



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 105228744 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201480028559.3

(22) 申请日 2014.05.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105228744 A

(43) 申请公布日 2016.01.06

(30) 优先权数据
61/823,599 2013.05.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.16

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/038082 2014.05.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/186513 EN 2014.11.20

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司
地址 美国纽约

(72) 发明人 朱莉·L·波伊尔
阿罗波·库马尔·罗伊

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 杨生平

(51) Int.Cl.
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

(56) 对比文件
TW 201235103 A1, 2012.09.01
TW 201235355 A1, 2012.09.01

Kathrin Junge. Iron-catalyzed
Reduction of Carboxylic Ester to
Alcohols.《European Journal of Organic
Chemistry》.2013, (第11期), 第2061-2065页.
Nadim S. Shaikh. A Convenient and
General Iron-Catalyzed Hydrosilylation of
Aldehydes.《ORGANIC LETTERS》.2007, 第9卷 (第
26期), 第5429-5432页.

Hisao Nishiyama. An iron-catalysed
hydrosilylation of ketones.《Chemical
Communications》.2006, (第7期), 第760-762页.

Kaverin. v. v. reaction of polar olefins
with methyldichlorosilane on nickel-
containing catalytic systems.《Chemischer
Informationsdienst》.1980, 第11卷 (第4期),

Philip Boudjouk. Exclusive β -
hydrosilylation of acrylates catalyzed
by copper-tetramethylenediamine.《Journal
of Organometallic Chemistry》.1993, 第443卷
(第2期), 第C41-C43页.

萧斌. 硅氢加成反应催化剂研究进展.《化工
新型材料》.2005, 第33卷 (第10期), 第49-51页.

Kathrin Junge等. Copper-Catalyzed
Enantioselective Hydrosilylation of
Ketones by Using Monodentate
Binaphthophosphine Ligands.《CHEMISTRY A
EUROPEAN JOURNAL》.2009, 第16卷 (第1期), 第
68-73页.

审查员 谢仁峰

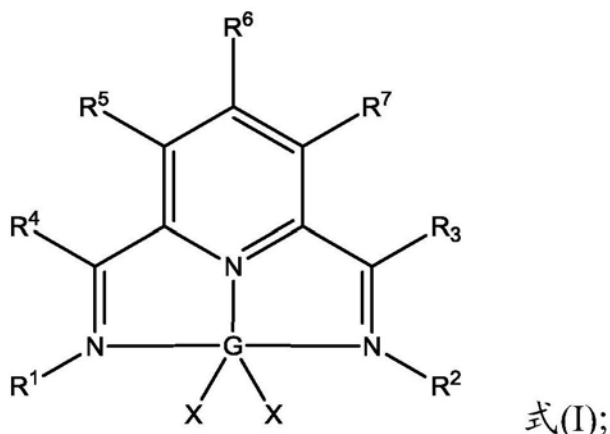
权利要求书4页 说明书15页

(54) 发明名称
用甲硅烷基氢化物活化金属盐及其在氢化
硅烷化反应中的应用

(57) 摘要

本发明通常涉及用甲硅烷基氢化物活化的
过渡金属盐, 更具体地涉及铁盐、镍盐、钴盐、锰
盐和钨盐, 及其作为有效的氢化硅烷化催化剂的
应用。

1. 一种用于在式 (I)、式 (II) 或其组合的金属配合物存在的情况下, 用甲硅烷基氢化物对包含至少一个碳-碳不饱和基团的不饱和化合物氢化硅烷化的方法:



GX_n 式 (II);

其中, 所述方法包括用甲硅烷基氢化物和促进剂化合物活化所述金属配合物, 并且G是Mn、Fe、Ni、Ru或Co; 每次出现的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷独立地为H、C1-18烷基、C1-18取代烷基、芳基、取代芳基或惰性基团, 其中任两个相互邻近的R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷合起来可形成取代的或未取代的、饱和的或不饱和的环状结构的环, 其中不为氢的R¹-R⁷任选地含有至少一个杂原子; 式 (I) 中的X为阴离子; 式 (II) 中的X为阴离子或氧原子, 且n=1-3, 包括非整数; 和

其中所述促进剂化合物选自吡啶 (二) 亚胺化合物。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中采用单一的甲硅烷基氢化物用于活化所述金属配合物以及用于所述氢化硅烷化反应。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述甲硅烷基氢化物选自苯基硅烷。

4. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述甲硅烷基氢化物是三乙氧基硅烷。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中用于活化所述金属配合物的甲硅烷基氢化物不同于与所述不饱和化合物进行氢化硅烷化的甲硅烷基氢化物。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中用于活化所述金属配合物的甲硅烷基氢化物选自苯基硅烷和三乙氧基硅烷, 且与所述不饱和化合物进行氢化硅烷化的甲硅烷基氢化物选自R¹⁰_aSiH_{4-a}、(RO)_aSiH_{4-a}、Q_uT_vT_p^HD_wD_x^HM_yM_z和其两种或多种的组合, 其中Q是SiO_{4/2}, T是R⁴SiO_{3/2}, T^H是HSiO_{3/2}, D是R¹¹₂SiO_{2/2}, D^H是R¹¹HSiO_{2/2}, M^H是HR¹¹₂SiO_{1/2}, M是R'₃SiO_{1/2}, 每次出现的R和R'独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代烷基, 其中R¹⁰和R¹¹任选地含有至少一个杂原子, 每次出现的a独立地为1-3的值, p为0-20, u为0-20, v为0-20, w为0-1000, x为0-1000, y为0-20且z为0-20, 条件是p+x+y等于1-3000, 且所述甲硅烷基氢化物中的所有元素的化合价是满足要求的。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述促进剂具有大于9.7的pK_b。

8. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述促进剂是^{Me}sPDI (2, 4, 6, -Me₃C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N)。

9. 根据权利要求1所述的方法, 其中式 (I) 是^{Me}sPDIFeCl₂ (2, 4, 6, -Me₃C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃NFeCl₂)。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中式(I)或(II)中的X选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、烯醇化物、乙酰丙酮化物、 $CF_3R^8SO_3^-$ 或 R^9COO^- ,其中 R^8 为共价键或C1-C6亚烷基,且 R^9 为C1-C10取代或未取代的烃基,任选地含有一个杂原子。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述不饱和有机基体含有内烯烃。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述方法产生内部加成产物。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述内部加成产物被转化为内醇。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法产生内部加成产物。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述内部加成产物被转化为内醇。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中式(I)的配合物固定于支撑物上。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述支撑物选自碳、二氧化硅、氧化铝、 $MgCl_2$ 、氧化锆、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(氨基苯乙烯)、树状聚合物,和其组合。

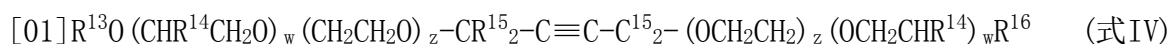
18. 根据权利要求17所述的方法,其中 R^1 - R^7 中的至少一个含有与所述支撑物共价键合的官能团。

19. 根据权利要求1所述的方法,其中用于对所述不饱和化合物氢化硅烷化的甲硅烷基氢化物选自 $R^{10}_aSiH_{4-a}$ 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 和其两种或多种的组合,其中Q是 $SiO_{4/2}$,T是 $R^4SiO_{3/2}$, T^H 是 $HSiO_{3/2}$,D是 $R^{11}_2SiO_{2/2}$, D^H 是 $R^{11}HSiO_{2/2}$, M^H 是 $HR^{11}_2SiO_{1/2}$,M是 $R'^3SiO_{1/2}$,每次出现的R和 R' 独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代烷基,其中 R^{10} 和 R^{11} 任选地含有至少一个杂原子,每次出现的a独立地为1-3的值,p为0-20,u为0-20,v为0-20,w为0-1000,x为0-1000,y为0-20且z为0-20,条件是 $p+x+y$ 等于1-3000,且所述甲硅烷基氢化物中的所有元素的化合价是满足要求的。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中p、u、v、y和z为0-10,且w和x为0-100,其中 $p+x+y$ 等于1-100。

21. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有不饱和基团的化合物选自烷基封端的烯丙基聚醚、乙烯基官能化的烷基封端的烯丙基或甲代烯丙基聚醚、末端不饱和的胺、炔烃、C2-C18烯炔、不饱和的烷基或环烷基环氧化物、末端不饱和丙烯酸酯或丙烯酸甲酯、不饱和芳基醚、芳烯基或芳炔基、不饱和环烷烃、内烯烃、不饱和酸或酯、乙烯基官能化的聚合物或低聚物、链烯基官能的硅烷,链烯基官能的硅氧烷,乙烯基官能化的硅烷、乙烯基官能化的硅氧烷,及其组合。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含有不饱和基团的化合物是具有以下通式的聚氧化烯:



[02]或



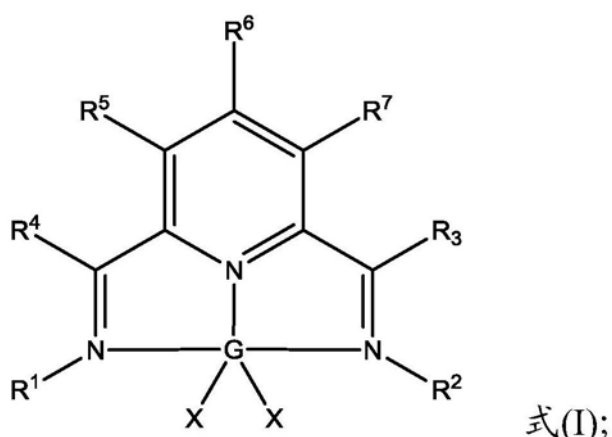
其中每次出现的 R^{12} 是含有2-10个碳原子的不饱和有机基团,每次出现的 R^{13} 独立地为氢、乙烯基或1-8个碳原子的聚醚封端基团,每次出现的 R^{14} 和 R^{15} 独立地为单价的烃基但 R^{15} 也可选自氢,每次出现的 R^{16} 为乙烯基或1-8个碳原子的聚醚封端基团,每次出现的z为0-100且每次出现的w为0-100。

23. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在 -40°C ~ 200°C 的温度下进行。

24. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在惰性气氛下进行。
25. 根据权利要求1所述的方法,其中所述方法在无溶剂或在选自烃类、卤代烃类、醚类及其组合的溶剂的存在下进行。
26. 根据权利要求1所述的方法,其中式(II)是硬脂酸亚铁。
27. 根据权利要求1所述的方法,其中式(II)是铁氧化物。
28. 根据权利要求1所述的方法,其还包括从氢化硅烷化的产物中去除所述配合物和/或其衍生物。
29. 由根据权利要求1的方法生产的组合物,其中所述组合物含有所述催化剂和/或其衍生物。
30. 由权利要求1的方法生产的组合物,其中所述含有不饱和基团的化合物为烷基封端的烯丙基聚醚;并且其中所述组合物基本不含未反应的烷基封端的烯丙基聚醚及其异构化产物。
31. 由权利要求1的方法生产的组合物,其中所述含有至少一个不饱和基团的化合物为乙烯基官能化的硅酮。
32. 根据权利要求1所述的方法,其中所述甲硅烷基氢化物、不饱和化合物、促进剂和金属配合物被提供于一种溶液中。
33. 根据权利要求1所述的方法,其包括向包含所述金属配合物的溶液中加入包含所述甲硅烷基氢化物、不饱和化合物和促进剂的溶液。
34. 根据权利要求1所述的方法,其包括 (a) 提供包含所述金属配合物和促进剂的溶液,和 (b) 向 (a) 的溶液中加入包含所述甲硅烷基氢化物和饱和化合物的溶液。
35. 一种用于对含有甲硅烷基氢化物和含有至少一个碳-碳不饱和基团的化合物的组合物氢化硅烷化的方法,所述方法包含:

在活化甲硅烷基氢化物、促进剂化合物和金属配合物存在的情况下,使基体甲硅烷基氢化物与含有至少一个不饱和基团的化合物反应,以产生含有所述配合物和/或其衍生物的氢化硅烷化产物,

其中所述金属配合物选自式(I)、式(II)配合物或其组合,其中式(I)是



式(II)是 GX_n ;G是Mn、Fe、Ni、Ru或Co;每次出现的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 独立地为H、C1-18烷基、C1-18取代烷基、芳基、取代芳基或惰性基团,其中任两个相互邻近的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 合起来可形成为取代的或未取代的、饱和的或不饱和的环状结构的环,其中不为氢的

R^1-R^7 任选地含有至少一个杂原子；式(I)中的X为阴离子；式(II)中的X为阴离子或氧原子，且 $n=1-3$ ，包括非整数；和

其中所述促进剂化合物选自吡啶(二)亚胺化合物。

36. 根据权利要求35所述的方法，其中所述基体甲硅烷基氢化物也是所述活化甲硅烷基氢化物，并且可作为单一材料加入。

37. 根据权利要求36所述的方法，其中所述基体甲硅烷基氢化物是苯基硅烷。

38. 根据权利要求36所述的方法，其中所述基体甲硅烷基氢化物是三乙氧基硅烷。

39. 根据权利要求35所述的方法，其中所述基体甲硅烷基氢化物不同于所述活化甲硅烷基氢化物。

40. 根据权利要求35所述的方法，其中所述活化甲硅烷基氢化物为苯基硅烷。

41. 根据权利要求35所述的方法，其中所述活化甲硅烷基氢化物是三乙氧基硅烷。

42. 根据权利要求35所述的方法，其中所述反应步骤包含(a)提供所述金属配合物、促进剂和活化甲硅烷基氢化物的混合物，(b)提供所述基体甲硅烷基氢化物和饱和化合物的混合物，并且将(b)加至(a)。

43. 根据权利要求35所述的方法，其中所述反应步骤包含(a)提供所述金属配合物、饱和化合物、促进剂和活化甲硅烷基氢化物的混合物(b)提供包含所述基体甲硅烷基氢化物的组合物，并且将(b)加至(a)。

44. 根据权利要求35所述的方法，其中所述反应步骤包含(a)提供所述金属配合物、所述基体甲硅烷基氢化物、促进剂和活化甲硅烷基氢化物的混合物(b)提供包含所述饱和化合物的组合物，并且将(b)加至(a)。

45. 根据权利要求1所述的方法，其中所述促进剂与所述金属配合物的摩尔比为1000:1至1:1。

46. 根据权利要求1所述的方法，其中所述促进剂与所述金属配合物的摩尔比为10:1至1:1。

47. 根据权利要求35所述的方法，其中所述促进剂与所述金属配合物的摩尔比为1000:1至1:1。

48. 根据权利要求35所述的方法，其中所述促进剂与所述金属配合物的摩尔比为10:1至1:1。

用甲硅烷基氢化物活化金属盐及其在氢化硅烷化反应中的应用

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在2013年5月15日提交的美国临时申请系列号61/823,599的权益,其通过引用的方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 本申请通常涉及用甲硅烷基氢化物活化的过渡金属盐,更具体地涉及铁盐、镍盐、钴盐、锰盐和钨盐,及其作为有效的氢化硅烷化催化剂的应用。

背景技术

[0004] 氢化硅烷化化学,涉及甲硅烷基氢化物和不饱和有机基团之间的反应,是商业硅氧烷产品合成路线的基础,所述商业硅氧烷产品例如硅氧烷表面活性剂、硅油和硅烷,以及许多加成固化产物如密封剂、粘合剂和硅氧烷基涂料。传统地,氢化硅烷化反应已经典型地由贵金属催化剂,例如铂或铑的金属配合物催化。

[0005] 各种贵金属配合物催化剂是本领域已知的。例如,美国专利号3,775,452公开了一种含不饱和硅氧烷作为配体的铂配合物。这种类型的催化剂被称为Karstedt催化剂。已经在文献中描述的其他示例性的铂基氢化硅烷化催化剂包括如在美国专利号3,159,601中公开的Ashby催化剂,如在美国专利号3,220,972中公开的Lamoreaux催化剂,以及如在Speier, J.L., Webster J.A. and Barnes G.H., J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957) 中公开的Speier催化剂。

[0006] 尽管这些贵金属化合物和配合物被广泛接受作为用于氢化硅烷化反应的催化剂,但是它们有几个明显的缺点。一个缺点是,贵金属配合物催化剂在催化某些反应中是效率低的。例如,烯丙基聚醚与硅烷在使用贵金属配合物催化剂进行氢化硅烷化的情况下,相对于硅烷的量需要使用过量的烯丙基聚醚以补偿催化剂效率的不足,以便保证硅烷完全转化为有用的产物。当氢化硅烷化反应完成时,这些过量的烯丙基聚醚必须要么:(A)通过额外的步骤除去,这是不符合成本效益的,或是(B)留在产物中,这导致该产物在最终应用中性能降低。另外,烯丙基聚醚通过传统贵金属催化剂的氢化硅烷化通常导致显著量的不希望的副产物如烯烃异构体,这又可能导致不希望的有气味的副产物化合物的形成。

[0007] 而且,由于贵金属的高价格,来源于这些金属的催化剂可构成硅氧烷配制成本的显著比例。在过去的二十年,贵金属包括铂的全球需求急剧增加,推动价格上涨了几百倍,从而促进了有效的、低成本的替代催化剂的需求。

[0008] 作为贵金属的替代物,某些铁配合物作为适合用作酮和/或醛氢化硅烷化的催化剂已被公开。说明性地,技术期刊文章已公开,通过磷化氢或氮化合物处理的铁盐在长的反应时间中催化活性双键例如醛和酮的氢化硅烷化反应(Beller et al. Organic Letters, 2007, 26, 5429-5432; Beller et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 2497-2501; Nishiyama et al. Tetrahedron Letters, 2008, 49, 110-113.)。Nishiyama (Chem. Commun. 2007, 760-

762.)报道了醋酸亚铁和2,6-(2,4,6-Me₃-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N^(Mes)PDI)在甲基(4-苯基)苯基酮的氢化硅烷化中的低活性(在65℃下20h后为7%)。

[0009] 某些铁配合物作为适合用作烯氢化硅烷化的催化剂也已被公开。例如,已表明Fe(CO)₅在高温下催化氢化硅烷化反应(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)。然而,也形成了不希望的副产物如不饱和甲硅烷基烯烃,其从脱氢的硅烷化产生。

[0010] 含有在苯胺环的邻位用异丙基取代的吡啶二亚胺(PDI)配体的五配位Fe(II)配合物已被用于不饱和烃(1-己烯)与一级和二级硅烷如PhSiH₃或Ph₂SiH₂的氢化硅烷化(Bart et al., J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794; Archer, A.M. et al. Organometallics 2006, 25, 4269)。然而,这些催化剂的局限性之一是,它们仅在上述的一级和二级苯基取代的硅烷中是有效的,而在例如,三级或烷基取代的硅烷如Et₃SiH,或用烷氧基取代的硅烷如(EtO)₃SiH中不是有效的。

[0011] 近来,已发现新型并且廉价的含有三齿氮配体的Fe、Ni、Co和Mn配合物选择性催化氢化硅烷化反应,如在共同未决的美国专利第8,236,915和8,415,443号中所描述的。Chirik已报道了无催化活性的Fe(PDI)₂种类的形成。所述不希望的Fe(PDI)₂是通过用还原剂Na(Hg)处理PDI-FeBr₂形成的。当在存在过量的游离PDI情况下进行还原时,产生更多的Fe(PDI)₂种类(Chirik et al. Inorg. Chem. 2010, 49, 2782-2792. Chirik et al. Inorg. Chem. 2009, 48, 4190-4200)。

[0012] 然而,这些新型的非贵金属基催化剂的局限之一在于,它们通常对空气和水分非常敏感,并因此在使用前如果暴露于空气或水分中,它们未必会表现良好或一致。由于这个原因,这些催化剂往往在密封的惰性条件下如在干燥的箱子中进行制备和储存。由于在工业规模中大规模安装和使用这样高的惰性气氛设备是不切实际的,这些催化剂在商业环境中的使用在经济上可能是价格过高的。因此,工业上需要不要求在惰性条件下制备和储存的非贵金属基催化剂。

[0013] 本领域已知原位活化催化剂前体的方法。最熟知的实例是通过甲基铝氧烷(MAO)活化Ziegler-Natta催化剂用于由丙烯生产聚丙烯(Y.V. Kissin Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts, Elsevier, 2008, Chapter 4)。

[0014] 也已知其他的催化剂活化的实例。美国专利第5,955,555号公开了通过聚甲基铝氧烷(PMAO)活化某些铁或钴PDI二价阴离子配合物用于烯烃的聚合。美国专利第4,729,821号公开了通过应用电势原位活化Ni催化剂用于乙烷和乙烯的氢解。Martinez等证明了在通过芳基化合物的C-H键活化的C-C键形成反应中通过膦配体原位活化[RuCl₂(p-cym)]₂配合物(J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 7887)。Yi等描述了原位形成阳离子钪氢化物配合物,其催化涉及C-H键活化的芳基酮和烯烃的特定选择的分子间的偶联反应(Organometallics, 2009, 28, 426)。最近,Thomas等已描述了通过乙基溴化镁活化碱金属配合物(Adv. Synth. Catal. 2014, 356 (2-3), 584-590)。

[0015] 已描述了非贵金属基催化剂用于烯烃氢化硅烷化反应的原位活化(见美国专利申请公开2012/013106A1)。然而,这种活化采用NaBEt₃H,其对于空气敏感并且与烷氧基硅烷不相容。已知烷氧基硅烷通过强大的氢化物供体如碱金属硼氢化物或碱金属氢化物经受危

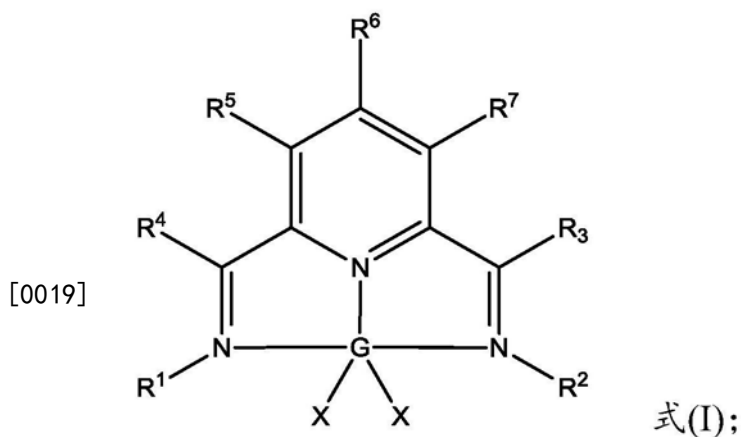
险的歧化反应(Woo,H.;Song,S.;Cho,E.;Jung,I.;Bull.Korean Chem.Soc.1996,17,123-125.Itoh,M.;Ihoue,K.;Ishikawa,J.;Iwata,K.J.Organomet.Chem.,2001,6291-6.)。

[0016] 在氢化硅烷化工业中有对于使用温和的并且与烷氧基硅烷也相容的还原剂活化非贵金属催化剂的方法的持续的需求。本发明为该需求提供了一个方案。

发明内容

[0017] 在一个方面,本发明提供了一种用于在金属配合物存在的情况下,通过用甲硅烷基氢化物和促进剂化合物活化所述金属配合物而对不饱和化合物氢化硅烷化的方法。

[0018] 在一个方面,本发明提供了一种用于在式(I)、式(II)金属配合物或其组合存在的情况下,用甲硅烷基氢化物对包含至少一个不饱和基团的不饱和化合物氢化硅烷化的方法:

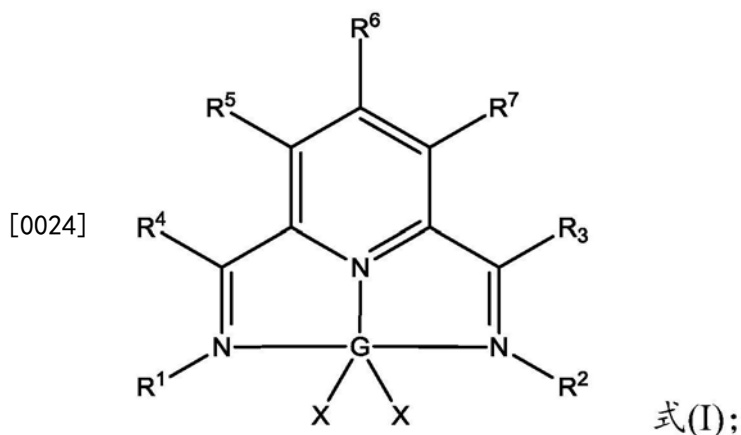


[0020] 其中,所述方法包括用甲硅烷基氢化物和促进剂化合物活化所述金属配合物,并且G是Mn、Fe、Ni、Ru或Co;每次出现的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 独立地为H、C1-18烷基、C1-18取代烷基、芳基、取代芳基或惰性基团,其中任两个相互邻近的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 合起来可形成为取代的或未取代的、饱和的或不饱和的环状结构的环,其中不为氢的 R^1 - R^7 任选地含有至少一个杂原子;式(I)中的X为阴离子;式(II)中的X为阴离子或氧原子,且 $n=1-3$,包括非整数。

[0021] 在另一方面,本发明提供了一种用于对含有甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物的组合物氢化硅烷化的方法,所述方法包括:

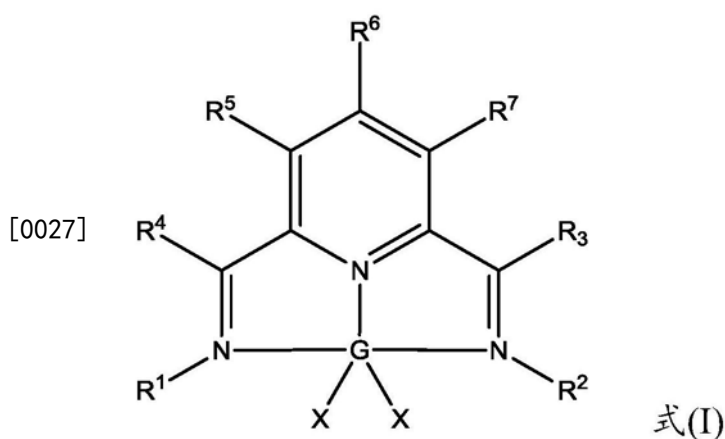
[0022] 在活化甲硅烷基氢化物、促进剂化合物和金属配合物存在的情况下,使基体甲硅烷基氢化物与含有至少一个不饱和基团的化合物反应,以产生含有所述配合物和/或其衍生物的氢化硅烷化产物,

[0023] 其中,所述金属配合物选自式(I)、式(II)配合物或其组合,其中式(I)是:



[0025] 式 (II) 是 GX_n ; G 是 Mn、Fe、Ni、Ru 或 Co; 每次出现的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 独立地为 H、C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基、取代芳基或惰性基团, 其中任两个相互邻近的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 合起来可形成为取代的或未取代的、饱和的或不饱和的环状结构的环, 其中不为氢的 R^1 - R^7 任选地含有至少一个杂原子; 式 (I) 中的 X 为阴离子; 式 (II) 中的 X 为阴离子或氧原子, 且 $n=1-3$, 包括非整数。

[0026] 在又一方面, 本发明涉及一种用于对含有甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物的组合物氢化硅烷化的方法, 所述方法包括: (i) 提供包含甲硅烷基氢化物、含有至少一个不饱和基团的化合物和式 (I) 的配合物的混合物; (ii) 任选地在溶剂存在的情况下, 使所述混合物与活化甲硅烷基氢化物和促进剂化合物接触, 以使基体甲硅烷基氢化物与含有至少一个不饱和基团的化合物反应以产生含有所述配合物和/或其衍生物的氢化硅烷化产物, 和 (iii) 任选地从所述氢化硅烷化产物去除所述配合物和/或其衍生物, 其中, 式 (I) 是:



[0028] 其中 G 是 Mn、Fe、Ni、Ru 或 Co; 每次出现的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 独立地为 H、C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基、取代芳基或惰性基团, 其中任两个相互邻近的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 合起来可形成为取代的或未取代的、饱和的或不饱和的环状结构的环, 其中不为氢的 R^1 - R^7 任选地含有至少一个杂原子。

[0029] 在又一方面, 本发明涉及一种用于对含有甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物的组合物氢化硅烷化的方法, 所述方法包括: (i) 提供包含甲硅烷基氢化物、含有至少一个不饱和基团和式 (II) 的配合物的混合物; (ii) 任选地在溶剂存在的情况下, 使所述混合物与活化甲硅烷基氢化物和促进剂化合物接触, 以使基体甲硅烷基氢化物与含

有至少一个不饱和基团的化合物反应以产生含有所述配合物和/或其衍生物的氢化硅烷化产物,和(iii)任选地从所述氢化硅烷化产物去除所述配合物和/或其衍生物,其中,式(II)是 GX_n ,其中G是Fe、Ru、Ni、Mn或Co;X为阴离子或氧原子,且 $n=1-3$,包括非整数。

具体实施方式

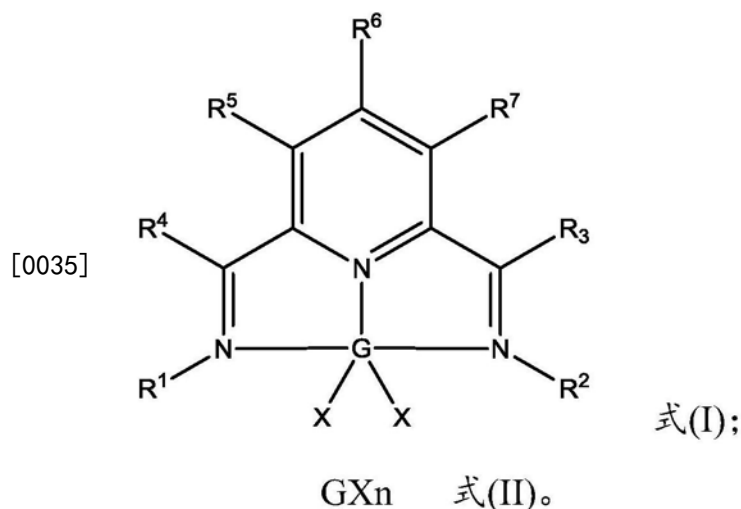
[0030] 如今已惊奇地发现,多种金属盐和金属化合物能够被甲硅烷基氢化物原位活化以生成以相同或不同的甲硅烷基氢化物或甲硅烷氧基氢化物对不饱和烃氢化硅烷化的有效催化剂。所述原位活化允许使用者在反应发生时精确控制,极大地促进了活化过程,并且使用了非常温和的活化剂。这种水平的控制可有助于所述方法制备的材料商业生产,以及所述产物在应用中的下游使用。

[0031] 本文所用的“原位”意在包括,但不限于以下情况:(1)当在不饱和化合物和甲硅烷基氢化物的反应混合物中存在前体时,通过使金属基前体和促进剂与甲硅烷基氢化物接触以活化式(I)和(II)的金属基配合物、盐或化合物;和(2)通过使金属前体和促进剂与活化甲硅烷基氢化物接触来活化式(I)和(II)的金属基配合物、盐或化合物以提供混合物,稍后使所述混合物与基体甲硅烷基氢化物和饱和化合物接触。“稍后”是指少于24小时的时间段,优选少于2小时,更优选少于30分钟,取决于所使用的特定催化剂前体和活化甲硅烷基氢化物和促进剂的性质。

[0032] 本文所用的“活化甲硅烷基氢化物”是具有至少一个SiH单元的有机硅烷或烷氧基硅烷,特别是在促进剂存在的情况下,使金属盐、化合物或配合物催化氢化硅烷化反应。活化甲硅烷基氢化物的效力可由本领域技术人员进行试验确定。

[0033] 本文所用的“不饱和”是指一个或多个双键或三键。在一个优选的实施方案中,它是指碳-碳双键或三键。

[0034] 所述方法包含在活化甲硅烷基氢化物、促进剂化合物和金属配合物存在的情况下,使基体甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物反应,以形成包含所述配合物和/或其衍生物的产物。所述金属配合物选自式(I)、式(II)配合物或其两种或多种的组合:



[0036] 在式(I)和(II)中,G为任意各自价态的Mn、Fe、Ni、Ru或Co。每次出现的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 独立地选自H、C1-18烷基、C1-C18取代烷基、芳基、取代芳基或惰性基团,其中任

两个相互邻近的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 合起来可形成取代的或未取代的、饱和的或不饱和的环状结构的环,其中不为氢的 R^1 - R^7 任选地含有至少一个杂原子。

[0037] 在式(I)中,X为阴离子。在式(II)中,X为阴离子或氧原子,且 $n=1-3$,包括非整数。其中X代表氧原子, GX_n 可代表金属G的氧化物或混合氧化物。将被进一步理解的是,所述金属氧化物或混合氧化物的式将根据金属的性质和氧化态而不同。例如,铁氧化物可由 FeO 、 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) 不同地代表。在一个实施方案中,G为Fe,如Fe(II)或Fe(III)。在一个实施方案中,式(I)或(II)中的X为阴离子,如卤素(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、含有螯合氧的配体如烯醇化物、乙酰丙酮化物、 $CF_3R^8SO_3^-$ 或 R^9COO^- ,其中 R^8 为共价键或C1-C6亚烷基,任选地含有一个或多个杂原子,且 R^9 为C1-C20取代或未取代的烃基,任选地含有一个或多个杂原子。在一个实施方案中,X为 R^9COO^- 。

[0038] 对其中用于实施所述方法相互添加的各成分的方式或顺序不进行特别限制,并且可以根据需要选择。在一个实施方案中,可将基体甲硅烷基氢化物、含有至少一个不饱和基团的化合物、活化甲硅烷基氢化物、促进剂和金属配合物/盐一起加入一种溶液中,然后进行反应。在另一个实施方案中,所述方法包括:提供包含金属配合物/盐、促进剂和活化甲硅烷基氢化物的第一混合物,并向所述第一混合物中加入基体甲硅烷基氢化物和饱和化合物的溶液。在又一个实施方案中,所述方法包括:提供金属盐、促进剂、活化甲硅烷基氢化物和基体甲硅烷基氢化物的第一混合物,并且随后向所述第一混合物中加入饱和化合物。在又一个实施方案中,所述方法包括:提供金属盐、促进剂、活化甲硅烷基氢化物和饱和化合物的第一混合物,并且随后向所述第一混合物中加入基体甲硅烷基氢化物。将被理解的是,上述实施方案中的第一混合物可在加入其他成分之前被加热或进行初步反应。

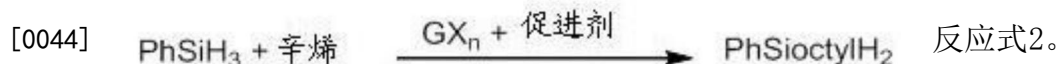
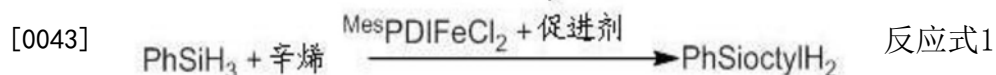
[0039] 在其他实施方案中,所述方法可包括:提供包含金属配合物/盐、促进剂和活化硅烷的第一混合物并加热所述第一混合物;向所述第一混合物中加入饱和化合物以形成第二混合物,并且随后向第二混合物中加入基体甲硅烷基氢化物。在又一个其他实施方案中,所述方法可包括:提供包含金属配合物/盐、促进剂和活化甲硅烷基氢化物的第一混合物并加热所述第一混合物;向所述第一混合物中加入基体甲硅烷基氢化物以形成第二混合物,并且随后向所述第二混合物中加入饱和化合物。

[0040] 如上所述,在一个实施方案中,本发明涉及一种用于对含有甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物的组合物氢化硅烷化的方法,所述方法包括:(i) 提供包含甲硅烷基氢化物、含有至少一个不饱和基团的化合物和式(I)和/或式(II)的配合物的混合物;(ii) 任选地在存在溶剂的情况下,使所述混合物与活化甲硅烷基氢化物和促进剂化合物接触,以使基体甲硅烷基氢化物与含有至少一个不饱和基团的化合物反应以产生含有所述配合物和/或其衍生物的氢化硅烷化产物,和(iii) 任选地从所述氢化硅烷化产物中去除所述配合物和/或其衍生物。

[0041] 也将被理解的是,如前所述,所采用的活化所述金属配合物的甲硅烷基氢化物可以是与饱和化合物反应的相同的甲硅烷基氢化物。在这样的情况下,基体甲硅烷基氢化物和活化甲硅烷基氢化物可以是相同的化合物,并且在所述方法中可采用单一化合物。即,当基体甲硅烷基氢化物也是活化甲硅烷基氢化物时,在所述方法中不需要在单独的步骤中单独添加该物料。

[0042] 根据本发明的方法,在反应式1中示意性地示出了可能的氢化硅烷化反应的实施

方案的非限制性实例：



[0045] 在反应式1和2所阐明的实施方案中,PhSiH₃同时作为基体甲硅烷基氢化物和活化甲硅烷基氢化物起作用。

[0046] 制备本发明的催化剂前体的方法对于本领域技术人员是已知的。式(I)的配合物可通过PDI配体与金属卤化物(如FeBr₂)进行反应制备。通常,PDI配体是通过合适的胺或苯胺与2,6-二乙酰基吡啶和它的衍生物的缩合而制备的。如果需要,PDI配体可通过已知的芳香族取代化学过程进一步改性。制备式(I)的配合物的示例性方法可在Zhang等的Organometallics(2010),29(5),1168-1173中找到。

[0047] 在催化剂活化步骤中可采用各种各样的促进剂。虽然不希望被任何理论或原理所约束,所述促进剂将对于与硅烷化合物的配位具有高亲和性,并且能够促进超配位(hypercoordinate)硅种类的原位形成(见Corriu et al.Chem.Rev.,1993,93,1371-1448)。在本发明的方法中有用的促进剂包括中性或离子化合物,其选自胺、亚胺、羧化物、醚、醇、酮、杂环族化合物或其他含有N和/或O的种类,或其两种或多种的混合物。这些种类可为单配位基或多配位基。促进剂的具体实例包括,但不限于2,6-吡啶(二)亚胺类化合物,例如(2,4,6,-Me₃C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N^(MesPDI)、四甲基乙二胺(TMEDA)、三乙醇胺、乙酰丙酮锂(Liacac)、乙酸钠(NaOAc)、四丁基氟化铵(TBAF)、邻氨基苯酚、二乙酰基吡啶、二甲醇吡啶、膦、频哪醇和咪唑。优选地,所述促进剂是相容的并且不与用于氢化硅烷化反应的基体进行反应。特别地,希望所述促进剂不催化烷氧基硅烷的歧化反应。例如,促进剂^{Mes}PDI不歧化烷氧基硅烷如三乙氧基硅烷。

[0048] 反应成分可任选地置于溶剂中。所述溶剂不受限制并且可以为极性或非极性的。任何溶剂可用于本发明方法中,只要它有利于活化和反应,不产生有害影响。不必须在向混合物中加入其他成分之前将式(I)的配合物或式(II)的盐溶解于任何它所加入的混合物中(例如,加入溶剂、基体、促进剂混合物等的混合物中)。

[0049] 式(I)和(II)的金属种类可被原位活化以生成在选择性催化工业实践的氢化硅烷化反应中有效的反应催化剂。因此,本发明的催化剂前体在制备有用的硅产物中具有实用性,包括但不限于,涂料如防粘涂料、室温硫化胶、密封剂、粘合剂、用于农业和个人护理应用的产品、用于稳定聚氨酯泡沫的硅氧烷表面活性剂以及甲硅烷基或硅氧烷改性的有机聚合物。

[0050] 当用于氢化硅烷化反应的催化剂前体时,式(I)的配合物可被支撑或固定在支撑材料上,所述支撑材料例如碳、二氧化硅、氧化铝、MgCl₂或氧化锆,或在聚合物或预聚物上,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚(氨基苯乙烯)。所述金属配合物也可被支撑在树状聚合物上。

[0051] 在一些实施方案中,出于将本发明的催化剂前体连接到支撑物上的目的,希望所述配合物的R¹-R⁷中的至少一个具有有效共价键合到所述支撑物上的官能团。示例性的官能

团包括但不限于SH、COOH、NH₂或OH基团。

[0052] 在某些实施方案中,二氧化硅支撑的催化剂前体可通过开环易位聚合 (ROMP) 技术制备,如在文献中所讨论的,例如Macromol.Chem.Phys.2001,202,No.5,pages 645-653; Journal of Chromatography A,1025 (2003) 65-71。在一些实施方案中,所述催化剂前体可通过在碱存在的情况下,Si-Cl键合的母体树状聚合物和官能化的PDI之间的反应,固定在树状聚合物的表面,如Kim等在Journal of Organometallic Chemistry 673 (2003) 77-83中所阐明的。

[0053] 用于氢化硅烷化方法的温度范围是-50℃~250℃,优选-10℃~150℃。甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物通常以反应基团的0.5:2至约1:0.8的摩尔比混合,优选0.8:1.3至约1:0.9,最优选1:1的摩尔比。活化甲硅烷基氢化物相对于催化剂前体的摩尔比为约1000:1-1:1,优选约100:1-10:1。促进剂相对于催化剂前体的摩尔比为1000:1-1:1,优选10:1-1:1。反应混合物中催化剂的量以混合物总质量中的金属的ppm水平计算为1-10,000ppm,10-5000ppm,甚至20-2000ppm。对于原位活化,氮气气氛是特别合适的。

[0054] 在氢化硅烷化反应中采用的甲硅烷基氢化物不被特别限制。它可以是选自以下组中的任何化合物: $R^{10}_aSiH_{4-a}$ 、 $(R^{10})_aSiH_{4-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_wD_x^H M_y^H M_z$ 及其两种或多种的组合。所述甲硅烷基氢化物可含有线性、支化或环状结构,或其组合。如本文所用,每次出现的 R^{10} 独立地为C1-C18,优选C1-C10,更优选C1-C6烷基;C1-C18,优选C1-C10,更优选C1-C6取代烷基,其中 R^{10} 任选地含有至少一个杂原子,每次出现的a独立地为1-3的值,每个p、u、v、y和z独立地为0-20的值,w和x为0-1000,条件是p+x+y等于1-3000,且所述甲硅烷基氢化物中的所有元素的化合价是满足要求的。优选地,p、u、v、y和z为0-10,w和x为0-100,其中p+x+y等于1-100。

[0055] 本文所用的“M”基团代表式 $R^{11}_3SiO_{1/2}$ 的单官能团,“D”基团代表式 $R^{11}_2SiO_{2/2}$ 的双官能团,“T”基团代表式 $R^{11}SiO_{3/2}$ 的三官能团,且“Q”基团代表式 $SiO_{4/2}$ 的四官能团,“M^H”基团代表 $HR^{11}_2SiO_{1/2}$,”T^H”代表 $HSiO_{3/2}$,且“D^H”基团代表 $R^{11}HSiO_{2/2}$ 。每次出现的 R^{11} 独立地为C1-C18,优选C1-C10,更优选C1-C6烷基;C1-C18,优选C1-C10,更优选C1-C6取代烷基,其中 R^{11} 任选地含有至少一个杂原子。

[0056] 在实施方案中,所述活化甲硅烷基氢化物可选自一级硅烷、三级硅烷,或其组合。特别适合作为活化甲硅烷基氢化物的化合物的实例包括但不限于PhSiH₃、辛基硅烷、三乙氧基硅烷等。

[0057] 在一个实施方案中,为了反应目的,所述基体甲硅烷基氢化物也是活化甲硅烷基氢化物。在所述基体甲硅烷基氢化物也是活化甲硅烷基氢化物的实施方案中,所述方法不要求单独将该物料加至体系中。例如,提供该基体/活化甲硅烷基氢化物至特定的混合物中足以实施所述方法。

[0058] 在所述氢化硅烷化反应中采用的含有不饱和基团的化合物包括但不限于,不饱和聚醚如烷基封端的烯丙基聚醚、乙烯基官能化的烷基封端的烯丙基或甲代烯丙基聚醚;末端不饱和的胺;炔烃;C2-C18烯烃,优选 α 烯烃;内烯烃;不饱和的环烷基环氧化物如乙烯基环己基环氧化物;末端不饱和丙烯酸酯或丙烯酸甲酯;不饱和芳基醚;不饱和芳烃;不饱和环烷烃如三乙烯环己烷;不饱和酯和酸;乙烯基官能化的聚合物或低聚物;链烯基官能的硅

烷,链烯基官能的硅氧烷,以及乙烯基官能化的硅烷和乙烯基官能化的硅氧烷。

[0059] 适合于氢化硅烷化反应的不饱和聚醚优选具有以下通式的聚氧化烯:

[0060] $R^{12} (OCH_2CH_2)_z (OCH_2CHR^{14})_w - OR^{13}$ (式III) 或

[0061] $R^{13}O (CHR^{14}CH_2O)_w (CH_2CH_2O)_z - CR^{15}_2 - C \equiv C - C^{15}_2 - (OCH_2CH_2)_z (OCH_2CHR^{14})_w R^{16}$

[0062] (式IV) 或

[0063] $H_2C = CR^{15}CH_2O (CH_2CH_2O)_z (CH_2CHR^{14}O)_w CH_2CR^{15} = CH_2$ (式V)

[0064] 其中 R^{12} 表示含有2-10个碳原子的不饱和有机基团如烯丙基、甲代烯丙基、炔丙基或3-戊炔基。当所述不饱和为烯族时,它理想地位于末端以有助于平稳的氢化硅烷化。然而,当所述不饱和为三键,它可能是内部的。 R^{13} 为乙烯基或1-8个碳原子的聚醚封端基团,如烷基: CH_3 、 n - C_4H_9 、 t - C_4H_9 或 i - C_8H_{17} ,酰基如 CH_3COO 、 t - C_4H_9COO , β -酮酯基如 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$,或三烷基甲硅烷基。 R^{14} 和 R^{15} 为单价的烃基,如 C_1 - C_{20} 烷基,例如甲基、乙基、异丙基、2-乙基己基、十二烷基和十八烷基,或芳基,例如苯基和萘基,或烷芳基,例如苄基、苯乙基和壬基苯基,或环烷基,例如环己基和环辛基。 R^{15} 也可氢。甲基是最优选的 R^{14} 和 R^{15} 基团。 R^{16} 为乙烯基,或1-8个碳原子的聚醚封端基团,如本文所定义的 R^{13} 。每次出现的 z 为0-100且每次出现的 w 为0-100。 z 和 w 的优选值为1-50。

[0065] 本发明的金属配合物也可用于制备甲硅烷基化的聚氨酯的方法中,其包括在式(I)或(II)的原位活化的配合物存在的情况下,使末端不饱和的聚氨酯聚合物与甲硅烷基氢化物接触。

[0066] 在被活化甲硅烷基氢化物和促进剂活化后,由式I和II形成的种类在催化氢化硅烷化反应中是有效和选择性的。例如,当本发明的金属配合物在氢化硅烷化烷基封端的烯丙基聚醚中使用,反应产物基本不含未反应的烷基封端的烯丙基聚醚和它的异构化产物。在一个实施方案中,反应产物不含有未反应的烷基封端的烯丙基聚醚和它的异构化产物。

[0067] 因此,在一些实施方案中,本发明也涉及由上述方法生产的组合物。这些组合物含有甲硅烷基氢化物和含有至少一个不饱和基团的化合物氢化硅烷化产物加上所述活化剂的衍生物。由本发明方法生产的所述氢化硅烷化产物在合成硅氧烷材料如硅烷、粘合剂、用于农业和个人护理应用的产品、用于稳定聚氨酯泡沫的硅氧烷表面活性剂中有所使用。

[0068] 以下实施例意在阐明并非限制本发明的范围。除非明确说明,所述的份数和百分数是按重量计算,并且所有的温度均为摄氏度。本申请中提及的所有专利、其他公开文件和美国专利申请通过引用其全文并入本文。

[0069] 实施例

[0070] 总则:

[0071] 所有空气和水分敏感的操作均使用标准的真空管路、Schlenk和套管技术或在含有纯氮气气氛的惰性气氛干燥箱中进行。平均分子量为450的甲氧基聚乙二醇烯丙基醚基体从NOF公司获得,并且以商品名UNIOX PKA5008销售。所有的其他物料从Aldrich购买。首先干燥用于空气和水分敏感的操作的溶剂和基体并在使用前除去氧气。 $PDIFeCl_2$ 配合物的制备对于本领域技术人员是已知的。在Bruker 200mHz and 400mHz光谱分析仪上记录 1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si NMR光谱。使用Agilent 7890A气相色谱仪进行GC分析。

[0072] 使用以下的缩写和术语:GC,气相色谱分析;MS,质谱分析;THF,四氢呋喃;NMR,核

磁共振。

[0073] 实施例1:使用^{Mes}PDIFeCl₂作为催化剂前体对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

[0074] 将^{Mes}PDIFeCl₂ (0.006g, 0.010mmol) 装入小瓶中并且用氮气净化。将^{Mes}PDI在THF中的储备溶液 (1mL, 29mM, 0.03mmol)、PhSiH₃ (0.4mL, 0.0032mol) 和辛烯 (0.5mL, 0.0032mol) 加入小瓶中。在室温下搅拌反应20小时。将所述物料暴露于空气中, 过滤并提交分析。在第一对照实施例中, 与上述类似地进行反应, 除了加入1mLTHF以替代所述^{Mes}PDI储备溶液。在第二对照实施例中, 与上述类似地进行反应, 除了不加入^{Mes}PDIFeCl₂。这些实施例的结果示于表1中。

[0075] 表1:使用^{Mes}PDIFeCl₂作为催化剂前体对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

[0076]	添加物	%产率*
	^{Mes} PDIFeCl ₂ / ^{Mes} PDI溶液	40
	^{Mes} PDIFeCl ₂	21
	^{Mes} PDI	0

[0077] *PhSi辛基H₂的产率由²⁹Si NMR确定。

[0078] 实施例2:使用硬脂酸亚铁作为催化剂前体对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

[0079] 将硬脂酸亚铁(II) (0.002g, 0.003mmol) 装入小瓶中。在充满氮气的手套箱中, ^{Mes}PDI在THF中的储备溶液 (1mL, 9.6mM, 0.01mmol)、PhSiH₃ (0.4mL, 0.0032mol) 和辛烯 (0.5mL, 0.0032mol) 加入小瓶中。将反应加热至60°C 1小时。将所述物料暴露于空气中, 过滤并提交分析。在第一对照实施例中, 与上述类似地进行反应, 除了加入1mLTHF以替代所述^{Mes}PDI储备溶液。在第二对照实施例中, 与上述类似地进行反应, 除了不加入硬脂酸亚铁。这些实施例的结果示于表2中。

[0080] 表2:使用硬脂酸亚铁作为催化剂前体对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

[0081]	添加物	%产率*
	硬脂酸亚铁(II) / ^{Mes} PDI	97
	硬脂酸亚铁(II)	15
	^{Mes} PDI	0

[0082] *PhSi辛基H₂的产率由²⁹Si NMR确定。

[0083] 实施例3-19:使用金属盐作为催化剂前体和^{Mes}PDI作为促进剂对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

[0084] 在充满氮气的手套箱中, 将金属盐 (0.011mmol) 装入小瓶中。^{Mes}PDI在THF中的储备溶液 (1mL, 35mM, 0.035mmol)、PhSiH₃ (0.4mL, 0.0032mol) 和辛烯 (0.5mL, 0.0032mol) 加入小瓶中。将反应加热至60°C 5小时。将所述物料暴露于空气中, 过滤并提交分析。结果示于表3中。

[0085] 表3:使用金属盐作为催化剂前体和^{Mes}PDI作为促进剂对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

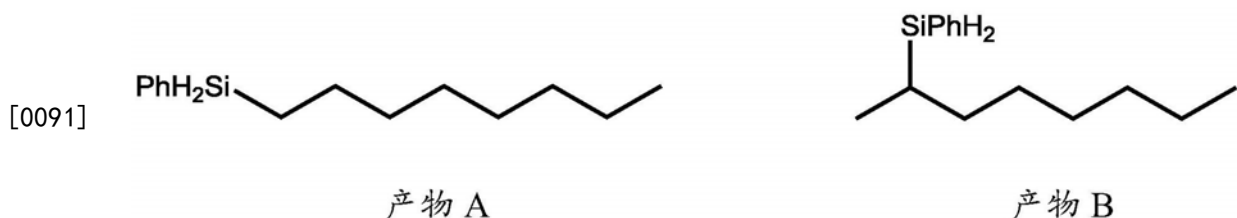
[0086]	实施例	金属盐	%产率*
--------	-----	-----	------

3	硬脂酸亚铁 (II)	95
4	醋酸亚铁 (II)	75
5	氯化亚铁 (II)	43
6	三氟甲磺酸亚铁 (II)	11
7	乙酰丙酮铁 (III)	41
8	柠檬酸铁 (III)	25
9	赤铁矿	22
10	磁铁矿	7
11	氯化钨	7
12	乙酰丙酮锰 (III)	51
13	草酸亚铁 (II)	0
14	酒石酸铁 (III)	0
15	氯化亚铜 (I)	0
16	氯化铜 (II)	0
17	醋酸铜 (II)	0
18	氯化锌 (II)	0
[0087]	19	醋酸锌 (II)
		0

[0088] *PhSi 辛基H₂的产率是由²⁹Si NMR确定的。

[0089] 实施例20: 使用金属盐作为催化剂前体和^{Mes}PDI作为促进剂对辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃) 氢化硅烷化

[0090] 与实施例3中描述的内容相同地实施使用金属盐的试验。使用1-辛烯或2-辛烯作为不饱和基体进行反应,如下表中所示出的。确定由氢化硅烷化产生的最终和内加成产物(产物A和B)的比率。结果示于表4中。



[0092] 表4: 使用金属盐作为催化剂前体和^{Mes}PDI作为促进剂对辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃) 氢化硅烷化

[0093]

金属盐	烯烃	%产率产物A	%产率产物B
乙酰丙酮锰 (III)	1-辛烯	51	0
硬脂酸亚铁 (II) (Ex. 3)	1-辛烯	95	3
硬脂酸亚钴 (II)	1-辛烯	0	100
乙酰丙酮钴 (III)	1-辛烯	0	100
硬脂酸亚镍 (II)	1-辛烯	23	41
乙酰丙酮亚镍 (II)	1-辛烯	50	50
氯化亚钴 (II)	1-辛烯	0	100
硬脂酸亚铁 (II)	2-辛烯	0	>98

[0094] 实施例21-24:使用硬脂酸亚铁作为催化剂前体和^RPDI作为促进剂对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

[0095] 以下实施例以相似的方式进行,除了反应使用1mL THF,1mL甲苯或不使用溶剂进行,如下表中所指出的。将硬脂酸亚铁(II)(0.004g,0.006mmol)和PDI添加物(0.019mmol)装入小瓶中。在充满氮气的手套箱中,将甲苯(1mL)、PhSiH₃(0.4mL,0.0032mol)和辛烯(0.5mL,0.0032mol)装入小瓶中。将反应加热至80℃。定期收集反应混合物的试样并用GC进行测试。在用GC全部鉴定完反应后,将所述物料暴露于空气中,过滤并提交分析。结果示于表5中。

[0096] 表5:使用硬脂酸亚铁作为催化剂前体和^RPDI作为促进剂对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

实施例	添加物	%产率*	时间(h)
21	^{Mes} PDI	94	1
22	^{Ph} PDI	93	1
23	^{Et²} PDI	100	5
24	^{iPr²} PDI	87	9

[0098] *PhSi辛基H₂的产率是由²⁹Si NMR确定的。

[0099] (^{Ph}PDI = (2-C₆H₅-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N, ^{Et²}PDI = (2,6-Et₂-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N, ^{iPr²}PDI = 2,6-ⁱPr₂-C₆H₂N=CMe)₂C₅H₃N)

