



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0148605
(43) 공개일자 2016년12월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/21 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07F 7/21 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7032298
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월22일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년11월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/058638
- (87) 국제공개번호 WO 2015/162145
 국제공개일자 2015년10월29일
- (30) 우선권주장
 14165544.9 2014년04월23일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
 헨켈 아게 운트 코. 카게아아
 독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
- (72) 발명자
 브리에르스 다피트
 벨기에 비-3500 하셀트 이사벨라스트라트 17
 클라인 요한
 독일 40593 뒤셀도르프 우르덴바히 악커 20아
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

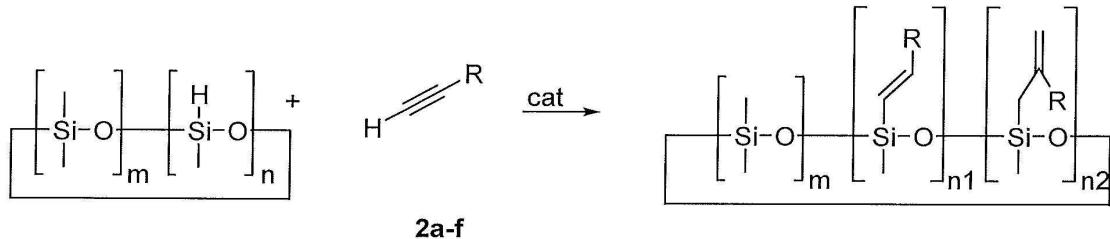
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 관능화된 시클로실록산의 제조 방법

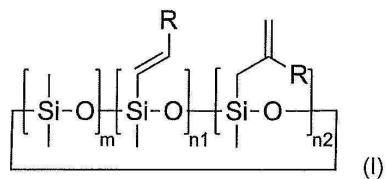
(57) 요 약

본 발명은 히드로실릴화 촉매의 존재 하에 (i) 화학식 II 의 시클로실록산을 (ii) 화학식 III 의 치환된 아세틸렌과 반응시키는 것을 포함하는, 화학식 I 의 관능화된 시클로실록산 (식 중, R, R¹, R², m, n1 및 n2 는 본원에 정의된 바와 같음) 의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 기재된 방법에 따라 수득된 비닐 시클로실 (뒷면에 계속)

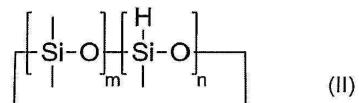
대 표 도 - 도1



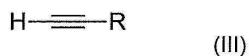
록산을 반응시켜 비스시클로실록산을 제조하는 방법 및 기재된 방법에 따라 수득가능한 (비스)시클로실록산에 관한 것이다.



(I)



(II)



(III)

(52) CPC특허분류

B01J 31/1616 (2013.01)

B01J 2231/323 (2013.01)

(72) 발명자

메히아 에스테반

독일 18057 로슈토크 암 쾤겐타이히 14

크라글 우도

독일 18298 크리츠모브 지벤슈테른백 17

두네가케 랄프

독일 40589 뒤셀도르프 이케스바르더슈트라쎄 113

빈터베르크 마를렌

독일 18057 로슈토크 부다페슈터 슈트라쎄 67

바움가르트 엔스

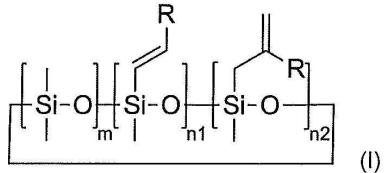
독일 18057 로슈토크 아르놀트-베른하르트-슈트라쎄 24

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I 의 시클로실록산의 제조 방법으로서:



[식 중,

각 R 은 수소 및, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C_{1-28} 알킬, C_{2-28} 알케닐, C_{2-22} 알키닐, C_{3-12} 시클로알킬, C_{3-12} 시클로알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{3-20} 헤테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C_{7-9} 아르알킬 또는 알킬아릴, C_{1-20} 헤테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 C_{1-20} 헤테로시클릴, 할로겐, 시아노, 니트로, $-OR^1$, $-C(O)R^1$, $-C(O)OR^1$, $-OC(O)R^1$, $-NR^1R^2$, $-C(O)NR^1R^2$, $-NR^2C(O)R^1$ 및 $-Si(R^1)_2(OR^2)_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 관능기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

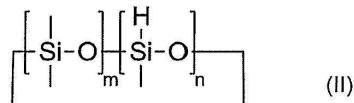
R^1 및 R^2 는 수소 및 C_{1-28} 알킬, C_{2-28} 알케닐, C_{2-22} 알키닐, C_{3-12} 시클로알킬, C_{3-12} 시클로알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{3-20} 헤테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C_{7-9} 아르알킬 또는 알킬아릴, C_{1-20} 헤테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 C_{1-20} 헤테로시클릴로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

각각의 m, n1 및 n2 는 0 또는 1 내지 10 으로부터 독립적으로 선택되는 정수이며, 여기서 $m+n1+n2=3$ 내지 10이며, 단 n1 및 n2 둘 모두가 0 은 아니며;

o 는 0, 1, 2 또는 3 임];

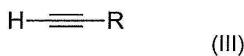
하기 단계를 포함하는 방법:

히드로실릴화 촉매의 존재 하에 (i) 하기 화학식 II 의 시클로실록산을:



[식 중, m 은 상기 정의된 바와 같고, $n=n1+n2$ 임];

(ii) 하기 화학식 III 의 치환 아세틸렌과 반응시켜:



[식 중, R 은 상기 정의된 바와 같음]

화학식 I 의 시클로실록산을 형성하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 화학식 II에서 $m+n = 3, 4, 5$ 또는 6 , 바람직하게는 4 이고, 더욱 바람직하게는 n 이 1 이며 m 이 3 인 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, R 이 H , 치환 또는 비치환 페닐, 히드록시알킬, 바람직하게는 $-(\text{CH}_2)_p\text{OH}$ 또는 $-(\text{CR}'\text{OH})\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_p\text{COOH}$ 및 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_p\text{CH}_3$ (여기서, p 는 0 이거나 또는 1 내지 10 의 정수, 바람직하게는 2 또는 3 이고, R' 이 비치환 C_{1-4} 알킬임)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 I의 시클로실록산이 하기의 것인 방법:

- (i) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(1-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (3B);
- (ii) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(2-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (3A);
- (iii) 에틸 2-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)아크릴레이트 (4B);
- (iv) 에틸 3-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)프로프-2-에노에이트 (4A);
- (v) 4-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔-1-올 (5B);
- (vi) 5-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔-1-올 (5A);
- (vii) 3-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)-2-메틸부트-3-엔-2-올 (6B);
- (viii) 4-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)-2-메틸부트-3-엔-2-올 (6A);
- (ix) 4-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔산 (7B);
- (x) 5-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔산 (7A);
- (xi) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(1-(4-(트리플루오로메틸)페닐)비닐)-시클로테트라실록산 (8B);
- (xii) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(2-(4-(트리플루오로메틸)페닐)비닐)-시클로테트라실록산 (8A);
- (xiii) 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라카이스(1-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (9a);
- (xiv) (E/Z)-2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6-트리스(1-페닐비닐)-8-스티릴-시클로테트라실록산 (9b);
- (xv) 2,4,6,8-테트라메틸-2,6-비스(1-페닐비닐)-4,8-디((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9c);
- (xvi) 2,4,6,8-테트라메틸-2,4-비스(1-페닐비닐)-6,8-디((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9d);
- (xvii) 2,4,6,8-테트라메틸-2-(1-페닐비닐)-4,6,8-트리((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9e); 또는
- (xviii) 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9f).

