

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0042766  
(43) 공개일자 2014년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07F 15/02* (2006.01) *C07F 7/08* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7016387

(22) 출원일자(국제) 2011년11월22일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2013년06월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/061751

(87) 국제공개번호 WO 2012/071359

국제공개일자 2012년05월31일

(30) 우선권주장

61/417,084 2010년11월24일 미국(US)

61/417,093 2010년11월24일 미국(US)

(71) 출원인

모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈 인크.

미합중국, 뉴욕 12188, 워터포드 허드슨 리버 로드 260

코넬 유니버시티

미국 뉴욕 14850 이타카 슈트 310 파인트리로드 395, 코넬 센터 포 테크놀로지, 엔터프라이즈 앤 커머셜리제이션("씨씨티이씨")

(72) 발명자

톤드로, 아론, 엠.

스위스 취리히 씨에이치-8046 게오르그 캠프 스트라세 29

치릭, 폴, 제이.

미국 엔제이 08540 프린스턴 크레스트뷰 드라이브 3

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 동원

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **하이드로실릴화 촉매**

### (57) 요약

본 발명은 2,8-비스(이미노)퀴놀린 리간드를 함유하는 망간, 철, 코발트, 또는 니켈 착물 및 이의 하이드로실릴화 반응용 촉매 또는 촉매 전구체로서의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**텔리스, 요하네스, 쥐.피.**

네덜란드 베르겐 오피 줌 엔엘-4617엔제이 비센디  
케 3

**웰러, 키이스, 제이.**

미국 엔와이 12144 렌셀러 4333 엔와이 하이웨이  
43

**루이스, 켈릭, 엠.**

미국 엔와이 11358 플러싱 193알디 스트리트 43-28

**나이, 수잔, 에이.**

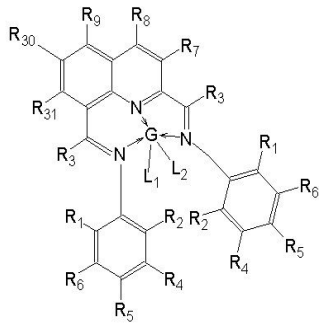
미국 엔와이 12067 퓨라부시 테리타운 로드 1926

---

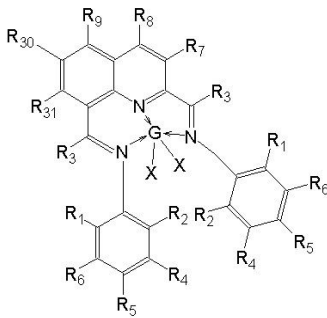
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 식(I) 또는 하기 식(II)의 착물:



식 (I)

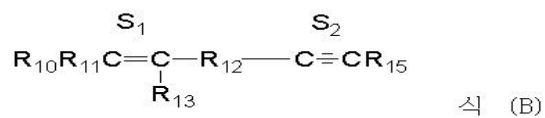
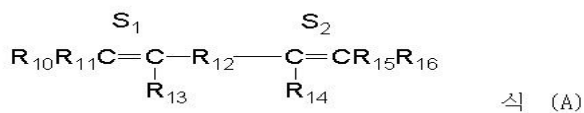


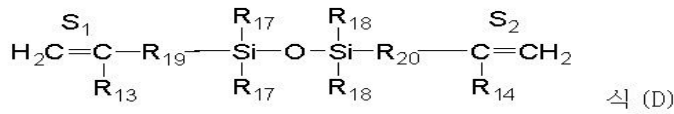
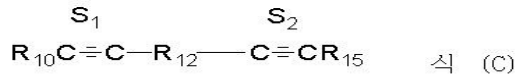
식 (II)

(위 식들에서,

G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고; 각각의  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$ 는 독립적으로 수소, 불활성 관능기, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 임의선택적으로 각각의  $R_1$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$ 는 각각 독립적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유할 수도 있으며; 임의선택적으로  $R_3$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$ , 및  $R_{31}$  중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성할 수도 있고;  $L_1$  및  $L_2$ 은 각각 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, C2-C18 알켄, C2-C18 알킨이며, 다만  $L_1$  및  $L_2$ 가 알켄 또는 알킨이면,  $L_1$  및  $L_2$ 는 알켄 또는 알킨의 불포화 사이트를 통해 G와 결합하는 것이 전제되고, 또는

$L_1$ - $L_2$ 가 함께 다음 식 (A), (B), (C), 및 (D) 중의 하나이고,





여기서 각각의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$  는 독립적으로 수소, C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, 또는 C2-C18 알키닐이고, 여기서 수소 이외의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$ , 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 수소 이외의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$  는 임의선택적으로 치환되고;

각각의  $R_{12}$  는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, C2-C18 알케닐, C2-C18 치환 알케닐, C2-C18 알키닐, C2-C18 치환 알키닐, 아릴, 치환 아릴이고, 여기서  $R_{12}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고;

임의선택적으로  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  중의 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고;

각각의  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 독립적으로 알킬, 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 각각의  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 여기서  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 함께 취해져 임의선택적으로 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고;

각각의  $R_{19}$  및  $R_{20}$  는 독립적으로 Si 와 C를 연결하는 공유결합, 알킬, 치환 알킬, 또는 헤테로원자이고, 여기서  $R_{19}$  및  $R_{20}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고;

$L_1$ - $L_2$  는 불포화 사이트  $S_1$  및  $S_2$ 를 통해 G와 결합하고,

X는 음이온인데,

다만, 식 (II)는 철, 디클로로[N,N'-[(2,8-퀴놀린디일- $\kappa$ N)디에틸리딘]비스[2,6-디메틸벤즈아민- $\kappa$ N]]-, 코발트, 디클로로[N,N'-[(2,8-퀴놀린디일- $\kappa$ N)디에틸리딘]비스[2,6-디메틸벤즈아민- $\kappa$ N]]-, (SP-5-14)-, 철, 디클로로[N,N'-[(2,8-퀴놀린디일- $\kappa$ N)디에틸리딘]비스[2,4,6-트리메틸벤즈아민- $\kappa$ N]]- 및 코발트, 디클로로[N,N'-[(2,8-퀴놀린디일- $\kappa$ N)디에틸리딘]비스[2,4,6-트리메틸벤즈아민- $\kappa$ N]]-. 착물을 포함하지 않는 것이 전제됨).

## 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식 (I) 또는 식 (II)에서 각각의  $R_1$  및  $R_2$  가 독립적으로 수소 또는 메틸기 인, 착물.

## 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 식 (I) 또는 식 (II)에서  $R_5$  가 수소, 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로필기인, 착물.

## 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 식 (I) 또는 식 (II)에서  $R_3$  가 메틸인, 착물.

## 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 식 (I) 또는 식 (II)에서  $R_4$  및  $R_6$  가 수소인, 착물.

## 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 식 (I) 또는 식 (II)에서  $R_7$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  가 수소인, 착물.

# 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 식 (I)에서 각각의  $L_1$  및  $L_2$  가 독립적으로  $-\text{CH}_2\text{SiR}^{60}_3$  이고, 각각의  $\text{R}^{60}$  이 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴인, 착물.

# 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 식 (I)에서  $L_1$ - $L_2$ 가 부타디엔, 1,5-사이클로옥타디엔, 디사이클로펜타디엔, 노르보나디엔, 트리비닐사이클로헥산, 테트라메틸테트라비닐사이클로테트라실록산, 및 디비닐 테트라메틸 디실록산으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 착물.

# 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 식 (II)에서 X가  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{R}^{40}\text{SO}_3^-$  또는  $\text{R}^{50}\text{COO}^-$  이고, 여기서  $\text{R}^{40}$  이 공유결합 또는 C1-C6 알킬기이고,  $\text{R}^{50}$  이 C1-C10 하이드로카빌기인, 착물.

# 청구항 10

제9항에 있어서, X 가  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  또는  $\text{I}^-$  인, 착물.

# 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 식 (I) 또는 식 (II)에서 G가 Fe인, 착물.

# 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 식 (I) 또는 식 (II)의 착물이 지지물 상에 고정된 것인, 착물.

# 청구항 13

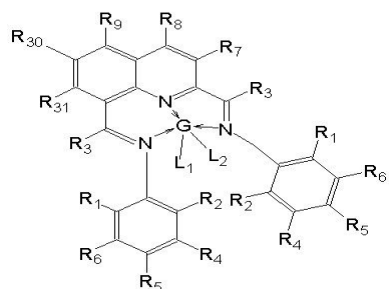
제 12항에 있어서, 상기 지지물이 탄소, 실리카, 알루미나,  $\text{MgCl}_2$ , 지르코니아, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리(아미노스트렌), 덴드리머, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 착물.

# 청구항 14

제 12항에 있어서,  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{30}$  및  $\text{R}_{31}$  중의 적어도 하나가 상기 지지물과 공유결합하는 관능기를 함유하는, 착물.

# 청구항 15

실릴 하이드라이드 및 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 함유하는 조성물의 하이드로실릴화 방법으로서, (i) 상기 조성물을, 임의선택적으로 용매의 존재하에, 하기 식 (I)의 착물과 접촉시켜 상기 실릴 하이드라이드가 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물과 반응하도록 하여 상기 착물을 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계; 및 (ii) 임의선택적으로 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 상기 착물을 제거하는 단계를 포함하여 구성되며,

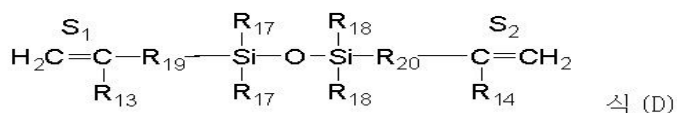
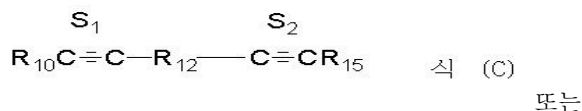
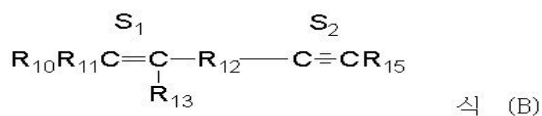
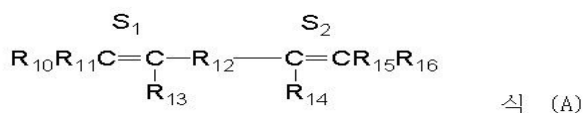


식 (I)

