



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월03일
 (11) 등록번호 10-1873565
 (24) 등록일자 2018년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 7/10 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
 C07F 7/12 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C07F 7/10 (2013.01)
 C07F 7/0801 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0027946
 (22) 출원일자 2015년02월27일
 심사청구일자 2015년03월11일
 (65) 공개번호 10-2015-0102725
 (43) 공개일자 2015년09월07일
 (30) 우선권주장
 61/946,164 2014년02월28일 미국(US)
 14/625,158 2015년02월18일 미국(US)

(73) 특허권자
버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨
 미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
 (우: 85284)
 (72) 발명자
시아오, 만차오
 미국 92130 캘리포니아 샌디에고 카발로스 플레이
 스 5534
맥도날드, 매튜 알.
 미국 92677 캘리포니아 라구나니구엘 피렌체 스트
 리트 27
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 남앤드남

(56) 선행기술조사문헌
 Intemann, Julia: "Magnesium and zinc hydride
 complexes: From Fundamental Investigations to
 Potential Applications in Hydrogen Storage
 and Catalysis", PhD Thesis, 2014. 02.14.자
 공개
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **유기아미노실란 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요약

유기아미노실란, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 디-이소-프로필아미노실란(di-iso-propylaminosilane: DIPAS)은 규소 함유 필름, 예컨대, 규소-옥사이드 및 규소-니트라이드 필름의 증착을 위한 전구체이다. 본원에서는 하이드라이도실란을 포함하는 규소 공급원에 의해서 이민의 촉매 하이드로실릴화를 통해 유기아미노실란 화합물, 또는 다른 화합물, 예컨대, 유기아미노실란 및 유기아미노카르보실란을 제조하기 위한 방법이 기재된다.

(52) CPC특허분류

C07F 7/12 (2013.01)

(72) 발명자

호, 리차드

미국 92807 캘리포니아 애너하임 #313 이. 라 팔마
애비뉴 5815

레이, 신지안

미국 92081 캘리포니아 비스타 체리우드 1928

(56) 선행기술조사문헌

FR2833944 A1

Leslie D. Field et al, Iridium(I)-Catalysed
Tandem Hydrosilylation-Protodesilylation of
Imines, Eur. J. Org. Chem. pp. 2881-2883, 2005

A.M. KRAPIVIN et al, THE NMR STUDY AND CNDO/2
MOLECULAR ORBITAL CALCULATION OF

SILACYCLOBUTANES, Journal of Organometal
Chemistry, vol. 190, pp. 9-33, 1980

US06072085 A

명세서

청구범위

청구항 1

R, R' 및 R"가 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 선형 알킬기, C₃₋₁₀ 분지형 알킬기, C₃₋₁₀ 사이클릭 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₆₋₁₀ 방향족기, C₄₋₁₀ 헤테로사이클릭기, C₁₋₁₀ 선형 유기아미노기, C₂₋₁₀ 분지형 유기아미노기, 실릴기, C₁₋₁₀ 선형 카르보실릴기, 및 C₂₋₁₀ 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R'과 R" 또는 R과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R'과 R" 또는 R과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 화학식 R-N=CR'R"을 지니는 이민 및 하이드리도실란을 포함하는 규소 공급원을, 알칼리토금속 착화합물을 포함하는 촉매의 존재하에서 반응시키는 단계를 포함하여, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란으로부터 선택된 화합물을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 화합물이 유기아미노실란을 포함하고, N,N-디-이소-프로필아미노실란, N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노실란, N,N-디-sec-부틸-아미노실란, N-메틸-N-사이클로펜틸아미노실란, N-에틸-N-사이클로펜틸아미노실란, N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노실란, N-사이클로펜틸-N-이소-프로필아미노실란, N-사이클로헥실-N-메틸아미노실란, N-에틸-N-사이클로헥실아미노실란, 및 N-사이클로헥실-N-이소-프로필아미노실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 화합물이 유기아미노디실란을 포함하고, N,N-디-이소-프로필아미노디실란, N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노디실란, N,N-디-sec-부틸-아미노디실란, N-에틸-N-사이클로펜틸아미노디실란, N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노디실란, N-사이클로펜틸-N-이소-프로필아미노디실란, N-sec-부틸-N-사이클로펜틸아미노디실란, N-사이클로헥실-N-메틸아미노디실란, N-에틸-N-사이클로헥실아미노디실란, 및 N-사이클로헥실-N-이소-프로필아미노디실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 화합물이 유기아미노카르보실란을 포함하고, 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄, 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,3-디실라프로판, 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판, 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1-실라사이클로펜탄, 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄, N,N-디-이소-프로필아미노-메틸실란, N-n-프로필-N-이소-프로필아미노-메틸실란, N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노-메틸실란, N-사이클로헥실-N-이소-프로필아미노-메틸실란, 및 N,N-디에틸아미노-페닐실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 화합물이 100 ppm 또는 그 미만의 할라이드를 포함하는 방법

청구항 6

제 5항에 있어서, 화합물이 10 ppm 또는 그 미만의 할라이드를 포함하는 방법

청구항 7

제 5항에 있어서, 화합물이 1 ppm 또는 그 미만의 할라이드를 포함하는 방법

청구항 8

제 1항에 있어서, 화합물이 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)인 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 화합물이 디-이소-프로필아미노디실란(DIPADS)인 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 하이드리도실란이 R^1 , R^2 및 R^3 이 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 선형 알킬기, C_{3-10} 분지형 알킬기, C_{4-10} 사이클릭 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, C_{6-10} 방향족기, C_{4-10} 헤테로사이클릭기, C_{1-10} 선형 유기아미노기, C_{2-10} 분지형 유기아미노기, 실릴기, C_{1-10} 선형 카르보실릴기, 및 C_{2-10} 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R^1 과 R^2 , R^1 과 R^3 또는 R^2 과 R^3 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^1 과 R^3 또는 R^2 과 R^3 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 $R^1R^2R^3SiH$ 의 화학식을 지니는 방법.

청구항 11

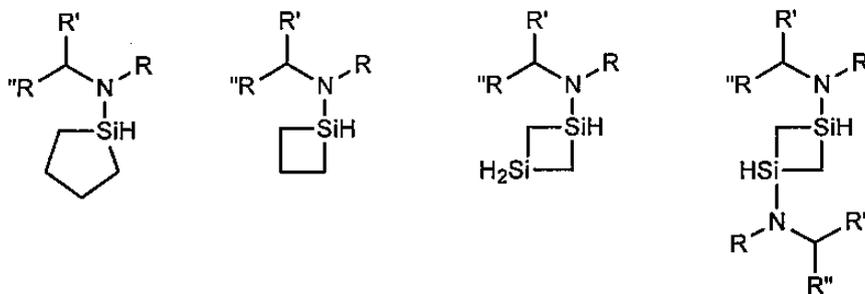
R , R' 및 R'' 가 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 선형 알킬기, C_{3-10} 분지형 알킬기, C_{3-10} 사이클릭 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, C_{6-10} 방향족기, C_{4-10} 헤테로사이클릭기, C_{1-10} 선형 유기아미노기, C_{2-10} 분지형 유기아미노기, 실릴기, C_{1-10} 선형 카르보실릴기, 및 C_{2-10} 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R' 과 R'' 또는 R 과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R' 과 R'' 또는 R 과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 화학식 $R-N=CR'R''$ 을 지니는 이민 및 하이드리도실란을 포함하는 규소 공급원을, 알칼리토금속 착화합물 촉매의 존재하에서 반응시켜, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란으로부터 선택된 화합물을 제공하는 단계; 상기 화합물을 양성자 공급원(proton source)과 반응시켜 유기아민을 제공하는 단계를 포함하여, R , R' 및 R'' 가 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 선형 알킬기, C_{3-10} 분지형 알킬기, C_{3-10} 사이클릭 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, C_{6-10} 방향족기, C_{4-10} 헤테로사이클릭기, C_{1-10} 선형 유기아미노기, C_{2-10} 분지형 유기아미노기, C_{1-10} 선형 카르보실릴기, 및 C_{2-10} 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R' 과 R'' 또는 R 과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R' 과 R'' 또는 R 과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 화학식 $HN(R)(CHR'R'')$ 를 지니는 유기아민을 제조하는 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 양성자 공급원이 물, 알코올, 및 브뢴스테드 산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 13

하기 구조식으로 표시되는 유기아미노카르보실란 화합물:



상기 식에서,

R , R' 및 R'' 가 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 선형 알킬기, C_{3-10} 분지형 알킬기, C_{3-10} 사이클릭 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, C_{6-10} 방향족기, C_{4-10} 헤테로사이클릭기, C_{1-10} 선형 유기아미노기, C_{2-10} 분지형 유기아미노기, 실릴기, C_{1-10} 선형 카르보실릴기, 및 C_{2-10} 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R' 과 R'' 또는 R 과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R' 과 R'' 또는 R 과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환

되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는다.

청구항 14

제 1항에 있어서, 반응 온도가 0℃ 내지 80℃의 범위인 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 반응 온도가 0℃ 내지 30℃의 범위인 방법.

청구항 16

제 1항에 있어서, 반응 압력이 1 내지 115 psia의 범위인 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 반응 압력이 15 내지 45 psia의 범위인 방법.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 관련 출원에 대한 참조
- [0002] 본 출원은 2014년 2월 28일자 출원된 미국 가특허출원 제61/946,164호의 우선권을 주장하며, 본원에서는 이의 전체 내용을 참조로 포함한다.
- [0003] 본원에서는, 예를 들어, 규소-함유 필름을 증착시키기 위한 화학적 전구체로서 유용할 수 있는 유기아미노실란 화합물을 제조하는 방법이 기재된다. 또한, 본원에서는 다양한 산업 적용에 사용하기에 적합한 화합물, 더욱 특히, 유기아민, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및/또는 유기아미노카르보실란 화합물이 기재된다.

배경기술

- [0004] -SiH₃ 또는 -SiH₂- 부분을 함유하는 유기아미노실란은 규소-함유 필름, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 실리콘 옥사이드 및 실리콘 니트라이드 필름 또는 이들의 도핑된 변이체의 증착에 바람직한 전구체이다. 예를 들어, 휘발성 화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및/또는 유기아미노카르보실란은 반도체 소자의 제조에서 규소-함유 필름의 증착에 사용되는 중요한 전구체이다. 유기아미노실란 화합물의 한 가지 특성의 구체예는 디-이소-프로필아미노실란(DIPAS)이며, 이는 그러한 필름의 조절된 증착에 바람직한 물리적인 성질을 나타내는 것으로 이미 밝혀졌다. 비록, DIPAS가 모노클로로실란(MCS) 또는 모노클로로디실란(MCDS)과의 디-이소-프로필아민(DIPA) 또는 리튬-디-이소-프로필아미드의 직접적인 반응에 의해서 제조될 수 있지만, MCS 또는 MCDS는 풍부한 상품 화학물질이 아니며, 그에 따라서, 이용이 제한되고 가격이 불안정하다. 추가로, MCS를 사용한 유기아미노실란의 합성은 고도로 흡착성이어서 유기아미노실란 제품의 회수를 복잡하게 할 수 있는 화학양론적 양의 아민 하이드로클로라이드를 생성시킬 수 있다.
- [0005] 선행 기술은 유기아미노실란 화합물의 어떠한 생산 방법을 기재하고 있다. 일본 특허 JP49-1106732호는 로듐(Rh) 착화합물의 존재하에 이민과 하이드리도실란의 반응에 의한 실릴아민을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 제조된 예시적인 실릴아민은 PhCH₂N(Me)SiEt₃, PhCH₂N(Me)SiHPh₂, PhCH₂N(Ph)SiEt₃, 및 PhMeCHN(Ph)SiHEt₂를 포함하며, 여기서, "Ph"는 페닐을 의미하고, "Me"는 메틸을 의미하고, "Et"는 에틸을 의미한다.
- [0006] U.S. 특허 제6,072,085호는 친핵성 활성화제, 실란 및 금속 촉매를 포함하는 반응 혼합물로부터 이차 아민을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 촉매는 하이드로실릴화 반응에 의한 이민의 환원을 촉매작용하도록 작용한다.
- [0007] 본 출원의 양수인 소유인 U.S. 특허 제6,963,003호는 아미노실란 생성물 및 아민 하이드로클로라이드 염을 포함하는 액체가 생성되게 하기에 충분한 무수 조건하에 화학식 R¹R²NH를 지니는 이차 아민, 화학식 R²NH₂를 지니는 일차 아민 또는 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화학양론적 과량의 하나 이상의 아민을 화학식 R_n³SiCl_{4-n}을 지니는 하나 이상의 클로로실란과 반응시킴을 포함하는 유기아미노실란 화합물을 제조하는 방법을 제공하고 있으며, 여기서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 선형, 고리형 또는 분

지형 알킬기일 수 있고, R³은 수소 원자, 아민기, 또는 1 내지 20개의 탄소 원자를 지니는 선형, 고리형 또는 분지형 알킬기일 수 있고, n은 1 내지 3 범위의 수이다.

- [0008] 본 출원의 양수인 소유인 U.S. 특허 제7,875,556호는 산을 용매의 존재하에 아릴실란과 반응시키고, 이차 아민 및 3차 아민을 첨가하고, 상 분리를 이용하여 반응 부산물을 제거하고 증류를 이용하여 용매를 제거함으로써 유기아미노실란을 제조하는 방법을 기재하고 있다.
- [0009] 본 출원의 양수인 소유인 U.S. 공보 제2012/0277457호는 n이 0, 1, 또는 2이고, X가 Cl, Br, 또는 Cl과 Br의 혼합인 화학식 H_nSiX_{4-n}을 지니는 할로실란을 아민과 반응시켜서 n이 1, 2 및 3으로부터 선택된 수이고, X가 Cl, Br, 또는 Cl과 Br의 혼합으로부터 선택된 할로젠인 할로아미노실란 화합물 X_{4-n}H_{n-1}SiNR¹R²를 포함하는 슬러리를 제공하는 단계 및 그러한 슬러리에 환원제를 도입하는 단계를 포함하여, R¹ 및 R²가 각각 독립적으로 C₁-C₁₀의 선형, 분지형 또는 고리형의, 포화되거나 불포화된, 방향족, 헤테로사이클릭, 치환되거나 비치환된 알킬기이고, R¹과 R²이 연결되어 사이클릭 기를 형성하거나 R¹과 R²가 연결되지 않아 사이클릭 기를 형성하지 않는 다음 화학식 H₃SiNR¹R²를 지니는 유기아미노실란 화합물을 제조하는 방법으로서, 환원제의 적어도 일부가 할로아미노실란 화합물과 반응하고 아미노실란 화합물을 포함하는 최종 생성물 혼합물을 제공하는 방법을 기재하고 있다.
- [0010] 한국 특허 제10-1040325호는 알킬아미노실란을 제조하는 방법으로서, 이차 아민과 트리클로로알킬실란을 무수 대기중에서 용매의 존재하에 반응시켜서 알킬 아미노클로로실란 중간체를 형성시키고, 금속 하이드라이드 LiAlH₄를 알킬 아미노클로로실란 중간체에 환원제로서 첨가하여 알킬아미노실란을 형성시키는 방법을 제공하고 있다. 이어서, 알킬아미노실란은 증류 과정에 가해져서 알킬아미노실란을 분리 및 정제한다.
- [0011] 참조 논문["Homogeneous Catalytic Hydrosilylation of Pyridines", L. Hao et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 37, 1998, pp. 3126-29]은 티타노센 착화합물 촉매, 예컨대, [Cp₂TiMe₂]의 존재하에 PhSiH₂Me, Ph₂SiH₂ 및 PhSiH₃에 의한 피리딘, 예를 들어, RC₅H₄N (R = H, 3-Me, 4-Me, 3-CO₂Et)의 하이드로실릴화를 기재하고 있으며, 그러한 하이드로실릴화는 높은 수율의 1-실릴화된 테트라하이드로피리딘 유도체 및 중간체 실릴티타노센 부가물, Cp₂Ti(SiHMePh)(C₅H₅N)(I)을 제공하였다.
- [0012] 참조 논문["Stoichiometric Hydrosilylation of Nitriles and Catalytic Hydrosilylation of imine and Ketones Using a μ-Silane Diruthenium Complex", H. Hashimoto et al., *Organometallics*, Vol. 22, 2003, pp. 2199-2201]은 Ru-H-Si 상호작용을 지니는 디루테늄 착화합물, {Ru(CO)₂(SiToI₂H)}₂(μ-dppm)(μ-η²:η²-H₂SiToI₂)을 니트릴 RCN과 화학양론적으로 반응시키는 동안에 고수율로 μ-이미노실릴 착화합물 Ru₂(CO)₄(μ-dppm)(μ-SiToI₂)(μ-RCH:NSiToI₂)(R = Me, Ph, t-Bu, CH:CH₂)를 합성하기 위한 방법을 기재하고 있다.
- [0013] 참조 논문["Titanocene-Catalyzed Hydrosilylation of Imines: Experimental and Computational Investigations of the Catalytically Active Species", H. Gruber-Woelfler et al., *Organometallics*, Vol. 28, 2009, pp. 2546-2553]은 촉매 전구체로서 (R,R)-에틸렌-1,2-비스(η⁵-4,5,6,7-테트라하이드로-1-인덴일)티타늄 (R)-1,1'-바이나프트-2-올레이트(1) 및 (S,S)-에틸렌-1,2-비스(η⁵-4,5,6,7-테트라하이드로-1-인덴일)티타늄 디클로라이드(2)를 사용한 이민의 비대칭 촉매 하이드로실릴화를 기재하고 있다. RLi(R = 알킬, 아릴) 및 실란에 의한 활성화 후에, 이들 착화합물은 하이드로실릴화 반응을 위한 공지된 촉매이다.
- [0014] 참조 논문["Iridium-Catalyzed Reduction of Secondary Amides to Secondary Amines and Imines by Diethylsilane", C. Cheng et al., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 134, 2012, pp. 110304-7]은 이리듐 촉매, 예컨대, [Ir(COE)₂Cl]₂를 환원제로서 디에틸실란과 함께 사용함으로써 이민과 이차 아민으로의 이차 아미드의 촉매 환원을 기재하고 있다.
- [0015] 상기 기재된 종래 기술의 합성 반응은 다양한 결함이 있다. 예를 들어, 촉매를 사용하지 않는 합성 경로에서, 유기아미노실란의 합성은, 예를 들어, (a) 아릴실란, 트리플산, 이차 아민, 및 3차 아민, (b) 실릴할로젠, 과량의 이차 아민, 및 금속 하이드라이드, 또는 (c) 실릴할로젠, 알칼리 금속 아미드, 및 금속 하이드라이드를 사용하는 복수의 단계를 필요로 한다. 이들 합성 경로의 각각은 높은 발열 반응을 관리하기 위한 상당한 냉각을 필

으로 하고, 여과 공정에 의해서 후속 제거되어야 하는 상당한 양의 염 부산물을 생성시킨다.

[0016] 대안적으로, 이민의 촉매 하이드로실릴화를 포함하지 않는 상기 기재된 합성 반응은 일반적으로 이차 아민의 합성을 위해서 사용되거나, 대안적으로는 기본적으로 특별한 촉매를 강조하기 위해서 사용된다. 그와 같이, 상기 언급된 참조들은, 예를들어, 규소-함유 필름의 증착을 위한 전구체로서 사용되는 유기아미노실란의 합성, 분리 및 정제 방법을 기재하고 있지 않다. 규소-함유 공급원, 예컨대, 실란(SiH_4), 디실란 (Si_2H_6), 또는 메틸실란 (MeSiH_3) 가스가 유기아미노실란 또는 유기아미노디실란 화합물, 예컨대, 디-이소-프로필아미노실란 (DIPAS), 디-이소-프로필아미노디실란 (DIPADS), 및 디-이소-프로필아미노메틸실란을 형성시키기 위한 이민의 촉매 하이드로실릴화를 위한 Si-H 출발 물질 또는 규소 공급원 물질로서 사용된다는 설명이 상기 참조에는 없음을 추가로 주지해야 한다. 추가로, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란의 합성을 위해서든지 유기아민의 합성을 위해서든지, 이민의 하이드로실릴화를 위한 촉매로서, 많은 전이금속보다 더 풍부하고 덜 비싼 알칼리토금속, 예컨대, Ca, Sr, Ba의 착화합물의 사용을 교시하고 있는 종래 기술은 없다.

