

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6211531号

(P6211531)

(45) 発行日 平成29年10月11日 (2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日 (2017.9.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 7/08 (2006.01)

C O 7 F 7/08 X

C O 7 F 7/18 (2006.01)

C O 7 F 7/18 B

C O 7 F 7/10 (2006.01)

C O 7 F 7/08 B

B O 1 J 31/22 (2006.01)

C O 7 F 7/10 W

C O 7 F 7/18 M

請求項の数 17 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-547414 (P2014-547414)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月13日 (2012.12.13)
 (65) 公表番号 特表2015-501842 (P2015-501842A)
 (43) 公表日 平成27年1月19日 (2015.1.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/069469
 (87) 国際公開番号 W02013/090548
 (87) 国際公開日 平成25年6月20日 (2013.6.20)
 審査請求日 平成27年12月10日 (2015.12.10)
 (31) 優先権主張番号 13/325, 250
 (32) 優先日 平成23年12月14日 (2011.12.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508229301
 モメンティブ パフォーマンス マテリア
 ルズ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国ニューヨーク州12188
 , ウォーターフォード, ハドソン・リバー
 ・ロード・260
 (73) 特許権者 502405273
 トラスティーズ オブ プリンストン ユ
 ニバーシティ
 アメリカ合衆国ニュージャージー州085
 44, プリンストン, ニュー・サウス・ビ
 ルディング・4
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非貴金属系ヒドロシリル化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物とを含む組成物のヒドロシリル化の方法であって、(i) 組成物と式(I)の錯体とを、任意選択で溶媒の存在下において接触させてシリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物との反応を生じさせ、前記錯体を含むヒドロシリル化産物を作製するステップ、ならびに(ii) 任意選択でヒドロシリル化産物より錯体を除去するステップを含む方法であって、

ここで、式(I)の錯体が

(式 I)

但し、

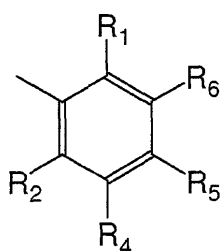
式 (I) の錯体が、鉄、ビス (ジニトロゲン) $[N, N' - [(2, 6 - \text{ピリジンジイル } \kappa N) \text{ ジエチリジン}] \text{ ビス} [2, 6 - \text{ビス} (1 - \text{メチルエチル}) \text{ ベンゼンアミン} - \kappa N]] -$ 、(SP-5-13) - 配位化合物であり、かつシリルヒドリドがトリエチルシランであるとき、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物はアルキル末端化アシルポリエーテルもしくはスチレンとなり得ないという条件と、

式 (I) の錯体が、鉄、ビス (ジニトロゲン) $[N, N' - [(2, 6 - \text{ピリジンジイル } \kappa N) \text{ ジエチリジン}] \text{ ビス} [2, 6 - \text{ビス} (1 - \text{メチルエチル}) \text{ ベンゼンアミン} - \kappa N]] -$ 、(SP-5-13) - 配位化合物であり、かつシリルヒドリドがメチルビス (トリメチルシリロキシ) シランであるとき、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物はアルキル末端化アシルポリエーテルとなり得ないという条件とに従う、

方法。

【請求項 2】

$\frac{R_1}{R_2}$ が、
【化 1 5】



であり、式中 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 および R_6 が請求項 1 に定義されるものである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

R_1 および R_2 がイソプロピル基である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

R_3 がメチルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

G が Fe である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

錯体が、カーボン、シリカ、アルミナ、 $MgCl_2$ 、ジルコニア、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ (アミノスチレン)、デンドリマー、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される支持体上に固相化され、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 の少なくとも一つが支持体と共有結合をする官能基を持つ、請求項 1 に記載の方法。

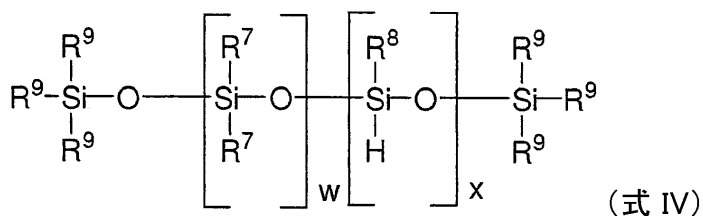
【請求項 7】

p、u、v、y および z の各々が独立して 0 から 10 であり、w および x が独立して 0 から 100 であり、そしてここで $p + x + y$ が 1 から 100 に等しい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

シリルヒドリドが、

【化 1 6】



10

20

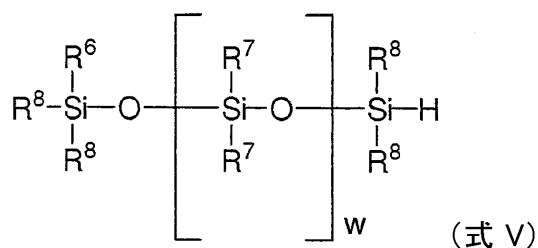
30

40

50

もしくは

【化17】



10

の構造を持ち、

式 (IV) および式 (V) 中、

R^7 、 R^8 および R^9 の各々は独立して、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールもしくは置換アリールであり、 R^6 は水素、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールもしくは置換アリールであり、そして x は0より大きく、 w は0より大きいか、もしくは0と等しい、

請求項1に記載の方法。

【請求項9】

シリルヒドリドが、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、ヒドリドシクロシロキサン $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ および ヒドリドシクロシロキサン $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ からなる群より選択される、請求項1に記載の方法。

20

【請求項10】

少なくとも一つの不飽和基を含む化合物が、 $\text{R}^3{}_a\text{SiR}^{12}{}_{4-a}$ (式XVII)、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}_p{}^v\text{iD}_w\text{D}^v\text{i}_x\text{M}^v\text{i}_y\text{M}_z$ (式XVIII) およびそれらの組み合わせからなる群より選択され、式中、Qは $\text{SiO}_{4/2}$ であり、Tは $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ であり、 T^vi は $\text{R}^{12}\text{SiO}_{3/2}$ であり、Dは $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ であり、 D^vi は $\text{R}'\text{R}^{12}\text{SiO}_{2/2}$ であり、 M^vi は $\text{R}^{12}_g\text{R}'_{3-g}\text{SiO}_{1/2}$ であり、Mは $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ であり、 R^{12} はビニルであり、 R^3 および R' の各々は独立してC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、置換アリールであり、ここで R^3 および R' は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、 a は1から3の値を持ち、それぞれの g は1から3の値を持ち、 p は0から20であり、 u は0から20であり、 v は0から20であり、 w は0から5000であり、 x は0から5000であり、 y は0から20であり、 z は0から20であり、 $v+p+w+x+y$ が1から10000に等しいという条件に従い、そして少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物のすべての元素の原子価が満たされている、請求項1に記載の方法。

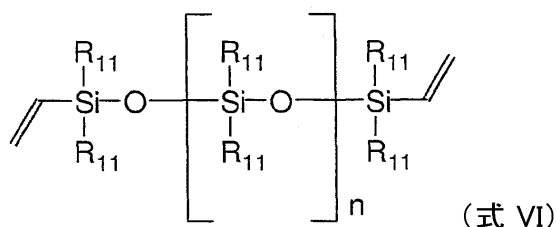
30

【請求項11】

少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物が、1-オクテン、トリビニルシクロヘキサン、スチレン、アルキル末端化アリルポリエーテル、N,N-ジメチルアリルアミン、式 (VI) のビニルシロキサン、およびそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで式 (VI) は

40

【化18】



50

であり、式中、 R_{11} の各々は独立して、 $C_{1\sim 18}$ アルキル、 $C_{1\sim 18}$ 置換アルキル、ビニル、アリール、もしくは置換アリールであり、そして n は0より大きいか、もしくは0と等しい、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

請求項1に記載の方法によって作製された組成物であって、不飽和基を持つ化合物が末端不飽和アミンであり、組成物が未反応の末端不飽和アミンおよび異性化産物を含まず、ここで産物が内部付加産物を含まず、そしてここで組成物が式(I)の錯体を含む、請求項1に記載の方法によって作製された組成物。

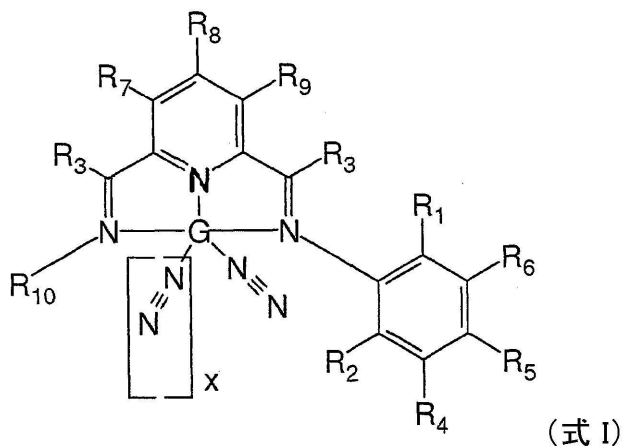
【請求項13】

請求項1に記載の方法によって作製された組成物であって、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物がビニル官能性シリコンであり、ここで組成物が式(I)の錯体を含む、請求項1に記載の方法によって作製された組成物。

