

## Trimethyl- 및 Triphenyl-metal(IV<sub>A</sub>) Diethylamide 와 Phenylisocyanate 의 반응

徐培錫<sup>†</sup> · 金俊鎬 · 李明載 · 金甲周 · 李日珪\*

가톨릭대학 의학부 화학과

\*중앙대학교 문리과대학 화학과

(1988. 6. 3 접수)

## The Reactions of Trimethyl- and Triphenyl-metal(IV<sub>A</sub>) Diethylamide with Phenylisocyanate

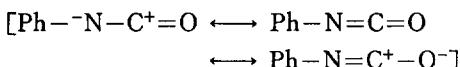
Bae-Seok Seo<sup>†</sup>, Jun-Ho Kim, Myung-Jae Lee, Ghap-Ju Ghim, and Il-Kyu Lee\*

Department of Chemistry, Catholic University Medical College, Seoul 137-040, Korea

\*Department of Chemistry Chung-ang University, Seoul 156-070, Korea

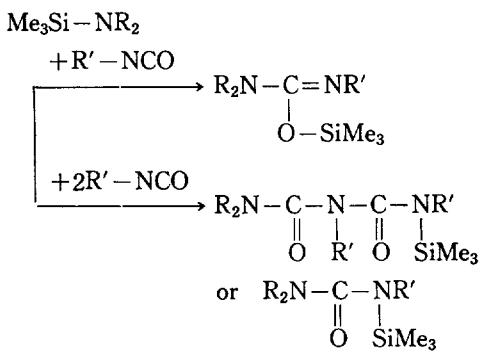
(Received June 3, 1988)

heterocummulene 기를 가진 phenyl isocyanate 는 다음과 같은 공명구조를 가지고 있다.



따라서 쉽게 단독으로 polymerization 등의 반응을 일으킬 것으로 생각되나, 일반적인 조건하에서는 단독으로는 어떠한 반응도 일으켰다는 보고가 없다. 그러나 pyridine 등 염기성이 있는 극성 용매중에서는 쉽게 cyclic dimer 혹은 cyclic trimer 를 형성한다는 사실이 보고되어 있다<sup>1~5</sup>. 더우기 trialkylphosphine 등을 촉매로 하여 -20°C ~ -100°C 정도의 극저온에서 반응시키면 분자량 60,000 정도인 N-substituted 1-nylon 류의 chain polymer 를 형성한다는 사실도 밝혀져 있다<sup>6</sup>. R<sub>3</sub>M-X(R=Me, Ph 등; M=Si, Ge, Sn, Pb; X=OR, NR<sub>2</sub>, PR<sub>2</sub>, SR 등) 형인 organometal-substituted base 를 촉매로 한 phenyl isocyanate 의 반응에서도 이와 유사한 반응을 일으킬 것이 기대된다. 그러나 이를 유기금속 친화 염기들은 phenylisocyanate 와의 반응에서 저온에서 1:1 혹은 1:2 첨가체가 형성된다는 많

은 보고들이 있다<sup>7~11</sup>. 이들 첨가체의 구조는 확실하게 알 수는 없으나, 다음과 같은 구조들의 가능성이 논의되고 있다<sup>8</sup>. 그러나 고온에서는



phenylisocyanate 가 계속적으로 첨가되어 cyclic dimer 혹은 cyclic trimer 가 형성된다는 사실이 보고되어 있다<sup>9~20</sup>.

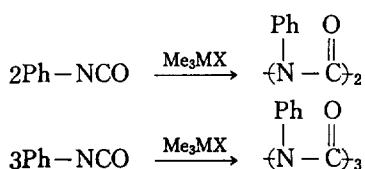


Table 1. Percent conversion of phenylisocyanate. 1:500 mole reacted for 6 days in 1:500 mole ratio

Catalysts Product	100°C		150°C		200°C*		
	I	II	I	II	III	II	III
Me <sub>3</sub> SiNEt <sub>2</sub>	10			10	8	20	20
Me <sub>3</sub> GeNEt <sub>2</sub>	12			20	5	35	30
Me <sub>3</sub> SnNEt <sub>2</sub>		100		89	11	80	20
Me <sub>3</sub> PbNEt <sub>2</sub>		100		90	10	88	12
Ph <sub>3</sub> SiNEt <sub>2</sub>	15		10	15		22	20
Ph <sub>3</sub> SnNEt <sub>2</sub>		100		100		100	

I : diphenyluretidine-2, 4-dione. II : triphenylisocyanurate. III : diphenylcarbodiimide. \* 1 reacted for 1 day.

