

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成28年2月4日(2016.2.4)

【公表番号】特表2015-501842(P2015-501842A)

【公表日】平成27年1月19日(2015.1.19)

【年通号数】公開・登録公報2015-004

【出願番号】特願2014-547414(P2014-547414)

【国際特許分類】

C 07 F 7/18 (2006.01)

C 07 F 15/02 (2006.01)

B 01 J 31/22 (2006.01)

【F I】

C 07 F 7/18 X

C 07 F 7/18 B

C 07 F 7/18 M

C 07 F 7/18 D

C 07 F 15/02

B 01 J 31/22 Z

【手続補正書】

【提出日】平成27年12月10日(2015.12.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

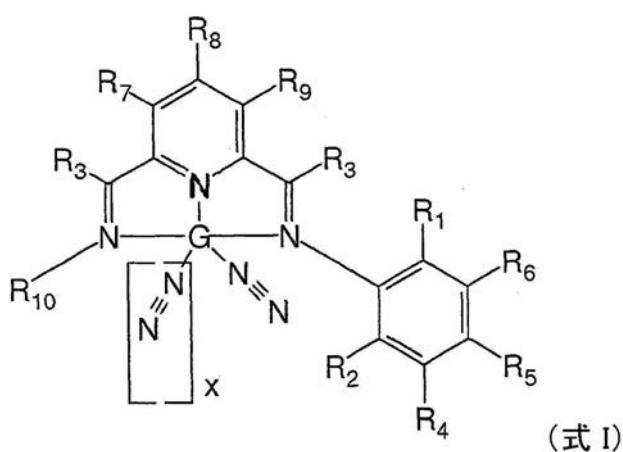
【特許請求の範囲】

【請求項1】

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

ここで、式(I)の錯体が

【化14】



であり、式中

G が Mn、Fe、Ni もしくは Co であり、x が 0 もしくは 1 であり、  
 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> および R<sub>9</sub> の各々が独立して H、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> 置換アルキル、アリール、置換アリール、ハロ基またはエーテル基 であり；

R<sub>3</sub> の各々が独立して H、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> 置換アルキル、ハロ基またはエーテル基 であり、水素以外の R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub> は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み；

R<sub>10</sub> の各々が C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> 置換アルキル、アリールまたは置換アリール基であり、R<sub>10</sub> が任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

任意選択で、互いに近接する 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> および R<sub>10</sub> のうちの任意の 2 つが、一緒になって、置換もしくは非置換の、飽和のもしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、

ここで、シリルヒドリドが R<sup>3</sup><sub>a</sub>(R<sup>4</sup>O)<sub>b</sub>SiH (式 II)、Q<sub>u</sub>T<sub>v</sub>T<sub>p</sub><sup>H</sup>D<sub>w</sub>D<sup>H</sup><sub>x</sub>M<sup>H</sup><sub>y</sub>M<sub>z</sub> (式 III)、R<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>(SiR<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>SiR<sub>2</sub>H (式 XX)、(RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>(SiR<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>SiR<sub>2</sub>H (式 XXI) ならびにこれらの組み合わせからなる群より選択され、

式中、Q は SiO<sub>4</sub><sub>1/2</sub> であり、T は R'SiO<sub>3</sub><sub>1/2</sub> であり、T<sup>H</sup> は HSiO<sub>3</sub><sub>1/2</sub> であり、D は R'<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub><sub>1/2</sub> であり、D<sup>H</sup> は R'HSiO<sub>2</sub><sub>1/2</sub> であり、M<sup>H</sup> は H<sub>g</sub>R<sub>3</sub><sub>1/2</sub>SiO<sub>1</sub><sub>1/2</sub> であり、M は R'<sub>3</sub>SiO<sub>1</sub><sub>1/2</sub> であり、

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R' の各々は、独立して C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> 置換アルキル、アリールまたは置換アリールであり、ここで R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R' は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

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

ここで、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物は、アルキン、C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub> オレフィン、シクロアルケン、不飽和シクロアルカン、不飽和シクロアルケン、不飽和シクロアルキルエポキシド、不飽和アルキルエポキシド、末端不飽和アミン、不飽和芳香族炭化水素、アルキル末端化アリルポリエーテル、不飽和アリールエーテル、ビニル官能化シラン、ビニル官能化シリコーン、末端不飽和アクリラートもしくはメチルアクリラート、末端不飽和ポリウレタンポリマー、ならびにこれらの組み合わせからなる群より選択され；但し、

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

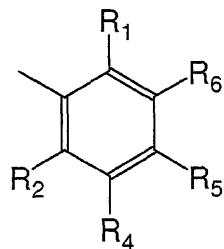
式 (I) の錯体が、鉄、ビス(ジニトロゲン)[N, N' - [(2,6-ピリジンジイルN)ジエチリジン]ビス[2,6-ビス(1-メチルエチル)ベンゼンアミン-N]] - 、(SP-5-13) - 配位化合物であり、かつシリルヒドリドがメチルビス(トリメチルシリロキシ)シランであるとき、少なくとも一つの不飽和基を含む化合物はアルキル末端化アリルポリエーテルとなり得ないという条件とに従う、

方法。

## 【請求項 2】

R<sup>10</sup> の各々が独立して、

## 【化15】



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

## 【請求項 3】

$R_1$  および  $R_2$  がイソプロピル基である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

$R_3$  がメチルである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

$G$  が  $Fe$  である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

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

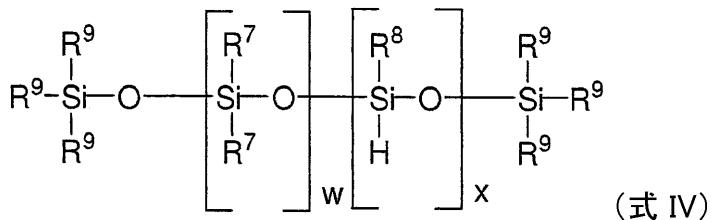
## 【請求項 7】

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

## 【請求項 8】

シリルヒドリドが、

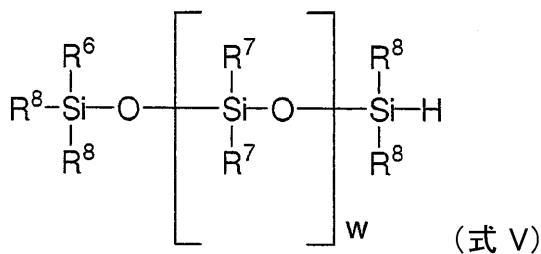
## 【化16】



(式IV)

もしくは

## 【化17】



の構造を持ち、

式 (IV) および式 (V) 中、

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

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

シリルヒドリドが、 $(CH_3O)_3SiH$ 、 $(C_2H_5O)_3SiH$ 、 $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2H$ 、 $[(CH_3)_3SiO]_2SiH(CH_3)$ 、 $[(CH_3)_2SiO]_3OSiH(CH_3)$  および  $[(CH_3)_2SiO]_4OSiH(CH_3)$  からなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

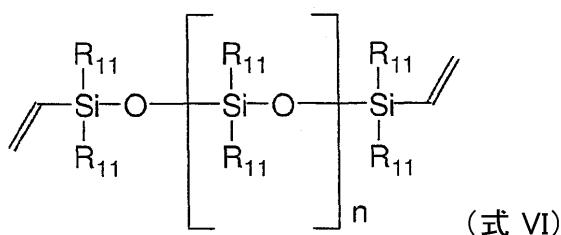
【請求項 10】

少なくとも一つの不飽和基を含む化合物が、 $R^3_aSiR^{12}{}_4{}_{a-a}$  (式 XVIII)、 $Q_uT_vT_p{}^{v_i}D_wD^{v_i}{}_xM^{v_i}{}_yM_z$  (式 XIX) およびそれらの組み合わせからなる群より選択され、式中、 $Q$  は  $SiO_{4/2}$  であり、 $T$  は  $R'SiO_{3/2}$  であり、 $T^{v_i}$  は  $R^{12}SiO_{3/2}$  であり、 $D$  は  $R'SiO_{2/2}$  であり、 $D^{v_i}$  は  $R'R^{12}SiO_{2/2}$  であり、 $M^{v_i}$  は  $R^{12}gR'{}^{3-g}SiO_{1/2}$  であり、 $M$  は  $R'SiO_{1/2}$  であり、 $R^{12}$  はビニルであり、 $R^3$  および  $R'$  の各々は独立して C1 ~ C18 アルキル、C1 ~ C18 置換アルキル、アリール、置換アリールであり、ここで  $R^3$  および  $R'$  は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、 $a$  は 1 から 3 の値を持ち、それぞれの  $g$  は 1 から 3 の値を持ち、 $p$  は 0 から 20 であり、 $u$  は 0 から 20 であり、 $v$  は 0 から 20 であり、 $w$  は 0 から 5000 であり、 $x$  は 0 から 5000 であり、 $y$  は 0 から 20 であり、 $z$  は 0 から 20 であり、 $v + p + w + x + y$  が 1 から 10000 に等しいという条件に従い、そして少なくとも一つの不飽和基を持つ化合物のすべての元素の原子価が満たされている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

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

【化 18】



であり、式中、 $R_{11}$  の各々は独立して、C1 ~ C18 アルキル、C1 ~ C18 置換アルキル、ビニル、アリール、もしくは置換アリールであり、そして  $n$  は 0 より大きいか、もしくは 0 と等しい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

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

【請求項 13】

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

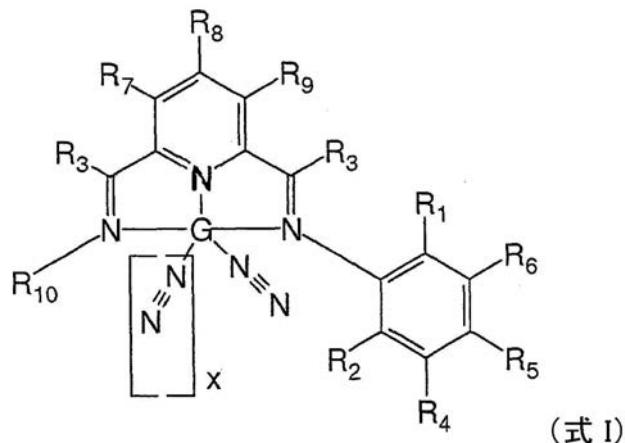
請求項 1 に記載の方法によって作製された組成物。

【請求項 14】

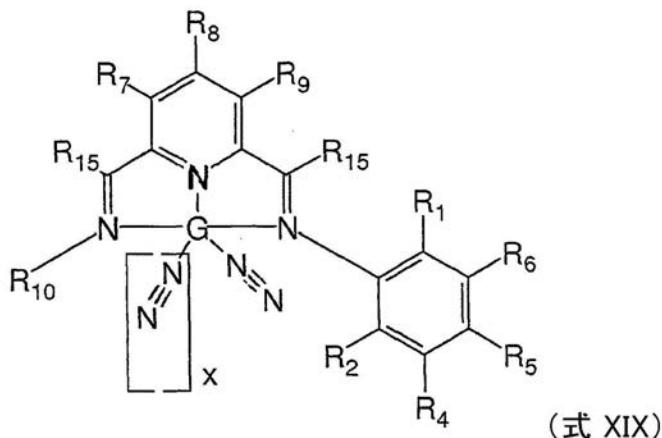
シリルヒドリドとポリ不飽和化合物とを含む組成物から選択的にモノ - ヒドロシリル化産物を作製する方法であって、組成物を式 (I) もしくは式 (XIX) の錯体と接触させ、シリルヒドリドとポリ不飽和化合物との反応を生じさせ、不飽和化合物の 1 つの不飽和基においてヒドロシリル化を選択的に起こし、それによってモノ - ヒドロシリル化産物を作製するステップを含む方法であって、

ここで式 (I) および式 (XIX) は：

【化 19】



【化 20】



であり、

式中、G が Mn、Fe、Ni もしくは Co であり、X が O もしくは 1 であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> および R<sub>9</sub> の各々が独立して H、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> 置換アルキル、アリール、置換アリール、ハロ基またはエーテル基であり；

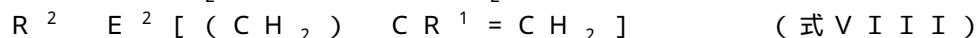
R<sub>3</sub> の各々が独立して H、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> 置換アルキル、ハロ基またはエーテル基であり、水素以外の R<sub>1</sub>～R<sub>9</sub> は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み；

R<sub>10</sub> の各々が C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> 置換アルキル、アリールまたは置換アリール基であり、R<sub>10</sub> が任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

R<sub>15</sub> の各々がアリールもしくは置換アリールであり、

任意選択で、互いに近接する R<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> および R<sub>10</sub> のうちの任意の 2 つが、一緒になって、置換もしくは非置換の、飽和のもしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、

ここで、ポリ不飽和化合物は式(VII)もしくは式(VIII)：



によって表され、

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

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

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

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

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

方法。

#### 【請求項15】

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

#### 【請求項16】

不飽和化合物がトリビニルシクロヘキサンである、請求項14に記載の方法。

#### 【請求項17】

モノ-ヒドロシリル化産物とビス-ヒドロシリル化産物を含む、請求項14に記載の方法によって作製される組成物であって、モノ-ヒドロシリル化産物対ビスヒドロシリル化産物の重量比が約1.8より大きく、そして組成物が式(I)の錯体を含む、請求項14に記載の方法によって作製される組成物。

#### 【手続補正2】

##### 【補正対象書類名】明細書

##### 【補正対象項目名】0006

##### 【補正方法】変更

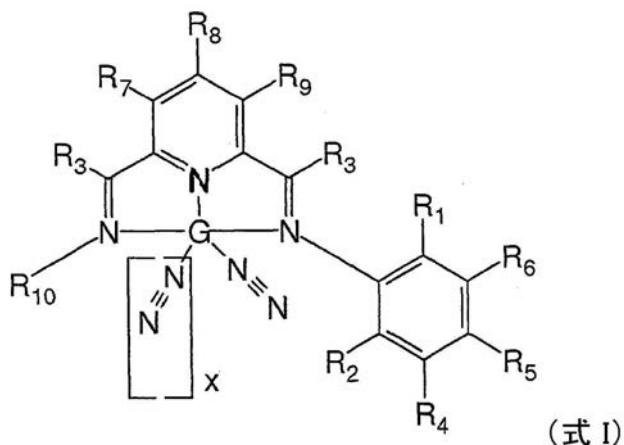
##### 【補正の内容】

##### 【0006】

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

ここで、式(I)の錯体が

【化1】



であり、式中

GがMn、Fe、NiもしくはCoであり、xが0もしくは1であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>の各々が独立して水素、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、置換アリール、または不活性な官能基であり；R<sub>3</sub>の各々が独立してH、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、または不活性な官能基であり、水素以外のR<sub>1</sub>～R<sub>9</sub>は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み；R<sub>10</sub>の各々がC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールまたは置換アリール基であり、R<sub>10</sub>が任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、任意選択で、互いに近接する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>およびR<sub>10</sub>のうちの任意の2つが、一緒になって、置換もしくは非置換の、飽和のもしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよく、

ここで、シリルヒドリドが

R<sup>3</sup><sub>a</sub>(R<sup>4</sup>O)<sub>b</sub>SiH (式II)Q<sub>u</sub>T<sub>v</sub>T<sub>p</sub><sup>H</sup>D<sub>w</sub>D<sub>x</sub><sup>H</sup>M<sub>y</sub><sup>H</sup>M<sub>z</sub> (式III)R<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>(SiR<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>SiR<sub>2</sub>H (式XX)(RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>f</sub>(SiR<sub>2</sub>O)<sub>e</sub>SiR<sub>2</sub>H (式XXI)

ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択され、

式中、QはSiO<sub>4</sub>/2であり、TはR'SiO<sub>3</sub>/2であり、T<sup>H</sup>はHSiO<sub>3</sub>/2であり、DはR'SiO<sub>2</sub>/2であり、D<sup>H</sup>はR'HSiO<sub>2</sub>/2であり、M<sup>H</sup>はH<sub>g</sub>R'<sub>3-g</sub>SiO<sub>1</sub>/2であり、MはR'<sub>3</sub>SiO<sub>1</sub>/2であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR'の各々は、独立してC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールまたは置換アリールであり、ここでR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR'は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

