

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827087.8

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329402C

[22] 申请日 2002.10.15 [21] 申请号 02827087.8

[30] 优先权

[32] 2001.11.15 [33] US [31] 10/004,156

[86] 国际申请 PCT/US2002/032826 2002.10.15

[87] 国际公布 WO2003/044028 英 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.13

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 马克·D·威斯特迈耶

梅林达·B·哈尔

肖恩·R·奇尔德里斯

迈克尔·A·菲利普科夫斯基

罗迪卡·S·希梅尔德克

[56] 参考文献

US5191103A 1993.3.2

DE1156073B 1963.10.24

US3925434A 1975.12.9

审查员 杨 轶

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

促进的氢硅烷化反应

[57] 摘要

一种氢化烷氧基甲硅烷基反应剂与一种烯烃反应剂的氢硅烷化反应制备一种含硅-碳键化合物的方法，该方法的操作是在一种铂催化剂和一种含式 $NZ^1Z^2Z^3$ 的弱亲核胺的反应促进剂存在下进行的，在式 $NZ^1Z^2Z^3$ 中， Z^1 是 C_6 至 C_{20} 碳原子的一种芳基、烷芳基、或芳烷基，或一种有机甲硅烷基取代基 SiR_3 ，其中 R 是一种 C_1 至 C_{20} 的烷基或一种 C_6 至 C_{10} 的芳基； Z^2 是氢、 C_1 至 C_{20} 的烷基、 C_6 至 C_{20} 碳原子的一种芳基、烷芳基、芳烷基，或 SiR_3 ，其中 R 是如上定义； Z^3 与 Z^1 或 Z^2 是相同的，任选地， Z^1 、 Z^2 和 Z^3 中的两个和氮原子一起形成一个芳族杂环。

1. 一种包括使氢化烷氧基硅烷在铂催化剂和式 $NZ^1Z^2Z^3$ 的弱亲核胺存在下与烯烃进行反应的方法, 在式 $NZ^1Z^2Z^3$ 中 Z^1 是 C_6 至 C_{20} 碳原子的芳基、烷芳基、或芳烷基, 或式 SiR_3 的有机甲硅烷基取代基, 其中 R 是 C_1 至 C_{20} 的烷基或 C_6 至 C_{10} 的芳基; Z^2 是氢, C_1 至 C_{20} 的烷基, 或 C_6 至 C_{20} 碳原子的芳基、烷芳基、或芳烷基, 或 SiR_3 , 其中 R 是如上所定义的; Z^3 是和 Z^1 或 Z^2 相同的, 以及任选地, Z^1 、 Z^2 和 Z^3 中的两个和氮原子一起形成芳族杂环,

其中该氢化烷氧基硅烷选自三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三-正丙氧基硅烷、三异丙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、和二甲基乙氧基硅烷,

该烯烃选自是选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、十六碳烯、十八碳烯、三乙烯基环己烯、2-甲基丙烯、2-甲基丁烯、二异丁烯、叔戊烯、2-丁烯、乙烯基环己烯单氧化物、烯丙基缩水甘油醚、烯丙基酯、烯丙基聚醚、烯丙基叔胺、及其甲代烯丙基的衍生物、N-烯丙基苯胺、N,N-二甲代烯丙胺、N-乙基甲代烯丙胺、乙烯基酯和醚、乙烯基硅烷、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

2. 权利要求 1 的方法, 其中该氢化烷氧基硅烷选自三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷。

3. 权利要求 1 的方法, 其中该烯烃是选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、十六碳烯、十八碳烯、三乙烯基环己烯、2-甲基丙烯、2-甲基丁烯和二异丁烯。

4. 权利要求 1 的方法, 其中该铂催化剂是氯铂酸。

5. 权利要求 1 的方法, 其中该弱亲核胺的用量是氢化烷氧基硅烷和烯烃总重量的百万分之 25 至 20,000。

6. 权利要求 1 的方法, 其中该弱亲核胺选自苯胺、六甲基二硅氮烷、吩噻嗪、氨基茶、苜胺、吡啶。

7. 权利要求 1 的方法, 其中该烯烃是氨基烯烃。

8. 权利要求 1 的方法, 其中该烯烃是十六碳烯烃。

9. 权利要求 1 的方法, 其中该反应是在温度为室温至 150°C 且压力 0.2

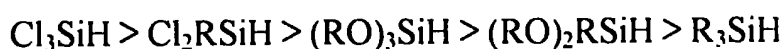
至 2.0 大气压下进行的。

10. 权利要求 1 的方法, 其中在反应中使用烯烃的摩尔量相对于氯化烷氧基硅烷是过量的。

促进的氢硅烷化反应

发明背景

很久前已知，在制备含硅组合物时，过渡金属催化剂能促进氢硅烷化反应。每种过渡金属催化的氢硅烷化反应都是显著不同的，因而难以预计哪一种过渡金属能有效地催化一种特定的氢硅烷化反应剂与一种具体的不饱和反应剂的氢硅烷化反应。例如，与1-烯进行铂(Pt)催化反应时，硅原子上的取代基对加成物的收率影响的活性次序如下(R=乙基)：



