



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471354 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201080030965. 5

(22) 申请日 2010. 07. 09

(30) 优先权数据

61/224, 609 2009. 07. 10 US

12/832, 533 2010. 07. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/041499 2010. 07. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/006049 EN 2011. 01. 13

(73) 专利权人 莫门蒂夫性能材料股份有限公司

地址 美国纽约州

专利权人 康奈尔大学

(72) 发明人 J. G. P. 德利斯 P. J. 奇里克

A. M. 汤德里奥

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C07F 7/08(2006. 01)

C07F 7/16(2006. 01)

C07F 15/02(2006. 01)

C07F 15/04(2006. 01)

C07F 15/06(2006. 01)

B01J 23/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1727349 A, 2006. 02. 01, 说明书第 5 页实施例 1.

US 3159601 A, 1964. 12. 01, 全文.

Hisako Hashimoto 等. Stoichiometric Hydrosilylation of Nitriles and Catalytic Hydrosilylation of Imines and Ketones Using a μ -Silane Diruthenium Complex.

《Organometallics》. 2003, 第 22 卷 (第 11 期), 第 2199-2201 页.

Leslie D. Field 等. One-Pot Tandem Hydroamination/Hydrosilation Catalyzed by Cationic Iridium Complexes.

《Organometallics》. 2003, 第 22 卷 (第 22 期), 第 4393-4395.

Roy Buschbeck 等. Triethylene glycol ether end-grafted carbosilane dendrimers: synthesis and complexation behaviour. 《Inorganic Chemistry Communications》. 2004, 第 7 卷 (第 11 期), 第 1213-1216 页.

审查员 佟欣

权利要求书3页 说明书8页

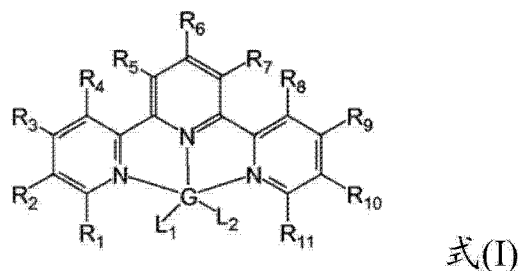
(54) 发明名称

氢化硅烷化催化剂

(57) 摘要

本申请公开了金属-三吡啶络合物以及它们在氢化硅烷化反应中的用途。

1. 式 (I) 的络合物



其中：

G 为 Fe；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 独立地为氢、C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基或取代的芳基，其中 R_1 - R_{11} 当不为氢时任选地包含至少一个杂原子；并且

L_1 和 L_2 独立地为 C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基、或取代的芳基，其中 L_1 和 L_2 任选地包含至少一个杂原子，条件是当该杂原子是氧时，其不可以直接连接于 G，

条件是所述络合物不是 (2, 2':6', 2''- 三吡啶)Ni(0)(n- 烷基)₂ 或 (2, 2':6', 2''- 三吡啶)Ni(0)(苯基)₂ 中的一种。

2. 权利要求 1 的络合物，其中 L_1 和 L_2 各自通过碳原子共价地键接于 G。

3. 权利要求 1 的络合物，其中 R_6 为芳基或取代的芳基，并且 R_1 - R_5 、 R_7 - R_{11} 为氢。

4. 权利要求 1 的络合物，其中 R_1 - R_{11} 为氢。

5. 权利要求 1 的络合物，其中 G 为 Fe(II) 或 Fe(III)。

6. 根据权利要求 1 的式 (I) 的络合物，其中所述络合物固定在载体上。

7. 权利要求 6 的络合物，其中所述载体选自碳、二氧化硅、氧化铝、MgCl₂、氧化锆、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(氨基苯乙烯)、树状大分子、及其组合。

8. 权利要求 6 的络合物，其中 R_1 - R_{11} 中的至少一个包含至少一个与所述载体共价连接的官能团。

9. 使包含甲硅烷基氢化物和包含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) 使所述组合物与根据权利要求 1 的络合物任选地在溶剂的存在下接触，从而使所述甲硅烷基氢化物与所述包含至少一个不饱和基团的化合物反应制得包含所述络合物的氢化硅烷化产物，和 (ii) 任选地从所述氢化硅烷化产物中移除所述络合物。

10. 权利要求 9 的方法，包括以下步骤：通过磁力分离和 / 或过滤从所述氢化硅烷化产物中移除所述络合物。

11. 权利要求 9 的方法，其中所述络合物固定在载体上。

12. 权利要求 9 的方法，其中所述载体选自碳、二氧化硅、氧化铝、MgCl₂、氧化锆、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(氨基苯乙烯)、树状大分子、及其组合。

13. 权利要求 9 的络合物，其中 R_1 - R_{11} 中的至少一个包含至少一个与所述载体共价连接的官能团。

14. 权利要求 9 的方法，所述甲硅烷基氢化物选自 $R_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $(\text{RO})_a\text{SiH}_{4-a}$ 、 $\text{Q}_u\text{T}_v\text{T}_p^{\text{H}}\text{D}_w\text{D}^{\text{H}}\text{M}_x^{\text{H}}\text{M}_y^{\text{H}}\text{M}_z$ 、及其组合，其中 Q 为 $\text{SiO}_{4/2}$ ，T 为 $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$ ， T^{H} 为 $\text{HSiO}_{3/2}$ ，D 为 $\text{R}'_2\text{SiO}_{2/2}$ ， D^{H} 为 $\text{R}'\text{HSiO}_{2/2}$ ， M^{H} 为 $\text{H}_g\text{R}'_{3-g}\text{SiO}_{1/2}$ ，M 为 $\text{R}'_3\text{SiO}_{1/2}$ ，R 和 R' 每次出现时独立地为 C1-C18 烷基、

C1-C18 取代烷基, 其中 R 和 R' 任选地包含至少一个杂原子, a 每次出现时独立地具有 1 至 3 的值, g 的值为 0 至 3, p 为 0 至 20, u 为 0 至 20, v 为 0 至 20, w 为 0 至 500, x 为 0 至 500, y 为 0 至 20, 和 z 为 0 至 20, 条件是 $p+x+y$ 等于 1 至 500, 并且满足所述甲硅烷基氢化物中所有元素的化合价。

15. 权利要求 9 的方法, 其中 p、u、v、y 和 z 为 0 至 10, w 和 x 为 0 至 100, 其中 $p+x+y$ 等于 1 至 100。

16. 权利要求 9 的方法, 其中所述包含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-封端的烯丙基或甲基烯丙基聚醚、末端不饱和的胺、炔、C2-C18 烯烃、不饱和的环烷基环氧化物、末端不饱和的丙烯酸酯或丙烯酸甲酯、不饱和芳基醚、不饱和芳族烃、不饱和环烷烃、乙烯基官能化的聚合物、乙烯基官能化的硅烷、乙烯基官能化的硅氧烷、及其组合。

17. 权利要求 9 的方法, 其中所述包含不饱和基团的化合物是具有以下通式的聚氧化烯烃:

$R^1(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^3)_w-OR^2$, 式 (VIII),

$R^2O(CHR^3CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^4-C \equiv C-CR^4-(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^3)_wR^2$ 式 (X) 或

$H_2C = CR^4CH_2O(CH_2OCH_2)_z(CH_2OCHR^3)_wCH_2CR^4 = CH_2$ 式 (XI),

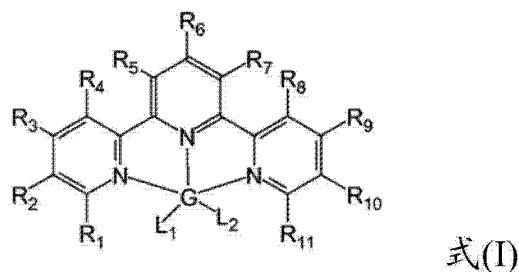
其中 R^1 每次出现时为包含 2 至 10 个碳原子的不饱和有机基团, R^2 每次出现时独立地为氢、乙烯基、或包含 1 至 8 个碳原子的聚醚封端基团, R^3 和 R^4 每次出现时独立地为一价烃基团, z 每次出现时为 0 至 100 且包括端值, 并且 w 每次出现时为 0 至 100 且包括端值。

18. 由权利要求 9 的方法制备的组合物, 其中所述包含不饱和基团的化合物是烷基-封端的烯丙基聚醚; 并且其中所述组合物基本上不含未反应的烷基-封端的烯丙基聚醚及其异构化产物, 基本上不含是指至多 10wt%, 基于所述氢化硅烷化产物的总重量。

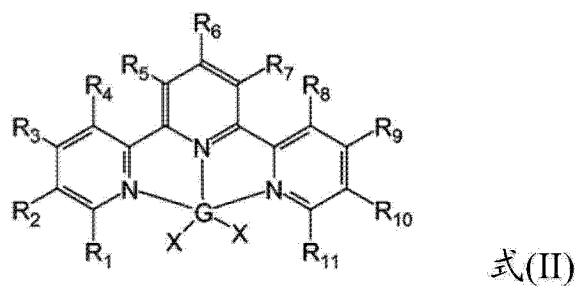
19. 由权利要求 9 的方法制备的组合物, 其中所述包含不饱和基团的化合物是末端不饱和的胺, 并且其中所述组合物不含未反应的末端不饱和的胺及其异构化产物, 并且其中所述产物基本上不含内加成产物, 基本上不含内加成产物是指硅加成至末端碳。

