



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106414464 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201580020913.2

J·鲍姆加德

(22)申请日 2015.04.22

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

(30)优先权数据

14165544.9 2014.04.23 EP

代理人 祁丽 于辉

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.21

(51)Int.Cl.

C07F 7/21(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/058638 2015.04.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/162145 EN 2015.10.29

(71)申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 D·布里尔斯 J·克莱因

E·麦吉亚 U·克拉格尔

R·杜内凯克 M·温特贝格

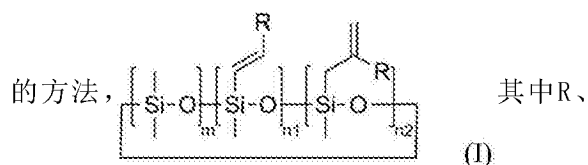
权利要求书4页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

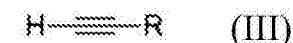
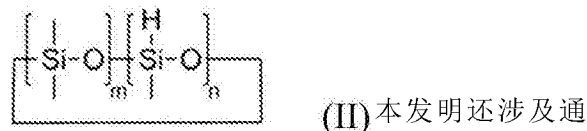
制备官能化的环硅氧烷的方法

(57)摘要

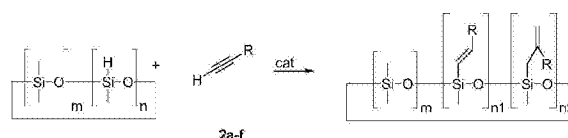
本发明涉及制备式(I)的官能化的环硅氧烷



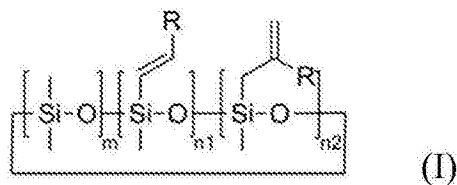
R^1 、 R^2 、 m 、 $n1$ 和 $n2$ 如本文中所定义，所述方法包括：使(i)式(II)的环硅氧烷与(ii)式(III)的取代的乙炔在氢化硅烷化催化剂的存在下反应。



过使通过如所述方法获得的乙烯基环硅氧烷与可通过如本发明所述的方法获得的(双)环硅氧烷反应制备双环硅氧烷的方法。



1. 制备式I的环硅氧烷的方法，



其中

每个R独立地选自由氢和有机官能团组成的组，优选地选自由以下组成的组：取代的或未取代的C₁₋₂₈烷基、C₂₋₂₈烯基、C₂₋₂₂炔基、C₃₋₁₂环烷基、C₃₋₁₂环烯基、C₆₋₂₀芳基、优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₃₋₂₀杂芳基、C₇₋₉芳烷基或烷基芳基、优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子的C₁₋₂₀杂烷基、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₁₋₂₀杂环基、卤素、氰基、硝基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹和-Si(R¹)(OR²)_{3-o}；

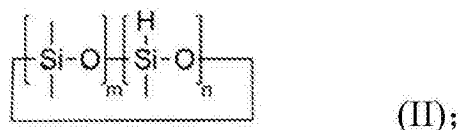
R¹和R²独立地选自由以下组成的组：氢和C₁₋₂₈烷基、C₂₋₂₈烯基、C₂₋₂₂炔基、C₃₋₁₂环烷基、C₃₋₁₂环烯基、C₆₋₂₀芳基、优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₃₋₂₀杂芳基、C₇₋₉芳烷基或烷基芳基、优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子的C₁₋₂₀杂烷基、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₁₋₂₀杂环基；

m、n₁和n₂各自为0或独立地选自1-10的整数，m+n₁+n₂=3-10且条件是n₁和n₂两者不同时为0；且

o为0、1、2、或3；

所述方法包括：

使(i)式II的环硅氧烷



其中m如上所定义且n=n₁+n₂

与(ii)式III的取代的乙炔



其中R如上所定义

在氢化硅烷化催化剂的存在下反应以形成式I的环硅氧烷。

2. 如权利要求1所述的方法，其中在式II中，m+n=3、4、5或6，优选地为4，更优选地，n为1且m为3。

3. 如权利要求1或2所述的方法，其中R选自由以下组成的组：H、未取代的或取代的苯基、羟基烷基、优选地为-(CH₂)_p-OH或-(CR'¹OH)-CH₃、-(CH₂)_p-COOH和-COO(CH₂)_pCH₃，p为0或1-10的整数，优选地为2或3，且R'为未取代的C₁₋₄烷基。

4. 如权利要求1-3之一所述的方法，其中式I的环硅氧烷为

(i) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-苯基乙烯基)-环四硅氧烷 (3B)；

(ii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-苯基乙烯基)-环四硅氧烷 (3A)；

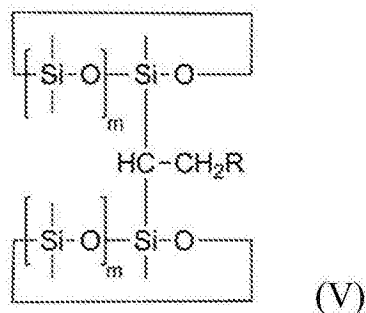
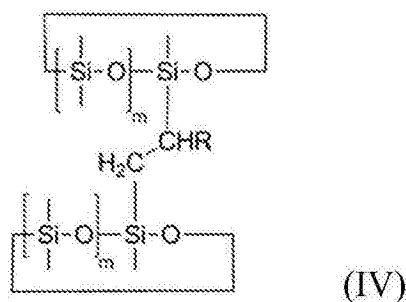
(iii) 2-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)丙烯酸乙酯 (4B)；

- (iv) 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) 丙-2-烯酸乙酯 (4A) ;
- (v) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) 戊-4-烯-1-醇 (5B) ;
- (vi) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) 戊-4-烯-1-醇 (5A) ;
- (vii) 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) -2-甲基丁-3-烯-2-醇 (6B) ;
- (viii) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) -2-甲基丁-3-烯-2-醇 (6A) ;
- (ix) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) 戊-4-烯酸 (7B) ;
- (x) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) 戊-4-烯酸 (7A) ;
- (xi) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-(4-(三氟甲基) 苯基) 乙烯基)-环四硅氧烷 (8B) ;
- (xii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-(4-(三氟甲基) 苯基) 乙烯基)-环四硅氧烷 (8A) ;
- (xiii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四(1-苯基乙烯基)-环四硅氧烷 (9a) ;
- (xiv) (E/Z)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6-三(1-苯基乙烯基)-8-苯乙烯基-环四硅氧烷 (9b) ;
- (xv) 2,4,6,8-四甲基-2,6-双(1-苯基乙烯基)-4,8-二((E/Z)-苯乙烯基)-环四硅氧烷 (9c) ;
- (xvi) 2,4,6,8-四甲基-2,4-双(1-苯基乙烯基)-6,8-二((E/Z)-苯乙烯基)-环四硅氧烷 (9d) ;
- (xvii) 2,4,6,8-四甲基-2-(1-苯基乙烯基)-4,6,8-三((E/Z)-苯乙烯基)-环四硅氧烷 (9e) ;或
- (xviii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四((E/Z)-苯乙烯基)-环四硅氧烷 (9f) 。

