



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0077335
(43) 공개일자 2018년07월06일

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 233/58 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01) C08G 77/08 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C07D 233/58 (2013.01) B01J 31/02 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-7018591(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2011년01월07일 심사청구일자 2018년06월29일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2015-7020452 원출원일자(국제) 2011년01월07일 심사청구일자 2016년01월04일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2018년06월29일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/050175</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/083146 국제공개일자 2011년07월14일</p> <p>(30) 우선권주장 1050108 2010년01월08일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인 엘켄 실리콘즈 프랑스 에스에이에스 프랑스 에프-69003 리옹 애비뉴 조르쥬 퐁피두 21 상뜨르 나쇼날 드 라 러쉴르쉬 샹띠피끄(쉴엔알에스) 프랑스 에프-75794 파리 세텍스 튀 미셀 앙즈 3</p> <p>(72) 발명자 말리베르네이 크리스띠앙 프랑스 에프-69690 생 줄리앙 쉬르 비보스뜨 라 비고디에르 생-잘므 로랑 프랑스 에프-69390 부레 튀 샤를 드 골 46 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 용액 형태의 카르벤의 제조 방법, 특히 상기 방법을 이용하여 획득되는 신규한 안정적 형태의 카르벤, 및 촉매작용에 있어서의 그의 용도

(57) 요약

본 발명은 강염기를 사용하는 전구체 염의 탈양성자화에 의하는 카르벤의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 목적은 카르벤의 합성을 향상시키는 것, 즉 카르벤의 합성을 단순화하고, 더욱 경제적으로 만들고, 선행 기술의 카르벤 촉매보다 효율이 높고, 수율이 높고 선택성이 높고, 저장 및 사용이 용이한 촉매계를 이루는 액체 또는 고체, 안정적 순수한 형태를 획득하는 것이다. 이를 위해, 본 발명의 방법은 알코올을 포함하는 용매에서의 탈양성자화를 포함한다. 본 발명은 또한 상기 방법으로 획득되는 알코올-함유 용액 및 카르벤, 및, 예를 들어 승화에 의해, 상기 용액으로부터 획득될 수 있는 고체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07F 15/00 (2013.01)

C08G 77/08 (2013.01)

(72) 발명자

바세이레도 앙투안 제이

프랑스 에프-31500 툴루즈 워 라이몽 볼로뉴 2 아
파트먼트 디41

가토 츠요시

프랑스 에프-31400 툴루즈 워 드 님프 19 바 비 아
파트먼트 13

교종 소피

프랑스 에프-92500 튀에유-말메종 아브뉴 알자스
로렌 4

명세서

청구범위

청구항 1

본원 명세서에 따른 촉매의 제조 방법.

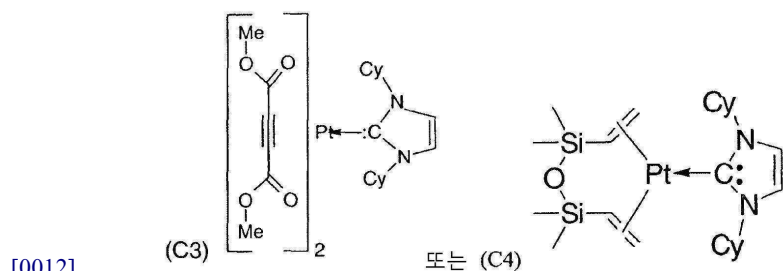
발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 기술분야는 카르벤의 합성 및, 하기에 있어서, 특히 촉매 및 리간드로서의, 그의 적용이다:
- [0002] ● 폴리오르가노실록산 (POS) 의 중축합 및/또는 재분포에 의한 및/또는 고리 열림에 의한 중합에 의하는 폴리 오르가노실록산 (POS) 의 제조,
- [0003] ● 하나 이상의 폴리오르가노히드로실록산 -B- 를 사용하는, 에틸렌 및/또는 아세틸렌 불포화(들)을 보유하는 하나 이상의 폴리오르가노실록산 -A- (POS) 의, 또는 다른 에틸렌 및/또는 아세틸렌 불포화 화합물의 하이드로 실릴화,
- [0004] ● 수소화,
- [0005] ● 올레핀 복분해,
- [0006] ● C-C 및/또는 C-N 크로스 커플링,
- [0007] ● 비대칭적 또는 거울상이성체선택적 (enantioselective) 합성, 또는
- [0008] ● 유기 합성: 예를 들어, 알돌 유형의 축합 반응, 트랜스에스테르화 반응, 에스테르화 반응.
- [0009] 본 발명은 강염기를 사용하는 전구체 염의 탈양성자화에 의하는 카르벤의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0010] 본 명세서에서 단수형은 단수형 또는 복수형을 구별 없이 나타낸다.

배경 기술

- [0011] 백금/카르벤 착물은 $\equiv\text{Si-H}$ 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 (POS) 을 이용하는 $\equiv\text{Si-비닐}$ 단위를 포함하는 폴리오르가노실록산 (POS) 의 하이드로실릴화를 위한 촉매로서 알려져 있다. 예를 들어, 출원 PCT WO-A-02/098971 은 실리콘 조성물이 하기 착물 C3 또는 C4:

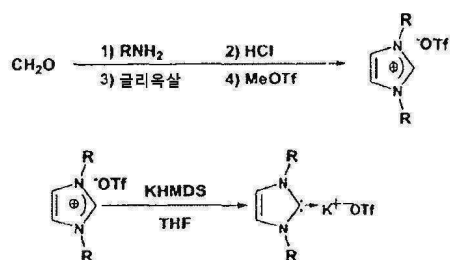


- [0013] 에 의해 형성되는 백금 촉매의 존재 하에 하이드로실릴화에 의해 가교되어 엘라스토머를 생성할 수 있음을 기술한다.
- [0014] 촉매적 금속에 대한 리간드로서 사용되는 카르벤은 실리콘 분야 외에 다른 분야에서 사용된다. 따라서, 특히 EP-B-0 971 941 은 시클로올레핀의 열 복분해를 위한 루테튬 및 오스뮴/카르벤 착물에 기초하는 촉매를 기술한다.
- [0015] 또한, 2002 년에 [JACS, 124, No. 6, pp. 914-915, 2002] 에 게재된 J.L. Hedrick 등의 논문은 N-헤테로시클릭 카르벤이 시클릭 에스테르 중합용 촉매로서 사용될 수 있음을 교시한다. 더욱 구체적으로, 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일리덴이, 개시제로서 사용된 알코올의 존재 하에, L-락티드, ϵ -카프로락톤 및 β -부티로락톤의 중합을 위한 촉매로서 시험되었다.

[0016] 더 최근의 논문 전문 (참조: JACS, 125, No. 10, pp. 3046-3056, 2003) 은 가수분해의 문제를 회피하기 위한 카르벤의 현장 제조를 기술한다. 사용되는 촉진제는 티아졸륨, 이미다졸륨 및 이미다졸리늄 유형이며, 이들은 칼륨 tert-부톡시드의 존재 하에 각각 티아졸카르벤, 이미다졸-2-일리덴카르벤 및 이미다졸린-2-일리덴카르벤 촉매를 생성한다.

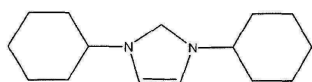
[0017] 특허 출원 FR-2864543-A 는 카르벤이 강염기의 존재 하에 이미다졸륨 염의 탈양성자화에 의해 수득되고, 선형 또는 시클릭 폴리 오르가노실록산의 재분포 및/또는 고리 열림에 의한 중합에 의하는 폴리 오르가노실록산 실리콘의 합성에 사용됨을 공개한다.

[0018] 특허 출원 FR-2900153-A 는 카르벤, 디시클로헥실디아미노카르벤이 하기 절차:



[0019]

[0020] 에 따라, 상응하는 하기 이미다졸륨 트리플레이트:



[0021]

[0022] 의 탈양성자화에 의해 수득됨을 공개한다.

[0023] 이러한 카르벤은 식 $[(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}]_n - [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}]_{10} - [(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}]_m$ 의 실리콘 오일 유형의 실라놀의 중축합에서 촉매작용한다.

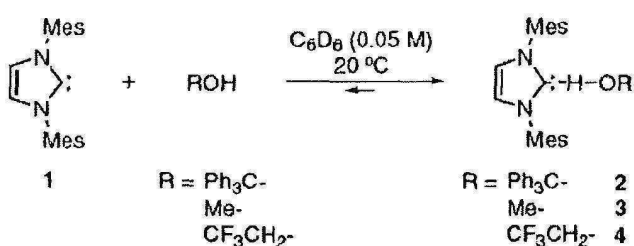
[0024] 이러한 NHC 유형의 카르벤은, THF 유형의 용매에서 강염기를 사용하여 이미다졸륨 염의 탈양성자화로 수득된 뒤에, 형성된 염의 제거를 위한 여과, 뒤이어 재결정화, 실제로 심지어는 승화에 의해 분리된다.

[0025] 이와 관련하여, 특허 EP-1 268 440-B1 은 감압 하에 강염기를 사용하는, 디알킬이미다졸륨 할로겐화물의 가열 단계를 포함하는 N-헤테로시클릭 카르벤의 제조 방법에 관한 것이다. 카르벤은 그의 형성 동안 수평 증류 장치로 증류되고, 임의로 동일한 장치로 재차 증류된다. 카르벤은 불활성 기체 하에 순수하게 분리되거나 불활성 용매 (바람직하게는 방향족 용매) 에 용해될 수 있다.

[0026] 이러한 과정은 산업적으로 작업될 수 없는데, 이는 수평 증류가 실험 장치를 사용하므로 오직 수 그램 ~ 수십 그램만 가능하기 때문이다. 게다가, 순수하게 분리된 또는 불활성 용매 중의 카르벤은 산소 및 극미량의 수분에도 매우 민감하고, 이러한 이유로 제한된 수명을 갖는다.

[0027] 이러한 카르벤은 개방된 공기 중에서 분해되는 고도의 반응성 화합물이며, 이는 불활성 분위기 (아르곤 또는 질소) 하에서의 카르벤의 저장 및 취급을 시사한다. 또한 카르벤의 합성 자체도 불활성 분위기 하에 실시됨이 명백하며, 사용된 용매는 사전에 건조되고 새롭게 증류된다.

[0028] 게다가, M.A. Schmidt 등의 논문 [*Tetrahedron Letters* 49 (2008), 4316-4318] 은 벤젠의 존재하의 N,N'-비스 메시틸이미다졸륨-2-일 및 알코올의 하기 상호작용을 공개한다:



[0029]

[0030] 이러한 관찰로부터, 저자들은, 휘발물의 제거가 질소 함유 헤테로시클릭 카르벤을 해리시키므로, 상기 상호작용의 안정화 효과가 질소 함유 헤테로시클릭 카르벤의 저장에 사용될 수 있음을 추론한다. 알코올이 메탄올인

경우, 이러한 휘발물의 증발에는 카르벤-알코올 착물을 회복시키기 위한 탈용매화가 수반되어야 한다.

발명의 내용

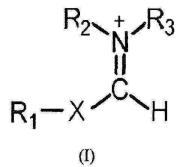
해결하려는 과제

- [0031] 이러한 선행 기술을 고려하여, 본 발명의 목적은 하기 성질적 목적 중 하나 이상을 만족시키는 것이다:
- [0032] o 카르벤의 합성을 개선하는 것, 다시 말해서 카르벤의 합성을 단순화하고, 더욱 경제적으로 만들고, 선행 기술의 카르벤 촉매보다 더욱 효과적이고 더욱 수익성 있고 더욱 선택적이고 저장 및 사용이 용이한 촉매계를 이루는 순수한 안정적 고체 또는 액체 형태를 초래하는 것;
- [0033] o 개방된 공기 중에서 적어도 수개월 동안 안정적인 용액 형태의 카르벤을 수득하는 것;
- [0034] o 안정적이고, 경제적이고 촉매적으로 고도로 효과적인 신규한 카르벤의 금속 착물을 제공하는 것;
- [0035] o 안정적이고, 경제적이고 하기 과정:
- [0036] a. 폴리오르가노실록산 (POS) 의 중축합/재분포에 의한 및/또는 고리 열림에 의한 중합에 의하는 폴리오르가노실록산 (POS) 의 제조
- [0037] b. 하나 이상의 폴리오르가노히드로실록산 -B- 를 사용하는, 에틸렌 및/또는 아세틸렌 불포화(들)을 보유하는 하나 이상의 폴리오르가노실록산 -A- (POS) 의, 또는 다른 에틸렌 및/또는 아세틸렌 불포화 화합물의 하이드로실릴화
- [0038] c. 수소화
- [0039] d. 올레핀 복분해
- [0040] e. C-C 및/또는 C-N 크로스 커플링
- [0041] f. 거울상이성체선택적 합성
- [0042] g. 유기 합성
- [0043] 에 고도로 효과적인 촉매 및 과정을 제공하는 것;
- [0044] o 전환율이 더 양호한 과정 a 내지 g 를 제공하는 것;
- [0045] o 고도로 효과적이고, 하기 특성:
- [0046] ★ 실리콘 오일, 특히 실리콘 겔에 가용성임;
- [0047] ★ 합성이 단순하고 비교적 저비용임;
- [0048] ★ 안정적임;
- [0049] ★ 가수분해에 대한 저항성이 양호함
- [0050] 중 하나 이상을 나타내고, 하기:
- [0051] ★ 온화한 조건 (낮은 온도 $\leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 하에 실리콘을 중합하는 것;
- [0052] ★ 특히 점성 오일 및 겔의 제조의 경우, 반응 시간을 감소시키는 것;
- [0053] ★ 최종 중합체 중 촉매 및 그의 유도체의 잔류물을 감소, 실제로 심지어는 제거하여, 점도가 높고 열 저항성이 개선된 실리콘 중합체를 제조하고, 이를 수익성 있는 방식으로 달성하는 것;
- [0054] ★ 전체 POS 팔레트를 관능화하는 것;
- [0055] ★ 형성되는 중합체의 다분산성을 개선하고 시클릭 올리고머에 비해 선형 구조의 형성을 선호하는 것;
- [0056] ★ 존재할 수 있는 촉매 잔류물을 용이하게 제거하는 것;
- [0057] ★ 시클릭 중합체의 형성에 비해 선형 실리콘 중합체의 형성을 선호하는 것;
- [0058] ★ 높은 재현성을 보장하는 것; 및

- [0059] ★ 출발 물질의 변이성에 대한 민감성을 제한하는 것
- [0060] 을 가능하게 하는 카르벤-기반 촉매계를 제공하는 것.

과제의 해결 수단

- [0061] 특히 상기 목적들이, 첫째로, 1 종 이상의 알코올 및 1 종 이상의 카르벤으로 이루어지는 용액 **A** 의 형태로 제공되는, 20 °C 에서 안정적인, 카르벤을 포함하는 촉매 또는 반응물의, 하기 단계를 포함하는 제조 방법에 관한 본 발명에 의해 달성된다:
- [0062] - 임의로 현장에서 (in situ) 생성된, 1 종 이상의 강염기가, 바람직하게는 0 °C ~ 100 °C 의 온도에서, 하기 구조 (I):



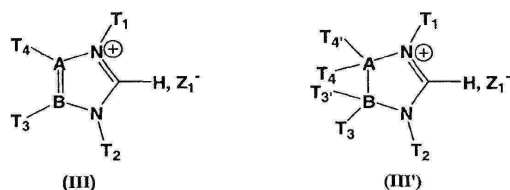
- [0063] [식 중,
- [0064] - X 는 O, S, -N(R) 및 -P(R) 로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 이 경우 R 은 C₁-C₃₀ 기이고,
- [0065] - R₁, R₂ 및 R₃ 은 동일 또는 상이한 C₁-C₃₀ 기로서, 임의로 치환되고, S, P, Si, N 및 O 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 개 이상의 원자를 임의로 포함하고,
- [0066] - X, R₁, R₂ 및 R₃ 은, 짝을 지어, 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있음]
- [0067] 의 이미늄 관능기를 포함하는, 염인, 카르벤 **C** 의 전구체인 1 종 이상의 화합물 **B** 와 하기 조건:
- [0068] - 구조 (I) 의 이미늄 관능기의 수소의 탈양성자화를 실시할 수 있도록 강염기를 선택하고,
- [0069] - 알코올 또는 알코올 혼합물인 용매에서 반응이 실시되는 조건
- [0070] 으로 반응되는 단계.

발명의 효과

- [0072] 유리하게는, 이러한 탈양성자화는 주위 온도 (20 °C) 에서 실시된다. 본 발명자들은 카르벤-물 또는 알코올 부적합성에 관한 기존 선입견에도 불구하고 알코올 매질에서 카르벤의 합성을 시도했다. 이는, 매우 놀랍게도 예상 외로, 무수 반응 매질의 이용 및 카르벤의 승화에 의한 매우 낮은 수율 (< 40 중량%) 의 단리라는 부담스러운 제약을 극복할 수 있게 했다.
- [0073] 본 발명에 따른 방법은 정제 작업이 축소되고, 실제로 심지어는 생략되므로 훨씬 더 단순하다. 본 발명에 따른 방법은 또한 더욱 경제적이다. 요컨대, 본 발명에 따른 방법은 공지된 방법보다 훨씬 더 산업적인 방법이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] 바람직하게는, 화합물 **B** 는 하기 일반식 (III) 또는 (III') 의 화합물로부터 선택된다:



- [0075] [식 중,
- [0076] - A 및 B 는 독립적으로 C 또는 N 을 나타내며, 이는
- [0077]

- [0078] ● 식 (III) 에서, A 가 N 을 나타내는 경우, T_4 가 존재하지 않고, B 가 N 을 나타내는 경우, T_3 이 존재하지 않는다;
- [0079] ● 식 (III') 에서, A 가 N 을 나타내는 경우, T_4 또는 $T_{4'}$ 가 존재하지 않고, B 가 N 을 나타내는 경우, T_3 또는 $T_{3'}$ 이 존재하지 않는다
- [0080] 는 것으로 이해되고;
- [0081] - T_3 , $T_{3'}$, T_4 및 $T_{4'}$ 는 독립적으로 수소 원자; 알킬기; 알킬 또는 알콕시기로 임의로 치환되는 시클로알킬기; 알킬 또는 알콕시기로 임의로 치환되는 아릴기; 알케닐기; 알키닐기; 또는 아릴 부분이 알킬 또는 알콕시기로 임의로 치환되는 아릴알킬기를 나타내거나; 그렇지 않으면
- [0082] - T_3 및 T_4 는, A 및 B 와 함께 후자가 각각 탄소 원자를 나타내는 경우, 아릴을 형성할 수 있으며, 이는, 이 경우, $T_{3'}$ 및 $T_{4'}$ 가 존재하지 않는 것으로 이해되고;
- [0083] - T_1 및 T_2 는 독립적으로 알킬기; 알킬로 임의로 치환되는 알킬기; 퍼플루오르화된 또는 퍼플루오로알킬기로 임의로 치환되는 알킬기; 알킬 또는 알콕시기로 임의로 치환되는 시클로알킬기; 알킬 또는 알콕시기로 임의로 치환되는 아릴기; 알케닐기; 알키닐기; 또는 아릴 부분이 알킬 또는 알콕시기로 임의로 치환되는 아릴알킬기를 나타내거나; 그렇지 않으면
- [0084] - T_1 및 T_2 는 독립적으로 하기 식 (III) 의 1 가 라디칼을 나타내거나:
- [0085]
$$\text{—V1—V2} \quad (\text{III})$$
- [0086] {식 중,
- [0087] ● V1 은, 임의로 치환되는, 포화 또는 불포화 2 가 탄화수소기, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} 알킬렌 이고,
- [0088] ● V2 는 하기 치환기들의 군으로부터 선택된 1 가 기임:
- [0089] ◆ 알콕시, $-\text{OR}^a$ (여기서, R^a 는 수소, 알킬 또는 아릴에 해당함);
- [0090] ◆ 실릴, $-\text{Si}(\text{OR}^b)_x(\text{R}^c)_{3-x}$ (여기서, R^b 는 수소, 알킬, 실릴 또는 실록사닐에 해당하고, R^c 는 알킬, 아릴에 해당하고, x 는 0 ~ 3 의 정수임);
- [0091] ◆ 아민, 바람직하게는 $-\text{N}(\text{R}^a)_2$ (여기서 R^a 는 수소, 알킬 또는 아릴에 해당함)); 또는 대안적으로는;
- [0092] - 치환기 T_1 , T_2 , T_3 , $T_{3'}$, T_4 및 $T_{4'}$ 는, 그들이 식 (III) 및 (III') 에서 2 개의 이웃한 고리 일원들 상에 위치할 때, 짝을 지어, 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬을 형성할 수 있고;
- [0093] - Z_1 은 독립적으로 바람직하게는 하기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 브뢴스테드 산 (양성자산) 에서 유래하는 음이온을 나타냄:
- [0094] ● 식 $G_0\text{-COOH}$ (식 중, G_0 은 알킬, 유리하게는 C_1 - C_{22} 알킬; 또는, 하나 이상의 C_1 - C_6 알킬로 임의로 치환되는, 아릴, 유리하게는 C_6 - C_{18} 아릴을 나타냄) 의 카르복실산;
- [0095] ● 식 $G_0\text{-SO}_3\text{H}$ (식 중, G_0 은 상기 정의된 바와 같음) 의 술폰산;
- [0096] ● 식 $G_0\text{-PO}_3\text{H}$ (식 중, G_0 은 상기 정의된 바와 같음) 의 인산;
- [0097] ● 하기 무기산: HF , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 및 HBF_4 단독 또는 그들의 조합; 및
- [0098] ● 그들의 혼합물].

[0099] 염 (III) 과 관련하여, Z_1^- 음이온은 유기 또는 무기 브뢴스테드 산 (양성자산) 에서 유래하는 음이온이다. 대개, 음이온 Z_1^- 는 pKa 6 미만의 산에서 유래한다. 바람직하게는, Z_1^- 는 pKa 4 미만, 더 좋게는 2 미만의 산에서 유래한다. 이와 관련된 pKa 값은 물에서 측정된 산의 pKa 값이다.

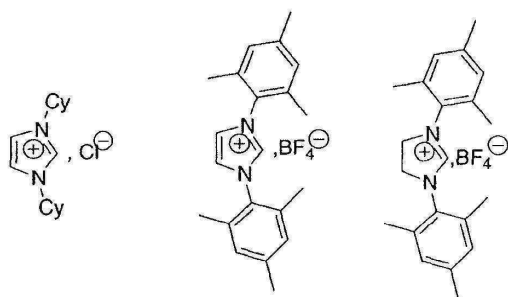
[0100] 산의 예는 식 G_o-COOH [식 중, G_o 은 알킬, 예를 들어 (C_1-C_{22}) 알킬; 그렇지 않으면 하나 이상의 알킬, 바람직하게는 하나 이상의 (C_1-C_6) 알킬로 임의로 치환되는, 아릴, 예를 들어 (C_6-C_{18}) 아릴을 나타냄] 의 카르복실산; 식 G_o-SO_3H [식 중, G_o 은 상기 정의된 바와 같음] 의 술폰산; 및 식 G_o-PO_3H [식 중, G_o 은 상기 정의된 바와 같음] 의 포스폰산이고; 기타 산들은 HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$ 및 HBF_4 이다.

[0101] 카르복실산의 바람직한 예는 아세트산, 벤조산 및 스테아르산이다. 바람직한 술폰산으로서, 벤젠술폰산이 언급될 수 있고, 바람직한 포스폰산으로서, 페닐포스폰산이 언급될 수 있다.

[0102] 본 발명에 따르면, 산 HCl, HI, HBF_4 및 HPF_6 에서 유래하는 Z_1^- 음이온이 더욱 특히 바람직하다.

[0103] 따라서, 본 발명에 따라 특히 바람직한 Z_1^- 음이온은 할로젠화물 및 테트라플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트 음이온이다.

[0104] 이미다졸륨 염의 몇가지 예가 아래 제시되어 있다.



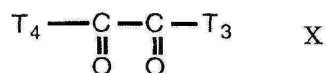
[0105]

[0106] 이들 소비재는 시판 중이거나 당업자가 시판 중인 화합물로부터 용이하게 제조할 수 있다.

[0107] 식 (III) [식 중, $A = B = C$] 의 염의 합성 방법이 US-B-5 077 414 에 기재되어 있다.

[0108] 상기 방법은 적절한 산의 존재하에,

[0109] 하기 식 (X) 의 디카르보닐 화합물:



[0110]

[0111] [식 중, T_3 및 T_4 는 상기 정의된 바와 같음] 과,

[0112] HCHO 및 식 T_1-NH_2 및 T_2-NH_2 의 2 가지 아민과의 반응을 포함한다.

[0113] 식 (III) 의 염 중 Z_1 음이온의 성질은 이 단계에서 사용되는 산에 좌우된다. 사용될 수 있는 산은, 예를 들어, 위에서 열거된 것들 및 Z_1 가 유래되는 것들이다.

[0114] 식 (III) 의 염의 다른 제조 방법이 문헌 [Chem. Eur. J., 1996, 2, No. 12, 페이지 1627-1636], 및 [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36, 2162-2187] 에서 제공된다.

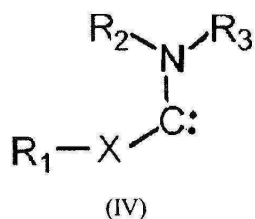
[0115] 바람직하게는, 알코올은 식 (I°) $R^\circ OH$ [식 중, R° 은 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알케닐, 알키닐, 아릴알킬, 실릴 또는 실록산기에 해당하고, R° 은 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸로 이루어지는 군으로부터 선택됨] 에 해당한다. 주목할 만한 방식에서, 강염기는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물, 알콕시드, 수산화물 및 아마이드의 군으로부터, 바람직하게는 CH_3ONa , 칼륨 tert-부톡시드, KOH, NaOH, $CH_3CH_2OMgOCH_2CH_3$ 및 그들의 혼합물로 이루어진 하위군으로부터 선택된다.

[0116] 하나의 가능성에 따르면, 이러한 강염기는, 예를 들어 고려 중인 알코올에 나트륨 또는 나트륨 수소화물 또는 마그네슘을 부가하여, 현장에서 형성될 수 있다. 따라서 알콕시드가 현장에서 생성될 수 있다.

[0117] 유리하게는, 탈양성자화가 염을 생성하고, 이 염이 침전되고 용액 A로부터 분리된다.

[0118] 바람직하게는, 용매가 승화되어 고체 형태의 카르벤 C가 수집된다.

[0119] 본 발명은 또한, 알코올 및 하기 식의 1 종 이상의 카르벤 C에 기초하는 것을 특징으로 하는, 특히 상기와 같은 방법으로 수득되는, 용액 A에 관한 것이다:



[0120]

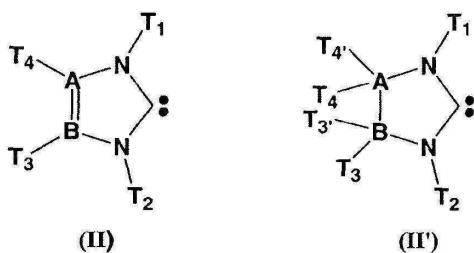
[0121] [식 중,

[0122] - X는 O, S, -N(R) 및 -P(R) (식 중, R은 C₁-C₃₀ 기임)로 이루어지는 군으로부터 선택되고,

[0123] - R₁, R₂ 및 R₃은 동일 또는 상이한 C₁-C₃₀ 기로서, 임의로 치환되고, S, P, Si, N 및 O로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원자를 임의로 포함하고,

[0124] - X, R₁, R₂ 및 R₃은, 짝을 지어, 5-, 6- 또는 7-원 고리를 형성할 수 있음].

[0125] 바람직하게는, 카르벤 C는 하기 식 (II) 또는 (II')를 갖는다:



[0126]

[0127] [식 중,

[0128] - A 및 B는 독립적으로 C 또는 N을 나타내며, 이는

[0129] ● 식 (II)에서, A가 N을 나타내는 경우, T₄가 존재하지 않고, B가 N을 나타내는 경우, T₃이 존재하지 않는다;

[0130] ● 식 (II')에서, A가 N을 나타내는 경우, T₄ 또는 T_{4'}가 존재하지 않고, B가 N을 나타내는 경우, T₃ 또는 T_{3'}가 존재하지 않는다

[0131] 는 것으로 이해되고;

[0132] - T₃, T_{3'}, T₄ 및 T_{4'}는 독립적으로 수소 원자; 알킬기; 알킬 또는 알콕시로 임의로 치환되는 시클로알킬기; 알킬 또는 알콕시로 임의로 치환되는 아릴기; 알케닐기; 알키닐기; 또는 아릴 부분이 알킬 또는 알콕시로 임의로 치환되는 아릴알킬기를 나타내거나; 그렇지 않으면

[0133] - T₃ 및 T₄는, A 및 B와 함께 후자가 각각 탄소 원자를 나타내는 경우, 아릴을 형성할 수 있으며, 이는, 이 경우, T_{3'} 및 T_{4'}가 존재하지 않는다는 것을 의미하고;

[0134] - T₁ 및 T₂는 독립적으로 알킬기; 알킬로 임의로 치환되는 알킬기; 퍼플루오르화된 또는 퍼플루오로알킬기로 임의로 치환되는 알킬기; 알킬 또는 알콕시로 임의로 치환되는 시클로알킬기; 알킬 또는 알콕시로 임의로 치환되는 아릴기; 알케닐기; 알키닐기; 또는 아릴 부분이 알킬 또는 알콕시로 임의로 치환되는 아릴알킬기를 나타내거나

나; 그렇지 않으면

[0135] - T_1 및 T_2 는 독립적으로 하기 식 (III) 의 1 가 라디칼을 나타내거나:

[0136] ---V1---V2 (III)

[0137] {식 중,

[0138] ● V1 은, 임의로 치환되는, 포화 또는 불포화 2 가 탄화수소기, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_1 - C_{10} 알킬렌 이고,

[0139] ● V2 는 하기 치환기들의 군으로부터 선택된 1 가 기임:

[0140] ◆ 알콕시, $-\text{OR}^a$ (여기서, R^a 는 수소, 알킬 또는 아릴에 해당함);

[0141] ◆ 실릴, $-\text{Si}(\text{OR}^b)_x(\text{R}^c)_{3-x}$ (여기서, R^b 는 수소, 알킬, 실릴 또는 실록사닐에 해당하고, R^c 는 알킬, 아릴에 해당 하고, x 는 0 ~ 3 의 정수임);

[0142] ◆ 아민, 바람직하게는 $-\text{N}(\text{R}^a)_2$ (여기서, R^a 는 수소, 알킬 또는 아릴에 해당함)); 또는 대안적으로는;

[0143] - 치환기 T_1 , T_2 , T_3 , T_3' , T_4 및 T_4' 는 그들이 식 (II) 및 (II') 에서 2 개의 이웃한 고리 일원들 상에 위치할 때, 짝을 지어, 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬을 형성할 수 있음].

[0144] 용어 "알킬" 은 바람직하게는 탄소수 1 ~ 10, 예를 들어 탄소수 1 ~ 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 1 ~ 7 의, 임 의로 치환되는 (예를 들어, 하나 이상의 알킬에 의해), 포화 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미한다.

[0145] 알킬기의 예는 특히 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, tert-부틸, 이소부틸, n-부틸, n-펜틸, 이소아밀 및 1,1-디메틸프로필이다.

[0146] 알콕시기의 알킬 부분은 상기 정의된 바와 같다.

[0147] 퍼플루오르화된 또는 퍼플루오로알킬기로 임의로 치환되는 알킬기는 바람직하게는 하기 식에 해당한다:

[0148] $\text{---}(\text{CH}_2)_p\text{---C}_q\text{F}_{2q+1}$

[0149] [식 중, p 는 0, 1, 2, 3 또는 4 를 나타내고, q 는 1 ~ 10 의 정수이고, $\text{C}_q\text{F}_{2q+1}$ 는 선형 또는 분지형임]. 이러한 기의 바람직한 예는 $-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_3$ 및 $-(\text{CF}_2)_7-\text{CF}_3$ 이다.

[0150] 표현 "아릴" 은 모노시클릭 또는 폴리시클릭, 바람직하게는 모노시클릭 또는 바이시클릭인, 탄소수 6 ~ 18 의 방향족 탄화수소기를 의미한다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "폴리시클릭 방향족 기" 는 서로 융합된 (오르토-융합된 또는 오르토- 및 페리-융합된) 2 개 이상의 방향족 핵을 보이는, 즉, 공통적인 2 개 이상의 탄소를, 짝 을 지어, 보이는 기를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

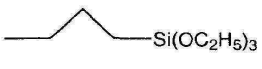
[0151] 상기 방향족 탄화수소 ("아릴") 기는, 예를 들어, 하나 이상의 C_1 - C_3 알킬, 하나 이상의 할로젠화 탄화수소 (예 를 들어, CF_3) 기, 하나 이상의 알콕시 (예를 들어, CH_3O), 또는 하나 이상의 케톤 단위 (예를 들어, CH_3CO -) 를 포함하는 하나 이상의 탄화수소기로 임의로 치환된다.

[0152] 아릴의 예로서, 페닐, 나프틸, 안트릴 및 페난트릴 라디칼이 언급될 수 있다.

[0153] 표현 "아릴알킬" 은 그의 탄화수소 사슬 상에서 하나 이상의 아릴기로 치환된 상기 정의된 바와 같은 알킬기를 의미하며, 여기서 아릴기는 상기 정의된 바와 같다. 그의 예는 벤질 및 트리페닐메틸이다.

[0154] 용어 "시클로알킬" 은, 바람직하게는 탄소수 3 ~ 10, 더욱 바람직하게는 탄소수 3 ~ 8 의, 포화 모노- 또는 폴 리시클릭, 바람직하게는 모노- 또는 바이시클릭 탄화수소기를 의미하는 것으로 이해된다. 용어 "포화 폴리 시클릭 탄화수소기" 는 σ 결합을 통해 서로 부착되고/거나 짝을 지어 융합된 2 개 이상의 시클릭 핵을 보이는 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0155] 폴리시클릭 시클로알킬기의 예는 아다만탄 및 노르보르넨이다.

- [0156] 모노시클릭 시클로알킬기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 및 시클로옥틸이다.
- [0157] 용어 "알케닐" 은 하나 이상의 올레핀 이중 결합, 더욱 바람직하게는 하나의 이중 결합을 보이는 치환 또는 비치환 불포화 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 알케닐기는 탄소 수 2 ~ 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 6 이다. 이러한 탄화수소 사슬은 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대 O, N 또는 S 를 임의로 포함한다.
- [0158] 알케닐기의 바람직한 예는 알릴 및 호모알릴기이다.
- [0159] 용어 "알키닐" 은, 본 발명에 따르면, 하나 이상의 아세틸렌 삼중 결합, 더욱 바람직하게는 하나의 삼중 결합을 보이는 치환 또는 비치환 불포화 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 알키닐기는 탄소수 2 ~ 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 ~ 6 이다. 예로서, 아세틸레닐기 및 프로파르길기가 언급될 수 있다. 이러한 탄화수소 사슬은 1 종 이상의 헤테로원자, 예컨대 O, N 또는 S 를 임의로 포함한다.
- [0160] 용어 "실릴" 은, 본 발명에 따르면, 하나 이상의 규소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 기를 의미하는 것으로 이해된다. 폴리디메틸실록산 사슬이 실릴기의 예이다.
- [0161] 식 (II) 및 (II') 의 카르벤은 2 개 이상의 융합된 핵을 보일 수 있다, 즉 2 개의 이웃한 고리 일원들 상에 위치하는 T₁, T₂, T₃, T_{3'}, T₄ 및 T_{4'}로부터의 2 개 이상의 기가 함께 바람직하게는 탄소수 3 ~ 6 의 포화 또는 불포화 탄화수소 사슬을 형성한다. 용어 "포화 또는 불포화 탄화수소 사슬" 은 올레핀 이중 결합 또는 아세틸렌 삼중 결합 유형의 하나 이상의 불포화를 보이거나 보이지 않을 수 있는 선형 또는 분지형 탄화수소 사슬을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0162] 식 (II) 또는 (II') 에서 바람직한 구현예와 관련하여, 이는 위에서 제시된 식 (II) 에서 A = B = 탄소 원자인 형태이다.
- [0163] 이러한 식 (II) 에서 T₁ 및 T₂ 의 바람직한 의미는 하기이다:
- [0164] - 알킬, 특히 n-프로필, n-펜틸 또는 네오펜틸 ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$);
- [0165] - 시클로알킬, 특히 시클로펜틸, 시클로헥실 또는 아다만틸;
- [0166] - 알케닐, 특히 알릴 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 메트알릴 ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$);
- [0167] - 알키닐, 특히 프로파르길 또는 호모프로파르길 ($-(\text{CH}_2)_2-\text{C}\equiv\text{CH}$); 또는
- [0168] - 상기 정의된 1 가 기 (V), 특히:
- [0169]  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.
- [0170] 여전히 식 (II) 에서 바람직하게는, T₃ 및 T₄ 는 둘다 수소에 해당하거나, 함께 아릴, 더욱 바람직하게는 페닐을 형성한다.
- [0171] 카르벤의 예로서, 본원에 참조로 포함되는 문헌 "Bourissou et al., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39-91" 의 페이지 48, 표 2 에 기재된 것들을 언급할 수 있다.
- [0172] 본 발명에 따르면, 카르벤(들)은:
- [0173] ● 별도로 제조되고/거나,
- [0174] ● 1 종 이상의 전구체로부터 현장에서 생성된다.
- [0175] 카르벤의 신규한 액체 또는 고체 형태
- [0176] 본 발명에 따른 방법은 따라서 알코올 및 카르벤에 기초하는 용액을 제공한다. 놀랍게도 예상 외로, 이러한 알코올 용액은 안정적이고 촉매적이다.
- [0177] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법 또는 임의의 다른 방법으로 수득되는, 이러한 안정적 및 촉매적 카르벤의

알코올 용액 자체를 포괄한다.

[0178] 적용

[0179] 또다른 양상에 따르면, 본 발명은 알코올 용액 또는 상기 액체로부터 추출된 고체 형태로 제공되는, 상기 정의된 바와 같은 방법으로 수득되는 1 종 이상의 카르벤을 포함하는 촉매 (C) 의 존재 하에, 폴리오르가노실록산 (POS) 의 고리 열림에 의한 및/또는 재분포에 의한 중합에 의하는 및/또는 중축합에 의하는 폴리오르가노실록산 (POS) 의 제조 방법에 관한 것이다.

[0180] 본 발명의 의미 안에서, "고리 열림에 의한 중합" 은 시클릭 화합물 (단량체) 이 열려서 선형 중합체를 형성하는 중합에 해당한다.

[0181] 본 발명의 의미 안에서, "재분포에 의한 중합" 은 실리콘 화학에서 당업자에게 이해되는 용어에 해당한다. 특히, "재분포에 의한 중합" 은, 실리콘 분야에서, 상이한 구조 및/또는 몰 질량을 갖는 오르가노실록산의 재배열로서 이해된다. 이러한 재배열은 하나의 신규한 POS 를 초래한다.

[0182] 본 발명은 하기의 촉매작용에서 신규한 경로를 연다:

[0183] ● 폴리오르가노실록산 (POS) 의 고리 열림에 의한 및/또는 재분포에 의한 중합에 의하는 및/또는 중축합에 의하는 폴리오르가노실록산 (POS) 의 제조;

[0184] ● 하나 이상의 폴리오르가노히드로실록산 -B- 를 사용하는, 에틸렌 및/또는 아세틸렌 불포화(들)을 보유하는 하나 이상의 폴리오르가노실록산 -A- (POS) 의, 또는 다른 에틸렌 및/또는 아세틸렌 불포화 화합물의 하이드로실릴화;

[0185] ● 수소화;

[0186] ● 올레핀 복분해;

[0187] ● C-C 및/또는 C-N 크로스 커플링;

[0188] ● 비대칭적 또는 거울상이성체선택적 합성; 또는

[0189] ● 유기 합성: 에스테르화 반응, 트랜스에스테르화 반응, 예를 들어 알돌 유형의, 축합 반응.

[0190] 이들 경로는 카르벤 촉매의 저장 및 취급, 사용의 용이성의 면에서, 그리고 촉매 활성화, 선택성 (더 양호한 정도의 전환율 및 수율), 사용의 용이성 (낮은 온도, 정제가 축소되거나 생략됨), 양호한 다분산성 지수를 갖고 특히 높은 점도를 가질 수 있는 POS 의 수득의 면에서 매우 효과적이다.