20. 由权利要求 9 的方法制备的组合物, 其中所述包含至少一个不饱和基团的化合物是乙烯基-官能化的硅氧烷。

21. 合成式 (I) 的络合物的方法,



该方法包括以下步骤: 使式 (II) 的络合物与至少一种包含 L 的烷基化试剂反应, 所述烷基化试剂选自碱金属盐、碱土金属盐、格氏试剂、烷基铝、烷基汞、烷基铊、及其组合, 其中式 (II) 为:



其中

G 为 Fe ;

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 独立地为氢、C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基、取代的芳基、或惰性官能团,其中 R_1 - R_{11} 当不为氢时任选地包含至少一个杂原子 ;并且

X 为 F、Cl、Br、I、 $CF_3R^{40}SO_3^-$ 或 $R^{50}COO^-$,其中 R^{40} 为共价键或 C1-C6 烷基,而 R^{50} 为 C1-C10 烃基 ;并且

L 每次出现时独立地为 C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基或取代的芳基,其中 L 任选地包含至少一个杂原子。

氢化硅烷化催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 7 月 10 日提交的美国临时申请 61/224,609 的优先权,其全部内容通过参考并入本申请。

技术领域

[0003] 本发明总地涉及包含过渡金属的化合物,更具体地涉及包含三吡啶(terpyridine)配体的锰、铁、钴、或镍络合物以及它们作为有效和选择性氢化硅烷化催化剂的用途。

背景技术

[0004] 通常包括甲硅烷基氢化物和不饱和有机基团之间的反应的氢化硅烷化化学是制备商业基于有机硅的产品的合成路线的基础,所述产品例如有机硅表面活性剂,有机硅流体和硅烷以及很多加成固化的产品例如密封剂、粘合剂、和基于有机硅的涂料产品。迄今为止,氢化硅烷化反应通常由贵金属催化剂例如铂或铑金属络合物催化。

[0005] 本领域已知多种贵金属络合物催化剂。例如,美国专利 3,775,452 公开了包含不饱和硅氧烷作为配体的铂络合物。该类型的催化剂称为 Karstedt's- 催化剂。已经描述于文献的其它示例性基于铂的氢化硅烷化催化剂包括公开于美国专利 3,159,601 的 Ashby's 催化剂,公开于美国专利 3,220,972 的 Lamoreaux's 催化剂,以及公开于 Speier, J. L., Webster J. A. and Barnes G. H., J. Am. Chem. Soc. 79,974(1957) 的 Speier's 催化剂。

[0006] 尽管这些贵金属络合物催化剂作为氢化硅烷化反应的催化剂而被广泛接受,但是它们具有几个明显的缺点。一个缺点是,贵金属络合物催化剂在催化某些反应时效果差。例如,在使用贵金属络合物催化剂进行烯丙基聚醚与硅氧烷氢化物的氢化硅烷化反应的情况下,需要使用相对于硅氧烷氢化物的量过量的烯丙基聚醚以补偿催化剂效用的缺乏,从而保证硅氧烷氢化物完全转化为有用的产物。当氢化硅烷化反应完成时,该过量的烯丙基聚醚必须处于以下情况的任一种:(A) 通过另外的步骤移除,这是不划算的,或(B) 留在产物中,这导致该产物在最终用途应用中的性能降低。而且,使用过量的烯丙基聚醚通常导致显著量不期望的副产物例如烯烃异构体,这进而可以导致形成散发不期望气味的副产物化合物。

[0007] 贵金属络合物催化剂的另一个缺点是,有时它们在催化包括某些类型反应物的氢化硅烷化反应时是无效的。已知,贵金属络合物催化剂对于催化剂毒药例如磷和胺化合物比较敏感。因此,对于涉及不饱和胺化合物的氢化硅烷化反应,本领域已知的贵金属催化剂通常在促进这些不饱和胺化合物与 Si- 氢化物底物之间的直接反应方面效用较小,并且将常常导致形成不期望异构体的混合物。

[0008] 而且,由于贵金属的高成本,含贵金属的催化剂可以占据有机硅制剂成本的显著比例。最近,全球对贵金属(包括铂)的需求已经增加,导致铂的成本达到最高纪录,引起了对有效的低成本替代催化剂的需要。

[0009] 目前,作为贵金属的替代物,某些铁络合物作为氢化硅烷化催化剂的用途已经得到了关注。说明性地,科技杂志文章已经公开了, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 可在高温催化氢化硅烷化反应。(Nesmeyanov, A. N. 等人, Tetrahedron 1962, 17, 61), (Corey, J. Y 等人, J. Chem. Rev. 1999, 99, 175), (C. Randolph, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 3366)。但是,也形成了不期望的副产物例如不饱和甲硅烷基烯烃,这是由脱氢甲硅烷基化所产生的。