Pt 催化氢硅烷化反应的一般倾向是氯硅烷的活性大于烷氧基硅烷 (Comprehensive Handbook on Hydroxylation; B. Marciniec, Ed; Pergamon Press, New York, 1992; Ch. 4; J. L. Speier Adv. Organometal Chem. 1979, 17, 407; E. Lukevics Russ. Chem. Rev. 1977, 46, 197)。但是，如果考察不同的过渡金属或烯烃，上面的倾向就可能不同了。例如，在进行庚烯和铑(Rh)的氢硅烷化反应时，上面的倾向次序就反过来了。由于Pt-催化氢硅烷化反应在工业生产有机官能硅烷中是相当重要的，因此把氢硅烷化中的烷氧基硅烷的反应性和选择性提高至和氯硅烷相当的水平是很有价值的。

本领域的一系列专利叙述了能提高氢硅烷化的反应速率和/或选择性的各种促进剂。各种类型的促进剂的化学结构和性能差别很大，因而无法预测促进剂的哪种化学结构和性能对促进作用是重要的，或甚至可促进哪种氢硅烷化反应。因为促进作用还取决于每种氢化甲硅烷基反应剂、不饱和反应剂和氢硅烷化催化剂的化学结构和性质。例如，弱胺如吩噻嗪可以促进三氯硅烷和烯丙基氯的反应(V. T. Chuang 美国专利 3,925,434)，而甲基二氯硅烷与烯丙基氯的反应则需要碱性更强的叔胺如三丁胺(德国专利 1,156,073; C. Hu 等人, Fenzi Cuibua, 1988, 2, 38-43; 见 Chem, Abstr, 1989, 111, 78085m)。通过不同的促进机理，第二种氢硅烷(美国专利 4,614,812)可以促进上述两种反应。碱金属的碳酸盐或碳酸氢盐可以促进烯丙基胺和氢化烷氧基硅烷的氢硅烷化(美国专利 4,481,364)。其它的氢硅烷化反应可以被以下物质促进：膦，氧气(D. L. Kleyer 等人, 美国专利 5,359,111)，含氧的有机物包括醛、不饱和酮(R.

Reitmeier 等人, 美国专利 5,663,400, H. M. Bank 等人, 美国专利 5,623,083), 叔醇及其甲硅烷化的衍生物, 炔丙醇及其硅烷化衍生物(H. M. Bank 等人, 美国专利 5,756,795), 无机或有机盐包括烷氧基钠, 锡和铝的化合物, 和其它有机化合物包括醇、二醇、醚和酯。羧酸, 酮及其酯也能促进氢化烷氧基硅烷和烯丙基胺之间的铂-催化的氢硅烷化反应(USSR415,268)。用醋酸促进三甲氧基硅烷的氢硅烷化和乙烯基环氧己烷-烯烃同时发生, 因为醋酸是先前用过乙酸制备环氧烯烃产生的杂质(美国专利 2,687,406)、还有丙烯基缩水甘油醚也一样(J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 3350)。

氢硅烷化的促进作用是有很局限的特异性, 并且氢硅烷化的促进剂可能只对一特定的氢化硅烷和一特定的烯烃之间的氢硅烷化反应起作用。除了提高反应的速率、收率或选择性以外, 一种促进剂也可能起阻止不希望的副反应发生的作用, 而这种副反应会降低收率/选择性, 如不希望的聚合或生成不需要的异构产物。例如有报导, 加入甲醇可以降低在铂催化的三甲氧基硅烷和环氧烯烃的氢硅烷化如乙烯基环氧己烷单环氧化物和烯丙基缩水甘油醚之间的氢硅烷化反应的产品中不希望的 β -异构物的含量(H. Takai 等人, 美国专利 4,966,987)。

已广泛报导过在氢化硅烷和丙烯腈的氢硅烷化中采用胺类, 特别是在铜(Cu)的存在下采用叔胺(B. A. Bluestein 美国专利 2,971,970, 1961; Z. V. Belyakova 等人, 由 Zhurnal Obshchei Khimii 1964, 34, 1480-1484 的译文; A. Rajkumar 等人, Organometallics 1989, 8, 549-550; H. M. Bank 美国专利 5,283,348 和美国专利 5,103,033)。美国专利 4,292,434(T. Linder 等人)叙述了一种胺-铂催化剂的制备及其在氢硅烷化反应中的应用。K. R. Mehta 等人在美国专利 5,191,103 中报导了采用空间位阻的胺类、膦或其等效的盐类在铂催化剂的存在下促进氢硅烷化反应。

除了促进氢硅烷化反应外, 也有胺类是氢硅烷化反应的抑制剂的报导。例如 G. Janik 等人在美国专利 4,584,361 中报导了在 40°C 以下, 但不在 135°C 下, 胺类抑制了聚硅氧烷组合物的生成。R. P. Eckberg 也报导了在 Rh 和 Pt 两种催化剂存在下生产环氧硅氧烷中, 叔胺抑制了环氧-聚合反应。