(위 식에서,

G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고; 각각의  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 독립적으로 수소, 불활성 관능기, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 임의선택적으로 각각의  $R_1$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 각각 독립적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유할 수도 있으며; 임의선택적으로  $R_3$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$ , 및  $R_{31}$  중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성할 수도 있고;  $L_1$  및  $L_2$  은 각각 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, C2-C18 알켄, C2-C18 알킨이며, 다만  $L_1$  및  $L_2$  가 알켄 또는 알킨이면,  $L_1$  및  $L_2$  는 알켄 또는 알킨의 불포화 사이트를 통해 G와 결합하는 것이 전제되거나, 또는

$L_1$ - $L_2$  가 함께 다음 식 (A), (B), (C), 및 (D) 중의 하나이고,



여기서 각각의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$  는 독립적으로 수소, C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, 또는 C2-C18 알키닐이고, 여기서 수소 이외의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$ , 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 수소 이외의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$  는 임의선택적으로 치환되고;

각각의  $R_{12}$  는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, C2-C18 알케닐, C2-C18 치환 알케닐, C2-C18 알키닐, C2-C18 치환 알키닐, 아릴, 치환 아릴이고, 여기서  $R_{12}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고;

임의선택적으로  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  중의 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고;

각각의  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 독립적으로 알킬, 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 각각의  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 여기서  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 함께 취해져 임의선택적으로 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고;

각각의  $R_{19}$  및  $R_{20}$  는 독립적으로 Si 와 C를 연결하는 공유결합, 알킬, 치환 알킬, 또는 헤테로원자이고, 여기서  $R_{19}$  및  $R_{20}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고;

$L_1$ - $L_2$  는 불포화 사이트  $S_1$  및  $S_2$ 를 통해 G와 결합하고,

X는 음이온이며,

여기서 상기 실릴 하이드라이드가  $Q_u T_v T_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$

(위 식에서, Q는  $SiO_{4/2}$ , T는  $R'SiO_{3/2}$ ,  $T^H$ 는  $HSiO_{3/2}$ , D는  $R'_2SiO_{2/2}$ ,  $D^H$ 는  $R'HSiO_{2/2}$ ,  $M^H$ 는  $H_g R'_{3-g}SiO_{1/2}$ , M은  $R'_3SiO_{1/2}$ 이고, 각각의  $R'$ 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬이고, 여기서  $R'$ 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, g는 0 내지 3, 각각의 p, u, v, y 및 z는 독립적으로 0 내지 20, w 및 x는 독립적으로 0 내지 1000의 값을 가지나, 다만  $p + x + y$ 이 1 내지 3000이고, 상기 실릴 하이드라이드에 있는 모든 원소들의 원자가가 만족되는 것이 전제되며; 상기 불포화기 함유 화합물이 알킨, C2-C18 올레핀, 불포화 아릴 에테르, 비닐-관능 실란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨)인, 하이드로실릴화 방법:

## 청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 상기 착물의 제거단계가 자기 분리 및/또는 여과에 의한 제거를 포함하여 구성되는, 하이드로실릴화 방법.

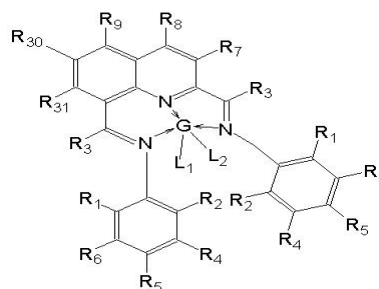
## 청구항 17

제15항에 있어서, 상기 식 (I)과 관련하여, 각각의  $L_1$  및  $L_2$ 가 독립적으로

$-CH_2SiR^{60}_3$ 이고, 각각의  $R^{60}$ 은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴인, 하이드로실릴화 방법.

## 청구항 18

실릴 하이드라이드 및 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 함유하는 조성물의 하이드로실릴화 방법으로서, (i) 상기 조성물을, 임의선택적으로 용매의 존재하에, 하기 식 (I)의 착물과 접촉시켜 상기 실릴 하이드라이드가 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물과 반응하도록 하여 상기 착물을 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계; 및 (ii) 임의선택적으로 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 상기 착물을 제거하는 단계를 포



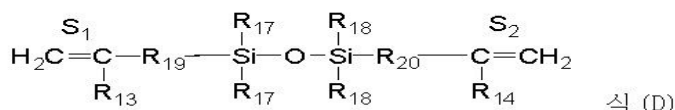
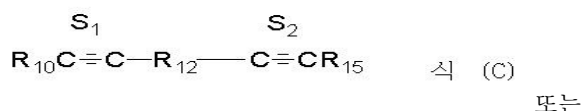
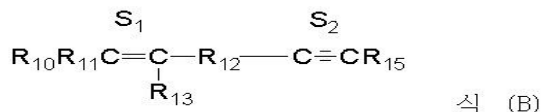
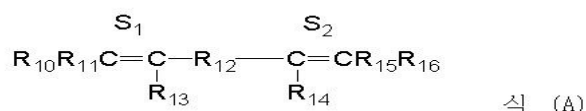
식 (I)

함하여 구성되는, 하이드로실릴화 방법.

(위 식에서,

G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고; 각각의  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$ 는 독립적으로 수소, 불활성 관능기, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 임의선택적으로 각각의  $R_1$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$ 는 각각 독립적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유할 수도 있으며; 임의선택적으로  $R_3$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$ , 및  $R_{31}$  중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성할 수도 있고;  $L_1$  및  $L_2$ 은 각각 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, C2-C18 알켄, C2-C18 알킨이며, 다만  $L_1$  및  $L_2$ 가 알켄 또는 알킨이면,  $L_1$  및  $L_2$ 는 알켄 또는 알킨의 불포화 사이트를 통해 G와 결합하는 것이 전제되거나, 또는

L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub> 가 함께 다음 식 (A), (B), (C), 및 (D) 중의 하나이고,



여기서 각각의 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub> 는 독립적으로 수소, C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, 또는 C2-C18 알키닐이고, 여기서 수소 이외의 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub>, 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 수소 이외의 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> 및 R<sub>16</sub> 는 임의선택적으로 치환되고;

각각의 R<sub>12</sub> 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, C2-C18 알케닐, C2-C18 치환 알케닐, C2-C18 알키닐, C2-C18 치환 알키닐, 아릴, 치환 아릴이고, 여기서 R<sub>12</sub> 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고; 임의선택적으로 R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> 중의 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고;

각각의 R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub> 는 독립적으로 알킬, 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 각각의 R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub> 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 여기서 R<sub>17</sub> 및 R<sub>18</sub> 는 함께 취해져 임의선택적으로 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고;

각각의 R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub> 는 독립적으로 Si 와 C를 연결하는 공유결합, 알킬, 치환 알킬, 또는 헤테로원자이고, 여기서 R<sub>19</sub> 및 R<sub>20</sub> 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고;

L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub> 는 불포화 사이트 S<sub>1</sub> 및 S<sub>2</sub>를 통해 G와 결합하고,

X는 음이온이며,

여기서 상기 실릴 하이드라이드가 R<sub>a</sub>SiH<sub>4-a</sub>, (RO)<sub>a</sub>SiH<sub>4-a</sub>, HSiR<sub>a</sub>(OR)<sub>3-a</sub>, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 각각의 R이 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴이고, 여기서 R이 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, a가 1 내지 3의 값을 가지며;

여기서 상기 불포화기 화합물은 알킬-캡핑된(alkyl-capped) 알릴 폴리테르, 비닐 관능화 알킬-캡핑된 알릴 또는 메탈릴 폴리테르, 알킨, 불포화 사이클로알킬 에폭사이드, 말단 불포화 아크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트, 불포화 아릴 에테르, 불포화 방향족 탄화수소, 불포화 사이클로알칸, 비닐-관능화 폴리머, 비닐-관능화 실란, 비닐-관능화 실리콘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨)

## 청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 상기 착물의 제거단계가 자기 분리 및/또는 여과에 의한



제거를 포함하여 구성되는, 방법.

## 청구항 20

실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 함유하는 반응혼합물의 하이드로실릴화 방법으로서,

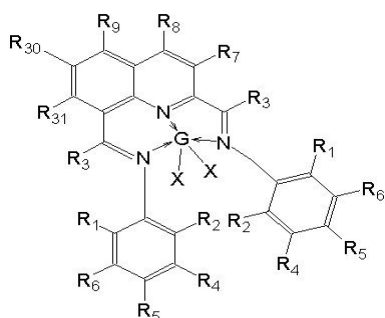
하기 식 (II)의 구조식을 가지는 착물인 촉매 전구체를 준비하는 단계;

용매, 상기 실릴 하이드라이드, 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 성분을 함유하는 액체 매질의 존재 하에 상기 촉매 전구체를 활성화제와 접촉시켜서 상기 촉매 전구체를 활성화시켜 활성화된 촉매를 준비하는 단계;

상기 활성화된 촉매의 존재 하에 상기 실릴 하이드라이드와 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 반응시켜 상기 활성화된 촉매 또는 그 유도체를 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계; 및

(iv) 임의선택적으로 상기 활성화된 촉매 또는 그 유도체를 제거하는 단계를 포함하고;

여기서 상기 단계 (ii)는 상기 단계(iii) 직전에 또는 그와 동시에 수행되고;



식 (II)

(여기서, G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고;

각각의  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 독립적으로 수소, 불활성 관능기, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 임의선택적으로 각각의  $R_1$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 독립적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유할 수도 있고;

임의선택적으로  $R_3$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$ , 및  $R_{31}$  중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성할 수도 있고; 여기서 X는 음이온임),

여기서 상기 실릴 하이드라이드는  $Q_u T_v T_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$

여기서 상기 불포화기 함유 화합물이 알킨, C2-C18 올레핀, 불포화 아릴 에테르, 비닐-관능 실란, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 방법:

(위 식에서, Q는  $SiO_{4/2}$ , T는  $R'SiO_{3/2}$ ,  $T^H$ 는  $HSiO_{3/2}$ , D는  $R'_2SiO_{2/2}$ ,  $D^H$ 는  $R'HSiO_{2/2}$ ,  $M^H$ 는  $H_g R'_{3-g}SiO_{1/2}$ , M은  $R'_3SiO_{1/2}$  이고, 각각의  $R'$  는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬이고, 여기서  $R'$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, g는 0 내지 3, 각각의 p, u, v, y 및 z 는 독립적으로 0 내지 20, w 및 x 는 독립적으로 0 내지 1000의 값을 가지되, 다만  $p + x + y$ 가 1 내지 3000이고, 상기 실릴 하이드라이드에 있는 모든 원소의 원자수가 만족되는 것이 전제됨)이며,

여기서 상기 불포화기 함유 화합물이 알킨, C2-C18 올레핀, 불포화 아릴 에테르, 비닐-관능 실란 및 이들의 결합으로부터 선택되는 것인, 하이드로실릴화 방법.

