

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-503507
(P2014-503507A)

(43) 公表日 平成26年2月13日(2014.2.13)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 11/167 (2006.01)	C07C 11/167	4G169
C07F 7/18 (2006.01)	C07F 7/18	X 4H006
B01J 31/22 (2006.01)	B01J 31/22	Z 4H049
B01J 37/16 (2006.01)	B01J 37/16	4H050
B01J 38/00 (2006.01)	B01J 38/00	301U

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-541002 (P2013-541002)	(71) 出願人	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
(86) (22) 出願日	平成23年11月22日 (2011.11.22)	(71) 出願人	510243539 コーネル ユニバーシティー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 イサカ パイン ツリー ロード 395 スイ ート 310 コーネル センター フォ ー テクノロジー エンタープライズ ア ンド コマーシャリゼーション
(85) 翻訳文提出日	平成25年6月11日 (2013.6.11)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聰
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/061751		
(87) 國際公開番号	W02012/071359		
(87) 國際公開日	平成24年5月31日 (2012.5.31)		
(31) 優先権主張番号	61/417,093		
(32) 優先日	平成22年11月24日 (2010.11.24)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	61/417,084		
(32) 優先日	平成22年11月24日 (2010.11.24)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヒドロシリル化触媒

(57) 【要約】

【要約書】

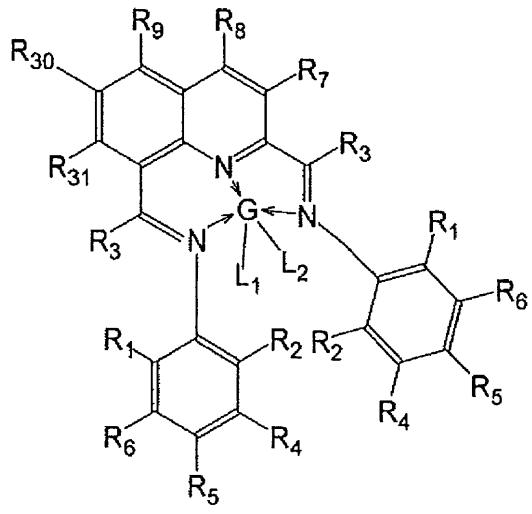
2, 8 - ビス(イミノ)キノリン配位子を有するマンガン、鉄、コバルトまたはニッケル錯体、及びこれらのヒドロシリル化反応用の触媒または触媒前駆体としての使用を提供する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

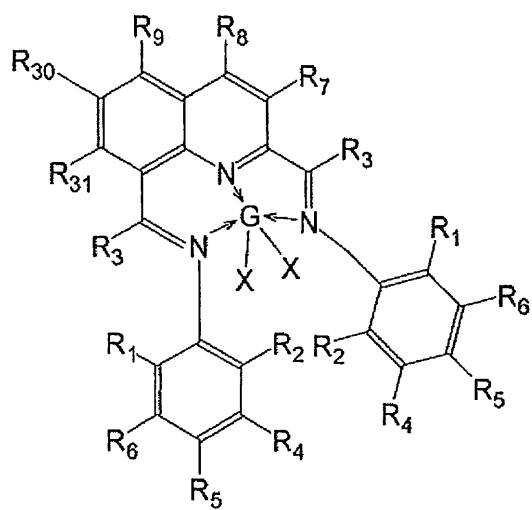
式 (I)



10

(I),

または式 (II)



20

30

(II),

の錯体であって、

式中、

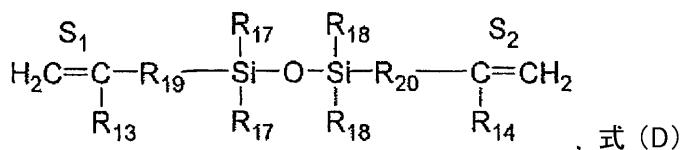
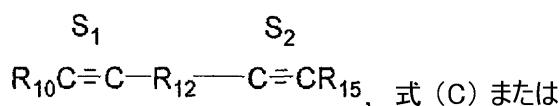
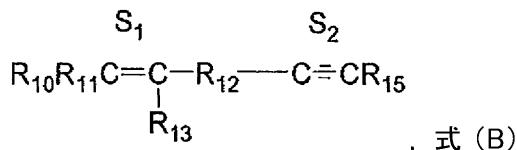
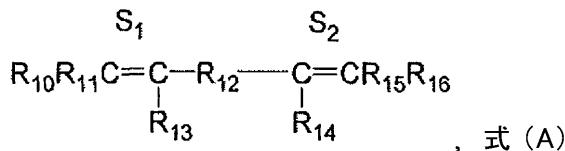
G が Mn、Fe、Ni または Co であり；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀ および R₃₁ の各々が独立して水素、不活性な官能基、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、R₁～R₉、R₃₀ および R₃₁ の各々は独立して少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、互いに隣接する R₃、R₇、R₈、R₉、R₃₀ および R₃₁ のいずれか 2 つが一緒になって、置換または非置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

L₁ および L₂ の各々が C₁-C₁₈ アルキル、C₁-C₁₈ 置換アルキル、アリール、置換アリール、C₂-C₁₈ アルケンまたは C₂-C₁₈ アルキンであり、

但し、L₁ および L₂ がアルケンまたはアルキンである場合は、L₁ および L₂ はアルケンまたはアルキンの不飽和部位を介して G と結合するか、または、L₁ - L₂ が下記の一つであり、

40



10

20

30

40

50

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} の各々が独立して水素、C₁-C₁₈アルキル、C₂-C₁₈アルケニルまたはC₂-C₁₈アルキニルであり、ここで水素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、水素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} が置換されていてもよく；

R_{12} の各々が独立して、C₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈置換アルキル、C₂-C₁₈アルケニル、C₂-C₁₈置換アルケニル、C₂-C₁₈アルキニル、C₂-C₁₈置換アルキニル、アリール、置換アリールであり、ここで R_{12} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} のいずれか 2 つが一緒になって、置換または不置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

R_{17} および R_{18} の各々が独立して、アルキル、置換アルキル、アリールまたは置換アリールであり、 R_{17} および R_{18} の各々は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、 R_{17} および R_{18} が一緒になって、置換または不置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

R_{19} および R_{20} の各々が独立して、 S_1 と C とを結合する共有結合、アルキル、置換アルキル、またはヘテロ原子であり、 R_{19} および R_{20} が少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

ここで L_1 - L_2 が不飽和部位 S_1 および S_2 のを介して G と結合し、 X がアニオンである、錯体。

但し、式 (II) からは下記の錯体を除く。

ジクロロ [N, N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,6-ジメチルベンゼナミン-N]鉄、ジクロロ [N, N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,6-ジメチルベンゼナミン-N]コバルト、(SP-5-14)コバルト、ジクロロ [N, N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,4,6-トリメチルベンゼナミン-N]鉄、およびジクロロ [N, N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,4,6-トリメチルベンゼナミン-N]コバルト

【請求項 2】

R_1 および R_2 がそれぞれ独立して水素またはメチル基である、請求項 1 に記載の式 (I) または式 (II) による錯体。

【請求項 3】

R_5 が水素、メチル、エチル、 n -プロピルまたはイソプロピル基である、請求項 1 に記載の式 (I) または式 (II) による錯体。

【請求項 4】

R_3 がメチルである、請求項 1 に記載の式 (I) または式 (II) による錯体。

【請求項 5】

R_4 および R_6 が水素である、請求項 1 に記載の式 (I) または式 (II) による錯体。

【請求項 6】

$R_7 \sim R_9$ 、 R_{30} および R_{31} が水素である、請求項 1 に記載の式 (I) または式 (II) による錯体。

【請求項 7】

L_1 および L_2 の各々が独立して $-CH_2SiR^{60}_3$ であり、 R^{60} 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である、式 (I) による錯体。

【請求項 8】

L_1-L_2 が、ブタジエン、1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、トリビニルシクロヘキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサンおよびジビニルテトラメチルジシロキサンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の式 (I) による錯体。

【請求項 9】

X が F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $CF_3R^{40}SO_3^-$ または $R^{50}COO^-$ であり、ここで R^{40} が共有結合または $C1-C6$ アルキル基であり、 R^{50} が $C1-C10$ ヒドロカルビル基である、請求項 1 に記載の式 (II) による錯体。

【請求項 10】

X が F^- 、 Cl^- 、 Br^- または I^- である、請求項 9 に記載の錯体。

【請求項 11】

G が Fe である、請求項 1 に記載の式 (I) または式 (II) による錯体。

【請求項 12】

錯体が支持体上に固定されている、請求項 1 に記載の式 (I) または式 (II) による錯体。

【請求項 13】

前記支持体が、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)、デンドリマーおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 12 に記載の錯体。

【請求項 14】

R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} および R_{31} の少なくとも一つが前記支持体と共有結合する官能基を含有する、請求項 12 に記載の錯体。

【請求項 15】

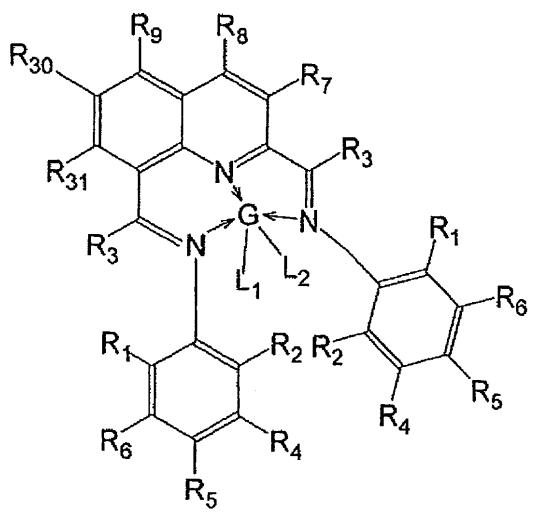
シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを含有する組成物をヒドロシリル化するプロセスであって、(i) 任意選択で溶媒の存在下において、組成物を式 (I) の錯体と接触させ、シリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物と反応させるようにして錯体を含有するヒドロシリル化産物を產生するステップ、および (ii) ヒドロシリル化産物から錯体を任意に除去するステップを含有し、式 (I) の錯体は、

