



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105916869 B

(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201480073587.7

基思·J·韦勒

(22)申请日 2014.11.19

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105916869 A

代理人 巩克栋 杨生平

(43)申请公布日 2016.08.31

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C07F 15/06(2006.01)

61/906,204 2013.11.19 US

C07F 7/08(2006.01)

C07F 7/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.19

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/066348 2014.11.19

CN 102471358 A,2012.05.23,

US 20130079567 A1,2013.03.28,

CN 103347889 A,2013.10.09,

CN 103339135 A,2013.10.02,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/077304 EN 2015.05.28

Suzanne C. Bart等.Preparation and

Molecular and Electronic Structures of
Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes
and Their Application to Catalytic
Hydrogenation and Hydrosilation.

(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
专利权人 普林斯顿大学

《J.Am.Chem.Soc.》.2004,第126卷(第42期),第
13794-13807页.

(72)发明人 刁天宁 保罗·J·奇里克
阿罗波·库马尔·罗伊
肯里克·路易斯 苏珊·奈
约翰尼斯·G·P·代利斯

审查员 张春艳

权利要求书5页 说明书17页

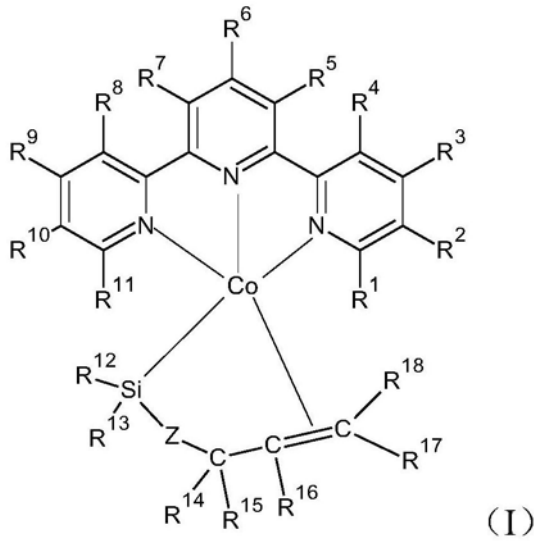
(54)发明名称

钴催化剂及它们用于氢化硅烷化和脱氢硅烷化的用途

(57)摘要

本文公开含三联吡啶配体和螯合的烯烃改性的硅烷基配体的钴配合物,及它们作为氢化硅烷化和/或脱氢硅烷化和交联催化剂的应用。所述钴配合物也具有充分的空气稳定性用于处理和操作。

1. 一种下式的配合物：



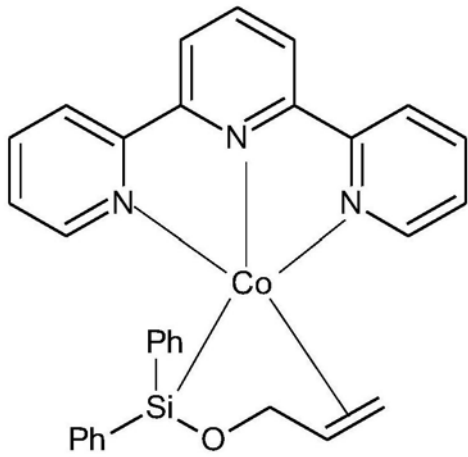
其中各 R^1-R^{18} 独立地为氢、C1-C18烷基、C5-C18环烷基、C6-C18芳基或惰性取代基，其中所述惰性取代基选自氟、氯、溴、碘或 $-OR^{30}$ ，其中 R^{30} 为烃基或取代的烃基，其中 R^1-R^{18} 中的一个或多个，除氢外，任选地包含至少一个杂原子；任选地 R^1-R^{11} 的任两个彼此相邻， R^4-R^5 ，和/或 R^7-R^8 合起来可形成环，所述环为取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构；且Z是O。

2. 根据权利要求1所述的配合物，其中 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自C1-C8线性、支化或环状烷基或C6-C18芳基。

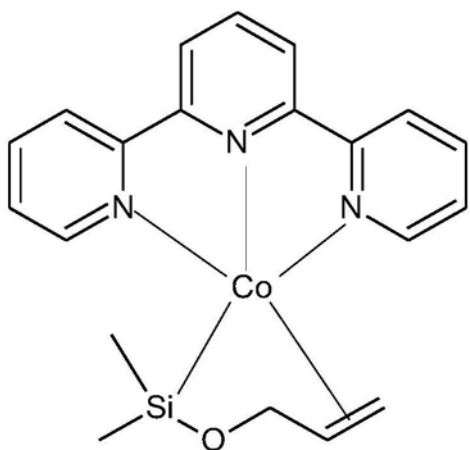
3. 根据权利要求1所述的配合物，其中 R^{12} 和 R^{13} 为甲基，且 $R^{14}-R^{18}$ 为氢。

4. 根据权利要求1所述的配合物，其中 R^{12} 和 R^{13} 为苯基，且 $R^{14}-R^{18}$ 为氢。

5. 根据权利要求1所述的配合物，其中所述配合物具有下式：



6. 根据权利要求1所述的配合物，其中所述配合物具有下式：

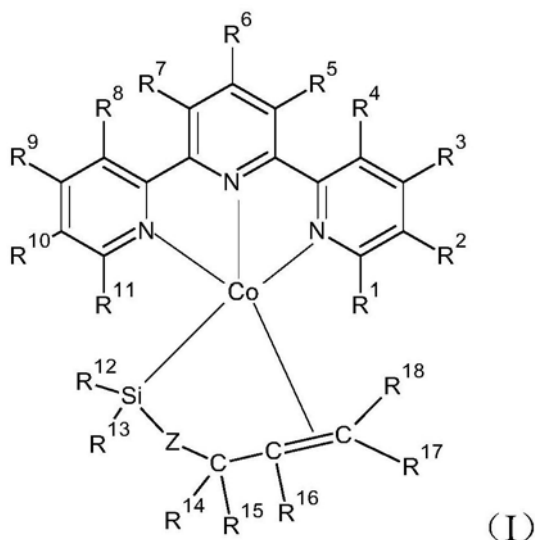


7. 根据权利要求1-6任一项所述的配合物,其中所述配合物固定在载体上。

8. 根据权利要求7所述的配合物,其中所述载体选自碳、二氧化硅、氧化铝、 $MgCl_2$ 、氧化锆、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(氨基苯乙烯)、磺化聚苯乙烯或它们中的两种或更多种的组合。

9. 根据权利要求7或8所述的配合物,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和/或 R^{11} 中的至少一个包含与载体共价键合的官能团。

10. 一种用于制备硅烷化产物的方法,其包含使包含 (a) 含至少一个不饱和官能团的不饱和化合物、(b) 含至少一个硅烷基氢化物官能团的硅烷基氢化物和 (c) 催化剂的混合物反应,任选地在溶剂存在下,以制备硅烷化产物,其中所述催化剂是式 (I) 的配合物或其加合物:



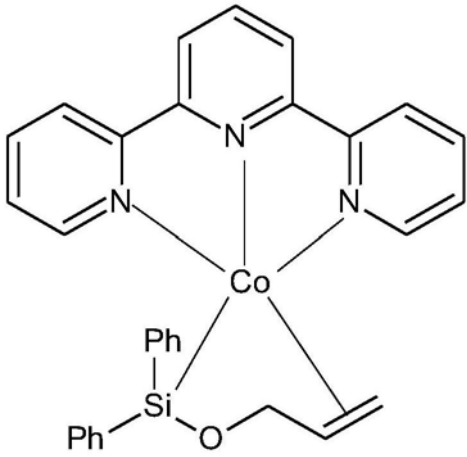
其中各 R^1 - R^{18} 独立地为氢、C1-C18烷基、C5-C18环烷基、C6-C18芳基或惰性取代基,其中所述惰性取代基选自氟、氯、溴、碘或 $-OR^{30}$,其中 R^{30} 为烃基或取代的烃基,其中 R^1 - R^{18} 中的一个或多个,除氢外,任选地包含至少一个杂原子;任选地 R^1 - R^{11} 的任两个彼此相邻, R^4 - R^5 ,和/或 R^7 - R^8 合起来可形成环,所述环为取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构;且Z是O。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自C1-C8线性、支化或环状烷基或C6-C18芳基。

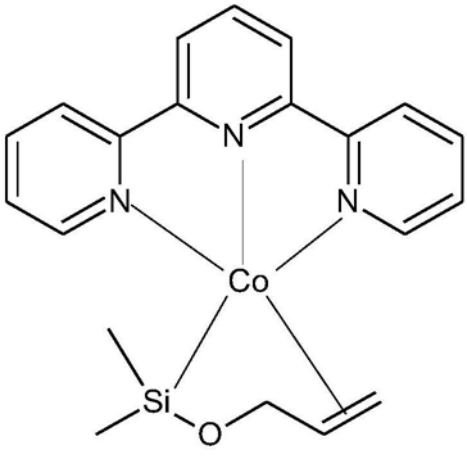
12. 根据权利要求10所述的方法,其中 R^{12} 和 R^{13} 为甲基,且 R^{14} - R^{18} 为氢。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中 R^{12} 和 R^{13} 为苯基,且 R^{14} - R^{18} 为氢。

14. 根据权利要求10所述的方法,其中所述配合物具有下式:



15. 根据权利要求10所述的方法,其中所述配合物具有下式:



16. 根据权利要求10-15任一项所述的方法,进一步包含从硅烷化产物中移除所述配合物和/或其衍生物。

17. 根据权利要求10-16任一项所述的方法,其中所述硅烷化产物包含氢化硅烷化产物。

18. 根据权利要求10-16任一项所述的方法,其中所述硅烷化产物包含脱氢硅烷化产物。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述脱氢硅烷化产物包含源自组分(b)的两个或多个末端硅烷基基团。

20. 根据权利要求10所述的方法,其中所述硅烷化产物包含(d)氢化硅烷化产物和(e)脱氢硅烷化产物的混合物。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述氢化硅烷化产物包含50.1%-99.9%的硅烷化产物。

22. 根据权利要求18所述的方法,其中所述脱氢硅烷化产物包含含硅烷基基团和不饱和基团的硅烷或硅氧烷,且所述不饱和基团在相对于硅烷基基团的 α 或 β 位。

23. 根据权利要求10-22任一项所述的方法,其中所述不饱和化合物(a)选自线性或支化的烯烃,环烯烃,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,烷基封端的末端不饱和胺,炔烃,末端不饱和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,不饱和芳基醚,乙烯基官能化的聚合物或低聚物,乙烯基官能化的和/或末端不饱和烯基官能化的硅烷,和/或有机硅,不饱和脂肪酸,不饱和酯,或它们中的两种或更多种的组合。