청구항 5

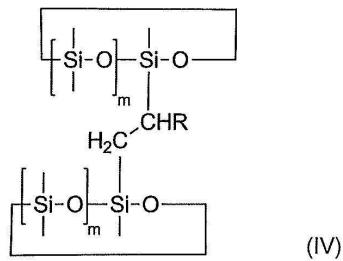
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 히드로실릴화 촉매가 백금 (Pt)-, 로듐 (Rh)- 또는 이리듐 (Ir)-함유 촉매, 바람직하게는 화학식 PtL_q 의 Pt -함유 촉매 (여기서, q 는 1 내지 6 의 정수이고, L 은 중성 유기 리간드, 바람직하게는 포스핀 또는 올레핀, 또는 무기 지지체, 바람직하게는 챕콜, 실리카 또는 알루미나임)로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

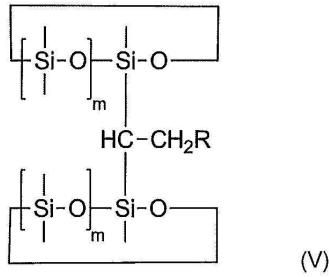
제 5 항에 있어서, 히드로실릴화 촉매가 백금(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 테트라카이스트리페닐-포스핀 백금(0), 활성탄 상의 백금 및 알루미나 상의 백금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

하기 화학식 IV:



또는 하기 화학식 V



의 비스시클로실록산의 제조 방법으로서

[식 중,

각 R은 수소 및, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C₁₋₂₈ 알킬, C₂₋₂₈ 알케닐, C₂₋₂₂ 알카닐, C₃₋₁₂ 시클로알킬, C₃₋₁₂ 시클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C₇₋₉ 아르알킬 또는 알킬아릴, C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤�테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 C₁₋₂₀ 헤�테로시클릴, 할로겐, 시아노, 니트로, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR¹, -OC(O)R¹, -NR¹R², -C(O)NR¹R², -NR²C(O)R¹ 및 -Si(R¹)₂(OR²)₃₋₀로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 관능기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 바람직하게는 H이고;

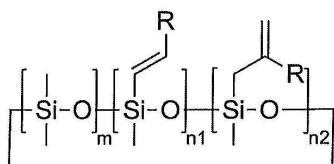
R¹ 및 R²는, 수소 및 C₁₋₂₈ 알킬, C₂₋₂₈ 알케닐, C₂₋₂₂ 알카닐, C₃₋₁₂ 시클로알킬, C₃₋₁₂ 시클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₃₋₂₀ 헤�테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 것, C₇₋₉ 아르알킬 또는 알킬아릴, C₁₋₂₀ 헤�테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤�테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 C₁₋₂₀ 헤�테로시클릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

m은 2 내지 9의 정수, 바람직하게는 3이고;

o은 0, 1, 2 또는 3임];

하기 단계를 포함하는 방법:

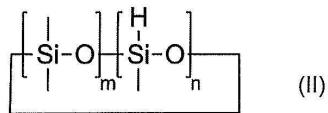
(C) 헤드로실릴화 촉매의 존재 하에 (i) 하기 화학식 I의 시클로실록산과:



[식 중, R은 상기 정의된 바와 같고, m은 2 내지 9의 정수, 바람직하게는 3이고, (a) n1=1 및 n2=0

이거나, 또는 (b) $n_1=0$ 및 $n_2=1$ 임];

(ii) 하기 화학식 II 의 시클로실록산을 반응시켜:

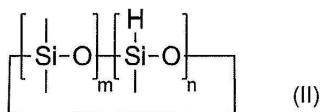


[식 중, m 은 2 대지 9 의 정수, 바람직하게는 3 이고, n 이 1 임];

화학식 IV 또는 V의 비스시클로실록산을 형성하는 단계;

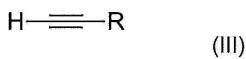
또는

(D) 히드로실릴화 촉매의 존재 하에 (i) 하기 화학식 II 의 2 개의 시클로실록산과:



[식 중, m 은 2 내지 9 의 정수, 바람직하게는 3 이고, n 이 1 임];

(ii) 하기 화학식 III 의 치환 아세틸렌을 반응시켜

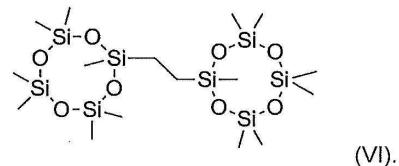


[식 중, R 은 상기 정의된 바와 같음]

화학식 IV 또는 V의 비스시클로실록산을 형성하는 단계.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 비스시클로실록산이 하기 화학식 VI 의 비스시클로실록산인 방법:



청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서, 히드로실릴화 촉매가 백금(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 테트라 키스트리페닐포스핀 백금(0) 및 활성탄 상의 백금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기와 같은 방법:

(i) 반응이 30 내지 150°C, 바람직하게는 40 내지 60°C의 범위의 온도에서 실시됨; 및/또는

(ii) 반응 시간이 1 내지 48 시간, 바람직하게는 18 내지 32 시간임; 및/또는

(iii) 히드로실릴화 촉매의 농도가 시클로실록산 유리체(들)의 총량을 기준으로 약 0.0001 내지 1 몰-% 임; 및/또는

(iv) 반응이 적합한 유기 용매, 바람직하게는 톨루엔에서 실시됨; 및/또는

(v) 반응이 불활성 분위기, 바람직하게는 아르곤 분위기 하에 실시됨.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 완료 후, 바람직하게는 실리카 상의 여과에 의한 촉매 제거 단계, 및 임의로는 유기 용매를 이용한 여과액 세척 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 방법으로 제조되는 시클로실록산.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 관능화된 시클로실록산의 제조 방법 및 그렇게 제조된 시클로실록산에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

시클로실록산은, 예를 들어 화장품, 세제, 밀봉재 등에 사용되는 폴리(오르가노)실록산의 합성 출발 물질로 널리 사용되며, 매우 유연한 Si-O 결합, 부분적 이온 골격, 그의 발수성 및 낮은 표면 장력에 그의 특징적인 특성을 보유한다.