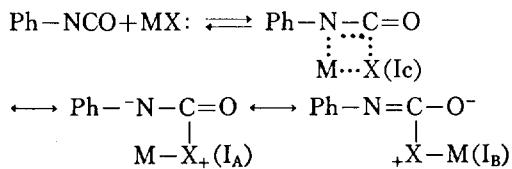
(M : Si, Ge, Sn, Pb)

(X : OR, NMe<sub>2</sub>, etc)

본 연구에서는 trimethylsilyldiethylamine, trimethylgermyldiethylamine, trimethylstannyl-diethylamine, trimethylplumbyldiethylamine, triphenylsilyldiethylamine 및 triphenylstannyl-diethylamine을 phenylisocyanate와 각각 1:500 mole비로 반응시키고 (Table 1), 그 결과로부터 이들 반응의 mechanism을 고찰하였다. 표에서 알 수 있듯이 금속의 종류에 따른 반응성은 Si  $\leq$  Ge  $\leq$  Sn  $\leq$  Pb의 순으로 증가하였다. 일반적으로 전기음성도는 측정방법에 따라 크게 달라지는데<sup>21</sup>, 본보의 반응에서는 그 반응성의 순서로 미루어 제 IV<sub>A</sub>족 금속의 전기음성도가 Si  $\leq$  Ge  $<$  Sn  $\leq$  Pb의 순으로 작아지는 것으로 유추되었다. 이 때 Si와 Ge의 반응성에 그다지 큰 차이를 보이지 않은 것은 이들 금속과 Hetro원자간의 결합에 (p-d)<sub>z</sub> 결합의 존재 가능성이 있으며 그 크기가 Si 및 Ge의 경우 상당히 커서 M-N(M:Si, Ge)간의 결합이 감소하여 nucleophile로서의 작용이 크게 둔화되었기 때문으로 생각된다. 이는 Eaborn 등<sup>22</sup>이 Me<sub>3</sub>M-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SnMe<sub>3</sub>의 함수 methanol 중에서의 과염소산에 의한 Sn-Ph bond의 dissociation 반응의 상대 속도가 Sn : 3.21, Ge : 1.35, Si : 1.00이라고 보고한 사실과도 잘 일치한다. 이와 같은 전기음성도의 순서는 Et<sub>3</sub>M(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOEt의 가수분해 반용에서도 보고된 바 있다<sup>23</sup>.

한편 금속에 전자흡인성 phenyl기가 결합되어 있을 경우, 금속과 hetro원자간의 (p-d)<sub>z</sub>

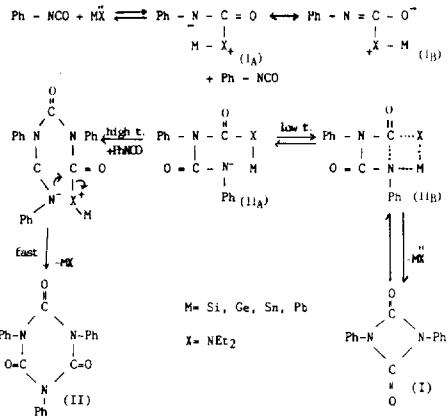
back bonding을 안정화하여 극성을 약화시킬 수 있기 때문에 반응이 느릴 것으로 생각되었으나 실제로에는 phenyl 치환체 쪽의 반응이 methyl 치환체보다 약간 빨랐다. 이와 같은 사실로 미루어 볼 때, 극성 유기금속화합물이 phenylisocyanate를 공격하여 첨가체를 형성한 후 저온에서는 Ic와 같이 전자비편재에 의해 안정할 수 있으나



상대적으로 온도가 상승하면 분자운동이 활발해지기 때문에 자유회전이 가능한 zwitterion(I<sub>A</sub>) 상태로 되며 이와 같은 상태에서는 보다 bulky한 phenyl 치환체쪽의 운동량이 크기 때문에 보다 안정할 수 있어서 반응성이 오히려 증대된 것으로 풀이된다.

또한 100°C 이하의 저온에서는 dimerization이 우세하였으나 고온에서는 trimer의 생성이 유리하였다. 이와 같은 사실은 dimerization 보다 trimerization이 훨씬 높은 activation energy를 필요로 하는 것을 의미한다. 그렇기 때문에 본 실험의 조건 하에서 trimerization이 비가역적이었던 것으로 생각된다. 이상에서 논의한 여러 사실로부터 Scheme I과 같은 mechanism을 추정하였다.

즉 organometal substituted base가 phenylisocyanate를 공격하면 I<sub>A</sub>, I<sub>B</sub>와 같은 공명혼성체를 형성한 후 I<sub>A</sub>가 계속 phenylisocyanate를 공격



Scheme 1.