24. 根据权利要求10-23任一项所述的方法,其中所述配合物固定在载体上。

25. 根据权利要求10-24任一项所述的方法,其中所述反应在惰性气氛下实施。

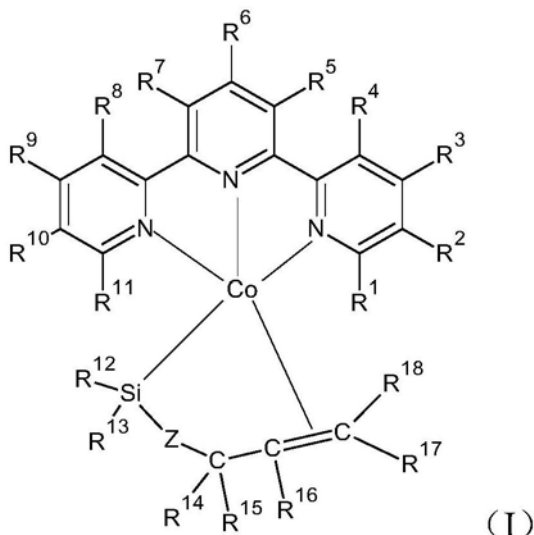
26. 根据权利要求10-25任一项所述的方法,其中所述反应在溶剂存在下实施,所述溶剂选自自由烃、卤代烃、醚及它们的组合组成的组。

27. 根据权利要求10-26任一项所述的方法,其中所述反应在 -10°C 至 300°C 的温度下实施。

28. 由权利要求10所述的方法制备的组合物,其中所述组合物包含催化剂或其衍生物。

29. 根据权利要求28所述的组合物,其包含选自自由硅烷、有机硅流体和交联的有机硅或它们中的两种或更多种组合组成的组的至少一种组分。

30. 一种用于含氢化硅烷化反应物的组合物氢化硅烷化的方法,所述氢化硅烷化反应物为(a)含至少一个不饱和官能团的不饱和化合物、(b)含至少一个硅烷基氢化物官能团的硅烷基氢化物,所述方法包含使含所述氢化硅烷化反应物的组合物与下式的配合物接触:



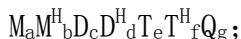
其中各 $\text{R}^1\text{-R}^{18}$ 独立地为氢、C1-C18烷基、C5-C18环烷基、C6-C18芳基或惰性取代基,其中所述惰性取代基选自氟、氯、溴、碘或 $-\text{OR}^{30}$,其中 R^{30} 为烷基或取代的烷基,其中 $\text{R}^1\text{-R}^{18}$ 中的一个或多个,除氢外,任选地包含至少一个杂原子;任选地 $\text{R}^1\text{-R}^{11}$ 的任两个彼此相邻, $\text{R}^4\text{-R}^5$,和/或 $\text{R}^7\text{-R}^8$ 合起来可形成环,所述环为取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构;且Z是O。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自C1-C8线性、支化或环状烷基或C6-C18芳基。

32. 根据权利要求30所述的方法,其中 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自甲基或苯基。

33. 根据权利要求30-32任一项所述的方法,其中所述氢化硅烷化反应物包含硅烷或有机硅氢化物流体和饱和底物。

34. 根据权利要求33所述的方法,其中所述氢化物流体选自下式化合物的一种或组合:





或它们中的两种或更多种的组合,其中各 R^{22} 独立地为取代或未取代的脂肪族或芳香族烃基基团;X是卤素、烷氧基、酰氧基或硅氮烷;m为0-3;p为1-3,条件是 $m+p \leq 4$ 且硅保持四价;M代表式 $R^{23}_3SiO_{1/2}$ 的单官能团;D代表式 $R^{23}_2SiO_{2/2}$ 的双官能团;T代表式 $R^{23}SiO_{3/2}$ 的三官能团;Q代表式 $SiO_{4/2}$ 的四官能团; M^H 代表 $HR^{23}_2SiO_{1/2}$, T^H 代表 $HSiO_{3/2}$,和 D^H 基团代表 $R^{23}HSiO_{2/2}$;各 R^{23} 的出现独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或取代的芳基,其中 R^{23} 任选地包含至少一个杂原子;下标a、b、c、d、e、f和g是如此的以使化合物的摩尔质量为在100-100,000道尔顿之间;各 R^{28} 的出现独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、取代的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或取代的芳基;x为1-8,且y为0-10。

35. 根据权利要求33或34所述的方法,其中所述不饱和底物选自不饱和聚醚、乙烯基官能化的烷基封端的烯丙基或甲基烯丙基聚醚,末端不饱和胺,炔烃, C_2 - C_{45} 烯烃,不饱和环氧化物,末端不饱和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,不饱和芳基醚,不饱和芳香烃,不饱和环烷烃,乙烯基官能化的聚合物或低聚物,乙烯基官能化的和/或末端不饱和烯基官能化的硅烷,和/或有机硅,或它们中的两种或更多种的组合。

36. 根据权利要求30-35任一项所述的方法,其中所述反应在 $-10^\circ C$ 至 $200^\circ C$ 的温度下实施。

37. 根据权利要求30-36任一项所述的方法,其中所述反应在低于大气压的压力下实施。

38. 根据权利要求30-37任一项所述的方法,其中所述反应在高于大气压的压力下实施。

39. 根据权利要求30-38任一项所述的方法,其中所述配合物固定在载体上。

钴催化剂及它们用于氢化硅烷化和脱氢硅烷化的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在2013年11月19日提交的题为“Cobalt Catalysts and Their Use for Hydrosilylation and Dehydrogenative Silylation”的美国临时申请第61/906,204号的优先权和权益,其全部公开内容在此通过引用整体并入。

技术领域

[0003] 本发明大体上涉及含过渡金属化合物,更特别地涉及含三联吡啶配体的钴配合物,及它们作为用于氢化硅烷化和脱氢硅烷化反应的催化剂的用途。

背景技术

[0004] 氢化硅烷化化学,通常涉及硅烷基氢化物(silyl hydride)和不饱和的有机基团之间的反应,是制备有机硅基产物如有机硅表面活性剂、有机硅流体和硅烷以及许多额外固化产物例如密封剂、粘合剂和涂料的合成路线的基础。通常的氢化硅烷化反应使用贵金属催化剂来催化硅烷基-氢化物(Si-H)加成至不饱和基团例如烯烃中。在这些反应中,所形成产物是硅烷基取代的饱和化合物。在大多数的这些情况下,硅烷基基团的加成以反马氏方式进行,即,加成至不饱和基团的较少取代的碳原子上。多数贵金属催化的氢化硅烷化只与末端不饱和的烯烃反应良好,因为内部的不饱和通常是无反应性或仅低反应性的。目前仅具有有限的用于通常的烯烃硅烷化的商业可变方法,其中在Si-H基团加成后仍保留原始底物的不饱和性。该反应,术语为脱氢硅烷化,在合成新型有机硅材料例如硅烷、有机硅流体、交联的有机硅弹性体和硅烷化的(silylated)或有机硅交联的有机聚合物例如聚烯烃、不饱和聚酯等中具有潜在的应用。

[0005] 多种贵金属配合物催化剂在本领域中是已知的,包括含不饱和硅氧烷作为配体的铂配合物,其在本领域已知为Karstedt催化剂。其他铂基氢化硅烷化催化剂包括Ashby催化剂、Lamoreaux催化剂和Speier催化剂。

[0006] 已开发其他金属基催化剂,包括,例如铑配合物、铱配合物、钯配合物和甚至第一行过渡金属基催化剂以促进有限的氢化硅烷化和脱氢硅烷化。

[0007] 美国专利第5,955,555号公开了具有阴离子配体的某些铁或钴吡啶二亚胺(PDI)配合物的合成。优选的阴离子是氯化物、溴化物和四氟硼酸盐。美国专利第7,442,819号公开了某些含被两个亚氨基取代的“吡啶”环的三环配体的铁和钴配合物。美国专利第6,461,994、6,657,026和7,148,304号公开了含某些过渡金属-PDI配合物的数个催化剂体系。美国专利第7,053,020号公开了除其他外含一种或多种双芳基亚氨基吡啶铁或钴催化剂的催化剂体系。Chirik等人描述了具有阴离子配体的双芳基亚氨基吡啶钴配合物(Inorg.Chem.2010,49,6110和JACS.2010,132,1676)。然而,在这些参考文献中公开的催化剂和催化剂体系被描述用在烯烃氢化作用、聚合作用和/或低聚作用的背景中,而不是用于脱氢硅烷化反应的背景中。美国专利第8,236,915号公开了使用含吡啶二亚胺配体的Mn、Fe、Co和Ni催化剂的氢化硅烷化。然而,这些催化剂对空气敏感且必须在手套箱中操作。

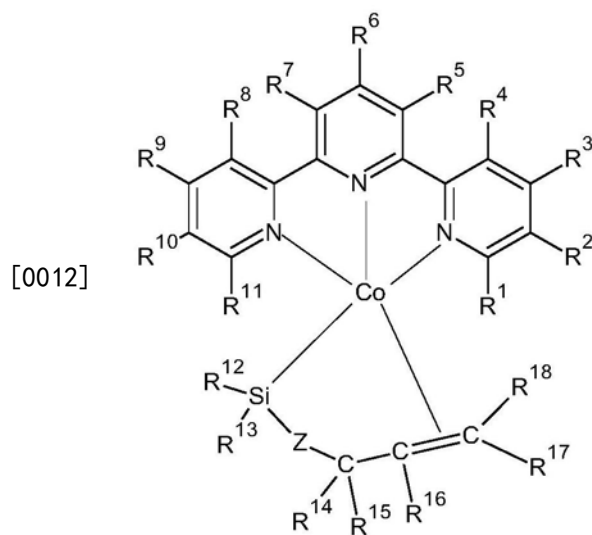
[0008] 在硅烷化产业中具有对对高效地并选择性地催化氢化硅烷化和/或脱氢硅烷化的非贵金属基催化剂的持续需求。也具有对空气稳定的金属基催化剂的需求。许多金属基催化剂,包括基于铁和钴的那些,在大气条件下是不稳定的。这使这样的材料通常不适合用于生产或工业规模的应用。