5. 如权利要求1-4之一所述的方法,其中氢化硅烷化催化剂选自由含铂(Pt) 催化剂、含铑(Rh) 催化剂或含铱(Ir) 催化剂组成的组,优选地为式 PtL_q 的含Pt催化剂,其中q为1-6的整数且L为中性有机配体,优选地为膦或烯烃,或无机载体,优选地为炭、二氧化硅或氧化铝。

6. 如权利要求5所述的方法,其中氢化硅烷化催化剂选自由以下组成的组:铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、四(三苯基膦)合铂(0)、活性炭载铂和氧化铝载铂。

7. 制备式IV或式V的双环硅氧烷的方法;



其中

每个R独立地选自由氢和有机官能团组成的组,优选地选自由以下组成的组:取代的或未取代的C₁₋₂₈烷基、C₂₋₂₈烯基、C₂₋₂₂炔基、C₃₋₁₂环烷基、C₃₋₁₂环烯基、C₆₋₂₀芳基、优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₃₋₂₀杂芳基、C₇₋₉芳烷基或烷基芳基、优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子的C₁₋₂₀杂烷基、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₁₋₂₀杂环基、卤素、氰基、硝基、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-OC(O)R¹、-NR¹R²、-C(O)NR¹R²、-NR²C(O)R¹、和-Si(R¹)_{3-o},优选地为H;

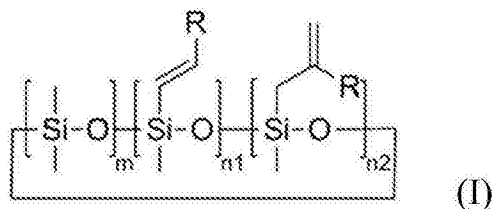
R¹和R²独立地选自由以下组成的组:氢和C₁₋₂₈烷基、C₂₋₂₈烯基、C₂₋₂₂炔基、C₃₋₁₂环烷基、C₃₋₁₂环烯基、C₆₋₂₀芳基、优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₃₋₂₀杂芳基、C₇₋₉芳烷基或烷基芳基、优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子的C₁₋₂₀杂烷基、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的C₁₋₂₀杂环基;

m为2-9的整数,优选地为3;且

o为0、1、2、或3;

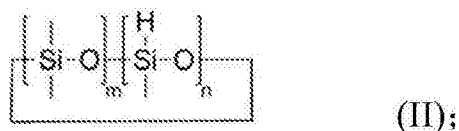
所述方法包括:

(c) 使(i)式I的环硅氧烷



其中R如上所定义,m为2-9的整数,优选地为3,且(a) n₁=1且n₂=0,或(b) n₁=0且n₂=1;

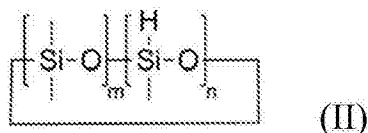
与(ii)式II的环硅氧烷



其中m为2-9的整数,优选地为3,且n为1;

在氢化硅烷化催化剂的存在下反应,以形成式IV或V的双环硅氧烷;或

(D) 使 (i) 式II的两种环硅氧烷



其中m为2-9的整数,优选地为3,且n为1;

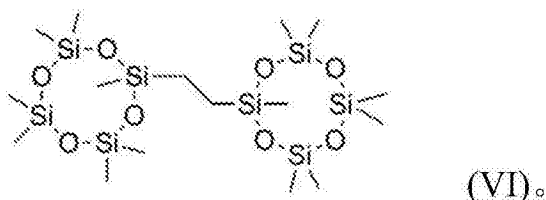
与 (ii) 式III的取代的乙炔



其中R如上所述;

在氢化硅烷化催化剂的存在下反应,以形成式IV或V的双环硅氧烷。

8. 如权利要求7所述的方法,其中所述双环硅氧烷为式(VI)的双环硅氧烷



9. 如权利要求7或8所述的方法,其中氢化硅烷化催化剂选自自由以下组成的组: 铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、四(三苯基膦)合铂(0)、和活性炭载铂。

10. 如权利要求1-9之一所述的方法,其中

(i) 反应在30-150℃,优选地40-60℃的范围内的温度下进行;和/或

(ii) 反应时间为1-48小时,优选地为18-32小时;和/或

(iii) 基于环硅氧烷游离物的总量,氢化硅烷化催化剂的浓度为约0.0001和1mol%之间;和/或

(iv) 反应在适合的有机溶剂中进行,优选地为甲苯;和/或

(v) 反应在惰性气氛下进行,优选地在氩气气氛下进行。

11. 如权利要求1-10之一所述的方法,其中所述方法还包括在反应完成之后去除催化剂的步骤,优选地通过在二氧化硅上的过滤进行,且任选地使用有机溶剂洗涤滤液。

12. 通过如权利要求1-11之一所述的方法制备的环硅氧烷。

制备官能化的环硅氧烷的方法

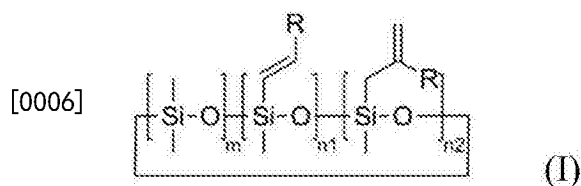
[0001] 本发明涉及制备官能化的环硅氧烷的方法及由此制备的环硅氧烷。

[0002] 环硅氧烷被广泛地用作合成聚(有机)硅氧烷的起始原料,所述聚(有机)硅氧烷由于它们的非常柔性的Si-O键、部分离子化的主链、其疏水性和低表面张力的特性,而被用于例如化妆品、洗涤剂、密封剂中等。