[0010] 包含在苯胺环邻位具有异丙基取代基的吡啶二-亚胺 (PDI) 配体的五配位的 $\text{Fe}(\text{II})$ 络合物已经用于以伯硅烷和仲硅烷例如 PhSiH_3 或 Ph_2SiH_2 将不饱和烃 (1-己烯) 氢化硅烷化 (Bart 等人, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13794) (Archer, A. M. 等人的 Organometallics 2006, 25, 4269)。但是,这些催化剂的局限之一是,它们仅对上述苯基-取代的伯硅烷和仲硅烷有效,而对于例如叔硅烷或烷基-取代的硅烷如 Et_3SiH 、或对烷氧基取代的硅烷如 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 则无效。

[0011] 其它金属-PDI 络合物也已经公开于美国专利 5,955,555、6,461,994、6,657,026、7,053,020、7,148,304 和 7,442,819。但是,这些参考文献中公开的催化剂和催化剂体系是针对在烯烃聚合和/或低聚反应的上下文、而非氢化硅烷化反应的上下文中的用途所描述的。

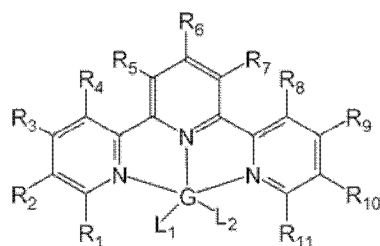
[0012] 某些其它三齿金属络合物也是本领域已知的。例如,WO 02/088289 公开了金属-三吡啶络合物。但是,该公开主要关注这些金属络合物作为氧化催化剂的用途,特别是用于改善过氧化物在处理纺织材料的作用方面的用途。并未公开或暗示这些络合物的其它用途。

[0013] 因此,在氢化硅烷化工业中仍持续需要在有效和选择性催化氢化硅烷化反应方面有效的非-基于贵金属的催化剂。本发明提供对该需求的一种响应。

发明内容

[0014] 一方面,本发明公开了式 (I) 的络合物:

[0015]



式(I)

[0016] 其中:

[0017] G 为 Mn、Fe、Ni、或 Co;

[0018] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 独立地为氢、C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基、取代的芳基、或惰性官能团,其中 R_1 - R_{11} 当不为氢时任选地包含至少一个杂原子;并且其中任选地, R_4 和 R_5 和/或 R_7 和 R_8 连在一起形成环,该环是取代或未取代的、饱和的、或不饱和的环状或多环状环结构;并且

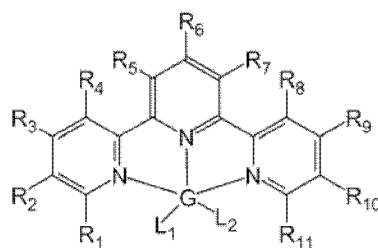
[0019] L_1 和 L_2 独立地为 C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基或取代的芳基,其中 L_1 和 L_2 任选地包含至少一个杂原子,条件是当该杂原子是氧时,其不可以直接连接于 G。

[0020] 另一方面,本发明提供了使包含甲硅烷基氢化物和包含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。该方法包括以下步骤:(i)使所述组合物与式(I)的金属络合物任选地在溶剂的存在下接触,从而使所述甲硅烷基氢化物与所述包含至少一个不饱和基团的化合物反应制得包含金属络合物的氢化硅烷化产物,和(ii)任选地从所述氢化硅烷化产物中移除金属络合物。

具体实施方式

[0021] 在本发明的一种实施方式中,提供了式(I)的络合物

[0022]



式(I)

[0023] 关于该式,G可以为呈所有价态的Mn、Fe、Ni、或Co。优选地,G为铁或钴。更优选地,G为Fe,例如Fe(II)和Fe(III)。

[0024] 在式(I)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 独立地为氢、C1-18烷基、C1-C18取代烷基、芳基、取代的芳基、或惰性官能团,其中 R_1 - R_{11} 当不为氢时任选地包含至少一个杂原子;并且其中任选地, R_4 和 R_5 和/或 R_7 和 R_8 连在一起形成环,该环是取代或未取代的、饱和的、或不饱和的环状或多环状环结构。在一种实施方式中, R_6 为芳基或取代的芳基,而 R_1 - R_5 、 R_7 - R_{11} 为氢。在另一种实施方式中, R_1 - R_{11} 为氢。

[0025] 同样在式(I)中, L_1 和 L_2 独立地为C1-18烷基、C1-C18取代烷基、芳基或取代的芳基,其中 L_1 和 L_2 任选地包含至少一个杂原子,条件是当该杂原子是氧时,其不可以直接连接于G。在一种实施方式中, L_1 和 L_2 各自通过碳原子共价地键接于G。在另一种实施方式中, L_1 和 L_2 不包含 β 氢。通常, α 碳是指连接于G的碳。作为延伸, β 碳是指连接于 α 碳的碳。如本申请所使用, β -氢是指连接于 β 碳的氢。优选地, L_1 和 L_2 为 $-\text{CH}_2\text{SiR}^{20}_3$,其中 R^{20} 每次出现时为C1-18烷基、C1-C18取代烷基、芳基或取代的芳基,优选地 R^{20} 为甲基。