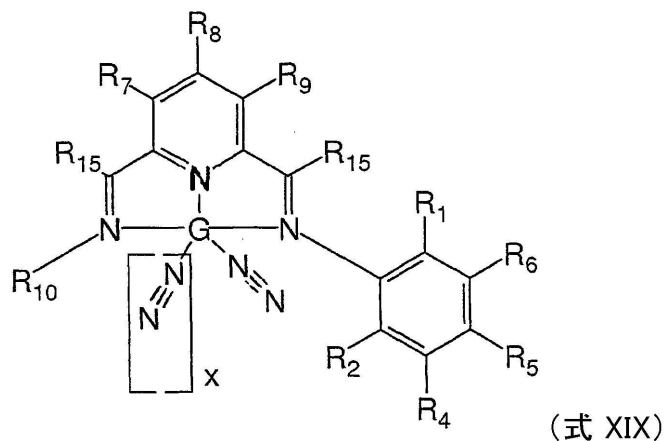
【請求項14】

シリルヒドリドとポリ不飽和化合物とを含む組成物から選択的にモノーヒドロシリル化産物を作製する方法であって、組成物を式(I)もしくは式(XIX)の錯体と接触させ、シリルヒドリドとポリ不飽和化合物との反応を生じさせ、不飽和化合物の1つの不飽和基においてヒドロシリル化を選択的に起こし、それによってモノーヒドロシリル化産物を作製するステップを含む方法であって、
ここで式(I)および式(XIX)は：

【化19】



【化20】



であり、

式中、 G が Mn 、 Fe 、 Ni もしくは Co であり、 x が0もしくは1であり、

R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 および R_9 の各々が独立して H、C 1 ～ C 18 アルキル、C 1 ～ C 18 置換アルキル、アリール、置換アリール、ハロ基またはエーテル基であり；

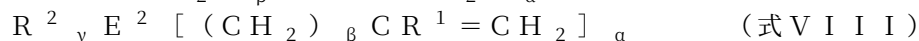
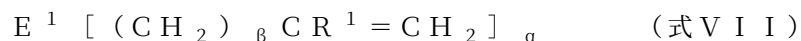
R_3 の各々が独立して H、C 1 ～ C 18 アルキル、C 1 ～ C 18 置換アルキル、ハロ基またはエーテル基であり、水素以外の $R_1 \sim R_9$ は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み；

R_{10} が C 1 ～ C 18 アルキル、C 1 ～ C 18 置換アルキル、アリールまたは置換アリール基であり、 R_{10} が任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

R_{15} の各々がアリールもしくは置換アリールであり、

任意選択で、互いに近接する R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} のうちの任意の 2 つが、一緒になって、置換もしくは非置換の、飽和のもしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、

ここで、ポリ不飽和化合物は式 (V I I) もしくは式 (V I I I)：



によって表され、

式中、 E^1 は、3 から 25 個の炭素原子を含む二価もしくは多価の、脂肪族もしくは芳香族の、環状炭化水素基であるか、または 3 から 25 個の炭素原子を含む二価のもしくは多価の、脂肪族もしくは芳香族の、複素環式の炭化水素であり、ここでヘテロ原子は、酸素、窒素、ケイ素および硫黄からなる群より選択され、

E^2 は、3 から 8 個のケイ素原子、ならびに 3 から 8 個の酸素原子を含む、二価のもしくは多価の、環状シリコン基であり、

R^1 および R^2 の各々は独立して、水素、または 1 から 8 個の炭素原子を含む炭化水素基であり、

α 、 β および γ の各々は独立して、整数であり、ここで α は 2 から 6 であり、 β は 0 から 6 であり、 γ は 0 から 4 であり、

ここで、シリルヒドリド中の Si-H 官能基対不飽和化合物中のアルケニル官能基のモル比は $(0.5/\alpha)$ と $(1.1/\alpha)$ の間である、

方法。

【請求項 15】

不飽和化合物が、トリビニルシクロヘキサン、テトラビニルシクロブタン、トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、トリアリルシアヌラートおよびトリアリルイソシアヌラートからなる群より選択される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

不飽和化合物がトリビニルシクロヘキサンである、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

モノーヒドロシリル化産物とビスーヒドロシリル化産物を含む、請求項 14 に記載の方法によって作製される組成物であって、モノーヒドロシリル化産物対ビスヒドロシリル化産物の重量比が 1、8 より大きく、そして組成物が式 (I) の錯体を含む、請求項 14 に記載の方法によって作製される組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に遷移金属含有化合物の、効率的かつ選択的なヒドロシリル化触媒としての使用に関し、より詳細には、三座ピリジンジ-イミン配位子を含むマンガン、鉄、コバルト、もしくはニッケルの錯体の、効率的かつ選択的なヒドロシリル化触媒としての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロシリル化の化学は、典型的にシリルヒドリドと不飽和の有機基との間の反応を含み、シリコーン界面活性剤、シリコーン流体およびシラン、ならびにシーラント、接着剤、シリコーン系コート産物のような多くの付加硬化型産物のような市販のシリコーン系産物を作成する合成経路の基となるものである。これまで、ヒドロシリル化反応は、白金金属錯体もしくはロジウム金属錯体のような貴金属触媒によって典型的に触媒されてきた。

【0003】

さまざまな貴金属錯体触媒は当分野に公知である。例えば、米国特許第3,775,452号は、不飽和のシロキサンを配位子として含む白金錯体を開示する。この型の触媒はKarstedtの触媒として知られる。文献に記載されてきた他の例示的な白金系ヒドロシリル化触媒は、米国特許第3,159,601号に開示されるAshbyの触媒、米国特許第3,220,972号に開示されるLamoreauxの触媒、SpeierらのJ. Am. Chem. Soc. 1957、79、974に開示されるSpeierの触媒を含む。

10

【0004】

米国特許出願公開第2011/0009573号および米国特許出願公開第2011/0009565号に記載されるように、最近、新規であり、かつ高価ではない三座窒素配位子を含む非貴金属系の錯体がヒドロシリル化反応を選択的に触媒することが見出されてきた。これらの出願公開は、ここでの引用によりそのすべての内容をここに組み入れる。それらの触媒の利点は、その低価格性と高い選択性に加え、貴金属系触媒が典型的に高温でのみ機能するのに対し、それらが室温においてヒドロシリル化反応を触媒できるということである。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

アニリン環のオルト位におけるイソプロピル置換を持つピリジンジイミン(PDI)配位子を持つ五配位Fe(II)錯体が、 PhSiH_3 もしくは Ph_2SiH_2 のような一級シランと二級シランによる不飽和炭化水素(1-ヘキセン)のヒドロシリル化のために使用された(BartらのJ. Am. Chem. Soc. 2004、126、13794)(ArcherらのOrganometallics、2006、25、4269)。

しかしながら、これらの触媒は、上述の一級フェニル置換シランおよび二級フェニル置換シランと使用するときのみ効果的であり、例えば $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ のようなアルコキシ置換シランと使用するときには効果的ではないと信じられている。

30

【課題を解決するための手段】

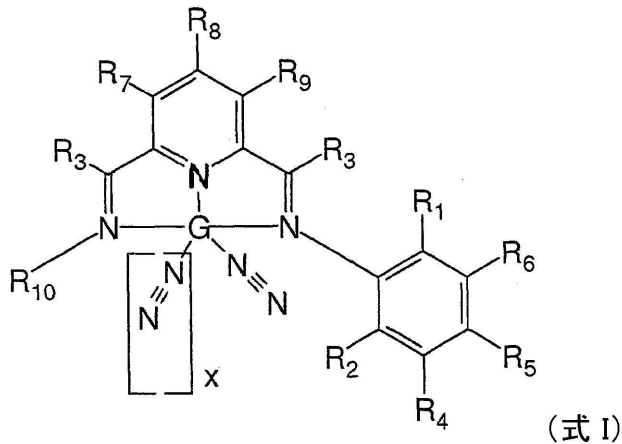
【0006】

一実施態様において、本発明はシリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物とを含む組成物のヒドロシリル化の方法に関する。当該方法は、(i)組成物と式(I)の錯体とを、任意選択で溶媒の存在下において接触させてシリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物との反応を生じさせ、前記錯体を含むヒドロシリル化産物を作製するステップ、ならびに(ii)任意選択でヒドロシリル化産物より錯体を除去するステップを含む方法であり

40

ここで、式(I)の錯体が

【化 1】



10

であり、式中

GがMn、Fe、NiもしくはCoであり、xが0もしくは1であり、

R₁、R₂、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈およびR₉の各々が独立して水素、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、置換アリール、または不活性な官能基であり；

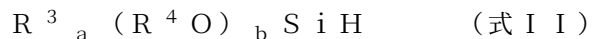
R₃の各々が独立してH、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、または不活性な官能基であり、水素以外のR₁～R₉は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み；

20

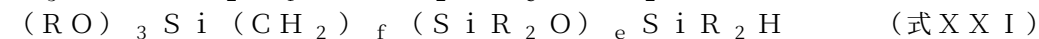
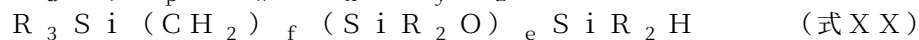
R₁₀の各々がC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールまたは置換アリール基であり、R₁₀が任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

任意選択で、互いに近接するR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀のうちの任意の2つが、一緒になって、置換もしくは非置換の、飽和のもしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、

ここで、シリルヒドリドが



30



ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択され、

式中、QはSiO₄/2であり、TはR'SiO₃/2であり、T^HはHSiO₃/2であり、DはR'₂SiO₂/2であり、D^HはR'HSiO₂/2であり、M^HはH_gR'_{3-g}SiO₁/2であり、MはR'₃SiO₁/2であり、

R³、R⁴およびR'の各々は、独立してC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールまたは置換アリールであり、ここでR³、R⁴およびR'は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

aおよびbは0から3の整数であってa+b=3という条件に従い、fは1から8の値であり、eは1から11の値を持ち、それぞれのgは1から3の値を持ち、pは0から20であり、uは0から20であり、vは0から20であり、wは0から1000であり、xは0から1000であり、yは0から20であり、zは0から20であり、p+x+yが1から3000に等しいという条件に従い、そしてシリルヒドリドのすべての元素の原子価が満たされており；