발명의 내용

[0003]

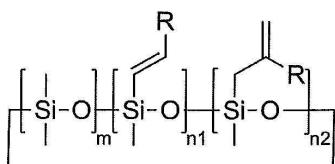
관능화된 시클로실록산 중에서도, 아마도 더욱더 대중적인 것은 실란 커플링 시약으로 보통 사용되는 비닐 유도체이다. 그럼에도 불구하고, 관능기를 보유하는 비닐 시클로실록산은 드물다. 방향족 고리를 보유하는 비닐 시클로실록산 유도체가 공지되어 있긴 하나, 그의 기존 합성 방법은 낮은 수율로 제한된다. 따라서, 더 높은 수율을 제공하는 비닐 시클로실록산의 대안적 합성 방법에 대한 수요가 있다.

[0004]

본 발명은 상기 고리형 단량체들에서의 관능기들의 포함 및 시클로실록산 단량체들 사이의 탄소-탄소 가교의 도입을 제공하는 고리형 실록산을 이용한 아세틸렌 유도체들의 히드로실릴화에 의한 관능화된 비닐 시클로실록산 유도체들의 합성 방법을 제공함으로써 그러한 수요를 충족시킨다. 그러한 가교결합되거나 또는 관능화된 시클로실록산은 일반식 $D_nD_m^H$ (식 중, n 및 m는 정수이며, $2 < n+m < 11$ 임)의 타 시클로실록산의 부재 또는 존재 하의 개환 중합을 통해 폴리실록산에 탄소-탄소 가교 또는 관능기들을 도입하기 위해 이용될 수 있다. 그러한 방법으로 선별적으로 도입되는 관능기들은 가교 잔기로서, 추가 중합체 사슬들을 위한 고정 지점으로서 이용 (그라프트된 공중합체를 유도) 되거나, 또는 재료의 화학적, 물리적 또는 유변학적 특성, 예를 들어 점도, 유연성, 투과성 및/또는 열안정성을 단순히 개질하는데 이용될 수 있다.

[0005]

따라서, 첫번째 국면에서, 본 발명은 하기 화학식 I의 시클로실로산의 제조 방법으로서:



(I)

[0006]

[식 중,

[0008]

각 R은 수소 및, 바람직하게는 치환 C_{1-28} 알킬, C_{2-28} 알케닐, C_{2-22} 알키닐, C_{3-12} 시클로알킬, C_{3-12} 시클로알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{3-20} 헤테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C_{7-9} 아르알킬 또는 알킬아릴, C_{1-20} 헤테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C_{1-20} 헤테로시클릴, 할로겐, 시아노, 니트로, $-OR^1$, $-C(O)R^1$, $-C(O)OR^1$, $-OC(O)R^1$, $-NR^1R^2$, $-C(O)NR^1R^2$, $-NR^2C(O)R^1$ 및 $-Si(R^1)_2(OR^2)_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 관능기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

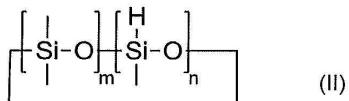
[0009] R^1 및 R^2 는 수소 및 C_{1-28} 알킬, C_{2-28} 알케닐, C_{2-22} 알키닐, C_{3-12} 시클로알킬, C_{3-12} 시클로알케닐, C_{6-20} 아릴, C_{3-20} 헤테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C_{7-9} 아르알킬 또는 알킬아릴, C_{1-20} 헤테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤�테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 C_{1-20} 헤테로시클릴로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0010] 각각의 m , $n1$ 및 $n2$ 는 0 또는 1 내지 10 으로부터 독립적으로 선택되는 정수이며, 여기서 $m+n1+n2=3$ 내지 10이며, 단 $n1$ 및 $n2$ 둘 모두가 0 은 아니며;

[0011] o 는 0, 1, 2 또는 3 임];

[0012] 하기 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다:

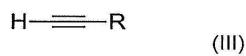
[0013] 히드로실릴화 촉매의 존재 하에 (i) 하기 화학식 II 의 시클로실록산을:



[0014]

[식 중, m 은 상기 정의된 바와 같고, $n=n1+n2$ 임];

[0016] (ii) 하기 화학식 III 의 치환 아세틸렌과 반응시켜:



[0017]

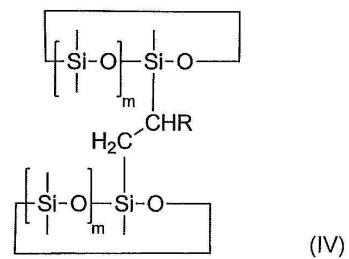
[식 중, R 은 상기 정의된 바와 같음]

[0019]

화학식 I 의 시클로실록산을 형성하는 단계.

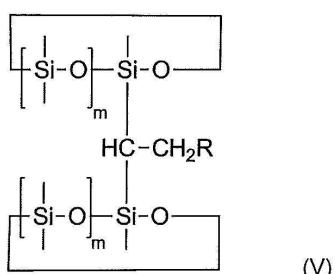
[0020]

두번째 국면에서, 본 발명은 하기 화학식 IV



[0021]

또는 하기 화학식 V



[0023]

의 비스시클로실록산의 제조 방법으로서:

[식 중,

[0026] 각 R 은 수소 및, 바람직하게는 치환 또는 비치환 C_{1-28} 알킬, C_{2-28} 알케닐, C_{2-22} 알키닐, C_{3-12} 시클로알킬, C_{3-12}

시클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C₇₋₉ 아르알킬 또는 알킬아릴, C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤�테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 C₁₋₂₀ 헤�테로시클릴, 할로겐, 시아노, 니트로, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR¹, -OC(O)R¹, -NR¹R², -C(O)NR¹R², -NR²C(O)R¹, 및 -Si(R¹)₂(OR²)_{3-n}로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 관능기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 바람직하게는 H이고;

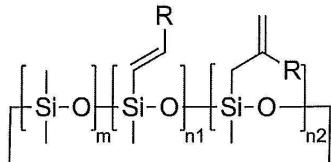
[0027] R¹ 및 R²는 수소 및 C₁₋₂₈ 알킬, C₂₋₂₈ 알케닐, C₂₋₂₂ 알카닐, C₃₋₁₂ 시클로알킬, C₃₋₁₂ 시클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₃₋₂₀ 헤�테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 것, C₇₋₉ 아르알킬 또는 알킬아릴, C₁₋₂₀ 헤�테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤�테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 C₁₋₂₀ 헤�테로시클릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고;

[0028] m은 2 내지 9의 정수, 바람직하게는 3이고;

[0029] n은 0, 1, 2 또는 3임];