[0009] 此外,许多工业上重要的均相金属催化剂具有如下缺点:随着底物的首次进料的消耗,催化活性金属损失以聚集或凝聚,且其有益的催化性能通过胶质形成或沉淀大幅降低。这是一种昂贵的损失,特别是对贵金属例如铂。多相催化剂用于缓解这个问题,但具有对于聚合物受限的应用且也具有比均相相对物低的活性。例如,用于氢化硅烷化的两种主要的均相催化剂,Speier和Karstedt催化剂,通常在催化烯烃和硅烷基或硅烷氧基氢化物反应进料后失去活性。如果均相催化剂的单次进料能够被重新使用用于底物的多次进料,则催化剂和工序成本优势将是重大的。

发明内容

[0010] 本发明提供钴配合物。所述钴配合物可用于作用于氢化硅烷化和/或脱氢硅烷化过程的催化剂。此外,本发明的钴配合物具有允许在大气条件下操作的空气稳定性。

[0011] 在一个方面,本发明提供了下式的配合物:



[0013] 其中各 R^1 - R^{18} 的出现独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C5-C18环烷基、C5-C18取代的环烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基或惰性取代基,其中 R^1 - R^{18} 中的一个或多个,除氢外,任选地包含至少一个杂原子;任选地 R^1 - R^{11} 的任两个彼此相邻, R^4 - R^5 ,和/或 R^7 - R^8 合起来可形成环,所述环为取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构;且Z是O、 NR^{19} 或 $CR^{20}R^{21}$,其中 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基、烷芳基、芳烷基,其中 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 中的一个或多个任选地包含至少一个杂原子。

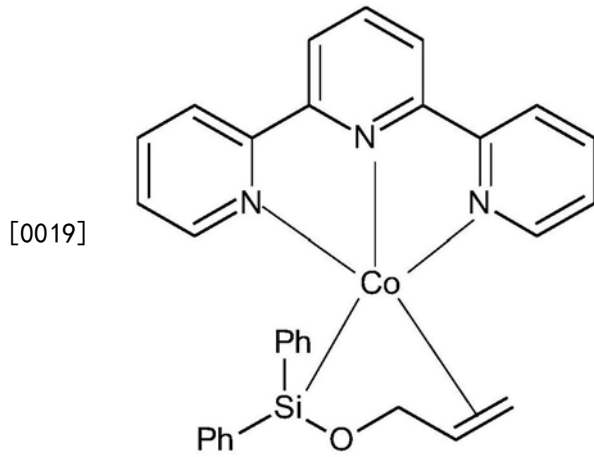
[0014] 在一个实施方案中,其中Z是O。

[0015] 在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 独立地选自C1-C8线性、支化或环状烷基或C6-C18芳基。

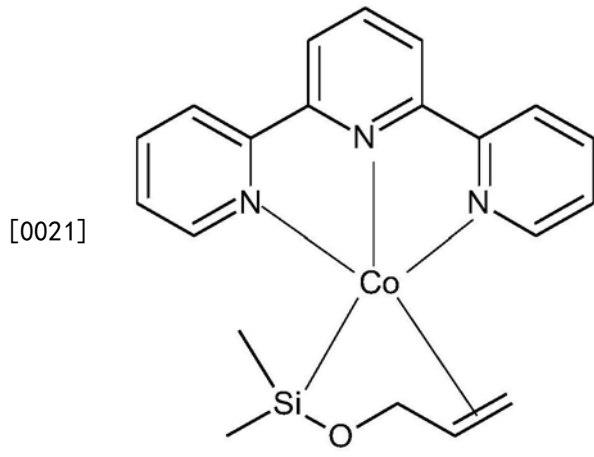
[0016] 在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 为甲基,且 R^{14} - R^{18} 为氢。

[0017] 在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 为苯基,且 R^{14} - R^{18} 为氢。

[0018] 在一个实施方案中,配合物具有下式:



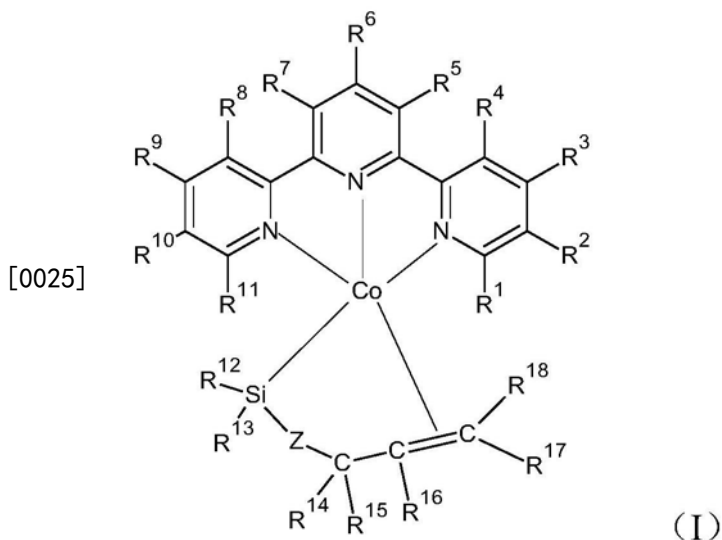
[0020] 在一个实施方案中,所述配合物具有下式:



[0022] 在一个实施方案中,所述配合物被固定在载体上。在一个实施方案中,所述载体选自碳、二氧化硅、氧化铝、 $MgCl_2$ 、氧化锆、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(氨基苯乙烯)、磺化聚苯乙烯或它们中的两种或更多种的组合。

[0023] 在一个实施方案中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 和/或 R^{11} 中的至少一个包含与载体共价键合的官能团。

[0024] 在一个方面,本发明提供了用于制备硅烷化产物的方法,其包含使包含(a)含至少一个不饱和官能团的不饱和化合物、(b)含至少一个硅烷基氢化物官能团的硅烷基氢化物和(c)催化剂的混合物反应,任选地在溶剂存在下,以制备硅烷化产物,其中所述催化剂是式(I)的配合物或其加合物:



[0026] 其中各 R^1 - R^{18} 的出现独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C5-C18环烷基、C5-C18取代的环烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基或惰性取代基,其中 R^1 - R^{18} 中的一个或多个,除氢外,任选地包含至少一个杂原子;任选地 R^1 - R^{11} 的任两个彼此相邻, R^4 - R^5 ,和/或 R^7 - R^8 合起来可形成环,所述环为取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构;且Z是O、NR¹⁹或CR²⁰R²¹,其中 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基、烷芳基、芳烷基,其中 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 中的一个或多个任选地包含至少一个杂原子。

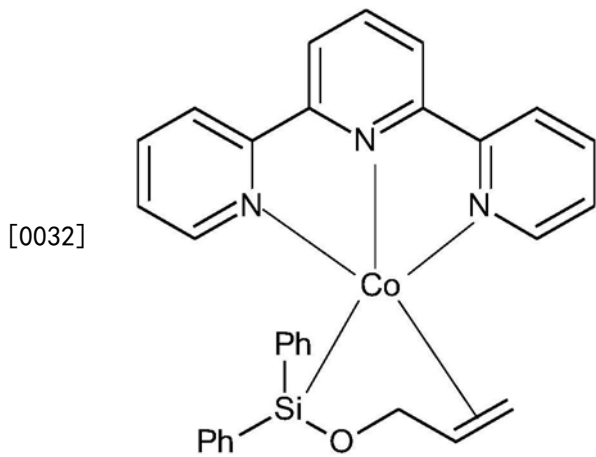
[0027] 在一个实施方案中,Z是O。

[0028] 在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 独立地选自C1-C8线性、支化或环状烷基或C6-C18芳基。

[0029] 在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 为甲基,且 R^{14} - R^{18} 为氢。

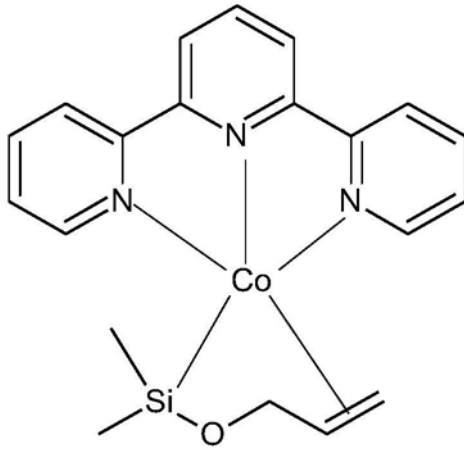
[0030] 在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 为苯基,且 R^{14} - R^{18} 为氢。

[0031] 在一个实施方案中,所述配合物具有下式:



[0033] 在一个实施方案中,所述配合物具有下式:

[0034]



[0035] 在一个实施方案中,所述方法进一步包含将配合物和/或其衍生物从硅烷化产物中移除。

[0036] 在一个实施方案中,所述硅烷化产物包含氢化硅烷化产物。

[0037] 在一个实施方案中,所述硅烷化产物包含脱氢硅烷化产物。

[0038] 在一个实施方案中,所述硅烷化产物包含 (d) 氢化硅烷化产物和 (e) 脱氢硅烷化产物的混合物。

[0039] 在一个实施方案中,所述氢化硅烷化产物包含50.1%–99.9%的硅烷化产物。

[0040] 在一个实施方案中,所述脱氢硅烷化产物包含含硅烷基基团和不饱和基团的硅烷或硅氧烷,所述不饱和基团在相对于硅烷基基团的 α 或 β 位。

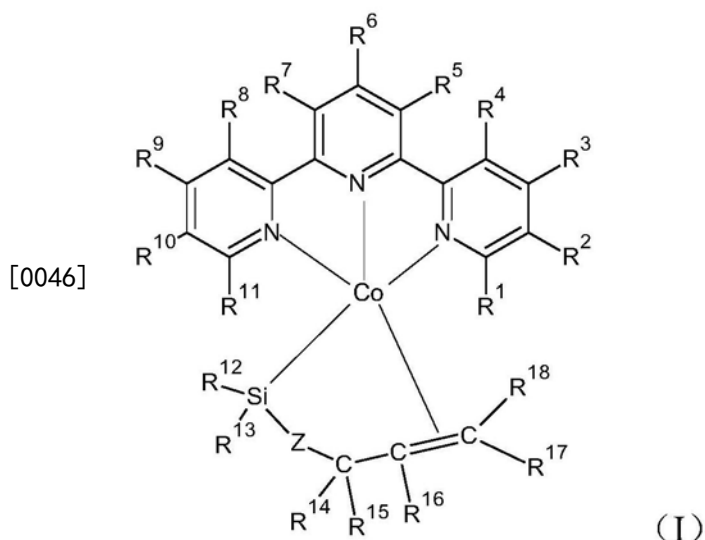
[0041] 在一个实施方案中,所述不饱和化合物 (a) 选自线性或支化的烯烃,环烯烃,烷基封端的烯丙基聚醚,乙烯基官能化的烷基封端的烯丙基或甲基烯丙基聚醚,烷基封端的末端不饱和胺,炔烃,末端不饱和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,不饱和芳基醚,乙烯基官能化的聚合物或低聚物,乙烯基官能化的和/或末端不饱和烯基官能化的硅烷,和/或有机硅,不饱和脂肪酸,不饱和酯,或它们中的两种或更多种的组合。