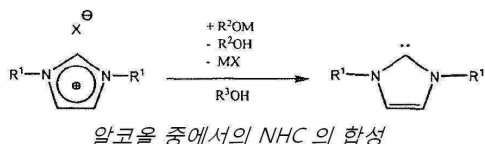
[0191] 이들 성능은 모두 특히 비용, 안전성 및 비-생태독성의 면에서의 장점과 밀접한 관련이 있으므로 더욱 유리하다.

[0192] 하기 실시예는 본 발명에 따른 방법 및 액체 또는 고체 카르벤을 그들의 모든 장점 및 가능한 대안적 구현예를 분명히 함으로써 더 잘 이해할 수 있게 해줄 것이다.

[0193] 실시예

[0194] 일반 사항:

[0195] 본 발명에 따른 프로토콜에서, 반응 용매로서 알코올을 직접 사용함으로써, 카르벤을 그것이 형성되자마자 즉각적으로 보호할 수 있다. 합성은 개방된 공기 중에서 실시된다.



[0196]

[0197] 사용되는 염기 및 알코올을 다르게 함으로써 여러 조건 하에서 NHC (R^1 : tert-부틸) 의 합성을 시험했다. 이로부터 에탄올 또는 이소프로판올 유형의 용매 및 tBuOK 또는 KOH 유형의 염기를 사용하여 카르벤을 수득할 수 있음을 알 수 있다. 구체적으로, 용액의 NMR (양성자 및 탄소) 스펙트럼은 순수한 카르벤 및 알코올의 혼합물의 경우에 수득되는 NMR 과 동등하다.

- [0198] 카르벤의 형성을 입증할 수 있는 인자는 특히 하기이다:
- [0199] - 2 개의 질소 원자 사이에 위치하는 탄소 상에서 양성자의 부재 (^1H NMR 스펙트럼)
- [0200] - 4 차 유형의 탄소에 해당하는 130 ppm 에서의 신호의 존재 (^{13}C NMR 스펙트럼)
- [0201] 따라서 본 발명에 따른 방법은, 통상적으로는 너무 불안정적이어서 단리될 수 없는, 신규한 카르벤을 합성할 수 있다 (R^1 : 메틸).

[0202] **-A- 합성**

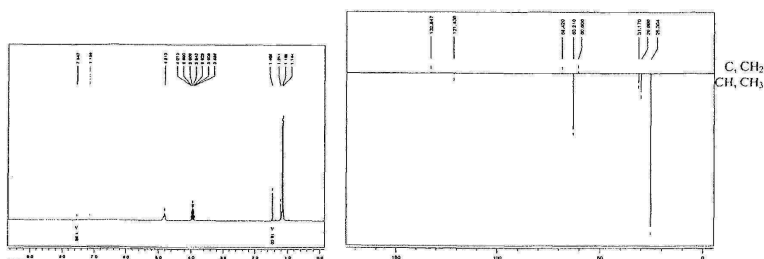
[0203] **실시예 A1: 이소프로판올에서 tBuOK 에 의한 탈양성자화에 의하는 NHC-tBu 의 합성**

[0204] 210 mg 의 tBuOK (1.87 mmol) 을 칭량하고, 교반하면서 약 4 ml 의 이소프로판올 중 500 mg 의 이미다졸륨 염 (1.87 mmol) 의 용액으로 개방된 공기 중에서 처리한다. 처음 몇 분 안에 약간의 발열이 관찰된다. 주위 온도에서 약 1 h 동안 교반 후, KCl 을 소결 유리 깔대기 상에서 여과로 제거하고, 약간 착색된 용액이 수득된다.

[0205] 상기 용액의 NMR (양성자 및 탄소) 스펙트럼이 아래 제시되어 있다.

[0206] **실시예 A2: 이소프로판올에서 KOH 에 의한 탈양성자화에 의하는 NHC-tBu 의 합성**

[0207] 93 mg 의 KOH 펠렛 (1.66 mmol) 을 칭량하고, 2 ml 의 이소프로판올에 용해시키고, 몇 방울의 물을 첨가하여 완전히 용해시킨다. 그 후 2 ml 의 이소프로판올에 용해된 450 mg 의 이미다졸륨 염 (1.66 mmol) 을 첨가한다. 처음 몇 분 안에 약간의 발열이 관찰된다. 주위 온도에서 약 1 h 동안 교반 후, 혼합물을 소결 유리 깔대기 상에서 여과하고, 약간 착색된 용액이 수득된다.

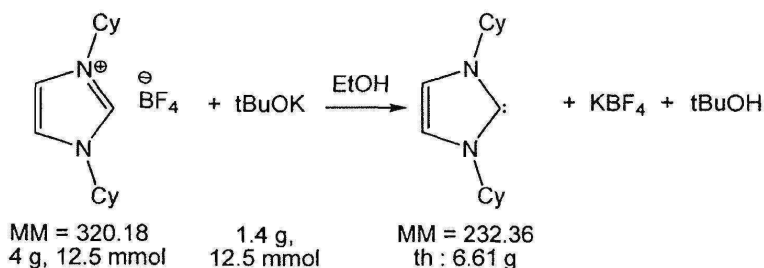


스펙트럼 1: ^1H 및 ^{13}C NMR (NHC-tBu 의 합성, 염기: tBuOK, 용매: iPrOH)

| ^1H NMR | ^{13}C NMR (jmod) |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1.15 (iPrOH) | 25.3 (iPrOH) |
| 1.21 (tBuOH) | 30.0 (N-C-(CH ₃) ₃) |
| 1.47 (s, 18H, N-C-CH ₃) ₃ | 31.2 (tBuOH) |
| 3.95 (iPrOH) | 60.6 (N-C-(CH ₃) ₃) |
| 4.81 (iPrOH) | 63.2 (iPrOH) |
| 7.15 (C ₆ D ₆) | 68.4 (tBuOH) |
| 7.54 (s, 2H, N-CH=CH-N) | 121.4 (N-CH=CH-N) |
| | 132.8 (카르벤 C) |

[0209]

[0210] **실시예 A3: 카르벤 NHC-Cy₂ (Cy = 시클로헥실) 의 에탄올 용액의 제조:**



[0211]

[0212] 0 °C 로 냉각시킨 4 g 의 N,N'-디시클로헥실이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 (12.5 mmol) 및 1.4 g 의 칼륨

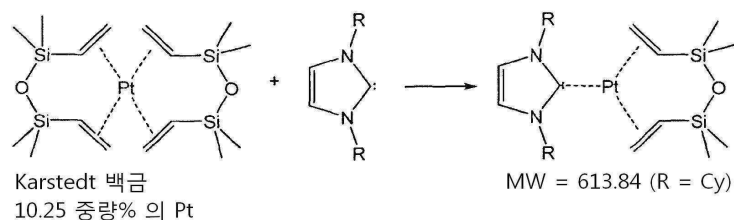
tert-부톡시드 (12.5 mmol) 를 함유하는 50 ml 둥근바닥 플라스크에 20 ml 의 에탄올을 첨가한다. 10 분 후, 불균일 혼합물을 20 °C 에서 1 ~ 2 시간 동안 교반한다. 그 후 고체 (KBF₄) 를 여과해낸 후, 6 ml 의 에탄올로 행군다. 맑은, 약간 황색 여과물을 농축하여 이론의 43.87 중량% 로 카르벤 용액을 수득하여, 그 대로 촉매 또는 착화제로서 사용한다. 이 용액은 주위 온도 (20 °C) 에서 저장하는 것이 바람직하며, 카르벤은 차가운 조건 하에서 결정화될 수 있다. 불활성 기체는 필요하지 않다.

