

제 IV 족 유기금속염화물과 phenylisocyanate의 반응

徐培錫 · 池文熙* · 李明載 · 金甲周 · 李日珪*

가톨릭대학 화학교실

*중앙대학교 문리과 대학 화학과

(1985. 2. 2 접수)

The Reaction of Group IV Organometal Chloride
 with Phenylisocyanate

Bae-Seok Seo, Moon-Joe Ji*, Myung-Jae Lee,
 Ghap-Ju Ghim and Il-Kyu Lee*

Department of Chemistry, Catholic Medical Collage, Seoul, 135, Korea

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

(Received February 2, 1985)

제 IV 족 유기금속 화합물 M-X(M: Si, Ge, Sn, Pb)의 반응의 특성은 상당히 흥미있는 연구과제이다. 특히 이들 제 IV 족 금속원소의 전기음성도는 1.7~2.0으로 비교적 작고 서로 비슷하기 때문에 매우 유사한 거동을 할 것이 기대된다. 이미 여러가지 유기금속화합물에 대한 반응례가 보고되어 있으나¹⁻⁶, hetero 원자로서 halogen을 사용한 적은 아직 없다. 저자들은 X를 chlorine으로 고정시키고 phenylisocyanate와 반응시킨 후 그 결과를 고찰하였다.

Trimethylchlorosilane, trimethylchlorogermane, trimethylchlorostannane 및 triphenylchloroplumbane을 phenylisocyanate와 각각 1:10mole비로 10일간 반응시킨 결과 Table 1, 2와 같은 결과를 얻었다.

먼저 Table 1에서 보는 바와 같이 phenylisocyanate의 반응 비율은 어느 경우에도 온도에 따라 상승하였으나 silicon과 germanium의 경우에는 반응비율이 현저히 낮았음을 알 수 있다. 이때 염기 X가 모두 chlorine이었던 점을 생각할 때 그 이유는 오로지 금속자체의 특성에

만 기인한다고 볼 수 있다. 즉 silicon의 vacant d-orbital의 acceptability가 현저히 커서 매우 용이하게 (p-d) π overlap을 형성하여 상당히 안정한 공유결합을 형성하므로 dipolarophile로 작

Table 1. Conversion(%) of phenylisocyanate

Catalyst	Temp.		
	50°C	100°C	150°C
Me ₃ SiCl	trace	8	9
Me ₃ GeCl	trace	12	14
Me ₃ SnCl	32	68	80
Ph ₃ PbCl	72	100	100

Table 2. Yield(%) of conversion product.

Catalyst	Temp.								
	50°C			100°C			150°C		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Me ₃ SiCl	31	69	79	21	14	86			
Me ₃ GeCl	12	88	74	26	11	89			
Me ₃ SnCl	5	95	11	89	69	31			
Ph ₃ PbCl		100		100	71	29			

I: N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione. II: triphenylisocyanate. III: diphenylcarbodiimide.

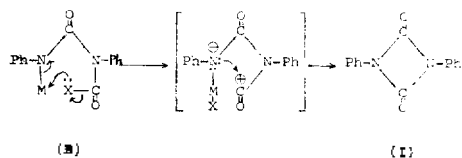
용하기가 대단히 힘들었다고 생각된다.



그러나 tin이나 lead의 경우는 그 원자반경이 현저히 증가하므로 염기 X의 공여성 P 전자에 대한 구속력이 대단히 약화되어 (p-d) π 결합에 의한 안정화가 별로 일어나지 않았기 때문에 극성이 상대적으로 증대되어 반응성이 커진 것으로 풀이된다.^{8,7} 이와같은 사실은 West 등의 ph₃MOH에 의한 acidity 연구결과, 즉 산소로부터 M으로의 공여성 π 결합의 세기가 Si>Ge>Sn \approx Pb \approx C의 순서였던 바와도 잘 일치한다.^{8,9}

한편, Table 2에서 보는 바와 같이 50°C에서의 반응에서 trimethylchlorosilane, trimethylchlorogermane 및 trimethylchlorostannane의 경우에는 약간의 N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione (I)이 triphenylisocyanurate(II)와 함께 생성되었는데 N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione의 생성비율은 금속원자 반경이 커질수록 감소되었고, 온도 상승에 따라 증가하였다가 다시 감소하였다. 특히 trimethylchlorostannane과 triphenylchloroplumbane의 경우는 150°C의 반응에서 diphenylcarbodiimide가 생성되었다.