多种烯烃, 特别是氨基-官能的烯烃的氢硅烷化反应, 不是速度太慢就是根本不发生。对于那些必定会进行氢硅烷反应的烯烃, 又有产生不希望的 β -异构物的竞争副反应。采用的硅烷的类型也对反应速率有影响。通常, 缓慢

的氢硅烷化反应会导致竞争副反应的增加；如烯烃聚合或异构化。因此，一种能提高烯烃过渡金属-催化的氢硅烷化反应的速率和选择性的方法仍然是大批量生产所要求的目的。

发明概述

本发明提供的一种方法包括使(a)氢化烷氧基硅烷和(b)烯烃在(c)铂催化剂和(d)一种式 $NZ^1Z^2Z^3$ 弱亲核胺的存在下进行反应，式中 Z^1 是一种 C_6 至 C_{20} 碳原子的芳基、烷芳基、或芳烷基，或式 SiR_3 的有机甲硅烷基，其中 R 是 C_1 至 C_{20} 的烷基或 C_6 至 C_{10} 的芳基； Z^2 是氢、 C_1 至 C_{20} 的烷基、 C_6 至 C_{20} 的一种芳基、烷芳基、或芳烷基，或 SiR_3 ，其中 R 如前面定义； Z^3 与 Z^1 或 Z^2 相同；并且任选地， Z^1 、 Z^2 和 Z^3 的其中两个和氮原子一起生成芳族杂环。本发明的方法对所要求的反应产品显示出高的收率和选择性。

发明详述

本发明提供了一种在相对缓和的条件及一种氢硅烷化催化剂的存在下，采用一种弱亲核的胺提高烷氧基氢硅烷的氢硅烷化反应的收率和速度的方法。

胺类

含一种能和胺的孤电子对 π -相互作用的取代基如芳基或硅取代基的弱亲核胺类可用于实施本发明。因此，弱亲核胺促进剂具有通式 $NZ^1Z^2Z^3$ ，其中 Z^1 是一种碳原子 6 至 20 的烷基的芳基，烷芳基，或芳烷基，或一种式 SiR_3 的有机硅基，其中 R 是 C_1 至 C_{20} ，优选 C_1 至 C_4 的烷基， C_6 至 C_{10} 的芳基； Z^2 是氢、 C_1 至 C_{20} 优选 C_1 至 C_4 的烷基、 C_6 至 C_{20} 的一种芳基、烷芳基、或芳烷基，或 SiR_3 ，其中 R 如前面定义； Z^3 是与 Z^1 或 Z^2 相同的。任选地， Z^1 、 Z^2 和 Z^3 中的两个和氮原子一起形成芳族杂环。弱亲核胺包括，但不局限于，苯胺、六甲基二硅氮烷、吩噻嗪、氨基萘、苄胺、吡啶及其相应的衍生物。苯胺、苄胺和六甲基二硅氮烷是本发明优选的胺类，根据氢化硅烷和烯烃反应剂来选择。

氢化硅烷

可促进的氢化硅烷通常可用式 $R_nX_{3-n}SiH$ 表示，其中 R 是一种支链或直

链的 1 至 18 个碳原子的烷基，一种 4 至 8 个碳原子的环烷基，或 6 至 12 个碳原子的一种芳基、烷芳基、或芳烷基，任选含卤素、氧或氮的取代基，但这类取代基应不干扰氢硅烷化或促进作用，X 是一种烷氧基，选自 -OR，其中 R 如前面定义，n 是 0、1 或 2。氢化硅烷可以是选自三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、三-正丙氧基硅烷和三异丙氧基硅烷的烷氧基硅烷。优选三甲氧基硅烷和三乙氧基硅烷。其它氢化烷氧基硅烷包括烷基烷氧基硅烷如甲基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、和二甲基乙氧基硅烷。

烯烃

本发明可以采用的烯烃是脂族不饱和的分子，可以带一些官能取代基。此处所用的名词“烯烃”具有最广的含义，因此可以理解包含链烯、含乙烯基和丙烯基的化合物。采用端链烯是有利的，如 1-链烯，包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、十六碳烯、十八碳烯、三乙烯基环己烯、和 2-烷基-1-链烯，如 2-甲基丙烯、2-甲基丁烯、二异丁烯、以及非端链烯，如叔戊烯和 2-丁烯。优选 1-链烯。其它适用的烯烃包括环氧烯烃，如乙烯基环己烯一氧化物、烯丙基缩水甘油醚、和烯丙基烯烃，包括但不局限于烯丙基酯、烯丙基聚醚、和烯丙基叔胺、以及甲代烯丙基衍生物。其它烯烃包括氨基烯，如 N-烯丙基苯胺、N,N-二甲代烯丙基胺、和 N-乙基甲代烯丙基胺。含乙烯基的化合物包括乙烯基酯和醚、乙烯基硅烷、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

催化剂

催化剂包括那些含铂并起均相或多相氢硅烷化作用的催化剂。有代表性的催化剂包括氯铂酸及其各种溶液，包括已化学改性的氯铂酸溶液、氯铂酸盐及其溶液、含铂乙烯基硅氧烷络合物及其溶液(Karstedt 催化剂)、铂的烯烃和二烯烃络合物及其溶液、和铂金属沉积在各种底物，包含碳、氧化铝、氧化硅、有机物改性的氧化硅、或基底金属。含强结合配体的铂络合物，如膦、乙酰丙酮化物基、或胺，也可以有促进作用，但这类配体不能干扰氢硅烷化或促进作用。催化剂的用量应为总加料量的 0.5 至 100ppm，优选 5 至 50ppm，最优选 5 至 15ppm。

方法

用胺促进不受设备大小，形式和材质的限制。可以使用目前进行氢硅烷化反应的各种实验室和工业规模的设备。氢硅烷化过程可以采用间歇式，半间歇式或连续式。

反应条件在温度，压力和有无惰性溶剂方面要求并不严格。目前用于各种氢硅化反应的条件可用于促进氢硅烷化反应。有效的促进可以降低反应温度或/和催化剂浓度。优选的反应条件包括温度从约室温至约 150℃，最优选 60 至 120℃。通常，该方法在压力约 0.2 至 2.0 大气压力(0.02-0.2MPa)下进行，优选环境压力，但在较高或较低压力下可以保持较高或较低的温度，这取决于有关反应剂的挥发度。

在反应器中的停留时间要求也不严格，但必需足以达到氢硅烷产品的满意的转化率，即 > 80%，在此可接受的条件得出设备的体积和要求的生产速率。有代表性的停留时间为 0.5 至 4 小时。

烯烃的摩尔过量优选的应为 5-20%，虽然也可以使用化学计算平衡量或摩尔过量的硅烷。采用本发明的促进剂可以允许使用较低摩尔过量的烯烃，因为竞争性烯烃的异构化副反应减少了。

胺可以在氢硅烷化开始时就存在，或如果反应进行得不好时，在反应过程中加入(注意 - 不应将胺加至未完成的反应中，因为积累了大量氢硅烷反应剂和烯烃反应剂，可能发生快速的放热反应)。所用的胺浓度为 25 至 20,000ppm(重/重)；但优选的胺浓度取决于烯烃-硅烷体系。最好实施方式是把胺和烯烃而不和硅烷一起加入；虽然胺也可随硅烷一同加入。

用胺促进可以有效地用于那些能通过提纯如蒸馏而从胺分离的氢硅烷产品，沸点可以较低或较高，可以汽提或留在蒸馏残余物中，再分离处理，或再用于促进下一批产品中。

实施例

以下的说明例和对比例用于更详细地叙述本发明，但是它们并非对说明书和权利要求范围的限制。实施例中所有的份数和百分数除特别说明外，都用重量表示。缩写 g, ml, VCMX, AGE, TVC, CPA, Pt₂(M*M*)₃ 溶液, Si-H, AcOH, MeOH, EtOH 和 GC 分别代表克，毫升，4-乙烯基环己烯单氧化物，烯丙基缩水甘油醚，三乙烯基环己烷三种结构异构体的混合物，含 10%(重/重)的六氟铂酸的乙醇溶液，12%(重/重)的三(四甲基二乙烯基二硅氧烷)二

铂(O)的溶液, 任何含氢化硅的物质, 醋酸, 甲醇, 乙醇和气体色谱。在有 VCMX 的实施例中, 采用了一种内标用于测定 GC 分析中未洗脱重组分的百分含量。未洗脱的重组分被定为用于特定分析的 GC 条件下没洗脱的所有组分。*表示未采用内标。

发明的实施例

烯烃和烷氧基硅烷反应的通用方法

1) 烯烃过量。一个有代表性的反应是把一种 1.05 至 1.30 摩尔当量(对一种烷氧基硅烷)的烯烃在室温下与胺和铂预催化剂或预催化剂溶液进行处理。在 90°C 下加热此溶液。用 1.00 摩尔当量的烷氧基硅烷处理。加入烷氧基硅烷导致一放热反应。硅烷加料时溶液温度维持在 90-100°C 之间。烷氧基硅烷加料结束后, 溶液温度在 90°C 保持 1 小时。此后, 溶液放置冷却至室温。反应粗产物取样用 GC 分析。

2) 烷氧基硅烷过量。一个有代表性的反应是把一种 1.05 至 1.30 摩尔当量(对于要求的烯烃)的烷氧基硅烷在室温下与胺和铂预催化剂或预催化剂溶液进行处理。胺可以溶解在烷氧基硅烷或烯烃中。此溶液加热至 ~80°C ((MeO)₃SiH 回流), 并用 1.00 摩尔当量的所需烯烃(或烯烃-胺溶液)处理。加入烯烃(或烯烃-胺溶液)导致一放热反应。烯烃加料时溶液温度维持在 90-100°C 之间。烯烃加料结束后, 溶液温度在 90°C 维持 1 小时。此后, 溶液放置冷却至室温。此溶液取样用 GC 分析。