## 청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 활성화제가 페로센 대비 -0.6 v (-0.6 v versus ferrocene) 보다 더 네가티브인 환원

전위를 가지는 환원제인, 하이드로실릴화 방법.

## 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 환원제가 소듐 나프탈레나이드,  $Mg(\text{부타디엔}) \cdot 2THF$ ,  $NaEt_3BH$ ,  $LiEt_3BH$ ,  $Mg(\text{안트라세나이드}) \cdot 3THF$ , 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 하이드로실릴화 방법.

## 청구항 23

실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 함유하는 반응혼합물의 하이드로실릴화 방법으로서,

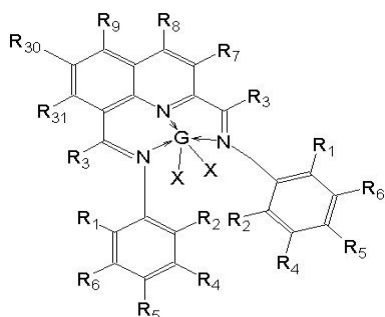
하기 식 (II)의 구조식을 가지는 착물인 촉매 전구체를 준비하는 단계;

용매, 상기 실릴 하이드라이드, 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 성분을 함유하는 액체 매질의 존재 하에 상기 촉매 전구체를 활성화제와 접촉시켜서 상기 촉매 전구체를 활성화시켜 활성화된 촉매를 준비하는 단계;

상기 활성화된 촉매의 존재 하에 상기 실릴 하이드라이드와 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 반응시켜 상기 활성화된 촉매 또는 그 유도체를 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계; 및

(iv) 임의선택적으로 상기 활성화된 촉매 또는 그 유도체를 제거하는 단계를 포함하고;

여기서 상기 단계 (ii)는 상기 단계(iii) 직전에 또는 그와 동시에 수행되고;



식 (II)

(여기서, G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고;

각각의  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 독립적으로 수소, 불활성 관능기, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 임의선택적으로 각각의  $R_1$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 독립적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유할 수도 있고;

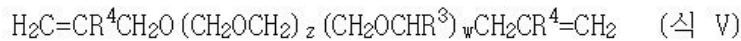
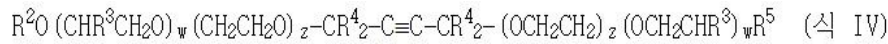
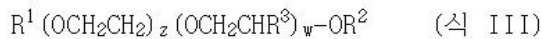
임의선택적으로  $R_3$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$ , 및  $R_{31}$  중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성할 수도 있고; 여기서 X는 음이온임),

여기서 상기 실릴 하이드라이드는  $R_aSiH_{4-a}$ ,  $(RO)_aSiH_{4-a}$ ,  $HSiR_a(OR)_{3-a}$  (상기 식들의 실릴 하이드라이드들에서, 각각의 R은 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴이고, 여기서 R은 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 각각의 a는 독립적으로 1 내지 3의 값을 가짐) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

여기서 상기 불포화기 함유 화합물은 알킬-캐핑된 알릴 폴리메테르, 비닐 관능화 알킬-캐핑된 알릴 또는 메트알릴 폴리메테르, 알킨, 불포화 사이클로알킬 에폭사이드, 말단 불포화 아크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트, 불포화 아릴 에테르, 불포화 방향족 탄화수소, 불포화 사이클로알칸, 비닐-관능화 폴리머, 비닐-관능화 실란, 비닐-관능화 실리콘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 하이드로 실릴화 방법:

**청구항 24**

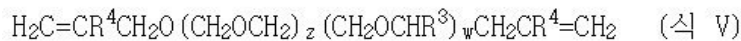
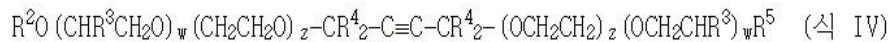
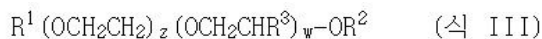
제18항에 있어서, 상기 불포화기 함유 화합물이 하기 일반 식 (III), (IV) 또는 (V)을 가지는 폴리옥시알킬렌인, 하이드로실릴화 방법:



(여기서, 각각의  $R^1$  은 2 내지 10 탄소 원자를 함유하는 불포화 유기기이고, 각각의  $R^2$  는 독립적으로 비닐, 또는 1 내지 8 탄소 원자의 폴리에테르 캐핑기이고, 각각의  $R^3$  및  $R^4$  는 독립적으로 1가 탄화수소기이고, 각각의  $z$  는 0 내지 100의 범위이고, 각각의  $R^5$  는 독립적으로 수소, 비닐, 또는 1 내지 8 탄소 원자의 폴리에테르 캐핑기이고, 각각의  $w$  는 0 내지 100의 범위임).

**청구항 25**

제 23항에 있어서, 상기 불포화기 함유 화합물이 하기 일반 식 (III), (IV) 또는 (V)을 가지는 폴리옥시알킬렌인, 하이드로실릴화 방법:



(여기서, 각각의  $R^1$  은 2 내지 10 탄소 원자를 함유하는 불포화 유기기이고, 각각의  $R^2$  는 독립적으로 비닐, 또는 1 내지 8 탄소 원자의 폴리에테르 캐핑기이고, 각각의  $R^3$  및  $R^4$  는 독립적으로 1가 탄화수소기이고, 각각의  $z$  는 0 내지 100의 범위이고, 각각의  $R^5$  는 독립적으로 수소, 비닐, 또는 1 내지 8 탄소 원자의 폴리에테르 캐핑기이고, 각각의  $w$  는 0 내지 100의 범위임).

**명세서****기술분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 비귀금속 계 촉물들에 관한 것이며, 보다 구체적으로는 망간, 철, 코발트, 또는 니켈-함유 2,8-비스(이미노)퀴놀린 촉물들 및 효과적이고 선택성이 있는 하이드로실릴화 촉매로서의 그 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 그 자체가 촉매가 아니나, 하이드로실릴화 반응 현장에서 활성화될 수 있는 비귀금속계 2,8-비스(이미노)퀴놀린 촉물들에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 하이드로실릴화 화학현상(chemistry)은 전형적으로 실릴 하이드라이드 및 불포화 유기기 사이의 반응을 포함하며, 실리콘 계면활성화제, 실리콘 유체 및 실란과 같은 상업용 실리콘계(silicone-based) 제품 뿐만아니라, 실란트, 접착제, 및 실리콘-계 코팅과 같은 수 많은 부가경화 제품(addition cured products)을 생산하는 합성 루트들(synthesis routes)의 베이스이다. 통상적으로, 하이드로실릴화 반응들은 일반적으로 백금 또는 로듐 금속 촉물들과 같은 귀금속촉매들에 의해 촉진된다.

- [0003] 이러한 귀금속 착물 촉매들은 하이드로실릴화 반응용 촉매로 널리 인정되고 있지만, 몇 가지 뚜렷한 단점이 있는 것이다. 단점의 하나는 이 귀금속 착물 촉매들이 특정 반응을 촉진하는데 비효율적이라는 것이다. 예를 들어, 귀금속 착물 촉매를 사용하여 실리콘 하이드라이드로 알릴 폴리에테르를 하이드로실릴화하는 경우에, 실리콘 하이드라이드의 유용한 생성물로의 완전 전환을 보장하기 위하여 촉매의 부족한 효율을 보충하기 위해 실리콘 하이드라이드의 양에 대해 과량의 알릴 폴리에테르를 사용할 필요가 있다. 하이드로실릴화 반응이 완결되면, 그 과량의 알릴 폴리에테르는 (A) 추가 단계에서 제거하거나, (B) 생성물에 잔류시켜야 하는데, 전자의 경우는 비경제적이고, 후자의 경우는 최종 용도에서 생성물의 성능 저하를 초래한다.
- [0004] 이에 더하여, 과량의 알릴 폴리에테르를 사용하는 것은 전형적으로 올레핀 이성질체와 같은 원하지 않은 부생성물을 상당량으로 발생시키며, 이는 다시 원하지 않는 냄새나는 부생성물의 형성으로 이어질 수 있다.
- [0005] 귀금속 착물 촉매의 또 하나의 단점은 특정 형태의 반응물을 포함하는 하이드로실릴화 반응을 촉진하는데 효과적이지 못하다는 것이다. 귀금속 착물 촉매는 인함유 화합물 및 아민화합물과 같은 촉매 독에 민감하다는 것이 알려져 있다. 따라서, 불포화 아민 화합물을 포함하는 하이드로실릴화의 경우에, 이 분야 공지의 귀금속 촉매는 실릴 하이드라이드 기질(substrates)에 의한 불포화 아민 화합물들 사이의 직접 반응을 촉진하는데 통상적으로 효율이 낮으며, 원하지 않는 이성질체 혼합물의 형성으로 이어지는 것이 흔하다.
- [0006] 또한, 귀금속이 고가이기 때문에, 귀금속-함유 촉매는 실리콘 포몰레이션의 코스트에 상당한 비율을 차지할 수 있다. 최근, 백금을 포함하는 귀금속에 대한 전세계 수요가 증가하여 백금 값이 상승되고 있어서, 효과적이면서 코스트가 낮은 대체 촉매에 대한 세계적 요구가 늘고 있다.
- [0007] 귀금속의 대체물로서, 특정 철 착물들이 하이드로실릴화 촉매로 사용하기에 적합한 것으로 발표되어 있다. 예를 들어, 기술 잡지 논문들에  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  가 고온에서 하이드로실릴화 반응을 촉진하는 것이 보고되어 있다 (Nesmeyanov, A.N. et al.의 Tetrahedron 1962, 17, 61), (Corey, J.Y et al.의 J. Chem. Rev. 1999, 99, 175), (C. Randolph, M.S. Wrighton의 J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3366). 그러나 탈수소 실릴화로부터 초래되는 불포화 실릴 올레핀과 같은 원치 않는 부생성물이 또한 형성된다.
- [0008] 아닐린 링의 오르쏘 위치에 이소프로필 치환이 이루어진 피리딘 다이민(PDI)을 함유하는 5원-배위(five-coordinate)  $\text{Fe}(\text{II})$  착물이, 불포화 탄화수소 (1-헥센)의  $\text{PhSiH}_3$  또는  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  와 같은 1차 및 2차 실란으로 하이드로실릴화하는데 사용되어 왔다 (Bart et al.의 J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794) (Archer, A.M. et al. Organometallics 2006, 25, 4269). 그러나, 이 촉매의 한계 중의 하나는 상기한 1차 및 2차 페닐-치환 실란에만 효과적이고, 예를 들면,  $\text{Et}_3\text{SiH}$  와 같은 3급(tertiary) 또는 알킬-치환 실란, 또는  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 와 같은 알콕시 치환 실란에는 효과적이지 않다는 것이다.
- [0010] 최근에 3좌 질소 리간드를 함유하는 신규하고 저가인 Fe, Ni, Co 및 Mn 착물들이 하이드로실릴화 반응들을 선택적으로 촉진시키는 것이 확인되었음이 미국 특허출원 공개 제 20110009573호 및 제 20110009565호에 개시되어 있다. 저가 및 높은 선택성에 더하여, 이들 촉매의 장점은 실온에서 하이드로실릴화 반응을 촉진시킬 수 있다는 것인데, 귀금속계 촉매들은 승온조건에서만 작용하는 것이 일반적이다
- [0011] 이러한 발전에도 불구하고, 실리콘계 제품의 수요가 많아지면서, 실리콘 제조업계에서는 하이드로실릴화 반응을 촉진시키는데 적합한 다른 비귀금속-계 촉매들을 계속 필요로 하고 있다.
- [0012] 여러 가지 철 및 코발트 2,8-비스(이미노)퀴놀린 디클로라이드 착물의 제조 및 특성이 문헌(Sun et al.의 Organometallics, 2010, 29(5), pp1168-1173.)에 기술되어 있다. 그러나, 이 문헌에 기술된 촉매들은 올레핀 중합에 사용하기 적합한 것으로 기술되어 있을 뿐 하이드로실릴화 반응에 대해서는 전혀 기술되어 있지 않다.