[0030] 하기 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다:

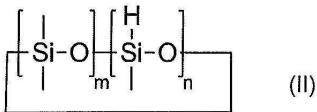
[0031] (A) 히드로실릴화 촉매의 존재 하에 (i) 하기 화학식 I의 시클로실록산과:



[0032]

[식 중, R은 상기 정의된 바와 같고, m은 2 내지 9의 정수, 바람직하게는 3이고, (a) n1=1 및 n2=0 이거나, 또는 (b) n1=0 및 n2=1 이거나, 또는 (c) 두 위치이성질체 (regioisomer) (a) 및 (b)의 혼합물임];

[0034] (ii) 하기 화학식 II의 시클로실록산을 반응시켜:



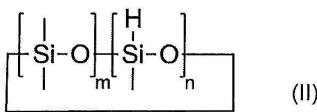
[0035]

[식 중, m은 2 내지 9의 정수, 바람직하게는 3이고, n이 1임];

[0037] 화학식 IV 또는 V의 비스시클로실록산을 형성하는 단계;

[0038] 또는

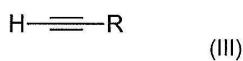
[0039] (B) 히드로실릴화 촉매의 존재 하에 (i) 하기 화학식 II의 2 개의 시클로실록산과:



[0040]

[식 중, m은 2 내지 9의 정수, 바람직하게는 3이고, n이 1임];

[0042] (ii) 하기 화학식 III의 치환 아세틸렌을 반응시켜



[0043]

[식 중, R은 상기 정의된 바와 같음]

- [0045] 화학식 IV 또는 V의 비스시클로실록산을 형성하는 단계.
- [0046] 또 다른 국면에서, 본 발명은 또한 본원에 기재된 방법에 따라 수득가능한 시클로실록산을 포함한다.
- [0047] 화학식 I의 시클로실록산에서, 각 R은 수소 및 유기 관능기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 유기 관능기는, 임의의 관능기 또는 탄화수소 잔기 (후자는 바람직하게는 1 내지 30 개의 탄소 원자를 가짐)를 포함할 수 있다. 다양한 구현예에서, 유기 관능기는 치환 또는 비치환 C₁₋₂₈ 알킬, C₂₋₂₈ 알케닐, C₂₋₂₂ 알키닐, C₃₋₁₂ 시클로알킬, C₃₋₁₂ 시클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₃₋₂₀ 헤테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤테로원자가 있는 것, C₇₋₉ 아르알킬 또는 알킬아릴, C₁₋₂₀ 헤테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤�테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 C₁₋₂₀ 헤�테로시클릴, 할로겐, 시아노, 니트로, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR¹, -OC(O)R¹, -NR¹R², -C(O)NR¹R², -NR²C(O)R¹ 및 -Si(R¹)₂(OR²)_{3-o}로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기에서, R¹ 및 R²는 수소 및 C₁₋₂₈ 알킬, C₂₋₂₈ 알케닐, C₂₋₂₂ 알키닐, C₃₋₁₂ 시클로알킬, C₃₋₁₂ 시클로알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₃₋₂₀ 헤�테로아릴, 그 중 바람직하게는 N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 것, C₇₋₉ 아르알킬 또는 알킬아릴, C₁₋₂₀ 헤�테로알킬, 그 중 바람직하게는 N, O, 할로겐 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 헤�테로원자가 있는 것, N, O 및 S로부터 선택되는 1 내지 5 개의 고리 헤�테로원자가 있는 C₁₋₂₀ 헤�테로시클릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고, o는 0, 1, 2 또는 3이다.
- [0048] 상기 열거된 기들이 치환되어 있는 경우, 치환기는 C₁₋₄ 알킬, C₁₋₄ 할로알킬, C₁₋₄ 알콕시, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR¹, -OC(O)R¹, -NR¹R², -C(O)NR¹R², -NR²C(O)R¹, -Si(R¹)₂(OR²)_{3-o}, -SR¹, -SO₂R¹, 할로겐, 시아노 및 니트로로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 하나 이상의 기일 수 있다.
- [0049] 알킬 라디칼은 예를 들어, 직쇄 또는 분지쇄 알킬 라디칼, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 이소부틸, tert-부틸 또는 직쇄 또는 분지쇄 펜틸, 헥실, 헬틸 또는 옥틸이다. 바람직한 것은 C₁₋₁₂ 알킬 라디칼, 특히 C₁₋₈ 알킬 라디칼이며, 바람직하게는 C₁₋₄ 알킬 라디칼이다. 언급되는 알킬 라디칼은 비치환이거나 또는 예를 들어 히드록시, 카르복시, C₁₋₄ 알콕시, 특히 히드록시로 치환될 수 있다.
- [0050] 아릴은 바람직하게는 치환 또는 비치환 C₆₋₁₄ 아릴, 더욱 바람직하게는 폐닐 또는 나프틸이며, 잠재적 치환기들은 상기 정의된 것들이다. C₃₋₂₀ 헤테로아릴은 3 내지 20 개의 탄소 원자 및 N, O 및 S로부터 선택되는 1 개 이상의 헤테로 고리 원자, 바람직하게는 1 내지 5 개의 고리 원자를 가진 방향족 고리 시스템에 관한 것이다. 예시 헤테로아릴은, 이에 제한되지 않으나, 피리딘 또는 피리미딘이다.
- [0051] 할로겐은 바람직하게는 염소, 브롬 또는 불소이고, 특히 바람직한 것은 불소이다.
- [0052] C₃₋₁₂ 시클로알킬은 포화 고리형 탄화수소를 지칭한다. C₃₋₁₂ 시클로알킬은 예를 들어 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 트리메틸시클로헥실, 멘틸, 투일 (thujyl), 보르닐, 1-아다만틸 또는 2-아다만틸이다.
- [0053] C₂₋₂₈ 알케닐은 예를 들어 비닐, 알릴, 2-프로펜-2-일, 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 1,3-부타디엔-2-일, 2-펜텐-1-일, 3-펜텐-2-일, 2-메틸-1-부텐-3-일, 2-메틸-3-부텐-2-일, 3-메틸-2-부텐-1-일, 1,4-펜타디엔-3-일이거나, 또는 헥세닐, 옥테닐, 노네닐, 데세닐 또는 도데세닐의 상이한 이성질체들을 나타낸다.
- [0054] C₃₋₁₂ 시클로알케닐은 하나 이상의 이중 결합을 포함하는 불포화 고리형 탄화수소 잔기, 예를 들어 2-시클로부텐-1-일, 2-시클로펜텐-1-일, 2-시클로헥센-1-일, 3-시클로헥센-1-일, 2,4-시클로헥사디엔-1-일, 1-p-멘텐-8-일, 4(10)-투엔-10-일 (4(10)-thujen-10-yl), 2-노르보르넨-1-일, 2,5-노르보르나디엔-1-일 또는 7,7-디메틸-2,4-노르카라디엔-3-일을 지칭한다.
- [0055] C₇₋₉ 아르알킬은 예를 들어 벤질, 2-페닐-에틸, 1,1-디메틸벤질이다.
- [0056] C₁₋₂₀ 헤테로시클릴은 N, O 및 S로부터 선택되는 1 개 이상의 헤테로 고리 원자, 바람직하게는 1 내지 5 개의

혜테로 고리 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 고리형 탄화수소 잔기에 관한 것이다.

