

Trimethylsilylamine 및 Trimethylstannylamine 과 Phenylisocyanate 와의 반응

金甲周¹ · 李日珪

중앙대학교 문리과대학 화학과

(1980. 12. 18 접수)

The Reactions of Trimethylsilylamines and Trimethylstannylamines with, Phenylisocyanate

Ghap-Ju Ghim¹ and Il-Kyu Lee

Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 151, Korea

(Received Dec. 18, 1980)

요 약. Trimethyldiethylaminosilane, trimethylanilinosilane, trimethyldiethylaminostannane 및 trimethylanilinosilane 을 phenylisocyanate 와 20, 50, 100 및 150 °C 에서 각각 3 일간 반응시켰다. 모든 경우, 100 °C 이하에서는 triphenylisocyanurate 만이, 150 °C 이상에서는 triphenylisocyanurate 와 함께 diphenylcarbodiimide 도 상당량 생성되었다.

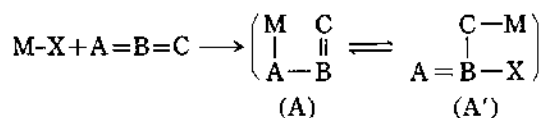
그 반응속도는 silane 의 경우는 anilino 화합물이 diethylamino 화합물보다 빨랐으나, stannane 의 경우에는 anilino 화합물이 diethylamino 화합물보다 오히려 늦었다.

ABSTRACT. Trimethyldiethylaminosilane, trimethylanilinosilane, trimethyldiethylaminostannane and trimethylanilinosilane were reacted with phenylisocyanate at various temperatures.

All the reactions below 100 °C gave only triphenylisocyanurate, but above 150 °C, diphenylcarbodiimide also was produced considerably. The reaction rate of anilinosilane was faster than that of aminosilane, but in the case of stannanes, the amino compound was more reactive.

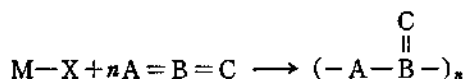
제 4 족 유기 금속화합물과 heterocumulene 기 사이의 첨가 및 첨가-이탈반응에 관하여 많은 연구가 보고되어 있다.¹⁻⁴

극성 유기금속화합물(M-X)이 acceptor(A=B=C)와 반응할 때에 다음과 같은 1:1 첨가체(A)가 가능하며 그 1,3-transfer 체(A')와 토오 토메리화 한다는 사실이 밝혀져 있다.⁵⁻⁸



또한 acceptor 의 어느 한 쪽에 전자 흡인성기가 있을 때에는 이들 첨가체 A 에 대해 계속적인 첨가가 일어나고 이어서 이탈반응을 일으켜

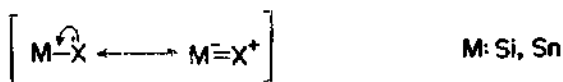
다음과 같은 고리 중합체가 형성된다는 사실도 밝혀져 있다.^{3,4,9}



특히 acceptor 가 phenylisocyanate 인 경우에는 그 1,3-transfer 체인 A' 가 고온에서 한 분자의 acceptor 분자만을 받아들인 후 탈탄산되어 diphenylcarbodiimide 를 형성한다는 보고도 있다.^{7,10}

이와 같이 이들 화합물이 다양한 반응을 보이는 것은 금속(M) 자체의 acceptability 가 현저히 낮은 까닭에 그 반응성이 주로 극성기(X)의 친핵성에 크게 의존하기^{11,12} 때문이다. 또한 제 4

족 원소들은 다음과 같은 (p-d)_π 상호작용이 반응성에 크게 기여할 것으로 생각된다.

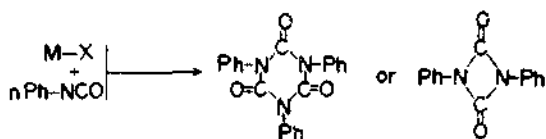


특히 Si-N의 경우 이 효과가 현저하여 여러 연구자들이 이와 같은 (p-d)_π overlap에 관해 보고한바 있다^{8,13,14}. 그러나 Zuckerman 등은 trimethylmetallylphenylamine (Me₃M-¹⁵NH-C₆H₅; M=Si¹⁵, Sn^{15,16})의 J(¹⁵NH)값을 검토하고 이전의 학설과 달리 (p-d)_π overlap가 그다지 크지 않다고 보고한 것은 매우 흥미롭다.

저자는 trimethyldiethylaminosilane, trimethylanilinosilane, trimethyldiethylaminostannane 및 trimethylanilinosannane을 각각 phenylisocyanate와 여러 온도에서 반응시키고 그 결과를 고찰하고자 한다.