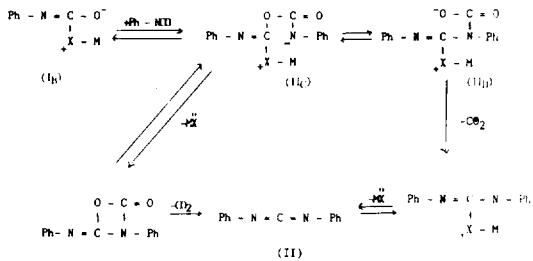
하여 dimer 혹은 trimer 를 형성하는 것으로 생각된다.

이 때 저온에서는 cyclic dimer인 diphenyluretidine-2,4-dione(I)만이 주로 생성되며 또한 반응이 완결되지 않는 점으로 미루어 phenylisocyanate 와 metal substituted base 의 2: 1 adduct (II<sub>A</sub>)가 저온에서는 II<sub>B</sub> 와 같이 전자비편재화에 의해 안정되기 때문에 제 3의 phenyliso-cyanate 분자가 삽입되는 대신 dimer 와 평형을 이루는 것으로 생각된다.

그러나 고온에서는 분자운동이 활발하여지기 때문에 II<sub>A</sub>에서 바로 제 3의 phenylisocyanate 가 insertion 된 후 유기금속화합물이 이탈하여 열역학적으로 안정한 cyclic trimer, triphenyliso-cyanurate(II)가 생성되는 것으로 보인다.

한편 150°C 이상의 고온에서는 diphenylcarbodiimide 가 부생하였다. 그러나 phenyl 치환체의 경우 150°C에서는 이 화합물이 생성되지 않았는데 그 까닭은 아마도 전자흡인성 phenyl 기가 탈탄산에 불리하게 작용했기 때문인 것으로 생각된다.

즉 diphenylcarbodiimide 의 생성 mechanism 은 I<sub>B</sub> 가 phenylisocyanate 를 공격하면 II<sub>C</sub> 혹은 II<sub>D</sub> 가 가역적으로 생성되고 충분한 조건이 되면 탈탄산되어 diphenylcarbodiimide 를 형성하는 것으로 생각된다(Scheme 2).



Scheme 2.

이 때 중간체 II<sub>C</sub> 를 경우하는 경로와 II<sub>D</sub> 를 경유하는 경로는 서로 경쟁할 것으로 생각된다. 다만 II<sub>D</sub> 를 경유하는 경우에는 계속적으로 diphenylcarbodiimide 혹은 미반응의 phenylisocyanate 등이 여기에 삽입되어 phenyliminotriazine 류가 생성되어야 할 것으로 보이나 본 연구에서는 이들 물질을 확인할 수 없었다. 따라서 어느 경로를 택할 것인가는 주로 base 의 종류에 의존할 것으로 생각된다.

이 연구는 1987년도 문교부 및 가톨릭 중앙의료원 학술 연구조성비의 보조로 이루어진 것임.

### 인 용 문 헌

1. A. Davies, *Macromol. Chem.*, **66**, 196 (1963).
2. C. J. Brown, *J. Chem. Soc.*, 2931 (1955).
3. A. W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, **3**, 761 (1870).
4. H. L. Snape, *J. Chem. Soc.*, **49**, 254 (1886).
5. D. H. Chadwick and T. C. Allen, *U. S. Patent* 2, 733, 254 (1956).
6. V. E. Shashoua, W. Sweeny and R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960).
7. W. Fink, *Chem. Ber.*, **97**, 1433 (1964).
8. J. F. Klebe, J. B. Bush, Jr. and J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4400 (1964).
9. D. Y. Zhinkin, M. M. Morgunova, K. K. Popkov and K. A. Andrianov, *Dokl. Acad. Nauk. S. S. R.*, **158**, 641 (1914).
10. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 5238 (1965).
11. H. Schumann, P. Jutzi and M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **77**, 812 (2962).

12. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 6858 (1965).
13. K. Itoh, K. Matsuzaki and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C) 2790 (1968).
14. R. F. Hudson and R. J. G. Searles, *J. Chem. Soc.*, (C) 1349 (1968).
15. E. W. Abel and I. H. Sabherwal, *J. Chem. Soc.*, (A) 1105 (1968).
16. I. K. Lee and S. Sakai, *J. Chem. Soc.*, (C) 2007 (1969).
17. S. Y. Han, Y. H. Park, D. T. Lee and I. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 17, 188 (1973).
18. S. Y. Han and I. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*,
19. B. S. Sco and I. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 24, 393 (1980).
20. S. W. Park and I. K. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 27, 53 (1983).
21. A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 5, 269 (1985).
22. R. W. Bott, C. Eaborn and D. R. M. Walton, *J. organometal. Chem.*, 2, 154 (1964).
23. F. Rijkens, M. J. Janssen, W. Drenth and G. J. M. van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 2, 347 (1964).