[0213] -B- 반응성

[0214] B1 하이드로실릴화 촉매: 백금-카르벤

[0215] B11 "백금-카르벤" 의 합성

[0216] 일반적 반응:



[0217] Karstedt 백금 10.25 중량% 의 Pt MW = 613.84 (R = Cy)

[0218] 실시예 B111: 디시클로헥실이미다졸륨 테트라플루오로보레이트로부터의 합성 (2002 년 7 월 4 일의 WO 02/98888) → 샘플 1

[0219] 합성은 불활성 기체 하의 반응기, 무수 THF, 대부분의 칼륨 염을 침전시키는 톨루엔, 2 회 의 여과를 요구한다; 생산성은 낮고 (13% w/w), 수율은 보통이고 (87%), 단리된 생성물은 일반적으로 염을 함유한다 (Pt 검정 = 30.4 중량%, 이론값은 31.8 중량% 임).

[0220] 실시예 B112: 발명에 따른 THF-희석된 매질에서의 합성 (희석도 = 1) → 샘플 2

[0221] 10.25 중량% 의 백금 (5.25 mmol) 을 포함하는 10 g 의 Karsted 백금 및 10 ml 의 THF 을 50 ml 1-목 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 수득된 용액에, A3 에서 기술된 NHC-Cy₂ 카르벤의 용액 3.06 g (5.78 mmol) 을 교반하면서 첨가한다. 20 °C 에서 2 시간 후, 용액을 증발시키고, 지성 고체를 20 ml 의 이소프로판올에 흡수시키고, 현탁액을 여과하고, 고체를 진공 하에 건조시킨다: 2.8 g 이 수득된다, 즉 87.5% 수율.

[0222] 원소 분석: 31.01% Pt

[0223] → 최적화되지 않은 수율, 동일한 더 순수한 생성물, 고도로 단순화된 과정.

[0224] 실시예 B113: 무용매 합성 → 샘플 3

[0225] THF 를 제외하고 상기와 동일한 절차: 카르슈테드 (Karsted) 백금에 카르벤 용액의 첨가, 10 분 동안 교반 후 침전. 2 시간 후, 20 ml 의 이소프로판올을 첨가한다. 백색 고체를 여과 제거하고, 5 ml 의 동일한 용매로 행구고, 진공 하에 건조시킨다: 2.75 g 이 수득된다, 즉 86% 수율.

[0226] 원소 분석: 31.43% Pt

[0227] → 최적화되지 않은 수율, 동일한 훨씬 더 순수한 생성물, 더욱 단순화된 과정.

[0228] 실시예 B114: B112 와 동일한 반응 (THF 사용), 카르벤 용액을 1 달 전에 미리 제조하여 예방조치 없이 20 °C 에서 저장 → 샘플 4

[0229] 2.8 g 이 수득됨, 즉 수율 87.5%.

[0230] 원소 분석: 31.51% Pt

[0231] → 최적화되지 않은 수율, 동일한 훨씬 더 순수한 생성물, 견고하고 (robust) 단순한 과정.

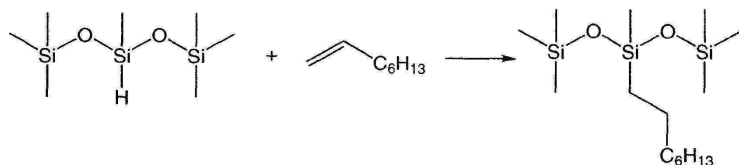
[0232] 실시예 B115: 카르벤 = NHC-tBu₂ 에 의하는 백금-카르벤의 제조:

[0233] 실시예 B112 에서와 동일한 절차, NHC-tBu₂ 카르벤의 37.8 중량% 에탄올 용액 (5.78 mmol 의 경우 2.76 g).

2.6 g 의 미세한 백색 고체가 수득됨, 즉 88% 수율. 원소 분석: 34.56% Pt (이론값 34.73%).

[0235] 실시예 B12: 촉매에 대한 시험

[0236] 연구되는 반응은 1,1,1,2,3,3,3-헵타메틸트리실록산에 의한 1-옥텐의 무용매 하이드로실릴화이다:



[0237] 10 g 의 옥텐 (89.1 mmol, 1.2 eq.) 을 50 ml 3-목 둥근바닥 플라스크에 넣는다. 둥근바닥 플라스크를 가열하여 온도를 85 °C 로 설정한다. 주사기 추진기 (syringe driver) 를 사용하여 1 시간 30 분에 걸쳐 자일렌 중 백금-카르벤의 2.7% 용액 27 μ l (1.1×10^{-3} mol%/옥텐) 를 첨가하고, 하이드로실록산을 첨가한다. 하이드로실록산의 소멸을 가스 분석법으로 시간의 흐름에 따라 모니터링한다. 하이드로실란의 전환율에 대한 결과가 하기 표에 제시되어 있다:

| Pt-카르벤 | 20% 실행 후 SiH 전환율 | 50% 실행 후 SiH 전환율 | 100% 실행 후 SiH 전환율 | 실행 완료 1h 30 후 |
|--------|---------------------|---------------------|----------------------|------------------|
| 샘플 1 | 11.0% | 76.0% | 90.0% | 99.7% |
| 샘플 2 | 8.3% | 70.0% | 91.0% | 99.5% |
| 샘플 3 | 10.0% | 75.0% | 92.0% | 99.7% |
| 샘플 4 | 16.7% | 78.0% | 91.0% | 99.8% |

[0239] 상기 표로부터 모든 촉매가 전체적으로 동등하다고 추론된다.

[0240] 실시예 B13:

[0241] NHC-디(tert-부틸) 카르벤 (NHC-tBu₂, 실시예 B115 에서 제조됨) 의 용액에서 안정성을 평가한다:

[0242] a) 비교, THF 에서, 주위 공기 분위기 하에:

[0243] - 3 h 후: 0% 분해,

[0244] - 20 h 후: 2% 분해,

[0245] - 48 h 후: 25% 분해,

[0246] - 7 일 후: 100% 분해

[0247] b) 본 발명, MeOH, EtOH 또는 iPrOH 중 용액 (40 중량%) 에서:

[0248] - 1 년 후, 분해되지 않음.