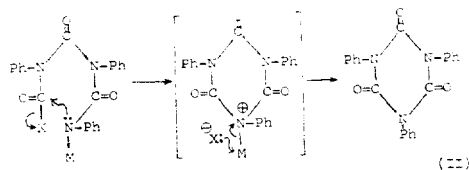
이와같은 실험 결과로 미루어 볼 때, 유기금속 시료와 phenylisocyanate의 1:2 adduct(B)에서 유기금속시료의 이탈반응과 다른 한 분자의 phenylisocyanate의 첨가 반응은 서로 경쟁하며 이들 조건에서의 반응 속도는 유기금속시료의 이탈 반응쪽이 빠른 것으로 추정된다. 또 이때 N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione의 생성비율이 원자반경증가와 함께 감소한 것은 금속 M과 염기 chlorine의 (p-d) π 결합에 의한 안정성이 금속시료이탈 반응의 driving force로 작용하기 때문인 것으로 추정된다.



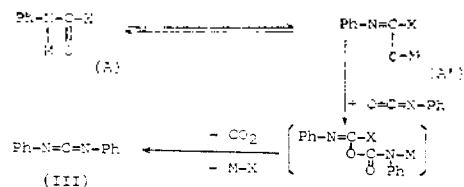
그러나 (p-d) π overlap이보다 용이한 M-N 화합물의 경우에는^{4,5} 이와같은 dimer의 생성이 관찰되

지 않았다. 그 이유는 1:2 adduct의 구조에서 명백하듯이 금속자체가 이미 phenylisocyanate의 nitrogen과 강한 (p-d) π overlap을 형성하고 있기 때문인 것으로 풀이된다.

한편, triphenylisocyanurate의 생성비율은 원자반경증가와 더불어 증대하였는데 triphenylisocyanurate의 생성은 그 driving force가 주로 생성물 자체의 열역학적 안정성에 기인하기 때문에 금속시료의 안정성보다는 극성쪽이 반응속도에 큰 영향을 주어진 것으로 사료된다. 이와같은 사실은 염기성이 보다는 M-N 화합물의 경우에는^{4,5} 반응속도가 훨씬 빨랐던 점으로 미루어 보아도 입증된다.



150°C의 반응에서도 역시 다소 특이한 결과를 얻었다. 즉 silicon과 germanium의 경우에는 N, N-diphenyluretidine-2, 4-dione이 소량생성되었으며, 오히려 diphenylcarbodiimide의 생성이 없었던 점이다. 이러한 사실은 금속시료와 phenylisocyanate의 1:1 adduct(A)의 1,3-transfer체(A)에서도 Si-O나 Ge-O 결합은 특히 강한 (p-d) π overlap를 형성하여 안정화하기 때문에 dipolarophile로 작용하기가 힘들어졌던 것으로 생각된다.



알림. 이 연구는 분교부 및 가톨릭중앙의료원 학술연구조성비의 재정지원으로 이루어진 것임.

인용문헌

1. S. Y. Han and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 318 (1971).
2. I. K. Lee, *J. Chung-Ang Univ.*, **22**, 39(1978).

3. B. S. Seo and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 111 (1979).
4. B. S. Seo, G. J. Ghim and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 393 (1980).
5. G. J. Ghim and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 119 (1981).
6. E. W. Randall, J. J. Ellner and J. J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 622 (1966).
7. E. W. Randall, J. J. Ellner and J. J. Zuckerman, 151th ACS Meeting, Pittsburg (1966).
8. R. West, R. H. Baney and D. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6289 (1960).
9. R. West and R. H. Baney, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **7**, 297 (1958).