10

20

30

40



(I)

10

20

30

40

50

であり、

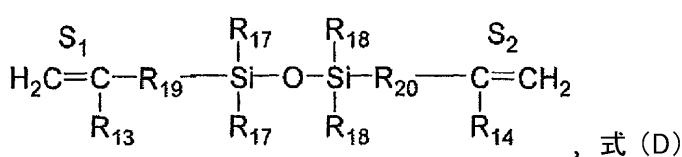
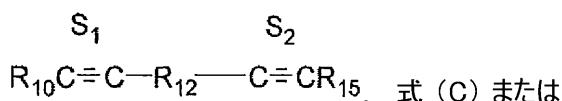
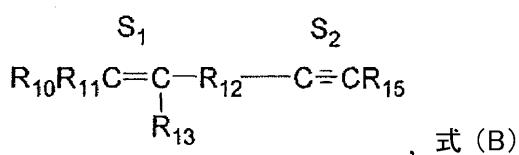
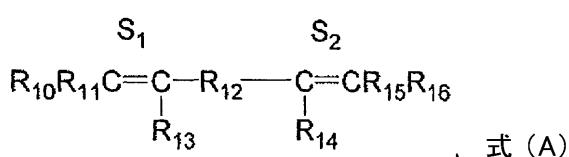
式中、

G が Mn 、 Fe 、 Ni または Co であり、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} および R_{31} の各々が独立して水素、不活性な官能基、 $C_1 - C_{18}$ 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であり、 R_1 ~ R_9 、 R_{30} および R_{31} は各々独立して少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、互いに隣接する R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} および R_{31} のいずれか 2 つが一緒になって、置換または非置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く、

L_1 および L_2 の各々が $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_1 - C_{18}$ 置換アルキル、アリール、置換アリール、 $C_2 - C_{18}$ アルケンまたは $C_2 - C_{18}$ アルキンであり、

但し、 L_1 および L_2 がアルケンまたはアルキンである場合は、 L_1 および L_2 はアルケンまたはアルキンの不飽和部位を介して G と結合するか、または、 $L_1 - L_2$ が下記の一つであり、



R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} の各々が独立して水素、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{18}$ アルケニルまたは $C_2 - C_{18}$ アルキニルであり、ここで水

素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、水素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} が置換されていてもよく；

R_{12} の各々が独立して、C1-C18アルキル、C1-C18置換アルキル、C2-C18アルケニル、C2-C18置換アルケニル、C2-C18アルキニル、C2-C18置換アルキニル、アリール、置換アリールであり、ここで R_{12} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} のいずれか2つが一緒になって、置換または不置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

R_{17} および R_{18} の各々が独立して、アルキル、置換アルキル、アリールまたは置換アリールであり、 R_{17} および R_{18} の各々は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、 R_{17} および R_{18} が一緒になって、置換または不置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

R_{19} および R_{20} の各々が独立して、SiとCとを結合する共有結合、アルキル、置換アルキル、またはヘテロ原子であり、 R_{19} および R_{20} が少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

ここで L_1 - L_2 が不飽和部位 S_1 および S_2 を介して G と結合し、

X がアニオンであり、

ここで前記シリルヒドリドが $Q_u T_v T_p^H D_w D^H_x M^H_y M_z$ であり、ここで Q が $SiO_{4/2}$ であり、 T が $R'SiO_{3/2}$ であり、 T^H が $HSiO_{3/2}$ であり、 D が $R'SiO_{2/2}$ であり、 D^H が $R'SiO_{2/2}$ であり、 M^H が $HgR'_{3-g}SiO_{1/2}$ であり、 M が $R'SiO_{1/2}$ であり、 R' の各々が独立して C1-C18アルキル、C1-C18置換アルキルであり、 R' は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、 g が 0 ~ 3 の値を持ち、 p 、 u 、 v 、 y および z の各々が独立して 0 ~ 20 であり、 w および x が独立して 0 ~ 1000 であり、但し $p + x + y = 1 ~ 3000$ であり、シリルヒドリド内のすべての元素の値が飽和していて、

前記不飽和基を含有する化合物が、アルキン、アルキレン、C2-C18オレフィン、不飽和アリールエーテル、ビニル官能化シラ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。

【請求項16】

磁気分離および/またはろ過によってヒドロシリル化産物から錯体を除去するステップを含有する請求項15に記載のプロセス。

【請求項17】

式(I)中、 L_1 および L_2 の各々が独立して $-CH_2SiR^{6/0}_3$ であり、 $R^{6/0}$ 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である請求項15に記載のプロセス。

【請求項18】

シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを含有する組成物をヒドロシリル化するプロセスであって、(i)任意選択で溶媒の存在下において、組成物を式(I)の錯体と接触させ、シリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物と反応させるようにして錯体を含有するヒドロシリル化産物を产生するステップ、および(ii)ヒドロシリル化産物から錯体を任意に除去するステップを含有し、

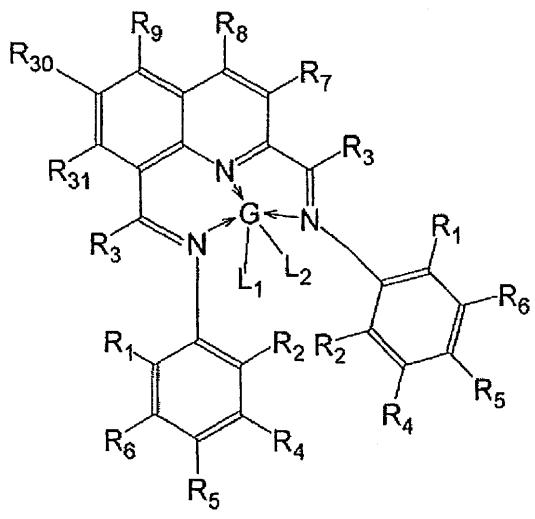
式(I)の錯体は、

10

20

30

40



(I)

10

20

30

40

であり、

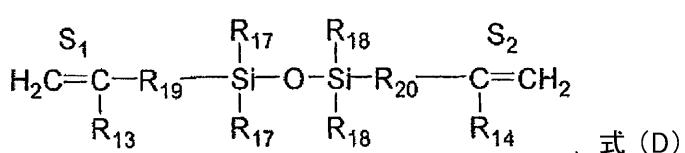
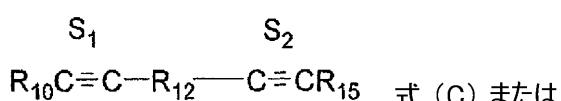
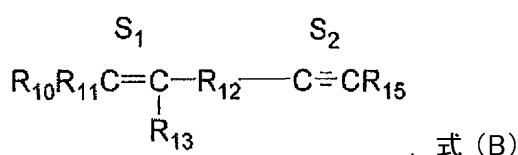
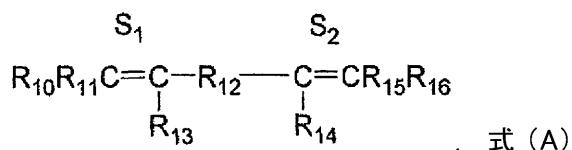
式中、

G が Mn、Fe、Ni または Co であり、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀ および R₃₁ の各々が独立して水素、不活性な官能基、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、R₁ ~ R₉、R₃₀ および R₃₁ は各々独立して少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、互いに隣接する R₃、R₇、R₈、R₉、R₃₀ および R₃₁ のいずれか 2 つが一緒にになって、置換または非置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く、

L₁ および L₂ の各々が C₁ - C₁₈ アルキル、C₁ - C₁₈ 置換アルキル、アリール、置換アリール、C₂ - C₁₈ アルケンまたは C₂ - C₁₈ アルキンであり、

但し、L₁ および L₂ がアルケンまたはアルキンである場合は、L₁ および L₂ はアルケンまたはアルキンの不飽和部位を介して G と結合するか、または、L₁ - L₂ が一緒に下記の一つであり、



R₁₀、R₁₁、R₁₃、R₁₄、R₁₅ および R₁₆ の各々が独立して水素、C₁ - C₁₈ アルキル、C₂ - C₁₈ アルケニルまたは C₂ - C₁₈ アルキニルであり、ここで水

50

素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、水素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} が置換されていてもよく；

R_{12} の各々が独立して、C1-C18アルキル、C1-C18置換アルキル、C2-C18アルケニル、C2-C18置換アルケニル、C2-C18アルキニル、C2-C18置換アルキニル、アリール、置換アリールであり、ここで R_{12} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} のいずれか2つが一緒になって、置換または不置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

R_{17} および R_{18} の各々が独立して、アルキル、置換アルキル、アリールまたは置換アリールであり、 R_{17} および R_{18} の各々は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、 R_{17} および R_{18} が一緒になって、置換または不置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

R_{19} および R_{20} の各々が独立して、SiとCとを結合する共有結合、アルキル、置換アルキル、またはヘテロ原子であり、 R_{19} および R_{20} が少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

ここで L_1 - L_2 が不飽和部位 S_1 および S_2 を介して G と結合し、 X がアニオンであり、

前記シリルヒドリドが $R_a SiH_{4-a}$ 、 $(RO)_a SiH_{4-a}$ 、 $H SiR_a (OR)_{3-a}$ およびそれらの組み合わせからなる群より選択され、 R の各々が独立して 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、 R は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、 a の各々が独立して 1~3 の値を持ち、

前記不飽和基を含有する化合物が、アルキルキップアリルポリエーテル、ビニル官能化アルキルキップアリルまたはメタリルポリエーテル、アルキン、不飽和シクロアルキルエポキシド、末端不飽和アクリレートまたはメチルアクリレート、不飽和アリールエーテル、不飽和芳香族炭化水素、不飽和シクロアルカン、ビニル官能化ポリマー、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコー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。

【請求項 19】

磁気分離および/またはろ過によってヒドロシリル化産物から錯体を除去するステップを含有する請求項 18 に記載のプロセス。

【請求項 20】

シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを含有する反応混合物をヒドロシリル化するプロセスであって、(i) 式 (II) の構造式を持つ錯体である触媒前駆体を提供するステップ、(ii) 触媒前駆体と活性剤とを溶媒、シリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物およびそれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも一つの成分を含む液体媒体の存在下で接触させて触媒前駆体を活性化させることによって活性触媒を提供するステップ、(iii) シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを活性触媒の存在下で反応させて活性触媒またはその誘導体を含むヒドロシリル化産物を製造するステップ、ここでステップ (ii) はステップ (iii) の直前または同時に行う、及び (iv) 活性触媒またはその誘導体を任意に除去するステップを含有し、

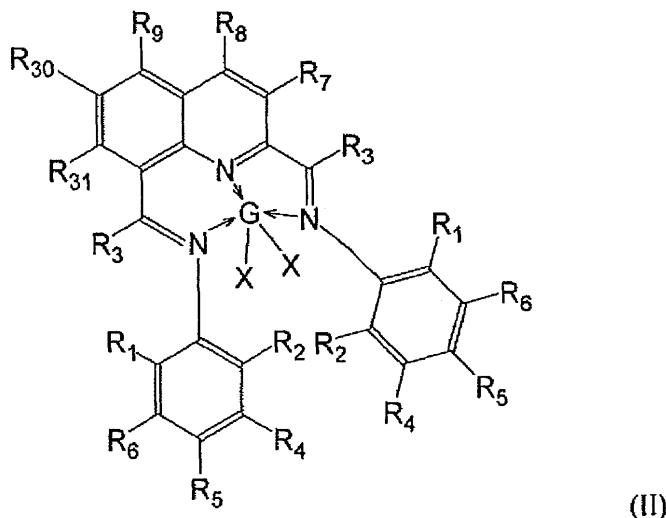
式 (II) の錯体は、

10

20

30

40



であり、

式中、

G が Mn、Fe、Ni または Co であり、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀ および R₃₁ の各々が独立して水素、不活性な官能基、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、R₁ ~ R₉、R₃₀ および R₃₁ は各々独立して少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、互いに隣接する R₃、R₇、R₈、R₉、R₃₀ および R₃₁ のいずれか 2 つが一緒になって、置換または非置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く、X がアニオンであり、

前記シリルヒドリドが Q_u T_v T_p^H D_w D_x^H M^H_y M_z であり、

ここで Q が SiO₄_{1/2} であり、T が R' SiO₃_{1/2} であり、T^H が HSiO₃_{1/2} であり、D が R' SiO₂_{1/2} であり、D^H が R' HSiO₂_{1/2} であり、M^H が H_gR'_{3-g} SiO₁_{1/2} であり、M が R' SiO₁_{1/2} であり、R' の各々が独立して C₁-C₁₈ アルキル、C₁-C₁₈ 置換アルキルであり、R' は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、g が 0 ~ 3 の値を持ち、p、u、v、y および z の各々が独立して 0 ~ 20 であり、w および x が独立して 0 ~ 1000 であり、但し p + x + y = 1 ~ 3000 であり、シリルヒドリド内のすべての元素の値が飽和していて、

前記不飽和基を含有する化合物が、アルキン、アルキレン、C₂-C₁₈ オレフィン、不飽和アリールエーテル、ビニル官能性シラ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。

【請求項 21】

活性剤が、フェロセンに対して -0.6 V よりも負である還元電位を持つ還元剤である、請求項 20 に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記還元剤がナトリウムナフタレンド、マグネシウム(ブタジエン)・2THF、NaEt₃BH、LiEt₃BH、マグネシウム(アントラセニド)・3THF、水素化ジイソブチルアルミニウムおよびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 21 に記載の錯体。

【請求項 23】

シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを含有する反応混合物をヒドロシリル化するプロセスであって、(i) 式 (II) の構造式を持つ錯体である触媒前駆体を提供するステップ、(ii) 触媒前駆体と活性剤とを溶媒、シリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物およびそれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも一つの成分を含む液体媒体の存在下で接触させて触媒前駆体を活性化させることによって活性触媒を提供するステップ、(iii) シリルヒドリドと少なくとも

20

30

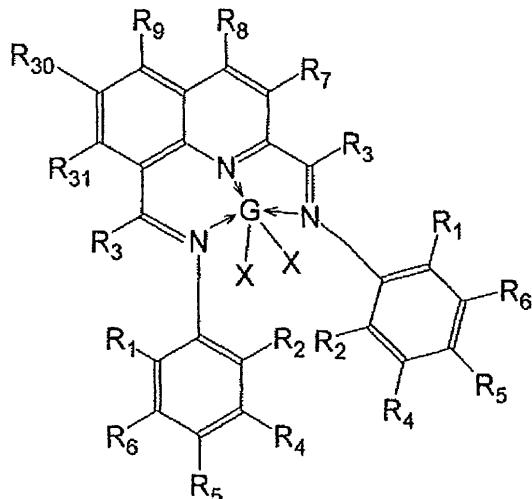
40

50

一つの不飽和基を含有する化合物とを活性触媒の存在下で反応させて活性触媒またはその誘導体を含むヒドロシリル化産物を製造するステップ、及び(iii)活性触媒またはその誘導体を任意に除去するステップを含有し、

ここでステップ(iii)はステップ(iii)の直前または同時に行い、

式(II)の錯体は、



(II)

10

20

であり、

式中、

GがMn、Fe、NiまたはCoであり、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀およびR₃₁の各々が独立して水素、不活性な官能基、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、R₁～R₉、R₃₀およびR₃₁は各々独立して少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、互いに隣接するR₃、R₇、R₈、R₉、R₃₀およびR₃₁のいずれか2つが一緒になって、置換または非置換の、飽和または不飽和の、環構造である環を形成しても良く、Xがアニオンであり、

前記シリルヒドリドがR_aSiH_{4-a}、(RO)_aSiH_{4-a}、HSiR_a(OR)_{3-a}およびそれらの組み合わせからなる群より選択され、Rの各々が独立して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、Rは少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、aの各々が独立して1～3の値を持ち、

前記不飽和基を含有する化合物が、アルキルキャップアリルポリエーテル、ビニル官能化アルキルキャップアリルまたはメタリルポリエーテル、アルキン、不飽和シクロアルキルエポキシド、末端不飽和アクリレートまたはメチルアクリレート、不飽和アリールエーテル、不飽和芳香族炭化水素、不飽和シクロアルカン、ビニル官能化ポリマー、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコー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。

【請求項24】

30

40

前記不飽和基を含有する化合物が一般式：

R¹(OCH₂CH₂)_z(OCH₂CHR³)_w-OR² (式III)、
 R²O(CHR³CH₂O)_w(CH₂CH₂O)_z-CR⁴₂-C-C-CR⁴₂-(
 OCH₂CH₂)_z(OCH₂CHR³)_wR⁵ (式IV) または
 H₂C=CR⁴CH₂O(CH₂OCH₂)_z(CH₂OCHR³)_wCH₂CR⁴=CH₂ (式V)

を持つポリオキシアルキレンであり、

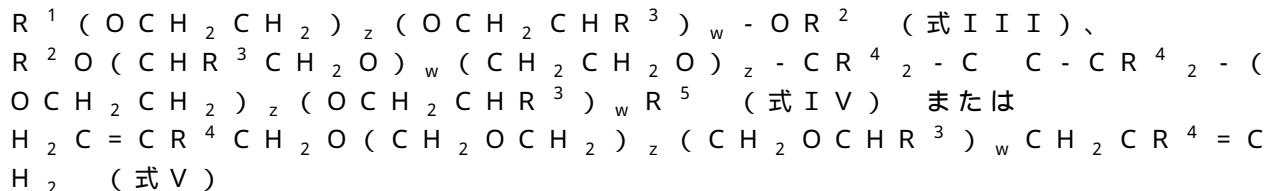
式中、R¹の各々が2～10個の炭素原子を含有する不飽和の有機基であり、R²の各々が独立してビニルまたは1～8個の炭素原子のポリエーテルキャップ基であり、R³およびR⁴の各々が独立して一価の炭化水素基であり、zの各々が0から100以下であり、

50

wの各々が0から100以下であり、R⁵の各々が独立して水素、ビニルまたは1～8個の炭素原子のポリエーテルキヤップ基であり、wの各々が0から100以下である、請求項18に記載のプロセス。

【請求項25】

前記不飽和基を含有する化合物が一般式：



10

を持つポリオキシアルキレンであり、

式中、R¹の各々が2～10個の炭素原子を含有する不飽和の有機基であり、R²の各々が独立してビニルまたは1～8個の炭素原子のポリエーテルキヤップ基であり、R³およびR⁴の各々が独立して一価の炭化水素基であり、zの各々が0から100以下であり、wの各々が0から100以下であり、R⁵の各々が独立して水素、ビニルまたは1～8個の炭素原子のポリエーテルキヤップ基であり、wの各々が0から100以下である、請求項23に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には非貴金属系錯体に、さらに具体的にはマンガン、鉄、コバルト、もしくはニッケル含有2,8-ビス(イミノ)キノリン錯体に関し、そして効率的かつ選択性的なヒドロシリル化触媒としてのそれらの使用に関する。本発明はまた、それ自体は触媒ではないが、シリル化反応においてin-situで活性化され得る非貴金属系2,8-ビス(イミノ)キノリン錯体に関する。

20

【背景技術】

【0002】

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むヒドロシリル化化学は、シリコーン界面活性剤、シリコーン流体およびシラン、ならびに封止剤、接着剤およびシリコーン系コーティング剤のような多くの付加硬化性産物のような市販のシリコーン系産物を製造する合成ルートの基本である。従来、ヒドロシリル化反応は典型的には、白金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触媒されてきた。

30

【0003】

さまざまな貴金属錯体触媒が当分野で知られている。例えば、米国特許3,775,452号は配位子として不飽和シロキサンを含有する白金錯体を開示している。このタイプの触媒はKarstedt触媒として知られる。文献に記載されている他の例示的な白金系ヒドロシリル化触媒には、米国特許3,159,601号に開示されているAshby触媒、米国特許第3,220,972号に開示されるLamoreaux触媒、ならびにSpeier, J. L., Webster, J. A.およびBarnes, G. H., J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957)に開示されているSpeier触媒が含まれる。

40

【0004】

これらの貴金属錯体触媒はヒドロシリル化反応のための触媒として広く受け入れられているが、いくつかの明確な欠点を持っている。一つの欠点は、貴金属錯体触媒が特定の反応の触媒において非効率的であるというものである。例えば、アリルポリエーテルとシリコーンヒドリドとの貴金属錯体触媒を用いるヒドロシリル化の場合、シリコーンヒドリドの有用な産物への完全な転換を確実にするために、シリコーンヒドリドの量と比較して過剰量のアリルポリエーテルの使用が触媒の効率の欠如を補うために必要とされる。ヒドロシリル化反応が完了したとき、この過剰量のアリルポリエーテルは、(A)追加のステップによって除去される(これはコスト効率が良くない)必要があるかまたは(B)産物に残

50

されてしまう（最終使用の用途におけるこの産物の減少した性能という結果となる）かのいずれか一方となる。さらに、過剰量のアリルポリエーテルの使用は、概してかなりの量のオレフィンイソマーのような望ましくない副産物を生じ、これは結果として望ましくない臭気を放つ副産物の化合物の生成に繋がる。

【0005】

貴金属錯体触媒の他の欠点は、しばしばそれらは特定の型の反応物を含むヒドロシリル化反応の触媒において効率的ではないということである。例えば、貴金属錯体触媒が、リン化合物およびアミン化合物のような触媒毒の影響を受けやすいことは知られている。従つて、不飽和のアミン化合物を含むヒドロシリル化において、貴金属触媒は、それらの不飽和アミン化合物と Si ヒドリド基質との間の直接的な反応を促進する点において概して効率が劣り、そしてしばしば望ましくないイソマーの混合物の生成に繋がる。

10

【0006】

さらに、貴金属が高価であるので、貴金属含有触媒はシリコーン配合物生産コストの大きな割合を構成し得る。昨今、白金を含む貴金属に対する世界的な需要が増加し、白金の値段が高値を記録するように駆り立て、効率的でかつ低コストの代替的な触媒への必要性を生み出す。

【0007】

貴金属の代替として、特定の鉄錯体がヒドロシリル化触媒としての使用に適したものとして開示されてきた。例示的に、専門誌の記事は、Fe(CO)₅が高温においてヒドロシリル化反応を触媒することを開示した (Nesmeyanov, A. N. et al., Tetrahedron 1962, 17, 61)、(Corey, J. Y. et al., J. Chem. Rev. 1999, 99, 175)、(C. Randolph, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3366)。しかしながら、脱水素シリル化によって生じる不飽和シリルオレフィンのような望ましくない副産物もまた生成される。

20

【0008】

アニリン環のオルト位をイソプロピル置換されたピリジンジ-イミン (PDI) 配位子 (を有する 5 配位の Fe(II) 錯体が不飽和の炭化水素 (1-ヘキセン) と PhSiH₃ もしくは Ph₂SiH₂ のような第一級シランおよび第二級シランとのヒドロシリル化のために用いられてきた (Bart et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794) (Archer, A. M. et al., Organometallics 2006, 25, 4269)。しかしながら、これらの触媒の制限の一つは、上述の第一級フェニル置換シランおよび第二級フェニル置換シラン反応体にのみ効率的であり、そして例えば Et₃SiH のような第三級シランもしくはアルキル置換シラン、または (EtO)₃SiH のようなアルコキシ置換シランには効率的ではないことである。

30

【0009】

同時継続出願である米国公開特許番号 20110009573 および米国公開特許番号 20110009565 に記載の通り、近年三座窒素配位子を有する新規で安価な Fe、Ni、Co および Mn 錯体が見出された。低価格および高い選択性に加えて、これらの触媒の長所は、貴金属系触媒が概して高温で作用するのに対して、これらの触媒は、室温においてヒドロシリル化反応を触媒することが出来ることである。

40

【0010】

これらの長所にも関わらず、シリコーン系製品への高い需要の観点から、シリコーン製造業界において、ヒドロシリル化反応を触媒するのに適した他の非貴金属系触媒が引き続き必要とされている。

【0011】

いくつかの鉄およびコバルト 2,8-ビス(イミノ)キノリンジクロライド錯体の調製と特性評価は、Sunらが Organometallics, 2010, 29 (5), pp 1168-1173 に記載した。しかしながら、この文献に開示された触媒はオレフ

50

イン重合という背景において使用に適しているとして記載されており、ヒドロシリル化反応においてではない。

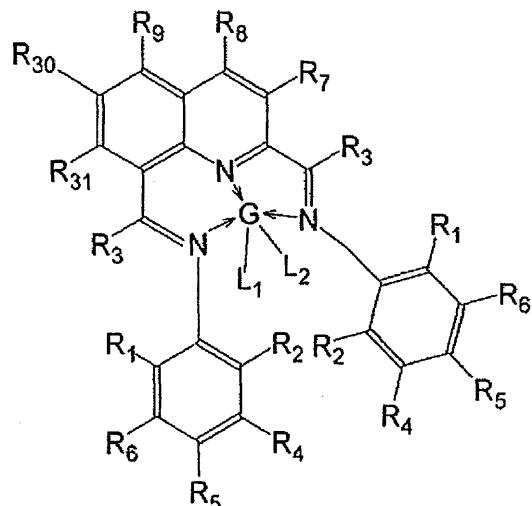
【0012】

本発明は、ヒドロシリル化反応を触媒するのに適した新規な非貴金属系触媒の需要に対する一つの解決策を提供する。

【発明の概要】

【0013】

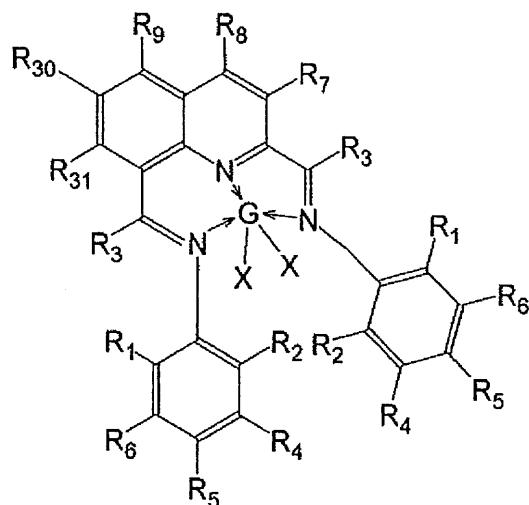
一態様において、本発明は、式(I)



式(I)

【0014】

もしくは式(II)



式(II)

の化合物であって、

【0015】

式中、

【0016】

GがMn、Fe、NiもしくはCoであり；

【0017】

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀およびR₃₁の各々が独立して水素、不活性な官能基、C₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈置換アルキル、ア

10

20

30

40

50

リールもしくは置換アリールであり、 $R_1 \sim R_9$ 、 R_{30} および R_{31} の各々が独立して少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、

【0018】

互いに隣接する R_3 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{30} および R_{31} のいずれか2つが一緒になって、置換もしくは非不置換の、飽和もしくは不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

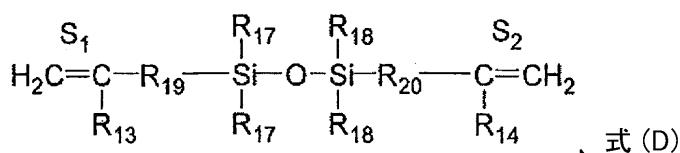
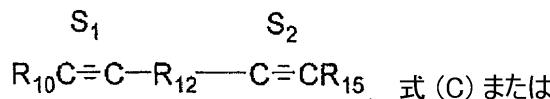
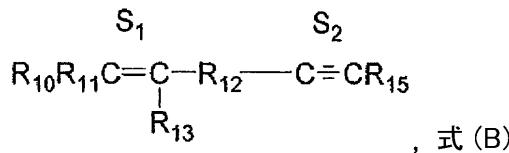
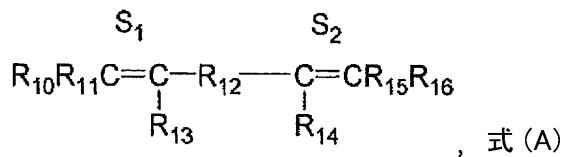
【0019】

L_1 および L_2 の各々がC1-C18アルキル、C1-C18置換アルキル、アリール、置換アリール、C2-C18アルケンもしくはC2-C18アルキンであり、但し、 L_1 および L_2 がアルケンもしくはアルキンある場合は、 L_1 および L_2 はアルケンもしくはアルキンの不飽和部位を介してGと結合するか、

10

【0020】

もしくは、 L_1 - L_2 が一緒に下記の一つであり、



20

30

【0021】

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} の各々が独立して水素、C1-C18アルキル、C2-C18アルケニルもしくはC2-C18アルキニルであり、ここで水素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、水素以外の R_{10} 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} および R_{16} が置換されていてもよく；

【0022】

R_{12} の各々が独立して、C1-C18アルキル、C1-C18置換アルキル、C2-C18アルケニル、C2-C18置換アルケニル、C2-C18アルキニル、C2-C18置換アルキニル、アリール、置換アリールであり、ここで R_{12} は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

40

【0023】

R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} のいずれか2つが一緒になって、置換もしくは不置換の、飽和もしくは不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

【0024】

R_{17} および R_{18} の各々が独立して、アルキル、置換アルキル、アリールもしくは置換アリールであり、 R_{17} および R_{18} の各々は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、 R_{17} および R_{18} が一緒になって、置換もしくは不置換の、飽和もしくは不飽和の、環構造である環を形成しても良く；