[0017] 따라서, 이민의 촉매 하이드로실릴화를 통해서 비교적 높은 수율로 상업적으로 이용 가능한 시약을 사용하는, 화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 유기아민, 유기아미노실란(예, DIPAS), 유기아미노디실란(예, DIPADS), 및 유기아미노카르보실란을 제조하는 방법을 제공할 필요가 있다. 또한, 반응 혼합물로부터 생성물을 제거하거나 생성물의 분리를 용이하게 하는 수단에 의해서, 유기아미노실란, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, DIPAS를 제조하는 방법을 제공할 필요가 있다. 사용된 시약 및/또는 환원제의 비용을 감소시킴으로써 전체 생산 비용을 줄이는 유기아미노실란 및/또는 유기아민을 제조하는 방법을 제공할 필요가 있다. 높은 발열 반응과 연관된 위험, 예컨대, 트리플산, 금속 아미드, 및 금속 하이드라이드 시약과 연루되는 것들을 제거하는 유기아미노실란 및/또는 유기아민을 제조하는 방법을 제공할 필요가 있다. 화합물이 규소-함유 필름을 증착시키기 위한 전구체로서 사용되는 경우의 가능한 할라이드 오염을 피하기 위해서, 할로실란 출발 물질의 사용을 피하여 정제된 생성물 중의 할라이드 불순물이 감소되게 하는, 유기아미노실란 및/또는 유기아민을 제조하는 방법을 제공할 필요가 있다. 또한, 현재 광범위하게 사용되는 값비싼 금속(Ru, Rh, Ir, Pd, 및 Pt) 촉매에 비해서 더 저렴하고 더 지구상에 풍부한 금속 촉매를 사용한 이민의 하이드로실릴화를 통해서 화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 유기아민, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란의 합성에 대한 필요가 있다.

발명의 내용

[0018] 발명의 간단한 요약

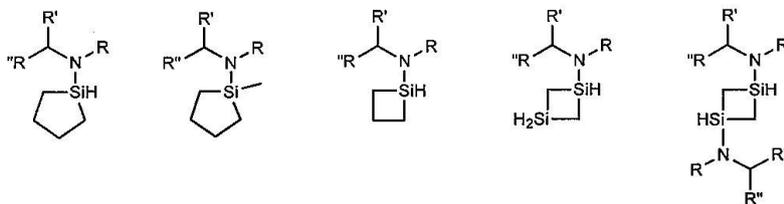
[0019] 본원에서는 화합물, 더욱 특히, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 유기아미노카르보실란 및/또는 유기아민을 제조하기 위한 종래 기술의 방법에 비해서 다음 이점, 즉, (a) 최종 생성물 중에 염소 불순물을 유도할 수 있는 클로로실란 시약의 사용을 피하여, 최종 생성물이 규소 함유 필름을 증착시키기 위한 전구체로서 사용되는 때에 클로라이드 오염을 없애는 이점, (b) 종래 기술의 방법에서 일반적인 아민-하이드로클로라이드 또는 알칼리토금속 염 부산물을 제거하기 위한 추가의 여과 단계에 대한 필요를 없애는 이점, 및/또는 (c) 자연발화성 알킬리튬, 금속 하이드라이드 시약, 또는 극히 부식성인 시약, 예컨대, 트리플산의 사용을 피하는 이점 중 하나 이상을 제공하는, 화합물, 더욱 특히, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 유기아미노카르보실란 및/또는 유기아민을 제조하는 방법이 기재된다. 이와 관련하여, 본원에서 기재된 방법은 다음 방법, 즉, 증가된 생성물 순도를 제공하는 방법, 최종 생성물의 수율을 개선시키는 방법, 및/또는 가능한 환경 위생 및 안전 문제를 피하는 방법 중 하나 이상의 방법으로 화합물, 예컨대, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 유기아미노카르보실란 및 유기아민을 제조하는 종래 기술의 방법을 개선시킨다. 본원에서 사용된 용어 "유기아미노실란"은 하나 이상의 N 원자, 하나 이상의 탄소-함유 기, 및 하나 이상의 Si 원자를 포함하고, 이로 한정되는 것은 아니지만, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란을 포함하는 화합물을 의미한다.

[0020] 한 가지 양태로, 본원에서는 R, R' 및 R"가 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 선형 알킬기, C₃₋₁₀ 분지형 알킬기, C₃₋₁₀ 사이클릭 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₄₋₁₀ 방향족기, C₄₋₁₀ 헤테로사이클릭기, C₁₋₁₀ 선형 유기아미노기, C₂₋₁₀ 분지형 유기아미노기, 실릴기, C₁₋₁₀ 선형 카르보실릴기, 및 C₂₋₁₀ 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R'과 R" 또는 R과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R'과 R" 또는 R과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 화학식 R-N=CR'R"을 지니는 이민 및 하이드리도실란을 포함하는 규소 공급원을, 그러한 규소 공급원과 이민을 반응시켜 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 제공하기에 충분한 조건하에

촉매의 존재하에서, 반응시키는 단계를 포함하여, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 제조하는 방법이 기재된다. 화학식 R-N=CR'R"를 지니는 이민의 특정의 구체예에서, 화학식 중의 R'과 R" 및 R과 R' 중 하나 이상 또는 R'과 R" 및 R과 R'의 둘 모두가 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성한다. 화학식 R-N=CR'R"를 지니는 이민의 대안적인 구체예에서, 화학식 중의 R'과 R" 및 R과 R' 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는다. 본원에 기재된 방법의 한 가지 특정의 구체예에서, 반응시키는 단계는 용매의 존재하에서 수행된다. 본원에 기재된 방법의 대안적인 구체예에서, 반응시키는 단계는 용매의 부재하에 수행된다.

[0021] 또 다른 양태로, R, R' 및 R"가 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 선형 알킬기, C₃₋₁₀ 분지형 알킬기 또는 C₃₋₁₀ 사이클릭 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₄₋₁₀ 방향족기, C₄₋₁₀ 헤테로사이클릭기, C₁₋₁₀ 선형 유기아미노기 또는 C₂₋₁₀ 분지형 유기아미노기, 실릴기, C₁₋₁₀ 선형 카르보실릴기 또는 C₂₋₁₀ 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R'과 R" 또는 R과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R'과 R" 또는 R과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 화학식 R-N=CR'R"을 지니는 이민 및 하이드리도실란을 포함하는 귀소 공급원을, 그러한 이민과 귀소 공급원을 반응시켜 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란으로부터 선택된 화합물을 제공하기에 충분한 조건하에 알칼리토금속 촉매의 존재하에서, 반응시킴으로써 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란으로부터 선택된 화합물을 형성시키는 단계; 유기아민을 제공하기에 충분한 조건하에 상기 화합물을 양성자 공급원(proton source)과 반응시키는 단계를 포함하여, R, R' 및 R"가 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 선형 알킬기, C₃₋₁₀ 분지형 알킬기, C₃₋₁₀ 사이클릭 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₄₋₁₀ 방향족기, C₄₋₁₀ 헤테로사이클릭기, C₁₋₁₀ 선형 유기아미노기, C₂₋₁₀ 분지형 유기아미노기, C₁₋₁₀ 선형 카르보실릴기, 및 C₂₋₁₀ 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R'과 R" 또는 R과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R'과 R" 또는 R과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 화학식 HN(R)(CHR'R")를 지니는 유기아민을 제조하는 방법이 제공된다. 특정의 구체예에서, 양성자 공급원은 물, 알코올 또는 브뢴스테드 산으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0022] 추가의 양태로, 다음 구조식에 의해서 표시되는 유기아미노카르보실란 화합물이 제공된다:



[0023]

[0024] 상기 식에서,

[0025] R, R' 및 R"가 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 선형 알킬기, C₃₋₁₀ 분지형 알킬기, C₃₋₁₀ 사이클릭 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₄₋₁₀ 방향족기, C₄₋₁₀ 헤테로사이클릭기, C₁₋₁₀ 선형 유기아미노기, C₂₋₁₀ 분지형 유기아미노기, 실릴기, C₁₋₁₀ 선형 카르보실릴기, 또는 C₂₋₁₀ 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R'과 R" 또는 R과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R'과 R" 또는 R과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 발명의 상세한 설명

[0027] 본원에서는 R, R' 및 R"가 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 선형 알킬기, C₃₋₁₀ 분지형 알킬기, C₃₋₁₀ 사이클릭 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₄₋₁₀ 방향족기, C₄₋₁₀ 헤테로사이클릭기, C₁₋₁₀ 선형 유기아미노기, C₂₋₁₀ 분지형 유기아미노기, 실릴기, C₁₋₁₀ 선형 카르보실릴기, 및 C₂₋₁₀ 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R'과 R" 또는 R과 R' 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R'과 R" 또는 R과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 화학식 R-N=CR'R"을 지니는 이민을 사용하여, 화합물, 예컨대, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 유기아미노카르보실란, 및 유기아민을 제조하는 방법

이 기재된다. 화학식 R-N=CR'R"을 지니는 이민의 특정의 구체예에서, 화학식 중의 R'과 R" 또는 R과 R'은 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성한다. 이들 구체예에서, 이민은 화학식 RNH₂를 지니는 일차 아민을 화학식 R'R"C=O를 지니는 케톤 또는 알데하이드와 축합시킴으로써 합성될 수 있다. 화학식 R-N=CR'R"을 지니는 이민의 대안적인 구체예에서, 화학식 중의 R'과 R" 또는 R과 R' 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는다.

[0028] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "알킬"은 각각 1 내지 10 또는 3 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 선형 또는 분지형 작용기를 나타낸다. 예시적인 선형 알킬기는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, 및 헥실을 포함한다. 예시적인 분지형 알킬기는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, 3차-부틸, 이소-펜틸, 3차-펜틸, 이소헥실, 및 네오헥실을 포함한다. 특정의 구체예에서, 알킬기는 이에 결합된 하나 이상의 작용기, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 알콕시기, 디알킬아미노기, 카르보실릴기, 또는 이들의 조합을 지닐 수 있다. 다른 구체예에서, 알킬기는 이에 결합된 하나 이상의 작용기를 지니지 않는다.

[0029] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "사이클릭 알킬"은 3 내지 10 또는 4 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 사이클릭 작용기를 나타낸다. 예시적인 사이클릭 알킬기는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸 기를 포함한다.

[0030] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "아릴"은 5 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 방향족 사이클릭 작용기를 나타낸다. 예시적인 아릴기는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 페닐, 벤질, 클로로벤질, 톨릴, 및 o-자일릴을 포함한다. 일부 구체예에서, 방향족 사이클릭 기는 다른 원소, 예컨대, 산소 또는 질소를 지닐 수 있다. 예시적인 그러한 기는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 피롤릴, 푸라닐, 피리디닐, 피리다지닐을 포함한다.

[0031] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 지니며 2 내지 10 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 지니는 기를 나타낸다. 예시적인 알케닐기는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 비닐 또는 알릴기를 포함한다.

[0032] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "알키닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중결합을 지니며 2 내지 10 또는 2 내지 6개의 탄소 원자를 지니는 기를 나타낸다.

[0033] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "카르보실란"은 1 내지 10개의 탄소 원자 및 1 내지 10개의 규소 원자를 지니며 하나 이상의 Si-C 결합을 함유하는 탄소, 수소 및 규소를 포함한 유기실란을 나타낸다. 카르보실란의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 메틸실란, 에틸실란, 디에틸실란, 디메틸실란, 트리에틸실란, 1,2-디메틸디실란, 1,4-디실라부탄, 2-메틸-1,3-디실라프로판, 1,3-디실라프로판, 1-실라사이클로펜탄, 1-메틸-1-실라사이클로펜탄, 1-실라사이클로부탄, 1,3-디실라사이클로부탄, 및 페닐실란을 포함한다.

[0034] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "카르보실릴"은 1 내지 10개의 탄소 원자 및 1 내지 10개의 규소 원자를 지니며 하나 이상의 Si-C 결합을 함유하는 탄소, 수소 및 규소를 포함한 유기실릴기를 나타낸다. 카르보실릴기의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 메틸실릴(-SiMeH₂), 에틸실릴(-SiEtH₂), 디에틸실릴(-SiEt₂H), 디메틸실릴(-SiMe₂H), 트리에틸실릴(-SiEt₃), 트리메틸실릴(-SiMe₃), 1,2-디메틸디실릴(-SiMeHSiMeH₂), 1,4-디실라부틸(-SiH₂CH₂CH₂SiH₃), 디메틸비닐실릴(-SiMe₂CH=CH₂), 및 페닐실릴(-SiPhH₂)를 포함한다.

[0035] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "실릴"은 비치환된 실릴기(-SiH₃)를 나타낸다.

[0036] 상기 화학식에서 그리고 설명 전체에 걸쳐서, 용어 "유기아미노"는 1 내지 10, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 지닐 수 있는 디알킬아미노, 알킬아미노, 또는 아릴알킬아미노 기를 나타낸다. 예시적인 유기아미노기는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 디메틸아미노(Me₂N-), 디에틸아미노(Et₂N-), 디-이소-프로필아미노(ⁱPr₂N-), 이소-프로필-sec-부틸아미노, N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노, 1-(N-에틸-N-사이클로헥실아미노, N-페닐-N-이소-프로필아미노, 3차-부틸아미노 (^tBuNH-), 3차-펜틸아미노(^tAmNH-), n-프로필아미노(ⁿPrNH-), 및 이소-프로필아미노(ⁱPrNH-)를 포함한다.

[0037] 본원에 기재된 화학식의 특정의 구체예에서, 치환체, 예컨대, 사이클릭 고리는 치환될 수 있거나, 예를 들어, 수소 원자 대신 치환된 하나 이상의 원자 또는 원자들의 군을 지닐 수 있다. 예시적인 치환체는, 이로 한정되

는 것은 아니지만, 산소, 황, 할로젠 원자(예, F, Cl, I, 또는 Br), 질소, 인을 포함한다. 대안적인 구체예에서, 치환체는 치환되지 않는다.

[0038] 본원에 기재된 방법은, 이로 한정되는 것은 아니지만, 규소-함유 필름의 증착에서 전구체로서 사용될 수 있는 화합물, 예컨대, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란의 합성에 대한 대안적인 경로로서 이민의 촉매 하이드로실릴화를 포함한다. 예를 들어, 한 가지 구체예에서, 유기아미노실란 ${}^i\text{Pr}_2\text{N-SiH}_3$ 는 이민 N-이소-프로필-이소-프로필이텐이민을 실란 가스 SiH_4 의 규소 공급원과 반응시킴으로써 용이하게 합성될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 유기아미노디실란 ${}^i\text{Pr}_2\text{N-SiH}_2\text{SiH}_3$ 는 이민 N-이소-프로필-이소-프로필이텐이민을 디실란 가스 Si_2H_6 의 규소 공급원과 반응시킴으로써 유사한 양상으로 얻어질 수 있다. 본원에서 기재된 방법은, 예를 들어, 다른 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란 화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, (유기아미노) SiH_3 , (유기아미노) SiH_2SiH_3 , (유기아미노) SiH_2SiH_2 (유기아미노), (유기아미노) $\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$, (유기아미노) $\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_2$ (유기아미노), (유기아미노) SiH_2Et_2 , (유기아미노) $\text{SiH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$, (유기아미노) $\text{SiMe}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$, (유기아미노) $\text{SiH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$, (유기아미노) $\text{SiH}(\text{CH}_2\text{SiH}_2\text{CH}_2)$, (유기아미노) $\text{SiH}(\text{CH}_2)_2\text{SiH}(\text{유기아미노})$, (유기아미노) SiH_2Me , 또는 (유기아미노) SiH_2Ph 을 제조하기 위해서 사용될 수 있다. 특정의 구체예에서, 비대칭 이민이 촉매의 존재하에 규소 공급원을 포함하는 반응 혼합물 중의 시약으로서 사용되어 비대칭 유기아미노기를 지니는 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란을 제공할 수 있다. 이와 관련하여, 이들 비대칭 유기아미노 전구체는 상응하는 아민 [예, $({}^s\text{Bu})({}^i\text{Pr})\text{NH}$, $({}^t\text{Bu})({}^i\text{Pr})\text{NH}$]의 결핍으로 인해서 종래 기술의 방법을 이용해서는 달리 합성될 수 없을 것이다.

[0039] 본원에서 기재된 방법은 비교적 높은 수율로 요망되는 화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 유기아미노실란(예, DIPAS), 유기아미노디실란(예, DIPADS), 유기아미노카르보실란을 합성하기 위한 수단을 제공한다. 이와 관련하여, 본원에서 기재된 합성 방법을 이용하여 화합물에 대해서 얻을 수 있는 예시적인 수율은 이민 사용을 기준으로 하여 50 mol% 또는 그 초과, 55 mol% 또는 그 초과, 60 mol% 또는 그 초과, 65 mol% 또는 그 초과, 70 mol% 또는 그 초과, 75 mol% 또는 그 초과, 80 mol% 또는 그 초과, 또는 90 mol% 또는 그 초과이다. 규소 공급원이 둘 이상의 Si-H 기를 지니는 하이드리도실란 시약을 포함하는 합성 공정에서, 첫 번째 하이드로실릴화가 단일 규소 원자에서 수행되면, 동일한 규소 원자에서 수행되는 두 번째, 세 번째 또는 네 번째 하이드로실릴화에 대한 속도는 현저하게 그리고 연속적으로 더 느려진다. 반면, 리튬-아미드를 Si-X_n (X = 할라이드 또는 H, n = 2,3,4) 화합물과 반응시킴을 포함하는 합성공정에서, 또는 일차 또는 이차 아민을 상기 화합물과 반응시킬 때에는, 과-아민화를 방지하지가 어렵다. 따라서, 더 치밀하고 덜 강력한 하이드로실릴화 방법, 예컨대, 본원에서 기재된 방법으로 화합물, 예컨대, 유기아미노실란을 제조하기 위한 운동학적 선택성이 있다.

[0040] 앞서 논의된 바와 같이, 이민은 규소 공급원과 반응하여 화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 유기아미노실란(예, DIPAS), 유기아미노디실란(예, DIPADS), 및 유기아미노카르보실란을 포함하는 반응 혼합물을 형성시킨다. 이들 구체예에서, 규소 공급원 시약은 R^1 , R^2 및 R^3 이 각각 독립적으로 수소, C_{1-10} 선형 알킬기, C_{3-10} 분지형 알킬기, C_{4-10} 사이클릭 알킬기, C_{2-10} 알케닐기, C_{4-10} 방향족기, C_{4-10} 헤테로사이클릭기, C_{1-10} 선형 유기아미노기, C_{2-10} 분지형 유기아미노기, 실릴기, C_{1-10} 선형 카르보실릴기, 및 C_{2-10} 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, R^1 과 R^2 , R^1 과 R^3 또는 R^2 과 R^3 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R^1 과 R^2 , R^1 과 R^3 또는 R^2 과 R^3 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}$ 의 화학식을 지니는 하이드리도실란을 포함할 수 있다.

[0041] 이민 시약은 선형 또는 분지형 유기 R, R' 및 R'' 작용기를 함유하는 이차 알디민, $\text{R-N=CHR}'$ 또는 이차 케티민, $\text{R-N=CR}'\text{R}''$ 을 포함할 수 있고, 여기서, R, R' 및 R''가 본원에서 기재된 바와 같으며, 알킬 작용기는 충분히 커서 최종 유기아미노실란 생성물의 정제 공정 및 저장 동안에 안정성을 제공하는 것이 바람직하다. 예시적인 이민은, 이로 한정되는 것은 아니지만, N-이소-프로필-이소-프로필이텐이민, N-이소-프로필-sec-부틸이텐이민, N-sec-부틸-sec-부틸이텐이민, 및 N-3차-부틸-이소-프로필이텐이민을 포함한다.

[0042] 반응 혼합물 중의 이민 대 하이드리도실란의 몰 비는 1 대 0.5, 1 대 1, 2 대 1, 3 대 1, 5 대 1 또는 10 대 1

범위이다. 하이드리도실란 시약이 규소 원자당 단지 1 또는 2개의 Si-H 결합을 포함하는 구체예에서, 반응은 오로지 단일 치환된 아민 유도체를 생성시킬 수 있고, 특히, 이민이 큰 치환체를 지니는 경우에는 더 높은 이민 비에 민감하지 않을 수 있다. 반응 혼합물 중의 하이드리도실란 시약이 규소 원자당 3 또는 그 초과 Si-H 결합을 포함하는 구체예에서, 과량의 하이드리도실란이 사용되어 비스(아미노)실란 생성물을 피한다. 일부 구체예에서, 하이드리도실란은 x가 1 내지 4 범위의 수인 단지 하나의 Si-H_x기를 지니며, 그 예로는 실란, 메틸실란, 디에틸실란 또는 트리메틸실란이 있다. 하이드리도실란이 x가 1 내지 3 범위의 수인 하나 초과 Si-H_x기를 지니며, 그 예로는 디실란, 1,4-디실라부탄, 또는 폴리실란이 있는 다른 구체예에서, 요망되는 유기 아미노디실란 또는 유기아미노카르보실란 생성물이 단지 하나의 유기아미노기를 지녀야 한다면, 과량의 하이드리도실란이 사용된다. 한 가지 특정의 구체예에서, 반응 혼합물은 1:2.2 내지 1:2.3 몰 비의 이민 대 하이드리도실란을 지니며 반응 과정을 신속하게 완료되게 하고 하이드리도실란 분자당 하나 초과 하이드로실릴화 반응을 방지한다.