[0003] 在官能化的环硅氧烷中,可能较流行的是乙烯基衍生物,其通常用作硅烷偶联试剂。然而,具有官能基团的乙烯基环硅氧烷是稀缺的。尽管具有芳香环的乙烯基环硅氧烷衍生物是已知的,但现有的其合成方法受收率低的束缚。因此,现有技术中需要能提供更高收率的合成乙烯基环硅氧烷的可选方法。

[0004] 本发明通过提供通过乙炔衍生物与环硅烷的氢化硅烷化合成官能化的乙烯基环硅氧烷衍生物的方法而满足此需求,其解决了在这样的环状单体中包含官能基团和在环硅氧烷单体之间引入碳-碳桥。这样桥接的或官能化的环硅氧烷可以用于将碳-碳桥或官能基团引入聚硅氧烷,所述引入经由本身开环聚合或与具有通式 $D_nD_m^H$ 的其他环硅氧烷(其中n和m为整数,方式为 $2 < n+m < 11$)的开环聚合。通过此方法选择性地引入的官能基团可以作为交联基团使用,作为其他聚合物链(导致接枝共聚物)的锚点使用,或简单地用于改变物质的化学、物理或流变学性质例如粘度、柔性、可渗透性和/或热稳定性。

[0005] 在第一个方面,本发明因此涉及制备式I的环硅氧烷的方法:



[0007] 其中

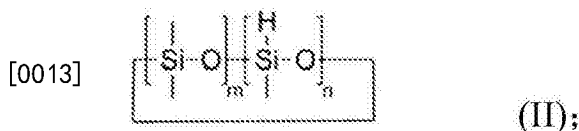
[0008] 每个R独立地选自由氢和有机官能团组成的组,优选地选自由以下组成的组:取代的或未取代的 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基(alkynyl)、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 环烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 杂芳基(优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子)、 C_{7-9} 芳烷基或烷基芳基、 C_{1-20} 杂烷基(优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子)、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的 C_{1-20} 杂环基、卤素、氰基、硝基、 $-OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-NR^2C(O)R^1$ 、和 $-Si(R^1)(OR^2)_{3-o}$; R^1 和 R^2 独立地选自由以下组成的组:氢和 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 环烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 杂芳基(优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子)、 C_{7-9} 芳烷基或烷基芳基、 C_{1-20} 杂烷基(优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子)、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的 C_{1-20} 杂环基;

[0009] m、n1和n2各自为0或独立地选自1-10的整数, $m+n1+n2=3-10$ 且条件是n1和n2两者不同时为0;且

[0010] o为0、1、2、或3;

[0011] 所述方法包括:

[0012] 使(i)式II的环硅氧烷



[0014] 其中m如上所定义且 $n=n_1+n_2$

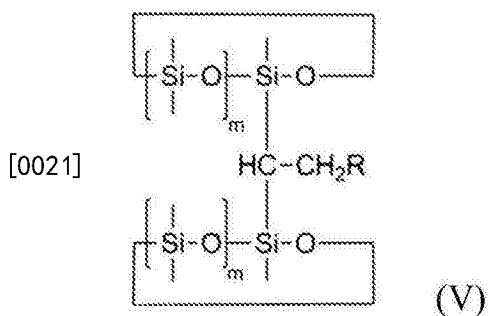
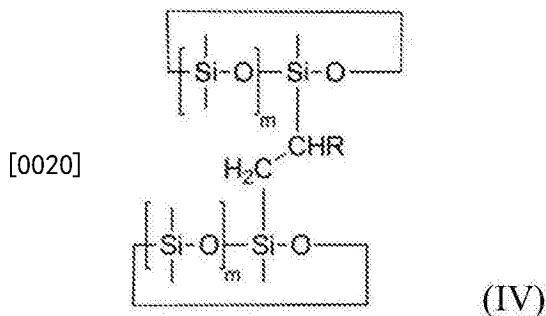
[0015] 与(ii)式III的取代的乙炔



[0017] 其中R如上所定义

[0018] 在氢化硅烷化催化剂的存在下反应以形成式I的环硅氧烷。

[0019] 在第二个方面,本发明涉及制备式IV或式V的双环硅氧烷的方法,



[0022] 其中

[0023] 每个R独立地选自由氢和有机官能团组成的组,优选地选自由以下组成的组:取代的或未取代的 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 环烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 杂芳基(优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子)、 C_{7-9} 芳烷基或烷基芳基、 C_{1-20} 杂烷基(优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子)、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的 C_{1-20} 杂环基、卤素、氰基、硝基、 $-OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-NR^2C(O)R^1$ 、和 $-Si(R^1)_o(OR^2)_{3-o}$,优选地为H;

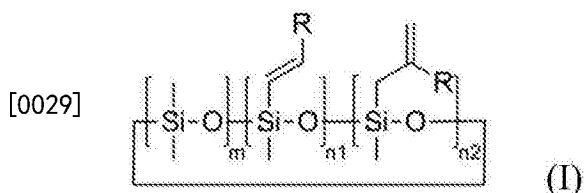
[0024] R^1 和 R^2 独立地选自由以下组成的组:氢和 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 环烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 杂芳基(优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子)、 C_{7-9} 芳烷基或烷基芳基、 C_{1-20} 杂烷基(优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子)、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的 C_{1-20} 杂环基;

[0025] m为2-9的整数,优选地为3;且

[0026] o为0、1、2、或3;

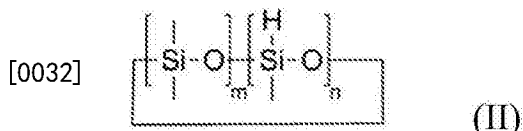
[0027] 所述方法包括:

[0028] (A) 使(i)式I的环硅氧烷



[0030] 其中R如上所定义,m为2-9的整数,优选地为3,且 (a) $n_1=1$ 且 $n_2=0$, 或 (b) $n_1=0$ 且 $n_2=1$, 或 (c) 位置异构体 (a) 和 (b) 两者的混合物;

[0031] 与 (ii) 式II的环硅氧烷

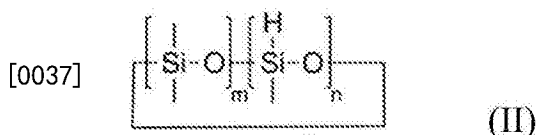


[0033] 其中m为2-9的整数,优选地为3,且n为1;

[0034] 在氢化硅烷化催化剂的存在下反应,以形成式IV或V的双环硅氧烷;