40

ここで、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物は、アルキン、C2～C18オレフィン、シクロアルケン、不飽和シクロアルカン、不飽和シクロアルケン、不飽和シクロアルキルエポキシド、不飽和アルキルエポキシド、末端不飽和アミン、不飽和芳香族炭化水素、アルキル末端化アリルポリエーテル、不飽和アリールエーテル、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコン、末端不飽和アクリラートもしくはメチルアクリラート、末端不

50

飽和ポリウレタンポリマー、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択され；
但し、

式 (I) の錯体が、鉄、ビス (ジニトロゲン) $[N, N' - [(2, 6\text{-ピリジンジイル } \kappa N) \text{ ジエチリジン}] \text{ ビス} [2, 6\text{-ビス} (1\text{-メチルエチル}) \text{ ベンゼンアミン-} \kappa N]$] -、(SP-5-13) - 配位化合物であり、かつシリルヒドリドがトリエチルシランであるとき、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物はアルキル末端化アリルポリエーテルもしくはスチレンとなり得ないという条件と、

式 (I) の錯体が、鉄、ビス (ジニトロゲン) $[N, N' - [(2, 6\text{-ピリジンジイル } \kappa N) \text{ ジエチリジン}] \text{ ビス} [2, 6\text{-ビス} (1\text{-メチルエチル}) \text{ ベンゼンアミン-} \kappa N]$] -、(SP-5-13) - 配位化合物であり、かつシリルヒドリドがメチルビス (トリメチルシリロキシ) シランであるとき、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物はアルキル末端化アリルポリエーテルとなり得ないという条件とに従う。

10

【0007】

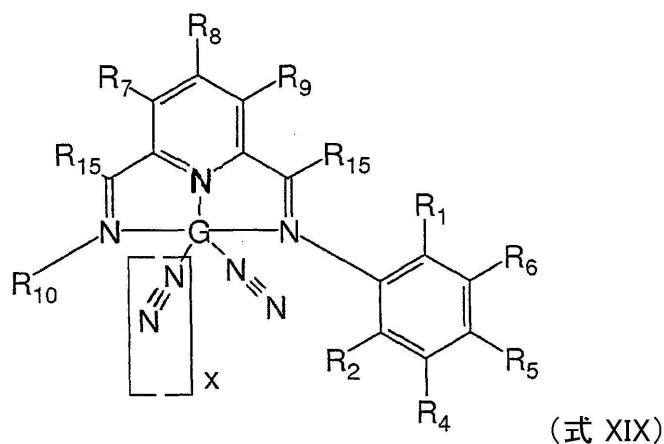
本発明において、鉄、ビス (ジニトロゲン) $[N, N' - [(2, 6\text{-ピリジンジイル } \kappa N) \text{ ジエチリジン}] \text{ ビス} [2, 6\text{-ビス} (1\text{-メチルエチル}) \text{ ベンゼンアミン-} \kappa N]$] -、(SP-5-13) 配位化合物は、(ⁱP^rPDI)Fe(N₂)₂ によって表される。この構造は、実施例の概要に示される。

【0008】

他の態様において、本発明は、式 (XIX) の錯体を触媒として用いるシリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物とを含む組成物のヒドロシリル化の方法に関する。式 (XIX) の錯体は、

20

【化2】



30

であり、式中、

GはMn、Fe、NiもしくはCoであり、

xは0もしくは1であり、

R₁、R₂、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈およびR₉の各々が独立して水素、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、置換アリール、または不活性な官能基であり；

40

R₁₅の各々がアリールもしくは置換アリールであり；

水素以外のR₁、R₂、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₅は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み；

R₁₀の各々がC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールまたは置換アリール基であり、R₁₀が任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

任意選択で、互いに近接するR₁、R₂、R₁₅、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉およびR₁₀のうちの任意の2つが、一緒になって、置換もしくは非置換の、飽和のもしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよい。

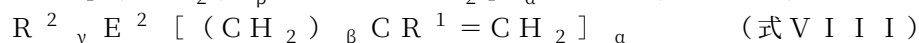
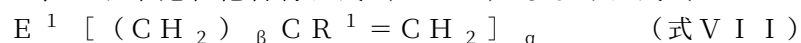
【0009】

50

式 (X I X) の錯体を触媒として用いるヒドロシリル化の方法に関して、好適なシリルヒドリドは $(R^4 O)_3 Si H$ (式 X X I I) であり、式中 R^4 の各々は独立して C ~ C 18 アルキル、C 1 ~ C 18 置換アルキル、アリール、もしくは置換アリールであり、かつ R^4 は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む。有利には、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物は、末端不飽和アミン、不飽和芳香族炭化水素、不飽和シクロアルカンおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0010】

他の態様において、本発明はシリルヒドリドとポリ不飽和化合物とを含む組成物から選択的にモノーヒドロシリル化産物を作製する方法に関する。方法は、組成物を上述の式 (I) もしくは式 (X I X) の錯体と接触させ、シリルヒドリドとポリ不飽和化合物との反応を生じさせ、不飽和化合物の 1 つの不飽和基においてヒドロシリル化を選択的に起こし、それによってモノーヒドロシリル化産物を作製するステップを含む。この方法に関連して、ポリ不飽和化合物は式 (V I I) もしくは式 (V I I I) :



によって表され、

式中、 E^1 は、3 から 25 個の炭素原子を含む二価もしくは多価の、脂肪族もしくは芳香族の、環状炭化水素基であるか、または 3 から 25 個の炭素原子を含む二価のもしくは多価の、脂肪族もしくは芳香族の、複素環式の炭化水素であり、ここでヘテロ原子は、酸素、窒素、ケイ素および硫黄からなる群より選択され、

E^2 は、3 から 8 個のケイ素原子、ならびに 3 から 8 個の酸素原子を含む、二価のもしくは多価の、環状シリコン基であり、

R^1 および R^2 の各々は独立して、水素、または 1 から 8 個の炭素原子を含む炭化水素基であり、

α 、 β および γ の各々は独立して、整数であり、ここで α は 2 から 6 であり、 β は 0 から 6 であり、 γ は 0 から 4 である。

【0011】

有利には、選択的なモノーヒドロシリル化の方法と関連して、シリルヒドリド中の Si-H 官能基対不飽和化合物中のアルケニル官能基のモル比は約 $(0.5/\alpha)$ と約 $(1.1/\alpha)$ の間である。

【0012】

これらおよび他の態様は以下の発明の詳細な説明 (発明を実施するための形態) を読むことで明確になるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0013】

式 (I) および式 (X I X) に従う錯体が $(EtO)_3 Si H$ のようなアルコキシ置換シラン、ならびにメチルピス (トリメチルシリロキシ) シランのような立体障害を持つシランとのヒドロシリル化を触媒するのに効果的であるということが、驚きをもって見出された。さらにこれらの錯体は、トリビニルシクロヘキサンのようなポリ不飽和の基質のモノーヒドロシリル化において、白金系触媒および米国特許出願公開第 2011/0009573 号に開示される Fe P D I 錯体を超える、予期せぬ改善をもたらすことが見出された。

【0014】

式 (I) および式 (X I X) の錯体は上述される。これらの式に関連して、G は Mn、Fe、Ni、もしくは Co であり得、好ましくは、G は鉄もしくはコバルトである。もっとも好ましくは、G は Fe (I I) である。

【0015】

本明細書において、「アルキル」は直鎖の、分岐の、および環状のアルキル基を含む。アルキルの具体的で非限定的な例は、メチル、エチル、プロピルおよびイソブチルを含むが、それらに限定されない。特に指定しない限り、本発明に好適なアルキル基は、C 1 ~

10

20

30

40

50

C 1 8 アルキルであり、詳細には C 1 ~ C 1 0 アルキルであり、より詳細には C 1 ~ C 6 アルキルである。

【0016】

本明細書において、「置換アルキル」によって、一つもしくはそれ以上の置換基を持つアルキル基を意味し、これらの置換基は、これらの置換基を含む化合物が供される方法の条件において不活性である。置換基はまた、ここに記載されるヒドロシリル化反応の方法と実質的に干渉しない。特に指定しない限り、本発明に好適な置換アルキル基は、C 1 ~ C 1 8 置換アルキルであり、詳細には C 1 ~ C 1 0 置換アルキルであり、より詳細には C 1 ~ C 6 置換アルキルである。一実施態様において、置換基はここに記載される不活性の官能基である。

10

【0017】

本明細書において、「アリール」によって、1つの水素原子が取り除かれた芳香族炭化水素の非限定的な基を意味する。アリールは一つもしくはそれ以上の芳香族環を持ち、それは縮合していてもよく、単一の結合もしくは他の基によって結合している。アリールの具体的で非限定的な例は、トリル、キシリル、フェニルおよびナフチルを含むがそれらに限定されない。

【0018】

本明細書において、「置換アリール」によって、一つもしくはそれ以上の置換基を持つ芳香族基を意味し、これらの置換基は、これらの置換基を含む化合物が供される方法の条件において不活性である。置換基はまた、ここに記載されるヒドロシリル化反応の方法と実質的に干渉しない。アリールと同様、置換アリールは、一つもしくはそれ以上の芳香族環を持ち、それは縮合していてもよく、単一の結合もしくは他の基によって結合しているが、置換アリールが芳香族複素環を持つとき、置換アリール基中の自由原子価は、炭素の代わりに芳香族複素環のヘテロ原子（例えば窒素のような）となり得る。特に指定しない限り、ここでの置換アリール基の置換基は、0から30個の炭素原子を含み、詳細には0から20個の炭素原子を含み、より詳細には0から10個の炭素原子を含む。一つの実施態様において、置換基は、ここに記載される不活性な官能基である。