[0043] 반응 혼합물 중의 촉매 대 이민의 몰 비는 0.1 대 1, 0.05 대 1, 0.01 대 1, 0.005 대 1, 0.001 대 1, 0.0005 대 1, 0.0001 대 1, 0.00005 대 1, 또는 0.00001 대 1의 범위이다. 한 가지 특정의 구체예에서, 이민 1 당량당 0.05 내지 0.07 당량의 촉매가 사용된다. 또 다른 특정의 구체예에서, 이민 1 당량당 0.00008 당량의 촉매가 사용된다.

[0044] 특정의 구체예에서, 하이드리도실란 시약(들), 이민 시약(들) 및 촉매(들)을 포함하는 반응 혼합물은 무수 용매를 추가로 포함한다. 예시적인 용매는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 선형-, 분지형-, 고리형- 또는 폴리-에테르(예, 테트라하이드로푸란(THF), 디에틸 에테르, 디글라임, 및/또는 테트라글라임); 선형-, 분지형-, 또는 고리형-알칸, 알켄, 방향족 및 할로카본(예, 벤젠, 헥산, 톨루엔 및 디클로로메탄)을 포함할 수 있다. 첨가되는 경우의 하나 이상의 용매의 선택은 반응 혼합물 내에 함유된 시약과의 이의 상용성, 촉매의 용해도, 및/또는 선택된 중간체 생성물 및/또는 최종 생성물에 대한 분리 공정에 영향을 받을 수 있다. 다른 구체예에서, 반응 혼합물은 용매를 포함하지 않는다. 이들 또는 다른 구체예에서, 이민 및 하이드리도실란 시약의 혼합물은 반응 혼합물에서의 반응을 위한 액체 매질로서 사용될 수 있다. 그러나, 대안적인 구체예에서, 반응 혼합물은 어떠한 용매를 함유하지 않는다.

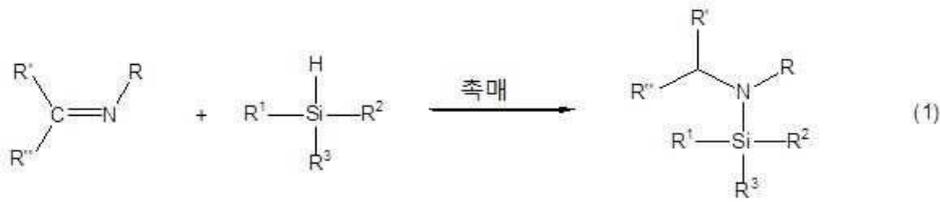
[0045] 본원에 기재된 방법에서, 하이드리도실란 시약(들)과 이민 시약(들) 사이의 반응은 약 0°C 내지 약 100°C 범위의 하나 이상의 온도에서 발생한다. 반응을 위한 예시적인 온도는 다음 종점, 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 또는 100°C 중 어떠한 하나 이상을 지니는 범위를 포함한다. 이러한 반응에 적합한 온도 범위는 하이드리도실란 시약(들), 이민 시약(들), 촉매(들) 및 임의의 용매의 물리적인 성질에 의해서 결정될 수 있다. 특정의 반응기 온도 범위의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 0°C 내지 80°C 또는 0°C 내지 30°C를 포함한다.

[0046] 본원에 기재된 방법의 특정의 구체예에서, 반응의 압력은 약 1 내지 약 115 psia 또는 약 15 내지 약 45 psia의 범위일 수 있다. 하이드리도실란 시약이 주위 조건하에서 액체인 일부 구체예에서, 반응은 대기압에서 진행된다. 하이드리도실란 시약이 주위 조건하에서 기체인 일부 구체예에서, 반응은 15 psia 초과 압력하에 진행된다.

[0047] 특정의 구체예에서, 하나 이상의 시약이 액체 또는 증기로서 반응 혼합물에 도입될 수 있다. 시약 중 하나 이상이 증기로서 첨가되는 구체예에서, 비-반응성 기체, 예컨대, 질소 또는 불활성 기체가 담체 기체로서 사용하여 증기를 반응 혼합물에 전달할 수 있다. 시약 중 하나 이상이 액체로서 첨가되는 구체예에서, 시약은 순수하게 첨가되거나, 대안적으로 용매로 희석될 수 있다. 시약은 유기아미노실란 생성물을 함유하는 미정제 혼합물, 또는 미정제 액체로의 요망되는 전환이 달성될 때까지 반응 혼합물에 공급된다. 특정의 구체예에서, 반응은 하이드리도실란 및/또는 이민 시약을 보충하고 반응 생성물 및 미정제 액체를 반응기로부터 제거함으로써 연속적인 방식으로 진행될 수 있다.

[0048] 본원에 기재된 촉매 하이드로실릴화 방법의 예는 하기 반응 도식(1)에 나타낸 바와 같이 주위 조건하에 0.1 내지 10 mol% 촉매의 존재하에 하이드리도실란과 이민을 조합하여 반응 혼합물을 제공해서 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란 화합물을 생성시킴을 포함한다. 그러한 하이드리도실란은 R¹, R² 및 R³이 각각 독립적으로 수소, C₁₋₁₀ 선형 알킬기, C₃₋₁₀ 분지형 알킬기, C₄₋₁₀ 사이클릭 알킬기, C₂₋₁₀ 알케닐기, C₄₋₁₀ 방향족기, C₄₋₁₀ 헤테로사이클릭기, C₁₋₁₀ 선형 유기아미노기, C₂₋₁₀ 분지형 유기아미노기, 실릴기, C₁₋₁₀ 선형 카르보실릴기, 및 C₂₋₁₀ 분지형 카르보실릴기로부터 선택되고, 하이드리도실란 시약 내의 R¹과 R², R¹과 R³ 또는 R²과

R³ 중 하나 이상이 연결되어 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하거나, R¹과 R², R¹과 R³ 또는 R²과 R³ 중 어느 것도 연결되지 않아서 치환되거나 비치환된 사이클릭 고리를 형성하지 않는 R¹R²R³SiH의 화학식을 지닌다:



[0049]

[0050]

반응은 하이드로실릴화의 범위를 조절하기 위해서 하이드리도실란 시약 또는 이민 중 하나를 과량으로 필요로 할 수 있고, 용매, 예컨대, 테트라하이드로푸란(THF) 또는 헥산이 사용되어 반응 진행을 용이하게 할 수 있다. 하이드리도실란 시약이 휘발성 액체 또는 기체[예, SiH₄(실란), Si₂H₆(디실란), MeSiH₃(메틸실란), EtSiH₃(에틸실란), Et₂SiH₂(디에틸실란), PhSiH₃(페닐실란), H₃SiCH₂CH₂SiH₃(1,4-디실라부탄), H₃SiCH₂SiH₃(1,3-디실라프로판), H₃SiCH₂(CH₃)SiH₃(2-메틸-1,4-디실라프로판), (CH₂CH₂CH₂CH₂)SiH₂(1-실라사이클로펜탄), (CH₂CH₂CH₂CH₂)SiHMe(1-메틸-1-실라사이클로펜탄), (CH₂CH₂CH₂)SiH₂(1-실라사이클로부탄), (CH₂SiH₂CH₂)SiH₂(1,3-디실라사이클로부탄)]인 경우에, 1 기압(atm) 초과와 압력이 충분한 수준의 이들 시약을 액체 상으로 유지시키기 위해서 요구될 수 있다. 반응이 완료되거나 평형에 도달하면, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란 생성물은 증류에 의해서 정제될 수 있다. 상기 반응 도식(1)을 참조해 보면, 최종 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란 생성물은 이민과 하이드리도실란의 반응에 의해서 형성된다. 혼합 시간이 충분히 긴 경우에 더 적은 과량이 사용될 수 있지만, >50% 화학양론적 과량의 하이드리도실란이 일반적으로 사용되어 완전한 반응이 되게 한다.

[0051]

요망되는 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란 생성물, 촉매(들), 및 가능하게는 잔류 이민, 잔류 하이드리도실란, 용매(들) 또는 바람직하지 않은 유기아미노실란 생성물(들)을 포함하는 미정제 혼합물은 분리 공정(들)을 요구할 수 있다. 적합한 분리 공정의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 증류, 증발, 막 분리, 여과, 기상 전달(vapor phase transfer), 추출, 거꾸로된 컬럼(inverted column)을 사용하는 분별증류, 및 이들의 조합을 포함한다. 특정의 구체예에서, 미정제 유체는 정제 공정 동안의 바람직하지 않은 반응의 촉매화를 방지하기 위해서 분별 증류에 의한 요망되는 생성물의 분리 전에, 더 낮은 온도에서의 진공 전달 또는 증류에 의해서 먼저 잔류 촉매로부터 분리된다. 이들 구체예에서, 압력은 대기압으로부터 완전한 진공까지 상당히 다양할 수 있다. 이러한 구체예 또는 다른 구체예에서, 반응은 약 20°C 내지 약 200°C 범위의 하나 이상의 온도에서 발생한다. 반응을 위한 예시적인 온도는 다음 중점, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 또는 200°C 중 어느 하나 이상을 지니는 범위를 포함한다. 특정의 반응기 온도 범위의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 20°C 내지 200°C, 또는 70°C 내지 160°C를 포함한다.

[0052]

본원에 기재된 방법의 특정의 구체예에서, 반응의 압력은 약 0.1 내지 약 115 psia 또는 약 10 내지 약 45 psia의 범위일 수 있다. 하나의 특정의 구체예에서, 반응은 약 100 psia의 압력에서 진행된다.

[0053]

특정의 바람직한 구체예에서, 반응 혼합물 중의 시약은 기체성이다. 이들 구체예에서, 반응 혼합물과의 촉매의 접촉은 촉매에 의해서 대체되는 벌크 반응기 부피 ÷ 반응물(예, 실란 및/또는 실리카 공급원 기체) 기체 유속에 의해서 정해될 수 있다. 기체-촉매 접촉시간은 약 5 내지 약 200 초 범위일 수 있다. 촉매와의 반응 혼합물의 예시적인 접촉 시간은 다음 중점, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 또는 200초 중 어느 하나 이상을 지니는 범위를 포함한다. 특정의 접촉 시간 범위의 예는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 20 내지 100 또는 10 내지 40초를 포함한다.

[0054]

본원에서 기재된 방법과 함께 사용될 수 있는 예시적인 촉매는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 알칼리토금속 촉매; 무-할라이드 주족, 전이금속, 란타나이드, 및 악티나이드 촉매; 및 할라이드-함유 주족, 전이금속, 란타나이드 및 악티나이드 촉매를 포함한다.

[0055]

예시적인 알칼리토금속 촉매는, 이로 한정되는 것은 아니지만, Mg^N[N(SiMe₃)₂]₂, To^MMgMe[To^M =트리스(4,4-디메

틸-2-옥사졸리닐)페닐보레이트], $To^M Mg-H$, $To^M Mg-NR_2$ ($R = H$, 알킬, 아릴) $Ca[N(SiMe_3)_2]_2$, $[(dipp-nacnac)CaX(THF)]_2$ ($dipp-nacnac = CH[(CMe)(2,6-^iPr_2-C_6H_3N)]_2$; $X = H$, 알킬, 카르보실릴, 유기아미노), $Ca(CH_2Ph)_2$, $Ca(C_3H_5)_2$, $Ca(\alpha-Me_3Si-2-(Me_2N)-벤질)_2(THF)_2$, $Ca(9-(Me_3Si)-플루오레닐)(\alpha-Me_3Si-2-(Me_2N)-벤질)(THF)$, $[(Me_3TACD)_3Ca_3(\mu^3-H)_2]^+$ ($Me_3TACD = Me_3[12]aneN_4$), $Ca(\eta^2-Ph_2CNPh)(hmpa)_3$ ($hmpa =$ 헥사메틸포스포르아미드), $Sr[N(SiMe_3)_2]_2$, 및 다른 M^{2+} 알칼리토금속-아미드, -이민, -알킬, -하이드라이드, 및 -카르보실릴 착화합물($M = Ca, Mg, Sr, Ba$)을 포함한다.

[0056]

예시적인 무-할라이드, 주족, 전이금속, 란타나이드 및 악티나이드 촉매는, 이로 한정되는 것은 아니지만, 1,3-디이소프로필-4,5-디메틸이미다졸-2-일이텐, 2,2'-바이피리딜, 페난트롤린, $B(C_6F_5)_3$, BR_3 ($R =$ 선형, 분지형, 또는 고리형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, C_5 내지 C_{10} 아릴기, 또는 C_1 내지 C_{10} 알콕시기), AlR_3 ($R =$ 선형, 분지형, 또는 고리형 C_1 내지 C_{10} 알킬기, C_5 내지 C_{10} 아릴기, 또는 C_1 내지 C_{10} 알콕시기), $(C_5H_5)_2TiR_2$ ($R =$ 알킬, H, 알콕시, 유기아미노, 카르보실릴), $(C_5H_5)_2Ti(OAr)_2$ [$Ar = (2,6-^iPr)_2C_6H_3$], $(C_5H_5)_2Ti(SiHRR')PMe_3$ (여기서, R, R' 는 각각 독립적으로 H, Me, Ph로부터 선택된다), $TiMe_2(dmpe)_2$ ($dmpe = 1,2-$ 비스(디메틸포스포노)에탄), 비스(벤젠)크롬(0), $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{12}$, $Fe(CO)_5$, $Fe_3(CO)_{12}$, $(C_5H_5)Fe(CO)_2Me$, $Co_2(CO)_8$, Ni(II) 아세테이트, 니켈(II) 아세틸 아세토네이트, Ni(사이클로옥타디엔) $_2$, $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$ ($dippe = 1,2-$ 비스(디이소프로필포스포노)에탄), $(R-인테닐)Ni(PR'_3)Me$ ($R = 1-^iPr, 1-SiMe_3, 1,3-(SiMe_3)_2$; $R' = Me, Ph$), $[\{Ni(\eta-CH_2:CHSiMe_2)_2O\}_2\{\mu-(\eta-CH_2:CHSiMe_2)_2O\}]$, Cu(I) 아세테이트, CuH, [트리스(4,4-디메틸-2-옥사졸리닐)페닐보레이트]ZnH, $(C_5H_5)_2ZrR_2$ ($R =$ 알킬, H, 알콕시, 유기아미노, 카르보실릴), $Ru_3(CO)_{12}$, $[(Et_3P)Ru(2,6-디메틸티오폴레이트)][B[3,5-(CF_3)_2C_6H_3]_4]$, $[(C_5Me_5)Ru(R_3P)_x(NCMe)_{3-x}]^+$ (여기서, R은 선형, 분지형, 또는 고리형 C_1 내지 C_{10} 알킬기 및 C_5 내지 C_{10} 아릴기로부터 선택되고; $x = 0, 1, 2, 3$), $Rh_6(CO)_{16}$, 트리스(트리페닐포스핀)로듐(I)카르보닐 하이드라이드, $Rh_2H_2(CO)_2(dppm)_2$ ($dppm =$ 비스(디페닐포스포노)메탄, $Rh_2(\mu-SiRH)_2(CO)_2(dppm)_2$ ($R = Ph, Et, C_6H_{13}$), Pd/C, 트리스(디벤질이텐아세톤)디팔라듐(0), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0), Pd(II) 아세테이트, $(C_5H_5)_2SmH$, $(C_5Me_5)_2SmH$, $(THF)_2Yb[N(SiMe_3)_2]_2$, $(NHC)Yb(N(SiMe_3)_2)_2$ [$NHC = 1,3-$ 비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸-2-일이텐], $Yb(\eta^2-Ph_2CNPh)(hmpa)_3$ ($hmpa =$ 헥사메틸포스포르아미드), $W(CO)_6$, $Re_2(CO)_{10}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$, (아세틸아세토네이트)디카르보닐이리듐(I), $Ir(Me)_2(C_5Me_5)L$ ($L = PMe_3, PPh_3$), [Ir(사이클로옥타디엔)OMe] $_2$, PtO $_2$ (아담 촉매: Adams's catalyst), Pt/C, 백금(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산(칼스테트 촉매: Karstedt's catalyst), 비스(트리-3차-부틸포스핀)백금(0), Pt(사이클로옥타디엔) $_2$, $[(Me_3Si)_2N]_3U[BPh_4]$, $[(Et_2N)_3U][BPh_4]$, 및 다른 무-할라이드 Mn^+ 착화합물 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, U$; $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)을 포함한다.

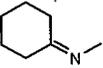
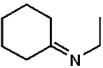
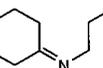
[0057]

예시적인 할라이드-함유, 주족, 전이금속, 란타나이드, 및 악티나이드 촉매는, 이로 한정되는 것은 아니지만, BX_3 ($X = F, Cl, Br, I$), $BF_3 \cdot OEt_2$, AlX_3 ($X = F, Cl, Br, I$), $(C_5H_5)_2TiX_2$ ($X = F, Cl$), $[Mn(CO)_4Br]_2$, $NiCl_2$, $(C_5H_5)_2ZrX_2$ ($X = F, Cl$), $PdCl_2$, PdI_2 , $CuCl$, CuI , CuF_2 , $CuCl_2$, $CuBr_2$, $Cu(PPh_3)_3Cl$, $ZnCl_2$, $[(C_6H_6)RuX_2]_2$ ($X = Cl, Br, I$), $(Ph_3P)_3RhCl$ (윌킨슨 촉매: Wilkinson's catalyst), $[RhCl(사이클로옥타디엔)]_2$, 디- μ -클로로-테트라카르보닐디로듐(I), 비스(트리페닐포스핀)로듐(I) 카르보닐 클로라이드, NdI_2 , SmI_2 , DyI_2 , (POCOP)IrHCl (POCOP = $2,6-(R_2PO)_2C_6H_3$; $R = ^iPr, ^nBu, Me$), $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ (스페이어 촉매: Speier's catalyst), $PtCl_2$, $Pt(PPh_3)_2Cl_2$, 및 다른 할라이드-함유 Mn^+ 착화합물 ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, U$; $n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)를 포함한다.

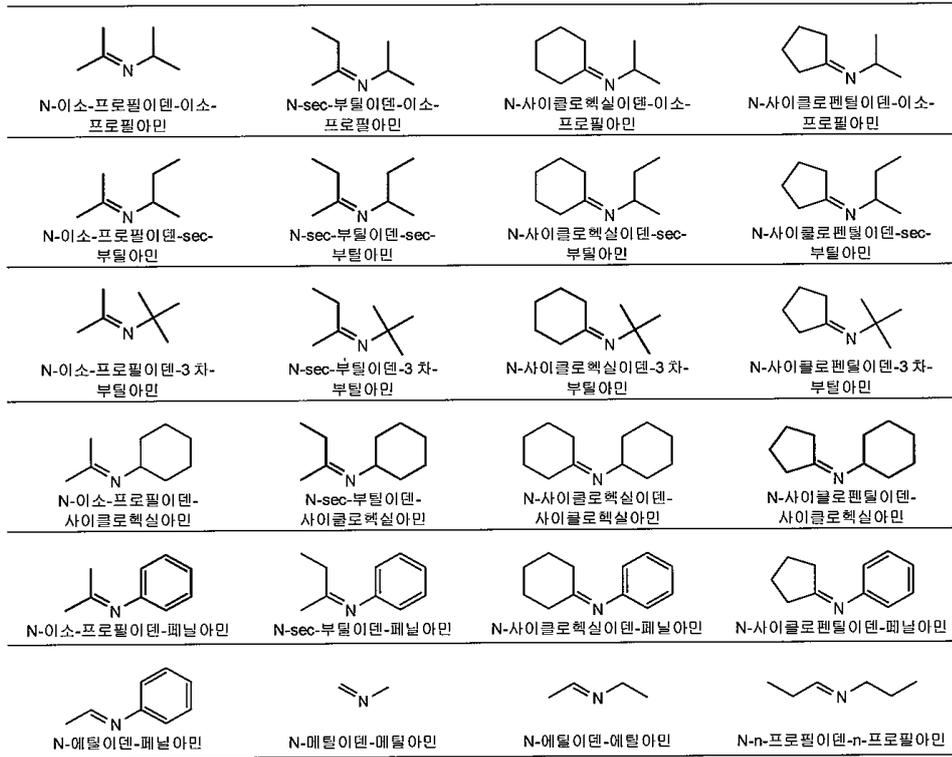
[0058] 특정의 구체예에서, 본원에서 기재된 방법을 이용하여 제조된 화합물, 또는 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란, 및 그러한 화합물을 포함하는 조성물은 바람직하게는 할라이드 이온을 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용된 표현 "실질적으로 함유하지 않는"은 이것이 할라이드 이온(또는 할라이드), 예컨대, 클로라이드 및 플루오라이드, 브로마이드, 및 아이오다이드와 관련되는 경우에, 5 ppm(중량 기준) 미만, 바람직하게는 3 ppm 미만, 더욱 바람직하게는 1 ppm 미만, 가장 바람직하게는 0 ppm을 의미한다. 할라이드를 실질적으로 함유하지 않는 본 발명에 따른 조성물은 (1) 화학적 합성 동안에 클로라이드 공급원을 감소시키거나 제거하고/거나 (2) 미정제 생성물로부터 클로라이드를 제거하기에 효과적인 정제 공정을 수행하여 최종 정제된 생성물이 할라이드를 실질적으로 함유하지 않게 함으로써 달성될 수 있다. 할라이드 공급원은 본원에서 기재된 무-할라이드 촉매와 같은 할라이드를 함유하지 않는 시약을 사용함으로써 합성 동안 감소될 수 있다. 유사한 방식으로, 합성은 허용 가능하지 않게 높은 수준의 할라이드 오염물을 함유하는 할라이드 기반 용매, 촉매, 또는 용매를 사용하지 않아야 한다. 대안적으로, 또는 추가로, 미정제 생성물은 또한 다양한 정제 방법에 의해서 처리되어 최종 생성물에 클로라이드와 같은 할라이드가 실질적으로 없게 할 수 있다. 그러한 방법은 종래 기술에서 잘 기재되어 있고, 이로 한정되는 것은 아니지만, 정제 공정, 예컨대, 증류, 또는 흡착을 포함할 수 있다. 증류는 비점에서의 차이를 이용함으로써 요망되는 생성물로부터 불순물을 분리하기 위해서 일반적으로 이용된다. 흡착은 또한 성분들의 차별된 흡착 성질의 이점을 취하여 분리를 수행하여 최종 생성물이 할라이드를 실질적으로 함유하지 않게 하기 위해서 이용될 수 있다. 흡착제, 예컨대, 상업적으로 구입 가능한 고체 염기가 할라이드, 예컨대, 클로라이드를 제거하기 위해서 사용될 수 있다.