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

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

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

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

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

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

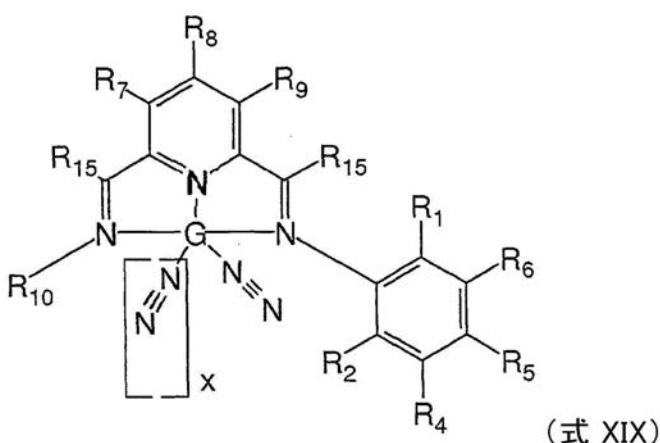
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

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

【化2】



であり、式中、

GはMn、Fe、NiもしくはCoであり、

xは0もしくは1であり、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>の各々が独立して水素、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、置換アリール、または不活性な官能基であり；

R<sub>15</sub>の各々がアリールもしくは置換アリールであり；

水素以外のR<sub>1</sub>、R<sub>2</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>およびR<sub>15</sub>は任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み；

R<sub>10</sub>の各々がC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリールまたは置換アリール基であり、R<sub>10</sub>が任意選択で少なくとも一つのヘテロ原子を含み、

任意選択で、互いに近接するR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>15</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>およびR<sub>10</sub>のうちの任意の2つが、一緒になって、置換もしくは非置換の、飽和のもしくは不飽和の、環状構造である環を形成してもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

式(I)および式(XIX)に従う錯体が(EtO)<sub>3</sub>SiHのようなアルコキシ置換シラン、ならびにメチルビス(トリメチルシリロキシ)シランのような立体障害を持つシランとのヒドロシリル化を触媒するのに効果的であるということが、驚きをもって見出された。さらにこれらの錯体は、トリビニルシクロヘキサンのようなポリ不飽和の基質のモノ-ヒドロシリル化において、白金系触媒および米国特許出願公開第2011/0009573号に開示されるFePDI錯体を超える、予期せぬ改善をもたらすことが見出された。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

ある実施態様において、ここに開示される錯体は、以下の：

(1) R<sub>1</sub>がイソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシル、もしくはシクロペンチルであり、および/もしくは

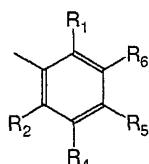
(2) R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>が両方ともイソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシルもしくはシクロペンチルであり、および/もしくは

(3) R<sub>3</sub>が、式(I)と関連してメチルであり、式(XIX)と関連してフェニルであり、および/もしくは

(4) R<sub>4</sub>～R<sub>9</sub>が、水素であり、および/もしくは

(5) R<sub>10</sub>がC1～C10アルキルもしくは、以下の式：

【化3】



のフェニル基である置換基を持つ式(I)および式(XIX)のものを含む。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

ヒドロシリル化反応のための触媒として使用するとき、式(I)および式(XIX)の錯体は、例えばシリカ、アルミナ、MgCl<sub>2</sub>もしくはジルコニアのような支持物質の、または例えばポリエチレン、プロピレン、ポリスチレンもしくはポリ(アミノスチレン)のようなポリマーもしくはプレポリマーの支持があつてもよく、あるいはそれらの支持がなくてもよい。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0026】

ある実施態様において、式(I)および式(XIX)の錯体を支持物質へ接着させる目的で、式(I)もしくは式(XIX)の構造を持つ金属錯体のR<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>の少なくとも一つが、支持物質への共有結合に効果的な官能基を持つことが望まれる。例示的な官能基は、SH、COOH、NH<sub>2</sub>もしくはOH基を含むがそれらに限定されない。

