



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215 743

(11)(B 1)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 7/10

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 11 80
(21) (PV 7527-80)

(40) Zveřejněno 31 07 81
(45) Vydáno 15 08 84

(75)
Autor vynálezu
ČAPKA MARTIN ing. CSc.,
RMOUTIL MIROSLAV ing.,
ROSENBERG IVAN, ing.,
HOLÝ ANTONÍN RNDr. CSc., PRAHA

(54)
Triethoxysilyl- a diethoxysilylmethylsubstituované aminy a způsob jejich výroby

Předmětem vynálezu jsou triethoxysilyl- a diethoxysilylmethylsubstituované aminy obecného vzorce $(C_2H_5O)_2R^1SiR^2N(CH_3)_2$, kde představuje R^1 methyl- nebo ethoxyskupinu a R^2 $(CH_2)_5$ - nebo $(CH_2)_3C_6H_4O(CH_2)_2$ -skupinu. Tyto nové látky lze vyrobit například adicí triethoxysilanu nebo diethoxymethylsilanu na příslušné nenasycené terc. aminy typu $CH_2=CH(CH_2)_3N(CH_3)_2$ a $CH_2=CHCH_2C_6H_4OCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Reakci lze provádět bez rozpouštědla nebo v aprotickém rozpouštědle, výhodně za teploty 80 až 150 °C a v přítomnosti známých hydrosilylačních katalyzátorů, přednostně kyseliny hexachloroplatičité nebo tris(trifenylfosfan)chlororhodného komplexu. Poměr reaktantů se řídí stechiometrií reakce; lze však využít i přebytku některého reaktantu.

Popsané sloučeniny podle vynálezu značně ulehčují přípravu anorganických nosičů funkcionalizovaných terciární aminoskupinou.

Vynález se týká triethoxysilyl- a diethoxysilylmethylsubstituovaných terciárních aminů a způsobu jejich výroby.

Je známo, že při tzv. heterogenizování homogenních katalyzátorů na bázi komplexů přechodných kovů stejně jako v kapalinové chromatografii, afinitní chromatografii nebo vázání enzymů jsou nezbytné polymerní materiály substituované vhodnými ligandy. Jedním z takových ligandů jsou i terciární aminové skupiny, které byly dosud zaváděny především na organické polymery, neboť v případě anorganických materiálů bylo nutné použít řadu polymeranalogických reakcí. Sloučeniny podle vynálezu značně ulehčují přípravu anorganických nosičů funkcionalizovaných terciární aminoskupinou.

Podstatou vynálezu jsou triethoxysilyl- a diethoxymethylsilylsubstituované aminy obecného vzorce $(C_2H_5O)_2R^1SiR^2N(CH_3)_2$, kde představují R^1 methyl nebo ethoxyskupinu

$R^2 (CH_2)_5-$ nebo $-(CH_2)_3C_6H_4O(CH_2)_2-$
-skupinu a způsob jejich výroby.

Tyto nové látky lze vyrobit například adicí triethoxysilanu nebo diethoxymethylsilanu na příslušné nenasyčené terc. aminy typu



Reakci lze provádět bez rozpouštědla nebo v aprotickém rozpouštědle, výhodně za teploty 80 až 150 °C a v přítomnosti známých hydrosilylačních katalyzátorů, přednostně kyseliny hexachloroplatičité nebo tris(trifenylfosfan)chlororhodného komplexu. Poměr reaktantů se řídí stechiometrií reakce; lze však využít i přebytku některého reaktantu.

Dále uvedné příklady charakterizují látky podle vynálezu, aniž by jej vymezovaly, nebo omezovaly. Navážky jsou v hmotnostních dílech.

Příklad 1

Do reakční nádoby bylo předloženo 90 dílů triethoxysilanu a 1 díl 0,02 M roztoku kyseliny chloroplatičité a za míchání a zahřívání bylo přidáno 110 dílů allyl-2-(2-dimethylaminoethoxy)benzenu. Po odeznění exothermní reakce byla reakční směs zahřívána na 150 °C ještě 4 hodiny a poté vakuově destilována. Bylo získáno 94 dílů (48 %) 3'-(triethoxysilyl)propyl-2-(2'-dimethylaminoethoxy)benzenu, t.v. 115 °C/13 Pa. Pro $SiC_{19}H_{35}O_4N$ (m.h. 369,6) vypočteno 61,7 % C, 9,5 % H, nalezeno 61,4 % C, 9,2 % H.

Příklad 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo triethoxysilanu byl použit diethoxymethylsilan. Bylo získáno 45 mol % 3'-(diethoxysilylmethyl)propyl-2-(2'-dimethylaminoethoxy)benzenu, t.v. 120 °C/25 Pa. Pro $SiC_{18}H_{33}O_3N$ (m.h. 339,6) vypočteno 63,7 % C, 9,8 % H, nalezeno 64 % C, 9,9 % H.

Příklad 3

Do reakční nádoby bylo předloženo 135 dílů (5-(dimethylamino)-1-pentenu a 1 díl tris(trifenylfosfan)chlororhodného komplexu. Za míchání a zahřívání bylo přidáno 200 dílů triethoxysilanu. Po odeznění exothermní reakce byla směs zahřívána po 3 h na 150 °C. Vakuovou destilací reakční směsi bylo získáno 120 dílů (43 %) 5-(dimethylamino)pentyltriethoxysilanu, t.v.

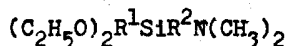
73 až 80 °C/13 Pa. Pro $\text{SiC}_{13}\text{H}_{31}\text{NO}_3$ (m.h. 277,5) vypočteno 10,1 % Si, 56,3 % C, 11,3 % H, nalezeno 10,5 % Si, 56 % C, 11,5 % H.

Příklad 4

Příklad 3 byl zopakován s tím rozdílem, že místo triethoxysilanu byl použit methyldiethoxysilan. Bylo získáno 51 mol % $\left[5\text{-(dimethylamino)pentyl}\right]$ -methyldiethoxysilanu (vztaženo na nenasycený amin), t.v. 65 až 72 °C/11 Pa. Pro $\text{SiC}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}_2$ (m.h. 247,5) vypočteno 11,3 % Si, 58,2 % C, 11,8 % H a nalezeno 11,8 % Si, 58,5 % C a 12 % H.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Triethoxysilyl- a diethoxysilylmethylsubstituované aminy obecného vzorce



kde představuje R^1 methyl- nebo ethoxyskupinu a

R^2 $(\text{CH}_2)_5$ - nebo $-(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2$ -skupinu.

2. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{R}^1\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$, kde R^1 má shora uvedený význam, podle bodu 1, vyznačený tím, že se na nenasycenou sloučeninu vzorce $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ aduje organokřemičitý hydrid obecného vzorce $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{R}^1\text{SiH}$, kde R^1 má význam uvedený v bodě 1, při teplotě 100 až 150 °C v přítomnosti tris(trifenylfosfan) chlorhodného komplexu jako katalyzátoru.
3. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{R}^1\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, kde R^1 má shora uvedený význam, podle bodu 1, vyznačený tím, že se na nenasycenou sloučeninu vzorce $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2$ aduje organokřemičitý hydrid obecného vzorce $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{R}^1\text{SiH}$, kde R^1 má význam uvedený v bodě 1, při teplotě 80 až 150 °C v přítomnosti kyseliny chloroplaticité jako katalyzátoru.