20

【0019】

「不飽和」によって、一つもしくはそれ以上の、二重結合もしくは三重結合を意味する。有利にもそれは、炭素-炭素二重結合もしくは炭素-炭素三重結合を指す。

30

【0020】

本明細書において、「不活性な官能基」によって、アルキル基、置換アルキル、アリールもしくは置換アリール以外の基を意味し、この基は、この基を持つ化合物が供される方法の条件において不活性である。不活性な官能基はまた、ここに記載されるヒドロシリル化の方法と実質的に干渉しない。不活性な官能基の例は、ハロ（フルオロ、クロロ、ブロモおよびイオド）、 $-OR^{30}$ （式中 R^{30} はヒドロカルビルもしくは置換ヒドロカルビルである）のようなエーテルを含む。有利には、不活性な官能基はハロ基である。

【0021】

本明細書において、「ヘテロ原子」によって、炭素以外の13族~17族の元素のうちの任意のものを意味し、例えば、酸素、窒素、ケイ素、リン、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を含み得る。

40

【0022】

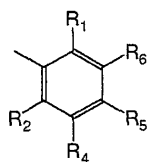
ある実施態様において、ここに開示される錯体は、以下の：

- (1) R_1 がイソプロピル、 t -ブチル、シクロヘキシル、もしくはシクロペンチルであり、および／もしくは
- (2) R_1 および R_2 が両方ともイソプロピル、 t -ブチル、シクロヘキシルもしくはシクロペンチルであり、および／もしくは
- (3) R_3 が、式 (I) と関連してメチルであり、式 (XIX) と関連してフェニルであり、および／もしくは
- (4) $R_4 \sim R_9$ が、水素であり、および／もしくは

50

(5) R_{10} が C 1 ~ C 10 アルキルもしくは、以下の式：

【化 3】



のフェニル基である、置換基を持つ式 (I) および式 (XIX) のものを含む。

【0023】

式 (I) および式 (XIX) の錯体を調製するためにさまざまな方法を使用し得る。一つの方法は、金属-PDIジハライド錯体を、水銀および窒素の存在下において、ナトリウムと反応させることを含む。金属-PDIジハライド錯体は、PDI配位子を、例えば $FeBr_2$ である金属ハライドと反応させることによって調製できる。典型的にはPDI配位子は、適切なアミンもしくはアニリンと2, 6-ジアセチルピリジンおよびその誘導体との縮合によって作製される。所望なら、PDI配位子は、公知の芳香族置換化学によってさらに修正できる。式 (I) および式 (XIX) の錯体を調製する例示的な方法は、BartらのJ. Am. Chem. Soc.、2004、126、13794に見出され、この開示はここでの参照によりその全ての内容をここに組み入れられる。

【0024】

式 (I) および式 (XIX) の金属錯体は、特に(1)剥離コーティングの用途のための、シリコンヒドリド流体とビニル末端化ポリマーとの架橋、ならびに(2)接着促進剤およびカップリング剤としての使用のための、アリルアミンの四級シランとのヒドロシリル化のような、工業的に実施されるヒドロシリル化反応の触媒において有用である。

【0025】

ヒドロシリル化反応のための触媒として使用するとき、式 (I) および式 (XIX) の錯体は、例えばシリカ、アルミナ、 $MgCl_2$ もしくはジルコニアのような支持物質の、または例えばポリエチレン、プロピレン、ポリスチレンもしくはポリ(アミノスチレン)のようなポリマーもしくはプレポリマーの支持があってもよく、あるいはそれらの支持がなくてもよい。

【0026】

ある実施態様において、式 (I) および式 (XIX) の錯体を支持物質へ接着させる目的で、式 (I) もしくは式 (XIX) の構造を持つ金属錯体の R_7 、 R_8 および R_9 の少なくとも一つが、支持物質への共有結合に効果的な官能基を持つことが望まれる。例示的な官能基は、SH、COOH、 NH_2 もしくはOH基を含むがそれらに限定されない。

【0027】

本発明のシリカ支持錯体は、例えば、Macromol. Chem. Phys. 2001、202、NO. 5、645、Journal of Chromatography A、1025、2003、65のような文献に詳説されるようなRing-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) 技術によって調製でき、この開示は参照によりそのすべての内容をここに組み入れる。

【0028】

ある実施態様において、式 (I) もしくは式 (XIX) の錯体は、KimらのJournal of Organometallic Chemistry 673、2003、77に例示されるように、Si-Cl結合した元の dendrimer と式 (I) もしくは式 (XIX) の官能化錯体との塩基の存在下における反応によって dendrimer 表面に固相化できる。

【0029】

本発明の方法によりヒドロシリル化反応は、任意選択で溶媒の存在下で実施できる。好適な溶媒は、非極性の、脂肪族の、および芳香族の炭化水素溶媒を含むがそれらに限定さ

10

20

30

40

50

れない。所望なら、ヒドロシリル化反応が完了するとき、金属錯体を、磁気分離、濾過および／もしくは抽出によって反応産物より除去し得る。

【0030】

ヒドロシリル化反応の温度は約 -50°C から約 120°C であってよく、詳細には 0°C から 80°C であり、より詳細には 10°C から 60°C である。有利には、ヒドロシリル化反応を、例えば 20°C から 25°C の室温によって実施できる。

【0031】

式(I)の錯体を触媒として使用するとき、好適なシリルヒドリドは、 $\text{R}^3_a(\text{R}^4\text{O})_b\text{SiH}$ (式II)、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}_p^{\text{H}}\text{D}_w\text{D}^{\text{H}}_x\text{M}^{\text{H}}_y\text{M}_z$ (式III)、 $\text{R}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_e\text{SiR}_2\text{H}$ (式XX)、 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_f(\text{SiR}_2\text{O})_e\text{SiR}_2\text{H}$ (式XXI)、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される。シリルヒドリドは、直鎖、分岐もしくは環状構造、またはそれらの組み合わせを含み得る。本明細書において、 R^3 、 R^4 およびRの各々は、独立してC1~C18アルキル、詳細にはC1~C10アルキル、より詳細にはC1~C6アルキルであるか、C1~C18置換アルキル、詳細にはC1~C10置換アルキル、より詳細にはC1~C6置換アルキルであるか、アリール、および置換アリールであり、ここで R^3 、 R^4 およびRは任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む。下付文字aおよびbは0から3の整数であり、 $a+b=3$ という条件に従う、fは1~8の値を持ち、eは1から11の値を持ち、p、u、v、yおよびzの各々は独立して0から20の値を持ち、wおよびxは0から1000であり、 $p+x+y$ は1~3000に等しいという条件であり、そしてシリルヒドリドのすべての元素の原子価が満たされている。有利には、fは2から4であり、eは1から3であり、p、u、v、yおよびzは0から10であり、wおよびxは0から100であり、ここで $p+x+y$ は1から100に等しい。一実施態様において、aは0であり、bは3である。

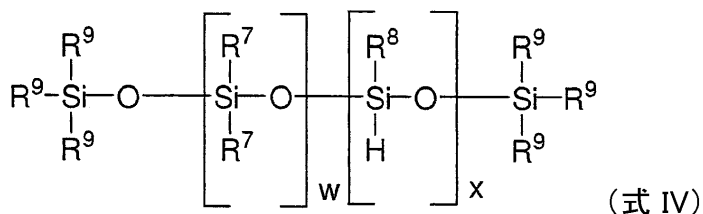
【0032】

本明細書において使用されるとき、「M」基は式 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ の単官能基を表し、「D」基は式 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ の二官能基を表し、「T」基は式 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ の三官能基を表し、「Q」基は式 $\text{SiO}_{4/2}$ の四官能基を表し、「 M^{H} 」基は $\text{H}_g\text{R}'_3-\text{SiO}_{1/2}$ を表し、「 T^{H} 」基は $\text{HSiO}_{3/2}$ を表し、そして「 D^{H} 」基は $\text{R}'\text{HSiO}_{2/2}$ 基を表す。本明細書において使用されるとき、gは0から3の整数である。R'の各々は独立してC1~C18アルキル、詳細にはC1~C10アルキル、より詳細にはC1~C6アルキルであるか、C1~C18置換アルキル、詳細にはC1~C10置換アルキル、より詳細にはC1~C6置換アルキルであるか、アリールおよび置換アリールであり、ここでR'は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む。

【0033】

ある実施態様において、シリルヒドリドは

【化4】



もしくは

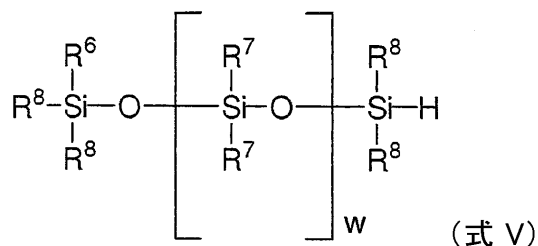
10

20

30

40

【化 5】



の構造を持ち、

式中、 R^7 、 R^8 および R^9 の各々は独立して、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ アルキル、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ 置換アルキル、アリールもしくは置換アリールであり、 R^6 は水素、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ アルキル、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ 置換アルキル、アリールもしくは置換アリールであり、 w および x は独立して 0 より大きい数、0 と等しい。

【0034】

他の実施態様において、好適なシリルヒドリドは、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ および $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4\text{OSiH}(\text{CH}_3)$ からなる群より選択される。

【0035】

式 (I) の錯体を触媒として用いる方法に関連して、少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物は、アルキン、 $\text{C}2 \sim \text{C}18$ オレフィン、シクロアルケン、不飽和シクロアルカン、不飽和シクロアルケン、不飽和シクロアルキルエポキシド、不飽和アルキルエポキシド、末端不飽和アミン、不飽和芳香族炭化水素、アルキル末端化アリルポリエーテル、不飽和アリールエーテル、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコーン、末端不飽和アクリラートもしくはメチルアクリラート、末端不飽和ポリウレタンポリマー、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0036】