Me₃Si-NEt₂, Me₃Si-NHPh, Me₃Sn-NEt₂ 및 Me₃Sn-NHPh을 각각 20, 50, 100 및 150 °C에서 3일간 반응시켰을 때 그 반응속도 및 생성 분포는 크게 달랐으나, 100 °C 이하의 저온에서는 phenylisocyanate의 고리삼합체인 triphenylisocyanurate만이, 150 °C 이상 고온에서는 triphenylisocyanurate와 함께 diphenylcarbodiimide가 얻어졌다.

이때 중합반응의 생성물이 삼합체인 triphenylisocyanurate로 국한되어 있는 것은 이 반응의 속도 결정단계가 phenylisocyanate의 insertion 단계가 아니고 insertion이 끝나고 시료인 M-X가 이탈되는 단계이며 또한 열역학 지배반응이기 때문이라고 생각된다.

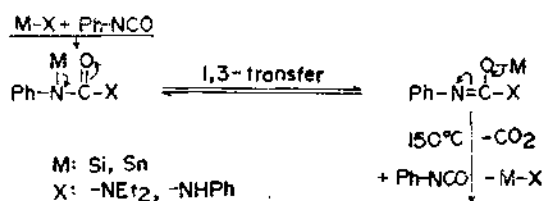


preferred not preferred

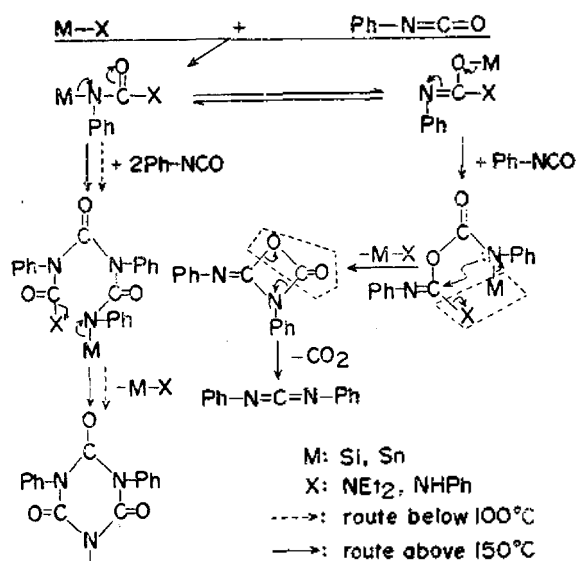
즉 여기서 carbonyl 탄소가 sp² 궤도 혼성을 이루므로 그 결합각은 120°로 되어 벤젠형의 6-원자 고리를 형성할 때가 가장 안정하며 다른 경우에는 대부분 큰 angle strain을 받게 된다. 따라서 이때 triphenylisocyanurate만이 생성되

는 것으로 생각된다.

한편 diphenylcarbodiimide는 150 °C 이상의 고온에서만 형성되었으나, 1:1 첨가체의 1,3-transfer는 저온에서도 가능하므로^{5~8,17} 1,3-transfer체에 대한 제 2의 phenylisocyanate 분자의 insertion과 탈탄산이 150 °C 이상의 고온에서만 가능하다는 것을 의미한다.



이 반응의 결과를 종합해 보면 Scheme 1과 같다.



Scheme 1.

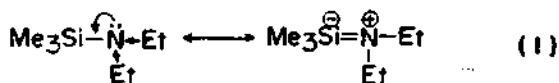
Table 1. Conversion ratios of Ph-NCO by Si-N, %.

Temp. (°C)	20	50	100	150
Me ₃ -Si-NEt ₂	41	73	100	68 (32)*
Me ₃ Si-NHPh	100	100	100	90 (10)*

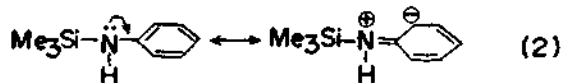
*Diphenylcarbodiimide

한편 Table 1에서 알 수 있듯이 phenylisocyanate와 trimethyldiethylaminosilane 및 trimethylanilinosilane 간의 반응에서는 두개의 ethyl기를 가지는 aminosilane의 경우가 phenyl기를 가지는 anilinosilane의 경우보다 그 열거성이 현저히 크기 때문에 aminosilane의 반응이 훨씬 빠를것으로 예상하였으나 실제의 결과는 그 반대였다.