[0042] 在一个实施方案中,所述配合物固定在载体上。在一个实施方案中,所述反应在惰性气氛下实施。

[0043] 在一个实施方案中,所述反应在溶剂存在下实施,所述溶剂选自由烃、卤代烃、醚及它们的组合组成的组。

[0044] 在一个实施方案中,所述反应在 -10°C 至 300°C 的温度下实施。

[0045] 在一个方面,本发明提供用于含氢化硅烷化反应物的组合物氢化硅烷化的方法,所述氢化硅烷化反应物为 (a) 含至少一个不饱和官能团的不饱和化合物、(b) 含至少一个硅烷基氢化物官能团的硅烷基氢化物,所述方法包含使含所述氢化硅烷化反应物的组合物与下式的配合物接触:



[0047] 其中各 R^1 - R^{18} 的出现独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C5-C18环烷基、C5-C18取代的环烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基或惰性取代基,其中 R^1 - R^{18} 中的一个或多个,除氢外,任选地包含至少一个杂原子;任选地 R^1 - R^{11} 的任两个彼此相邻, R^4 - R^5 ,和/或 R^7 - R^8 合起来可形成环,所述环为取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构;且Z是O、NR¹⁹或CR²⁰R²¹,其中 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基、烷芳基、芳烷基,其中 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 中的一个或多个任选地包含至少一个杂原子。

[0048] 在一个实施方案中,Z是O,且 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自C1-C8线性、支化或环状烷基或C6-C18芳基。

[0049] 在一个实施方案中,Z是O,且 R^{12} 和 R^{13} 独立地选自甲基或苯基。

[0050] 在一个实施方案中,所述氢化硅烷化反应物包含硅烷或有机硅氢化物流体和饱和和底物。

[0051] 在一个实施方案中,所述氢化物流体选自下式化合物的一种或组合:

[0052] $R^{22}_m\text{SiH}_p\text{X}_{4-(m+p)}$;

[0053] $\text{M}_a\text{M}^h_b\text{D}_c\text{D}^h_d\text{T}_e\text{T}^h_f\text{Q}_g$;

[0054] $\text{R}^{28}_3\text{Si}(\text{CHR}^{28})_x\text{SiOSiR}^{28}_2(\text{OSiR}^{28}_2)_y\text{OSiR}^{28}_2\text{H}$;

[0055] $\text{R}^{28}_3\text{Si}(\text{CHR}^{28})_x\text{SiR}^{28}_2\text{H}$

[0056] 或它们中的两种或更多种的组合,其中各 R^{22} 独立地为取代或未取代的脂肪族或芳香族烃基基团;X是卤素、烷氧基、酰氧基或硅氮烷;m为0-3;p为1-3,条件是 $m+p \leq 4$ 且硅保持四价;M代表式 $\text{R}^{23}_3\text{SiO}_{1/2}$ 的单官能团;D代表式 $\text{R}^{23}_2\text{SiO}_{2/2}$ 的双官能团;T代表式 $\text{R}^{23}\text{SiO}_{3/2}$ 的三官能团;Q代表式 $\text{SiO}_{4/2}$ 的四官能团; M^h 代表 $\text{HR}^{23}_2\text{SiO}_{1/2}$, T^h 代表 $\text{HSiO}_{3/2}$,和 D^h 基团代表 $\text{R}^{23}\text{HSiO}_{2/2}$;各 R^{23} 的出现独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C14芳基或取代的芳基,其中 R^{23} 任选地包含至少一个杂原子;下标a、b、c、d、e、f和g是如此的以使化合物的摩尔质量为在100-100,000道尔顿之间;各 R^{28} 的出现独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C14芳基或取代的芳基;x为1-8,且y为0-10。

[0057] 在一个实施方案中,所述不饱和底物选自不饱和聚醚、乙烯基官能化的烷基封端的烯丙基或甲基烯丙基聚醚,末端不饱和胺,炔烃,C2-C45烯烃,不饱和环氧化物,末端不饱

和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 不饱和芳基醚, 不饱和芳香烃, 不饱和环烷烃, 乙烯基官能化的聚合物或低聚物, 乙烯基官能化的和/或末端不饱和烯基官能化的硅烷, 和/或有机硅, 或它们中的两种或更多种的组合。

[0058] 在一个实施方案中, 所述反应在约-10°C至约200°C的温度下实施。

[0059] 在一个实施方案中, 其中所述反应在低于大气压的压力下实施。

[0060] 在一个实施方案中, 所述反应在高于大气压的压力下实施。

[0061] 在一个实施方案中, 所述配合物固定在载体上。

[0062] 在一个实施方案中, 所述脱氢硅烷化产物包含源自组分 (b) 的两个或多个末端硅烷基基团。

[0063] 在一个方面, 本发明提供用于组合物氢化硅烷化的方法, 所述方法包含使含氢化硅烷化反应物的组合物与式 (I) 的配合物接触。在一个实施方案中, 所述氢化硅烷化反应物包含 (a) 含至少一个不饱和官能团的不饱和化合物、(b) 含至少一个硅烷基氢化物官能团的硅烷基氢化物和 (c) 式 I 的催化剂或其加合物, 任选地在溶剂存在下。在一个方面, 本发明提供一种用于制备脱氢硅烷化产物的方法, 所述方法包括使含如下物质的混合物反应: (a) 含至少一个不饱和官能团的不饱和化合物, (b) 含至少一个硅烷基氢化物官能团的硅烷基氢化物, 和 (c) 催化剂, 任选地在溶剂存在下, 以制备脱氢硅烷化产物, 其中所述催化剂是式 (I) 的配合物或其加合物。

[0064] 在一个方面, 本发明提供通过所述方法的至少一种制备的组合物。在一个实施方案中, 所述组合物包含催化剂或其衍生物。在一个实施方案中, 所述组合物包含选自由硅烷、有机硅流体和交联的有机硅或它们中的两种或更多种组合组成的组的至少一种组分。

具体实施方式

[0065] 本发明涉及含三联吡啶配体的钴配合物和它们作为高效氢化硅烷化催化剂和/或脱氢硅烷化和催化剂的用途。在本发明的一个实施方案中, 提供一种式 (I) 的配合物, 如上所述, 其中 Co 可为任何价态或氧化态 (例如, +1、+2 或 +3), 用在氢化硅烷化和/或脱氢硅烷化和交联反应中。特别地, 根据本发明的一个实施方案, 已发现一类钴三联吡啶配合物能够氢化硅烷化和/或脱氢硅烷化反应。本发明也具有再利用单次进料的催化剂用于多批次的产物的优势, 引起过程效率和较低成本。

[0066] 如本文所用, 术语“烷基”包括直链、支化的和环状烷基。烷基的具体和非限制性实例包括但不限于, 甲基、乙基、丙基、异丁基和环己基。

[0067] 如本文所用, 术语“取代的烷基”包括包含一个或多个取代基团的烷基, 所述取代基团在含这些基团的化合物经受的工艺条件下是惰性的。此外, 所述取代基团不实质上或有害地干扰工艺。

[0068] 如本文所用, 术语“芳基”指其中一个氢原子已被移除的任何芳烃的非限制性基团。芳基可具有一个或多个芳环, 所述芳环可通过单键或其他基团被稠合、连接。合适芳基的实例包括但不限于甲苯基、二甲苯基、苯基和萘基。

[0069] 如本文所用, 术语“取代的芳基”指如在上面“取代的烷基”的定义中所述的被取代的芳基。与芳基相似, 取代的芳基可具有一个或多个芳环, 所述芳环可通过单键或其他基团被稠合、连接; 然而, 当取代的芳基具有杂芳环时, 可通过杂芳环的杂原子 (例如氮) 而不是

碳连接。在一个实施方案中,在此所述取代的芳基包含1至约30个碳原子。

[0070] 如本文所用,术语“烯基”指任何直链、支化的或环状的包含一个或多个碳-碳双键的烯基,其中取代点可为碳-碳双键或基团中的其他位置。合适的烯基的实例包括但不限于,乙烯基、丙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、亚乙基降冰片基(ethylidenyl norbornyl)等。

[0071] 如本文所用,术语“炔基”指任何直链、支化的或环状的包含一个或多个碳-碳三键的炔基,其中取代点可为碳-碳三键或基团中的其他位置处。

[0072] 如本文所用,术语“不饱和”指一个或多个双键或三键。在一个实施方案中,其指碳-碳双键或碳-碳三键。

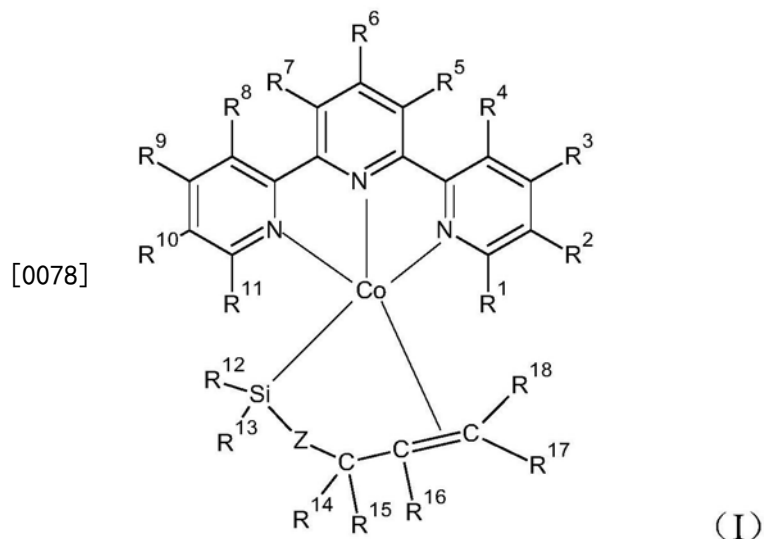
[0073] 如本文所用,术语“惰性取代基”指除烃基或取代烃基外的基团,其在含这些基团的化合物经受的工艺条件下是惰性的。此外,所述惰性取代基不实质上或有害地干扰本文描述的任何存在其中的化合物可能参与的工艺。惰性取代基的实例包括,但不限于,卤素(氟、氯、溴和碘),和醚例如-OR³⁰,其中R³⁰为烃基或取代的烃基。