【0025】

50

R_{19} および R_{20} の各々が独立して、S と C とを結合する共有結合、アルキル、置換アルキル、もしくはヘテロ原子であり、 R_{19} および R_{20} が少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く；

【0026】

ここで L_1 - L_2 が不飽和部位 S_1 および S_2 を介して G と結合し、

【0027】

X がアニオンであり、好ましくは、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $CF_3R^{4-}SO_3^-$ もしくは $R^{5-}COO^-$ であり、ここで、 R^{5-} が C_1-C_{10} ヒドロカルビル基である、化合物。

【0028】

但し、式 (II) からは下記の錯体を除く。

[2,8-ビス(2,6-ジメチル-C₆H₃N=CCH₃)C₉H₅N]鉄 ジクロライド、すなわち、ジクロロ[N,N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,6-ジメチルベンゼナミン-N]]鉄、； [2,8-ビス(2,6-ジメチル-C₆H₃N=CCH₃)C₉H₅N]コバルト ジクロライド、すなわち、ジクロロ[N,N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,6-ジメチルベンゼナミン-N]]コバルト、(SP-5-14)コバルト； [2,8-ビス(2,6-ジメチル-4-メチル-C₆H₂N=CCH₃)C₉H₅N]鉄 ジクロライド、すなわち、ジクロロ[N,N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,4,6-トリメチルベンゼナミン-N]]鉄、および [2,8-ビス(2,6-ジメチル-4-メチル-C₆H₂N=CCH₃)C₉H₅N]コバルト ジクロライド、すなわち、ジクロロ[N,N'-[(2,8-キノリンジイル-N)ジエチリジン]ビス[2,4,6-トリメチルベンゼナミン-N]]コバルト

【0029】

他の態様において、本発明はシリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和の基を含有する化合物とを含有する組成物をヒドロシリル化するプロセスを提供する。プロセスは、(i) 任意選択で溶媒の存在下において、組成物を式 (I) の金属錯体と接触させ、シリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物と反応させるようにして金属錯体を含有するヒドロシリル化産物を產生するステップ、および (ii) ヒドロシリル化産物から金属錯体を任意に除去するステップを含む。

【0030】

さらに他の態様において、本発明は、シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和の基を含有する化合物とを含有する組成物のヒドロシリル化における in-situ での活性化プロセスを提供する。プロセスは、(i) 上記式 (II) の構造式を持つ錯体である触媒前駆体を提供するステップ、(ii) 触媒前駆体と活性剤とを溶媒、シリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物およびそれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも一つの成分を含む液体媒体の存在下で接触させて触媒前駆体を活性化させることによって活性触媒を提供するステップ、(iii) シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを活性触媒の存在下で反応させて活性触媒もしくはその誘導体を含むヒドロシリル化産物を製造するステップ、ここでステップ (ii) はステップ (iii) の直前もしくは同時にに行う、及び (iv) 活性触媒もしくはその誘導体を任意に除去するステップを含有する。

【0031】

これら及び他の態様は、以下の詳細な説明を読むことによって明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の一実施態様において、上述のような式 (I) もしくは (II) の錯体が提供される。これらの式に關係して、G は、すべての原子価状態の Mn、Fe、Ni もしくは Co であってよい。好ましくは G は鉄もしくはコバルトである。より好ましくは、M は Fe (II) および Fe (III) のような Fe である。

10

20

30

40

50

【0033】

ここでは「アルキル」は直鎖、分岐および環状のアルキル基を含む。アルキルの非限定的な具体例は、メチル、エチル、プロピル、およびイソブチルを含むが、これらに限定されない。特に明記しない限り、本発明に適したアルキル基は、C1-C18アルキル、具体的にはC1-C10アルキル、さらに具体的にはC1-C6アルキルである。

【0034】

ここでは「置換アルキル」は一つもしくはそれ以上の置換基を含有するアルキル基を意味し、置換基はそれらの基を含有する化合物が供されるプロセス条件において不活性である。置換基はまた、ここに記載するヒドロシリル化プロセスには実質的に干渉しない。特に明記しない限り、本発明に適した置換アルキル基は、C1-C18置換アルキル、具体的にはC1-C10置換アルキル、さらに具体的にはC1-C6置換アルキルである。一態様として、置換基はここに定義する通り、不活性な官能基である。

10

【0035】

ここでは「アリール」は、一つの水素原子が取り除かれた任意の芳香族炭化水素の基を非限定的に意味する。アリールは一つもしくはそれ以上の芳香族環を有していても良く、それらは縮合しているかまたは単結合もしくは他の基と結合していてもよい。アリールの非限定的な具体例は、トリル、キシリル、フェニルおよびナフタレン基を含むが、これらに限定されない。

【0036】

ここでは「置換アリール」は、それらの置換基を含有する化合物が供されるプロセス条件において不活性である、一つもしくはそれ以上の置換基を有する芳香族基である。置換基はまた、ここで記載されるヒドロシリル化のプロセスとは実質的に干渉しない。アリールと同様に、置換アリールは一つもしくはそれ以上の芳香族環を含んで良く、それらは縮合しているかまたは单一の結合もしくは他の基と結合する。しかしながら、置換アリールがヘテロ芳香族環を持つとき、置換アリール基中の自由原子価は、炭素を代替するヘテロ芳香族環のヘテロ原子（たとえば窒素のような）であり得る。特に明記しない限り、ここでは置換アリール基の置換基は、0~約30の炭素原子を持ち、具体的には0~20の炭素原子、さらに具体的には0~10の炭素原子を持つ。一態様において、置換基はここで定義される不活性な官能基である。

20

【0037】

ここでは「アルケニル」は、一つもしくはそれ以上の炭素-炭素二重結合を含有する、直鎖の、分岐のもしくは環状の任意のアルケニル基を意味し、ここで置換の位置が炭素-炭素二重結合において、もしくは基内のどこかのいずれか一方であり得る。アルケニルの非限定的な具体例は、ビニル、プロペニル、アリル、メタリル、およびエチリデニルノルボルナンを含むがこれらには限定されない。

30

【0038】

「アルキニル」は、一つもしくはそれ以上の炭素-炭素三重結合を含有する直鎖の、分岐のもしくは環状の任意のアルキニル基を意味し、ここで置換の位置が炭素-炭素三重結合において、もしくは基内のどこかのいずれか一方であり得る。

40

【0039】

「不飽和」は、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。好ましくは炭素-炭素二重結合もしくは三重結合を指す。

【0040】

ここでは「不活性な官能基」は、アルキル、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、それらの基はその基を含有する化合物が供されるプロセス条件において不活性である。不活性な官能基はまた、ここで記載されるヒドロシリル化のプロセスとは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）、-OR₃₀（R₃₀はヒドロカルビルもしくは置換ヒドロカルビル）のようなエーテルを含む。好ましくは、不活性な官能基はハロである。

【0041】

50

ここでは「ヘテロ原子」は、炭素を除く13～17族元素の任意のものを意味し、例えば酸素、窒素、ケイ素、硫黄、リン、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素を含み得る。

【 0 0 4 2 】

ある実施態様において、ここに開示される錯体は、以下に示される置換基を持つ式（I）および（II）のものを含む。（1）R₁およびR₂の各々は独立して水素もしくはメチルであり；そして／または（2）R₅は水素、メチル、エチル、n-プロピルもしくはイソプロピルであり；そして／または（3）R₄およびR₆は水素であり；そして／または（4）R₃はメチルであり；そして／または（5）R₇-R₉は、R₃₀およびR₃₁は水素である。

(0 0 4 3)

式 (I) に関して、ある実施態様において、 L_1 および L_2 は炭素原子を介して G に共有結合する。他の実施態様において、 L_1 および L_2 は水素を含まない。通常は、炭素とは G に結合している炭素をいう。さらには、炭素とは炭素に結合している炭素をいう。ここでは、水素は炭素に結合している水素を意味する。好ましくは、 L_1 および L_2 の各々が独立して $-CH_2SiR^{6,0}_3$ であり、 $R^{6,0}$ の各々が C1 - C18 アルキル、具体的には C1 - C10 アルキル、さらに具体的には C1 - C6 アルキル、C1 - C18 置換アルキル、具体的には C1 - C10 置換アルキル、さらに具体的には C1 - C6 置換アルキル、アリール、または置換アリールである。ある実施態様において、 $R^{6,0}$ はメチルもしくはエチル基である。

【 0 0 4 4 】

さらに式(Ⅰ)に関して、ある実施態様において、 L_1 および L_2 は互いに共有結合し、また L_1 および L_2 が一緒になって、 $L_1 - L_2$ で表される。 $L_1 - L_2$ は通常、分子当たり少なくとも2つの不飽和部位を含有し、金属Gに不飽和部位を介して結合する。 $L_1 - L_2$ の例は、ブタジエン、1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペニタジエン、ノルボルナジエン、ジビニルテトラメチルジシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、およびトリビニルシクロヘキサンを含むがこれらには限定されない。

[0 0 4 5]

ある実施態様において、 $L_1 - L_2$ は分子当たり少なくとも 4 つの不飽和部位を含有する。この状況では、それぞれの金属が $L_1 - L_2$ の 2 つの不飽和部位へと結合する、金属 - 2 , 8 - ビス (イミノ) キノリンダイマー (2 , 8 - ビス (イミノ) キノリン - 金属 - $L_1 - L_2$ - 金属 - 2 , 8 - ビス (イミノ) キノリン) を形成できる。金属 - 2 , 8 - ビス (イミノ) キノリンダイマーの例示的な $L_1 - L_2$ は、テトラビニルテトラメチルシクロヘキサンである。