[0059] 다음 표 1은 본원에서 기재된 방법으로 시약으로서 사용되어 본원에서 정의된 예시적인 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 유기아미노카르보실란, 및 유기아민 화합물을 제공할 수 있는 이민을 열거하고 있다.

[0060] 표 1. 예시적인 이민

			
N-이소-프로필이덴-메틸아민	N-sec-부틸이덴-메틸아민	N-사이클로헥실이덴-메틸아민	N-사이클로펜틸이덴-메틸아민
			
N-이소-프로필이덴-에틸아민	N-sec-부틸이덴-에틸아민	N-사이클로헥실이덴-에틸아민	N-사이클로펜틸이덴-에틸아민
			
N-이소-프로필이덴-n-프로필아민	N-sec-부틸이덴-n-프로필아민	N-사이클로헥실이덴-n-프로필아민	N-사이클로펜틸이덴-n-프로필아민

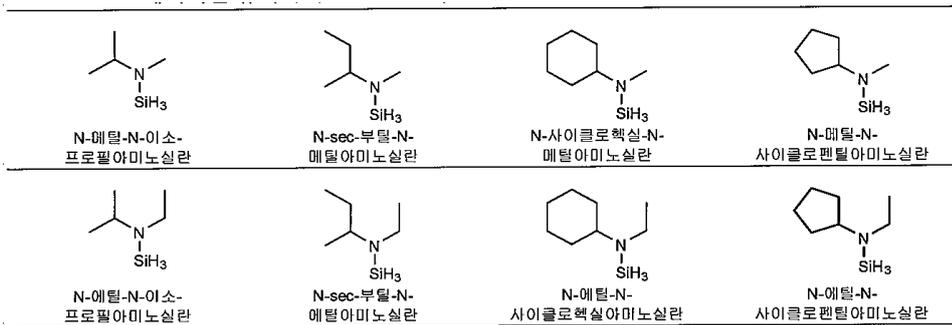
[0061]



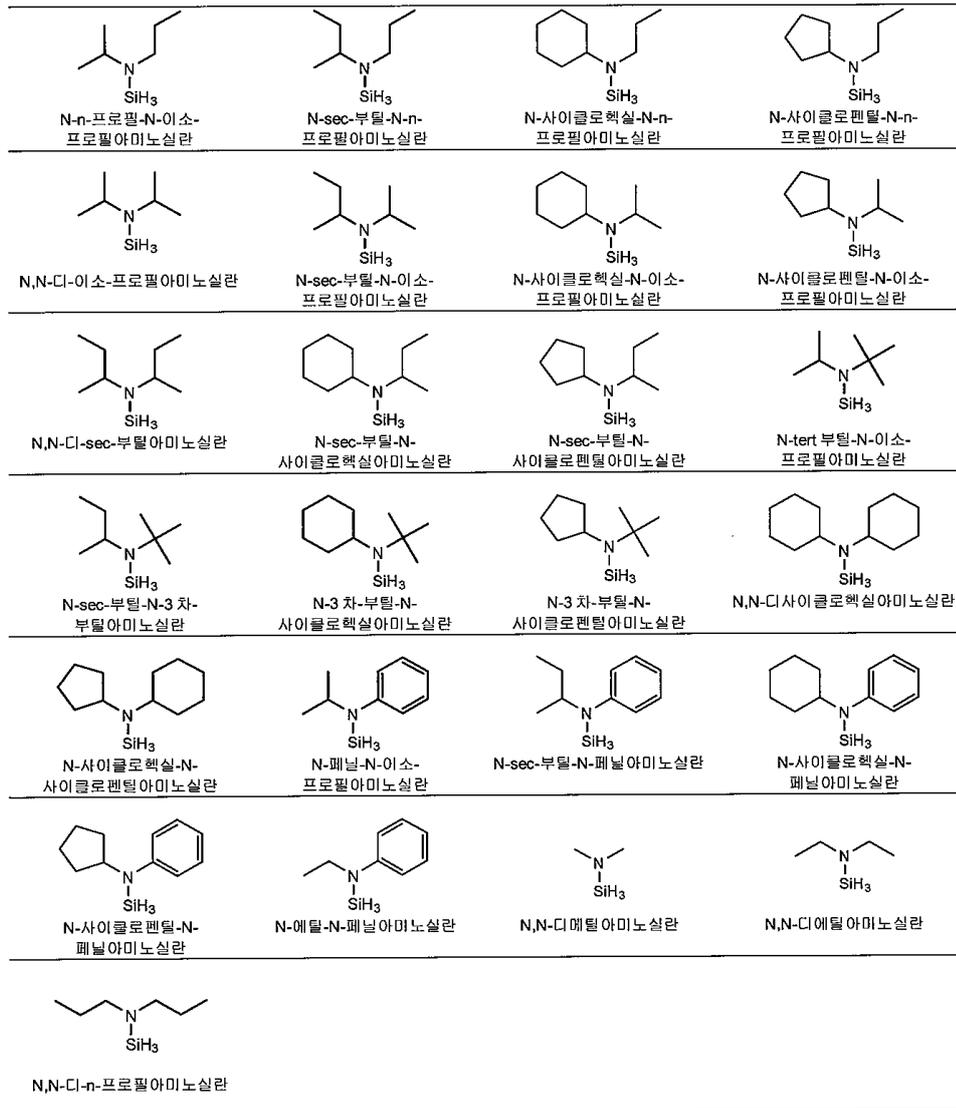
[0062]

[0063]

표 2. 예시적인 유기아미노실란 화합물



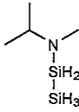
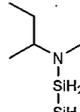
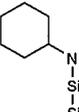
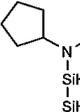
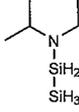
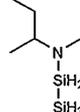
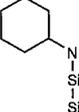
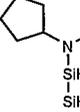
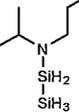
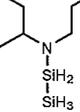
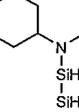
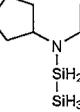
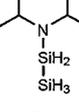
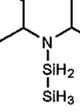
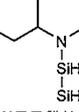
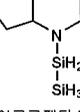
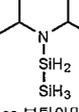
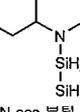
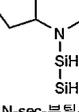
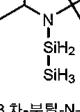
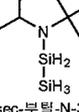
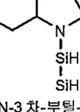
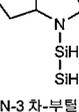
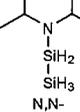
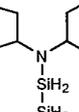
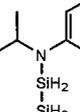
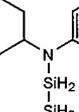
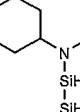
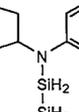
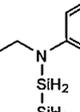
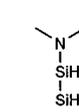
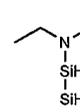
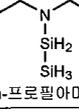
[0064]



[0065]

[0066]

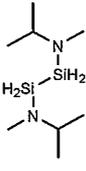
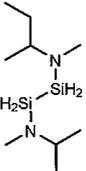
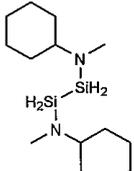
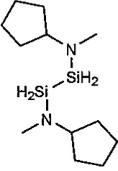
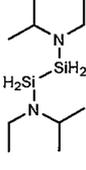
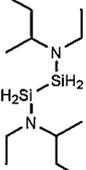
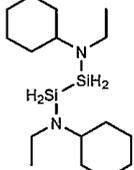
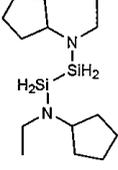
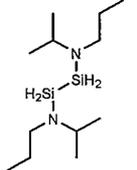
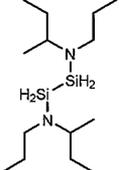
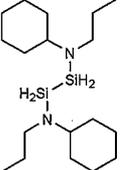
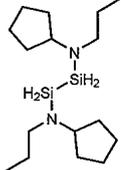
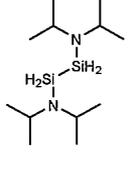
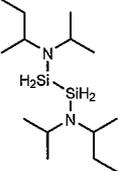
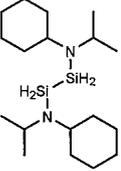
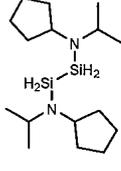
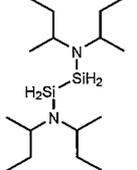
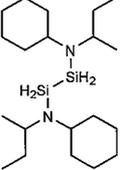
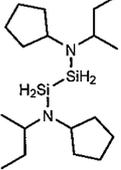
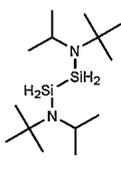
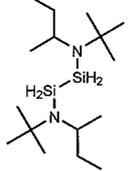
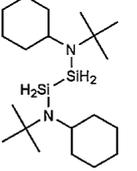
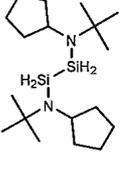
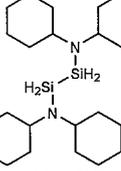
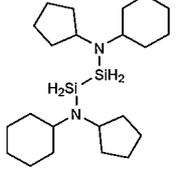
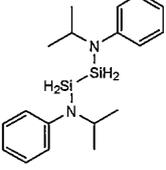
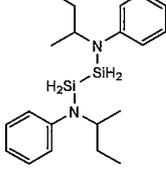
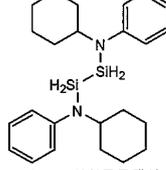
표 3. 예시적인 유기아미노디실란 화합물

			
N-메틸-N-이소- 프로필아미노디실란	N-sec-부틸-N- 메틸아미노디실란	N-사이클로헥실-N- 메틸아미노디실란	N-메틸-N- 사이클로펜틸아미노디실란
			
N-에틸-N-이소- 프로필아미노디실란	N-sec-부틸-N- 에틸아미노디실란	N-에틸-N- 사이클로헥실아미노디실란	N-에틸-N- 사이클로펜틸아미노디실란
			
N-n-프로필-N-이소- 프로필아미노디실란	N-sec-부틸-N-n- 프로필아미노디실란	N-사이클로헥실-N-n- 프로필아미노디실란	N-사이클로펜틸-N-n- 프로필아미노디실란
			
N,N-디-이소- 프로필아미노디실란	N-sec-부틸-N-이소- 프로필아미노디실란	N-사이클로헥실-N-이소- 프로필아미노디실란	N-사이클로펜틸-N-이소- 프로필아미노디실란
			
N,N-디-sec-부틸아미노디실란	N-sec-부틸-N- 사이클로헥실아미노디실란	N-sec-부틸-N- 사이클로펜틸아미노디실란	N-3 차-부틸-N-이소- 프로필아미노디실란
			
N-sec-부틸-N-3 차- 부틸아미노디실란	N-3 차-부틸-N- 사이클로헥실아미노디실란	N-3 차-부틸-N- 사이클로펜틸아미노디실란	N,N- 디사이클로헥실아미노디실란
			
N-사이클로헥실-N- 사이클로펜틸아미노디실란	N-페닐-N-이소- 프로필아미노디실란	N-sec-부틸-N- 페닐아미노디실란	N-사이클로헥실-N- 페닐아미노디실란
			
N-사이클로펜틸-N- 페닐아미노디실란	N-에틸-N-페닐아미노디실란	N,N-디메틸아미노디실란	N,N-디에틸아미노디실란
			
N,N-디-n-프로필아미노디실란			

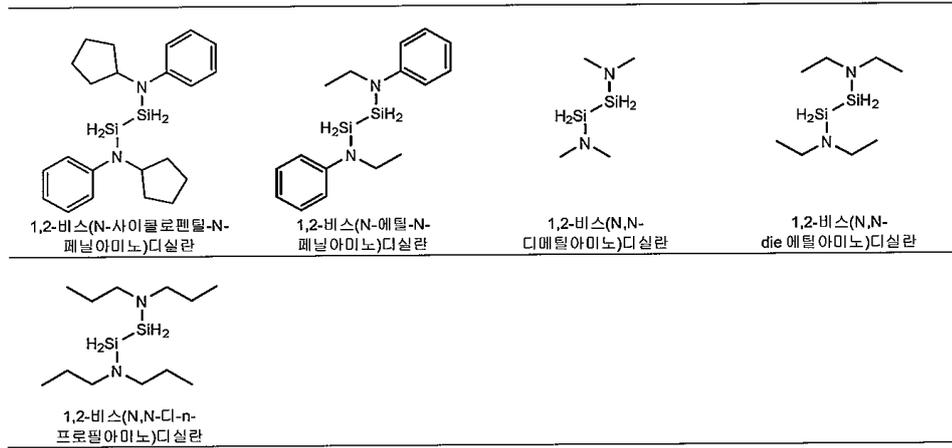
[0067]

[0068]

[0069] 표 4. 예시적인 유기아미노디실란 (더욱 특히, 1,2-비스(유기아미노)디실란) 화합물

			
1,2-비스(N-에틸-N-이소-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-sec-부틸-N-에틸아미노)디실란	1,2-비스(N-사이클로헥실-N-에틸아미노)디실란	1,2-비스(N-메틸-N-사이클로펜틸아미노)디실란
			
1,2-비스(N-에틸-N-이소-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-sec-부틸-N-에틸아미노)디실란	1,2-비스(N-에틸-N-사이클로헥실아미노)디실란	1,2-비스(N-에틸-N-사이클로펜틸아미노)디실란
			
1,2-비스(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-sec-부틸-N-n-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-사이클로헥실-N-n-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노)디실란
			
1,2-비스(N,N-디-이소-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-사이클로헥실-N-이소-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-사이클로펜틸-N-이소-프로필아미노)디실란
			
1,2-비스(N,N-디-sec-부틸아미노)디실란	1,2-비스(N-sec-부틸-N-사이클로헥실아미노)디실란	1,2-비스(N-sec-부틸-N-사이클로펜틸아미노)디실란	1,2-비스(N-3 차-부틸-N-이소-프로필아미노)디실란
			
1,2-비스(N-sec-부틸-N-3 차-부틸아미노)디실란	1,2-비스(N-3 차-부틸-N-사이클로헥실아미노)디실란	1,2-비스(N-3 차-부틸-N-사이클로펜틸아미노)디실란	1,2-비스(N,N-디사이클로헥실아미노)디실란
			
1,2-비스(N-사이클로헥실-N-사이클로펜틸아미노)디실란	1,2-비스(N-페닐-N-이소-프로필아미노)디실란	1,2-비스(N-sec-부틸-N-페닐아미노)디실란	1,2-비스(N-사이클로헥실-N-페닐아미노)디실란

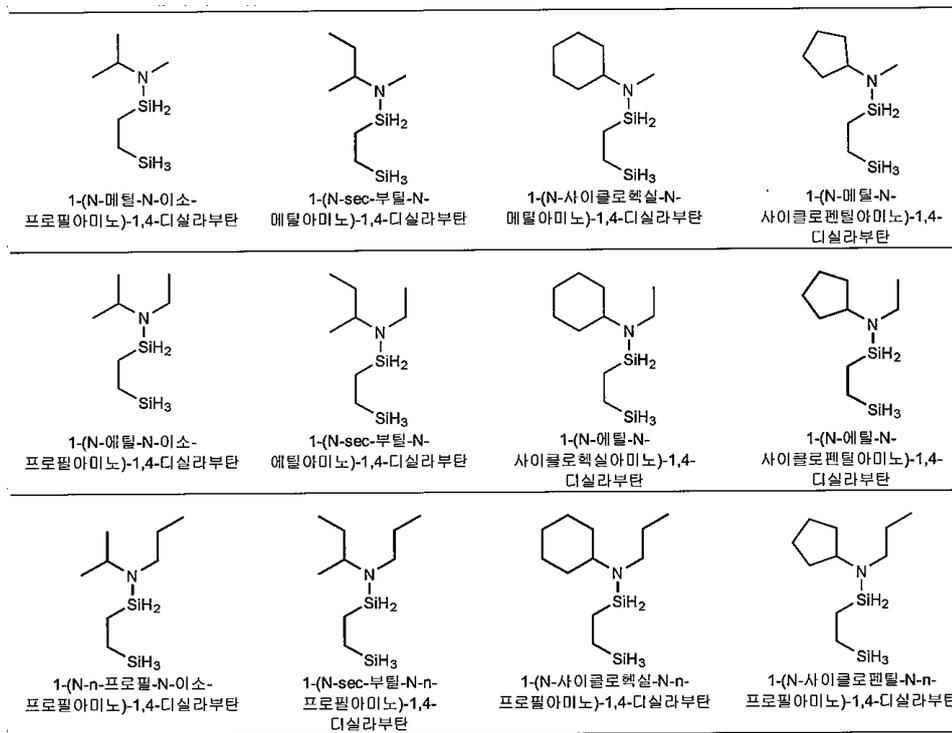
[0071]



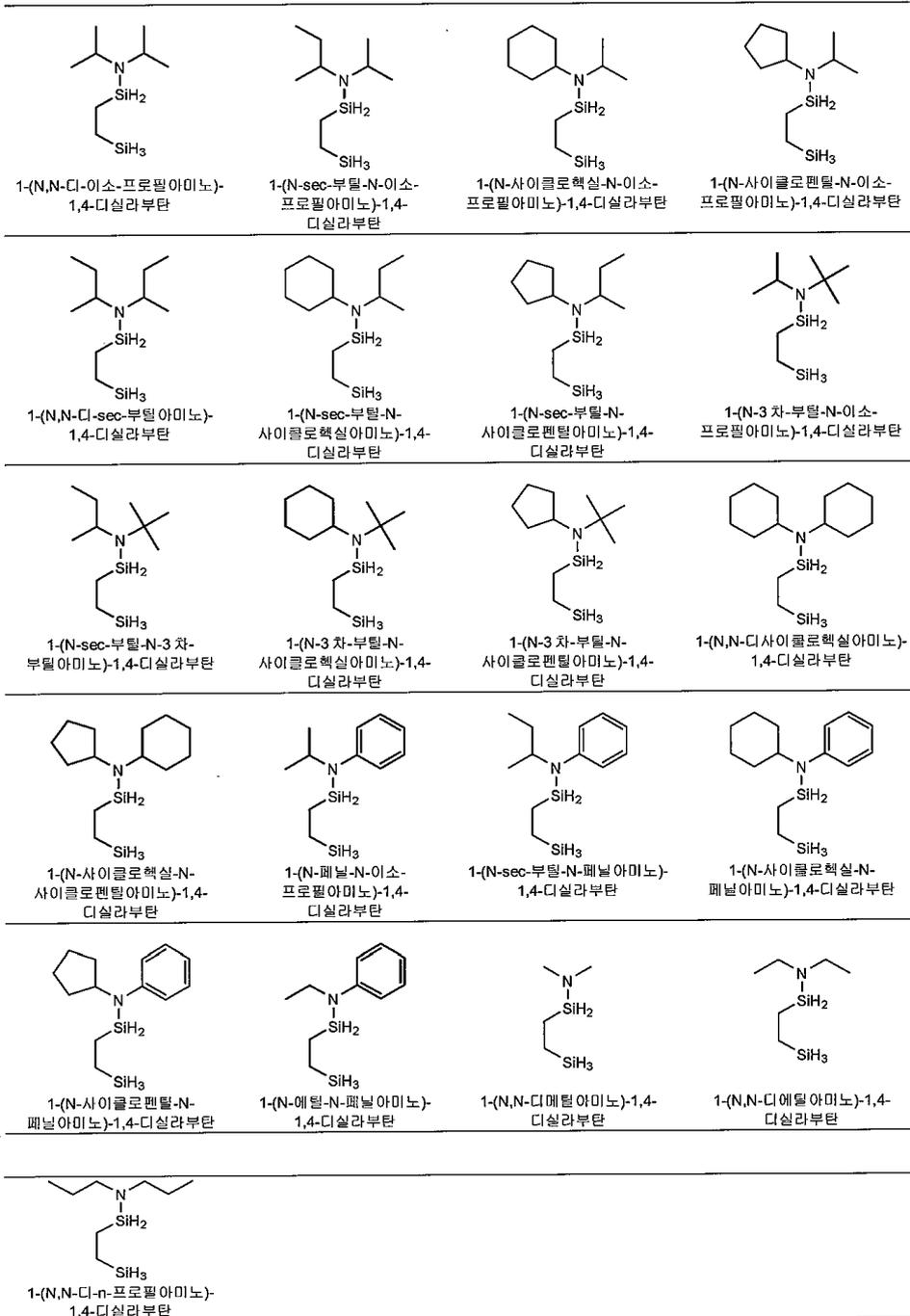
[0072]