ヒドロシリル化反応に好適なアルケンは特に限定されない。有利には好適なオレフィン、1-オクテンのような $\text{C}2 \sim \text{C}18$ アルファオレフィンである。例示的な末端不飽和アミンは、アリルアミン、および N 、 N -ジメチルアリルアミンを含む。例示的な不飽和シクロアルキルエポキシドは、リモネンオキシド、および 4-ビニル-1-シクロヘキセン 1, 2-エポキシドのようなビニルシクロヘキシルエポキシドを含む。例示的な不飽和アルキルエポキシドは、1, 2-エポキシ-7-オクテン、1, 2-エポキシ-9-デセン、ブタジエンモノキシド、2-メチル-2-ビニルオキシラン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセンおよびアリルグリシジルエーテルを含む。例示的な不飽和シクロアルkanはトリビニルシクロヘキサンを含む。例示的な不飽和芳香族化合物はスチレンを含む。

【0037】

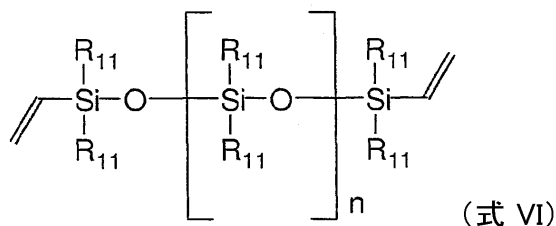
ある実施態様において、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物は $\text{R}^3_a\text{SiR}^{12}_4 - a$ (式 XVI I)、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}_p^{vi}\text{D}_w\text{D}^{vi}_x\text{M}^{vi}_y\text{M}_z$ (式 XVI I I) およびそれらの組み合わせからなる群より選択され、式中、 Q は $\text{SiO}_4/2$ であり、 T は $\text{R}'\text{SiO}_3/2$ であり、 T^{vi} は $\text{R}^{12}\text{SiO}_3/2$ であり、 D は $\text{R}'_2\text{SiO}_2/2$ であり、 D^{vi} は $\text{R}'\text{R}^{12}\text{SiO}_2/2$ であり、 M^{vi} は $\text{R}^{12}_g\text{R}'_{3-g}\text{SiO}_1/2$ であり、 M は $\text{R}'_3\text{SiO}_1/2$ であり、 R^{12} はビニルであり、 R^3 および R' の各々は独立して $\text{C}1 \sim \text{C}18$ アルキル、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ 置換アルキル、アリール、置換アリールであり、ここで R^3 および R' は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、 a は 1 から 3 の値を持ち、それぞれの g は 1 から 3 の値を持ち、 p は 0 から 20 であり、 u は 0 から 20 であり、 v は 0 から 20 であり、 w は 0 から 5000 であり、 x は 0 から 5000 であり、 y は 0 から 20 であり、 z は 0 から 20 であり、 $v+p+w+x+y$ が 1 から 10000 に等しいという条件に従い、そして少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物

のすべての元素の原子価が満たされている。

【0038】

他の実施態様において、少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物は、1-オクテン、トリビニルシクロヘキサン、スチレン、アルキル末端化アリルポリエーテル、N, N-ジメチルアリルアミン、式(VI)のビニルシロキサン、およびそれらの組み合わせからなる群より選択され、ここで式(VI)は

【化6】



10

であり、式中、 R_{11} の各々は独立して、C1~C18アルキル、C1~C18置換アルキル、ビニル、アリール、もしくは置換アリールであり、そしてnは0より大きいか、もしくは0と等しい。

【0039】

ある実施態様において、シリルヒドリドが R_3SiH の式〔式中RがC1~18アルキル、具体的にはC1~C10アルキル、より具体的にはC1~C5アルキルである〕を持つトリアルキルシランであるとき、好適な少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物は、N, N-ジメチルアリルアミンのような末端不飽和アミンである。

20

【0040】

式(XIX)の錯体がヒドロシリル化反応のための触媒として使用されるとき、好適なシリルヒドリドは $(R^4O)_3SiH$ (式XXII)を含み、式中 R^4 の各々は独立してC1~C18アルキル、C1~C18置換アルキル、アリールもしくは置換アリールであり、そして R^4 は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含む。少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物は、アリルアミン、N, N-ジメチルアリルアミンのような末端不飽和アミン、スチレンのような不飽和芳香族炭化水素、トリビニルシクロヘキサンのような不飽和シクロアルカン、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される。

30

【0041】

式(I)および(XIX)の金属錯体は、ヒドロシリル化反応を触媒することにおいて、効率的かつ選択的である。例えば、不飽和基を持つ化合物が末端不飽和アミンであるとき、ヒドロシリル化産物は内部付加産物および末端不飽和アミンの異性化産物を実質的に含まない。本明細書において使用されるとき、「実質的に含まない」という語句によって、ヒドロシリル化産物の全重量に基づいて10重量%以下を、好ましくは5重量%以下を意味する。「内部付加産物を実質的に含まない」という語句は、ケイ素が、末端不飽和アミンの末端の炭素へと付加されることを意味する。

【0042】

従って、ある実施態様において、本発明はまた、上述の方法によって作製される組成物を対象とする。これらの組成物は、シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基をもつ化合物と、それらに加えて式(I)もしくは式(XIX)の錯体とのヒドロシリル化産物を含む。

40

【0043】

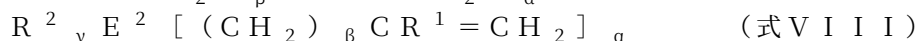
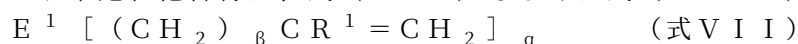
上述のヒドロシリル化反応を触媒することに加えて、式(I)もしくは式(XIX)の錯体はまた、ポリ不飽和化合物のモノヒドロシリル化に対して効率的である。従って、一実施態様において、本発明は、シリルヒドリドとポリ不飽和化合物とを含む組成物からモノヒドロシリル化産物を選択的に作製する方法を対象とする。方法は、組成物を、式(I)もしくは式(XIX)の錯体と接触させてシリルヒドリドをポリ不飽和化合物と反応さ

50

せ、ポリ不飽和化合物の一つの不飽和基において選択的にヒドロシリル化を起こすようにし、これによってモノヒドロシリル化産物を作製するステップを含む。続けて、モノヒドロシリル化産物は、例えば蒸留によって反応混合物から回収できる。

【0044】

ポリ不飽和化合物は、式(VII)もしくは式(VIII)によって表される。



【0045】

式(VII)と関連して、 E^1 は3から25個の炭素原子を持つ、二価もしくは多価の、脂肪族もしくは芳香族の、環状の炭化水素基であるか、または3から25個の炭素原子を持つ、二価もしくは多価の、脂肪族もしくは芳香族の、複素環式の炭化水素基である。好適なヘテロ原子は、酸素、窒素、ケイ素および硫黄を含むがそれらには限定されない。一実施態様において、 E^1 は、4から20個の炭素原子を持つ。他の実施態様において、 E^1 は4から15個の炭素原子を持つ。例示的に、 E^1 は、シクロヘキシルのような脂肪族で環状の炭化水素；ベンゼン環のような芳香族で環状の炭化水素；シアヌラート、イソシアヌラート、もしくはトリアジン環のような複素環部分を含む。有利には、 E^1 はシクロヘキシルもしくはベンゼン環である。

【0046】

式(VIII)と関連して、 E^2 は3から8個のケイ素原子と3から8個の酸素原子とを持つ二価もしくは多価の、環状シリコン基である。例示的に E^2 はシクロトリシロキサン環およびシクロテトラシロキサン環を含む。

【0047】

式(VII)および式(VIII)と関連して、 R^1 と R^2 の各々は独立して、水素、または1から8個の炭素原子を持つ炭化水素基である。一実施態様において、 R^1 は水素、またはC1～C4のアルキル基である。他の実施態様において、 R^2 は水素、メチル基もしくはエチル基である。

【0048】

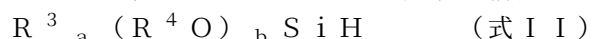
α 、 β および γ の各々は独立して整数である。 α は2から6、好ましくは3から6の値を持ち、ベータは0から6、有利には0から2の値を持ち、そして γ は0から4の値を持つ。

【0049】

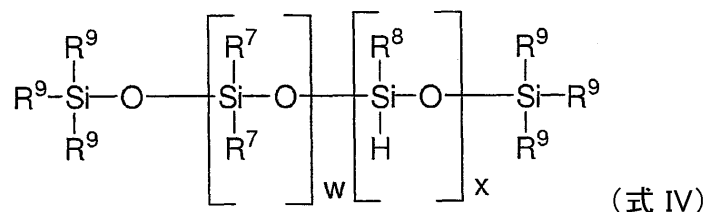
有利には、ポリ不飽和化合物は、ポリアルケニル化合物である。ポリアルケニル化合物の例は、トリビニルシクロヘキサン、トリビニルベンゼン、テトラビニルシクロブタン、トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、トリアリルシアヌラートおよびトリアリルイソシアヌラートである。トリビニルシクロヘキサンが好ましい。

【0050】

選択的なモノヒドロシリル化反応において使用される好適なシリルヒドリドは、式(I)の錯体を触媒として用いるヒドロシリル化方法に関連して上述された。ある実施態様において、シリルヒドリドは以下の構造：



【化7】



もしくは

10

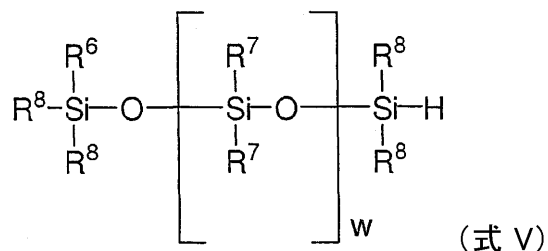
20

30

40

50

【化 8】



のうちの一つを持ち、式中、 R^3 、 R^4 、 R^7 、 R^8 および R^9 の各々は独立して $\text{C}1 \sim \text{C}18$ アルキル、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ 置換アルキル、アリール、もしくは置換アリールであり、 R^6 は水素、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ アルキル、 $\text{C}1 \sim \text{C}18$ 置換アルキル、アリール、もしくは置換アリールであり、 w および x は独立して 0 より大きい数、もしくは 0 と等しく、 a および b は 0 から 3 の整数であり、但し $a + b = 3$ という条件に従う。