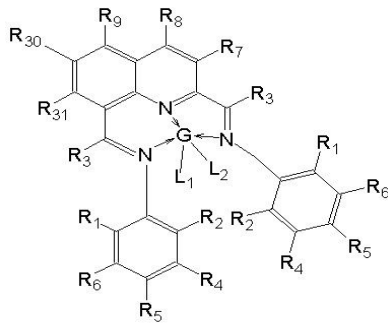
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

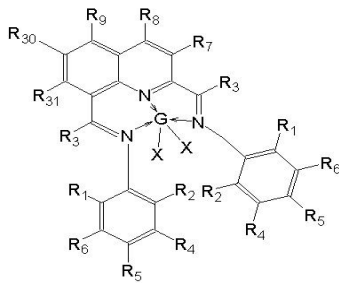
- [0013] 본 발명은 하이드로실릴화 반응들을 촉진하는데 적합한 추가적인 새로운 비귀금속계 촉매의 필요에 대한 해답을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 하나의 측면에 있어서, 본 발명은 식 (I) 또는 식 (II)의 화합물에 관한 것이다.



[0015] 식 (I)



[0016] 식 (II)

[0017] 여기서,

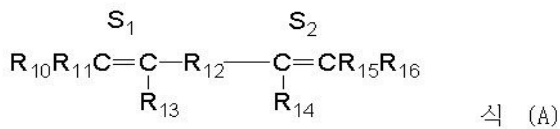
[0018] G는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고;

[0019] 각각의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>30</sub> 및 R<sub>31</sub>는 독립적으로 수소, 불활성 관능기, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 임의선택적으로 R<sub>1</sub> 내지 R<sub>9</sub>, R<sub>30</sub> 및 R<sub>31</sub>는 각각 독립적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하며;

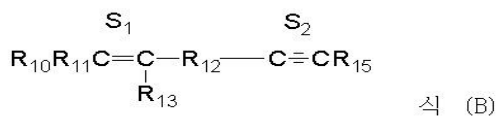
[0020] 임의선택적으로 R<sub>3</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>30</sub>, 및 R<sub>31</sub> 중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성할 수도 있고;

[0021] L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>이 각각 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴, C2-C18 알켄, C2-C18 알킨인데, 다만 L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>가 알켄 또는 알킨이면, L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub>는 알켄 또는 알킨의 불포화 사이트를 통해 G와 결합하는 것을 전제로 하고, 또는

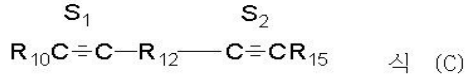
[0022] L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>이 함께 다음 식 (A), (B), (C), 및 (D)중의 하나이고,



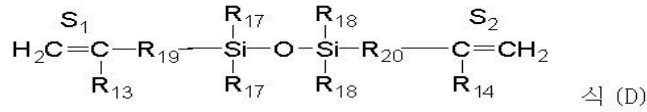
[0023]



[0024]



[0025]



[0026]

[0027]

여기서 각각의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$  는 독립적으로 수소, C1-C18 알킬, C2-C18 알케닐, 또는 C2-C18 알키닐이고, 여기서 수소 이외의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$ , 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 수소 이외의  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$  및  $R_{16}$  는 임의선택적으로 치환되고; 각각의  $R_{12}$  는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, C2-C18 알케닐, C2-C18 치환 알케닐, C2-C18 알키닐, C2-C18 치환 알키닐, 아릴, 치환 아릴이고, 여기서  $R_{12}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고; 임의선택적으로  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  중의 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고; 각각의  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 독립적으로 알킬, 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 각각의  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, 여기서  $R_{17}$  및  $R_{18}$  는 함께 취해져 임의선택적으로 치환 또는 비치환, 포화 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성하고; 각각의  $R_{19}$  및  $R_{20}$  는 독립적으로 Si와 C를 연결하는 공유결합, 알킬, 치환 알킬, 또는 헤테로 원자이고, 여기서  $R_{19}$  및  $R_{20}$  는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로 원자를 함유하고;

[0028]

여기서  $L_1$ - $L_2$  는 불포화 사이트  $S_1$  및  $S_2$ 를 통해 G와 결합하고, X는 음이온이고, 바람직하게  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CF_3R^{40}SO_3^-$  또는  $R^{50}COO^-$  이고, 여기서  $R^{40}$  은 공유결합 또는 C1-C6 알킬이고,  $R^{50}$  은 C1-C10 하이드로카빌기인데,

[0029]

다만 식 (II)는 다음의 착물들을 포함하지 않는 것을 전제로 함:

[0030]

[2,8-비스(2,6-디메틸- $C_6H_3N=CCH_3$ ) $C_9H_5N$ ]철 디클로라이드, 즉, 철, 디클로로[N,N'-(2,8-퀴놀린디일- $\kappa N$ )디에틸리딘]비스[2,6-디메틸벤즈아민- $\kappa N$ ]-; [2,8-비스(2,6-디메틸- $C_6H_3N=CCH_3$ ) $C_9H_5N$ ]코발트 디클로라이드, 즉 코발트, 디클로로[N,N'-(2,8-퀴놀린디일- $\kappa N$ )디에틸리딘]비스[2,6-디메틸벤즈아민- $\kappa N$ ]-, (SP-5-14)-; [2,8-비스(2,6-디메틸-4-메틸- $C_6H_2N=CCH_3$ ) $C_9H_5N$ ]철 디클로라이드, 즉, 철, 디클로로[N,N'-(2,8-퀴놀린디일- $\kappa N$ )디에틸리딘]비스[2,4,6-트리메틸벤즈아민- $\kappa N$ ]-, 및 [2,8-비스(2,6-디메틸-4-메틸- $C_6H_2N=CCH_3$ ) $C_9H_5N$ ]코발트 디클로라이드, 즉 코발트, 디클로로[N,N'-(2,8-퀴놀린디일- $\kappa N$ )디에틸리딘]비스[2,4,6-트리메틸벤즈아민- $\kappa N$ ]-.

[0031]

또 하나의 측면에 있어서, 본 발명은 실릴 하이드라이드 및 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 함유하는 조성물의 하이드로실릴화 방법에 관한 것이다. 이 방법은 (i) 상기 조성물을 임의선택적으로 용매의 존재 하에, 식 (I)의 금속 착물과 접촉시켜 상기 실릴 하이드라이드가 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물과 반응하도록 하여 상기 금속 착물을 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계와, (ii) 임의선택적으로 상기 하이드로실릴화 생성물로부터 금속 착물을 제거하는 단계를 포함한다.

[0032]

다른 또 하나의 측면에 있어서, 본 발명은 실릴 하이드라이드 및 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 함유하는 조성물의 하이드로실릴화를 위한 현장 활성화 방법에 관한 것이다. 이 방법은 (i) 상기 식 (II)의 구조식을 가지는 착물인 촉매 전구체를 준비하는 단계; (ii) 용매, 실릴 하이드라이드, 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 성분을 함유하는 액체 매질의 존재하에 상기 촉매 전구체를 활성화제와 접촉시킴으로써 상기 촉매 전구체를 활성화시켜 활성화된 촉매를 준비하는 단계; (iii) 상기 활성화된 촉매의 존재하여 상기 실릴 하이드라이드와 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 반응시켜 활성화된 촉매 또는 그 유도체를 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계; 및 (iv) 임의선택적으로 상기 활성화된 촉매 및 그 유도체를 제거하는 단계를 포함하며, 여기서 단계 (ii)는 단계(iii) 직전에 또는 그와 동시에 수행된다.

[0033] 본 발명의 이러한 측면들 및 다른 측면들은 후술하는 본 발명의 상세한 설명으로부터 명백하게 될 것이다.

### 발명의 효과

[0034] 본 발명에 의하면 하이드로실릴화 반응들을 촉진하는데 적합한 새로운 비귀금속계 촉매가 제공된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명의 하나의 구체예에 따르면, 위에서 설명한 식 (I) 또는 식 (II)의 착물이 제공된다. 이들 식과 관련하여, G 는 모든 원자가 상태의 Mn, Fe, Ni, 또는 Co일 수 있다. G 는 철 또는 코발트인 것이 좋고, Fe (II) 및 Fe (III)과 같은 Fe인 것이 더 좋다.