## 【手続補正8】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0036

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0036】

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

## 【手続補正9】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0043

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0043】

上述のヒドロシリル化反応を触媒することに加えて、式(I)もしくは式(XIX)の錯体はまた、ポリ不飽和化合物のモノヒドロシリル化に対して効率的である。従って、一実施態様において、本発明は、シリルヒドリドとポリ不飽和化合物とを含む組成物からモノヒドロシリル化産物を選択的に作製する方法を対象とする。方法は、組成物を、式(I)もしくは式(XIX)の錯体と接触させてシリルヒドリドをポリ不飽和化合物と反応させ、ポリ不飽和化合物の一つの不飽和基において選択的にヒドロシリル化を起こすようにし、これによってモノヒドロシリル化産物を作製するステップを含む。続けて、モノヒドロシリル化産物は、例えば蒸留によって反応混合物から回収できる。

## 【手続補正10】

## 【補正対象書類名】明細書

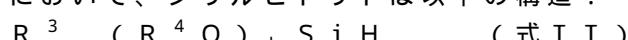
## 【補正対象項目名】0050

## 【補正方法】変更

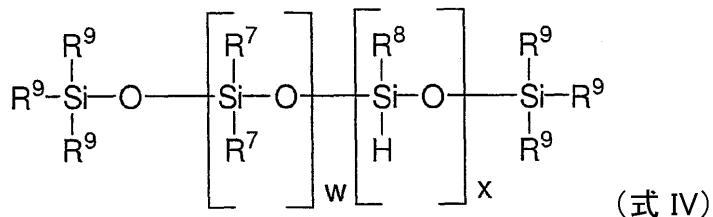
## 【補正の内容】

## 【0050】

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

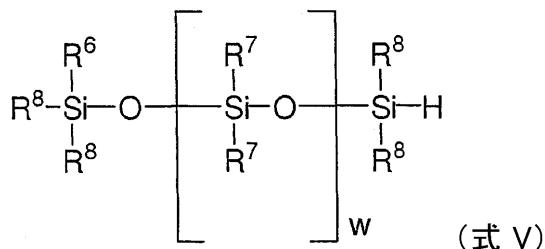


【化7】



もしくは

【化8】



のうちの一つを持ち、式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>の各々は独立してC1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、もしくは置換アリールであり、R<sup>6</sup>は水素、C1～C18アルキル、C1～C18置換アルキル、アリール、もしくは置換アリールであり、wおよびxは独立して0より大きいか、もしくは0と等しく、aおよびbは0から3の整数であり、但し a + b = 3 という条件に従う。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