이와 같은 결과는 aminosilane의 경우 다음 식 1과 같이 ethyl기의 전자공여성으로 Si-N간의 (p-d) π overlap가 더욱 더 용이해짐으로 Si-N간의 결합극성이 약화된 데에 기인하는 것으로 생각된다.



Anilinosilane의 경우는 식 2와 같이 전자 흡인성 phenyl기의 π 결합계와 N의 비공유전자쌍이 짝지어 짐으로 오히려 phenyl기에 대한 M-effect가 나타나 Si-N간의 (p-d) π overlap가 억제되어 극성이 강화되고 결합력이 감소되었기 때문에 반응성이 증대된 것으로 해석된다.



그러나 aminostannane과 anilinstannane의 경우에는 silane 때와는 정반대되는 현상을 나타내었다.

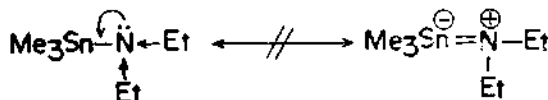
즉 Table 2에서 보여주는 바와 같이 이 반응에서 aminostannane의 반응이 anilinstannane의 반응보다 현저히 빨라졌다. 이와 같은 사실은 stannane의 경우는 silane 때와 달리 (p-d) π overlap이 그다지 크게 작용하지 않았다는 것을 의

Table 2. Conversion ratios of Ph-NCO by Sn-N, %.

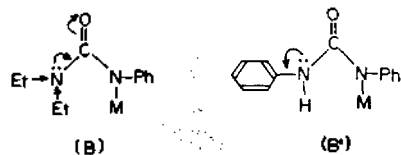
Temp. (°C)	20	50	100	150
Me ₃ Sn-NEt ₂	79	100	100	59 (41)*
Me ₃ Sn-NHPh	21	69	100	80 (20)*

*Diphenylcarbodiimide

미한다. 이처럼 stannane 때에 (p-d) π overlap가 작용하지 못하는 것은 Sn의 부피가 커짐으로 해서 Sn의 상대적 전자친화력이 크게 감소한 때문이라고 생각된다.



또한 150°C의 반응에 있어서 어느 경우에도 amino 화합물쪽이 anilino 화합물쪽보다 carbodiimide의 생성이 우세하였는데, 이것은 생성된 1:1 첨가체에 있어서, 전자공여성기를 가지는 amino 화합물의 경우 (B)에는 산소에 대한 강한 M-effect를 나타냄으로 인하여 1,3-transfer가 매우 촉진되지만 전자흡인성 phenyl기를 가지는 anilino 화합물 (B')은 반대로 phenyl기의 전자흡인성 효과가 더 크게 작용하여 1,3-transfer가 억제되기 때문인 것으로 생각할 수 있다.



실 험

모든 반응은 건조한 질소 기류를 통하면서 수행하였으며 반응후, 생성물을 정제 달리하여, 그 IR spectrum 및 m. p 혹은 b. p를, 나고야대학 합성화학부로부터 구한 표준품과 대조 확인하였다.

1. 시료의 합성

Trimethyldiethylaminosilane (b. p 125~6°C)은 Itoh 등의¹⁸ 방법으로 bromomagnesium diethylamide와 trimethylchlorosilane 으로부터, trimethylanilinosilane (b. p 78~80°C / 10 mmHg)은 Schupp 등의¹⁹ 방법으로 aniline 과 trimethylchlorosilane 으로부터 제조하였다. Trimethyldiethylaminostannane (b. p 140°C/720 mmHg) 및 trimethylanilinstannane (b. p 77~8°C/0.2 mmHg)은 모두 Jones 등²⁰의 방법으로 lithium amide를 경유하여 제조하였다.

2. Phenylisocyanate와 유기금속 시료와의 반응

모든 반응은 건전한 질소로 채운 ampoule 속에서 각각 20, 50, 100 및 150 °C에서 3일간 반응시켰다. 150 °C의 반응 ampoule에서는 어느 경우에도 폭발적으로 CO₂ 기체를 방출하였다.

Trimethyldiethylaminosilane 과 **Phenylisocyanate** 의 반응. Trimethyldiethylaminosilane 0.29 g (2 mmoles) 과 phenylisocyanate 2.4 g (20 mmoles) 을 혼합하였을 때 약간의 반응열이 있었으나 결정은 생성되지 않았다.