[0073]

표 5. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 유기아미노-1,4-디실라부탄) 화합물



[0074]

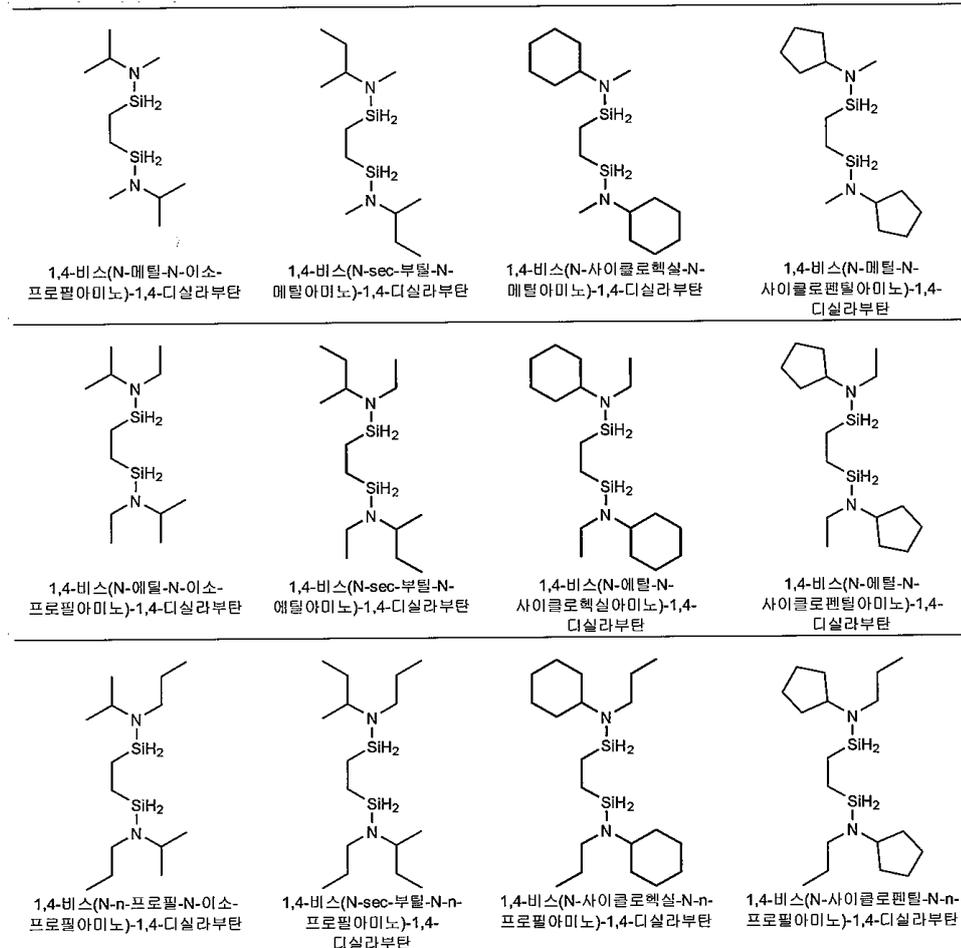


[0075]

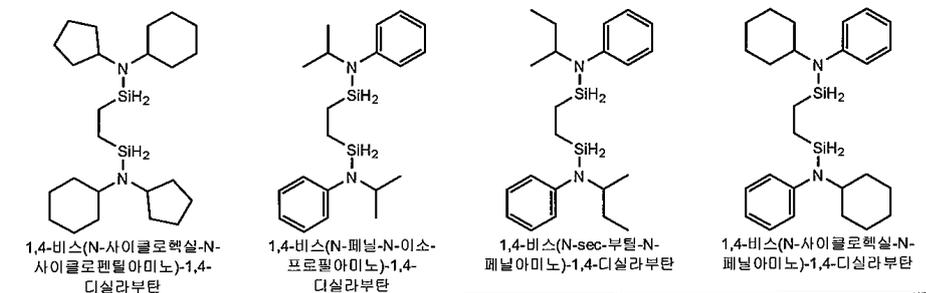
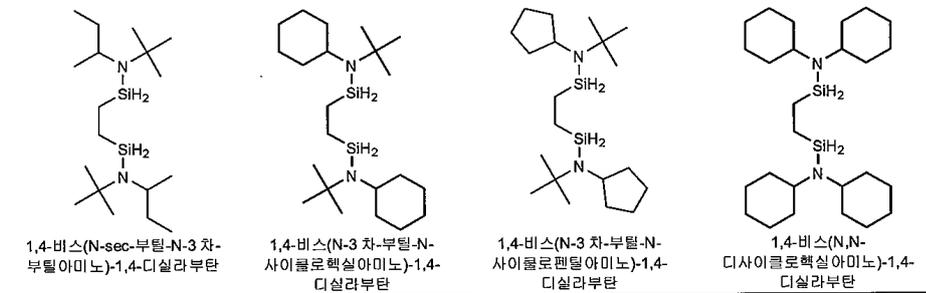
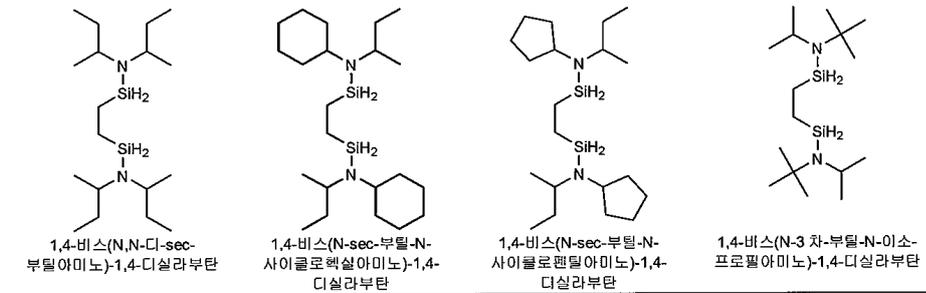
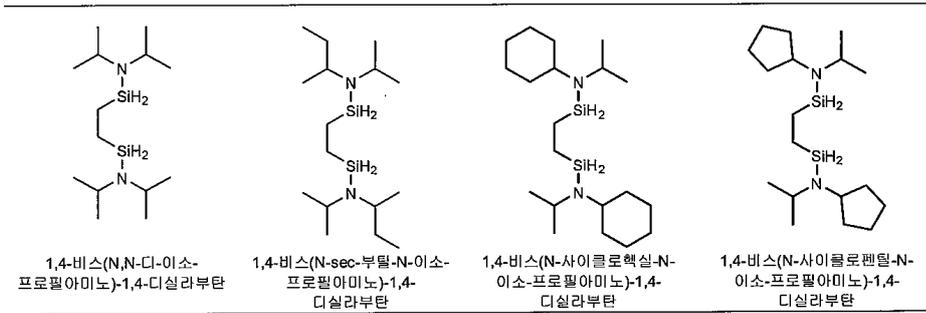
[0076]

[0077]

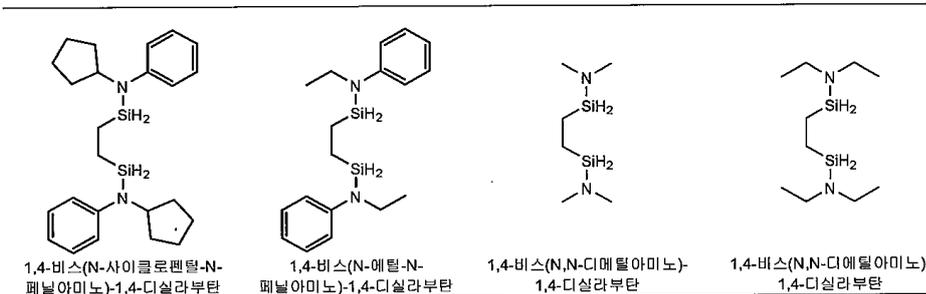
표 6. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 1,4-비스(유기아미노)-1,4-디실라부탄) 화합물



[0078]



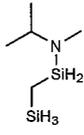
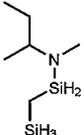
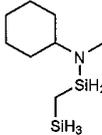
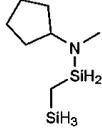
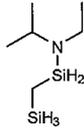
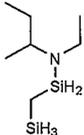
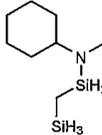
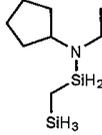
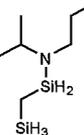
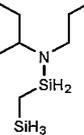
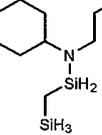
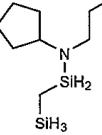
[0079]



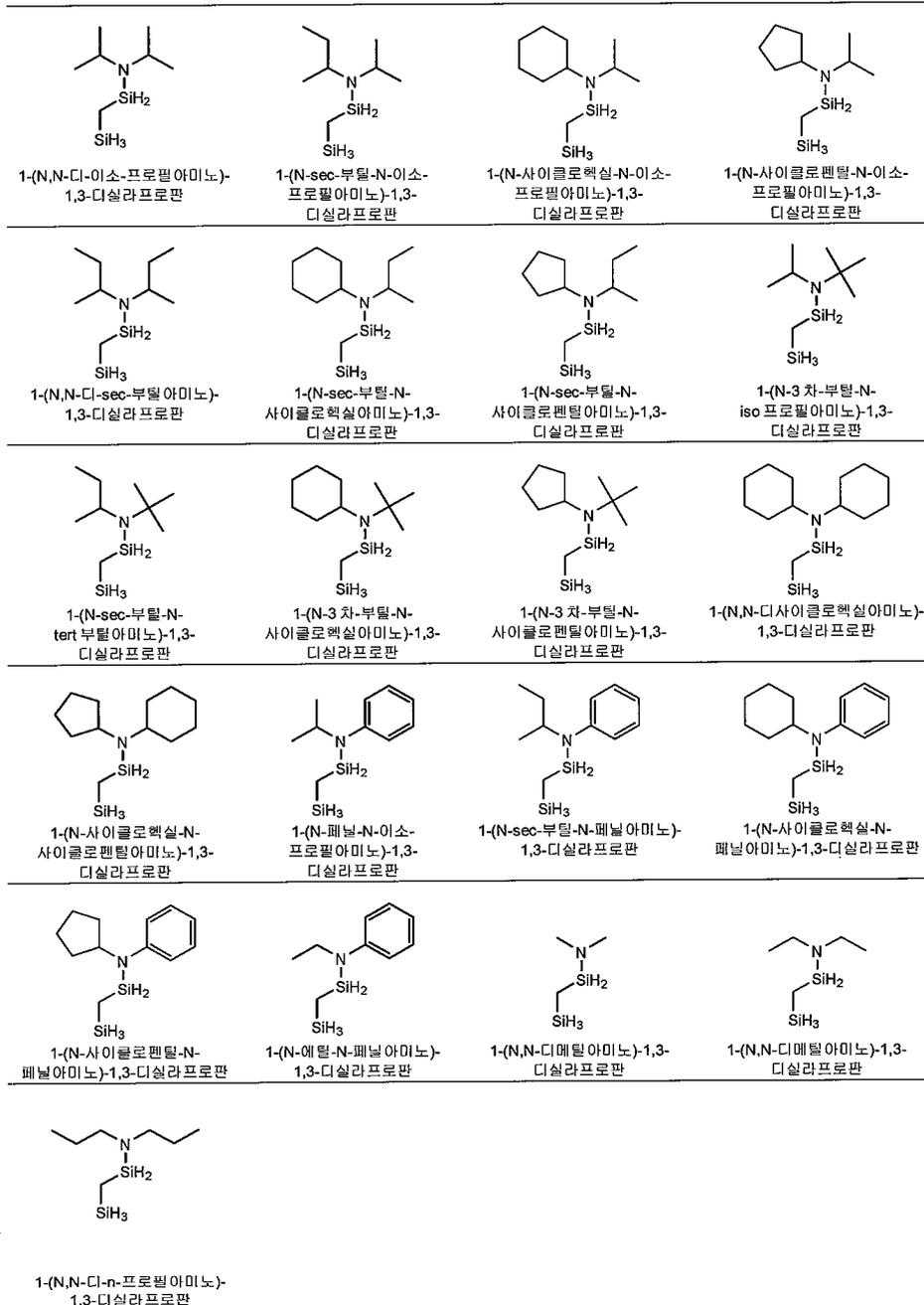
[0080]

[0081]

표 7. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 유기아미노-1,3-디실라프로판) 화합물

 <p>1-(N-에틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-사이클로헥실-N-메틸아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-메틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라프로판</p>
 <p>1-(N-에틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-에틸-N-사이클로헥실아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-에틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라프로판</p>
 <p>1-(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-sec-부틸-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-사이클로헥실-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라프로판</p>	 <p>1-(N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라프로판</p>

[0082]

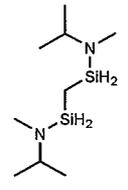
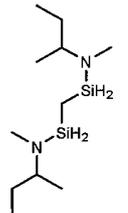
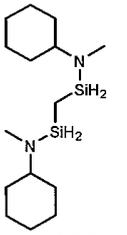
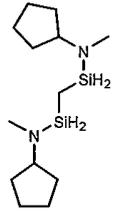
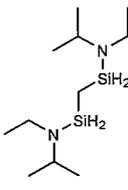
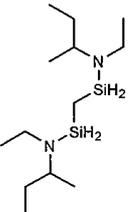
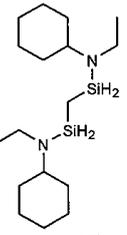
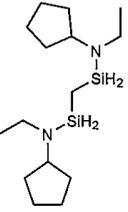
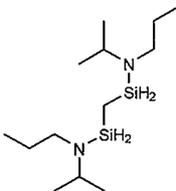
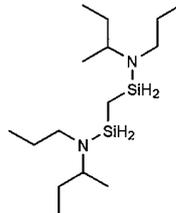
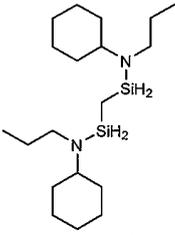
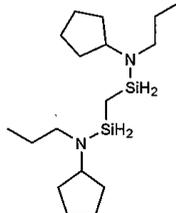


[0083]

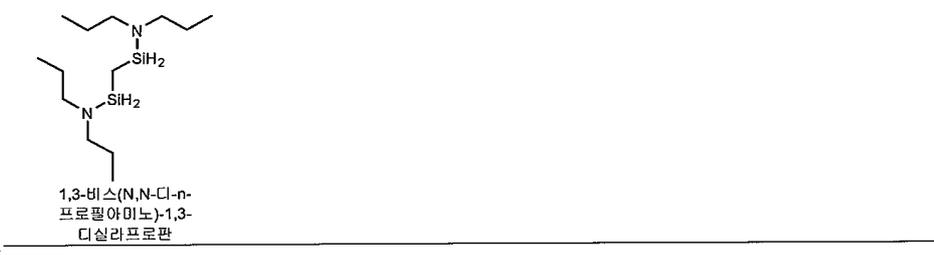
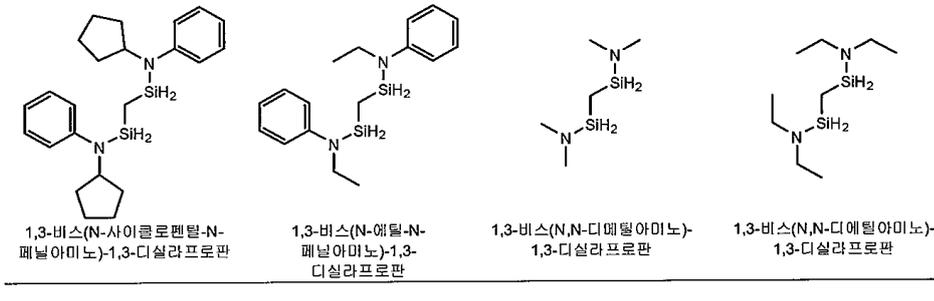
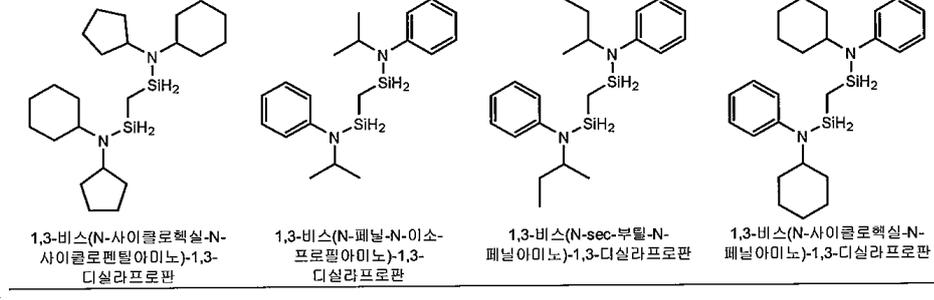
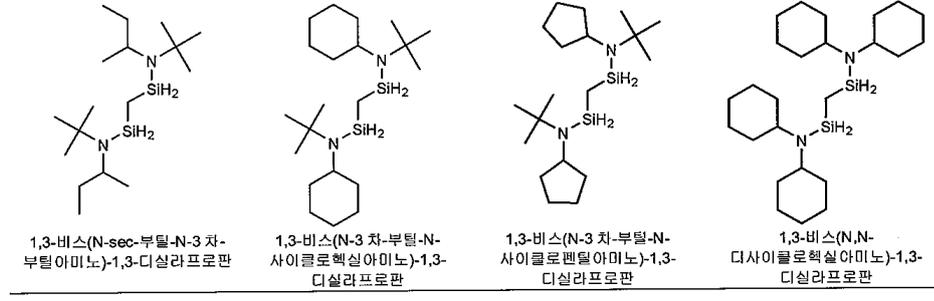
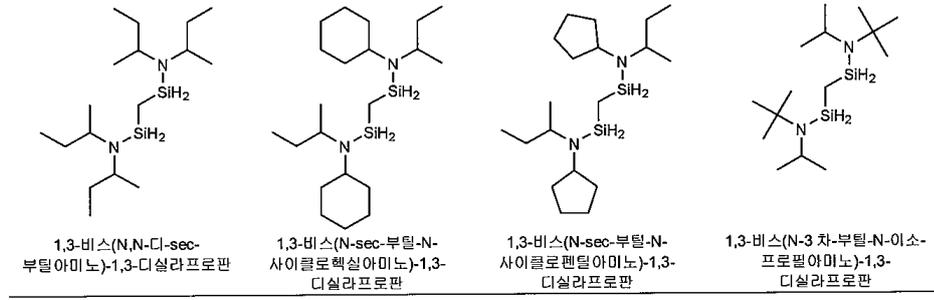
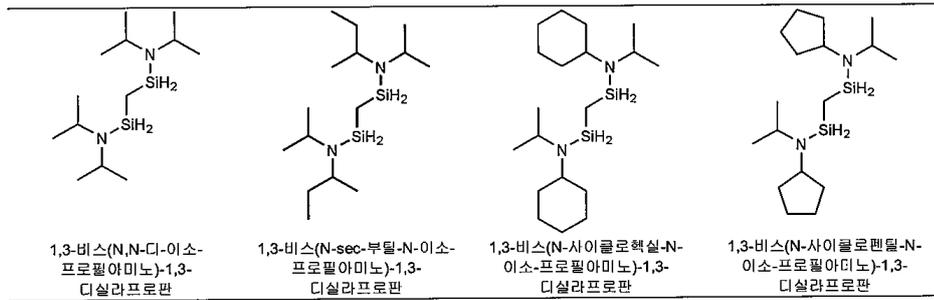
[0084]