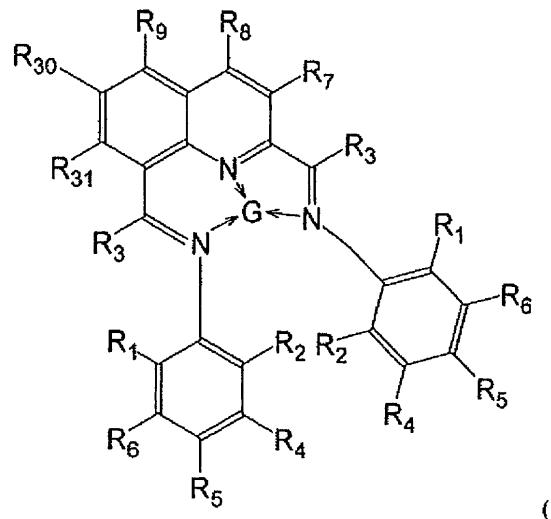
[0 0 4 6]

式 (I I) において、X は F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CF_3^- 、 R^{4-0} 、 SO_3^- もしくは $R^{5-0}COO^-$ でのようなアニオンであり、ここで、 R^{4-0} は共有結合もしくは $C1-C6$ アルキル基であり、 R^{5-0} は $C1-C10$ ヒドロカルビル基である。好ましくは、X は F^- 、 Cl^- 、 Br^- もしくは I^- である。ある実施態様において、X は Cl^- もしくは Br^- である。

[0 0 4 7]

構造式 (II) で表される化合物の製造法は既知である。例えば、これらの化合物は式 (VI) のキノリン配位子と FeCl_2 もしくは FeBr_2 のような金属ハライドとを反応させることによって製造できる。

ここで式(VT)は、



(VI)

で表され、

【0048】

式中、

【0049】

GがMn、Fe、NiもしくはCoであり、

【0050】

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀およびR₃₁の各々が独立して水素、不活性な官能基、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、R₁～R₉、R₃₀およびR₃₁は各々独立して少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、

【0051】

互いに隣接するR₃、R₇、R₈、R₉、R₃₀およびR₃₁のいずれか2つが一緒になって、置換もしくは非不置換の、飽和もしくは不飽和の、環構造である環を形成しても良い。

【0052】

通常、式(VI)のキノリン配位子は2,8-ジアセチルキノリンもしくはその誘導体と適当なアニリンとの縮合によって製造される。式(I)の化合物の製造方法の例示は、Zhangらによってorganometallics, 2010, 29(5), pp 168-1173に記載されている。

【0053】

L₁およびL₂がC₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈置換アルキル、アリール、置換アリールである場合、式(I)の化合物は、式(I)の錯体とアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、グリニャール試薬、アルキルアルミニウム、アルキル水銀、アルキルタリウムからなる群より選択されるアルキル化剤を含むL₁およびL₂とを反応させることによって製造できる。

【0054】

ここで、アルカリ金属塩は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムのモノアルキル塩を含む。アルカリ土類金属塩は、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムのジアルキル塩を含む。本発明に好適なグリニャールは、ハロゲン化アルキルマグネシウムを含む。アルキルアルミニウムは、例えばトリアルキルアルミニウム塩を含む。アルキル水銀はジアルキル水銀塩を指す。アルキルタリウムはモノアルキル及びトリアルキルタリウム塩を含む。

【0055】

L₁およびL₂がC₂-C₁₈アルケンもしくはC₂-C₁₈アルキンである場合、式(I)の化合物は式(I)の化合物とL₁およびL₂とを反応させることによって製造で

10

20

30

40

50

きる。式(I)に関して上記定義の通り、L₁およびL₂が一緒になって、L₁-L₂である場合、式(I)の化合物は式(II)の化合物とL₁-L₂とを反応させることによって製造できる。

【0056】

式(I)および式(II)の金属錯体は、産業上実施されるヒドロシリル化反応を触媒するのに有用である。例えば、(1)シリコーンヒドリド流体と末端不飽和ポリマーとの架橋結合および(2)末端不飽和アミンと三級シランとのヒドロシリル化である。従って、本発明の金属錯体は、例えば、剥離コーティング、室温加硫物、封止剤、接着剤のようなコーティング剤、農業およびパーソナルケア用途の為の製品、およびポリウレタンフォームを安定化するためのシリコーン界面活性剤を含むが、これらに限定されない、有用なシリコーン製品の製造に役立つ。

10

【0057】

ヒドロシリル化反応の触媒もしくは触媒前駆体として使用される場合、式(I)および式(II)の錯体は非支持、もしくは、例えば、炭素、シリカ、アルミナ、MgCl₂もしくはジルコニアのような支持体、もしくは例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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に固定化されていてよい。金属錯体はまたデンドリマーに支持されていてもよい。

【0058】

ある実施態様において、本発明の金属錯体を支持体に付着するためには、式(I)および(II)の金属錯体のR₇、R₈、R₉、R₃₀およびR₃₁の少なくとも一つが支持体に共有結合をするのに効果的な官能基を持つことが望ましい。官能基の例示は、SH、COOH、NH₂もしくはOH基を含むがこれらに限定されない。

20

【0059】

ある実施態様において、シリカに支持された触媒もしくは触媒前駆体は、例えば、Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, No. 5, pages 645-653, Journal of Chromatography A, 1025 (2003) 65-71の文献に述べられているRing-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)の技術によって調製できる。

【0060】

デンドリマーの表面に触媒もしくは触媒前駆体を固定化する他の方法は、KimらがJournal of Organometallic Chemistry 673 (2003) 77-83で説明しているように、Si-C1が結合した元のデンドリマーと式(I)もしくは(II)の官能化金属錯体とを塩基の存在下で反応させることによる。

30

【0061】

式(I)の錯体は、シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを含有する組成物のヒドロシリル化の触媒として直接使用され得る。そのプロセスは、組成物を、支持されたもしくは非支持かどちらかの式(I)の金属錯体と接触させてシリルヒドリドを少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物と反応させることによって、金属錯体を含むヒドロシリル化産物を生産するステップを含む。ヒドロシリル化反応は、溶媒の存在下で行ってもよい。必要ならば、ヒドロシリル化反応が完了した時、磁気分離、ろ過および/または当業者に知られている他の技術によって、ヒドロシリル化産物か金属錯体を除いてもよい。

40

【0062】

あるいは、本発明の触媒前駆体、すなわち、式(II)の錯体はin-situで活性化されてもよく、それによって、シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを含有する組成物のヒドロシリル化のための反応性触媒を生み出す。そのプロセスは、(i)式(II)の構造式を持つ錯体である触媒前駆体を提供するステップ、(ii)触媒前駆体と活性剤とを、溶媒、シリルヒドリド、少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物およびそれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも一つの成分を含む液体媒体の存在下で接触させて触媒前駆体を活性化させることによって活性触媒を提供

50

するステップ、(i i i)シリルヒドリドと少なくとも一つの不飽和基を含有する化合物とを活性触媒の存在下で反応させて活性触媒またはその誘導体を含むヒドロシリル化産物を製造するステップ、ここでステップ(i i)はステップ(i i i)の直前または同時に行う、及び(i v)活性触媒またはその誘導体を任意に除去するステップを含む。

【0063】

ここで、「in-situ」とは、(1)触媒前駆体は、触媒前駆体がシリルヒドリドと不飽和基質との反応混合物中に存在する間に活性化される、もしくは(2)触媒前駆体は、シリルヒドリドと不飽和基質との反応混合物中に部分的にもしくは完全に活性化された触媒が存在する前に部分的にもしくは完全に活性化されることを意味すると理解される。次の状態を含むことを意味する。(a)触媒前駆体を活性化剤と溶媒の存在下に接触させて、混合物をシリルヒドリドおよび不飽和基質と接触させる直前に、混合物を產生する、もしくは(b)触媒前駆体を活性化剤とシリルヒドリドの存在下に接触させて、混合物を不飽和基質および必要に応じてシリルヒドリドの残量と接触させる直前に、混合物を產生する、もしくは(c)触媒前駆体を活性化剤と不飽和基質の存在下に接触させて、混合物をシリルヒドリドおよび必要に応じて不飽和基質の残量と接触させる直前に、混合物を產生する、もしくは(d)触媒前駆体をシリルヒドリドおよび不飽和基質と接触させるのと同時にまたはその後に、触媒前駆体を活性化剤と不飽和基質の存在下に接触させる。

10

【0064】

「直前」とは、使用する個々の触媒前駆体および活性化剤の性質に応じて、24時間未満の期間を意味し、好ましくは二時間未満、さらに好ましくは30分未満を意味する。

20

【0065】

本発明の好適な活性化剤は、Chem. Rev. 1996, 96, 877-910に記載の通り、窒素の存在下でフェロセンに対して-0.6Vよりも負である還元電位を持つ還元剤を含む。ある実施態様において、還元剤はフェロセンに対して-2.8~-3.1Vの範囲の還元電位を持つ。還元剤の例示は、ナトリウムナフタレンド、Mg(ブタジエン)·2THF、NaEt₃BH、LiEt₃BH、Mg(アントラセニド)·3THF、ジイソブチルアルミニウムヒドリドおよびそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されない。ある実施態様において、還元剤はMg(ブタジエン)·2THFもしくはNaEt₃BHである。

30

【0066】

ヒドロシリル化反応において、式(I)および(I I)の錯体の使用について、シリルヒドリドがQ_uT_vT_p^HD_wD^H_xM^H_yM_zである場合、不飽和基を含む化合物は、アルキン、C₂-C₁₈オレフィンであり、好ましくはオレフィン、不飽和アリールエーテル、ビニル官能性シランおよびそれらの組み合わせである。