[0057] $-\text{OR}^1$ 는 바람직하게는 히드록시 또는 $-\text{O}-\text{알킬}$ 일 수 있고, 여기서 알킬은 상기 정의된 바와 같다.

[0058] $-\text{C}(\text{O})\text{R}^1$ 는 바람직하게는 화학식 $-\text{C}(\text{O})-\text{알킬}$ 의 알데히드기 또는 케토기일 수 있고, 여기서 알킬은 상기 정의된 바와 같다.

[0059] $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$ 는 바람직하게는 카르복실 $-\text{COOH}$ 또는 화학식 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{알킬}$ 의 카르복실산 에스테르일 수 있고, 여기서 알킬은 상기 정의된 바와 같다.

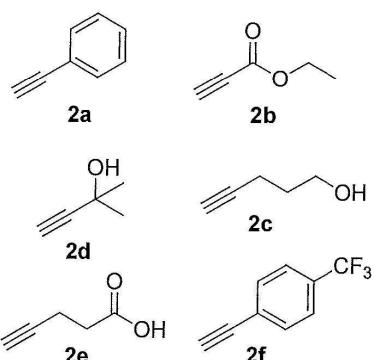
[0060] $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^1$ 는 바람직하게는 $-\text{OC}(\text{O})-\text{알킬}$ 일 수 있고, 여기서 알킬은 상기 정의된 바와 같다.

[0061] $-\text{Si}(\text{R}^1)_\text{o}(\text{OR}^2)_\text{3-o}$ 는 바람직하게는 트리알콕시실릴, 알킬디알콕시실릴 또는 디알킬알콕시실릴, 예를 들어 트리메톡시실릴, 메틸디메톡시실릴 또는 디메틸메톡시실릴일 수 있다.

[0062] 화학식 II 의 시클로실록산의 화학식 III 의 관능화된 아세틸렌 (2a-f; 여기서, $\text{r}=\text{R}$) 과의 촉매 (cat) 존재 하의 반응으로 화학식 I 의 시클로실록산을 수득하는 반응식이 도 1에 제시되어 있다.

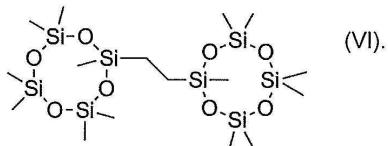
[0063] 화학식 I 의 시클로실록산 합성에 대한 상기 기재된 방법의 다양한 구현예에서, 화학식 II 의 시클로실록산에서 m+n 은 3, 4, 5 또는 6, 바람직하게는 4 이다. 따라서, 시클로실록산은 바람직하게는 시클로트리실록산, 시클로테트라실록산, 시클로펜타실록산 및 시클로헥사실록산이다. 다양한 구현예에서, 화학식 II 의 시클로실록산에서의 n 은 1 이고, m 은 2, 3, 4 또는 5, 바람직하게는 3 이다. 따라서, 시클로실록산은 펜타메틸시클로트리실록산 ($\text{D}_2\text{D}^{\text{H}}$), 헬타메틸시클로테트라실록산 ($\text{D}_3\text{D}^{\text{H}}$), 노나메틸시클로펜타실록산 ($\text{D}_4\text{D}^{\text{H}}$) 또는 운데카메틸시클로헥사실록산 ($\text{D}_5\text{D}^{\text{H}}$), 바람직하게는 헬타메틸시클로테트라실록산 ($\text{D}_3\text{D}^{\text{H}}$) 이다. 히드로실릴화 반응에서 이러한 시클로실록산을 화학식 III 의 관능화된 아세틸렌과 반응시킴으로써, 각 관능화된 시클로실록산은 사용되는 촉매에 좌우되는 마르코프니프 (Markovnikov) 및 안티-마르코프니프 (anti-Markovnikov) 이성질체의 혼합물로서 수득된다. 마르코프니프 이성질체에서, 시클로실록산 중의 수소 원자는 $-\text{CH}=\text{CHR}$ 로 대체되는 한편, 안티-마르코프니프 이성질체에서는 수소 원자가 $-\text{CR}=\text{CH}_2$ 로 대체된다. 이는 도 2에서 $\text{D}_4\text{D}^{\text{H}}$ 에 대한 예시로 제시되는데, 여기서 화학식 II 의 시클로실록산 (1) 을 관능화된 아세틸렌 (2a-f; 여기서 $\text{r}=\text{R}$) 과 반응시켜 마르코프니프 이성질체 (3-8A) 및 안티-마르코프니프 이성질체 (3-8B) 를 수득한다.

[0064] 다양한 구현예에서, R 은 H, 치환 또는 비치환 페닐, 히드록시알킬, 바람직하게는 $-(\text{CH}_2)_\text{p}-\text{OH}$ 또는 $-(\text{CR}'\text{OH})-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_\text{p}-\text{COOH}$ 및 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_\text{p}\text{CH}_3$, (여기서, p 는 0 또는 1 내지 10, 바람직하게는 2 또는 3의 정수이고, R' 은 비치환 C_{1-4} 알킬임)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다양한 구현예에서, 화학식 III 의 아세틸렌은 하기 화합물 2a-2f 로부터 선택된다:



[0065] [0066] 화학식 II 의 시클로실록산이 헬타메틸시클로테트라실록산 ($\text{D}_3\text{D}^{\text{H}}$) 인, 상기-기재된 방법에서의 이러한 아세틸렌 화합물 2a-2f 를 사용하면, 마르코프니프 (3-8A), 안티-마르코프니프 (3-8B) 및 혼합된 이성질체들 (9a-9f) 로서의 화학식 I 의 하기 시클로실록산들을 수득한다:

- [0067] (i) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(1-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (3B);
- [0068] (ii) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(2-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (3A);
- [0069] (iii) 에틸 2-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)아크릴레이트 (4B);
- [0070] (iv) 에틸 3-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)프로프-2-에노에이트 (4A);
- [0071] (v) 4-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔-1-올 (5B);
- [0072] (vi) 5-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔-1-올 (5A);
- [0073] (vii) 3-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)-2-메틸부트-3-엔-2-올 (6B);
- [0074] (viii) 4-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)-2-메틸부트-3-엔-2-올 (6A);
- [0075] (ix) 4-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔산 (7B);
- [0076] (x) 5-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)펜트-4-엔산 (7A);
- [0077] (xi) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(1-(4-(트리플루오로메틸)페닐)비닐)-시클로테트라실록산 (8B);
- [0078] (xii) 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(2-(4-(트리플루오로메틸)페닐)비닐)-시클로테트라실록산 (8A);
- [0079] (xiii) 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라카이스(1-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (9a);
- [0080] (xiv) (E/Z)-2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6-트리스(1-페닐비닐)-8-스티릴-시클로테트라실록산 (9b);
- [0081] (xv) 2,4,6,8-테트라메틸-2,6-비스(1-페닐비닐)-4,8-디((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9c);
- [0082] (xvi) 2,4,6,8-테트라메틸-2,4-비스(1-페닐비닐)-6,8-디((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9d);
- [0083] (xvii) 2,4,6,8-테트라메틸-2-(1-페닐비닐)-4,6,8-트리((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9e); 또는
- [0084] (xviii) 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라((E/Z)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9f).
- [0085] 상기 화합물들의 구조는 도 3 및 4에 또한 제시된다.
- [0086] 히드로실릴화 촉매는 백금(Pt)-, 로듐(Rh)- 또는 이리듐(Ir)-함유 촉매로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 촉매는 임의로는 화학식 PtL_q (식 중, q는 1 내지 6의 정수이고, L이 중성 유기 리간드, 바람직하게는 포스핀, 예를 들어 트리페닐포스핀, 또는 올레핀, 예를 들어 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산 또는 2,4,6,8-테트라메틸디실록산-2,4,6,8-테트라비닐테트라실록산, 또는 무기 지지체, 바람직하게는 쳐콜, 실리카 또는 알루미나임)의 Pt-함유 촉매이다. 화학식 I의 시클로실록산의 제조 방법을 위한 특히 바람직한 촉매는 백금(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(Karstedt 촉매), 테트라카이스트리페닐포스핀 백금(0), 활성탄 상의 백금 및 알루미나 상의 백금이다.
- [0087] 화학식 IV 또는 V의 비스시클로실록산의 제조 방법에서, 바람직하게는 마르코프니프 이성질체인, 화학식 I의 임의로 관능화된 비닐 시클로실록산, 예를 들어 화학식 3-8A(식 중, R은 바람직하게는 수소임)의 것은 화학식 II의 시클로실록산, 바람직하게는 D_3D^H 와 반응하여 탄소-탄소 가교 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-$ 또는 $-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{R})-$)에 의해 연결된 비스시클로실록산을 수득한다. 대안적으로, 안티-마르코프니프 이성질체, 예를 들어 화학식 3-8B(식 중, R은 바람직하게는 수소임)의 것이 사용될 수 있다. 이러한 반응에 대한 반응식이 도 5a 내지 5c에 도식적으로 제시된다.
- [0088] 이러한 비스시클로실록산의 제조 방법의 다양한 구현예에서, 아세틸렌은 관능화되지 않는데, 즉 R이 수소이며, 출발 시클로실록산은 D_3D^H 이어서, 이에 따라 생성되는 비스시클로실록산은 하기 화학식 VI의 비스시클로실록산이다:



[0089]

- [0090] 이러한 비스시클로실록산은 또한 본원에서 비스(헵타메틸시클로테트라실록사닐)-에탄 (비스-D₄)로 언급되며, 기재된 방법의 바람직한 구현예이다. 이를 제조하기 위해, 제 1 단계에서 헵타메틸시클로테트라실록산은 상기 정의된 바와 같이 히드로실릴화 촉매의 존재 하에 아세틸렌과 반응된다. 이어서, 결과로서 수득하는 비닐-관능화된 시클로실록산을 새롭게 첨가되는 헵타메틸시클로테트라실록산과 반응시켜, 상기 화학식 VI의 비스시클로실록산을 제공한다.
- [0091] 비스시클로실록산의 제조를 위해 상기 기재된 바와 동일한 촉매가 이용될 수 있는 한편, 바람직한 구현예에서 사용되는 촉매는 백금(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 (Karstedt 촉매), 테트라키스트리페닐포스핀 백금(0) 및 활성탄 상의 백금으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0092] 반응 조건은 특별하게 제한되지 않으며, 반응 온도 및 시간은 당업자에 의해 일상적인 실험들을 통해 결정될 수 있다. 그러나, 바람직한 구현예에서, 반응은 약 30 내지 약 150°C, 바람직하게는 40 내지 60°C의 범위의 온도에서 실시된다. 반응 시간은 약 1 내지 약 48 시간의 범위일 수 있으나, 바람직하게는 18 내지 32 시간이다.
- [0093] 본원에 사용된 "약"은, 이것이 언급하는 수치 값의 ±20%, 바람직하게는 ±10%에 관한 것이다. 따라서, "약 30"은 30±6, 바람직하게는 30±3에 관한 것이다.
- [0094] 일반적으로, 본원에 기재된 촉매는 시클로실록산 유리체(들)의 총량을 기준으로 약 0.0001 내지 약 1 몰-%의 농도로 이용될 수 있다. 바람직한 농도 범위는 약 0.001 내지 약 0.1 몰-%, 더욱 바람직하게는 약 0.01 몰-%이다.
- [0095] 반응은 임의의 적합한 유기 용매에서 실시될 수 있다. 그러한 적합한 용매의 한가지 예시는, 이에 제한되지 않으나, 톨루엔이다. 반응은 전형적으로 불활성 분위기, 바람직하게는 아르곤 분위기 하에 실시된다.
- [0096] 생성물을 분리 및/또는 정제하기 위해, 설명한 방법은 반응 완료 후, 바람직하게는 임의로는 실리카 상에서의 여과에 의한 촉매 제거 단계를 추가로 포함할 수 있다. 여과액은 후속하여, 그에 제한되지 않으나, 톨루엔 및 에탄올과 같은 유기 용매로 1 회 또는 수 회 세척될 수 있다. 용매는 이후에 예를 들어 회전 증발에 의해 제거가능하다. 그렇게 수득된 잔여물을 진공 하에, 예를 들어 진공 펌프를 이용하여 추가로 건조될 수 있다.
- [0097] 본 발명은 또한 기재된 방법으로 수득가능한 시클로실록산을 포함한다. 관능화된 시클로실록산은 실란 커플링제로서 이용될 수 있으며, 개환 중합에 이용되어 관능화된 폴리디메틸실록산 중합체를 수득할 수 있다. 관능기들은 타 중합체 사슬들의 그라프팅을 위한 고정 지점으로 이용될 수 있으며, 그리하여 그라프트된 공중합체를 제공하거나, 또는 중합체의 화학적, 물리학적 또는 유변학적 특성을 변경할 수 있다.
- [0098] 하기에서, 본 발명은 구체적인 구현예를 참조해 더욱 상세히 기재된다. 그러나, 본 발명은 그러한 구현예에 한정되지 않으며, 여타 시클로실록산 유리체 및 촉매를 이용하도록 용이하게 적합화될 수 있음이 이해된다. 그러한 대안적 구현예가 또한 본 발명의 범위에 포함된다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0099] 실시예
- [0100] 실시예 1: 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(1-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (3B) 및 2,2,4,4,6,6,8-헵타메틸-8-(2-페닐비닐)-시클로테트라실록산 (3A)의 합성
- [0101] 아르곤 분위기 하의 슈렌크 (Schlenk) 플라스크에, 0.2 g (1.77 mmol)의 페닐 아세틸렌 (**2a**) 및 0.5 g (1.77 mmol)의 헵타메틸시클로테트라실록산 (**1**)을 15 ml 톨루엔에 첨가했다. 상기 용액에 0.01 mol%의 아래 표에 정의된 바와 같은 Pt-기재 촉매를 제공했다. 혼합물을 24 h 동안 40°C에서 교반했다. 후속하여, 용액을 실리카 상의 여과로 정제하고, 20 ml 톨루엔 및 ~30 ml 에탄올로 세척했다. 두 용매를 회전 증발로 제거하고, 수득한 잔여물을 진공 펌프로 추가로 건조시켰다. 수득한 생성물인 해당하는 마르코프니프 (3A) 및 안티-마르코프니프 (3B) 이성질체의 혼합물은 Karstedt 촉매 (백금 (0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 착물 용액)를 사용했을 때 99% 초과의 단리 수율을 제공한다. 그러한 특별한 경우에 있어서, 1 : 0.4의 마르코프니프 (3A) 대 안티-마르코프니프 (3B) 생성물의 비율이 얻어진다.

[0102] 다양한 촉매를 이용한 유사한 과정을 적용해, 상이한 수율 및 선별성을 제공하게 된다 (아래 표 1 참조).

표 1

2a		1	촉매	온도	단리 수율	비율
n [mmol]	n [mmol]		0.01 몰-%	[°C]	(3A/3B)	(A) : (B)
1.77	1.77	Karstedt		40	정량적	1 : 0.4
1.77	1.77	탄소 상의 Pt		40	71	1 : 0.5
1.77	1.77	탄소 상의 Pt		80	70	1 : 0.5
1.77	1.77	탄소 상의 Pt		40	77	1 : 0.5
1.77	1.77	테트라키스트리페닐 포스핀 백금		40	40	1 : 0.1

[0104]

[0105] 실시예 2: 에틸 2-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)아크릴레이트 (4B) 및 에틸 3-(2,4,4,6,6,8,8-헵타메틸-시클로테트라실록산-2-일)프로프-2-에노에이트 (4A)의 합성

[0106] 아르곤 분위기 하의 슈랭크 플라스크에, 0.14 g (1.77 mmol)의 에틸프로피오네이트 (2b) 및 0.5 g (1.77 mmol)의 헵타메틸시클로테트라실록산 (1)을 15 ml 톨루엔에 첨가했다. 상기 용액에 아래 표에 정의된 바와 같은 0.01 mol%의 Pt-기재 촉매를 제공한다. 혼합물을 24 h 동안 40°C에서 교반한다. 후속하여, 용액을 실리카 상의 여과로 정제하고, 20 ml 톨루엔 및 ~30 ml 에탄올로 세척했다. 두 용매를 회전 증발로 제거하고, 수득한 잔여물을 진공 펌프로 추가로 건조시켰다. 수득한 생성물인 해당하는 마르코프니프 (4A) 및 안티-마르코프니프 (4B) 이성질체의 혼합물은 Karstedt 촉매를 사용했을 때 99% 초과의 단리 수율을 제공한다. 그러한 경우에 있어서, 마르코프니프 대 안티-마르코프니프 생성물의 비율이 0.5 대 1이다.

[0107] 다양한 촉매를 이용해 유사한 과정을 적용해, 상이한 수율 및 선별성을 제공하게 된다 (아래 표 2 참조).

표 2

2b		1	촉매	온도	단리 수율	비율
n [mmol]	n [mmol]		0.01 몰%	[°C]	(4A/4B)	(A) : (B)
1.77	1.77	Karstedt		40	정량적	0.5 : 1
1.77	1.77	탄소 상의 Pt		40	2	1.1 : 1
1.77	1.77	탄소 상의 Pt		60	21	1.10 : 1
1.77	1.77	탄소 상의 Pt		80	50	1.1 : 1
1.77	1.77	알루미나 상의 Pt		40	2	1.1 : 1
1.77	1.77	테트라키스트리페닐 포스핀 백금		40	14	1.1 : 1

[0110] 실시예 3: 비스(헵타메틸시클로테트라실록산)-에탄 (비스-D4) (12)의 합성

[0111] 아르곤 분위기 하의 이중벽 유리 반응기에, 0.5 g (1.77 mmol)의 헵타메틸시클로테트라실록산 (1)을 15 ml 톨루엔에 첨가한다. 상기 용액에 하기 표에 정의된 바와 같은 0.01 mol%의 Pt-기재 촉매를 제공한다. 용액을 통해 아세틸렌을 버블링시킨다. 혼합물을 24 h 동안 40°C에서 교반한다. 중간 생성물 헵타메틸-8-비닐-시클로테트라실록산 (11)을 단리하여, 제 1 단계의 수율 (Karsted 촉매 이용시 80% 이하)을 결정했다. ~20 ml 톨루엔에 용해시킨, 동물량의 헵타메틸시클로테트라실록산 및 아래 표에 정의된 바와 같은 0.01 몰%의 Pt-기재 촉매를 (또한 톨루엔 중의) 11의 용액에 첨가하고, 약 24h 동안 40°C에서 교반했다. 후속하여, 용액을 실리카 상의 여과에 의해 정제하고, 20 ml의 톨루엔 및 ~30 ml의 에탄올로 세척했다. 두 용매를 회전 증발로 제거하고, 수득된 잔여물을 메탄올 중에 4°C에서 재결정화했다. 생성물 (12)은 Karsted 촉매 사용시 87%의 단리 수율로 백색 결정으로 수득된다.

[0112] 다양한 촉매를 이용해 유사한 과정을 적용하여, 상이한 수율 및 선별성을 수득했다 (아래 표 3 참조).