[0036] 본 명세서에서 사용되는 “알킬” 은, 선형, 분지형 및 사이클릭 알킬기들을 포함한다. 구체적인 그리고 비한정적인 알킬의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 및 이소부틸이 있다. 달리 언급하지 않는 한, 본 발명에 적합한 알킬기는 C1-C18 알킬, 구체적으로 C1-C10 알킬, 보다 구체적으로, C1-C6 알킬이다.

[0037] 본 명세서에서 “치환 알킬” 은, 하나 이상의 치환기를 함유하는 알킬기를 의미하며, 여기서 상기 치환기들은 이를 함유하는 화합물이 겪게 되는 공정 조건하에서 불활성이다. 또한 상기 치환기들은 본 명세서에서 설명되는 하이드로실릴화를 실질적으로 방해하지 않는 것이다. 달리 언급하지 않는 한, 본 발명에 적합한 치환 알킬기는 C1-C18 치환 알킬, 구체적으로 C1-C10 치환 알킬, 보다 구체적으로 C1-C6 치환 알킬이다. 하나의 구체예에서, 상기 치환기는 여기서 정의된 바와 같은 불활성 관능기이다.

[0038] 본 명세서에서 “아릴” 은, 하나의 수소원자가 제거된 임의의 방향족 탄화수소의 비한정적인기를 의미한다. 아릴은 단일 결합에 의해 또는 다른기에 의해 합쳐져 연결될 수 있는 하나 이상의 방향족 링을 가질 수도 있다. 아릴의 구체적인 그리고 비한정적인 예로는 톨릴, 크실릴, 페닐, 및 나프탈레닐이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 본 명세서에서 “치환 아릴” 은, 하나 이상의 치환기를 함유하는 방향족기를 의미하며, 여기서 상기 치환기들은 이를 함유하는 화합물이 겪게 되는 공정조건하에서 불활성이다. 상기 치환기들은 또한 본 발명의 하이드로실릴화 방법을 실질적으로 방해하지 않는 것이다. 아릴과 마찬가지로, 치환 아릴은 단일 결합에 의해 또는 다른 기에 의해 합쳐져 연결될 수 있는 하나 이상의 방향족 링을 가질 수도 있으나, 치환 아릴이 헤테로방향족 링을 가지면, 치환아릴기의 자유원자가는 탄소 대신에 헤테로방향족 링의 헤테로원자 (예를 들어 질소) 에 있을 수 있다. 달리 설명하지 않는 한, 본 발명에서 치환 아릴기의 치환기는 0 내지 약 30 탄소원자, 구체적으로는 0 내지 20 탄소원자, 보다 구체적으로는 0 내지 10 탄소원자를 함유한다. 하나의 구체예에서, 상기 치환기는 본 발명에서 설명된 불활성 관능기이다.

[0040] 본 명세서에서 “알케닐” 은, 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 임의의 선형, 분지형, 또는 사이클릭 알케닐기를 의미하며, 여기서 탄소-탄소 이중결합 또는 상기 기의 임의의 곳에 치환이 있을 수 있다. 구체적인 그리고 비한정적인 알케닐의 예로는 비닐, 프로페닐, 알릴, 메트알릴, 및 에틸리데닐 노르보난이 있다.

[0041] 본 명세서에서 “알키닐” 은, 하나 이상의 탄소-탄소 삼중결합을 함유하는 임의의 선형, 분지형, 또는 사이클릭 알키닐기며, 여기서 탄소-탄소 삼중결합 또는 상기 기의 임의의 곳에 치환이 있을 수 있다.

[0042] 본 명세서에서, “불포화” 는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 의미한다. 바람직한 구체예에서, 이는 탄소-탄소 이중 또는 삼중 결합을 가리킨다.

[0043] 본 명세서에서 “불활성 관능기” 는 알킬, 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴 이외의 기를 의미하며, 이 기를 함유하는 화합물이 겪게 되는 공정조건하에서 불활성이다. 상기 불활성 관능기는 또한 본 발명의 하이드로실릴화 방법을 실질적으로 방해하지 않는다. 불활성 관능기의 예로는 할로 (플루오로, 클로로, 브로모, 및 요오도),  $OR^{30}$  (여기서  $R^{30}$  는 하이드로카빌 또는 치환 하이드로카빌임) 과 같은 에테르가 있다. 상기 불활성 관능기는 할로기인 것이 좋다.

[0044] 본 명세서에서 “헤테로원자” 는, 탄소를 제외한 군 13-17 원소를 의미하며, 그 예로는 산소, 질소, 실리콘, 황, 인, 불소, 염소, 브롬 및 요오드가 있다.

[0045] 일부 구체예에 있어서, 본 발명의 착물은 다음의 치환기들을 가지는 식 (I) 및 식 (II)의 착물을 포함한다: (1) 각각의  $R_1$  및  $R_2$  는 독립적으로 수소, 또는 메틸; 및/또는 (2)  $R_3$  는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필 또는 이소프로



필기; 및/또는 (3)  $R_4$  및  $R_6$  는 수소; 및/또는 (4)  $R_3$  는 메틸; 및/또는 (5)  $R_7$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 수소이다.

[0046]

식 (I)과 관련하여, 일부 구체예들에서, 각각의  $L_1$  및  $L_2$  는 탄소 원자를 통해 G와 공유결합한다. 다른 구체예들에서,  $L_1$  및  $L_2$  는 베타 수소를 함유하지 않는다. 일반적으로, 알파 탄소는 G에 부착된 탄소를 가리킨다. 더 나아가, 베타 탄소는 알파 탄소에 부착한 탄소를 가리킨다. 유리하게,  $L_1$  및  $L_2$  는 각각 독립적으로

[0047]

$-\text{CH}_2\text{SiR}^{60}_3$  이고, 여기서 각각의  $R^{60}$  는 C1-C18, 구체적으로 C1-C10, 보다 구체적으로 C1-C6 알킬, C1-C18, 구체적으로 C1-C10, 보다 구체적으로 C1-C6 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴이다. 일부 구체예들에서,  $R^{60}$  는 메틸 또는 에틸기다.

[0048]

또한 식 (I)과 관련하여, 일부 구체예들에서,  $L_1$  및  $L_2$  는 서로 공유결합하고;  $L_1$  및  $L_2$  는 함께 취해져  $L_1-L_2$ 로 표시된다.  $L_1-L_2$  는 일반적으로 분자당 적어도 두 개의 불포화 사이트를 함유하며 불포화 사이트를 통해 금속 G에 결합된다.  $L_1-L_2$  의 예로는 부타디엔, 1,5-사이클로옥타디엔, 디사이클로펜타디엔, 노르보나디엔, 디비닐 테트라메틸 디실록산, 테트라메틸테트라비닐사이클로테트라실록산, 및 트리비닐사이클로헥산이 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0049]

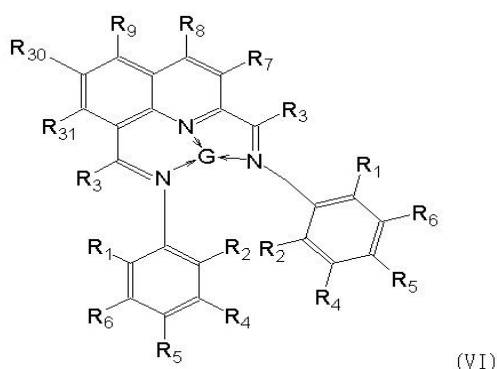
일부 구체예들에서,  $L_1-L_2$  는 분자당 적어도 4개의 불포화 사이트를 포함한다. 이러한 상황에서,  $L_1-L_2$  의 두 불포화 사이트에 각각의 금속이 결합하는, 금속-2,8-비스(이미노)퀴놀린 다이머, (2,8-비스(이미노)퀴놀린-금속- $L_1-L_2$ -금속-2,8-비스(이미노)퀴놀린)을 형성하는 것이 가능하다. 금속-2,8-비스(이미노)퀴놀린 다이머를 위한  $L_1-L_2$  의 예로 테트라비닐테트라메틸 사이클로테트라실록산이 있다.

[0050]

식 (II)와 관련하여, X 는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{R}^{40}\text{SO}_3^-$  또는  $\text{R}^{50}\text{COO}^-$  과 같은 음이온이고, 여기서  $\text{R}^{40}$  은 공유결합 또는 C1-C6 알킬기고,  $\text{R}^{50}$  는 C1-C10 하이드로카빌기다. X 는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 또는  $\text{I}^-$  인 것이 좋다. 일부 구체예들에서, X 는  $\text{Cl}^-$  또는  $\text{Br}^-$  이다.

[0051]

구조식 (II) 로 표시되는 화합물의 제조방법은 알려져 있다. 예를 들어, 이 화합물은 하기 식 (VI)의 퀴놀린 리간드를  $\text{FeCl}_2$  또는  $\text{FeBr}_2$  과 같은 금속 할라이드와 반응시켜서 제조할 수 있다.



[0052]

여기서,

[0053]

[0054]

G 는 Mn, Fe, Ni, 또는 Co이고; 각각의  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 독립적으로 수소, 불활성 관능기, C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, 여기서 임의선택적으로 각각의  $R_1$  내지  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  는 독립적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유할 수도 있고; 임의선택적으로  $R_3$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$ , 및  $R_{31}$  중의 서로 인접하는 임의의 둘은 함께 취해져 치환 또는 비치환, 포화, 또는 불포화 사이클릭 구조인 링을 형성할 수도 있다.

[0055]

식 (VI)의 퀴놀린 리간드는 2,8-디아세틸퀴놀린 또는 그 유도체와 적절한 아닐린의 축합을 통해 제조되는 것이 일반적이다. 식 (II)의 화합물 제조방법의 일 예가 문헌( Zhang et al.의 Organometallics, 2010, 29(5), pp1168-1173.)에 설명되어 있다.