[0085]

표 8. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 1,3-비스(유기아미노)-1,3-디실라프로판) 화합물

			
1,3-비스(N-메틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-사이클로헥실-N-메틸아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-메틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라프로판
			
1,3-비스(N-메틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-에틸-N-사이클로헥실아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-에틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라프로판
			
1,3-비스(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-sec-부틸-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-사이클로헥실-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라프로판	1,3-비스(N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라프로판

[0086]

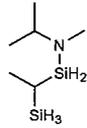
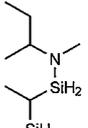
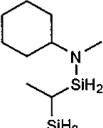
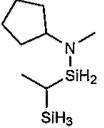
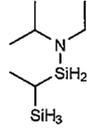
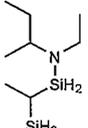
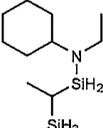
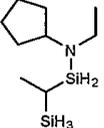
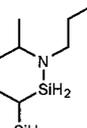
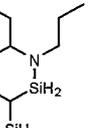
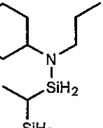
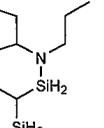
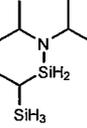
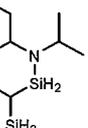
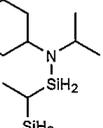
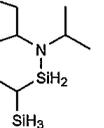
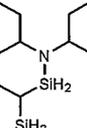
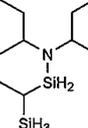
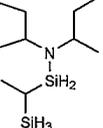
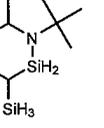
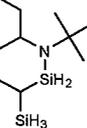
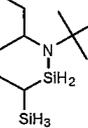
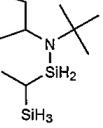
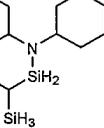
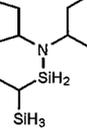
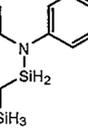
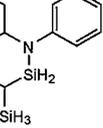
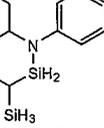


[0087]

[0088]

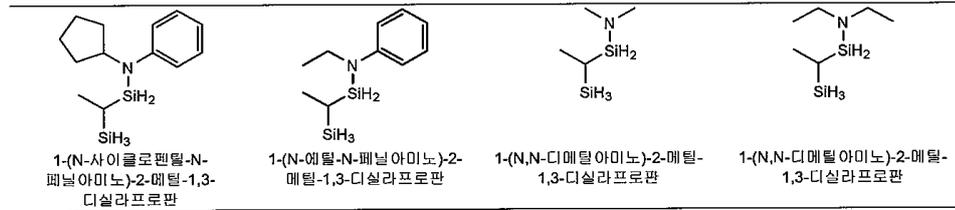
[0089]

표 9. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 1-유기아미노-2-메틸-1,3-디실라프로판) 화합물

			
1-(N-메틸-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-sec-부틸-N-메틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-사이클로헥실-N-메틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-메틸-N-사이클로펜틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판
			
1-(N-에틸-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-에틸-N-사이클로헥실아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-에틸-N-사이클로펜틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판
			
1-(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-sec-부틸-N-n-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-사이클로헥실-N-n-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판
			
1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-사이클로헥실-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-사이클로펜틸-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판
			
1-(N,N-디-sec-부틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-sec-부틸-N-사이클로헥실아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-sec-부틸-N-사이클로펜틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-3 차-부틸-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판
			
1-(N-sec-부틸-N-3 차-부틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-3 차-부틸-N-사이클로헥실아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-3 차-부틸-N-사이클로펜틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N,N-디사이클로헥실아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판
			
1-(N-사이클로헥실-N-사이클로펜틸아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-페닐-N-이소-프로필아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-sec-부틸-N-페닐아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판	1-(N-사이클로헥실-N-페닐아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판

[0090]

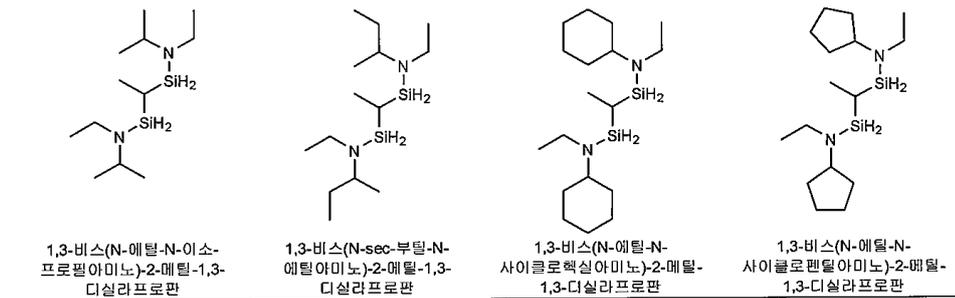
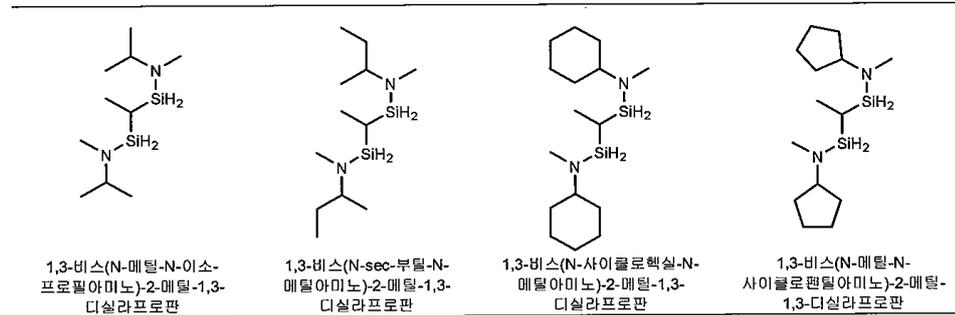
[0091]



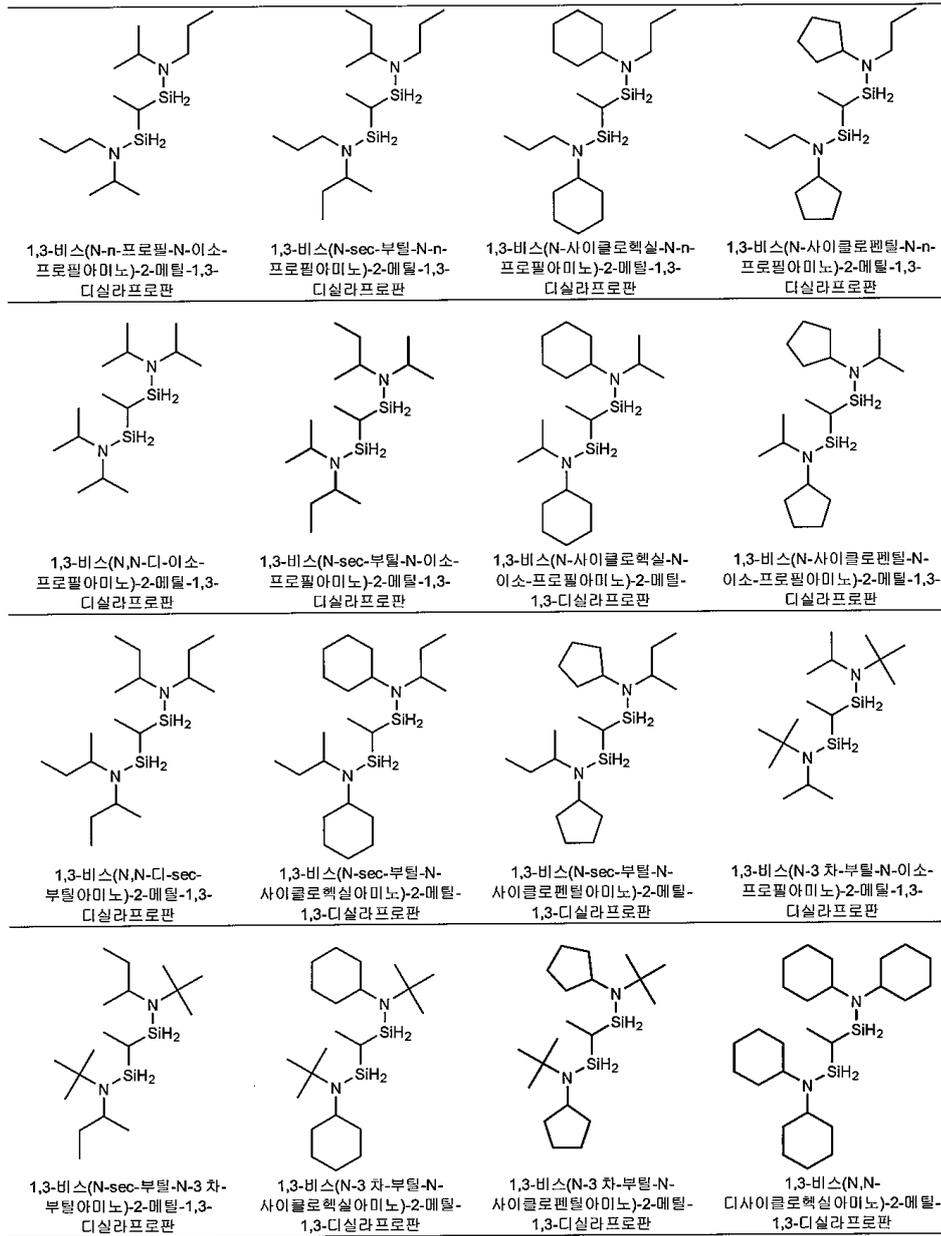
[0092]

[0093]

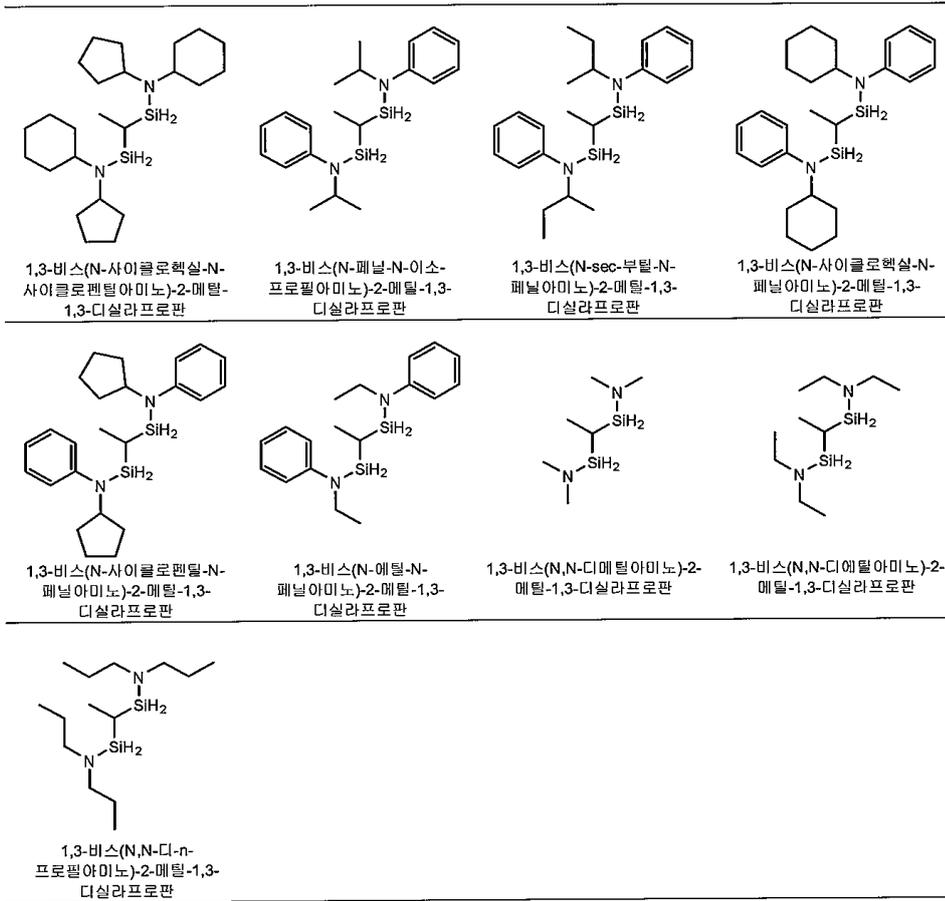
표 10. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 1,3-비스(유기아미노)-2-메틸-1,3-디실라프로판) 화합물



[0094]



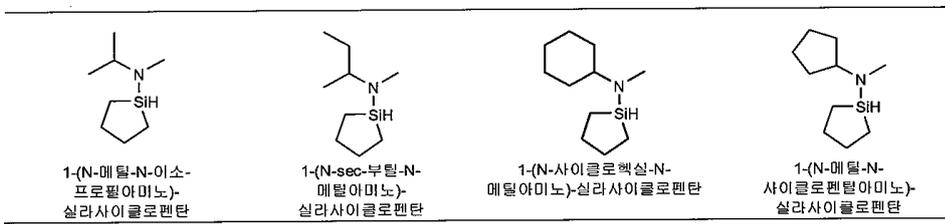
[0095]



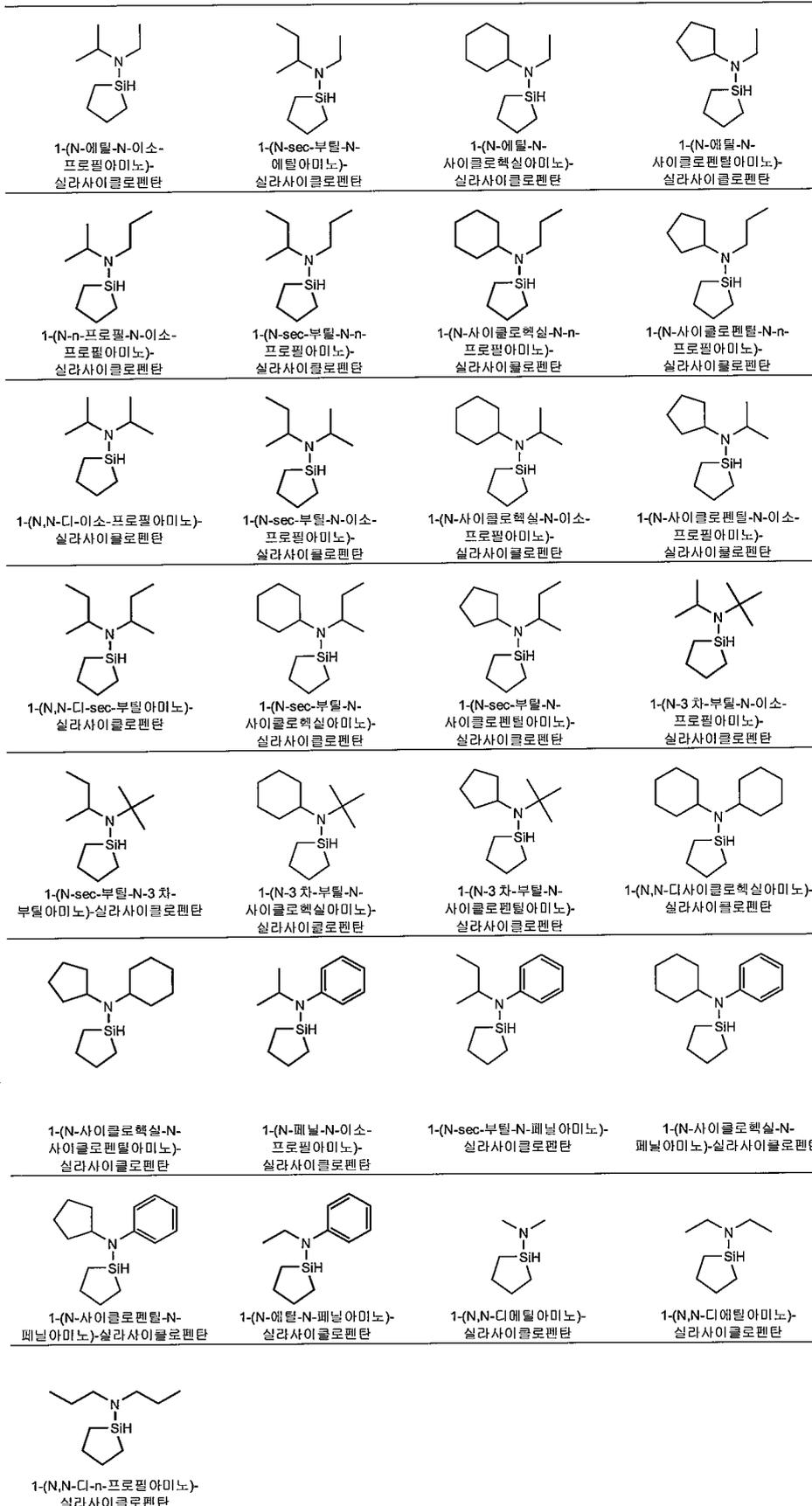
[0096]

[0097]

표 11. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 유기아미노-실라사이클로펜탄) 화합물



[0098]

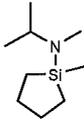
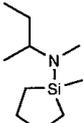
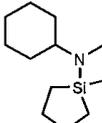
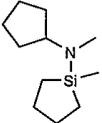
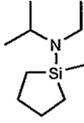
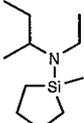
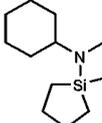
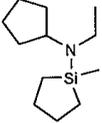
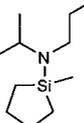
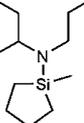
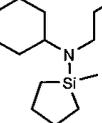
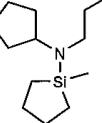


[0099]

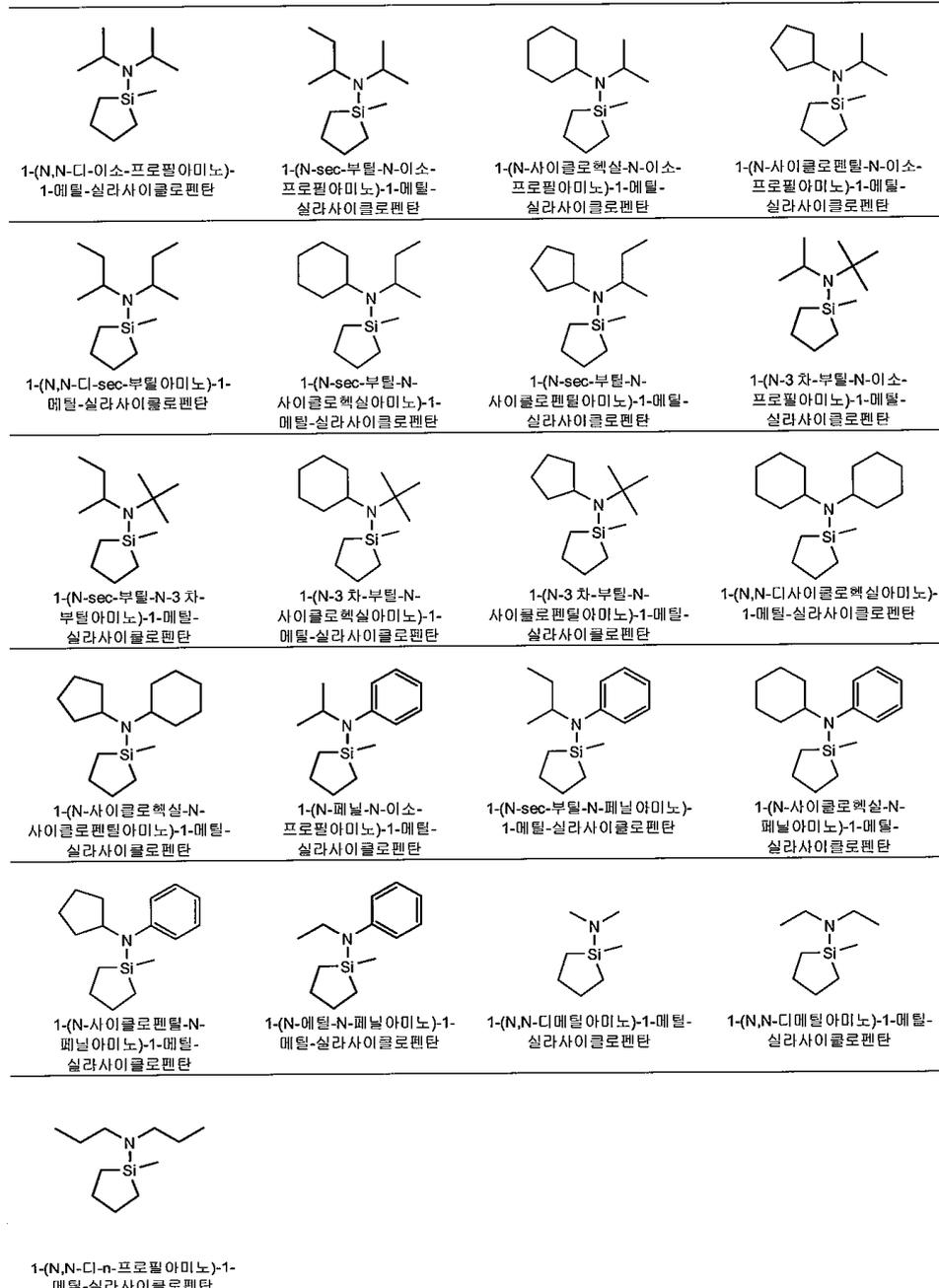
[0100]