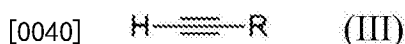
[0035] 或

[0036] (B) 使 (i) 式II的两种环硅氧烷



[0038] 其中m为2-9的整数,优选地为3,且n为1;

[0039] 与 (ii) 式III的取代的乙炔



[0041] 其中R如上所述;

[0042] 在氢化硅烷化催化剂的存在下反应,以形成式IV或V的双环硅氧烷。

[0043] 在另一个方面,本发明还涵盖可通过本文所述的方法获得的环硅氧烷。

[0044] 在式I的环硅氧烷中,每个R独立地选自由氢和有机官能团组成的组。有机官能团可以包含任何官能基团或烃部分,后者优选地具有1-30个碳原子。在各实施方案中,有机官能团可以选自由以下组成的组:取代的或未取代的 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 环烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 杂芳基(优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子)、 C_{7-9} 芳烷基或烷基芳基、 C_{1-20} 杂烷基(优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子)、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的 C_{1-20} 杂环基、卤素、氰基、硝基、 $-OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-NR^2C(O)R^1$ 、和 $-Si(R^1)(OR^2)_3$ 。其中, R^1 和 R^2 独立地选自由以下组成的组:氢和 C_{1-28} 烷基、 C_{2-28} 烯基、 C_{2-22} 炔基、 C_{3-12} 环烷基、 C_{3-12} 环烯基、 C_{6-20} 芳基、 C_{3-20} 杂芳基(优选地具有1-5个选自N、O和S的环杂原子)、 C_{7-9} 芳烷基或烷基芳基、 C_{1-20} 杂烷基(优选地具有1-5个选自N、O、卤素和S的杂原子)、具有1-5个选自N、O和S的环杂原子的 C_{1-20} 杂环基,且o为0、1、2、或3。

[0045] 当上述基团被取代时,取代基可以为一个或多个独立地选自由以下组成的组的基团: C_{1-4} 烷基、 C_{1-4} 卤代烷基、 C_{1-4} 烷氧基、 $-OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-OC(O)R^1$ 、 $-NR^1R^2$ 、 $-C(O)NR^1R^2$ 、 $-NR^2C(O)R^1$ 、 $-Si(R^1)(OR^2)_3$ 、 $-SR^1$ 、 $-SO_2R^1$ 、卤素、氰基、和硝基。

[0046] 烷基基团为例如直链的或支化的烷基基团,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁

基、仲丁基、异丁基、叔丁基或直链的或支化的戊基、己基、庚基或辛基。优选为C₁₋₁₂烷基基团,特别是C₁₋₈烷基基团且优选地为C₁₋₄烷基基团。所述的烷基基团可以为取代的或未取代的,例如被羟基、羧基、C₁₋₄烷氧基取代,特别是被羟基取代。

[0047] 芳基优选地为取代的或未取代的C₆₋₁₄芳基,更优选地为苯基或萘基,可能的取代基为如上所述的那些。C₃₋₂₀杂芳基指具有3-20个碳原子和一个或多个,优选地1-5个,选自N、O和S的杂环原子的芳香环系统。示例性的杂芳基是,但不限于,吡啶或嘧啶。

[0048] 卤素优选地为氯、溴或氟,特别优选为氟。

[0049] C₃₋₁₂环烷基指饱和的环状烃。C₃₋₁₂环烷基例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、三甲基环己基、薄荷基、萘基、冰片基、1-金刚烷基或2-金刚烷基。

[0050] C₂₋₂₈烯基例如乙烯基、烯丙基、2-丙烯-2-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、1,3-丁二烯-2-基、2-戊烯-1-基、3-戊烯-2-基、2-甲基-1-丁烯-3-基、2-甲基-3-丁烯-2-基、3-甲基-2-丁烯-1-基、1,4-戊二烯-3-基、或表示己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基或十二烯基的不同异构体。

[0051] C₃₋₁₂环烯基指包含一个或多个双键的不饱和的环状烃基例如2-环丁烯-1-基、2-环戊烯-1-基、2-环己烯-1-基、3-环己烯-1-基、2,4-环己二烯-1-基、1-对薄荷烯-8-基、4(10)-萜烯-10-基、2-降冰片烯-1-基、2,5-降冰片二烯-1-基或7,7-二甲基-2,4-降萘二烯-3-基。

[0052] C₇₋₉芳烷基例如苄基、2-苯基-乙基、1,1-二甲基苄基。

[0053] C₁₋₂₀杂环基指包含一个或多个,优选地1-5个,选自N、O和S的杂环原子的饱和的或不饱和的环状烃基。

[0054] -OR¹可以优选地为羟基或-O-烷基,烷基如上所定义。

[0055] -C(O)R¹可以优选地为式-C(O)-烷基的醛基团或酮基团,烷基如上所定义。

[0056] -C(O)OR¹可以优选地为羧基-COOH或式-C(O)O-烷基的羧酸酯,烷基如上所定义。

[0057] -OC(O)R¹可以优选地为-OC(O)-烷基,烷基如上所定义。

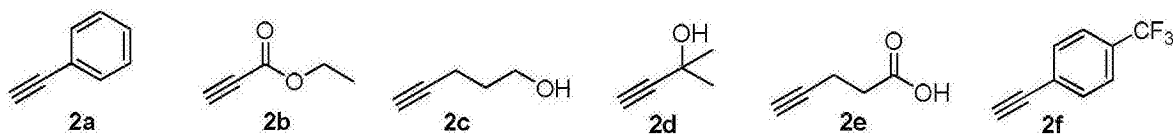
[0058] -Si(R¹)₃-(OR²)₃可以优选地为三烷氧基甲硅烷基、烷基二烷氧基甲硅烷基或二烷基烷氧基甲硅烷基,例如三甲氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基或二甲基甲氧基甲硅烷基。