[0026] 如本申请所使用,“烷基”包括直链、支化和环状的烷基。烷基的具体和非限制性实例包括但不限于甲基、乙基、丙基和异丁基。

[0027] 本申请的术语“取代的烷基”是指包含一个或多个在包含这些基团的化合物所经受的工艺条件下为惰性的取代基的烷基。取代基也基本上不干扰该工艺。

[0028] 本申请的术语“芳基”是指已经从其中移除一个氢原子的任何芳族烃的非限制性基团。芳基可以具有一个或多个芳环,该芳环可以是稠合的、通过单键或其它基团连接的。芳基的具体和非限制性实例包括但不限于甲基、二甲苯基、苯基和萘基。

[0029] 本申请的术语“取代的芳基”是指根据在以上关于“取代的烷基”的定义中所陈述的所取代的芳族基团。类似于芳基,取代的芳基可以具有一个或多个芳环,该芳环可以是稠合的、通过单键或其它基团连接的;但是,当取代的芳基具有杂芳环时,取代的芳基中的自由价可以指向杂芳环的杂原子(例如氮)而非碳原子。如果并非指明,那么优选的是,本申

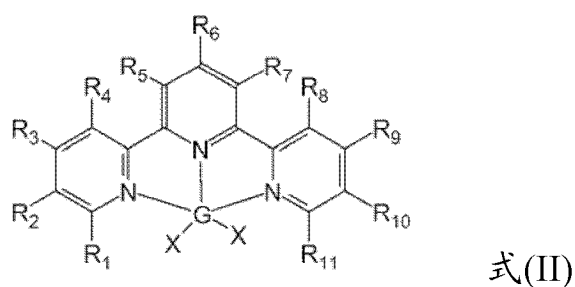
请的取代的芳基包含 1 至约 30 个碳原子。

[0030] 本申请的术语“惰性官能团”是指除了烃基或取代的烃基之外的基团,该基团在包含该基团的化合物所经受的工艺条件下为惰性的。惰性官能团也基本上不干扰本申请描述的任何方法,其中存在于该方法中的化合物可以参与该方法。惰性官能团的实例包括卤素(氟、氯、溴、和碘),醚例如 $-OR^{30}$, 其中 R^{30} 是烃基或取代的烃基。

[0031] 本申请的术语“杂原子”是指除碳之外的第 13-17 族元素中的任何元素,并且可以包括例如氧、氮、硅、硫、磷、氟、氯、溴、碘、及其组合。

[0032] 多种方法可以用于制备式 (I) 的络合物。在本发明的一种实施方式中,提供了合成式 (I) 的络合物的方法。该方法包括以下步骤:使式 (II) 的络合物与至少一种包含 L 的烷基化试剂反应,所述烷基化试剂选自碱金属盐、碱土金属盐、格氏试剂、烷基铝、烷基汞、烷基铈、及其组合,其中式 (II) 为:

[0033]



[0034] 其中

[0035] G 为 Mn、Fe、Ni、或 Co;

[0036] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 独立地为氢、C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基、取代的芳基、或惰性官能团,其中 R_1 - R_{11} 当不为氢时任选地包含至少一个杂原子;并且其中任选地, R_4 和 R_5 和 / 或 R_7 和 R_8 连在一起形成环,该环是取代或未取代的、饱和的、或不饱和的环状或多环状环结构;

[0037] X 为阴离子,例如 F、Cl、Br、I、 $CF_3R^{40}SO_3^-$ 或 $R^{50}COO^-$, 其中 R^{40} 为共价键或 C1-C6 烷基,而 R^{50} 为 C1-C10 烃基;并且

[0038] L 每次出现时独立地为 C1-18 烷基、C1-C18 取代烷基、芳基或取代的芳基。在一些实施方式中,L 任选地包含至少一个杂原子。

[0039] 如本申请所使用,碱金属盐包括例如锂、钠、钾、铷和铯的单烷基盐。碱土金属盐包括例如铍、镁、钙、锶和钡的二烷基盐。适用于本发明的格氏试剂包括烷基镁卤化物。烷基铝包括例如三烷基铝盐。烷基汞是指二烷基汞盐。烷基铈包括单烷基和三烷基铈盐。

[0040] 本申请公开的金属络合物可用作氢化硅烷化反应的催化剂。当用作催化剂时,式 (I) 的络合物可以是未负载的或固定在载体材料上的,所述载体材料例如,碳、二氧化硅、氧化铝、 $MgCl_2$ 、氧化锆;或聚合物或预聚物,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、或聚(氨基苯乙烯)。金属络合物也可以负载在树状大分子上。