[0074] 如本文所用,术语“杂原子”指除碳外的任何13-17族元素,且可包括,例如,氧、氮、硅、硫、磷、氟、氯、溴和碘。

[0075] 如本文所用,术语“烯炔”指也包含一个或多个脂肪族碳碳不饱和性的任何脂肪族或芳香族烯。这样的烯炔可为线性、支化的或环状的且可被上面所述的杂原子取代,条件是取代基不实质上或有害地干扰所述反应的进程以产生脱氢硅烷化或氢化硅烷化产物。

[0076] 钴配合物

[0077] 在一个方面,本发明提供一种钴配合物,该配合物可在氢化硅烷化或脱氢硅烷化反应中用作催化剂。催化剂组合物包含与钴配位的三联吡啶配体和螯合烯炔取代的硅烷基配体的钴配合物,其中烯基取代优选在相对硅的β位。在一个实施方案中,所述催化剂是式(I)的配合物或其加合物:



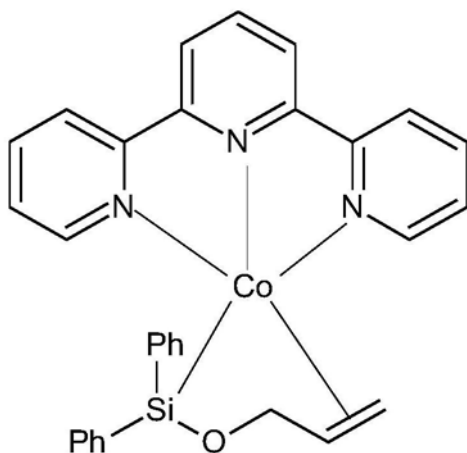
[0079] 其中各R¹-R¹⁸的出现独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C5-C18环烷基、C5-C18取代的环烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基或惰性取代基;R¹-R¹⁸任选地包含杂原子;任选地R¹-R¹¹的任两个彼此相邻,R⁴-R⁵,和/或R⁷-R⁸合起来可形成环,所述环为取代或未取代的、饱和或不饱和的环状结构;且Z是O、NR¹⁹或CR²⁰R²¹,其中R¹⁹、R²⁰和R²¹独立地为氢、C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C18芳基、取代的C6-C18芳基、烷芳基、芳烷基,R¹⁹、R²⁰

和 R^{21} 任选地包含至少一个杂原子。在所述催化剂配合物中,Co可为任何价态或氧化态(例如,+1,+2或+3)。

[0080] 在一个实施方案中, R^1 - R^{11} 的一个或多个可为苯基、烷基取代的苯基、羟苯基、苯胺、萘等。合适的取代的苯基的非限制性实例包括含一个或多个C1-C10烷基取代基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基等的苯基。合适的烷基苯基基团的实例包括但不限于甲苯基、二甲苯基、萘基等。合适的取代的芳基的另外其他实例包括卤素取代的芳基例如,诸如,氟取代的芳基化合物。在另一个实施方案中, R^1 - R^{11} 可选自杂环化合物。合适的杂化化合物的实例包括但不限于含氮环。合适的杂环基团的非限制性实例为吡咯烷基基团。

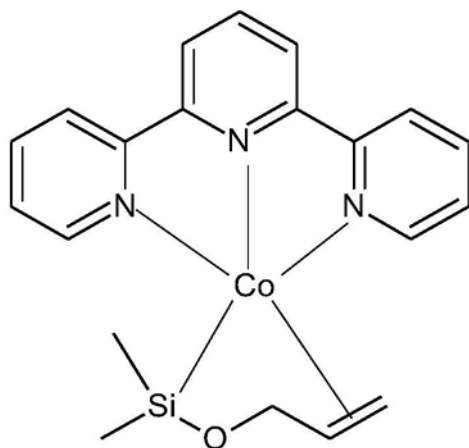
[0081] 在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 独立地选自C1-C10烷基或C6-C18芳基; Z 为O;且 R^{14} - R^{18} 为氢。在一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 各自为甲基。在另一个实施方案中, R^{12} 和 R^{13} 各自为苯基。

[0082] 在一个实施方案中,所述钴配合物具有下式:



(II); 或

[0083]



(III)。

[0084] 在一个实施方案中,通过使根据已公布程序制备的催化剂前体与所需的含SiH基团的烯基改性的硅烷在溶剂中反应来制备催化剂。

[0085] 可通过目前本领域技术人员已知的或后来被发现的任何合适的方法制备催化剂。例如,可通过使三联吡啶配体与金属配合物例如 $Py_2Co(CH_2TMS)_2$ 在溶剂(例如戊烷)在搅拌下在室温下反应来制备催化剂。如本文作用,简写“Py”指吡啶,且简写“TMS”指三甲基硅烷基。

[0086] 具有三联吡啶和烯基改性的硅烷基配体的钴催化剂具有在大气条件下对空气良

好的稳定性。

[0087] 本发明的催化剂具有允许在开放的气氛下操作的空气稳定性。先前已知的催化氢化硅烷化或脱氢硅烷化的许多铁和钴配合物具有差的空气稳定性,这限制了它们的工业应用。然而,已发现本发明的具有螯合的烯烃改性的硅烷基配体的三联吡啶-Co配合物克服了这个主要缺点。

[0088] 在本发明的反应过程中,催化剂可为未负载的或固定在载体材料上,所述载体材料例如为碳、二氧化硅、氧化铝、MgCl₂或氧化锆,或固定在聚合物或预聚物上,所述聚合物或预聚物例如为聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(氨基苯乙烯)或磺化聚苯乙烯。所述金属配合物也可负载在树枝状分子(dendrimer)上。在一些实施方案中,对于将本发明的金属配合物附在载体上的目的,需要所述金属配合物的R¹-R¹¹的至少一个具有有效共价键合所述载体的官能团。示例性官能团包括,但不限于,乙烯基、SH、COOH、NH₂或OH基团。

[0089] 催化反应

[0090] 根据本发明,式(I)的钴催化剂可用于作用于氢化硅烷化过程或脱氢硅烷化过程的催化剂。各过程通常包括使(a)硅烷基氢化物化合物与(b)具有至少一个不饱和官能团的不饱和化合物反应。

[0091] 不特别限制在反应中使用的硅烷基氢化物。例如,其可为选自氢化硅烷或氢化硅氧烷的任何化合物,包括那些式为R²²_mSiH_pX_{4-(m+p)}或M_aM^H_bD_cD^H_dT_eT^H_fQ_g的化合物,其中各R²²独立地为取代或未取代的脂肪族和芳香族烃基,X是烷氧基、酰氧基或硅氮烷,m为0-3,p为1-3(条件是m+p≤4且硅保持四价),且M、D、T和Q具有在硅氧烷命名法中它们通常的含义。下标a、b、c、d、e、f和g是如此以使硅氧烷型反应物的摩尔质量在100-100,000道尔顿之间。在一个实施方案中,“M”基团代表式R²³₃SiO_{1/2}的单官能团,“D”基团代表式R²³₂SiO_{2/2}的双官能团,“T”基团代表式R²³₃SiO_{3/2}的三官能团,和“Q”基团代表式SiO_{4/2}的四官能团,“M^H”基团代表HR²³₂SiO_{1/2},“T^H”代表HSiO_{3/2},和“D^H”基团代表R²³HSiO_{2/2}。各R²³的出现独立地为C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C14芳基或取代的芳基,其中R²³任选地包含至少一个杂原子。

[0092] 本发明也提供使用含碳硅氧烷连接(例如,Si-CH₂-Si-O-SiH、Si-CH₂-CH₂-Si-O-SiH或Si-亚芳基-Si-O-SiH)的氢化硅氧烷的氢化硅烷化。碳硅氧烷包含-Si-(亚烷基)-Si-和-Si-O-Si-官能团二者,其中亚烷基代表取代或未取代的二价亚烷基、亚环烷基(cycloalkylene)或亚芳基。碳硅氧烷的合成公开于美国专利第7,259,220号、美国专利第7,326,761号和美国专利第7,507,775号中,它们的全部内容在此通过引用并入。具有碳硅氧烷连接的氢化硅氧烷的示例性式为R²⁸₃Si(CHR²⁸)_xSiOSiR²⁸₂(OSiR²⁸₂)_yOSiR²⁸₂H,其中各R²⁸的出现独立地为单价烷基、环烷基或芳基基团,例如C1-C18烷基、C1-C18取代的烷基、C6-C14芳基或取代的芳基。合适基团的非限制性示例包括,例如,甲基、乙基、环己基或苯基。此外,R²⁸也可独立地为H。下表x具有1-8的值,y具有0-10的值且优选为0-4。氢化碳硅氧烷的具体实例为(CH₃)₃SiCH₂CH₂Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂H。

[0093] 氢化碳硅烷是另一类可用于本发明的氢化硅烷化和脱氢硅烷化反应的物质。氢化碳硅烷在分子式中具有SiH键和例如-Si-(CH₂)_x-Si-(其中x为大于或等于1的整数且优选为1-8)的连接和其他Si-亚烷基基团,但无硅氧烷连接。如上定义,亚烷基(hydrocarbylene)指取代或未取代的二价亚烷基、亚环烷基或亚芳基。它们可为线性、环状或支化的,且每分子包含多于一个SiH键。所述SiH键可在末端或沿着分子中的Si-亚烷基链分布在内部。对于

氢化碳硅烷的示例性式为 $R^{28}_3Si(CHR^{28})_xSiR^{28}_2H$, R^{28} 和 x 具有上面定义的含义。氢化碳硅烷的具体实例为 $(CH_3)_3SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2H$ 、 $H(CH_3)_2SiCH_2CH_2Si(CH_3)_2H$ 、 $(CH_3)_3SiC_6H_4Si(CH_3)_2H$ 、 $(CH_3)_3SiC_6H_{10}Si(CH_3)_2H$, 其中 $-C_6H_4-$ 是亚苯基连接, 且 $-C_6H_{10}-$ 是亚环己基连接。