[0059] 式II的环硅氧烷与式III的官能化的乙炔(2a-f;r=R)在催化剂(cat)的存在下进行反应以生成式I的环硅氧烷的反应方案示于图1中。

[0060] 在用于合成式I的环硅氧烷的上述方法的各实施方案中,在式II的环硅氧烷中,m+n为3、4、5或6,优选地为4。由此,环硅氧烷优选地为环三硅氧烷、环四硅氧烷、环五硅氧烷和环六硅氧烷。在各实施方案中,在式II的环硅氧烷中,n为1且m为2、3、4或5,优选地为3。由此,环硅氧烷为五甲基环三硅氧烷(D₂D^h)、七甲基环四硅氧烷(D₃D^h)、九甲基环五硅氧烷(D₄D^h)或十一甲基环六硅氧烷(D₅D^h),优选地为七甲基环四硅氧烷(D₃D^h)。通过在氢化硅烷化反应中将这些环硅氧烷与式III的官能化的乙炔反应,获得作为马氏和反马氏异构体(比例取决于所用的催化剂)的混合物的相应官能化的环硅氧烷。在马氏异构体中,环硅氧烷中的氢原子被-CH=CHR代替,然而在反马氏异构体中,氢原子被-CR=CH₂代替。这示例性地由图2中的D₄D^h显示,其中式II中的环硅氧烷(1)与官能化的乙炔(2a-f;r=R)反应以生成马氏异构体(3-8A)和反马氏异构体(3-8B)。

[0061] 在各实施方案中,R选自由以下组成的组:H、未取代的或取代的苯基、羟基烷基、优选地为 $-(CH_2)_p-OH$ 或 $-(CR' OH)-CH_3$ 、 $-(CH_2)_p-COOH$ 、和 $-COO(CH_2)_pCH_3$,p为0或1-10的整数,优选地为2或3,且R'为未取代的C₁₋₄烷基。在各实施方案中,式III的乙炔选自化合物2a-2f:

[0062]



[0063] 在上述各方法中使用这些乙炔化合物2a-2f,式II的环硅氧烷为七甲基环四硅氧烷(D₃D^h),生成作为马氏异构体(3-8A)、反马氏异构体(3-8B)和混合的异构体(9a-9f)的式I的以下环硅氧烷:

[0064] (i) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-苯基乙烯基)-环四硅氧烷(3B);

[0065] (ii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-苯基乙烯基)-环四硅氧烷(3A);

[0066] (iii) 2-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)丙烯酸乙酯(4B);

[0067] (iv) 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)丙-2-烯酸乙酯(4A);

[0068] (v) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)戊-4-烯-1-醇(5B);

[0069] (vi) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)戊-4-烯-1-醇(5A);

[0070] (vii) 3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)-2-甲基丁-3-烯-2-醇(6B);

[0071] (viii) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)-2-甲基丁-3-烯-2-醇(6A);

[0072] (ix) 4-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)戊-4-烯酸(7B);

[0073] (x) 5-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基)戊-4-烯酸(7A);

[0074] (xi) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-(4-(三氟甲基)苯基)乙烯基)-环四硅氧烷(8B);

[0075] (xii) 2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-(4-(三氟甲基)苯基)乙烯基)-环四硅氧烷(8A);

[0076] (xiii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四(1-苯基乙烯基)-环四硅氧烷(9a);

[0077] (xiv) (E/Z)-2,4,6,8-四甲基-2,4,6-三(1-苯基乙烯基)-8-苯乙炔基-环四硅氧烷(9b);

[0078] (xv) 2,4,6,8-四甲基-2,6-双(1-苯基乙烯基)-4,8-二((E/Z)-苯乙炔基)-环四硅氧烷(9c);

[0079] (xvi) 2,4,6,8-四甲基-2,4-双(1-苯基乙烯基)-6,8-二((E/Z)-苯乙炔基)-环四硅氧烷(9d);

[0080] (xvii) 2,4,6,8-四甲基-2-(1-苯基乙烯基)-4,6,8-三((E/Z)-苯乙炔基)-环四硅氧烷(9e);

[0081] 或

[0082] (xviii) 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四((E/Z)-苯乙炔基)-环四硅氧烷(9f)。

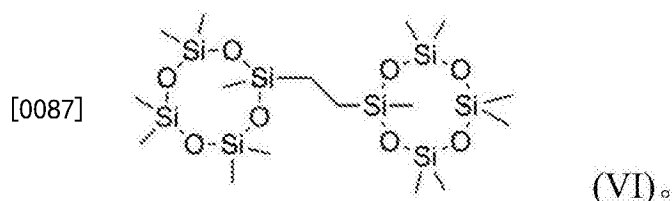
[0083] 上述化合物的结构也示于图3和4中。

[0084] 氢化硅烷化催化剂可以选自由含铂(Pt)催化剂、含铑(Rh)催化剂或含铱(Ir)催化剂组成的组。在优选的实施方案中,催化剂为含Pt催化剂,任选地具有式PtL_q,其中q为1-6

的整数且L为中性有机配体,优选地为膦例如三苯基膦,或烯烃例如1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷或2,4,6,8-四甲基二硅氧烷-2,4,6,8-四乙烯基四硅氧烷,或无机载体,优选地为炭、二氧化硅或氧化铝。用于制备式I的环硅氧烷的方法的特别期望的催化剂为铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(Karstedt催化剂)、四(三苯基膦)合铂(0)、活性炭载铂和氧化铝载铂。

[0085] 在制备式IV或V的双环硅氧烷的方法中,使任选地被官能化的式I的乙烯基环硅氧烷,优选马氏异构体例如其中R优选地为氢的式3-8A的那些,与式II的环硅氧烷,优选 D_3D^H ,反应,以生成通过碳-碳桥(-CH₂-CH(R)-或-CH(CH₂-R)-)连接的双环硅氧烷。可选地,可以使用反马氏异构体,例如其中R优选地为氢的式3-8B的那些。此反应的反应方案示意性地示于图5A-C中。

[0086] 在用于制备双环硅氧烷的此方法的各实施方案中,乙炔未被官能化,即R为氢,且起始环硅氧烷 D_3D^H ,使得由此制备的双环硅氧烷为式VI的双环硅氧烷



[0088] 此双环硅氧烷在此处也被称为双(七甲基环四硅氧烷基)-乙烷(双-D₄)且为所述方法的优选的实施方案。为了制备其,在第一个步骤中,使七甲基环四硅氧烷与乙炔在如上所定义的氢化硅烷化催化剂的存在下反应。随后,使生成的乙烯基官能化的环硅氧烷与新鲜添加的七甲基环四硅氧烷反应以生成上述式VI的双环硅氧烷。

[0089] 尽管对于双环硅氧烷的制备,可以使用如上所述的相同的催化剂,但在优选的实施方案中,所使用的催化剂选自由以下组成的组:铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(Karstedt催化剂)、四(三苯基膦)合铂(0)、和活性炭载铂。

[0090] 反应条件没有具体限制且反应温度和时间可以由本领域技术人员通过常规实验确定。然而,在优选的实施方案中,反应在约30-约150°C,优选地40-60°C的范围内的温度下进行。反应时间可以在约1-约48小时的范围内,但优选地为18-32小时。

