde auf 60°C erwärmt und das Silan über 20 min zugegeben. Die Hydrosilylierungsreaktion begann innerhalb von 3–5 min und war am Ende der Silanzugabe im Wesentlichen vorüber, wie sich durch das Fehlen irgendwelchen Rückflusses an unreaktiertem Silan (Siedepunkt 41 °C) in der Flasche bestätigte. Die leicht gelbe Lösung wurde für weitere 30 min erwärmt, gefolgt von einer NMR-Analyse, die eine vollständige Hydrosilylierung zeigte ohne eine Spur von verbliebenem 1-Hexen oder 2-Hexen (Isomerisierung). Die Lösung blieb gelb und ohne die Fällung irgendwelchen Platins über mehrere Wochen.

[0044] Da ein homogener Pt-Komplex typischerweise nahe bei 1 % über NMR detektiert werden kann, ist es klar, dass das obige Aliquot, das 50 ppm Mol des beschriebenen Komplexes enthielt, weniger als ungefähr 0,5 ppm Mole anderer homogener Pt-Kom-

plexe enthalten würde (keine anderen homogenen Spezies wurden über NMR erkannt). Bei dieser niedrigen Menge wäre eine Katalyse der 1-Hexen-Hydrosilylierung durch eine solche zweite Spezies extrem langsam, nicht so wie die schnelle Rate der Hydrosilylierung, die aktuell beobachtet wurde. Daher ist der (COD)Pt(SiMeCl₂)₂-Komplex, der oben beschrieben ist, ein tatsächlicher aktiver Hydrosilylierungskatalysator.

Patentansprüche

1. Alken-Platin-Silyl-Komplexe, beschrieben durch Formel (I)



wobei jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus organischen Gruppen, Halogenatomen und Siloxygruppen, jedes Y eine unabhängig voneinander ausgewählte zweibindige verbrückende Gruppe zwischen den Siliciumatomen ist, die an Platin gebunden sind, n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist und COD gleich 1,5-Cyclooctadien ist.

2. Alken-Platin-Silyl-Komplexe nach Anspruch 1, wobei jedes Y unabhängig voneinander ausgewählt ist aus (OSiR¹₂)_m-O-Einheiten oder zweibindigen Kohlenwasserstoffgruppen, die 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten, wobei jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus organischen Gruppen, Halogenatomen und Siloxygruppen und m von 0 bis 3 reicht.

3. Alken-Platin-Silyl-Komplexe nach Anspruch 1 oder 2, wobei jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus Methyl, Phenyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und Chlor.

4. Verfahren zur Herstellung von Alken-Platin-Silyl-Komplexen, beschrieben durch die Formel (I)



umfassend die Schritte:

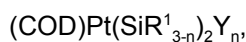
(a1) Mischen von COD und einer Verbindung, die Platin enthält, um eine Vormischung zu bilden, und
(b1) Zugeben von SiH-haltigen Silanen oder Siloxanen zu der Vormischung oder
(a2) Mischen von COD und SiH-haltigen Silanen oder Siloxanen, um eine Vormischung zu bilden, und
(b2) Zugeben der Vormischung zu einer Verbindung, die Platin enthält, wobei die COD und SiH-haltigen Silane oder Siloxane in Mengen zugegeben werden, die ausreichen, um den Komplex, der durch die Formel (I) beschrieben wird, zu bilden, wobei jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus organischen Gruppen, Halogenatomen und Siloxygruppen, Y eine zweibindige verbrückende Gruppe zwischen den Siliciumatomen ist und COD gleich 1,5-Cyc-

looctadien ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Verbindung, die Platin enthält, CODPtCl₂ ist, wenigstens 2 zusätzliche Mole COD pro 1 Mol CODPtCl₂ zugegeben werden und wenigstens 4 SiH-Gruppen pro 1 Molekül CODPtCl₂ zugegeben werden.

6. Produkt, erhalten durch ein Verfahren, umfassend Mischen von

(A) wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens einem organischen Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung,
(B) wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe und
(C) einem Alken-Platin-Silyl-Komplex, beschrieben durch die Formel (I)



wobei jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus organischen Gruppen, Halogenatomen und Siloxygruppen, jedes Y eine unabhängig voneinander ausgewählte zweibindige verbrückende Gruppe zwischen den Siliciumatomen ist, die an Platin gebunden sind, n gleich 0, 1, 2 oder 3 ist und COD gleich 1,5-Cyclooctadien ist.

7. Verfahren zur Hydrosilylierung einer Verbindung mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, umfassend
(IA) Mischen von COD, einer Verbindung, die Platin enthält, und wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens einem organischen Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, um eine Hydrosilylierungsvormischung A zu bilden,
(IIA) Zugeben von wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe zu der Hydrosilylierungsvormischung A, wobei diese Bestandteile in Mengen zugegeben werden, die ausreichen, um wenigstens 3 Mole COD für jedes 1 Mol Platin und wenigstens 1 SiH-Gruppe für jede nichtaromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bereitzustellen, um in situ einen Alken-Platin-Silyl-Komplex der Formel (I), wie er in Anspruch 1 definiert ist, zu bilden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Verbindung, die Platin enthält, CODPtCl₂ ist und wenigstens 2 zusätzliche Mole COD für jedes 1 Mol CODPtCl₂ zugegeben werden.

9. Verfahren zur Hydrosilylierung einer Verbindung mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, umfassend

(IB) Mischen von COD, wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens einem organischen Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und wenigstens einem Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe, um eine Hydrosilylierungsvormischung B zu bilden,

(IIB) Zugeben einer Verbindung, die Platin enthält, zu der Hydrosilylierungsvormischung B, wobei diese Bestandteile in Mengen zugegeben werden, die ausreichen, um wenigstens 3 Mole COD für jedes 1 Mol Platin und wenigstens 1 SiH-Gruppe für jede nichtaromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bereitzustellen, um in situ einen Alken-Platin-Silyl-Komplex der Formel (I), wie er in Anspruch 1 definiert ist, zu bilden.

10. Verfahren zur Hydrosilylierung einer Verbindung mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung, umfassend

(IC) Mischen einer Verbindung, die Platin enthält, wenigstens ein Silan oder Siloxan mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung oder wenigstens ein organisches Material mit wenigstens einer nichtaromatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und wenigstens ein Silan oder Siloxan mit wenigstens einer SiH-Gruppe, um eine Hydrosilylierungsvormischung C zu bilden,

(IIC) Zugeben von COD zu der Hydrosilylierungsvormischung C, wobei diese Bestandteile in Mengen zugegeben werden, die ausreichen, um wenigstens 3 Mole COD für jedes 1 Mol Platin und wenigstens 1 SiH-Gruppe für jede nichtaromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bereitzustellen, um in situ einen Alken-Platin-Silyl-Komplex der Formel (I), wie er in Anspruch 1 definiert ist, zu bilden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen