

## Trimethyl- 및 triphenyl-metal(IV) methoxide와 phenylisocyanate의 반응

金甲周<sup>1</sup> · 徐培錫 · 李明載 · 朴聲雨\* · 李日珪\*\*

카톨릭대학 의학부 화학교실

\*국립과학수사연구소 화학실

\*\*중앙대학교 문리대 화학과

(1986. 4. 17 접수)

## Reactions of Trimethyl- and Triphenyl-Metal(IV) Methoxide with Phenylisocyanate

Ghap-Ju Ghim, Bae Seok Seo, Myung Jae Lee, Sung Woo Park\*, and Il-Kyu Lee\*\*

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

\*Chemistry Section, The National Institute of Scientific Investigation, Seoul 120, Korea

\*\*Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 150, Korea

(Received April 7, 1986)

**요약.** Trimethylmetal(IVA) methoxide 또는 triphenylmetal(IVA) methoxide와 phenylisocyanate를 1 : 500mole 비로 혼합하여 여러온도에서 반응시켰다. Methyltrimethylsilyl ether, methyltriphenylsilyl ether 및 triphenyltin methoxide는 100°C에서도 phenylisocyanate의 cyclic dimer (N, N'-diphenyluretidine-2,4-dione)를 생성하였으나, 다른 화합물들은 주로 cyclic trimer (phenylisocyanurate)만을 생성하였다. 또한 200°C 이상에서는 모든 화합물들이 상당량의 diphenylcarbodiimide를 생성하였다. 이와 같은 반응결과로부터 phenylisocyanate의 cyclic polymerization의 mechanism과 (p-d) $\pi$  overlap에 대한 금속의 치환기 효과를 고찰하였다.

**ABSTRACT.** Trimethyl- and triphenyl-metal (IVA) methoxides were reacted with phenylisocyanate at various temperatures. Even at 100°C, methyltrimethylsilyl ether, methyltriphenylsilyl ether and triphenyltin methoxide produced the cyclic dimer of phenylisocyanate, N, N'-diphenyluretidine-2,4-dione. But the other compounds produced only the cyclic trimer of phenylisocyanate, phenylisocyanurate. And above 200°C, considerable amounts of diphenylcarbodiimide was formed by all the organometallic compounds. From these results, the mechanism of cyclic polymerization of phenylisocyanate by the organometal catalysts, and the correlation of substituents with the reactivity were discussed.

### 서론

제IV족 극성유기금속화합물 M-X(M=Si, Ge, Sn, Pb; X=O, S, N, P)의 반응 특성은 매우 흥미로운 연구 과제이다. 특히 이들 제IV족 금속 원소의 전기음성도(1.7~2.0)는 비교적 작고 서

로 비슷하기 때문에 매우 유사한 거동을 할 것이 기대된다. 즉 전기음성도가 큰 Hetero 원자 X와 결합하였을 때, M<sup>2+</sup>-X<sup>2-</sup>와 같이 편극하여 dipolarophile로 주로 작용할 것이 기대되나, 금속의 빈 d-궤도와 Hetero 원자의 비결합 p-궤도 사이 (p-d) $\pi$  Overlap이 일어난다는 보고가

있으며,<sup>1,2</sup>



J. J. Zuckerman 등은 trimethylmetallylphenylamine ( $Me_3M-^{15}NH-C_6H_5$ ;  $M=Si^3, Sn^{3,4}$ )의  $J(^{15}NH)$  값을 검토하고 이전의 학설과 달리 이와 같은  $(p-d)_\pi$  overlap 이 그다지 크지 않다고 보고한 사례도 있다.

또한 이들 유기금속화합물들이 phenylisocyanate의 polymerization에 촉매적인 역할을 한다는 사실에 대한 보고도<sup>4-6</sup> 많이 되어 있으나 이들은 주로 trialkyl 금속 유도체에 국한되어 있었으며 triphenyl 유도체에 대한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 methyltrimethylsilyl ether, trimethylgermanium-tin 및 -lead methoxide 및 methyltriphenylsilyl ether, triphenyl-tin 및 -lead methoxide 등을 phenylisocyanate와 1:500mole 비로, 실온, 50°C, 100°C, 150°C 및 200°C에서 각각 반응시키고 그 결과를 고찰하였다. 특히 저온에서 phenylisocyanate의 dimer를 형성하는 시료에 대해서는 생성물의 온도에 따른 변이를 추적하였다.