[0100] 实施例25-34:使用硬脂酸亚铁作为催化剂前体和^{Mes}PDI促进剂对1-辛烯与甲硅烷基氢化物氢化硅烷化

[0101] 将硬脂酸亚铁(II)(0.002g,0.003mmol)装入小瓶中。在充满氮气的手套箱中,将^{Mes}PDI在THF中的储备溶液(1mL,10mM,0.010mmol)、甲硅烷基氢化物(0.032mol)、辛烯(0.5mL,0.032mol)装入小瓶中。将所述反应加热至60℃5小时。结果示于表6中。所述的实施例相似地进行,除了反应使用1mL THF,1mL甲苯或不使用溶剂进行,如下表中所指出的。

[0102] 表6:使用硬脂酸亚铁作为催化剂前体和PDI促进剂对1-辛烯与有机硅烷氢化硅烷化

实施例	硅烷	溶剂	%产率*
25	PhSiH ₃	THF	97%
26	PhSiH ₃	甲苯	95%
27	PhSiH ₃	无溶剂	92%
28	OctylSiH ₃	THF	50%
29	OctylSiH ₃	甲苯	0%
30	Me(EtO) ₂ SiH	THF	53%
31	Me(EtO) ₂ SiH	甲苯	3%
32	Me(EtO) ₂ SiH	无溶剂	61%
33	Si(OEt) ₃ H	甲苯	25%
34	Si(OEt) ₃ H	无溶剂	27%

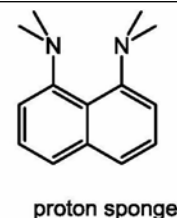
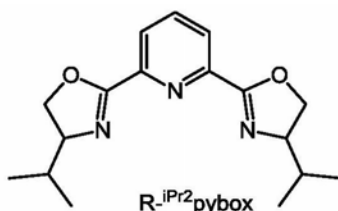
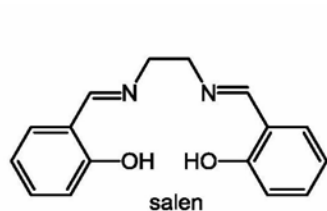
[0105] *%产率是对于单-氢化硅烷化产物的,通过²⁹Si NMR确定。

[0106] 实施例35-74:使用硬脂酸亚铁作为催化剂前体和各种促进剂对1-辛烯与苯基硅烷(PhSiH₃)氢化硅烷化

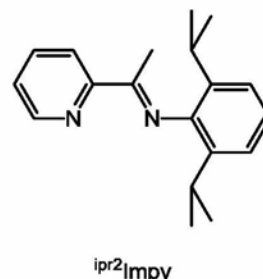
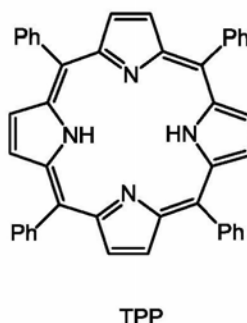
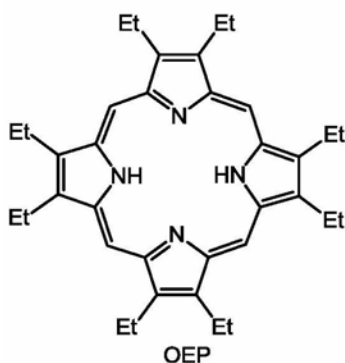
[0107] 将硬脂酸亚铁(II)(0.004g,0.006mmol)和添加物(0.018mmol)装入小瓶中。在充满氮气的手套箱中,将THF(2mL)、PhSiH₃(0.8mL,0.0064mol)和辛烯(1.0mL,0.0064mol)装入小瓶中。将所述反应加热至60℃5小时。将所述物料暴露于空气中,过滤并提交分析。

[0108]	实施例	添加物	%产率
	35	MesPDI	>95
	36	Ipr ² Impy	11
	37	R- ⁱ pr ² pybox	22
	38	salen	22
	39	2,6-二乙酰基吡啶	56
	40	2,6-二甲醇吡啶	51
[0109]	41	2,6-二羧酰胺吡啶	34
	42	2-乙酰基吡啶	27
	43	2-乙酰基苯酚	31
	44	TMEDA	21
	45	1,8-双二甲氨基萘	20
	46	三乙醇胺	32
	47	频哪醇	30
	48	儿茶酚	0
	49	2-氨基苯酚	20
	50	2-羟基吡啶	15
	51	脯氨酸	0
	52	bpy	5
	53	tpy	0
	54	^t Bu ₃ -tpy	1
	55	三(吡啶基)硼酸钾	0
	56	三(吡啶基)甲烷	28
	57	咪唑	22
	58	N-甲基咪唑	14
	59	苯并咪唑	24
	60	OEP	0
	61	TPP	2
	62	酞菁	11
[0110]	63	甲酸钠	32
	64	醋酸钠	24
	65	硬脂酸钠	20
	66	苯甲酸钠	31

67	乙酰丙酮锂	30
68	柠檬酸三钠	29
69	柠檬酸	0
70	TBAF	18
71	PCy ₃	21
72	BINAP	25



[0111]



[0112] 实施例73: 使用PhSiH₃作为活化甲硅烷基氢化物, 硬脂酸亚铁作为催化剂前体和^{Mes}PDI作为促进剂对1-辛烯与双(三甲基硅氧基)甲基硅烷(MDHM)氢化硅烷化

[0113] 将硬脂酸亚铁(II) (0.008g, 0.013mmol) 和^{Mes}PDI添加物 (0.0153g, 0.039mmol) 装入小瓶中。在充满氮气的手套箱中, 将THF (1mL) 和PhSiH₃ (0.25mL, 0.002mol) 装入小瓶中。将所述反应加热至60℃1小时以提供棕色溶液。将辛烯 (0.5mL, 0.0032mol) 和MDHM (0.86mL, 0.0032mol) 装入第二个小瓶中。向第二个小瓶中加入0.25mL所述棕色溶液。将所述物料加热至60℃另外1小时。将所述物料暴露于空气中, 过滤并提交分析。产物以>80%的产率回收。

[0114] 实施例74: 使用PhSiH₃作为活化甲硅烷基氢化物, 硬脂酸亚铁作为催化剂前体和^{Mes}PDI作为促进剂对1-辛烯与三乙氧基硅烷氢化硅烷化

[0115] 将硬脂酸亚铁(II) (0.008g, 0.013mmol) 和^{Mes}PDI添加物 (0.0153g, 0.039mmol) 装入小瓶中。在充满氮气的手套箱中, 将THF (1mL) 和PhSiH₃ (0.25mL, 0.002mol) 装入小瓶中。将所述反应加热至60℃1小时以提供棕色溶液。将辛烯 (0.5mL, 0.0032mol) 和Si(OEt)₃H (0.59mL, 0.0032mol) 装入第二个小瓶中。向第二个小瓶中加入0.25mL所述棕色溶液。将所述物料加热至60℃另外1小时。将所述物料暴露于空气中, 过滤并提交分析。辛基Si(OEt)₃产物以>90%的产率回收。

[0116] 实施例75: 使用PhSiH₃作为活化剂和硬脂酸亚铁作为催化剂前体和^{Mes}PDI作为促进剂对甲基封端的烯丙基聚醚与MDHM氢化硅烷化

[0117] 将硬脂酸亚铁(II) (0.015g, 0.024mmol) 和^{Mes}PDI添加物 (0.029g, 0.072mmol) 装入小瓶中。在充满氮气的手套箱中, 将THF (1mL) 和PhSiH₃ (0.25mL, 0.002mol) 装入小瓶中。将

所述反应加热至60℃1小时以提供棕色溶液。将甲基封端的烯丙基聚醚基体 (PKA5008, 0.0032mol) 和MDHM (0.0032mol) 装入第二个小瓶中。向第二个小瓶中加入0.25mL所述棕色溶液。将所述物料加热至60℃另外1小时。将所述物料暴露于空气中,过滤并提交分析。产物以>40%的产率回收。