[0041] 在一些实施方式中,针对使本发明的金属络合物与载体连接的目的,期望的是,金属络合物的 R_1 至 R_{11} 中的至少之一、优选为 R_6 具有有效共价连接于载体的官能团。示例性的官能团包括但不限于 SH、COOH、 NH_2 或 OH 基团。

[0042] 在一种实施方式中,二氧化硅负载的催化剂可以经开环易位聚合 (ROMP) 技术

制备,如在以下文献中讨论,例如 Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, No. 5, 第 645-653 页; Journal of Chromatography A, 1025(2003)65-71。

[0043] 将催化剂固定在树状大分子表面上的一种方法是通过 Si-Cl 键接的源树状大分子和官能化的三吡啶在碱的存在下的反应完成的,如由 Kim 等人在 Journal of Organometallic Chemistry 673(2003)77-83 中说明。

[0044] 在一种实施方式中,式 (I) 的络合物用作包含甲硅烷基氢化物和包含至少一个不饱和基团的化合物的组合物的氢化硅烷化的催化剂。该方法包括使该组合物与担载或未担载的式 (I) 的金属络合物接触,从而使甲硅烷基氢化物与包含至少一个不饱和基团的化合物反应制得可以包含金属络合物催化剂的氢化硅烷化产物。氢化硅烷化反应可以任选地在溶剂的存在下进行。如果需要,当氢化硅烷化反应完成时,金属络合物可以通过磁力分离和/或过滤从反应产物中移除。

[0045] 本申请的术语“不饱和的”是指一个或多个双键或三键。在优选的实施方式中,其是指碳-碳双键或三键。

[0046] 用于氢化硅烷化反应的甲硅烷基氢化物并非特别受限。其可以为选自以下的任何化合物: R_aSiH_{4-a} 、 $(RO)_aSiH_{4-a}$ 、 $Q_uT_vT_p^H D_w D_x^H M_y^H M_z$ 、及其组合。甲硅烷基氢化物可以包含线性、支化或环状、或其组合的结构。如本申请所使用,R 每次出现时独立地为 C1-C18 烷基、C1-C18 取代烷基,其中 R 任选地包含至少一个杂原子,a 每次出现时独立地具有 1 至 3 的值,p、u、v、y 和 z 的值各自独立地为 0 至 20,w 和 x 各自独立地为 0 至 500,条件是 $p+x+y$ 等于 1 至 500,并且满足所述甲硅烷基氢化物中所有元素的化合价。优选地,u、v、p、y 和 z 各自独立地为 0 至 10,w 和 x 各自独立地为 0 至 100,并且 $p+x+y$ 等于 1 至 100。

[0047] 如本申请所使用,“M”基团表示式 $R'_3SiO_{1/2}$ 的单官能基团,“D”基团表示式 $R'_2SiO_{2/2}$ 的二官能基团,“T”基团表示式 $R'SiO_{3/2}$ 的三官能基团,而“Q”基团表示式 $SiO_{4/2}$ 的四官能基团,“M^H”基团表示 $H_gR'_{3-g}SiO_{1/2}$,“T^H”表示 $HSiO_{3/2}$,而“D^H”基团表示 $R'HSiO_{2/2}$ 。如本申请所使用,g 为 0 至 3。R' 每次出现时独立地为 C1-C18 烷基、C1-C18 取代烷基、其中 R' 任选地包含至少一个杂原子。

[0048] 用于氢化硅烷化反应的包含不饱和基团的化合物包括但不限于,不饱和聚醚例如烷基-封端的烯丙基聚醚,乙烯基官能化的烷基-封端的烯丙基或甲基烯丙基聚醚;末端不饱和的胺;炔;C2-C18 烯烃,优选为 α 烯烃;不饱和的环烷基环氧化物例如乙烯基环己基环氧化物;末端不饱和的丙烯酸酯或丙烯酸甲酯;不饱和芳基醚;不饱和芳族烃;不饱和环烷烃例如三乙烯基环己烷;乙烯基官能化的聚合物;乙烯基官能化的硅烷和乙烯基官能化的硅氧烷。

[0049] 适用于氢化硅烷化反应的不饱和聚醚优选为具有以下通式的聚氧化烯烃:

[0050] $R^1(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^3)_w-OR^2$ (式 VIII) 或

[0051] $R^2O(CHR^3CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^4_2-C \equiv C-CR^4_2-(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^3)_wR^2$ (式 X) 或

[0052] $H_2C=CR^4CH_2O(CH_2OCH_2)_z(CH_2OCHR^3)_wCH_2CR^4=CH_2$ (式 XI)