[0091] 此处使用的“约”指其所指的数值的±20%,优选地±10%。因此,“约30”指30±6,优选地30±3。

[0092] 通常,基于环硅氧烷游离物(educt(s))的总量,此处所述的催化剂可以以约0.0001和约1mol%之间的浓度使用。优选的浓度范围为约0.001-约0.1mol%,更优选地为约0.01mol%。

[0093] 反应可以在任何适合的有机溶剂中进行。这样的适合的溶剂的一个非限定性的实例为甲苯。反应通常在惰性气氛下进行,优选地在氩气氛下进行。

[0094] 为了分离和/或纯化产物,所述方法可以进一步地包括在反应完成之后去除催化剂的步骤,优选地通过过滤进行,任选地在二氧化硅上进行。滤液随后可以使用有机溶剂洗涤一次或多次,所述有机溶剂包括但不限于甲苯和乙醇。随后可以移除溶剂,例如通过旋转蒸发。由此获得的残渣可以额外地在真空下干燥,例如通过使用真空泵。

[0095] 本发明还包括可通过所述方法获得的环硅氧烷。官能化的环硅氧烷可以用作硅烷偶联剂且可以用于开环聚合中以获得官能化的聚二甲基硅氧烷聚合物。官能基可以用作用

于其他聚合物链的接枝的锚点,由此生成接枝的共聚物,或用于改变聚合物的化学、物理或流变学性质。

[0096] 以下,通过参考具体的实施方案更详细地描述本发明。然而,应理解的是本发明不限于这样的实施方案,但可以被容易地被改变以使用其他环硅氧烷游离物和催化剂。这样的可供选择的实施方案也被本发明的范围覆盖。

实施例

[0097] 实施例1:2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(1-苯基乙烯基)-环四硅氧烷 (3B) 和2,2,4,4,6,6,8-七甲基-8-(2-苯基乙烯基)-环四硅氧烷 (3A) 的合成

[0098] 在氩气氛下,在Schlenk烧瓶中,将0.2g (1.77mmol) 苯乙炔 (2a) 和0.5g (1.77mmol) 七甲基环四硅氧烷 (1) 添加至15ml甲苯。向此溶液中,添加0.01mol%下表中定义的基于Pt的催化剂。将混合物在40℃下搅拌24h。随后,在二氧化硅上通过过滤将溶液纯化,并用20ml甲苯和~30ml乙醇洗涤。两种溶剂均通过旋转蒸发去除,并额外地通过真空泵将获得的残渣干燥。当使用Karstedt催化剂(铂(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷复合溶液)时得到获得的产物,相应的马氏异构体 (3A) 和反马氏异构体 (3B) 的混合物,分离的收率为>99%。在此具体情况中,获得的马氏产物 (3A) 与反马氏产物 (3B) 的比例为1:0.4。

[0099] 用不同催化剂实施相似的步骤,得到不同的收率和选择性(见下表1)。

[0100] 表1

[0101]

2a n [mmol]	1 n [mmol]	催化剂 0.01 mol-%	温度 [°C]	分离收率 (3A/3B)	比例 (A) : (B)
1.77	1.77	Karstedt	40	定量	1 : 0.4
1.77	1.77	碳载 Pt	40	71	1 : 0.5
1.77	1.77	碳载 Pt	80	70	1 : 0.5
1.77	1.77	氧化铝载 Pt	40	77	1 : 0.5
1.77	1.77	四(三苯基膦)合铂	40	40	1 : 0.1

[0102] 实施例2:2-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) 丙烯酸乙酯 (4B) 和3-(2,4,4,6,6,8,8-七甲基-环四硅氧烷-2-基) 丙-2-烯酸乙酯 (4A) 的合成

[0103] 在氩气氛下,在Schlenk烧瓶中,将0.14g (1.77mmol) 丙酸乙酯 (2b) 和0.5g (1.77mmol) 七甲基环四硅氧烷 (1) 添加至15ml甲苯。向此溶液中,添加0.01mol%下表中定义的基于Pt的催化剂。将混合物在40℃下搅拌24h。随后,在二氧化硅上通过过滤将溶液纯化,并用20ml甲苯和~30ml乙醇洗涤。两种溶剂均通过旋转蒸发去除,并通过真空泵额外地将获得的残渣干燥。当使用Karstedt催化剂时得到的产物,相应的马氏异构体 (4A) 和反马氏异构体 (4B) 的混合物,分离收率为>99%。在此情况中,马氏产物与反马氏产物的比例为0.5:1。

[0104] 用不同催化剂实施相似的步骤,得到不同的收率和选择性(见下表2)。

[0105] 表2

[0106]

2b n [mmol]	1 n [mmol]	催化剂 0.01 mol%	温度 [°C]	分离收率 (4A/4B)	比例 (A) : (B)
1.77	1.77	Karstedt	40	定量	0.5 : 1
1.77	1.77	碳载 Pt	40	2	1.1 : 1
1.77	1.77	碳载 Pt	60	21	1.10 : 1
1.77	1.77	碳载 Pt	80	50	1.1 : 1
1.77	1.77	氧化铝载 Pt	40	2	1.1 : 1
1.77	1.77	四(三苯基膦)合铂	40	14	1.1 : 1

[0107] 实施例3: 双(七甲基环四硅氧烷基)-乙烷的合成(双-D4) (12)

[0108] 在氩气氛下,在双壁玻璃反应器中,将0.5g (1.77mmol) 七甲基环四硅氧烷(1)添加至15ml 甲苯。向此溶液中添加0.01mol%如下表中定义的基于Pt的催化剂。将乙炔鼓泡通过溶液。将混合物在40℃下搅拌24h。分离中间产物七甲基-8-乙烯基-环四硅氧烷(11)以确定第一步的收率(当使用Karstedt催化剂时高至80%)。将等摩尔量的七甲基环四硅氧烷和0.01mol%的溶于~20ml 甲苯中的如下表中所定义的基于Pt的催化剂添加至11的溶液(同样溶于甲苯)且在40℃下搅拌约24h。随后,在二氧化硅上通过过滤将溶液纯化,并用20ml 甲苯和~30ml 乙醇洗涤。两种溶剂均通过旋转蒸发去除,并在4℃下在甲醇中将获得的残渣重结晶。当使用Karstedt催化剂时获得产物(12),为白色晶体形式,分离收率为87%。