- [0056]  $L_1$  및  $L_2$  가 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴인 경우, 식 (I)의 화합물은 알칼리금속 염, 알칼리토류금속 염, 그리나드(Grignards), 알루미늄 알킬, 수은 알킬, 탈륨 알킬로 이루어진 군에서 선택되는 알킬 화제를 포함하는  $L_1$ ,  $L_2$  와 식 (II)의 착물을 반응시켜서 제조될 수 있다.
- [0057] 본 명세서에서 사용된 바의 알칼리 금속 염은 리튬, 소듐, 포타슘, 루비듐 및 세슘의 모노알킬 염을 포함한다. 알칼리토류금속 염은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨의 디알킬 염을 포함한다. 본 발명에 적합한 그리나드는 알킬 마그네슘 할라이드를 포함한다. 알루미늄 알킬은 트리알킬 알루미늄염을 포함한다. 수은 알킬은 디알킬 수은염을 가리킨다. 탈륨 알킬은 모노알킬 및 트리알킬 탈륨 염을 포함한다.
- [0058]  $L_1$  및  $L_2$  가 C2-C18 알켄 또는 C2-C18 알킨일 경우, 식 (I)의 화합물은 식 (II)의 화합물과  $L_1$  및  $L_2$ 를 반응시켜서 의해 제조할 수 있다. 함께 취해진  $L_1$  및  $L_2$  가 식(I)과 관련하여 상술한 바와 같이  $L_1$ - $L_2$  인 경우, 식 (I)의 화합물은 식 (II)의 화합물을  $L_1$ - $L_2$  와 반응시켜서 의해 제조할 수 있다.
- [0059] 식 (I) 및 식 (II)의 금속 착물들은 산업적으로 실시되는 하이드로실릴화 반응을 촉진시키는데 유용하다. 예를 들어, (1) 실리콘 하이드라이드 유체와 말단 불포화 폴리머의 가교, 및 (2) 말단 불포화 아민과 3차 실란의 하이드로실릴화에 유용하다. 따라서 본 발명의 금속 착물들은 릴리즈 코팅과 같은 코팅, 실온 가황물, 실란트, 점착제 등과 같은 유용한 실리콘 제품들, 농업 및 개인 케어 용도의 제품들, 폴리우레탄 폼 안정화용 실리콘 계면활성화제 등의 제조에 편의성(utility)을 갖는다.
- [0060] 하이드로실릴화 반응용 촉매 또는 촉매 전구체로 사용될 경우, 식 (I) 및 식 (II)의 착물들은 지지 혹은 고정되지 않을 수도 있고, 예를 들어 탄소, 실리카, 알루미늄,  $MgCl_2$  또는 지르코니아와 같은 지지물 상에 고정되거나 또는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 또는 폴리(아미노스티렌)과 같은 폴리머 또는 프리폴리머 상에 고정될 수 있다. 또한 상기 금속 착물들은 덴드리머에 지지될 수도 있다.
- [0061] 일부 구체예들에서, 본 발명의 금속 착물을 지지물에 부착할 목적으로, 식 (I) 및 (II)의 금속 착물들의  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{30}$  및  $R_{31}$  중의 적어도 하나는 상기 지지물에 효과적으로 공유결합하는 관능기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 관능기들의 예로는 SH, COOH,  $NH_2$  또는 OH기가 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 일부 구체예들에서, 실리카 지지 촉매 또는 촉매 전구체들은 예를 들어 문헌(Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, No. 5, pages 645-653, Journal of Chromatography A, 1025 (2003) 65-71. )에 기술된 바와 같은 개환 복분해 중합(Ring-Opening Metathesis Polymerization: ROMP)을 통해 제조될 수도 있다.
- [0063] 덴드리머의 표면에 촉매 또는 촉매 전구체를 고정하는 또 하나의 방법은 문헌(Kim et al. 의 Journal of Organometallic Chemistry 673 (2003) 77-83. )에 기술된 바와 같이 염기의 존재하에 식 (I) 또는 (II)의 관능화된 금속 착물과 Si-Cl 결합 부모 덴드리머의 반응에 의한 것이다.
- [0064] 식 (I)의 착물들은 실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물의 하이드로실릴화용 촉매로 직접 사용될 수 있다. 이 방법은 상기 조성물을, 지지된 또는 지지되지 않은, 식 (I)의 착물과 접촉시켜 상기 실릴 하이드라이드가 상기 적어도 하나의 불포화기를 갖는 화합물과 반응하도록 하여 상기 금속 착물 촉매를 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 것을 포함한다. 상기 하이드로실릴화 반응은 임의선택적으로 용매의 존재하에 수행될 수 있다. 원할 경우, 상기 하이드로실릴화 반응이 완료되면, 자기분리, 여과, 및/또는 이 분야의 기술자들에게 알려진, 다른 통상의 기술로 상기 금속 착물을 하이드로실릴화 생성물로부터 제거할 수 있다.
- [0065] 대안적으로, 본 발명의 촉매 전구체들, 즉 식 (II)의 착물들은 실릴 하이드라이드와 적어도 하나의 불포화기를 갖는 화합물을 함유하는 조성물의 하이드로실릴화용 반응성 촉매를 생성하기 위하여 현장에서 활성화될 수 있다. 이 방법은 (i) 식 (II)의 구조식을 가지는 착물인 촉매 전구체를 준비하는 단계; (ii) 용매, 실릴 하이드라이드, 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 성분을 함유하는 액체 매질의 존재 하에 상기 촉매전구체를 활성화제와 접촉시켜서 상기 촉매전구체를 활성화시켜서 활성화된 촉매를 준비하는 단계; (iii) 상기 실릴 하이드라이드와 상기 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물을 상기 활성화된 촉매의 존재 하에 반응시켜 상기 활성화된 촉매 또는 그 유도체를 함유하는 하이드로실릴화 생성물을 생성하는 단계; (iv) 임의선택적으로 상기 활성화된 촉매 또는 그 유도체를 제거하는 단계를 포함하며, 여기서 단계(ii)는 단계 (iii) 직전에 또는 그와 동시에 수행된다.

[0066] 본 명세서에서 사용되는 용어 “현장(in-situ)”은, (1) 촉매전구체가 실릴 하이드라이드와 불포화기질로 되는 반응혼합물에 존재하면서 상기 촉매전구체가 활성화되는 것, 또는 (2) 부분적으로 또는 완전히 활성화된 촉매가 실릴 하이드라이드와 불포화기질로 되는 반응혼합물에 존재하기 전에 촉매 전구체가 부분적으로 또는 완전히 활성화되는 것을 의미한다. 이는 다음의 상황들을 포함하는 것으로 의도된 것이다: (a) 부가혼합물(admixture)을 제공하기 위하여 촉매전구체를 용매의 존재하에 활성화제와 접촉시키되, 상기 부가혼합물이 실릴 하이드라이드 및 불포화기질과 접촉하기 직전에(shortly before) 상기 촉매전구체를 상기 활성화제와 접촉시키는 것, 또는 (b) 부가혼합물을 제공하기 위하여 촉매전구체를 실릴 하이드라이드의 존재 하에 활성화제와 접촉시키되, 상기 부가혼합물이 불포화기질 및 필요한 경우 잔량의 실릴하이드라이드와 접촉하기 직전에 상기 촉매전구체를 상기 활성화제와 접촉시키는 것, 또는 (c) 부가혼합물을 제공하기 위하여 촉매전구체를 불포화기질의 존재 하에 활성화제와 접촉시키되, 상기 부가혼합물이 실릴하이드라이드 및 필요한 경우 잔량의 불포화기질과 접촉하기 직전에 상기 촉매전구체를 상기 활성화제와 접촉시키는 것, 또는 (d) 촉매 전구체가 실릴 하이드라이드 및 불포화기질과 접촉함과 동시에 또는 접촉한 후에 촉매 전구체를 활성화제와 접촉시키는 것.

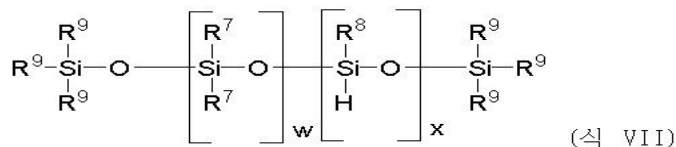
[0067] “직전에(shortly before)”라는 말은, 사용된 특정 촉매 전구체 및 활성화제에 따라 24 시간보다 적은 시간, 바람직하게는 2시간 보다 적은 시간, 보다 바람직하게는 30분 보다 적은 시간을 의미한다.

[0068] 본 발명에 적합한 활성화제는 문헌(*Chem. Rev.* 1996, 96, 877-910)에 기재된 바와 같이 질소의 존재하에 페로센 대비 -0.6 v보다 더 네가티브인 환원전위(a reduction potential more negative than 0,6 v versus ferrocene)를 가지는 환원제를 포함한다. 하나의 구체예에서, 상기 환원제는 페로센 대비 -2.8 내지 -3.1 범위의 환원전위를 갖는다. 환원제의 비한정적인 예로는 소듐 나프탈레나이드, Mg(부타디엔)·2THF, Mg(안트라세나이드)·3THF, NaEt<sub>3</sub>BH, LiEt<sub>3</sub>BH, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 및 이들의 조합이 있다. 일부 구체예들에서, 상기 환원제는 Mg(부타디엔)·2THF 또는 NaEt<sub>3</sub>BH이다.

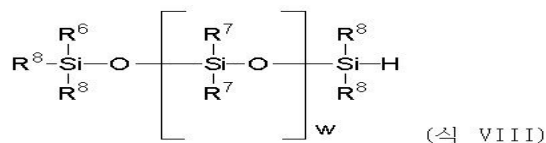
[0069] 본 발명의 하이드로실릴화 반응에 식 (I) 및 (II)의 착물들의 이용과 관련하여, 실릴 하이드라이드가 Q<sub>u</sub>T<sub>v</sub>T<sub>p</sub><sup>H</sup>D<sub>q</sub>D<sub>x</sub>M<sup>H</sup><sub>y</sub>M<sub>z</sub>이면, 불포화기 함유 화합물은 알킨, C2-C18 올레핀, 유리하게 알파 올레핀, 불포화 아릴 에테르, 비닐-관능 실란 및 이들의 조합이다.

[0070] 여기서 사용되는 “M” 기라 함은, 식 R<sup>′</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>의 1관능기, “D” 기라 함은 식 R<sup>′</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>의 2관능기, “T” 기는 식 R<sup>′</sup>SiO<sub>3/2</sub>의 3관능기, “Q” 기는 식 SiO<sub>4/2</sub>의 4관능기를 나타내고; “M<sup>H</sup>” 기는 H<sub>g</sub>R<sup>′</sup><sub>3-g</sub>SiO<sub>1/2</sub>, “T<sup>H</sup>” 기는 HSiO<sub>3/2</sub>, “D<sup>H</sup>” 기는 R<sup>′</sup>HSiO<sub>2/2</sub>를 표시하며; 여기서 각각의 R<sup>′</sup>는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬이고, 여기서 R<sup>′</sup>는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유한다. 본 발명에서, g는 0 내지 3, 각각의 p, u, v, y 및 z는 독립적으로 0 내지 20, w 및 x는 독립적으로 0 내지 1000의 값을 가지며, 다만 p + x + y는 1 내지 3000이고, 실릴 하이드라이드에 존재하는 모든 원소들의 원자수가 만족된다는 것이 전제된다. p, u, v, y, 및 z는 0 내지 10이 나 것이 좋고, w 및 x는 0 내지 100이며, 여기서 p + x + y는 1 내지 100이다.