[0053] 其中 R¹表示包含 2 至 10 个碳原子的不饱和有机基团,例如烯丙基、甲基烯丙基、炔丙基或 3-戊炔基。当不饱和基团为烯烃类的基团时,期望其在末端以促进平稳的氢化硅烷化反应。但是,当不饱和基团为三键时,其可以在分子内部。R²为氢,乙烯基,或包含 1 至 8 个碳原子的聚醚封端基团例如烷基:CH₃、n-C₄H₉、t-C₄H₉或 i-C₈H₁₇,酰基例如 CH₃COO、t-C₄H₉COO,

β -酮酯基团例如 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}$, 或三烷基甲硅烷基。R³和 R⁴为一价烃基团如 C1-C20 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。R⁴也可以为氢。甲基是最优选的 R³和 R⁴基团。z 每次出现时为 0 至 100 且包括端值, w 每次出现时为 0 至 100 且包括端值。z 和 w 的优选值为 1 至 50 且包括端值。

[0054] 式 (I) 的金属络合物用于各种催化工业实践的氢化硅烷化反应。例如, 这些络合物可以用于的反应包括 (1) 硅氧烷氢化物流体与末端不饱和聚合物的交联, 和 (2) 烯丙基胺与叔硅烷的氢化硅烷化反应。因此, 本发明的金属络合物可用于制备有用的有机硅产品, 所述产品包括但不限于涂料例如隔离涂料, 室温硫化产品, 密封剂和粘合剂, 用于农业和个人护理应用的产品, 以及用于使聚氨酯泡沫体稳定的有机硅表面活性剂。

[0055] 当用作氢化硅烷化反应的催化剂时, 本发明的金属络合物是有效且具有选择性的。例如, 当本发明的金属络合物用于烷基-封端的烯丙基聚醚和包含不饱和基团的化合物的氢化硅烷化反应时, 反应产物基本上不含未反应的烷基-封端的烯丙基聚醚及其异构化产物。在一种实施方式中, 反应产物不包含未反应的烷基-封端的烯丙基聚醚及其异构化产物。而且, 当包含不饱和基团的化合物是不饱和胺化合物时, 氢化硅烷化产物基本上不含不饱和胺化合物的内加成产物和异构化产物。如本申请所使用, “基本上不含”是指至多 10wt%, 优选为至多 5wt%, 基于氢化硅烷化产物的总重量。“基本上不含内加成产物”是指硅加成至末端碳。

[0056] 以下实施例意在说明而非以任何方式限制本发明的范围。除非明确指出, 否则所有的份和百分比均基于重量并且所有的温度均以摄氏度计。本申请提及的所有公开和美国专利通过参考全部并入本申请。

[0057] 实施例

[0058] 总则:

[0059] 所有空气敏感和湿气敏感的操作均使用标准真空管路 Schlenk、和套管技术或在包含纯化氮气的气氛的 MBraun 惰性气氛干燥箱中进行。用于空气敏感和湿气敏感的操作的溶剂使用文献规程先进行干燥并去氧。例如参见 Pangborn 等人, J. Organometallics 1996, 15, 1518。

[0060] 使用以下缩写和术语:

[0061] bs- 宽单线态

[0062] s- 单线态

[0063] t- 三线态

[0064] bm- 宽多线态

[0065] GC- 气相色谱

[0066] MS- 质谱

[0067] THF- 四氢呋喃

[0068] 实施例 1 制备三吡啶氯化亚铁 (II)

[0069] 在惰性氛围中, 在闪烁管中装入 0.233g (1.0mmol) 三吡啶和 0.126g (1.0mmol) 氯化亚铁。将大约 20mL 的干燥 THF 添加到混合物中, 将得到的淤浆搅拌过夜。然后添加大约 50mL 戊烷, 使紫色固体沉淀出来。收集固体并真空干燥得到 0.345g (96%) 的三吡啶

氯化亚铁 (II)。将样品与之前报告的化合物比较。参见 Reiff, William M.; Erickson, N. E.; Baker, Willie Arthur, Jr. Mono(2,2',2''-terpyridine) complexes of iron(II). Inorganic Chemistry (1969), 8(9), 2019-21。

[0070] 实施例 2 制备双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶

[0071] 在惰性氛围中,在圆底烧瓶中装入 0.360g(1.0mmol) 三吡啶氯化亚铁、和大约 10mL 二乙基醚。将烧瓶冷却至 -35℃。添加包含 0.188g(2.0mmol) 的 $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$ 的溶液,然后添加大约 10mL 二乙基醚。当添加时立即发生颜色变化,搅拌得到的淤浆并使其升温至环境温度。在搅拌 1 小时之后,将反应混合物过滤通过 Celite® 并真空移除挥发物。以大约 5mL 冷戊烷洗涤所得顺磁性紫色固体,得到 0.400g(87%) 的目标化合物。 ^1H NMR(苯- d_6 , 20℃): δ = 319.80(bs, 1H), 194.68(bs, 2H), 154.65(bs, 2H), 115.20(bs, 2H), 59.36(bs, 2H), 38.56(bs, 2H), 8.73(bs, 18H)。