对比例 1

在室温下, 20.00g 纯 1-辛烯用 0.01ml CPA 处理并加热。在 90°C 下, 1-辛烯溶液用 19.10g Cl₃SiH 处理。Cl₃SiH 加料完毕后, 溶液在 90°C 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

Cl ₃ SiH	Cl ₄ Si	1-辛烯	辛烯异构物	产品
6.32	0.42	0.1	2.20	89.11

对比例 2

在室温下, 20.00g 纯 1-辛烯用 0.010ml CPA 处理并加热。在 90°C 下, 1-辛烯溶液用 18.00g (MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后, 溶液在 90°C 下

保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	1-辛烯	辛烯异构物	产品
12.8	0.2	66.2	3.8	15.9

对比例 3

在室温下，20.00g 纯 1-辛烯用 0.019ml 醋酸，0.010ml CPA 处理并加热。在 90℃ 下，1-辛烯溶液用 18.00g (MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料完毕后，溶液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	1-辛烯	辛烯异构物	产品
0.1	0.3	1.9	8.0	87.6

实施例 1

在室温下，20.00g 纯 1-辛烯用 0.020ml 苯胺，0.010ml CPA 处理并加热。在 90℃ 下，1-辛烯溶液用 18.00g (MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后，溶液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	1-辛烯	辛烯异构物	产品
0.1	0.3	8.4	5.5	83.8

在实施例 2-8 中，所有的反应都用 20% 摩尔过量的 1-辛烯(98% 纯度)对 (MeO)₃SiH，一种胺促进剂和氯铂酸溶液中的 10ppm 铂在 90℃ 下进行。加料结束后在 90℃ 下保持 1 小时。所有的溶液都用 GC 分析。表 1 总结了实施例 2-8 的 GC 数据。

表 1. 胺对 Pt 催化、胺促进时 1-辛烯氢硅烷化反应的影响^a

实施例	胺促进剂	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	1-辛烯	辛烯异构物 ^b	产品
2	100ppm 吩噻嗪	8.8	0.4	54.8	6.5	28.4
3	640ppm NH[Si(CH ₃) ₃] ₂	6.2	0.9	41.4	5.2	44.9
4	600ppm 二苯胺	10.4	1.2	59.1	6.3	21.4
5	800ppm 二(正丁基)胺	16.7	1.4	78.6	0.4	1.7
6	640ppm NH(叔丁基)[Si(CH ₃) ₃]	12.8	1.1	75.6	1.3	8.6
7	640ppm N(CH ₃)[Si(CH ₃) ₃] ₂	8.4	1.6	40.6	7.6	40.1
8	640ppm N[Si(CH ₃) ₃] ₃	10.5	1.2	46.4	9.7	28.1

- a 所有的反应是在 90°C 下用 20% 摩尔过量的 1-辛烯(98% 纯度)和 10ppmPt(CPA)进行的。
b 该数值是观察到的辛烯三种异构物的数值之和。

实施例 9

在室温下, 20.68g 纯 VCMX 用 0.020g 苯胺, 0.018ml CPA 处理并加热。在 90°C 下, VCMX 的溶液用 18.43g $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 处理。 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 加料结束后, 溶液在 90°C 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_4\text{Si}$	VCMX	VCMX 异构物	产品	未流出的高沸物
0.1	1.9	1.6	3.8	85.3	3.5

在实施例 10-17 中, 所有的反应都用 10% 摩尔过量的 VCMX(纯度 97%) 对 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$, 一种胺促进剂和氯铂酸溶液中的 10ppm 铂在 90°C 下进行。加料结束后在 90°C 下保持 1 小时。所有的溶液都用 GC 分析。表 2 总结了实施例 10-17 的 GC 数据。

表 2. 铂催化、胺促进的 VCMX 和 TMS 的氢硅烷化反应的 GC 数据^a

实施例	胺促进剂	$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_4\text{Si}$	VCMX	VCMX 异构物	产品	未洗脱重组分
10	500ppm 苯胺	0.1	1.9	1.6	3.8	85.3	3.5
11	500ppm 对-甲氧基苯胺	0.1	1.0	4.6	0.9	88.4	1.2
12	500ppm 4-	0.1	1.3	1.3	5.1	87.6	0.8
13	500ppm 苯胺	0.1	0.8	1.9	2.44	84.9	7.8
14	640ppm $\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$	0.1	0.5	3.4	1.1	92.2	1.0
15	500ppm 吡啶	46.5	0.3	50.6	1.4	0.1	0.1
16	500ppm 吩噻嗪	29.1	0.7	30.4	1.1	21.9	14.5
17	500ppm 三乙胺	31.8	6.8	39.7	0.1	15.3	0.9