【0051】

本発明の選択的なモノーヒドロシリル化方法に好適な例示的なシリルヒドリドは、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ のようなトリアルキルシラン、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiH}$ および $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiH}$ のようなトリアルコキシシラン、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ のようなヒドリドジシロキサン、 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiH}(\text{CH}_3)$ のようなヒド

【0052】

モノーヒドロシリル化産物の産生のために反応させられる組成物中において、シリルヒドリド中の $\text{Si}-\text{H}$ 官能基対ポリ不飽和化合物中のアルケニル官能基のモル比は約 $(0.5/\alpha)$ と約 $(1.1/\alpha)$ の間であり、ここで α は 2 から 6 の整数である。もし、この比が約 $(0.5/\alpha)$ 未満であるとき、反応は、大量の未反応の不飽和ポリ不飽和化合物とともに終了する。もし、この比が約 $(1.1/\alpha)$ より大きいとき、反応は過剰のビスーヒドロシリル化産物を産生し、これによって、選択性が低くなる結果を生じる。有利には、この比は約 $(1/\alpha)$ である。選択的なモノーヒドロシリル化には、シリルヒドリドの、上述のようなポリ不飽和化合物と非貴金属系触媒前駆体とを含む反応混合物へのゆっくりとした添加が好ましい。

【0053】

反応混合物の全質量中の非貴金属系触媒前駆体に基づいて計算される反応混合物中の触媒の量は、100 万重量部当たり 1 ～ 10000 部 (ppm)、具体的には 10 ～ 5000 ppm、より具体的には 20 ～ 2000 ppm である。

【0054】

選択的なモノーヒドロシリル化を導く反応温度は、約 -50°C から約 120°C 、具体的には 0°C から 80°C 、そしてより具体的には 10°C から 60°C であり得る。ヒドロシリル化は発熱反応であるため、使用される特定のポリ不飽和化合物およびシリルヒドリドに応じて、温度を狭い範囲に制御するために冷却をする必要がある。

【0055】

溶媒は、触媒の溶解ならびに反応速度の制御を助ける。トルエンおよびペンタンのような炭化水素溶媒が好適である。選択的なモノーヒドロシリル化のためには、溶媒中にシリルヒドリドを溶解し、当該溶液をポリ不飽和化合物と本発明の触媒とを含む反応混合物に対してゆっくりと添加することが好ましい。効率的な添加速度は、反応による発熱とビスーヒドロシリル化の度合いとの両方を最小化するものである。

【0056】

他の実施態様において、本発明は、上述の選択的なモノーヒドロシリル化方法により作

製される組成物を対象とする。組成物中において、モノーヒドロシリル化産物対ビスーヒドロシリル化産物の比は約 1.8 より大きく、具体的には約 3 より大きく、より具体的には約 4 より大きい。組成物はまた、式 (I) もしくは式 (XIX) の錯体を含む。

【0057】

他の好ましい実施態様は、トリビニルシクロヘキサンのヒドロシリル化によって作製される組成物である。組成物は、以下の一般式：

式 IX: $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OR})_3$

式 X: $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiR}_3$

式 XI: $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Y}$

のうちの一つを持つモノシリル化ジビニルシクロヘキサン産物を含む。

10

【0058】

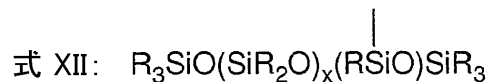
式 IV および式 X において、R は分岐もしくは直鎖の C1~C20 アルキル、C3~C20 脂環式基もしくは芳香族基を表す。それらの基は、1 分子内において、必ずしもすべて同一である必要はない。このように、式 X 中において、一つの R 基はオクチル、他のものはメチル、そして第三のものは tert-ブチルであってよい。式 IX および式 X の好ましい化合物において、R はメチル、エチルもしくはイソプロピルである。

【0059】

式 XI において、Y は、式 (XII)、式 (XIII) もしくは式 (XIV) の一価のシロキサニルラジカルであり、式中、R は分岐もしくは直鎖の C1~C20 アルキル、C3~C20 脂環式もしくは芳香族基であり、x は 0 より大きいか、もしくは 0 と等しい。

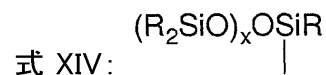
20

【化 9】



式 XIII: $\text{R}_3\text{SiO}(\text{SiR}_2\text{O})_x\text{SiR}_2-$

【化 10】



30

式 XI のモノーヒドロシリル化化合物の例は、

$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CH}_3$

$(\text{H}_2\text{C}=\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_9\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

である。

【0060】

市販のトリビニルシクロヘキサンは、1、2 および 4 位においてビニル基を持つ立体異性体の混合物を主に生じる。しかしながら、1, 2, 3- および 1, 3, 5- のビニル置換を持つ立体異性体もまた知られている。以下の明細書の記載は、1, 2, 4- 異性体混合物に基づいているが、他の 2 つのトリ置換の異性体の混合物にも一般的に適用可能である。

40

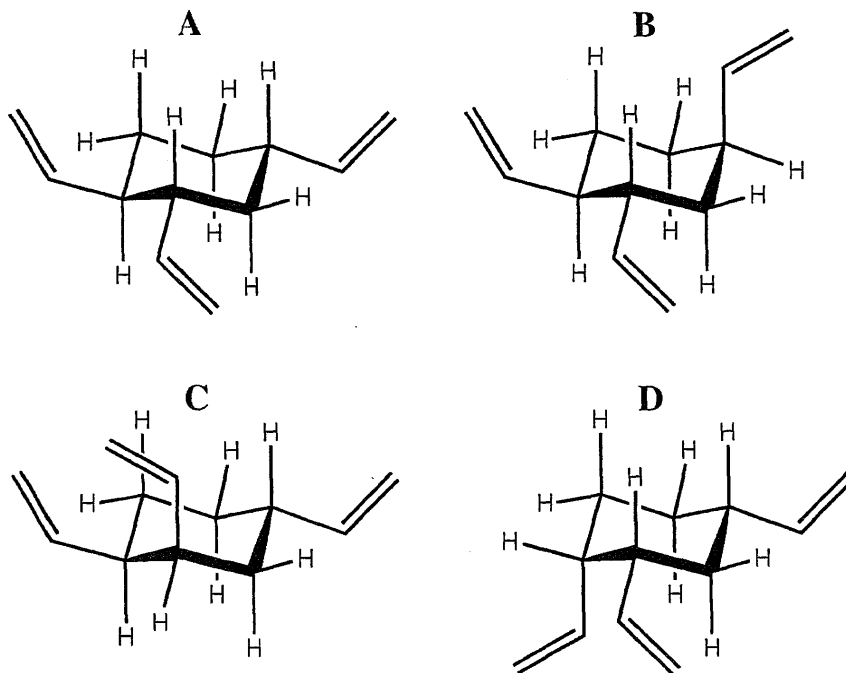
【0061】

1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン立体異性体において、差異はビニル基の、お互いに対する方向（シス対トランス）およびシクロヘキサン環に対する方向（エクアトリアル対アキシアル）にある。これにより、全部で 8 つの立体異性体を生じ、4 つの鏡像の対である鏡像異性体が生じる。これらの 4 つの対はそれぞれがお互いのジアステレオマーであり、注意深い蒸留によって、混合物から互いに単離できる。それぞれの対の鏡像異性体間で蒸留によって分離は起こらない。このように、4 つの組成物が得られ、それぞれが 2 つの鏡像の鏡像異性体のラセミ混合物である。これらの 4 つの組成物は、本明細書におい

50

て、それぞれ異性体A、異性体B、異性体Cおよび異性体Dと呼ぶ。これらのA、B、CおよびDの表記は、多段蒸留カラムを用いて収集するときの順番に基づく。Aは最初に収集され、Dは最後に収集される。異性体A、B、CおよびDの構造は以下に示される。

【化 1 1】



1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンの4つの異性体(A、B、CおよびD)

【0062】

トリビニルシクロヘキサンの立体異性体の未蒸留の混合物または、異性体Aおよび異性体Bと標識された個々の蒸留画分の混合物のヒドロシリル化が本発明の触媒によって触媒されるとき、シリル基の最初の付加はシクロヘキサン環の4位において優先的に起こる。この優先性はA画分の立体異性体において、特に高い。従って、選択的なモノーヒドロシリル化が実現されるだけでなく、位置選択的な4位におけるモノーヒドロシリル化もまた実現される。対照的に、トリビニルシクロヘキサンの白金触媒によるヒドロシリル化は、シリル官能性のビニル基へのランダムな付加を生じ、1、2もしくは4位における特別な優先性はみられない。

【0063】

本発明の触媒は、例えば式(I)もしくは式(XIX)の錯体であり、異性体Aおよびトリエトキシシランから、少なくとも65重量パーセントの収量の、好ましくは少なくとも75重量パーセントの収量の1, 2-ジビニル, 4-(2-トリエトキシシリルエチル)シクロヘキサンの選択的な合成を可能にする。モノーヒドロシリル化産物対ビスーヒドロシリル化産物の重量比は、2より大きく、好ましくは4より大きく、そしてもっとも好ましくは6より大きい。1, 2-ジビニル, 4-(2-トリエトキシシリルエチル)シクロヘキサンは、自動車のタイヤにおける転がり抵抗や摩擦を向上させるのに有用な硫黄シランの合成における重要な中間体である。従って、本発明はこの重要な中間体を選択的に調製する有用な方法を提供する。