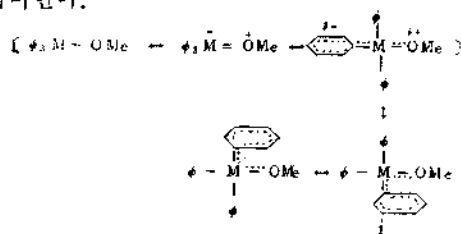
### 결과 및 고찰

Trimethyl-및 triphenyl-Metal methoxide와 phenylisocyanate의 각 온도에서의 반응 결과는 Table 1, 2와 같았다.

Table 1에서 알 수 있듯이 methyltrimethylsilyl 및 methyltriphenylsilyl ether의 경우, 다른 화합물에 비해 반응 비율이 현저히 낮았다. 그 이유는 silicon의 경우 Si-O 간에  $(p-d)_\pi$  결

합성이 크기 때문에 그 극성이 감소되어 dipolarophile로 작용하기가 힘들었기 때문이었던 것으로 생각할 수 있다.

한편 tin 화합물의 경우에는, trimethyl 유도체의 반응은 빨랐으나 triphenyl 유도체의 반응성은 대단히 감소하였다. 앞서 극성의 저하가 반응성에 영향을 주었던 점에 비추어 볼 때, triphenyltin 화합물에서는  $(p-d)_\pi$  결합성이 증대된 것으로 사료된다. 즉 tin에 전자공여성 methyl기가 결합되어 있을 때는 tin 자체의 원자반경의 효과도 같이 받기 때문에  $(p-d)_\pi$  overlap이 거의 일어나지 않으나, 전자흡인성 phenyl기가 있는 경우에는 tin의 전자 밀도가 감소되어  $(p-d)_\pi$  결합성이 증대하고, 이것이 phenyl  $\pi$ 계와 conjugation하여 상당히 안정화할 수 있었다는 것을 의미한다.



이와 같은 실험결과는 Si-NHPh의 N-Phenyl기가 Si-N 간의 극성을 강화하여 반응성이 오히려 증대되었던 Ghim 등의<sup>9</sup> 연구결과와 더불어 타당한 것으로 생각된다.

Table 2에서 보면 이들 반응성이 낮은 화합물의 경우 100°C 이하의 저온에서, angle strain 때문에 생성가능성이 희박할 것으로 생각되는 phenylisocyanate의 dimer, 1,3-diphenyl ureti-

Table 1. The Percent ratios of the reacted phenylisocyanate

Catalyst	Temp.				
	room Temp.	50°	100°	150°	200°*
Me <sub>3</sub> SiOMe	—	trace	34.0%	100%	57.7%
Me <sub>3</sub> GeOMe	100%	100%	100%	100%	100%
Me <sub>3</sub> SnOMe	100%	100%	100%	42.7%	52.8%
Me <sub>3</sub> PbOMe	100%	100%	100%	100%	100%
Ph <sub>3</sub> SiOMe	—	trace	14.7%	18.1%	51.8%
Ph <sub>3</sub> SnOMe	8.4%	12.6%	29.0%	40.0%	50.6%
Ph <sub>3</sub> PbOMe	100%	100%	100%	100%	100%

All the reactions were carried out for 7 days. \*But at 200°C, reaction time is 10 hrs.

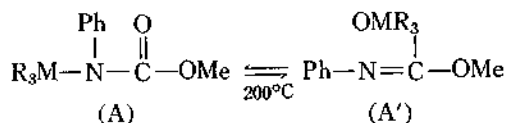
Table 2. The distribution of products (%)

Catalyst	Temp. product		room temp		50		100		150		200	
	I	II	I	II	I	II	II	III	II	III		
Me <sub>3</sub> SiOMe				trace		34.0		100		27.3	30.4	
Me <sub>3</sub> GeOMe		100		100		100		100		91.9	8.1	
Me <sub>3</sub> SnOMe		100		100		100		30.0	12.7	31.5	21.3	
Me <sub>3</sub> PbOMe		100		100		100		100		89.5	10.5	
Ph <sub>3</sub> SiOMe				trace		14.7		18.1		23.9	27.8	
Ph <sub>3</sub> SnOMe	8.4			12.6		29.0		27.3	12.7	29.8	20.8	
Ph <sub>3</sub> PbOMe	10.1	89.9				100		100		83.2	16.8	