[0072] 实施例 3 使用双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶催化剂的 1-己烯与 Et_3SiH 的氢化硅烷化反应

[0073] 将 5mg 双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶和 0.60g 甲苯的原料溶液装入在充满氮气的干燥箱中的闪烁管。真空移除甲苯,然后添加 0.114g(1.4mmol) 的 1-己烯。向相同的闪烁管中添加 0.105g(0.90mmol) 的 Et_3SiH 。以少量 Krytox 油脂和绝缘带密封该管,从干燥箱中取出并放入 95℃ 的油浴中。与硅烷相比,铁络合物的浓度小于 0.1mol%,并且反应时间为 4 小时从而使获得转化率大于 90% 的 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ 。形成了各自小于 5% 的 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2(\text{H})\text{Si}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ 。

[0074] 为在溶剂例如甲苯中进行反应,以上过程在不从原料溶液中移除溶剂的情况下进行。转化率通过 GC/MS 监测。

[0075] 实施例 4 使用双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶的 1-辛烯与甲基双(三甲基甲硅烷氧基)硅烷 (MD^{TM}) 的氢化硅烷化反应

[0076] 在惰性氛围中,向闪烁管中添加 0.150g(1.33mmol) 的 1-辛烯和 0.295g(1.33mmol) 的 MD^{TM} 。向该搅拌的溶液中添加 0.015g(2.5mol%) 双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶。密封该反应并将其移至油浴中,并在约 60℃ 保持大约 1 小时。观察到 ^1H MR 中与 Si-H 有关的共振在反应进行的过程中消失,并出现在 0.41ppm 处的可指认为与硅相连的亚甲基的新共振高场,得到与之前报告的化合物一致的波谱。

[0077] 气相色谱法在 Shimadzu GC-2010 气相色谱仪上进行。GC 分析使用 Supelco 30m x 0.25mm BETA DEX 120 毛细管柱进行。 MD^{TM} 和 1-辛烯的温度的安排如下: 80℃, 2min.; 15℃/min 达到 180℃, 2min。氢化硅烷化的产物的保留时间为 7.83 分钟。

[0078] 实施例 5 使用双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶的乙烯基环己烯氧化物 (VCHO) 与甲基双(三甲基甲硅烷氧基)硅烷 (MD^{TM}) 的氢化硅烷化反应

[0079] 在惰性氛围中,向闪烁管中添加 0.150g(1.33mmol) 的 VCHO 和 0.295g(1.33mmol) 的 MD^{TM} 。向该搅拌的溶液中添加 0.015g(2.5mol%) 双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶。密封该管;并使反应在约 60℃ 进行约 1 小时。观察到 ^1H NMR 中与 Si-H 和 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 有关的共振在反应进行的过程中消失,并出现在 0.37ppm 处的可指认为与硅相连的亚甲基的新共振高场,这表明形成了所需产物。

[0080] 实施例 6 Si-H 和 Si-乙烯基硅氧烷与双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)

三吡啶催化剂的交联反应

[0081] 向充满氮气的干燥箱中的闪烁管中添加 3mg (0.0065E-3mmol) 双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)三吡啶。然后添加 400mg 结构为 $M^{vi}D_{120}M^{vi}$ 的乙烯基封端的硅氧烷聚合物, 其中 M^{vi} = 乙烯基二甲基 $SiO_{2/2}$, 然后添加 18mg 结构为 $MD_{15}D_{30}M$ 的氢化物-官能的硅氧烷聚合物。以少量 Krytox 油脂和绝缘带密封该管, 从干燥箱中取出并放入 95°C 的油浴中达 12 小时。在空气中冷却该反应, 得到高粘性的半固体。该反应基于反应中起始物质总量为 0.7 质量% 的铁化合物和 0.0009 质量% 的铁。

[0082] 对比例: 使用(联吡啶)亚铁络合物未成功的氢化硅烷化反应

[0083] 向充满氮气的干燥箱中的闪烁管中添加 10mg (0.0052mmol) 的双[(三甲基甲硅烷基)甲基]亚铁(II)2,2'-联吡啶。然后添加 1-己烯 (0.114g, 1.4mmol), 然后添加 0.105g (0.90mmol) Et_3SiH 。以少量 Krytox 油脂和绝缘带密封该管, 从干燥箱中取出并放入 95°C 的油浴中达 12 小时。通过 GC 判断, 未观察到向产物转化。

[0084] 尽管以上描述包含很多特例, 但是不应该认为这些特例会限制本发明的范围, 而是应该认为它们仅是本发明优选实施方式的例证。本领域技术人员可想到由所附权利要求所限定的本发明范围和精神内的很多其它可能的变型。