[0094] 在氢化硅烷化反应中使用的含不饱和官能团的不饱和化合物通常不受限制且可根据特定目的或预期应用的需要选自不饱和化合物。所述不饱和化合物可为单不饱和化合物或其可包含两个或多个不包含官能团。在一个实施方案中, 所述不饱和基团可为脂肪族(aliphatically)不饱和官能团。所述不饱和化合物可为单不饱和化合物或其可包含两个或多个不饱和官能团。在一个实施方案中, 所述不饱和基团可为脂肪族不饱和官能团。包含不饱和基团的合适化合物的实例包括, 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; 末端不饱和胺; 炔烃; C2-C45烯炔, 在一个实施方案中 α 烯炔; 不饱和环氧化物, 例如烯丙基缩水甘油醚和乙烯基环己烯-氧化物; 末端不饱和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯; 不饱和芳基醚; 不饱和芳香烃; 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或低聚物; 乙烯基官能化的和/或末端不饱和的烯基硅烷和/或有机硅; 不饱和脂肪酸; 不饱和脂肪酯; 或它们中的两种或更多种的组合。这样的不饱和底物的示例性实例包括, 但不限于, 乙烯、丙烯、异丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-十八烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、环戊烯、降冰片烯、1,5-己二烯、降冰片二烯、乙烯基环己烯、烯丙醇、烯丙基封端的聚乙二醇、烯丙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、烯丙基缩水甘油醚、烯丙基封端的异氰酸酯或丙烯酸酯预聚物、聚丁二烯、烯丙胺, 甲基烯丙基胺、乙炔、苯乙炔、乙烯基侧挂或乙烯基封端的聚硅氧烷、乙烯基环硅氧烷、乙烯基硅氧烷树脂、乙烯基官能的合成或天然矿物等。

[0095] 适合氢化硅烷化反应的不饱和聚醚包括具有下面通式的聚氧化烯:

[0096] $R^{24}(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^{26})_w-OR^{25}$; 和/或

[0097] $R^{25}O(CHR^{26}CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^{27}_2-C\equiv C-CR^{27}_2(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CHR^{26})_wR^{25}$

[0098] 其中, R^{24} 表示含2-10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。当所述不饱和性是烯族时, 其需要是在末端以促进平稳的氢化硅烷化。然而, 当所述不饱和性是三键时, 其可在内部。 R^{25} 独立地为氢, 乙烯基, 烯丙基, 甲基烯丙基, 或1-8个碳原子的聚醚封端的基团例如烷基: CH_3 、 $n-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ 或 $i-C_8H_{17}$, 酰基例如 CH_3COO 、 $t-C_4H_9COO$, β -酮酯基团例如 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$, 或三烷基硅烷基。 R^{26} 和 R^{27} 为单价烃基例如C1-C20烷基, 例如, 甲基、乙基、异丙基、2-乙基己基、十二烷基和硬脂酰基, 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, 环己基环辛基。 R^{27} 也可作为氢。对于 R^{26} 和 R^{27} 基团甲基是特别合适的。各 z 的出现为0-100(包括端点)且各 w 的出现为0-100(包括端点)。在一个实施方案中, z 和 w 的值为1-50(包括端点)。

[0099] 如上所述, 本发明提供一种用于制备硅烷化产物的方法, 其包括使含如下物质的混合物反应: (a) 含至少一个不饱和官能团的不饱和化合物, (b) 含至少一个硅烷基氢化物官能团的硅烷基氢化物, 和 (c) 催化剂, 任选地在溶剂存在下, 以制备硅烷化产物, 其中所述催化剂是式(I)的配合物或其加合物。

[0100] 其中用于实施所述方法的各组分添加至另外一种组分的方式和顺序不受特别限制且可根据需要选择。在一个实施方案中, 硅烷化氢化物可被添加至含金属配合物和不饱和烯炔的混合物中。在另一实施方案中, 不饱和烯炔可被添加至含金属配合物和硅烷化氢

化物的混合物中。在又一实施方案中,硅烷基氢化物和饱和烯烃的混合物可被添加至金属配合物、硅烷基氢化物和饱和烯烃的混合物中。将理解的是,在上面实施方案中的第一混合物可在添加剩余组分之前被加热或初步反应。

[0101] 基于将被反应的烯烃的摩尔数量,对于硅烷化的有效的催化剂使用量在0.001摩尔百分数至10摩尔百分数的范围内。优选的水平为0.005-1摩尔百分数。可在约-10°C至300°C的温度下进行反应,取决于烯烃、硅烷基氢化物和具体的吡啶二亚胺配合物的热稳定性。已发现在10-100°C范围内的温度对于多数反应是有效的。可使用常规方法和使用微波器件完成反应混合物的加热。

[0102] 可以足以提供所需的金属浓度的量提供所述催化剂组合物用于脱氢硅烷化或氢化硅烷化反应。在一个实施方案中,催化剂的浓度基于反应混合物的总重量为约5% (50000ppm) 或更低;约1% (10000ppm) 或更低;基于反应混合物的总重量5000ppm或更低;约1000ppm或更低;基于反应混合物的总重量500ppm或更低;约100ppm或更低;基于反应混合物的总重量约50ppm或更低;甚至基于反应混合物的总重量约10ppm或更低。在一个实施方案中,所述催化剂的浓度为约10ppm至约50000ppm;约100ppm至约10000ppm;约250ppm至约5000ppm;甚至约500ppm至约2500ppm。在一个实施方案中,金属原子的浓度基于反应混合物的总重量为从约100至约1000ppm。金属(例如钴)的浓度可为从约1ppm至约5000ppm,从约5ppm至约2500ppm,从约10ppm至约1000ppm,甚至从约25ppm至约500ppm。在此如同在说明书和权利要求书中的其他地方,数值可被组合以形成新的和未公开的范围。

[0103] 可在低于大气压和高于大气压的压力下进行本发明的硅烷化反应。通常,约1大气压(0.1MPa)至约200大气压(20MPa),优选至约50大气压(5.0MPa)的压力是合适的。对于需要限制(confinement)以实现高转化的挥发性和/或较小反应性烯烃,较高的压力是有效的。

[0104] 在一个实施方案中,所述催化剂可用于含硅烷基氢化物的组合物和具有至少一个不饱和基团的化合物的脱氢硅烷化。所述过程包括使组合物与负载的或未负载的催化剂金属配合物接触,以使硅烷基氢化物与具有至少一个不饱和基团的化合物反应,以产生脱氢硅烷化产物,所述产物可包含所述金属配合物催化剂。可任选地在溶剂存在下实施所述脱氢硅烷化反应。如果需要,当脱氢硅烷化反应完成时,可通过磁性分离和/或过滤将金属配合物从反应产物中移除。这些反应可实施为未掺杂的(neat)或在适当的溶剂中稀释。典型的溶剂包括苯、甲苯、二乙醚等。优选所述反应在惰性气氛下实施。

[0105] 由于在使用这些钴催化剂的脱氢硅烷化反应中保留烯烃的双键,可使用单不饱和(singly-unsaturated)烯烃以交联含硅烷基-氢化物的聚合物。例如,硅烷基-氢化物聚硅氧烷,例如Momentive SL6020 D1(MD₁₅D^H₃₀M),可在本发明的钴催化剂存在下与1-辛烯反应以产生交联的弹性体材料。可通过改变氢化物聚合物和用于交联的烯烃的长度通过该方法制备多种新材料。相应地,在本发明的方法中使用的催化剂可用于制备有用的有机硅产物,所述有机硅产物包括但不限于,涂料,例如离型涂料,室温硫化产品,密封剂,粘合剂,用于农业和个人护理应用的产品,和用于稳定聚氨酯泡沫的有机硅表面活性剂。

[0106] 所述钴配合物可用作多种反应的催化剂,包括例如含硅烷基氢化物的组合物和具有至少一个不饱和基团的化合物的氢化硅烷化。氢化硅烷化过程包括使组合物与负载的或未负载的式(I)的钴配合物接触,以使硅烷化氢化物与具有至少一个脂肪族不饱和基

团的化合物反应,以产生氢化硅烷化产物。所述氢化硅烷化产物可包含来自催化剂组合物的组分。可任选地在溶剂存在下,在低于大气压或高于大气压的压力下和在间歇或连续工艺中实施氢化硅烷化反应。可在约-10°C至约200°C的温度下实施氢化硅烷化反应。如果需要,当氢化硅烷化反应完成时,可通过过滤将催化剂组合物从反应产物中移除。

[0107] 将理解的是,硅烷基氢化物与不饱和化合物的反应可提供氢化硅烷化的或脱氢硅烷化产物的混合物。在一个实施方案中,大部分产物是氢化硅烷化产物。

[0108] 在一些实施方案中,本发明的钴配合物在催化氢化硅烷化反应中是高效的且选择性的。例如,当本发明的金属配合物用在硅烷基氢化物和含不饱和基团的化合物的氢化硅烷化中时,反应产物基本不含未反应的不饱和化合物和/或任何脱氢硅烷化产物。在一个实施方案中,反应产物不含未反应的及其异构化产物。如本文所用,“基本不含”指基于氢化硅烷化产物的总重量不多于10wt.%,不多于5wt.%,不多于3wt.%,甚至不多于1wt.%。“基本不含内部加成产物”是指硅加成至末端的碳。

[0109] 下面的实施例旨在举例说明,并不以任何方式限制本发明的范围。所有的份和百分比为以重量计且所有的温度为摄氏度,除非另有明确说明。在本申请中引用的所有的出版物和美国专利在此通过引用整体并入。

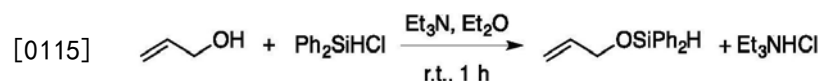
[0110] 实施例

[0111] 总则

[0112] 使用标准Schlenk技术或在含纯净氮气氛的MBraun惰性气氛干燥箱中实施所有对空气和湿气敏感的操作。对于空气和湿气敏感的操作的溶剂通过流经溶剂系统柱被干燥和脱氧,并使用4 Å分子筛被存储在干燥箱中。苯-d₆购自剑桥同位素实验室,在钠上干燥并用4 Å分子筛被存储在干燥箱中。2,2',6,6'-三联吡啶(terpy)配体从Strem获得,在高真空下干燥过夜并将其拿至干燥箱。液体底物在使用前在LiAlH₄或CaH₂上干燥并在高真空下脱气。