[0109] 用不同催化剂实施相似的步骤,得到不同的收率和选择性(见下表3)。

[0110] 表3

	乙炔 n [mmol]	1 n [mmol]	催化剂 0.01 mol%	温度 [°C]	分离收率 (11)
[0111]	过量	1.59	Karstedt	40	87
		26.00	Karstedt	40	90
		1.77	碳载 Pt	40	15

[0112] 实施例4: 2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四((E)-苯乙烯基)-环四硅氧烷(9)

[0113] 在氩气氛下,在Schlenk烧瓶中,将0.84g (8.32mmol) 苯乙炔(2a)和0.5g (2.08mmol) 2,4,6,8-四甲基-环四硅氧烷添加至15ml 甲苯。向此溶液中,添加0.01mol%下表中定义的基于Pt的催化剂。将混合物在40℃下搅拌24h。随后,在二氧化硅上通过过滤将溶液纯化,并用20ml 甲苯和~30ml 乙醇洗涤。两种溶剂均通过旋转蒸发去除,并通过真空泵额外地将获得的残渣干燥。当使用Karstedt催化剂时获得产物(9),相应的马氏异构体和反马氏异构体的混合物,分离收率为90%。

[0114] 用不同催化剂实施相似的步骤,得到不同的收率和选择性(见下表4)。

[0115] 表4

	2a n [mmol]	13 n [mmol]	催化剂 0.01 mol%	温度 [°C]	分离收率 (13)
[0116]	8.32	2.08	Karstedt	40	90
	8.32	2.08	碳载 Pt	40	49
	8.32	2.08	碳载 Pt	80	76