- a 所有的反应都用 10% 摩尔过量的 VCMX(97% 纯度)对 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ (99%) 和 10ppmPt(CPA) 进行的。未加入另外的凝胶抑制剂或促进剂。

对比例 4

在室温下, 20.07g 纯 AGE 用 0.010ml CPA 处理并加热。在 90°C 下, AGE 溶液用 18.0g $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 处理。 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 加料完毕后, 溶液在 90°C 下保持 1

小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	AGE	AGE 异构物	β-异构物	γ-异构物
5.7	0.8	13.4	7.4	0.8	63.2

实施例 18

在室温下，20.10g 纯 AGE 用 0.020g 吩噻嗪，0.010mlCPA 处理并加热。在 90℃下，AGE 溶液用 18.0g(MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料完毕后，溶液在 90℃下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	AGE	AGE 异构物	β-异构物	γ-异构物
5.4	1.5	1.0	10.0	1.0	77.1

实施例 19

在室温下，20.10g 纯 AGE 用 0.025mlNH[Si(CH₃)₃]₂，0.010mlCPA 处理并加热。在 90℃下 AGE 溶液用 18.0g(MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后，溶液在 90℃下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	AGE	AGE 异构物	β-异构物	γ-异构物
2.1	1.8	0.8	9.8	1.1	76.4

在实施例 20-22 中，所有的反应都用 20% 摩尔过量 AGE(99% 纯度)对 (MeO)₃SiH，一种胺促进剂和 10ppmPt 的氯铂酸溶液在 90℃下进行。加料结束后继续在 90℃下保持 1 小时。所有的溶液都用 GC 分析。表 3 总结了对比例 4 和实施例 18-22 的数据。

表 3. 三甲氧基硅烷和 AGE 的氢硅烷化反应的 GC 数据*

实施例	胺促进剂	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	AGE	AGE 异构物	β-异构物	γ-异构物
对比例 4	对照	5.7	0.8	13.4	7.4	0.8	63.2
18	500ppm 吩噻嗪	5.4	1.5	1.0	10.0	1.0	77.1
19	640ppmNH[Si(CH ₃) ₃] ₂	2.1	1.8	0.8	9.8	1.1	76.4
20	500ppm 醋酸	0.1	0.3	6.0	11.2	0.5	79.8
21	500ppm 吡啶	35.1	1.6	44.8	1.1	0.1	12.3
22	500ppm 三乙胺	3.1	41.4	50.8	0.2	0.1	0.2

*所有的反应是在 90°C 下用 20% 摩尔过量的 AGE(99%) 和 10ppmPt(CPA) 进行的。

对比例 5

在室温下, 19.80g 纯 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 用 0.016ml $\text{Pt}_2(\text{M}^*\text{M}^*)_3$ 处理并加热。在 $\sim 85^\circ\text{C}$ 下, TMS 溶液用 20.02g N-烯丙基苯胺处理。N-烯丙基苯胺加料结束后, 溶液在 90°C 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_4\text{Si}$	N-烯丙基苯胺	N-丙基苯胺	β -异构物	γ -异构物
4.2	2.3	2.0	1.7	23.6	59.4

实施例 23

在室温下, 19.80g 纯 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 用 0.40g 苯胺, 0.016ml $\text{Pt}_2(\text{M}^*\text{M}^*)_3$ 处理并加热。在 $\sim 85^\circ\text{C}$ 下, $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 溶液用 20.02g N-烯丙基苯胺处理。N-烯丙基苯胺加料结束后, 溶液在 90°C 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_4\text{Si}$	N-烯丙基苯胺	N-丙基苯胺	β -异构物	γ -异构物
5.4	1.1	1.1	0.8	2.1	82.1

实施例 24

在室温下, 19.80g 纯 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 用 0.016ml $\text{Pt}_2(\text{M}^*\text{M}^*)_3$ 处理并加热。在 $\sim 85^\circ\text{C}$ 下 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 溶液用 0.40g 苯胺溶于 20.02g N-烯丙基苯胺所组成的溶液处理。N-烯丙基苯胺加料结束后, 溶液在 90°C 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

$(\text{MeO})_3\text{SiH}$	$(\text{MeO})_4\text{Si}$	N-烯丙基苯胺	N-丙基苯胺	β -异构物	γ -异构物
0.1	1.7	1.0	0.6	0.6	84.1

在实施例 25-28 中, 所有的反应是用 10% 摩尔过量的 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 对 N-烯丙基苯胺(97% 纯度), 一种胺促进剂和 20ppmPt 的 $[\text{Pt}_2(\text{M}^*\text{M}^*)_3]$ 溶液在 85°C 下进行的。加料结束后在 90°C 下保持 1 时。所有溶液用 GC 分析。对比例 5, 实施例 5 和实施例 23-28 的 GC 数据总结在表 4 中。