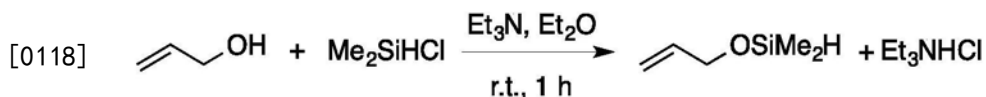
[0113] 在Varian INOVA-500或Bruker-500MHz光谱仪上获得NMR光谱。¹H NMR光谱的化学位移(δ)以百万分率给出并参照苯-d₆(7.16ppm)的溶剂残留。

[0114] 实施例1:烯丙氧基二苯基硅烷的合成



[0116] 烯丙氧基二苯基硅烷的合成遵照由Bergens, S.H.; Noheda, P.; Whelan, J.; Bosnich, B.J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 2121-2128描述的改进的文献程序,且在空气中实施。在冰浴中将烯丙醇(2.9g, 50mmol)和三乙胺(5.1g, 50mmol)在Et₂O(250mL)中的溶液冷却。在快速搅拌下,用氯化二苯基硅烷(11g, 50mmol)逐滴处理所述溶液。立即观察到大量的蓬松白色沉淀物(Et₃NHCl)。将混合物升温至室温并搅拌1h。通过C盐(Celite)过滤所形成溶液并用Et₂O洗涤。浓缩滤液并产生无色油,所述无色油在蒸馏(84-85°C, 65mmTorr)时提供所需的产物,其中无色油为80%产率。¹H NMR(400MHz, 苯-d₆) δ7.74-7.62(m, 4H), 7.27-7.06(m, 6H), 5.81(ddt, J=17.1, 10.6, 4.6Hz, 1H), 5.69(s, 1H), 5.31(dq, J=17.1, 1.8Hz, 1H), 5.00(dq, J=10.6, 1.8Hz, 1H), 4.16(dt, J=4.6, 1.8Hz, 2H)。¹³C NMR(126MHz, C₆D₆) δ 136.73, 135.11, 134.31, 130.66, 128.39, 128.25, 128.06, 127.87, 114.77, 65.60。

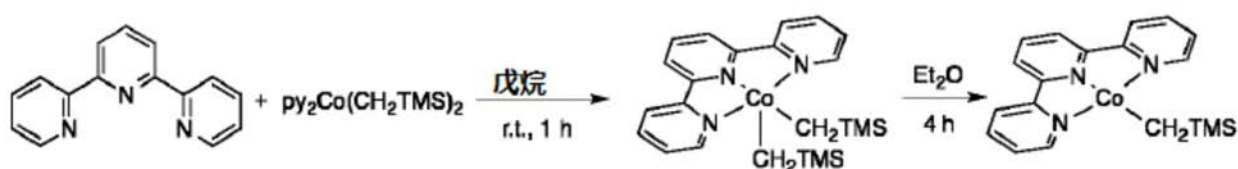
[0117] 实施例2:烯丙氧基二甲基硅烷的合成



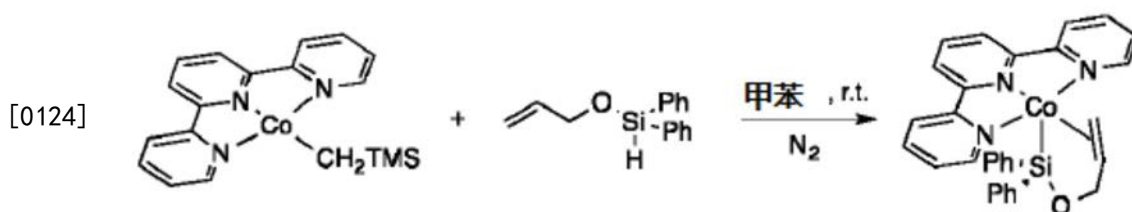
[0119] 以与烯丙氧基二苯基硅烷相似的方式制备烯丙氧基二甲基硅烷。在冰浴中将烯丙醇 (2.9g, 50mmol) 和三乙胺 (5.1g, 50mmol) 在Et₂O (250mL) 中的溶液冷却。在快速搅拌下, 将氯化二甲基硅烷 (4.7g, 50mmol) 逐滴添加至所述溶液。立即观察到大量的蓬松白色沉淀物 (Et₃NHCl)。将混合物升温至室温并搅拌1h。通过C盐过滤所形成溶液并用Et₂O洗涤。浓缩滤液以产生无色油, 然后分馏 (79-83 °C), 提供作为无色油的50%产率的产物。¹H NMR (400MHz, 氯仿-d) δ5.93 (ddt, J=17.2, 10.1, 5.0Hz, 1H), 5.26 (dq, J=17.2, 1.8Hz, 1H), 5.12 (dq, J=10.4, 1.6Hz, 1H), 4.68-4.55 (m, 1H), 4.18 (dt, J=5.0, 1.7Hz, 2H), 0.23 (s, 3H), 0.23 (s, 3H)。

[0120] 实施例3: (三联吡啶) Co (CH₂TMS) 的合成

[0121]



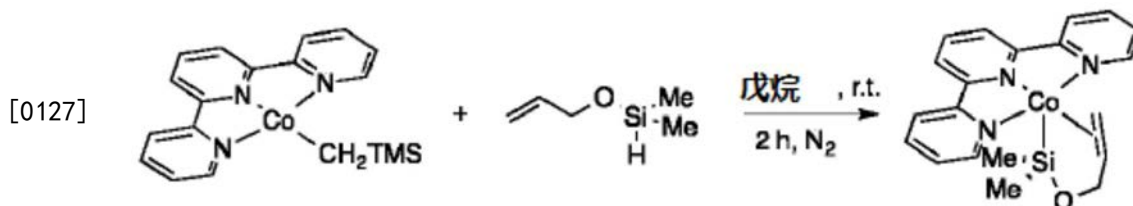
[0122] 根据文献程序制备py₂Co (CH₂TMS)₂ (390mg, 1mmol) 在戊烷 (20mL) 中的溶液并将所述溶液冷却至-35 °C。Zhu, D.; Janssen, F.F.B.J.; Budzelaar, P.H.M. Organometallics 2010, 29, 1897。将三联吡啶配体 (233mg, 1当量) 溶解在戊烷中并添加至含所述钴化合物的溶液中。观察到颜色即时由绿色变为紫色。在室温下搅拌所述溶液0.5h, 然后在真空中移除挥发性组分。将残余物溶解在戊烷中并通过C盐过滤以产生 (三联吡啶) Co (CH₂TMS)₂。搅拌 (三联吡啶) Co (CH₂TMS)₂ 在Et₂O中的溶液4h以产生单-新硅烷基配合物然后是在-35 °C下从甲苯/戊烷重结晶产生紫色固体。¹H NMR (400MHz, 苯-d₆) δ12.23 (d, J=6.2Hz, 3H), 8.64 (t, J=7.6Hz, 2H), 8.01 (t, J=6.8Hz, 2H), 7.55 (d, J=8.2Hz, 2H), 7.02 (d, J=7.5Hz, 3H), 1.15 (s, 2H), -0.13 (d, J=5.0Hz, 9H)。

[0123] 实施例4: (三联吡啶) Co (Ph₂SiOC₃H₅) 的合成

[0125] 在手套箱中, 向 (三联吡啶) Co (CH₂TMS)₂ (38mg, 0.1mmol) 在甲苯中的紫色溶液用烯丙氧基二苯基硅烷 (24mg, 0.1mmol) 处理并搅拌4h。在所述添加之后观察到紫色溶液。所述溶液通过C盐过滤并在真空下浓缩。使用戊烷将所形成溶液分层并存储在-35 °C下2天, 并产生被鉴定为所需产物的紫色晶体。¹H NMR (300MHz, 苯-d₆) δ7.85 (dd, J=7.7, 1.0Hz, 1H), 7.75-7.57 (m, 3H), 7.34-6.74 (m, 11H), 6.67-6.60 (m, 3H), 6.54-6.43 (m, 2H), 6.36 (td, J=6.7, 1.5Hz, 1H), 6.25 (td, J=6.5, 1.2Hz, 1H), 5.47 (dd, J=10.2, 6.8Hz, 1H) (s, 1H), 4.43 (t, J=9.2Hz, 1H), 3.95-4.12 (m, 1H), 3.24-3.12 (m, 1H), 2.77 (d, J=12.5Hz, 1H)。¹³C NMR

(126MHz, C₆D₆) δ 149.65, 148.17, 147.88, 145.19, 144.92, 144.51, 143.10, 139.71, 132.46, 132.11, 129.33, 128.0, 127.8, 127.6, 127.14, 126.68, 125.94, 125.54, 119.82, 119.62, 119.40, 119.01, 118.99, 117.81, 115.69, 74.94, 68.85, 56.32。

[0126] 实施例5: (三联吡啶) Co (Me₂SiOC₃H₅) 的合成

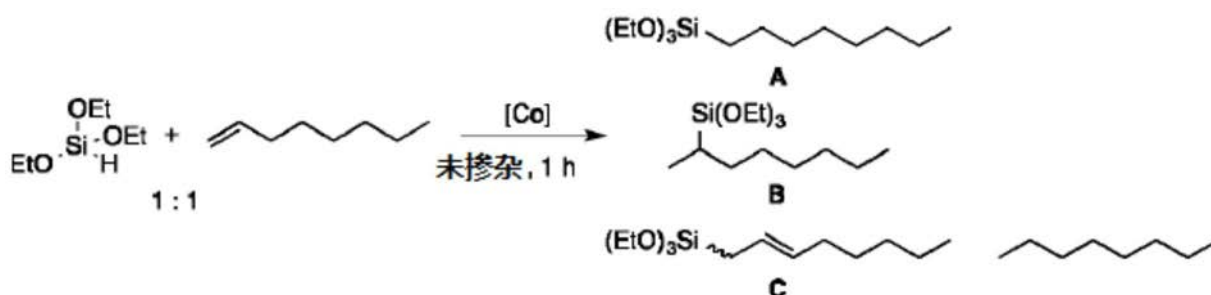


[0128] 以与(三联吡啶) Co (Ph₂SiOC₃H₅) 相似的方式制备该化合物。在手套箱中,用烯丙氧基二苯基硅烷(24mg, 0.1mmol) 处理(三联吡啶) Co (CH₂TMS) (38mg, 0.1mmol) 在戊烷(1mL) 中的紫色溶液并搅拌6h。观察到紫色溶液和沉淀的形成。所述固体通过过滤分离并通过溶解在甲苯中和穿过C盐纯化。使用戊烷将所形成溶液分层并存储在-35°C下1天,产生被鉴定为所需产物的紫色晶体。¹H NMR (300MHz, 苯-d₆) δ 7.97 (dd, J=8.0, 0.9Hz, 1H), 7.86 (dd, J=7.8, 0.9Hz, 1H), 7.75 (d, J=8.2Hz, 1H), 7.68 (d, J=6.6Hz, 1H), 7.64 (d, J=8.3, 1H), 7.25 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.02 (d, J=6.4Hz, 1H), 6.93-6.75 (m, 2H), 5.27 (dd, J=10.5, 6.2Hz, 1H), 4.25 (t, J=10.4Hz, 1H), 3.89-3.72 (m, 1H), 3.39 (dd, J=9.2, 2.0Hz, 1H), 2.96 (dd, J=12.4, 1.9Hz, 1H), -0.37 (s, 3H), -1.11 (s, 3H)。