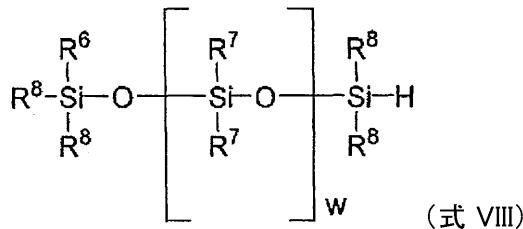
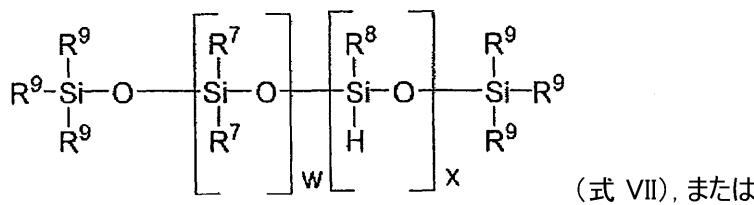
【0067】

ここで、「M」基は、式R'₃SiO₁/₂の単官能基を表わし、「D」基は、式R'₂SiO₂/₂の二官能基を表わし、「T」基は、式R'SiO₃/₂の三官能基を表わし、そして「Q」基は、式SiO₄/₂の四官能基を表わし、「M^H」基はH_gR'_{3-g}SiO₁/₂を表わし、「T^H」基はHSiO₃/₂を表わし、「D^H」基はR'HSiO₂/₂を表わす。ここで、R'の各々は独立してC₁-C₁₈アルキル、C₁-C₁₈置換アルキルであり、R'は少なくとも一つのヘテロ原子を有していてよい。ここで、gは1~3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であり、wおよびxは独立して0から1000であり、但し p+x+y = 1~3000であり、シリルヒドリド内のすべての元素の値は飽和している。好ましくは、p、u、v、yおよびzは0~10であり、wおよびxは0~100であり、p+x+y = 1~100である。

40

【0068】

ある実施態様において、シリルヒドリドは、



10

20

30

30

40

50

の構造を持ち、

【0069】

式中、 R^7 、 R^8 および R^9 の各々が独立して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、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、wおよびxは独立して0以上である。

【0070】

シリルヒドリドが $\text{R}_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $(\text{RO})_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $\text{HSiR}_a(\text{OR})_{3-a}$ およびそれらの組み合わせからなる群より選択される場合、Rの各々が独立して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は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、aは1~3の値を持ち、不飽和基を含む化合物は、アルキルキャップアリルポリエーテル、ビニル官能化アルキルキャップアリルもしくはメタリルポリエーテル、のような不飽和ポリエーテル、アルキン、不飽和シクロアルキルエポキシド、末端不飽和アクリレートもしくはメチルアクリレート、不飽和アリールエーテル、不飽和芳香族炭化水素、不飽和シクロアルカン、ビニル官能化ポリマー、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコー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。

【0071】

ヒドロシリル化反応に好適な不飽和ポリエーテルは、一般式：

【0072】

$\text{R}^1(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z(\text{OCH}_2\text{CHR}^3)_w-\text{OR}^2$ (式 III) または

【0073】

$\text{R}^2\text{O}(\text{CHR}^3\text{CH}_2\text{O})_w(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z-\text{CR}^4_2-\text{C}\text{C}-\text{CR}^4_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z(\text{OCH}_2\text{CHR}^3)_w\text{R}^5$ (式 IV) または

【0074】

$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^4\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_z(\text{CH}_2\text{OCHR}^3)_w\text{CH}_2\text{CR}^4=\text{C}\text{H}_2$ (式 V)

を持つポリアルキレンである。

【0075】

式中、 R^1 は、アリル、メタリル、プロパルギルもしくは3-ペンチニルのような2~10の炭素原子を含む不飽和有機基を示す。不飽和がオレフィンのとき、円滑なヒドロシリル化を促進するために、末端であることが望ましい。しかしながら、不飽和が三重結合である時、内部にあり得る。 R^2 はビニル、もしくはアルキル基： CH_3 、 $n-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $t-\text{C}_4\text{H}_9$ もしくは $i-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ； CH_3COO 、 $t-\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}$ のようなアシル基、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$ のようなベータ-ケトエステル基、またはトリアルキルシリル基のような1~8個の炭素原子のポリエーテルキャップ基である。 R^3 およ

び R^4 は独立して、例えばメチル、エチル、イソプロピル、2-エチルヘキシル、ドデシルおよびステアリルのようなC1-C20アルキル基、もしくは例えばフェニルおよびナフチルのようなアリール基、もしくは例えばベンジル、フェニレチルおよびノニルフェニルのようなアルカリル基、もしくは例えばシクロヘキシルおよびシクロオクチルのようなシクロアルキル基のような一価の炭化水素基である。 R^4 はまた、水素であっても良い。 R^3 および R^4 はもっとも好ましくはメチルである。 R^5 は、上記 R^2 の定義と同様に、ビニルもしくは1~8個の炭素原子のポリエーテルキャップ基である。 z の各々は0から100以下であり、そして w の各々は0から100以下である。 z および w の好ましい値は1から50以下である。

【0076】

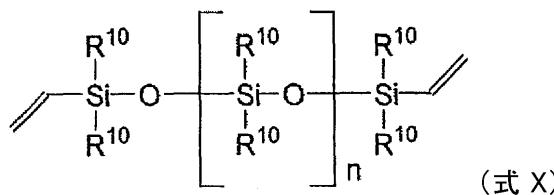
10

ビニル官能化シリコーンは $Q_u T_v T_p^{v_i} D_w D^{v_i} x M^{v_i} y M_z$ (式IX) であり、ここで、 Q は $SiO_{4/2}$ 、 T は $R' SiO_{3/2}$ 、 T^{v_i} は $R^{1/2} SiO_{3/2}$ 、 D は式 $R'_{2/2} SiO_{2/2}$ 、 D^{v_i} は $R', R^{1/2} SiO_{2/2}$ 、 M^{v_i} は $R^{1/2} g R'_{3-g} SiO_{1/2}$ 、 M は式 $R'_{3/2} SiO_{1/2}$ であり； $R^{1/2}$ はビニルであり； 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、 R' は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く； g の各々は1~3の値を持ち、 p は0~20であり、 u は0~20であり、 v は0~20であり、 w は0~5000であり、 x は0~5000であり、 y は0~20であり、そして z は0~20である。但し、 $v + p + w + x + y = 1~10000$ であり、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物内のすべての元素の値は飽和している。

20

【0077】

ある実施態様において、好適なビニル官能化シリコーンは、式(X)で表される。



【0078】

式中、 $R^{1/0}$ 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、 n は0以上である。

30

【0079】

ビニル官能性シランは、 $R^{1/4}a Si R^{1/5}4-a$ であり、式中、 $R^{1/4}$ は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、 $R^{1/4}$ は少なくとも一つのヘテロ原子を有していても良く、 $R^{1/5}$ はビニルであり、 a は0~3である。

【0080】

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。好ましくは、好適なオレフィンは1-オクテンのようなC2-C18オレフィンである。末端不飽和アミンの例示は、アリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミンを含む。不飽和シクロアルキルエポキシドの例示は、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。不飽和アルキルエポキシドの例示は、1,2-エポキシ-7-オクテン、1,2-エポキシ-9-デセン、ブタジエンモノオキシド、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。不飽和芳香族炭化水素の例示は、スチレンを含む。不飽和シクロアルカンの例示は、トリビニルシクロヘキサンを含む。不飽和ポリマーの例示は、末端不飽和ポリウレタンポリマーを含む。

40

【0081】

本発明のヒドロシリル化反応において好適な溶媒は、脂肪族および芳香族炭化水素溶媒を含むが、非極性に限定されない。ヒドロシリル化プロセスの温度は-50~250の範囲であり、好ましくは-10~150である。シリルヒドリドと少なくとも一つの

50

不飽和基を持つ化合物は通常、反応基のモル比で、およそ 0.5 : 2 ~ より多く 1 : 0.8 の範囲、好ましくはおよそ 0.8 : 1.3 ~ より多く 1 : 0.9 の範囲、そしてさらに好ましくは 1 : 1 のモル比で混合される。In-situ 活性化プロセスにおいて、還元剤もしくは活性化剤の触媒前駆体に対するモル比は、およそ 5 : 1 および 0.8 : 1 の間、好ましくはおよそ 2 : 1 および 0.8 : 1 の間、さらに好ましくはおよそ 1.2 : 1 および 0.8 : 1 の間である。混合物の全質量中の金属の ppm レベルで計算した反応混合物中の触媒の量は、1 - 10000 ppm であり、好ましくは 10 - 5000 ppm であり、さらに好ましくは 20 - 2000 ppm である。In-situ 活性化において、窒素雰囲気が好ましいが、必ずしも必要ではない。

【0082】

10

本発明の式(I)の金属錯体および式(II)の活性化金属錯体はヒドロシリル化反応を効率的かつ選択的に触媒する。例えば、本発明の金属錯体がアルキル-キャップアリルポリエーテルと不飽和基を含む化合物とのヒドロシリル化に用いられる場合、反応生成物に、未反応のアルキル-キャップアリルポリエーテルおよびその異性化産物は基本的に含まない。一様において、反応生成物は未反応のアルキル-キャップアリルポリエーテルおよびその異性化産物を含まない。さらに、不飽和基を含む化合物が不飽和アミン化合物である場合、ヒドロシリル化産物は不飽和アミン化合物の内部付加産物および異性化産物を基本的に含まない。ここで、「基本的に含まない」は、ヒドロシリル化産物の総重量を基準にして 10 wt % 以下、好ましくは 5 wt % を意味する。「内部付加産物を基本的に含まない」は、シリコーンが末端炭素に付加されることを意味する。

20

【0083】

本発明の金属錯体はシリル化ポリウレタンを調製するためのプロセスにおいても使用でき、式(I)の錯体もしくは式(II)の活性化錯体の存在下において、末端不飽和ポリウレタンポリマーとシリルヒドリドとを接触させるステップを含む。

【0084】

以下の実施例は例示を意味し、本発明の範囲の何らかの限定を意味するものではない。他に明示されない限りすべての部およびパーセントは重量に基づくもので、すべての温度は摂氏である。