[0113]

표 3

아세틸렌 1		촉매	온도 단리 수율	
n [mmol]	n [mmol]	0.01 몰%	[°C]	(11)
과량	1.59	Karstedt	40	87
	26.00	Karstedt	40	90
	1.77	탄소 상의 Pt	40	15

[0114]

[0115] 실시예 4: 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라((E)-스티릴)-시클로테트라실록산 (9)

[0116]

아르곤 분위기 하의 슈랭크 플라스크에서, 0.84 g (8.32 mmol) 의 페닐 아세틸렌 (2a) 및 0.5 g (2.08 mmol) 의 2,4,6,8-테트라메틸-시클로테트라실록산을 15 ml 톨루엔에 첨가한다. 상기 용액에 아래 표에 정의된 바와 같은 0.01 mol% 의 Pt-기재 촉매를 제공한다. 혼합물을 24 h 동안 40°C에서 교반한다. 후속하여, 용액을 실리카 상의 여과로 정제하고, 20 ml 톨루엔 및 ~30 ml 에탄올로 세척했다. 두 용매를 회전증발로 제거하고, 수득된 잔여물을 진공 펌프에 의해 추가로 건조시켰다. 수득된 생성물 (9)은 해당하는 마르코프니프 및 안티-마르코프니프 이성질체의 혼합물은 Karstedt 촉매 사용시 90%의 단리 수율을 제공한다.

[0117]

다양한 촉매를 이용해 유사한 과정을 적용하여, 상이한 수율 및 선별성을 수득한다 (하기 표 4 참조).

[0118]

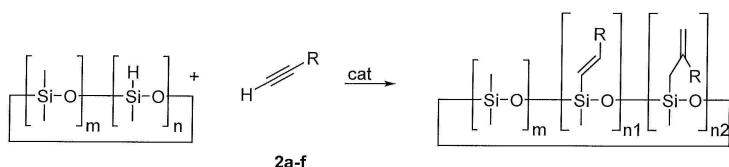
표 4

2a		13	촉매	온도 단리 수율	
n [mmol]	n [mmol]	0.01 몰%	[°C]	(13)	
8.32	2.08	Karstedt	40	90	
8.32	2.08	탄소 상의 Pt	40	49	
8.32	2.08	탄소 상의 Pt	80	76	

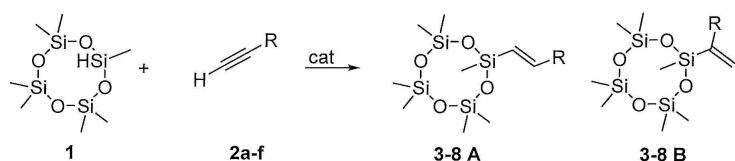
[0119]

도면

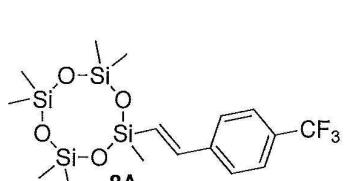
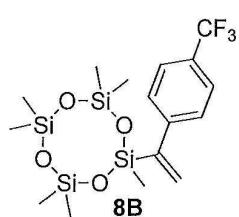
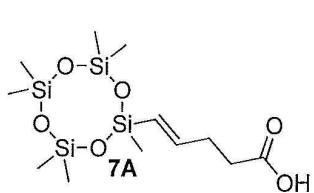
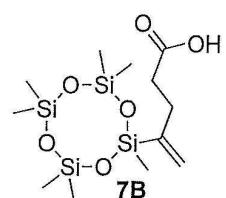
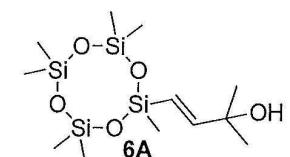
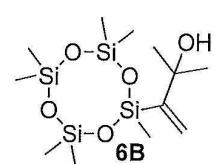
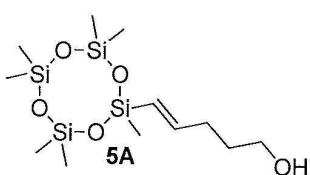
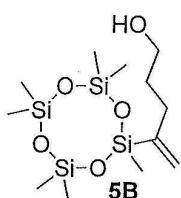
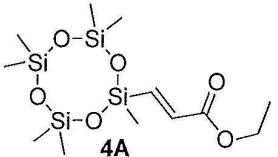
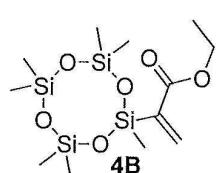
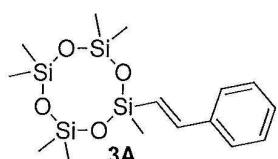
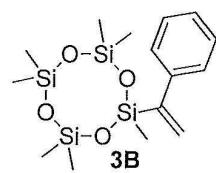
도면1



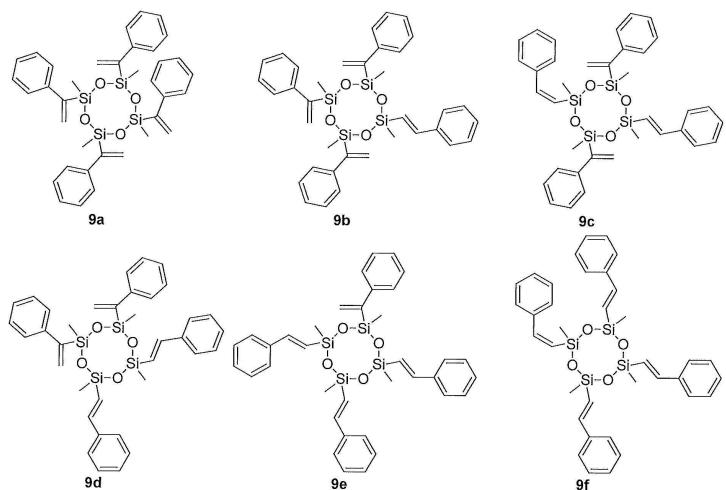
도면2



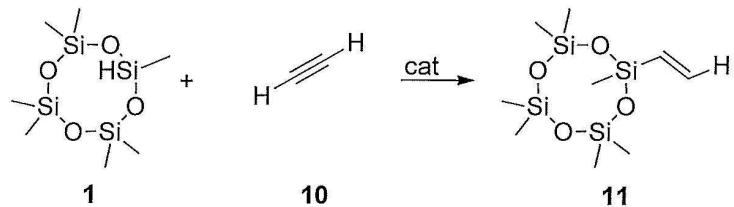
도면3



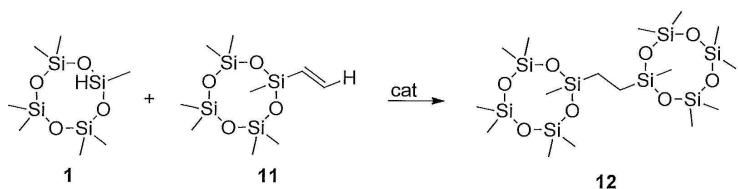
도면4



도면5a



도면5b



도면5c