【0064】

従って、一実施態様において、本発明は、シリルヒドリドと1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンを含む反応混合物からモノーヒドロシリル化産物を選択的に作製する方法に関する。方法は、トリビニルシクロヘキサンとシリルヒドリドとを式(I)もしくは式(XIX)の錯体の存在下で反応させるステップを含み、ここでシリルヒドリド中のSi-H官能基対1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン中のアルケニル官能基が約(0.5

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

【 0 0 6 6 】

10

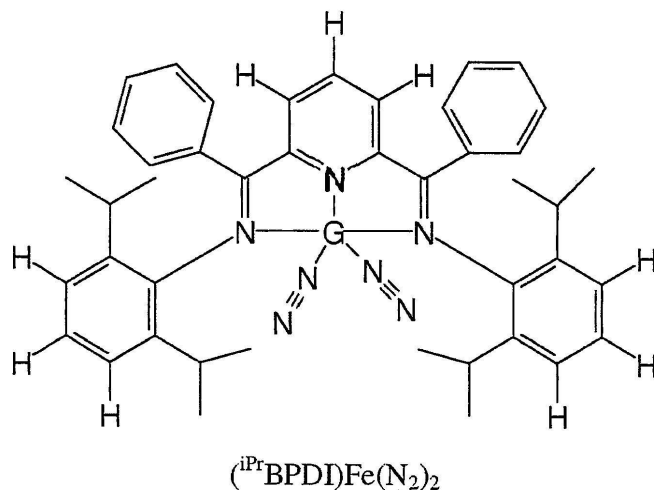
【 0 0 6 7 】

20

30



【化 1 3】



10

【0068】

¹H NMR分光は、Varian Inova 400および500分光計上で、それぞれ399.780MHzおよび500.62MHzで操作して記録された。全ての化学シフトは、溶媒の¹H（残留）化学シフトを第二標準として用いるSiMe₄と比較して記録された。

20

【0069】

GC分析は、ShimadzuのAOC-20sオートサンプラーとShimadzuのSHR-XI-5MSキャピラリーカラム（15m×250μm）とを備えたShimadzuのGC-2010ガスクロマトグラフを用いて実施された。この装置は、1μlの射出容量、100：1のインレットスプリット（inlet split）比、そしてインレットと検出の温度をそれぞれ120℃と250℃にセットされた。UHPグレードのヘリウムが担体ガスとして流速1.12ml/分で使用された。すべての分析に対して温度プログラムが以下のように用いられた：80℃1分、20℃/分で240℃まで、そして4分。

【0070】

他に示されない限り、すべてのヒドロシリル化反応は23度で実施された。

30

【0071】

実施例1 1-オクテンのメチルビス（トリメチルシリロキシ）シラン（MD^HM）による（*i*PrPDI）Fe（N₂）₂を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに335mg（2.99mmol）の1-オクテンと665mg（2.99mmol）のMD^HMが充填された。溶液は攪拌され、1mg（0.002mmol、1×10³ppmの触媒が充填される）の（*i*PrPDI）Fe（N₂）₂が添加された。15分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のGC分析は、99%の1-オクテン（残留時間1.33分）がヒドロシリル化産物（残留時間5.85分）へと転換したことを示す。ベンゼン-d₆サンプルのNMR分析は0.62ppmにおけるα-ヒドロジェンに特徴的なピークを示した。

40

【0072】

実施例2 1-オクテンのトリエトキシシランによる（*i*PrPDI）Fe（N₂）₂を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに245mg（2.18mmol）の1-オクテンと360mg（2.19mmol）のトリエトキシシランが充填された。溶液は攪拌され、1mg（0.002mmol、2×10³ppmの触媒が充填される）の（*i*PrPDI）Fe（N₂）₂が添加された。15分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のGC分析は、99%の1-オクテン（残

50

留時間 1. 3 3 分) がヒドロシリル化産物 (残留時間 5. 9 7 分) へと転換したことを示す。

【0073】

実施例 3 1-オクテンのトリエチルシランによる ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20 ml のシンチレーションバイアルに 290 mg (2. 58 mmol) の 1-オクテンと 310 mg (2. 67 mmol) のトリエチルシランが充填された。溶液は攪拌され、1 mg (0. 002 mmol、 2×10^3 ppm の触媒が充填される) の ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ が添加された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の GC 分析は、4 % の 1-オクテン (残留時間 1. 3 3 分) がヒドロシリル化産物 (残留時間 5. 8 8 分) へと転換したことを示す。

10

【0074】

実施例 4 スチレンのメチルビス (トリメチルシリロキシ) シラン ($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$) による ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20 ml のシンチレーションバイアルに 190 mg (1. 83 mmol) のスチレンと 410 mg (1. 84 mmol) の $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ が充填された。溶液は攪拌され、1 mg (0. 002 mmol、 2×10^3 ppm の触媒が充填される) の ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ が添加された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の GC 分析は、3 % のスチレン (残留時間 1. 8 4 分) がヒドロシリル化産物 (残留時間 6. 3 5 分) へと転換したことを示す。

20

【0075】

実施例 5 N, N-ジメチルアリルアミンのメチルビス (トリメチルシリロキシ) シラン ($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$) による ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20 ml のシンチレーションバイアルに 165 mg (1. 94 mmol) の N, N-ジメチルアリルアミンと 435 mg (1. 96 mmol) の $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ が充填された。溶液は攪拌され、1 mg (0. 002 mmol、 2×10^3 ppm の触媒が充填される) の ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ が添加された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の NMR 分析は、93 % の N, N-ジメチルアリルアミンがヒドロシリル化産物 ($\delta_{\alpha-\text{H}} = 0. 63$ ppm) へと転換したことを示す。

30

【0076】

実施例 6 N, N-ジメチルアリルアミン (DMAA) のメチルビス (トリメチルシリロキシ) シラン ($\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$) による ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20 ml のシンチレーションバイアルに 0. 040 g (0. 47 mmol) の DMAA と 0. 104 g (0. 47 mmol) の $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ が充填された。溶液は攪拌され、0. 003 g (0. 005 mmol、1 モル % の触媒が充填される) の ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ が添加された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の NMR 分析は、93 % の N, N-ジメチルアリルアミンがヒドロシリル化産物へと転換したことを示す。

40

【0077】

実施例 7 N, N-ジメチルアリルアミン (DMAA) のトリエトキシシランによる ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

反応は、0. 040 g (0. 47 mmol) の DMAA、0. 077 g (0. 47 mmol) のトリエトキシシラン、および 0. 003 g (0. 005 mmol) の ($i\text{-PrPDI}$) $\text{Fe}(\text{N}_2)_2$ を用いて、実施例 6 に示される DMAA の $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ によるヒドロシリル化と同様の方法によって実施された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の NMR 分析は、95 % をこえる N, N-ジメチルアリルアミンがヒドロシリル化産物へと転換したことを示す。

【0078】

50

実施例 8 N, N-ジメチルアリルアミン (DMAA) のトリエチルシランによる (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ を用いるヒドロシリル化

反応は、0.040 g (0.47 mmol) の DMAA、0.055 g (0.47 mmol) のトリエチルシラン、および 0.003 g (0.005 mmol) の (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ を用いて、実施例 6 に示される DMAA の MD^HM によるヒドロシリル化と同様の方法によって実施された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の NMR 分析は、およそ 38 % の N, N-ジメチルアリルアミンがヒドロシリル化産物へと転換し、8 % が N, N-ジメチル-1-プロペニルアミンに転換したことを示す。

【0079】

10

実施例 9 スチレンのトリエトキシシランによる (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20 ml のシンチレーションバイアルに 45 mg (0.43 mmol) のスチレンと 71 mg (0.43 mmol) のトリエトキシシランが充填された。溶液は攪拌され、2 mg (0.004 mmol、1 モル%) の (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ が添加された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の NMR 分析は、95 % をこえるスチレンがヒドロシリル化産物へと転換したことを示す。

【0080】

実施例 10 トリビニルシクロヘキサン (異性体 A) のトリエチルシランによる (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ を用いるヒドロシリル化

20

窒素を充填したドライボックス中で、20 ml のシンチレーションバイアルに 349 mg (2.15 mmol) のトリビニルシクロヘキサンと 251 mg (2.16 mmol) のトリエチルシランが充填された。溶液は攪拌され、1 mg (0.002 mmol、2 × 10³ ppm の触媒が充填される) の (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ が添加された。60 分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の GC 分析は、3.5 % のトリビニルシクロヘキサンがヒドロシリル化産物へと転換し、そのうちの 3.2 % がモノシリル化産物であったことを示す。C₄-ビニルヒドロシリル化産物 (残留時間 7.89 分) は 87 % のモノシリル化産物からなる。

【0081】

30

実施例 11 トリビニルシクロヘキサン (異性体 A) のメチルビス (トリメチルシリロキシ) シラン (MD^HM) による (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20 ml のシンチレーションバイアルに 253 mg (1.56 mmol) のトリビニルシクロヘキサンと 347 mg (1.56 mmol) の MD^HM が充填された。1 mg (0.002 mmol、2 × 10³ ppm の触媒が充填される) の (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ が反応混合物へと添加された。60 分の攪拌の後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物の GC 分析は、52 % のトリビニルシクロヘキサンがヒドロシリル化産物へと転換し、そのうちの 95 % がモノシリル化産物であったことを示す。C₄-ビニルヒドロシリル化産物 (残留時間 7.61 分) は 95 % のモノシリル化産物からなる。

40

【0082】

実施例 12 トリビニルシクロヘキサン (異性体 A) のトリエトキシシランによる (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ を用いるヒドロシリル化