【実施例】

30

【0085】

概論

【0086】

すべての空気および湿気に感受性の高い操作は、標準的な真空ライン、Shlenk およびカニューレ法、または精製窒素雰囲気を含有する MBraun 不活性雰囲気ドライボックスを用いて実施された。空気および湿気に感受性の高い操作のための溶媒は、文献的な手順を用いて最初に乾燥され脱酸素化された。例として、Pangborn らの Organometallics 1996, 15, 1518 を参照できる。

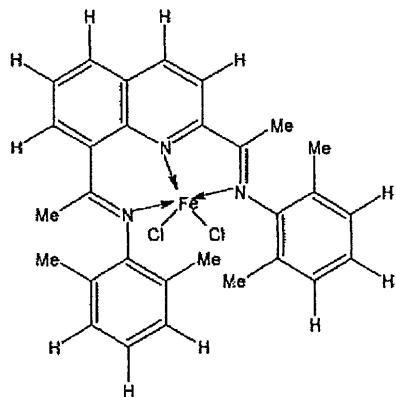
【0087】

実施例 1 活性化剤として Mg (ブタジエン) · 2 THF および触媒前駆体として (2,6-Me²キノリン) FeCl₂ を用いる 1-オクテンとメチルビス (トリメチルシリルオキシ) シラン (MD^HM) のヒドロシリル化

40

【0088】

下記構造である、触媒前駆体、[2,8-ビス(2,6-ジメチル-C₆H₃N=CCH₃)C₉H₅N] 鉄ジクロライド (以下、(2,6-Me²キノリン) FeCl₂) は、Zhang, S. ; Sun, W. ; Xiao, T. ; Hao, X. Organometallics, 2010, 29 (5), pp 1168 - 1173 に従って合成された。



10

【0089】

不活性雰囲気において、攪拌子を入れたシンチレーションバイアルに0.100グラム(0.89ミリモル)の1-オクテンと0.192グラム(0.86ミリモル、0.97当量対オレフィン)のMD^HMを入れ、0.004グラム(0.01ミリモル)の(2,6-Me²キノリン)FeCl₂(1mol%対シラン)および0.003グラム(0.015ミリモル)のMg(ブタジエン)・2THFを加えた。反応を一時間攪拌し、空气中で急冷し、ガスクロマトグラフィー(GC)およびNMRで分析したところ、目的のシリル化産物へ70%の転換を示した。目的の逆マルコフニコフ付加産物および未反応の出発原料のみが認められた。1-オクテンの異性化もしくはそれから誘導されるヒドロシリル化産物はいずれも認められなかった。

20

【0090】

実施例2 活性化剤としてNaEt₃BHおよび触媒前駆体として(2,6-Me²キノリン)FeBr₂を用いる1-オクテンとメチルビス(トリメチルシリルオキシ)シラン(MD^HM)のヒドロシリル化

【0091】

触媒前駆体、[2,8-ビス(2,6-ジメチル-C₆H₃N=CCH₃)C₉H₅N]ジブロマイド(以下、(2,6-Me²キノリン)FeBr₂)は、次のように調製した。シンチレーションバイアルに0.150グラム(0.357ミリモル)の2,8-ビス(1-アリールイミノエチル)キノリンと0.077グラム(0.357ミリモル)の臭化鉄(II)を入れ、10mlのTHFを加えた。反応を一晩攪拌し、THFの体積をおよそ5mlまで減少させた。その後、10mlのペンタンを加え、生成物を沈殿させた。緑の粉末をフリット上で回収し、減圧乾燥し、0.210グラム(92%)の(2,6-Me²キノリン)FeBr₂を得た。

30

【0092】

ヒドロシリル化：実施例1と同様の方法で行った。但し、0.100グラム(0.89ミリモル)の1-オクテンと0.192グラム(0.86ミリモル、0.97当量対オレフィン)のMD^HM、その後、0.010グラム(0.02ミリモル)の(2,6-Me²キノリン)FeBr₂(2mol%対シラン)と0.040ml(0.04ミリモル)の1M NaEt₃BHトルエン溶液を用いた。反応を一時間攪拌し、空气中で急冷し、GCで分析したところ、目的のシリル化産物へ70%の転換を示した。目的の逆マルコフニコフ付加産物および未反応の出発原料のみが認められた。1-オクテンの異性化もしくはそれから誘導されるヒドロシリル化産物はいずれも認められなかった。

40

【0093】

実施例3 活性化剤としてMg(ブタジエン)・2THFおよび触媒前駆体として(2,6-Me²キノリン)FeBr₂を用いる1-オクテンとメチルビス(トリメチルシリルオキシ)シラン(MD^HM)のヒドロシリル化

【0094】

実施例1と同様の方法で行った。但し、0.100グラム(0.89ミリモル)の1-オクテンと0.192グラム(0.86ミリモル、0.97当量対オレフィン)のMD^HM

50

、その後、0.010グラム(0.02ミリモル)の(^{2,6-Me₂}キノリン)Fe(CH2SiMe3)₂と0.007グラム(0.03ミリモル)のMg(ブタジエン)・2THFを用いた。反応を室温(23)で一時間攪拌し、空気中で急冷し、GCで分析したところ、目的のシリル化産物へ50%の転換を示した。目的の逆マルコフニコフ付加産物および未反応の出発原料のみが認められた。1-オクテンの異性化もしくはそれから誘導されるヒドロシリル化産物はいずれも認められなかった。

【0095】

実施例4 (^{2,6-Me₂}キノリン)Fe(CH2SiMe3)₂の調製

【0096】

丸底フラスコに、0.075グラム(0.12ミリモル)の(^{2,6-Me₂}キノリン)FeBr₂を入れ、およそ10mlのジエチルエーテルを加えた。フラスコを-35へ冷却し、0.023グラム(0.24ミリモル)のLiCH₂SiMe₃とおよそ10mlのジエチルエーテルの溶液を加えた。スラリーを攪拌し、周囲温度まで温めた。一時間攪拌した後、反応混合物をセライトを通してろ過し、揮発物は真空で除去した。生じた赤紫色の固体をおよそ5mlの冷ペンタンで洗浄し、0.060グラム(73%)の(^{2,6-Me₂}キノリン)Fe(CH2SiMe3)₂を得た。¹H NMR = 294.4 1、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。(^{2,6-Me₂}キノリン)Fe(CH2SiMe3)₂の構造は、式(I)で表され、式中、R₁、R₂、R₃が-CH₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₃₀およびR₃₁がH、そしてL₁およびL₂が共に-CH₂Si(CH₃)₃である。

【0097】

実施例5 (^{2,6}-キノリン)Fe(CH2SiMe3)₂を用いる1-オクテンとメチルビス(トリメチルシリルオキシ)シラン(MD^HM)のヒドロシリル化

【0098】

不活性雰囲気において、攪拌子を入れたシンチレーションバイアルに0.100グラム(0.89ミリモル)の1-オクテンと0.192グラム(0.86ミリモル、0.97当量対オレフィン)のMD^HMを入れ、0.010グラム(0.02ミリモル)の(^{2,6-Me₂}キノリン)Fe(CH2SiMe3)₂を加えた。反応を60で一時間攪拌し、空気中で急冷し、GCで分析したところ、目的のシリル化産物へ40%の転換を示した。1-オクテンの異性化もしくはそれから誘導されるヒドロシリル化産物はいずれも認められなかった。

【0099】

上述の記載が多くの具体例を含有するが、これらの具体例は本発明の範囲の限定としては考えられるべきでなく、単にそれらの好ましい実施態様の例示であるとして考えられるべきである。当業者は、ここに添付される請求項によって定義される本発明の範囲及び精神に入る多くの他の可能な改変を想到するであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2011/061751						
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07F15/02 C07F7/08 ADD.								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 80%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 10%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td> SUZANNE C. BART ET AL: "Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilation", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 126, no. 42, 1 October 2004 (2004-10-01), pages 13794-13807, XP55017048, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja046753t the whole document ----- </td> <td>1-25</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	SUZANNE C. BART ET AL: "Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilation", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 126, no. 42, 1 October 2004 (2004-10-01), pages 13794-13807, XP55017048, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja046753t the whole document -----	1-25
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
A	SUZANNE C. BART ET AL: "Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilation", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 126, no. 42, 1 October 2004 (2004-10-01), pages 13794-13807, XP55017048, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja046753t the whole document -----	1-25						
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.								
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed								
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family								
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report							
30 January 2012	07/02/2012							
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bader, Karl Günther							

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 07 F 19/00 (2006.01)	C 07 F 19/00	
C 07 F 15/02 (2006.01)	C 07 F 15/02	C S P
C 07 F 7/08 (2006.01)	C 07 F 7/08	W

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T
J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R
0, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H
U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI
, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN

(74) 代理人 100076680

弁理士 溝部 孝彦

(74) 代理人 100121061

弁理士 西山 清春

(72) 発明者 トンドロー, アーロン, エム

スイス連邦 8 0 4 6 チューリッヒ, ゲオルグ・ケンブ・シュトラーセ・ 2 9

(72) 発明者 チリク, ポール, ジェイ

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・ドライブ・ 3

(72) 発明者 デリス, ヨハネス, ゲー.ペー.

オランダ王国 4 6 1 7 エンイエー・ベルヘン・オプ・ゾーム, ヴィーゼンディーケ・ 3

(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 ルイス, ケンリック, エム

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, フーラブッシュ, タリータウン・ロード・ 1 9 2 6

F ターム(参考) 4G169 AA04 AA06 AA08 AA09 AA10 BA01A BA02A BA05A BA08A BA21C

BA22A BA27A BA27B BB08A BC02C BC04C BC10A BC10C BC16C BC62A

BC66A BC66B BC67A BC68A BD12A BE03C BE14A BE14B BE33A BE33B

BE35C BE37A BE37B BE38A BE38B CB25 DA02 FA01 FA08 FB45

FC04

4H006 AA01 AA02 AA03 AB40 BA18

4H049 VN01 VP03 VQ02 VR22 VR23 VR41 VR42 VT16 VU33 VW02

4H050 AA01 AA02 AA03 AB40