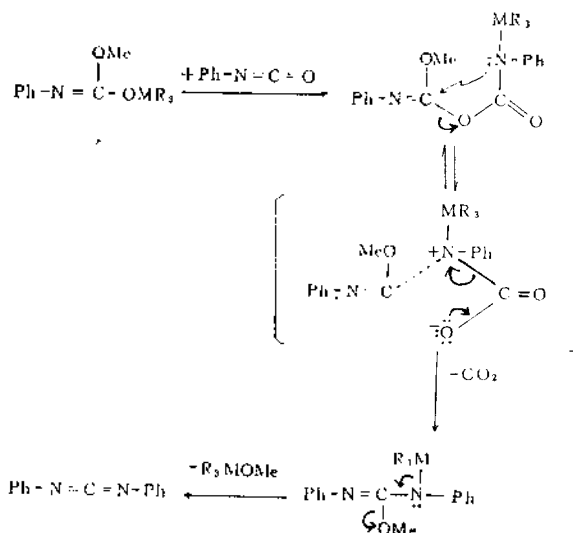
I : N, N'-diphenyluretidine-2, 4-dione. II : triphenylisocyanurate. III : diphenylcarbodiimide.

dine-2, 4-dione(I)을 생성하였다. 이와 같은 사실은 dimerization의 driving force가 유기금속 시료자체의 안정도에 의존할 것이라는 Seo 등의 가설을<sup>10</sup> 실험적으로 입증한 것이라 할 수 있다. 특히, 원자반경이 크기 때문에 (p-d)<sub>x</sub> overlap에 의한 안정화가 일어나지 않을 것으로 생각되는 tin이나 lead의 경우 Me<sub>3</sub>MOMe(M=Sn, Pb)는 dimer를 생성하지 않았으나 Ph<sub>3</sub>MOMe(M=Sn, Pb)는 저온에서 dimer를 생성하였다. 이와 같은 사실은 금속의 phenyl π계가 M-O의 (p-d)<sub>x</sub>계를 conjugation에 의해 안정화시킨다는 가설을 뒷받침해 주고 있다.

또 한편 Table 1에서 보는 바와 같이 200°C 이상의 고온에서는 10시간 반응에서, Lead 화합물을 제외하고는 거의 모든 반응이 완결되지 않았으며, 항상 상당량의 carbodiimide(III)의 생성을 수반하였다(Table 2). 이와 같은 사실은 금속화합물과 phenylisocyanate의 1:1 adduct(A)와 그 1, 3-transfer체(A')간의 평형이 고온으로 갈수록 A'의 구조쪽으로 많이 치우치는 것을 의미하는 것으로 보인다.



이때 (p-d)<sub>x</sub> overlap이 큰 것으로 생각되는 화합물인 경우에 carbodiimide의 생성이 많았던 것으로 미루어 볼 때 carbodiimide 생성의 driving force도 역시 M-X결합의 안정도가 크게 기여

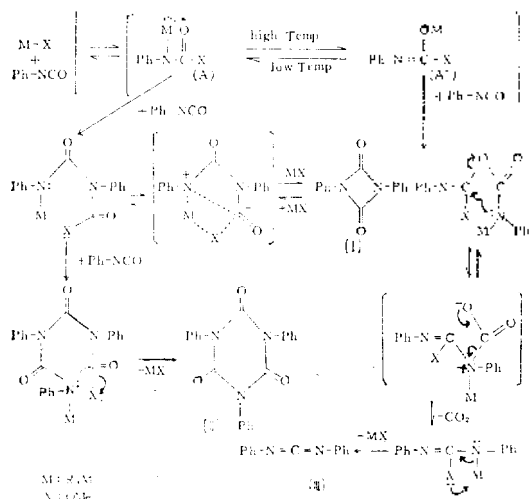


하리라고 믿어진다.