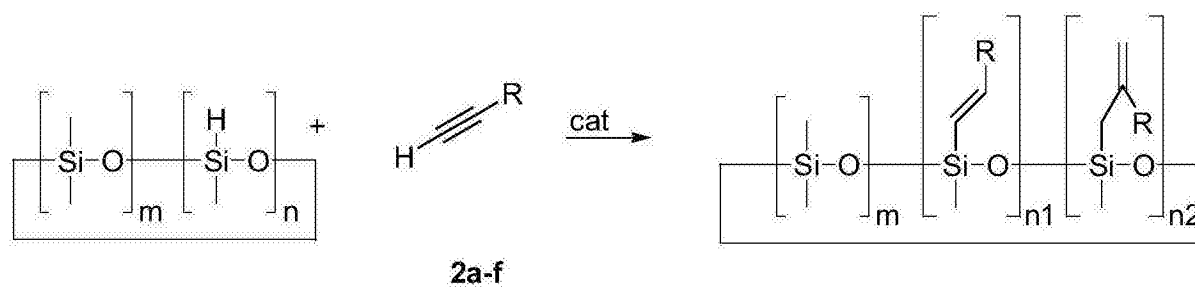


图1

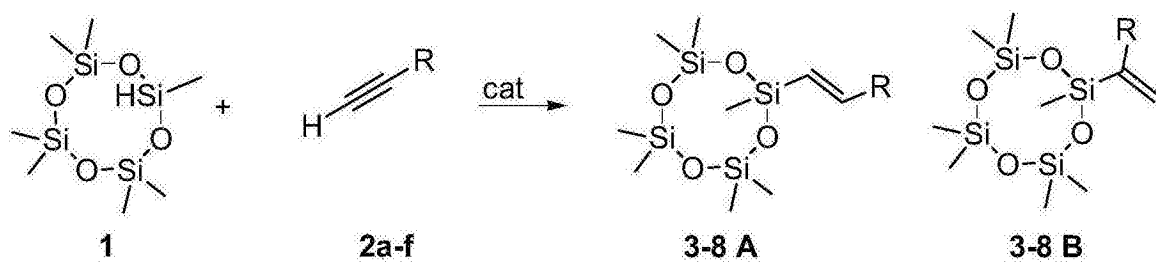


图2

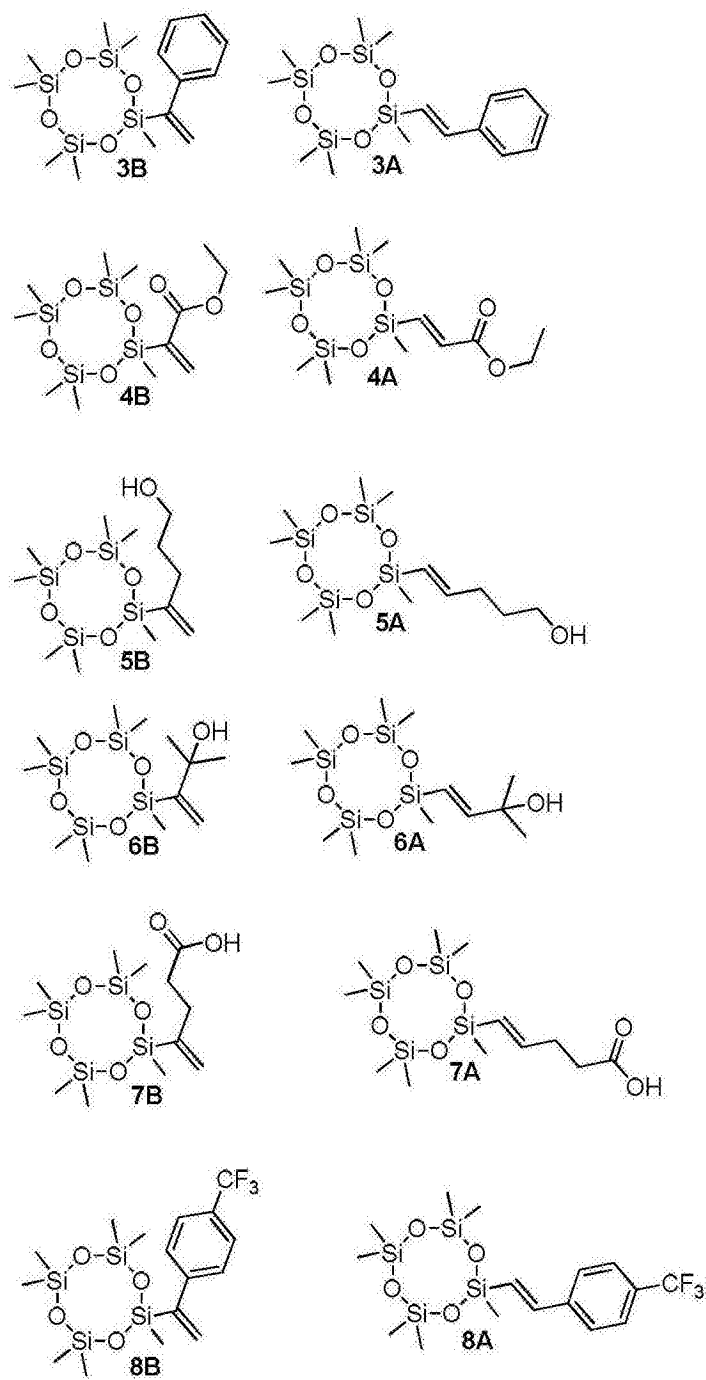


图3

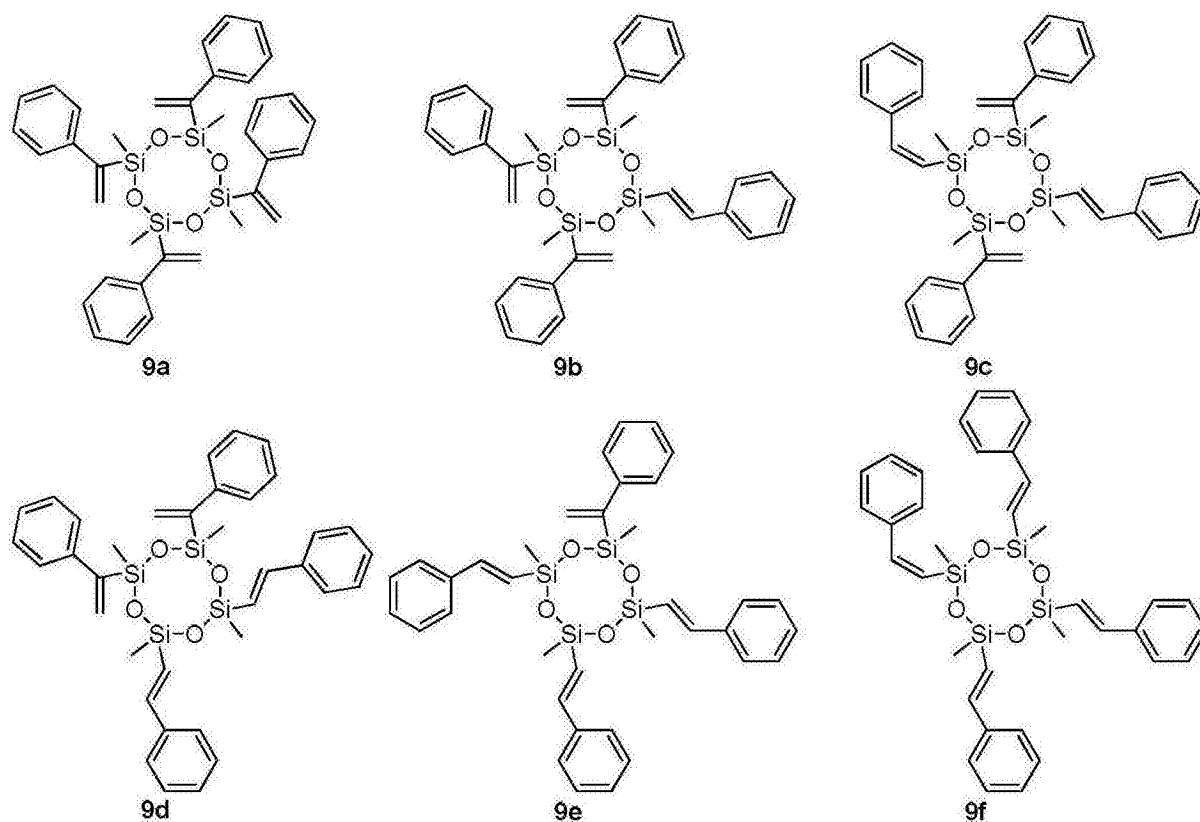


图4

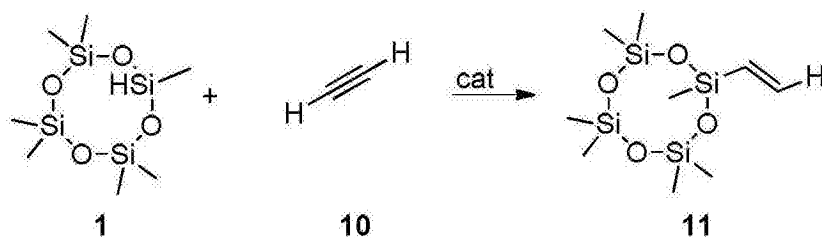


图5A

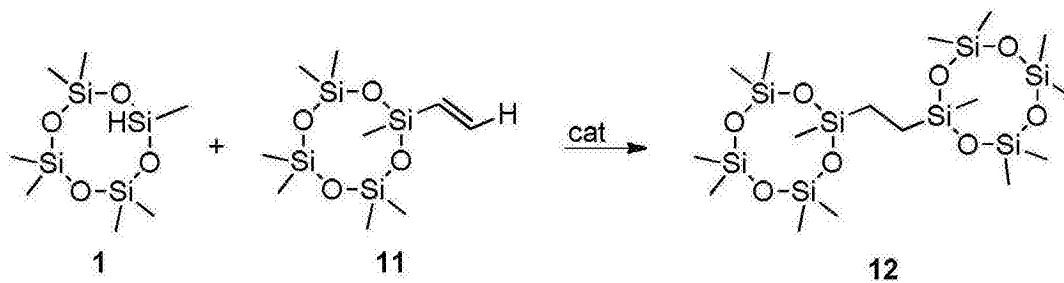


图5B

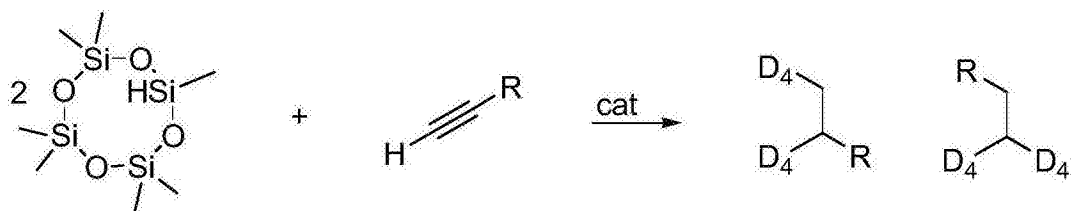


图5C