表 4. N-烯丙基苯胺的氢硅烷化反应的 GC 数据^a

实施例	胺促进剂	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	N-烯丙基 苯胺	N-丙基 苯胺	β- 异构物	γ- 异构物
对比例 5	对照	4.2	2.3	2.0	1.7	23.6	59.4
23	1.0% 苯胺在(MeO) ₃ SiH 中	5.4	1.1	1.1	0.8	2.1	82.1
24	1.0% 苯胺在 N-烯丙基苯胺中	<0.1	1.7	1	0.6	0.6	84.1
25	1.0% N,N-二甲基苯胺	2.2	0.6	7.0	1.3	16.7	57.6
26	1.0% 吡啶	2.6	0.6	1.4	4.6	4.1	60.1
27	500ppm 苯胺	8.7	0.3	82.6	<0.1	0.1	4.6
28	500ppm 吩噻嗪	6.0	0.5	34.5	1.7	6.4	39.8

a 所有的反应是在 85°C 下和 10% 摩尔过量的 (MeO)₃SiH 对 N-烯丙基苯胺用 20ppmPt[Pt₂(M*M*)₃]进行, 而胺是溶于 N-烯丙基苯胺中。

对比例 6

在室温下, 12.10g 纯 TVC 用 0.01mlCPA 处理并加热。在 90°C 下, TVC 溶液用 19.80g(MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 的加料结束后, 溶液在 90°C 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	TVC	产品(Si:TVC 比率)		
19.0	0.6	34.1	1:1	2:1	3:1
			39.5	6.7	0.1

实施例 29

在室温下, 12.10g 纯 TVC 用 0.016g 苯胺, 0.010mlCPA 处理并加热。在 90°C 下, TVC 溶液用 19.8g(MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 的加料结束后, 溶液在 90°C 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	TVC	产品(Si:TVC 比率)		
7.5	0.9	0.4	1:1	2:1	3:1
			0.6	27.0	63.3

实施例 30

在室温下, 12.10g 纯 TVC 用 0.032g 苯胺, 0.010mlCPA 处理并加热。在 90°C 下, TVC 溶液用 19.8g(MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后, 溶液在

90℃下保持2小时。此溶液用GC分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	TVC	产品(Si:TVC 比率)		
4.2	3.3	0.1	1:1	2:1	3:1
			0.1	7.3	77.4

在实施例31-36中,所有的反应是用10%摩尔过量的(MeO)₃SiH对TVC,一种胺促进剂和10ppmPt的氯铂酸溶液在90℃下进行的。加料结束后在90℃下保持1小时。所有的溶液用GC分析。表5总结了实施例29-36的GC数据。

表5. TVC 氢硅烷化反应的 GC 数据^a

实施例	胺促进剂	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	TVC	产品(Si:TVC 比率)		
					1:1	2:1	3:1
对比例6	对照	19.0	0.6	34.1	39.5	6.7	0.1
29	500ppm 苯胺	7.5	0.9	0.4	0.6	25.3	63.3
30	1000ppm 苯胺	7.2	3.6	0.2	0.6	13.1	72.0
31	500ppm 醋酸	17.8	1.1	2.6	22.9	42.5	9.6
32	500ppm N,N-二甲基苯胺	14.5	0.1	36.9	38.1	6.7	0.1
33	500ppm 吩噻嗪	16.1	0.1	59.4	24.6	0.1	0.1
34	500ppm 三乙胺	20.5	1.1	58.1	20.2	0.1	0.1
35	500ppm 吡啶	29.5	1.1	50.7	15.1	1.2	0.1
36	640ppm NH[Si(CH ₃) ₃] ₂	12.3	1.3	0.5	14.8	51.5	18.6

a 所有的反应是在90℃,用10%摩尔过量的TMS对TVC和10ppmPt(CPA)之下进行的。

对比例7

在室温下,12.10g纯TVC用0.010ml CPA处理并加热。在90℃下,甲基二乙氧基硅烷用19.8g含0.020ml的苯胺的TVC溶液处理。TVC加料结束后,溶液在90℃下保持1小时。此溶液用GC分析。

[EtO] ₂ MeSiH	(Et) ₃ MeSi	TVC	产品(Si:TVC 比率)		
			1:1	2:1	3:1
7.4	2.6	0.1	0.1	5.4	80.1

在实施例 37-38 中，所有的反应是用 10% 摩尔过量的 $\text{Me}(\text{EtO})_2\text{SiH}$ 对 TVC，一种胺促进剂和 10ppm 的 Pt 的氯铂酸溶液中在 90°C 下进行的。加料结束后在 90°C 下继续保持 1 时。所有的溶液用 GC 分析。表 6 总结了对比例 7 和实施例 37-38 的 GC 数据。

表 6. 1,2,4-三乙烯基环己烷(TVC)氢硅烷化反应的 GC 数据^a

实施例	胺促进剂	$(\text{EtO})_2\text{MeSiH}$	$(\text{EtO})_3\text{MeSi}$	TVC	1:1	2:1	3:1
对比例 7	对照	7.4	2.6	0.1	0.1	5.4	80.1
37	1000ppm 苯胺	6.7	2.6	3.2	0.1	0.1	87.0
38	640ppm $\text{NH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 在 TVC 中	1.2	1.9	0.5	4.9	15.3	74.5

a 所有的反应是在 90°C 下用 10% 摩尔过量的 $\text{Me}(\text{EtO})_2\text{SiH}$ 和 10ppmPt(CPA)进行的。