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

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

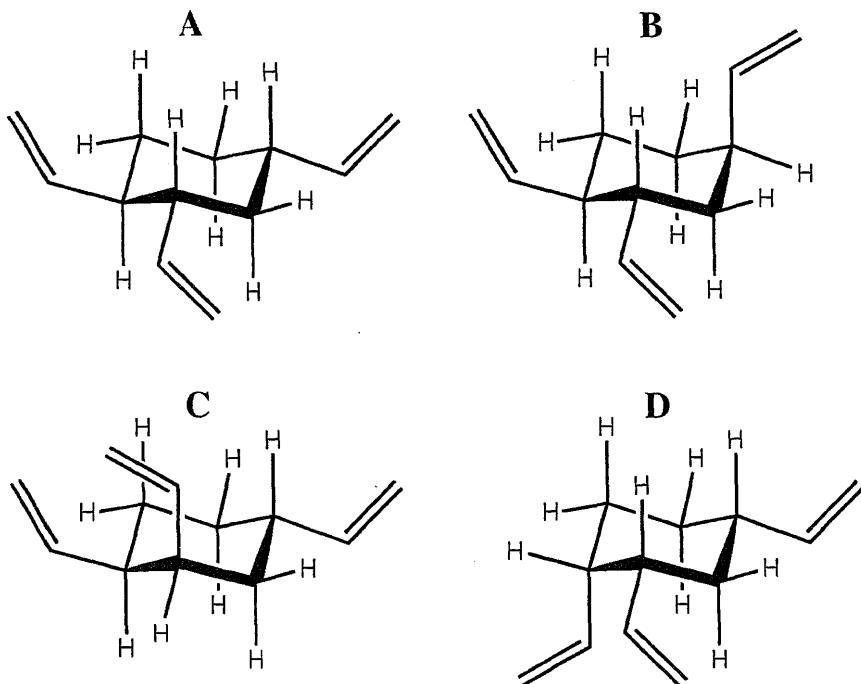
【補正の内容】

【0061】

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

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

【化11】



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

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

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

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0063

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0063】

本発明の触媒は、例えば式(I)もしくは式(XIX)の錯体であり、異性体Aおよびトリエトキシシランから、少なくとも65重量パーセントの収量の、好ましくは少なくとも75重量パーセントの収量の1,2-ジビニル,4-(2-トリエトキシシリル-エチル)シクロヘキサンの選択的な合成を可能にする。モノ-ヒドロシリル化産物対ビス-ヒドロシリル化産物の重量比は、2より大きく、好ましくは4より大きく、そしてもっとも好ましくは6より大きい。1,2-ジビニル,4-(2-トリエトキシシリルエチル)シ

クロヘキサンは、自動車のタイヤにおける転がり抵抗や摩擦を向上させるのに有用な硫黄シランの合成における重要な中間体である。従って、本発明はこの重要な中間体を選択的に調製する有用な方法を提供する。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