[0101]

표 12. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 유기아미노-메틸실라사이클로펜탄) 화합물

			
1-(N-메틸-N-이소-프로필아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-sec-부틸-N-메틸아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-사이클로헥실-N-메틸아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-메틸-N-사이클로펜틸아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄
			
1-(N-메틸-N-이소-프로필아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-에틸-N-사이클로헥실아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-에틸-N-사이클로펜틸아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄
			
1-(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-sec-부틸-N-n-프로필아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-사이클로헥실-N-n-프로필아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄	1-(N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄

[0102]

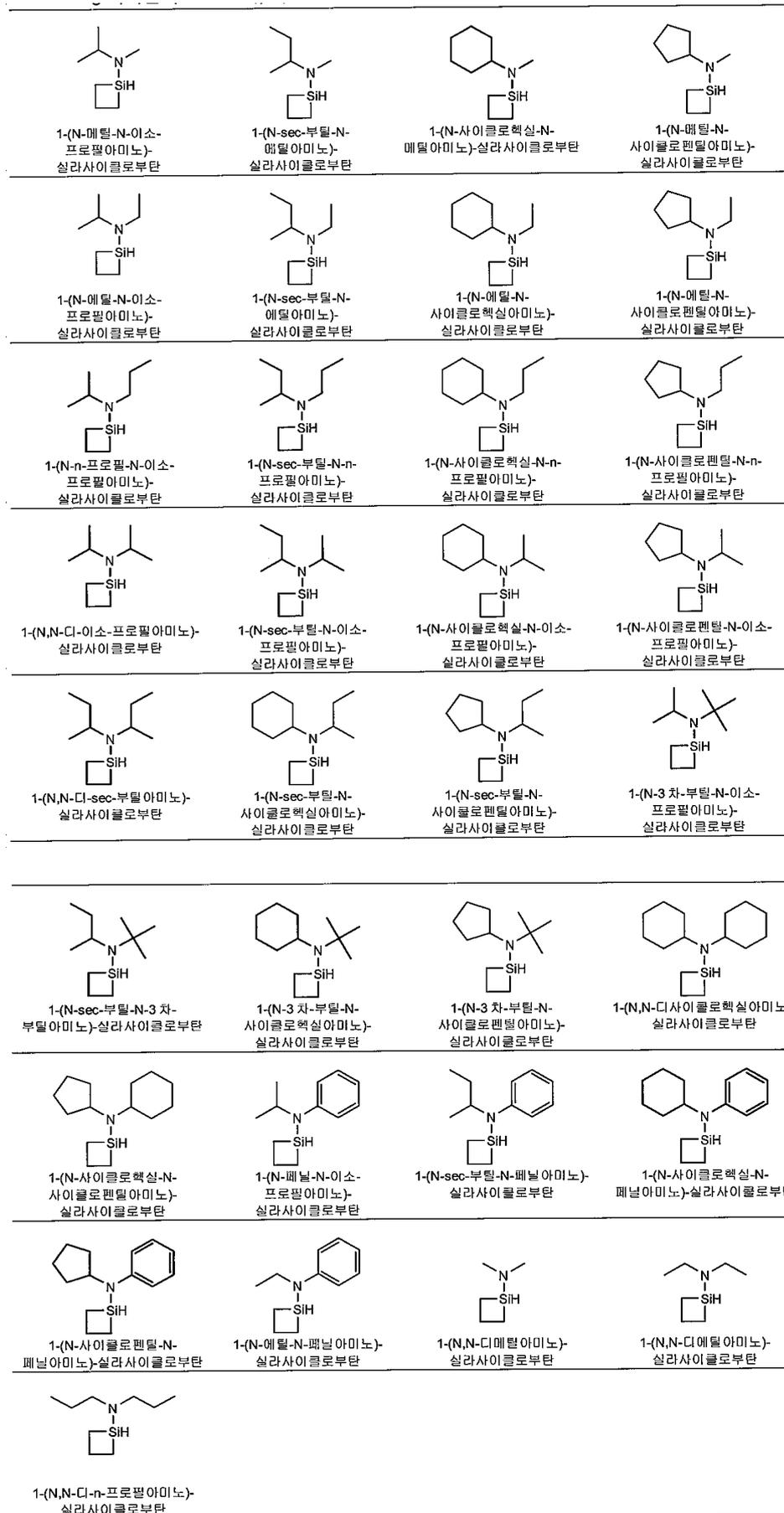


[0103]

[0104]

[0105]

표 13. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 사이클릭 4-원 고리를 지니는 유기아미노-실라사이클로부탄) 화합물



[0106]

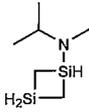
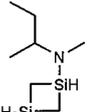
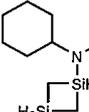
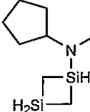
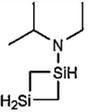
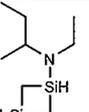
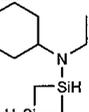
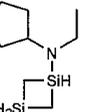
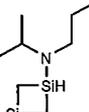
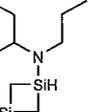
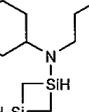
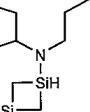
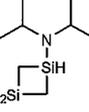
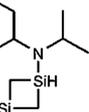
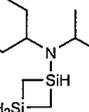
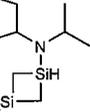
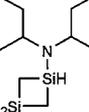
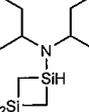
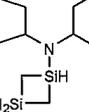
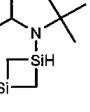
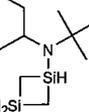
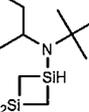
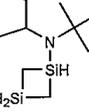
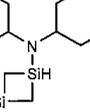
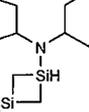
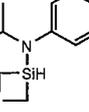
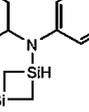
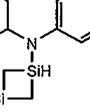
[0107]

[0108]

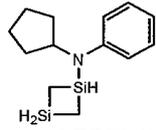
표 14. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 사이클릭 4-원 고리를 지니는 유기아미노-1,3-디실라사이클

로부탄) 화합물

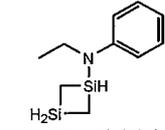
[0109]

			
1-(N-메틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-sec-부틸-N-메틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-사이클로헥실-N-메틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-메틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄
			
1-(N-에틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-에틸-N-사이클로헥실아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-에틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄
			
1-(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-sec-부틸-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-사이클로헥실-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-사이클로펜틸-N-n-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄
			
1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-사이클로헥실-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-사이클로펜틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄
			
1-(N,N-디-sec-부틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-sec-부틸-N-사이클로헥실아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-sec-부틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-3 차-부틸-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄
			
1-(N-sec-부틸-N-3 차-부틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-3 차-부틸-N-사이클로헥실아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-3 차-부틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N,N-디사이클로헥실아미노)-1,3-디실라사이클로부탄
			
1-(N-사이클로헥실-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-페닐-N-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-sec-부틸-N-페닐아미노)-1,3-디실라사이클로부탄	1-(N-사이클로헥실-N-페닐아미노)-1,3-디실라사이클로부탄

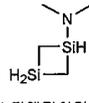
[0110]



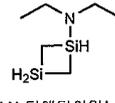
1-(N-사이클로펜틸-N-페닐아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



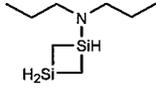
1-(N-에틸-N-페닐아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



1-(N,N-디메틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



1-(N,N-디에틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄

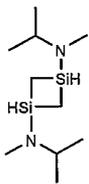


1-(N,N-디-n-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄

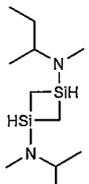
[0111]

[0112]

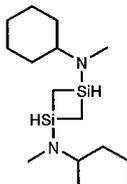
표 15. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 사이클릭 4-원 고리를 지니는 1,3-비스(유기아미노)-1,3-디실라사이클로부탄) 화합물



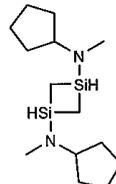
1,3-비스(N-메틸-N-이소프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



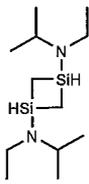
1,3-비스(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



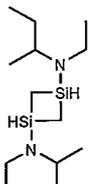
1,3-비스(N-사이클로헥실-N-메틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



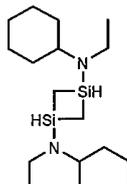
1,3-비스(N-메틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



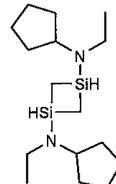
1,3-비스(N-에틸-N-이소프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄



1,3-비스(N-sec-부틸-N-에틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄

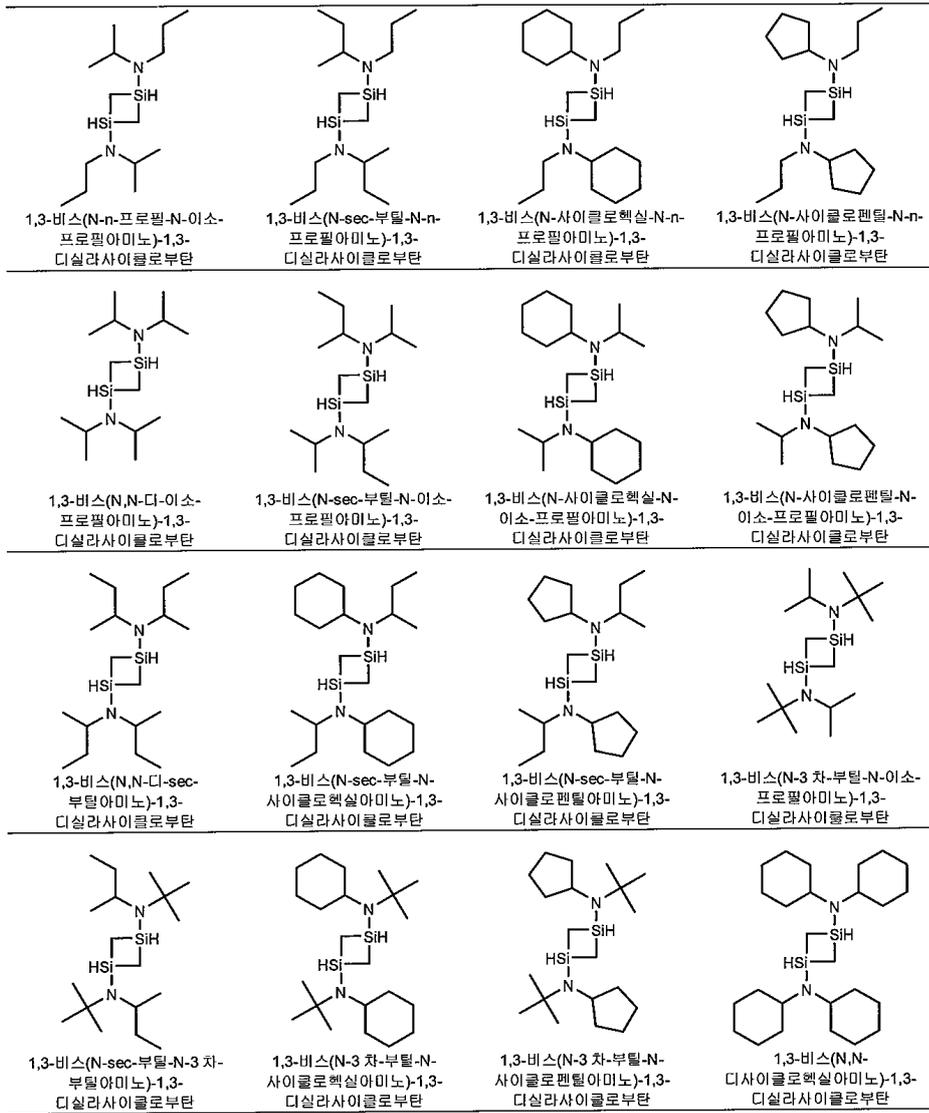


1,3-비스(N-에틸-N-사이클로헥실아미노)-1,3-디실라사이클로부탄

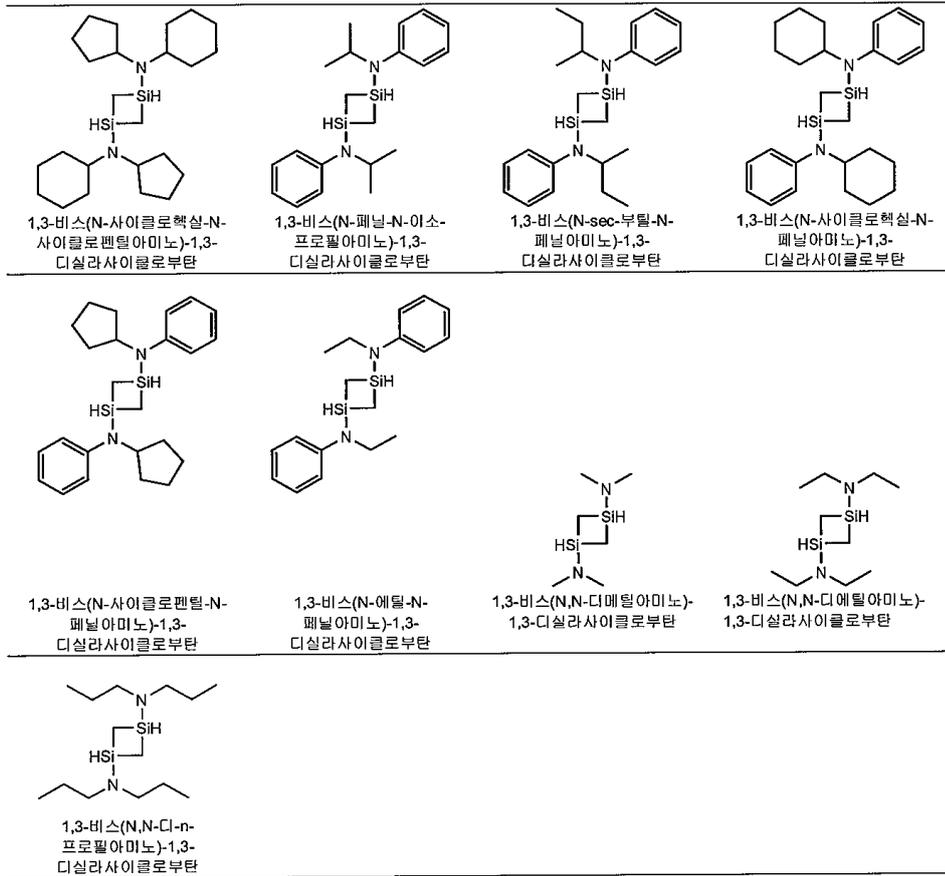


1,3-비스(N-에틸-N-사이클로펜틸아미노)-1,3-디실라사이클로부탄

[0113]



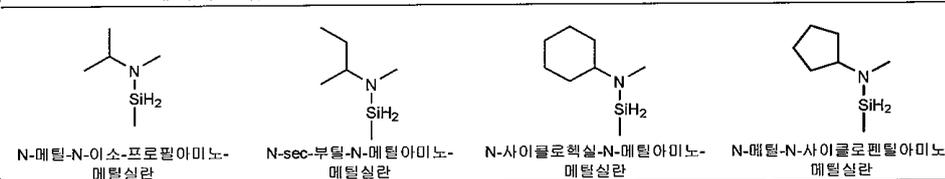
[0114]



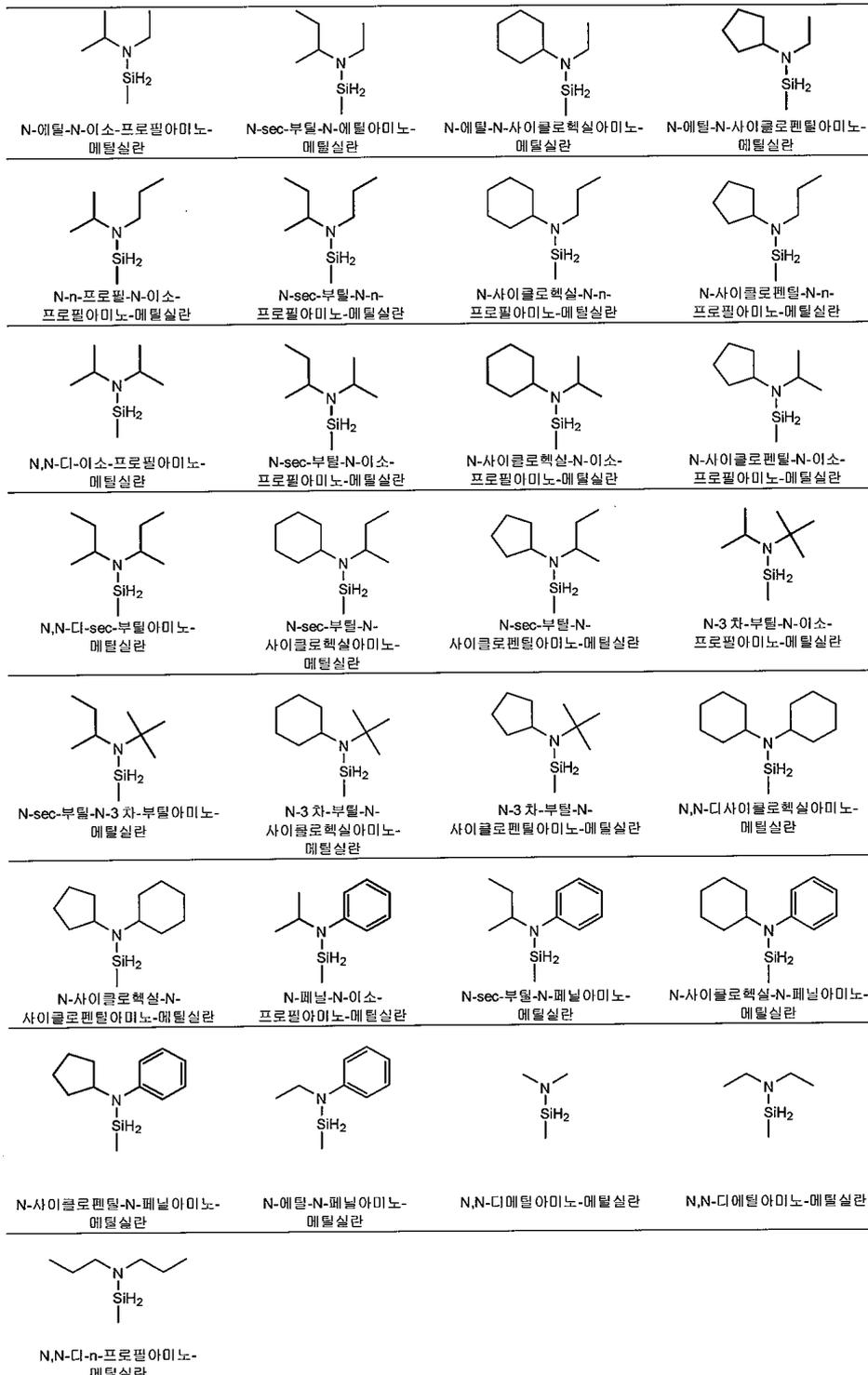
[0115]

[0116]