반응후 20 °C의 반응 ampoule 을 개봉하여 액체부분에서 미반응의 phenylisocyanate (b. p 166 °C/769 mmHg, $\nu_{C=O}$ 2250 cm⁻¹)²¹ 가 회수되었고 고체부분은 ethanol-수용액에서 재결정하여 triphenylisocyanurate (m. p 283~4 °C, $\nu_{C=O}$ 1710 cm⁻¹)²¹ 를 0.87 g (41 %) 얻었다. 50 °C의 ampoule 에서도 역시 미반응의 phenylisocyanate 가 회수되었으며 1.75 g (73 %)의 triphenylisocyanurate 를 얻었다. 100 °C에서는 triphenylisocyanurate 가 100 % 생성되었다. 150 °C에서는 액체부분에서 diphenylcarbodiimide (b. p 114~5 °C/0.5 mmHg, $\nu_{N=C=N}$ 2152~2128 cm⁻¹)²² 를 0.52 g (32 %), 고체부분에서 triphenylisocyanurate 1.63 g (68 %) 을 각각 얻었다.

Trimethylanilinosilane 과 **Phenylisocyanate** 와의 반응. Trimethylanilinosilane 0.33 g (2 mmoles) 과 phenylisocyanate 2.4 g (20 mmoles) 을 사용하였다. 이 때에는 반응물을 혼합한후 1 시간 이내에 결정이 석출하기 시작하였다.

20, 50 및 100 °C에서는 모두 100 %의 triphenylisocyanurate 가 생성되었으며 150 °C에서는 2.16 g (90 %)의 triphenylisocyanurate 와 0.16 g (10 %)의 diphenylcarbodiimide 가 생성되었다.

Trimethyldiethylaminostannane 과 **Phenylisocyanate** 와의 반응. Trimethyldiethylaminostannane 0.47 g (2 mmoles) 2.4 g (20 mmoles) phenylisocyanate 를 사용하였으며 이 경우에는 1 일 이내에 결정이 석출하기 시작하였다.

20 °C에서 1.89 g (79 %), 50 °C 및 100 °C에서는 각각 100 %의 triphenylisocyanurate 가 생성되었다. 150 °C에서는 triphenylisocyanurate 1.41 g (59 %) 과 diphenylcarbodiimide 0.56 g (41

%)가 생성되었다.

Trimethylanilino-stannane 과 **Phenylisocyanate** 와의 반응. Trimethylanilino-stannane 0.51 g (2 mmoles) phenylisocyanate 2.4 g (20 mmoles) 20 °C에서 0.49 g (21 %), 50 °C에서 1.66 g (69 %), 100 °C에서 100 %의 triphenylisocyanurate 를 150 °C에서는 0.38 g (20 %)의 diphenylcarbodiimide 와 1.91 g (80 %)의 triphenylisocyanurate 를 각각 얻었다.

REFERENCES

1. K. Itoh, I. K. Lee and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C) 2007 (1969).
2. B. S. Seo and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 111 (1979).
3. K. Itoh, K. Matsuzaki and Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, (C) 2709 (1968).
4. E. W. Abel and I. H. Sabherwal, *ibid.*, (A) 1105 (1968).
5. A. G. Davies and Y. Ishii, 日化18年會講演要旨集, P. 456, No. 23213 (1965).
6. W. Fink, *Chem. Ber.*, **97**, 1433 (1964).
7. J. F. Klebe, J. B. Bush, Jr. and J. E. Lyons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4400 (1964).
8. D. Y. Zhinkin, M. M. Morgunova, K. K. Popkov and K. A. Anarianov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **158**, 641 (1914).
9. A. J. Bloodworth and A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 6858 (1965).
10. K. Itoh, S. Sakai and Y. Ishii, 日化22年會(東京), No. 17214, (1969).
11. K. Itoh, S. Sakai and Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 56 (1967).
12. K. Itoh and Y. Ishii, *工化*, **70**, 933 (1967).
13. H. Schmitzbauer, *Angew. Chem.*, **77**, 206 (1965).
14. U. Wanaget, "Advances in Inorganic and Radiochemistry", Vol. 6, P. 225, 1967.
15. E. W. Randall, J. J. Ellner and J. J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 622 (1966).
16. E. W. Randall, J. J. Ellner and J. J. Zuckerman, 151th ACS Meeting (Pittsburgh), 講演要旨集 (1966).
17. J. Pump and E. G. Rochow, *Chem. Ber.*, **97**,

- 627 (1964).
18. K. Itoh, S. Sakai and Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 51, 3948 (1966).
19. L. J. Schupp and C. A. Brown, *Inorg. Syn.*, 5, 59 (1957).
20. K. Jones and M. F. Lappert, *Pro. Chem. Soc.*, 1944 (1965).
21. R. E. Bukles and L. A. McGrew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 5582 (1966).
22. L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1964.