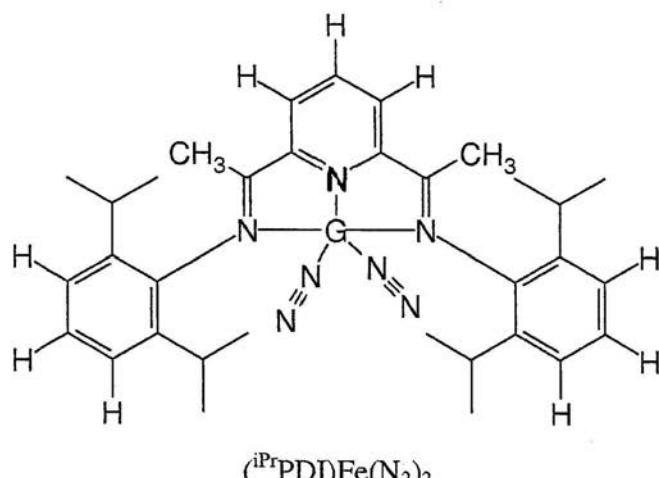
【補正の内容】

【0067】

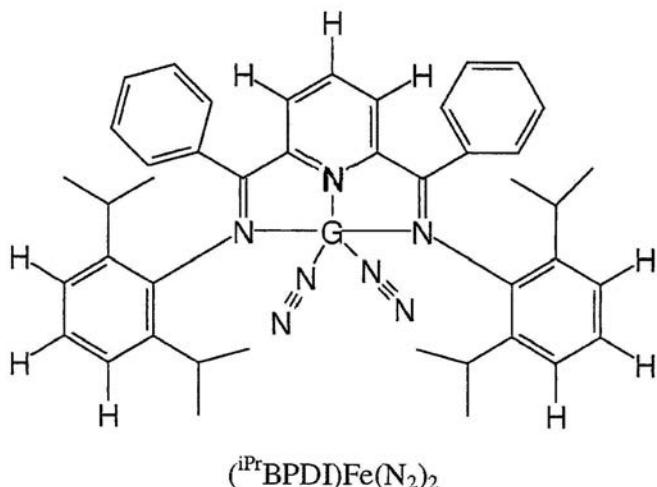
概要

すべての空気に敏感な操作および湿度に敏感な操作は、標準的な真空ライン、Schlenkおよびカニューレ技術を用いて、または純粋な窒素雰囲気を持つMBraun不活性雰囲気ドライボックス中において、実施された。ベンゼン-d<sub>6</sub>は、Cambridge Isotope Laboratoriesより購入され、アルゴン雰囲気下でナトリウム金属より蒸留され、4オングストロームのモレキュラーシーブ上で保管された。DCl<sub>3</sub>はCambridge Isotope Laboratoriesより購入され、そのまま使用されるか、カルシウムヒドリドから蒸留されて使用されるかした。錯体(<sup>i</sup>PrPDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>および(<sup>i</sup>PrBPDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の構造は下に示され、それらはBartらのJ. Am. Chem. Soc 2004, 126, 13794に従って調製された。メチルビス(トリメチルシリロキシ)シラン(MDHM)、トリエトキシシラン、トリエチルシラン、1-オクテン、スチレン、N,N-ジメチルアリルアミンおよびトリビニルシクロヘキサンは乾燥され、使用前にカルシウムヒドリドより蒸留された。M<sup>v</sup>iD<sub>120</sub>M<sup>v</sup>i(SilForce(登録商標)SL6100、M<sup>v</sup>i:ジメチルビニルシリロキシ、D:ジメチルシリロキシ)およびMD<sub>15</sub>D<sup>H</sup><sub>30</sub>M(SilForce(登録商標)SL6200、M:トリメチルシリロキシ、D:ジメチルシリロキシ、D<sup>H</sup>:メチルヒドリドシリロキシ)は、真空下で12時間乾燥された。

【化12】



## 【化13】



## 【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0068】

<sup>1</sup>H NMR分光は、Varian Inova 400および500分光計上で、それぞれ399.780 MHzおよび500.622 MHzで操作して記録された。全ての化学シフトは、溶媒の<sup>1</sup>H(残留)化学シフトを第二標準として用いるSiMe<sub>4</sub>と比較して記録された。

## 【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0069】

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

## 【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0071】

実施例1 1-オクテンのメチルビス(トリメチルシリロキシ)シラン(MD<sup>H</sup>M)による(<sup>i</sup>PrPDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20 mlのシンチレーションバイアルに335 mg(2.99 mmol)の1-オクテンと665 mg(2.99 mmol)のMD<sup>H</sup>Mが充填された。溶液は攪拌され、1 mg(0.002 mmol, 1 × 10<sup>3</sup> ppm)の触媒が

充填される)の(<sup>i</sup>P r PDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が添加された。15分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のGC分析は、99%の1-オクテン(残留時間1.33分)がヒドロシリル化産物(残留時間5.85分)へと転換したことを示す。ベンゼン-d<sub>6</sub>サンプルのNMR分析は0.62ppmにおける-ハイドロジエンに特徴的なピークを示した。

## 【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0072】

実施例2 1-オクテンのトリエトキシシランによる(<sup>i</sup>P r PDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに245mg(2.18mmol)の1-オクテンと360mg(2.19mmol)のトリエトキシシランが充填された。溶液は攪拌され、1mg(0.002mmol、2×10<sup>3</sup>ppm)の触媒が充填される)の(<sup>i</sup>P r PDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が添加された。15分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のGC分析は、99%の1-オクテン(残留時間1.33分)がヒドロシリル化産物(残留時間5.97分)へと転換したことを示す。

## 【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0073】

実施例3 1-オクテンのトリエチルシランによる(<sup>i</sup>P r PDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに290mg(2.58mmol)の1-オクテンと310mg(2.67mmol)のトリエチルシランが充填された。溶液は攪拌され、1mg(0.002mmol、2×10<sup>3</sup>ppm)の触媒が充填される)の(<sup>i</sup>P r PDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が添加された。60分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のGC分析は、4%の1-オクテン(残留時間1.33分)がヒドロシリル化産物(残留時間5.88分)へと転換したことを示す。

## 【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0074】

実施例4 スチレンのメチルビス(トリメチルシリロキシ)シラン(MD<sup>H</sup>M)による(<sup>i</sup>P r PDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いるヒドロシリル化

窒素を充填したドライボックス中で、20mlのシンチレーションバイアルに190mg(1.83mmol)のスチレンと410mg(1.84mmol)のMD<sup>H</sup>Mが充填された。溶液は攪拌され、1mg(0.002mmol、2×10<sup>3</sup>ppm)の触媒が充填される)の(<sup>i</sup>P r PDI)Fe(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>が添加された。60分後、反応は大気にさらすことにより停止された。産物のGC分析は、3%のスチレン(残留時間1.84分)がヒドロシリル化産物(残留時間6.35分)へと転換したことを示す。

## 【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 8 4】

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

【手続補正 23】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 8 7】

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