[0071] 일부 구체예들에서, 상기 실릴 하이드라이드는 하기 식 (VII) 또는 (VIII)의 구조를 갖는다:



[0072]



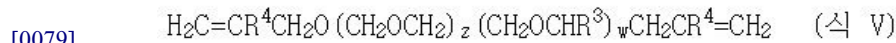
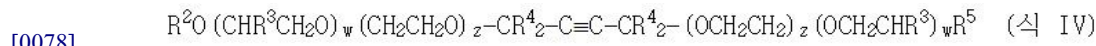
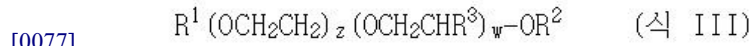
[0073]

[0074] 위 식들에서, 각각의 R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이고, R<sup>6</sup>은 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 또는 치환 아릴이며, w 및 x는 독립적으로 0 이거나 이보다 크다.

[0075] 상기 실릴 하이드라이드가 R<sub>a</sub>SiH<sub>4-a</sub>, (RO)<sub>a</sub>SiH<sub>4-a</sub>, HSiR<sub>a</sub>(OR)<sub>3-a</sub>, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

여기서 각각의 R이 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴 또는 치환 아릴이고, 여기서 R이 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고, a가 1 내지 3의 값을 가지면, 상기 불포화기 화합물은 알킬-캐핑된(alkyl-capped) 알릴 폴리에테르와 같은 불포화 폴리에테르, 비닐 관능화 알킬-캐핑된 알릴 또는 메탈릴 폴리에테르, 알킨, 불포화 사이클로알킬 에폭사이드, 말단 불포화 아크릴레이트 또는 메틸 아크릴레이트, 불포화 아릴 에테르, 불포화 방향족 탄화수소, 불포화 사이클로알칸, 비닐-관능화 폴리머, 비닐-관능화 실란, 비닐-관능화 실리콘, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

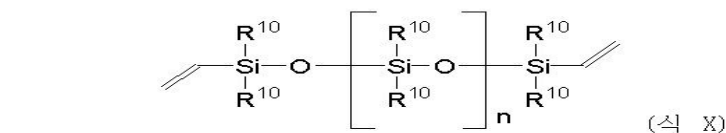
[0076] 본 발명의 하이드로실릴화 반응에 적합한 불포화 폴리에테르는 바람직하게 하기 일반식 (III), (IV) 및 (V)을 가지는 폴리옥시알킬렌이다:



[0080] 위 식들에서,  $R^1$ 은 알릴, 메탈릴, 프로파길 또는 3-펜틸과 같은, 2 내지 10 탄소 원자 함유 불포화 유기기를 가리킨다. 상기 불포화기가 올레핀계 불포화이면, 원활한 하이드로실릴화를 용이하게 하므로 말단형(terminal)인 것이 바람직하다. 그러나, 불포화기가 삼중 결합이면 내부형(internal) 하이드로실릴화일 수도 있다.  $R^2$ 는 비닐, 또는  $CH_3$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $t-C_4H_9$  또는  $i-C_8H_{17}$ 와 같은 알킬기,  $CH_3COO$ ,  $t-C_4H_9COO$ 와 같은 아실기,  $CH_3C(O)CH_2C(O)O$ 와 같은 베타-케토에스테르기, 또는 트리알킬실릴기와 같은, 1 내지 8 탄소 원자의 폴리에테르 캐핑기이다.  $R^3$  및  $R^4$ 는 독립적으로 예를 들어, 메틸, 에틸, 이소프로필, 2-에틸헥실, 도데실 및 스테아릴과 같은 C1 - C20 알킬기, 예를 들어, 페닐 및 나프틸과 같은 아릴기, 또는 예를 들어, 벤질, 페닐에틸 및 노닐페닐과 같은 알크아릴기, 또는 예를 들어, 사이클로헥실 및 사이클로옥틸과 같은 사이클로알킬기와 같은 1가 탄화수소기이다.  $R^4$ 는 또한 수소일 수도 있다.  $R^3$  및  $R^4$ 는 가장 바람직하게 메틸이다.  $R^5$ 는 수소, 비닐 또는  $R^2$ 에 대하여 위에서 정의한 바와 같은 1 내지 8 탄소 원자의 폴리에테르 캐핑기이다. 각각의  $z$ 는 0 내지 100 범위이고, 각각의  $0$  내지 100의 범위이다. 바람직한  $z$  및  $w$  값은 1 내지 50 범위이다.

[0081] 비닐 관능화 실리콘은  $Q_uT_vT_p^{vi}D_wD_x^{vi}M_y^{vi}M_z$  (식 IX)이고, 여기서 Q는  $SiO_{4/2}$ , T는  $R'SiO_{3/2}$ ,  $T^{vi}$ 는  $R^{12}SiO_{3/2}$ , D는  $R'SiO_{2/2}$ ,  $D^{vi}$ 는  $R'SiO_{2/2}$ ,  $M^{vi}$ 는  $R^{12}_gR'_{3-g}SiO_{1/2}$ , M은  $R'_3SiO_{1/2}$ 이고;  $R^{12}$ 는 비닐이고; 각각의  $R'$ 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴이고, 여기서  $R'$ 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하고; 각  $g$ 는 1 내지 3,  $p$ 는 0 내지 20,  $u$ 는 0 내지 20,  $v$ 는 0 내지 20,  $w$ 는 0 내지 5000,  $x$ 는 0 내지 5000,  $y$ 는 0 내지 20,  $z$ 는 0 내지 20의 값을 가지되, 다만,  $v + p + w + x + y$ 는 1 내지 10,000이고, 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물중의 모든 원소들의 원자가가 만족된다는 것이 전제된다.

[0082] 일부 구체예들에 있어서, 적합한 비닐 관능화 실리콘은 하기 식 (X)으로 표시된다:



[0084] 여기서, 각각의  $R^{10}$ 는 독립적으로 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 비닐, 아릴, 또는 치환 아릴이고,  $n$ 은 0 이거나 이보다 크다.

[0085] 비닐 관능 실란은  $R^{14}_aSiR^{15}_{4-a}$ 이며, 여기서  $R^{14}$ 는 C1-C18 알킬, C1-C18 치환 알킬, 아릴, 치환 아릴이고, 여기서  $R^{14}$ 는 임의선택적으로 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하며,  $R^{15}$ 는 비닐이고,  $a$ 는 0 내지 3이다.

[0086] 본 발명의 하이드로실릴화 반응에 적합한 알켄은 특별히 한정되지 않는다. 유리하게, 적합한 올레핀은 1-옥텐과 같은 C2-C18 알파 올레핀이다. 말단 불포화 아민의 예로는 알릴 아민, N, N-디메틸알릴아민이 있다. 불포화 사

이클로알킬 에폭사이드의 예로는 리모넨 옥사이드, 및 4-비닐-1-사이클로헥센 1,2-에폭사이드와 같은 비닐 사이클로헥실 에폭사이드가 있다. 불포화 알킬 에폭사이드의 예로는 1,2-에폭시-7-옥텐, 1,2-에폭시-9-데센, 부타디엔 모노옥사이드, 2-메틸-2-비닐옥시란, 1,2-에폭시-5-헥센, 및 알릴 글리시딜 에테르가 있다. 불포화 방향족 탄화수소의 예로는 스티렌이 있다. 불포화 사이클로알칸의 예로는 트리비닐 사이클로헥산이 있다. 불포화 폴리머의 예로는 말단 불포화 폴리우레탄 폴리머가 있다.

[0087] 본 발명의 하이드로실릴화 반응에 적합한 용매로는 비극성, 지방족 및 방향족 탄화수소 용매가 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 하이드로실릴화 반응의 온도 범위는  $-750^{\circ}\text{C}$  내지  $250^{\circ}\text{C}$  이고,  $-710^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$  인 것이 좋다. 실릴 하이드라이드 및 적어도 하나의 불포화기 함유 화합물은 일반적으로 반응기들의 몰비 약 0.5:2 내지 약 1:0.8의 범위, 유리하게 약 0.8:1.3 내지 약 1:0.9의 범위, 보다 유리하게 1:1 에서 혼합된다. 본 발명의 현장 활성화 방법을 위하여, 상기 촉매 전구체에 대한 환원제 또는 활성화제의 몰비는 약 5:1 및 0.8:1의 사이, 유리하게 약 2:1 및 0.8:1의 사이, 보다 유리하게 약 1.2:1 내지 약 0.8:1이다. 이 반응혼합물 중의 촉매량은 이 혼합물의 총 질량중 금속의 ppm 수준으로 계산하여  $1 \sim 10,000$  ppm, 유리하게 10-5000 ppm, 보다 유리하게 20-2000 ppm이다. 현장 활성화를 위하여, 질소 분위기가 바람직하나, 반드시 필요한 것은 아니다.

[0088] 본 발명에서 식 (I)의 금속 착물 및 식 (II)의 활성화된 금속 착물은 하이드로실릴화 반응을 촉진하는데 효과적이고 선택성 촉매이다. 예를 들어, 본 발명의 금속 착물이 알킬-캐핑된 알릴 폴리에테르 및 불포화기 함유 화합물의 하이드로실릴화에 사용되면, 반응 생성물은 미반응 알킬-캐핑된 알릴 폴리에테르 및 그 이성화 생성물이 본질적으로 없다. 하나의 구체예에 있어서, 반응 생성물은 미반응 알킬-캐핑된 알릴 폴리에테르 및 그 이성화 생성물을 함유하지 않는다.

[0089] 또한, 불포화기 함유 화합물이 불포화 아민 화합물이면, 하이드로실릴화 생성물은 불포화 아민 화합물의 내부 부가 생성물(internal addition products) 및 그 이성화 생성물이 본질적으로 없다. 여기서 “본질적으로 없음”은 하이드로실릴화 생성물의 총중량기준으로 10 wt% 이하, 바람직하게 5 wt% 이하를 의미한다. “내부 부가 생성물이 본질적으로 없음”은 실리콘이 말단 탄소에 부가된 것을 의미한다.