[0129] 用三乙氧基硅烷硅烷化1-辛烯的催化剂筛选的一般程序

[0130] 在手套箱中,将1-辛烯(112mg, 1mmol) 和三乙氧基硅烷(164mg, 1mmol) 称重至配备有搅拌棒的小瓶中。将固体钴前体(2-3mg, 0.5mol%) 装入单独的小瓶中,且被随后添加至底物中。用盖子密封所述小瓶并搅拌。1h后,通过暴露于空气淬灭该反应。产物混合物通过二氧化硅凝胶过滤并用己烷洗脱。在过滤前通过GC分析产物混合物。随后,其通过通常用于急骤层析的二氧化硅凝胶塞(Fluka[®], 高纯度级别,孔径60 Å, 40-63 μ m粒径) 过滤并用己烷洗脱。所形成洗出液在真空下干燥并通过¹H和¹³C NMR光谱分析。产率是基于1-辛烯的转化。

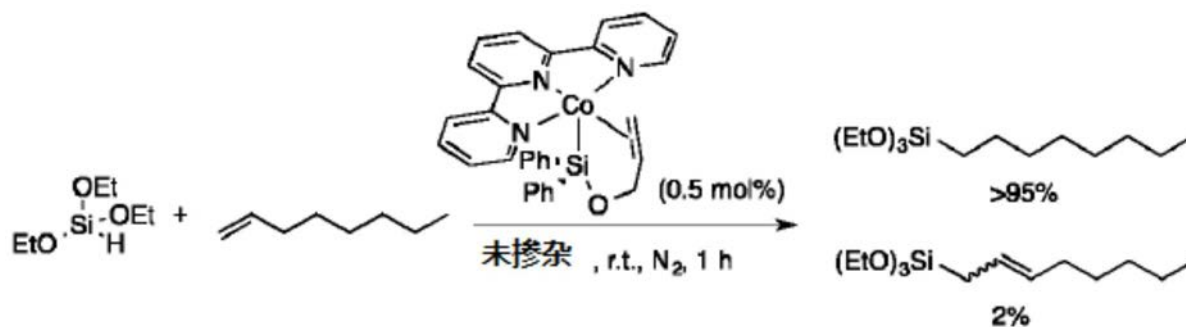
[0131]



[0132] 以上面反应式鉴定反应产物。正辛基三乙氧基硅烷(产物A) 是反马氏氢化硅烷化产物。2-三乙氧基硅烷基辛烷(产物B) 是马氏氢化硅烷化产物。产物C是通过脱氢硅烷化产生的烯丙基硅烷(2-辛烯基三乙氧基硅烷)。以与产物C等摩尔数的量形成辛烷。

[0133] 实施例6: 在手套箱中使用(三联吡啶) Co (Ph₂SiOC₃H₅) 使用三乙氧基硅烷的1-辛烯的氢化硅烷化

[0134]



[0135] 在手套箱中,将1-辛烯(112mg,1mmol)和三乙氧基硅烷(164mg,1mmol)称重至配备有搅拌棒的小瓶中。将紫色(三联吡啶)Co(Ph₂SiOC₃H₅)(2mg,0.5mol%)称重至单独的小瓶中,且随后与底物结合。在室温下搅拌所述小瓶1h。通过暴露于空气淬灭该反应。在上面的一般程序中根据需要处理产物混合物。GC和¹H NMR显示>95%产率的反马氏氢化硅烷化产物和约2%脱氢硅烷化产物。

[0136] 实施例7:在手套箱中使用(三联吡啶)Co(Me₂SiOC₃H₅)使用三乙氧基硅烷的1-辛烯的氢化硅烷化

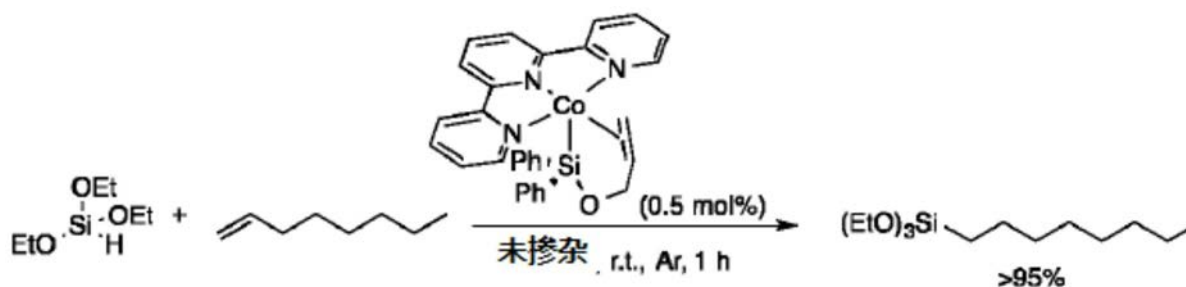
[0137]



[0138] 在手套箱中,将1-辛烯(112mg,1mmol)和三乙氧基硅烷(164mg,1mmol)称重至配备有搅拌棒的小瓶中。将紫色(三联吡啶)Co(Me₂SiOC₃H₅)(2mg,0.5mol%)称重至单独的小瓶中,且随后与底物结合。在室温下搅拌所述小瓶的内含物1h。通过暴露于空气淬灭该反应。在上面的一般程序中根据需要处理产物混合物。GC和¹H NMR显示90%产率的反马氏氢化硅烷化产物和9%脱氢硅烷化产物。

[0139] 实施例8:在Ar下使用(三联吡啶)Co(Ph₂SiOC₃H₅)使用三乙氧基硅烷的1-辛烯的桌面(Bench-top)氢化硅烷化

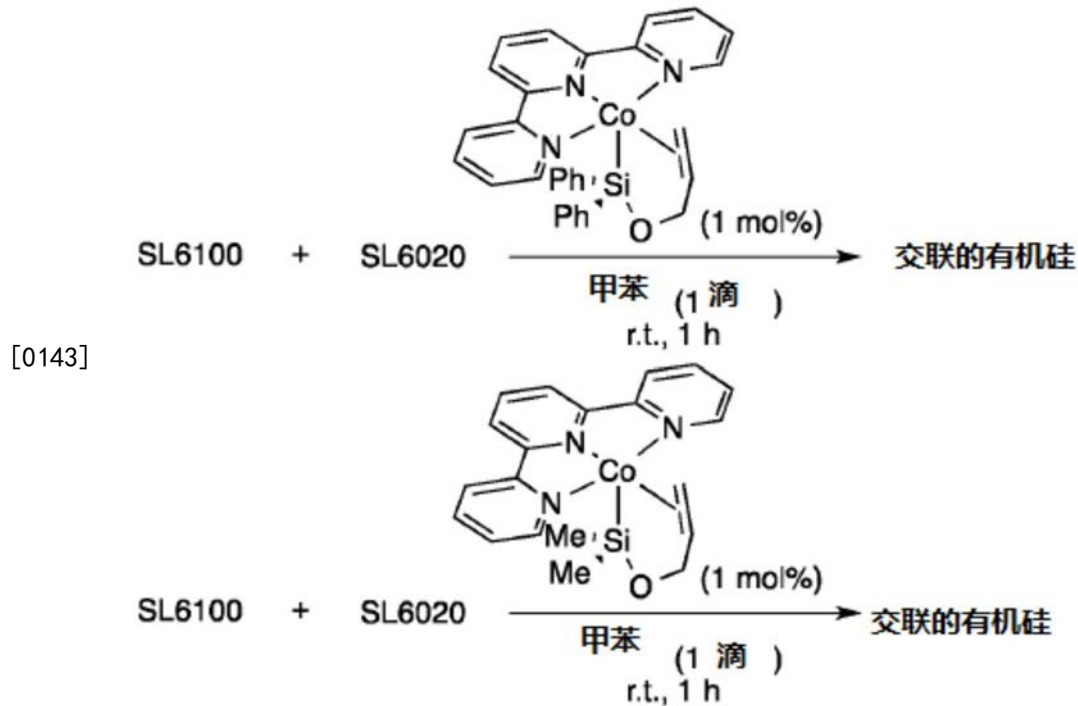
[0140]



[0141] 在手套箱中将1-辛烯(112mg,1mmol)和三乙氧基硅烷(164mg,1mmol)装入配备有

搅拌棒的50mL Schlenk烧瓶中。使用玻璃塞密封所述烧瓶并将其移出所述箱。将紫色(三联吡啶)Co(Ph₂SiOC₃H₅) (2mg, 0.5mol%) 装入小瓶中, 移出所述箱并暴露于空气10分钟。在Ar逆流下将固体催化剂添加至Schlenk烧瓶中。用玻璃塞密封所述烧瓶并搅拌1h。通过暴露于空气淬灭该反应。通过GC和¹H NMR光谱分析反应混合物, 确定>98%产率的反马氏氢化硅烷化产物和痕量的脱氢硅烷化产物。

[0142] 实施例9和10: 在N₂下在手套箱中使用(三联吡啶)Co(Ph₂SiOC₃H₅) 和(三联吡啶)Co(Me₂SiOC₃H₅) 的硅氧烷交联



[0144] 在手套箱中, 将Momentive SL6100 (1g) 和Momentive SL6020 D1 (44mg) 称重至配有搅拌棒的小瓶中。将紫色固体(三联吡啶)Co(Ph₂SiOC₃H₅) (5mg, 1mol%) (实施例9) 或(三联吡啶)Co(Me₂SiOC₃H₅) (4mg, 1mol%) (实施例10) 称重至单独的小瓶中, 并随后与底物结合。在1h内, 观察到凝胶形成。

[0145] 尽管上面描述包含许多细节, 这些细节不应理解为对本发明范围的限制, 而是仅作为其优选实施方式的范例。本领域技术人员将预想在如所附权利要求所定义的本发明的范围和精神内的许多其他可能变体。