この反応は、実施例 4 に示される MD^HM によるヒドロシリル化と同様の方法によって実施された。298 mg (1.84 mmol) のトリビニルシクロヘキサン、302 mg (1.84 mmol) のトリエトキシシラン、および 1 mg (0.002 mmol、2 × 10³ ppm の触媒が充填される) の (ⁱP^rPDI) Fe (N₂)₂ が使用された。産物の GC 分析は、90 % のトリビニルシクロヘキサンがヒドロシリル化産物へと転換し、そのうちの 82 % がモノシリル化産物であったことを示す。C₄-ビニルヒドロシリル化

50

産物（残留時間 7.80 分）は 94 % のモノシリル化産物からなる。モノヒドロシリル化産物対ビスヒドロシリル化産物の重量比は 8 より大きい。

【0083】

比較例 A TVCH 異性体 A のトリエトキシシラン (TES) による $[(^2, ^6\text{-Et}^2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu-(\text{N}_2)]$ を用いるモノヒドロシリル化

この実験において使用される 1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンのサンプルは、98.4 % の異性体 A と 1.6 % の異性体 B とを含む。TES は米国特許第 7, 429, 672 号に開示される直接法によって調製された。 $[(^2, ^6\text{-Et}^2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu-(\text{N}_2)]$ は米国特許出願公開第 2011/0009573 号の実施例 3 に開示される手順を用いて調製された。

10

【0084】

23 °C の不活性雰囲気下で、シンチレーションバイアルに 0.150 g (0.92 mmol) の 1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンと 0.150 g (0.92 mmol) の TES が充填された。SiH/ビニルモル比は (1/3) であった。攪拌されている溶液に対し、0.002 g (0.002 mmol) の $[(^2, ^6\text{-Et}^2\text{PDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2[\mu-(\text{N}_2)]$ が添加された (シランに対して 0.5 モル % の触媒)。発熱が起こった。反応は約 60 分間攪拌され、大気にさらすことにより停止された。GC および GC/MS による反応混合物の分析は、TES が完全に消費されることと、モノヒドロシリル化産物とビスヒドロシリル化産物が、それぞれ 60.2 % と 24.4 % で存在することの証拠を提供した。重量比は 2.46 であった。

20

【0085】

プロトン NMR はモノヒドロシリル化が、90 % が位置選択的にシクロヘキサン環の 4 位のビニル基において起こったことを示した。

【0086】

比較例 B Karstedt の Pt 触媒での比較実験

(2-トリエトキシシリルエチル)ジビニルシクロヘキサンがトリエトキシシランと 1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンとから、米国特許第 7, 696, 269 号の実施例 1 に開示されるトリメトキシシランと 1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンのための手順を用いて調製された。加熱マントル、メカニカルスターラー、添加漏斗、Friedrich コンデンサー、窒素導入口、熱電対/温度制御装置を備えた 5 リットルの三口丸底フラスコに、1800 g TVCH (11.1 モル) と 3.6 g の Karstedt の白金触媒のキシレン溶液 (1 重量 % 白金) とが充填された。フラスコの内容物は攪拌され、90 °C に加熱された。添加漏斗に置かれたトリエトキシシラン (1641 g、9.99 モル) が、発熱を制御するために 4 時間かけたゆっくりと添加された。添加のあいだ、温度は 101 °C ~ 109 °C の間に保たれた。反応中の SiH/ビニルモル比は 0.3 であった。粗反応産物の GC 分析は、21 重量 % の未反応の TVCH、48 重量 % のモノヒドロシリル化産物 ((2-トリエトキシシリルエチル)ジビニルシクロヘキサン)、26.3 重量 % のビスヒドロシリル化トリビニルシクロヘキサン、2.7 重量 % のトリスヒドロシリル化トリビニルシクロヘキサンを示した。モノ対ビスの重量比は 1.82 であった。

30

【0087】

この白金触媒されたトリビニルシクロヘキサンヒドロシリル化の反応産物の GC は、モノヒドロシリル化産物に対応する残留時間で抽出された、ほぼ等しい強度の 3 つの近接したピークを示した。これは、本発明の非貴金属系のピリジンジイミン触媒によって得られる反応産物とは対照的である。本発明の触媒を使用する時、典型的には、シクロヘキサン環の 4 位のビニル基がシリル化した位置異性体に対応する 1 つのピークが、ガスクロマトグラムのこの残留時間の位置において優勢である。従って、白金触媒が、ほとんど同じ確率によって 3 つのビニル基をヒドロシリル化し得ると結論付けられる。このように、本発明の非貴金属ピリジンジイミン触媒によって実現される位置選択性について、白金触媒は提供できない。

40

【0088】

50

実施例13 $M^{vi}D_{120}M^{vi}$ (Sil Force (登録商標) SL6100) と $MD_{15}D'_{30}M$ (Sil Force (登録商標) SL6020) との ($iPrPDI$) $Fe(N_2)_2$ を用いる架橋

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに1.0gのSil Force (登録商標) SL6100と44mgのSil Force (登録商標) SL6020とを充填した。200mgのトルエン中に1mgの($iPrPDI$) $Fe(N_2)_2$ のストック溶液が調製され、ポリマーの攪拌溶液中に滴下された。即時にゲル化したポリマーが観察され、触媒の添加の最後には固いゲルが得られた。産物は、Karstedtの触媒を用いて得られたものと区別がつかなかった。

【0089】

10

実施例14 スチレンのトリエトキシシランによる ($iPrBPDI$) $Fe(N_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに45mg (0.43mmol)のスチレンと71mg (0.43mmol)のトリエトキシシランが充填された。溶液は攪拌され、3mg (0.004mmol、 30×10^3 ppmの触媒が充填される)の($iPrBPDI$) $Fe(N_2)_2$ が添加された。60分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のNMR分析は、30%のスチレンがヒドロシリル化産物へと転換したことを示す。

【0090】

実施例15 N,N-ジメチルアリルアミン(DMAA)のトリエトキシシランによる ($iPrBPDI$) $Fe(N_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

20

この反応は、スチレンのトリエトキシシランによるヒドロシリル化と同様の方法で実施された。35mg (0.41mmol)のDMAA、68mg (0.41mmol)のトリエトキシシランおよび3mg (0.004mmol、 30×10^3 ppmの触媒が充填される)の($iPrBPDI$) $Fe(N_2)_2$ が使用された。産物のNMR分析は、95%をこえるDMAAがヒドロシリル化産物へと転換したことを示す。

【0091】

実施例16 トリビニルシクロヘキサン(異性体A)のトリエトキシシランによる ($iPrBPDI$) $Fe(N_2)_2$ を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに100mg (0.616mmol)のトリビニルシクロヘキサンと102mg (0.621mmol)のトリエトキシシランが充填された。2mg (0.003mmol、 10×10^3 ppmの触媒が充填される)の($iPrBPDI$) $Fe(N_2)_2$ が反応混合物に添加された。60分の攪拌の後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のGC分析は、85%のトリビニルシクロヘキサンがヒドロシリル化産物へと転換し、そのうちの95%がモノシリル化産物であったことを示す。 C_4 -ビニルヒドロシリル化産物(残留時間7.61分)は94%のモノシリル化産物からなる。

30

【0092】

上述の記載は多くの具体例を含むが、これらの具体例は本発明の限定を意図するものではなく、本発明の好ましい実施態様の例示を意図するに過ぎない。当業者なら、本明細書に添付される請求項により定義される本発明の範囲および精神に包含される多くの他の可能な変形を想到し得るであろう。

40

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 C 0 7 F 7/10 C
 C 0 7 F 7/18 D
 B 0 1 J 31/22 Z
- (74)代理人 100121061
 弁理士 西山 清春
- (72)発明者 ウェラー, キース, ジェイ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州1 2 1 4 4, レンセラー, ニューヨーク・ハイウェイ・4 3・4 3
 3 3
- (72)発明者 アチエンザ, クリスタ, カルメン, エイチ
 アメリカ合衆国ニュージャージー州0 8 5 4 0, プリンストン, マークハム・ロード・4 6
- (72)発明者 ボイヤー, ジュリー
 アメリカ合衆国ニューヨーク州1 2 1 8 9, ウェイトヴリート, ベリル・ウェイ・1 0 7
- (72)発明者 キリク, ポール
 アメリカ合衆国ニュージャージー州0 8 5 4 0, プリンストン, クレストビュー・ドライブ・3
- (72)発明者 デリス, ヨハネス, ヘー. ペー.
 オランダ王国エンエルー4 6 1 7 エンイェー・ベルヘン・オブ・ゾーム, ヴィーゼンダイケ・3
- (72)発明者 ルイス, ケンリック
 アメリカ合衆国ニューヨーク州1 1 3 5 8, フラッシング, ワンハンドレッドナインティサード・
 ストリート・4 3-2 8
- (72)発明者 ナイ, スーザン, エイ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州1 2 0 6 7, フェウラ・ブッシュ, タリータウン・ロード・1 9 2
 6

審査官 福山 則明

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 0 0 9 5 7 3 (US, A1)
 米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 0 0 9 5 6 5 (US, A1)
 ARCHER ANDREW M, ARENE COORDINATION IN BIS(IMINO)PYRIDINE IRON COMPLEXES:IDENTIFICATIO
 N 以下備考, ORGANOMETALLICS, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2 0 0 6 年 8 月 2 8 日,
 V25, P4269-4278, OF CATALYST DEACTIVATION PATHWAYS IN IRON-CATALYZED HYDROGENATION AND
 HYDROSILATION
 SUZANNE C BART, PREPARATION AND MOLECULAR AND ELECTRONIC STRUCTURES OF IRON(0) DINITRO
 GEN 以下備考, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 米国, AMERICAN CHEMICAL SOCIET
 Y, 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日, V126 N42, P13794-13807, AND SILANE COMPLEXES AND THEIR APPL
 ICATION TO CATALYTIC HYDROGENATION AND HYDROSILATION
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
 C A S R E A C T (S T N)