[0090] 본 발명의 금속 착물들은 또한 실릴화 폴리우레탄의 제조방법에 사용될 수 있으며, 이 방법은 식 (I)의 착물 또는 식 (II)의 활성화된 착물의 존재하에 말단 불포화 폴리우레탄 폴리머를 실릴 하이드라이드와 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0091] 후술하는 실시예들은 설명을 위한 것이지만 본 발명의 범위를 이에 한정하는 것으로 의도된 것은 아니다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 부(parts) 및 퍼센트는 중량기준이며, 모든 온도는 섭씨 온도이다.

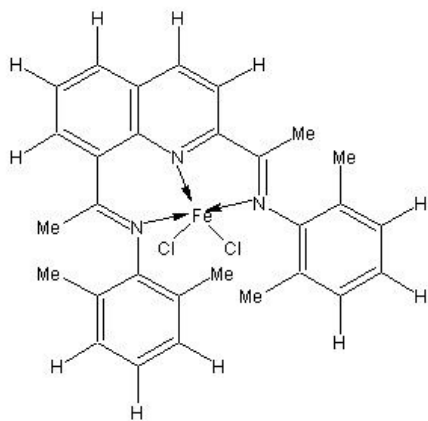
## [0092] 실시예

### [0093] 개요:

[0094] 모든 공기- 및 수분-민감성 처리들은 표준 진공라인, 슈랭크 및 카놀라(Schlenk, and cannula)기법들을 사용하여 또는 정제된 질소의 분위기를 포함하는 엠브라운(MBraun) 불활성 분위기 드라이박스에서 수행되었다. 공기- 및 수분 민감성 처리용 용매들은 문헌(참조: Pangborn et al.의 J. Organometallics 1996, 15, 1518)에 공지된 절차에 따라 초기에 건조되고 탈산소처리되었다.

[0095] 실시예 1.  $\text{Mg}(\text{부타디엔}) \cdot 2\text{THF}$  활성화제 및  $(^{2,6}\text{-Me}_2\text{퀴놀린})\text{FeCl}_2$  촉매 전구체를 사용한, 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 ( $\text{MDM}^{\text{H}}$ )에 의한 1-옥텐의 하이드로실릴화

[0096] 아래에 제시되는 구조의 촉매 전구체 [2,8-비스(2,6-디메틸- $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CCH}_3$ ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ]철 디클로라이드 (이후로는  $(^{2,6}\text{-Me}_2\text{퀴놀린})\text{FeCl}_2$  라 칭함)를 문헌(Zhang, S.; Sun, W.; Xiao, T.; Hao의 X. *Organometallics* (2010), 29(5), 1168-1173.)에 따라 합성하였다.



[0097]

[0098]

불활성 분위기에서, 교반 막대를 갖춘 신틸레이션 바이알에 0.100 g (0.89 mmol)의 1-옥텐 및 0.192 g (0.86 mmol, 올레핀에 대해 0.97 당량)의 MD<sup>H</sup>M을 첨가하고, 이어서 0.004 g (0.01 mmol)의 (<sup>2,6-Me<sub>2</sub></sup>퀴놀린)FeCl<sub>2</sub> (실란에 대해 1 mol%), 및 0.003 g (0.015 mmol)의 Mg(부타디엔) · 2THF를 첨가하였다. 반응물을 1시간 동안 교반하고 나서 공기중에서 냉각하여 가스크로마토그래피 (GC) 및 NMR로 분석하였다. 분석결과 소망하는 하이드로실릴화 생성물로의 전환율이 70 %이었다. 원하는 안티-마르코프니코프 부가 생성물과 미반응 출발물질 만이 관찰되었다. 1-옥텐의 여하한 이성화도 또는 이로부터 파생된 여하한 하이드로실릴화 생성물도 나타나지 않았다.

[0099]

**실시예 2. NaEt<sub>3</sub>BH 활성화제 및 (<sup>2,6-Me<sub>2</sub></sup>퀴놀린)FeBr<sub>2</sub> 촉매 전구체를 사용한 (트리메틸실릴옥시)실란 (MD<sup>H</sup>M)에 의한 1-옥텐의 하이드로실릴화**

[0100]

촉매 전구체, [2,8-비스(2,6-디메틸-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CCH<sub>3</sub>)C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N]철 디브로마이드(이후로는 (<sup>2,6-Me<sub>2</sub></sup>퀴놀린)FeBr<sub>2</sub>, 라 칭함)를 다음과 같이 제조하였다: 신틸레이션 바이알에 0.150 g (0.357 mmol)의 2,8-비스(1-아릴이미노에틸)퀴놀린 및 0.077 g (0.357 mmol)의 철 디브로마이드를 투입하고, 이어서 10 mL의 THF를 첨가하였다. 반응물을 하룻밤 동안 교반하였다. 이때 THF의 부피는 약 5mL로 감소하였다. 다음 10 mL의 펜탄을 첨가하여, 생성물의 침전을 유도하였다. 침전된 녹색 분말을 프리트 상에 수집하여 감압하에 건조한 결과, 0.210 g (92%)의 (<sup>2,6-Me<sub>2</sub></sup>퀴놀린)FeBr<sub>2</sub>이 수득되었다.

[0101]

하이드로실릴화: 0.100 g (0.89 mmol)의 1-옥텐 및 0.192 g (0.86 mmol, 올레핀에 대해 0.97 당량)의 MD<sup>H</sup>M을 첨가하고, 이어서 0.010 g (0.02 mmol)의 (<sup>2,6-Me<sub>2</sub></sup>퀴놀린)FeBr<sub>2</sub> (실란에 대해 2 mol%), 및 0.040 mL (0.04 mmol)의 1M NaEt<sub>3</sub>BH 톨루엔용액을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 절차를 사용하였다.

[0102]

반응물을 1시간 동안 교반한 다음 공기중에서 냉각하고 GC로 분석하였다. 분석결과 원하는 하이드로실릴화 생성물로의 전환율이 70 % 이었다. 원하는 안티-마르코프니코프 부가 생성물과 미반응 출발물질 만이 관찰되었다. 1-옥텐의 여하한 이성화도 또는 이로부터 파생된 여하한 하이드로실릴화 생성물도 나타나지 않았다.

[0103]

**실시예 3. Mg(부타디엔) · 2THF 활성화제 및 (<sup>2,6-Me<sub>2</sub></sup>퀴놀린)FeBr<sub>2</sub> 촉매 전구체를 사용한, 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 (MD<sup>H</sup>M)에 의한 1-옥텐의 하이드로실릴화**

[0104]

0.100 g (0.89 mmol)의 1-옥텐 및 0.192 g (0.86 mmol, 올레핀에 대해 0.97 당량)의 MD<sup>H</sup>M을 첨가하고, 이어서 0.010 g (0.02 mmol)의 (<sup>2,6-Me<sub>2</sub></sup>퀴놀린)FeBr<sub>2</sub> (실란에 대해 2 mol%) 및 0.007 g (0.03 mmol)의 Mg(부타디엔) · 2THF를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 유사한 절차를 사용하였다.

[0105]

반응물을 실온(23 °C)에서 1시간 동안 교반한 다음 공기중에서 냉각하여 GC로 분석하였다. 분석결과 원하는 하



이드로실릴화 생성물로의 전환율이 50 % 이었다. 원하는 안티-마르코프니코프 부가 생성물과 미반응 출발물질만이 관찰되었다. 1-옥텐의 여하한 이성화도 또는 이로부터 파생된 여하한 하이드로실릴화 생성물도 나타나지 않았다.

[0106] 실시예 4. (<sup>2,6-Me2</sup>퀴놀린)Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 제조

[0107] 둥근 바닥 플라스크에 0.075 g (0.12 mmol)의 (<sup>2,6-Me2</sup>퀴놀린)FeBr<sub>2</sub> 를 투입하고 약 10 mL의 디에틸 에테르를 첨가하였다. 이 플라스크를 -35 °C 로 냉각하고 나서 0.023 g (0.24 mmol)의 LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> 및 약 10 mL 의 디에틸 에테르를 함유하는 용액을 첨가하였다. 반응 슬러리를 교반하고 주위 온도로 가온하였다. 1시간 동안 교반한 후에, 반응 혼합물을 셀라이트(Celite®)로 여과하고, 휘발물질을 진공 하에 제거하였다. 결과의 암적색 고형물을 약 5 mL 의 차가운 펜탄으로 세척하여, 0.060 g (73 %)의 (<sup>2,6-Me2</sup>퀴놀린)Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 을 수득하였다. <sup>1</sup>H NMR δ = 294.41, 112.07, 58.47, 48.61, 32.19, 10.19, -8.85, -10.02, -10.56, -11.06, -12.19, -18.13, -20.54, -29.84, -36.02, -44.48, -159.63. (<sup>2,6-Me2</sup>퀴놀린)Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 의 구조는 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 이 ?CH<sub>3</sub> 이고, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>30</sub>, 및 R<sub>31</sub> 가 H이고, L<sub>1</sub> 및 L<sub>2</sub> 가 ?CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>인 식 (I)로 표시된다.

[0108] 실시예 5. (<sup>2,6-Me2</sup>퀴놀린)Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 를 사용한, 메틸비스(트리메틸실릴옥시)실란 (MD<sup>H</sup>M)에 의한 1-옥텐의 하이드로실릴화

[0109] 불활성 분위기에서, 교반 막대를 갖춘 신틸레이션 바이알에 0.100 g (0.89 mmol)의 1-옥텐 및 0.192 g (0.86 mmol, 올레핀에 대해 0.97 당량) 의 MD<sup>H</sup>M를 첨가하고, 이어서 0.010 g (0.02 mmol)의 (<sup>2,6-Me2</sup>퀴놀린)Fe(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 첨가하였다. 반응물을 60 °C에서 1시간동안 교반하고 공기중에서 냉각한 후 GC로 분석하였다. 분석결과 원하는 하이드로실릴화 생성물로의 전환율은 40%이었다. 1-옥텐의 여하한 이성화도 또는 이로부터 파생된 여하한 하이드로실릴화 생성물도 나타나지 않았다.

[0110] 본 발명을 특정한 예들을 들어 설명하였으나, 이러한 특정예들은 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니라 단순히 바람직한 구체예를 예시한 것일 뿐이다. 당업자라면 첨부된 청구범위에 정의된 발명의 범위 및 정신 내에 있는 수많은 다양한 변경을 예상할 수 있을 것이다.