对比例 8

在室温下，6.50g 纯 TVC 用 0.007ml CPA 处理并加热。在 90°C 下，TVC 溶液用 24.48g $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 溶液处理。 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 溶液加料结束后，溶液在 90°C 下保持 2 小时。此溶液用 GC 分析。

$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	$(\text{EtO})_4\text{Si}$	TVC	产品(Si:TVC 比率)		
			1:1	2:1	3:1
46.8	1.5	2.9	25.6	16.5	0.5

实施例 9

在室温下，6.50g 纯 TVC 用 0.007ml CPA，0.031ml 苯胺处理并加热。在 90°C 下， $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 溶液用 24.48g $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 处理。 $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ 溶液加料结束后，溶液在 90°C 下保持 2 小时。此溶液用 GC 分析。

$(\text{EtO})_3\text{SiH}$	$(\text{EtO})_4\text{Si}$	TVC	产品(Si:TVC 比率)		
			1:1	2:1	3:1
16.1	2.4	0.1	0.1	13.2	65.9

对比实施例 9

在室温下，31.51g 纯丁子香酚甲醚用 0.010ml CPA 处理并加热。在 90°C 下，丁子香酚甲醚溶液用 18.0g $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 处理。 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 加料结束后，溶

液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	丁子香酚甲醚	丁子香酚甲醚异构物	产品
3.9	0.1	25.8	18.5	49.4

对比例 10

在室温下, 31.51g 纯丁子香酚甲醚用 0.025ml 醋酸和 0.010ml CPA 处理并加热。在 90℃ 下, 丁子香酚甲醚溶液用 18.0g (MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后, 溶液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	丁子香酚甲醚	丁子香酚甲醚异构物	产品
0.2	0.1	25.8	10.6	47.5

实施例 40

在室温下, 31.51g 纯丁子香酚甲醚用 0.025g 苄胺和 0.010ml CPA 处理并加热。在 90℃, 丁子香酚甲醚用 18.0g (MeO)₃SiH 溶液处理。在 (MeO)₃SiH 加料结束后, 溶液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	丁子香酚甲醚	丁子香酚甲醚异构物	产品
0.3	0.7	1.2	9.7	75.0

在实施例 41-44 中, 所有的反应是用 20% 摩尔过量的丁子香酚甲醚对 (MeO)₃SiH, 一种胺促进剂和氯铂酸溶液中的 10ppm 的铂在 90℃ 下进行的。加料结束后, 溶液在 90℃ 下保持 1 时。所有的溶液都用 GC 分析。表 7 总结了对比例 9 及 10 和实施例 40-44 的 GC 数据。

表 7. 丁子香酚甲醚氢硅烷化反应的 GC 数据^a

实施例	胺促进剂	(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	丁子香酚甲醚	异构物	产品
对比 9	对照	3.9	<0.1	25.8	18.5	49.4
对比 10	500ppm 醋酸	0.2	0.1	25.8	10.6	47.5
40	500ppm 苄胺	0.3	0.7	1.2	9.7	75.0
41	500ppm 苄胺	15.5	0.2	12.0	5.0	66.2
42	500ppm 吩噻嗪	5.2	0.2	41.7	12.3	38.7
43	500ppm 2-甲氧基苄胺	2.2	1.8	30.7	6.0	58.0
44	500ppm 三乙胺	4.9	<0.1	32.6	6.3	55.1

a 所有的反应是在 90℃ 下用 20% 摩尔过量的丁子香酚甲醚和 10ppmPt(CPA) 进行的。

对比例 11

在室温下，107.78g 纯十六碳烯用 0.440ml CPA 处理并加热。在 90℃ 下十六碳烯溶液用 48.9g (MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后，溶液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	十六碳烯	十六碳烯异构物	产品
5.4	0.5	52.2	12.5	23.6

对比例 12

在室温下，36.6g 纯十六碳烯用 0.112g 醋酸，0.017ml CPA 处理并加热。在 90℃ 下，十六碳烯溶液用 23.3g (MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后，溶液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	十六碳烯	十六碳烯异构物	产品
2.9	0.4	10.4	10.8	68.2

实施例 45

在室温下，36.7g 纯十六碳烯用 0.081g 苯胺，0.012ml Pt₂(M*M*)₃ 处理并加热。在 90℃ 下，十六碳烯溶液用 18.6g (MeO)₃SiH 处理。(MeO)₃SiH 加料结束后，溶液在 90℃ 下保持 1 小时。此溶液用 GC 分析。

(MeO) ₃ SiH	(MeO) ₄ Si	十六碳烯	十六碳烯异构物	产品
0.2	0.5	0.7	3.9	86.28