표 16. 예시적인 유기아미노카르보실란 (더욱 특히, 유기아미노-메틸실란) 화합물



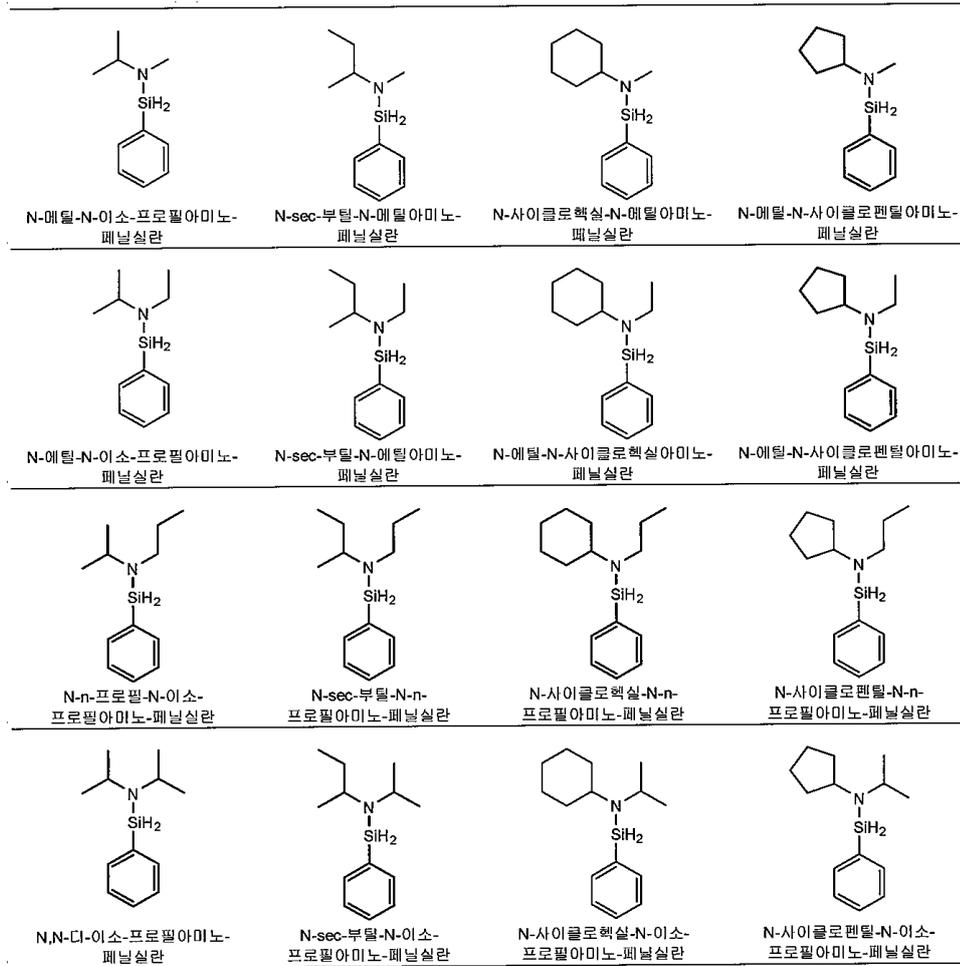
[0117]



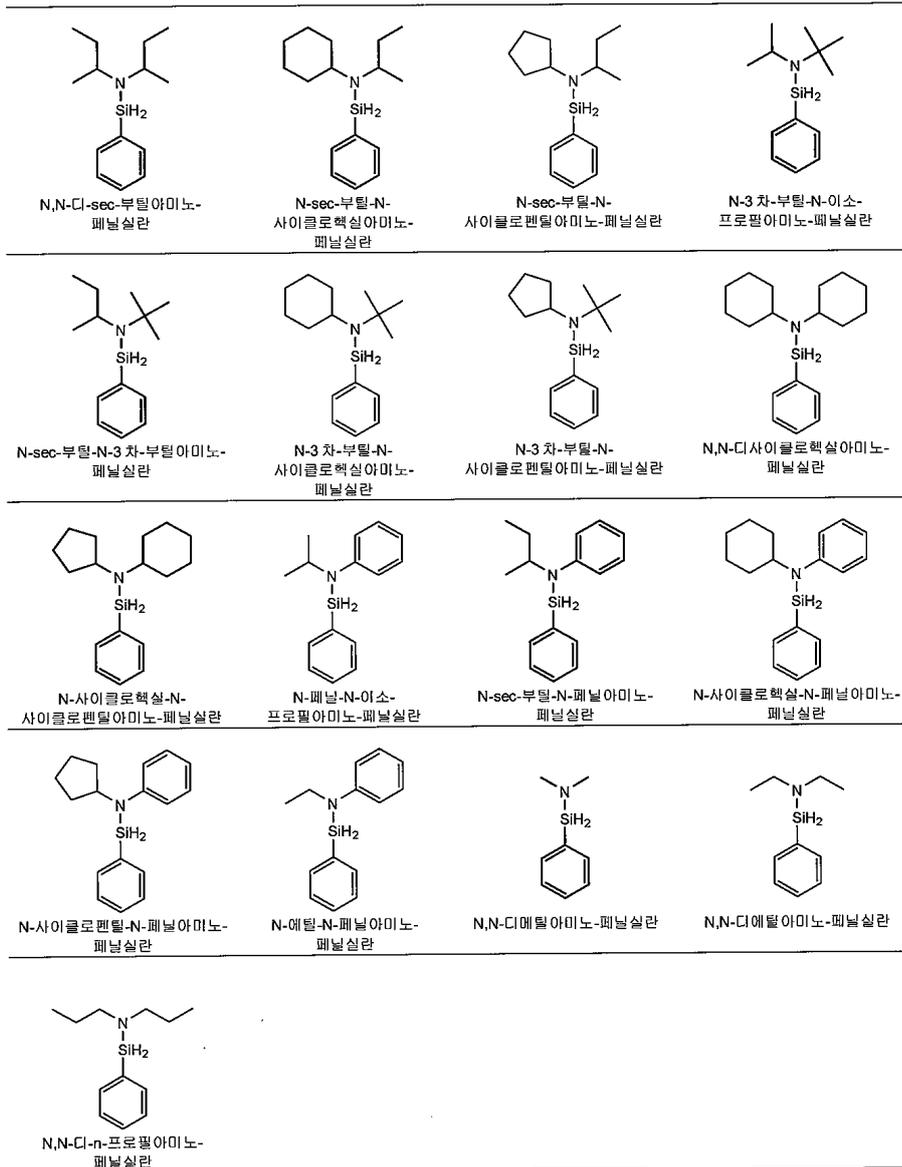
[0118]

[0119]

[0120] 표 17. 예시적인 유기아미노카르보실란(더욱 특히, 유기아미노페닐실란) 화합물



[0121]



[0122]

[0123]

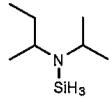
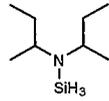
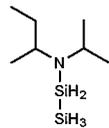
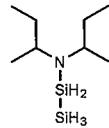
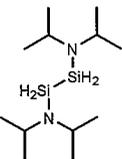
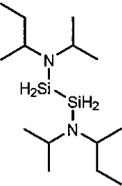
본원에 기재된 방법의 또 다른 구체예에서, 유기아미노실란, 유기아미노디실란 또는 유기아미노카르보실란으로부터 선택된 화합물은 양성자 공급원과 반응하여 유기아민을 제공한다. 이러한 구체예에서, 화합물을 양성자 공급원과 반응시키는 단계는 화합물의 정제 전에 또는 그 후에 수행될 수 있다. 시약은 순수하게 조합되거나, 대안적으로 용매(예, 양성자 공급원 또는 화합물 중 하나 이상이 용매에 용해된다)의 존재하에 조합될 수 있다. 과량의 양성자 공급원이 사용되어 반응을 완료시키거나, 정제 공정을 보조하거나, 이들 둘 모두를 실행할 수 있다. 대안적으로는, 약간 부족한 양성자 공급원이 사용되어 유기아민 생성물로부터 미반응된 양성자 공급원을 분리할 필요가 없을 수 있다. 한 가지 특정의 구체예에서, 양성자 공급원은 증기로서 유기아미노실란을 포함하는 반응 용액 내로 전달된다. 양성자 첨가 단계(예, 화합물과의 양성자 공급원의 반응)가 시약의 첨가를 위해서 및/또는 반응의 범위를 위해서 -50℃ 내지 150℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 일부 구체예에서, 양성자 첨가 단계는 열의 제거를 돕고 부반응을 방지하기 위해서 저온(0℃ 미만)에서 수행될 수 있다. 다른 구체예에서는, 의도된 양성자 첨가 반응을 완료시키기 위해서 높은 온도(30℃ 초과)가 바람직할 수 있다. 반응 시간은 5분에서 30분, 1시간(h), 6 시간, 12 시간, 24 시간 또는 그 초과까지의 범위일 수 있다. 양성자 첨가 반응 혼합물은 여과, 경사분리, 분리 깔대기, 증류, 흡착, 원심분리, 또는 그 밖의 수단에 의해서 분리될 수 있는 하나 이상의 상(액체-액체 또는 액체-고체)을 생성시킬 것으로 예상된다. 최종 유기아민 생성물의 정제는 증류, 컬럼 크로마토그래피, 가스 크로마토그래피, 승화, 결정화, 또는 다른 정제 공정에 의해서 달성될 수 있다.

[0124]

다음 실시예는 화합물, 예컨대, 이로 한정되는 것은 아니지만, 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 유기아미노카르보실란을 제조하기 위한 본원에 기재된 방법을 예시하고 있으며, 어떤 식으로든 그러한 방법을 제한하고자 의도되지 않는다.

- [0125] **실시예**
- [0126] 다음 실시예를 위해서, 가스 크로마토그래피(gas chromatography: GC-TCD), 질량 분광분석(GC-MS), 및 ^1H NMR 분광분석을 이용하여 적절하게 용액 조성을 확인하고 정량화하였다. 가스 크로마토그래피 분석을 TCD 구비된 HP-5890 Series II GC 및 $3\ \mu\text{m}$ 두께 SPB-5 매질을 함유하는 0.53mm 직경 \times 30m Supleco 컬럼을 사용하여 생성물 유출물에 대해서 수행하였다. 칼로라이드 분석을 샘플을 85°C 에서 물로 가수분해시키고 액체 상을 전도성 검출기가 구비된 메트롬 이온 크로마토그래피 계기(Metrohm Ion Chromatography instrument)내로 주입시킴으로써 수행하였다.
- [0127] **실시예 1: N,N-디-이소-프로필아미노실란의 합성(참조, 표 2)**
- [0128] 촉매 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ($0.10\ \text{g}$, $0.16\ \text{mmol}$)를 이민 N-이소-프로필이텐-이소-프로필아민($7.0\ \text{g}$, $71\ \text{mmol}$)에 용해시키고, 생성 용액을 40°C 에서 6 시간 동안 $82\ \text{psia}$ 에서 실리카 공급원 SiH_4 기체에 노출시켰다. 생성되는 반응 용액은 N,N-디-이소-프로필아미노실란을 함유하는 것으로 GC-MS에 의해서 측정되었다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: $131\ (\text{M}^+)$, $126\ (\text{M}-15)$, 116 , 110 , 98 , 88 , 74 .
- [0129] **실시예 2: N,N-디-이소-프로필아미노디실란의 합성(참조, 표 3)**
- [0130] 촉매 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ($0.10\ \text{g}$, $0.16\ \text{mmol}$)를 이민 N-이소-프로필이텐-sec-부틸아민($7.0\ \text{g}$, $71\ \text{mmol}$)에 용해시키고, 생성되는 용액을 40°C 에서 6 시간 동안 $102\ \text{psia}$ 에서 디실란 Si_2H_6 기체에 노출시켰다. 반응 용액은 N,N-디-이소-프로필아미노디실란을 함유하는 것으로 GC-MS에 의해서 측정되었다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: $161\ (\text{M}^+)$, $146\ (\text{M}-15)$, 128 , 114 , 104 , 88 , 72 .
- [0131] **실시예 3: 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄의 합성(참조, 표 5)**
- [0132] 실리카 공급원 1,4-디실라부탄($0.48\ \text{g}$, $5.3\ \text{mmol}$) 및 이민 N-이소-프로필이텐-이소-프로필아민($0.25\ \text{g}$, $2.5\ \text{mmol}$)의 혼합물을 질소-충전된 글로브박스에서 테트라하이드로퓨란(THF)($1\ \text{mL}$) 중의 촉매, 무수 NiCl_2 ($0.02\ \text{g}$, $0.15\ \text{mmol}$)의 교반 현탁액에 첨가하였다. 실온에서 2일 동안 교반한 후에, 생성되는 갈색 혼합물을 여과하여 촉매 침강물을 제거하고, GC 및 GC-MS에 의해서 최종 생성물 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄을 함유하는 것을 측정하였다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: $189\ (\text{M}^+)$, $188\ (\text{M}-1)$, $174\ (\text{M}-15)$, 159 , 144 , 130 , 102 .
- [0133] **실시예 4: 1-(N,N-디-sec-부틸아미노)-1,4-디실라부탄의 합성(참조, 표 5)**
- [0134] 실리카 공급원 1,4-디실라부탄($0.50\ \text{g}$, $5.54\ \text{mmol}$) 및 이민 N-sec-부틸이텐-sec-부틸아민($0.35\ \text{g}$, $2.75\ \text{mmol}$)의 혼합물을 THF($0.5\ \text{mL}$) 중의 촉매 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ ($0.02\ \text{g}$, $0.02\ \text{mmol}$)의 교반 용액에 첨가하였다. 1일 동안 교반한 후에, 이민이 완전히 소모되었으며, 생성되는 오렌지색 용액은 GC 및 GC-MS에 의해서 최종 생성물 1-(N,N-디-sec-부틸아미노)-1,4-디실라부탄을 함유하는 것으로 측정되었다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: $217\ (\text{M}^+)$, $202\ (\text{M}-15)$, 189 , 172 , 158 , 144 , 132 , 114 , 102 .
- [0135] **실시예 5: 1-(N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄의 합성(참조, 표 5)**
- [0136] 실리카 공급원 1,4-디실라부탄($0.50\ \text{g}$, $5.54\ \text{mmol}$) 및 이민 N-sec-부틸이텐-이소-프로필아민($0.32\ \text{g}$, $2.83\ \text{mmol}$)의 혼합물을 THF($0.5\ \text{mL}$) 중의 촉매 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ ($0.02\ \text{g}$, $0.02\ \text{mmol}$)의 교반 용액에 첨가하였다. 1일 동안 교반한 후에, 이민이 완전히 소모되었으며, 생성되는 오렌지색 용액은 GC 및 GC-MS에 의해서 최종 생성물 1-(N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄을 함유하는 것으로 측정되었다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: $203\ (\text{M}^+)$, $188\ (\text{M}-15)$, 174 , 158 , 144 , 130 , 119 , 102 .
- [0137] **실시예 6: 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1-메틸-실라사이클로펜탄의 합성(참조, 표 12)**
- [0138] 고체 촉매 $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($0.01\ \text{g}$, $0.03\ \text{mmol}$)를 실리카 공급원 1-메틸-1-실라사이클로펜탄($0.15\ \text{g}$, $1.5\ \text{mmol}$) 및 이민 N-이소-프로필이텐-이소-프로필아민($0.15\ \text{g}$, $1.5\ \text{mmol}$)의 혼합물에 첨가하였다. 2 주 후에, 담황색 반응 용액은 GC 및 GC-MS에 의해서 주요 생성물로서 1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1-메틸-1-실라사이클로펜탄을 함유하는 것으로 측정되었다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: $199\ (\text{M}^+)$, 179 , 164 , 148 , 134 , 122 , 107 , 91 , 81 , 77 .

- [0139] **실시예 7: N,N-디-이소-프로필아미노-페닐실란의 합성(참조, 표 17)**
- [0140] THF(1 mL) 중의 촉매 (Ph₃P)₃RhCl(0.01 g, 0.01 mmol)의 용액을 실리카 공급원 페닐실란(0.30 g, 2.77 mmol) 및 이민 N-이소-프로필이텐-이소-프로필아민(0.12 g, 1.21 mmol)의 교반 용액에 첨가하였다. 1일 동안 교반한 후에, 이민이 거의 완전히 소모되었으며, 생성되는 오렌지색 용액은 GC 및 GC-MS에 의해서 주요 생성물로서 N,N-디-이소-프로필아미노-페닐실란을 함유하는 것으로 측정되었다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: 207 (M+), 192 (M-15), 177, 164, 150, 134, 121, 107, 86, 72. 관찰된 소수 생성물은 N,N-디-이소-프로필아미노실란, 비스(N,N-디-이소-프로필아미노)실란, 및 디페닐실란을 포함한다.
- [0141] **비교예 8: 클로로실란을 사용한 N,N-디-n-프로필아미노디에틸실란의 합성**
- [0142] 유기아미노카르보실란을 제조하기 위한 통상의 방법: 클로로디에틸실란(18.5 g, 151 mmol)을 -50°C에서 헥산(250 mL) 중의 디-n-프로필아민(32.1 g, 317 mmol)의 교반 용액에 첨가하였다. 생성되는 백색 슬러리를 교반하면서 실온으로 가온하였다. 백색 고형물을 여과에 의해서 제거하고, 무색의 여액을 진공 증류에 의해서 정제하여 22.2 g의 N,N-디-n-프로필아미노디에틸실란을 얻었다. GC-MS는 다음 피크를 나타냈다: 187 (M+), 172 (M-15), 158, 144, 130, 116, 100, 87, 72. 이러한 생성물은 가수분해 후에 537 ppm의 클로라이드를 함유하는 것으로 측정되었다.
- [0143] **실시예 8: N,N-디-n-프로필아미노디에틸실란의 합성**
- [0144] 유기아미노카르보실란을 제조하기 위한 청구된 방법: THF 중의 촉매 (Ph₃P)₃RhCl(0.40 mL, 0.029 M, 0.012 mmol)의 용액을 실리카 공급원 디에틸실란(14.6 g, 165 mmol) 및 이민 N-n-프로필이텐-n-프로필아민(14.4 g, 145 mmol)의 교반 용액에 첨가하였다. 3일 동안 교반한 후에, 반응 용액을 진공 증류에 의해서 정제하여 21.4 g의 N,N-디-n-프로필아미노디에틸실란을 얻었다. 이러한 생성물은 가수분해 후에 22 ppm의 클로라이드를 함유하는 것으로 측정되어, 하이드로실릴화 경로가 출발 물질로서 클로로실란을 사용하는 경로보다 훨씬 덜 클로라이드로 오염됨을 입증하고 있다. 추가로, 무-할라이드 촉매가 하이드로실릴화에 사용되는 경우에 클로라이드(또는 다른 할라이드) 함량이 검출 불가능하게 감소될 수 있다.
- [0145] **실시예 9 내지 21: 추가의 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란 화합물의 합성**
- [0146] 추가의 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 및 유기아미노카르보실란이 실시예 1 내지 8과 유사한 양상을 통해서 제조되었고, GC-MS에 의해서 특성이 밝혀졌다. 각각의 화합물의 분자량(MW), 구조 및 상응하는 주요 MS 단편 피크가 표 18에 제공되어 이들을 확인시켜 주고 있다.
- [0147] 표 18. 이민의 하이드로실릴화를 통해서 합성된 유기아미노실란, 유기아미노디실란, 또는 유기아미노카르보실란 화합물

실시예	전구체 명칭	MW	구조식	MS 피크
9	N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노실란 (참조, 표 2)	145.32		145, 130, 116, 100, 88, 74
10	N,N-디-sec-부틸아미노실란 (참조, 표 2)	159.35		159, 144, 130, 114, 100, 88, 74,
11	N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노디실란 (참조, 표 3)	175.42		175, 160, 146, 128, 114, 104, 86, 72
12	N,N-디-sec-부틸아미노디실란 (참조, 표 3)	189.45		189, 174, 160, 142, 128, 118, 104, 86, 72
13	1,2-비스(N,N-디-이소-프로필아미노)디실란 (참조, 표 4)	260.57		260, 245, 229, 215, 187, 173, 158, 144, 128, 116, 100, 86
14	1,2-비스(N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노)디실란 (참조, 표 4)	288.63		288, 273, 259, 172, 158, 144, 130, 116, 100, 86, 72

[0148]

15	1-(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄 (참조, 표 5)	189.45		189, 174, 160, 144, 130, 116, 102, 86
16	1,4-비스(N-n-프로필-N-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄 (참조, 표 6)	288.63		288, 274, 260, 244, 230, 216, 201, 188, 173, 160, 144, 128
17	1,4-비스(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄 (참조, 표 6)	288.63		288, 287, 243, 229, 207, 188, 144, 130
18	1,4-비스(N-sec-부틸-N-이소-프로필아미노)-1,4-디실라부탄 (참조, 표 6)	316.68		316, 301, 281, 257, 243, 229, 215, 202, 186, 172, 158
19	1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-실라사이클로펜탄 (참조, 표 11)	185.39		185, 170, 154, 142, 128, 112, 99, 85, 70
20	1-(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄 (참조, 표 14)	187.43		187, 172, 159, 143, 130, 115, 101, 86, 73

[0149]

21	1,3-비스(N,N-디-이소-프로필아미노)-1,3-디실라사이클로부탄 (참조, 표 15)	286.61		286, 271, 243, 229, 213, 186, 172, 144, 128, 101, 87, 70
----	---	--------	--	--

[0150]