한편 methyltriphenylsilyl ether 반응계의 온도를 100°, 150° 및 200°C로 설정하여 1주일간격으로 연속하여 상승시켰을 때, 100°C에서는 dimer만이 생성되었으나, 150°C에서는 생성되었던 dimer까지도 trimer로 이전하여 triphenylisocyanurate(II)로 되었다. phenylisocyanate의 trimer(II)는 가혹한 조건(200°C 이상)에서도 파괴되지 않았다. 이러한 결과는 dimer생성이 가역적인데 반해 trimer생성은 비가역임을 입증한다.

또한 별도로 phenylisocyanate만을 같은 조건으로 가열하였으나 별다른 변화를 보이지 않았다.

이상과 같은 여러가지 반응결과로부터 다음과 같은 mechanism을 추정할 수 있다.



Scheme

## 실 험

사용된 유기금속 염화물은 모두 서독 Alfa Product 제품을, sodium methoxide, phenylisocyanate 및 기타 용매류는 모두 시판의 일급시약을 사용하였다. 모든 반응은 건조한 질소기류중에서 행하였다. 생성물의 확인은 HNMR(Varian EM360A), IR(Beckman IR4260), mp 및 bp 값을 문헌과 대조하여 확인하였다.

**유기금속화합물의 합성.**  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  (bp 55-57°C)<sup>11</sup>,  $\text{Ph}_3\text{SiOMe}$  (mp 58-59°C),  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$  (bp 90-91°C)<sup>12</sup>,  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$  (mp 74-75)<sup>13</sup>  $\text{Ph}_3\text{SnOMe}$  (mp 230°C)  $\text{Me}_3\text{PbOMe}$  (mp 250°C; d)<sup>14</sup>,  $\text{Ph}_3\text{PbOMe}$  (mp 90-91°C)<sup>14</sup>는 모두 dry ether를 용매로 하여 해당하는 유기금속염화물을 NaOMe와 반응시킨 후 NaCl을 제거하고 진공증류하거나 또는 ether 중에서 재결정하여 제조하였다.

**유기금속화합물과 Phenylisocyanate의 정온반응.** phenylisocyanate 2.38g (20m mole)을 금속화합물(40 $\mu$  more)과 1:500mole 비로 혼합하여 질소로 충전된 밀봉 ampoule 속에서 1주일간 반응시킨 후 개봉하였다. 이 반응 phenylisocyanate는 감압하에 제거하고, 남은 생성물중 고체부분은 hexane-chloroform (3:1) 및 acetone으로 순차적으로 재결정하여 N,N'-diphenylure-

tidine-2,4-dione (I; mp. 175~176°C,  $\nu_{\text{C=O}}$  1780  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>15,16</sup>과 triphenylisocyanurate (II; mp 283~284°C,  $\nu_{\text{C=O}}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>16,17</sup>를 얻었으며 액체부분에서는 감압증류하여 diphenylcarbodiimide (III; bp. 114~116°C/0.5mmHg,  $\nu_{\text{N=C=N}}$  2152~2128  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>18</sup>를 얻었다.

**실온반응.**  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$  및  $\text{Me}_3\text{PbOMe}$ 의 반응은 완결되었으며 생성물은 모두 II였다.  $\text{Ph}_3\text{PbOMe}$ 의 반응도 완결되었으나, 생성물의 분포는 I이 0.24g (10.1%), II가 2.14g (89.9%)이었다.  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ 와  $\text{Ph}_3\text{SiOMe}$ 는 이 조건에서는 반응하지 않았으며,  $\text{Ph}_3\text{SnOMe}$ 의 반응에서는 0.20g (8.4%)의 I만이 생성되었다.

**50°C 및 100°C 반응.**  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{PbOMe}$  및  $\text{Ph}_3\text{PbOMe}$ 의 반응은 모두 완결되었으며 생성물은 모두 II였다.

$\text{Me}_3\text{SiOMe}$ 는 50°C에서 약간, 100°C에서 0.81g (34.0%)의 I을 생성하였다.  $\text{Ph}_3\text{SiOMe}$ 는 50°C에서 약간, 100°C에서는 0.35g (14.7%)의 I을 생성하였다.  $\text{Ph}_3\text{SnOMe}$ 의 경우에는 50°C에서 0.30g (12.6%) 100°C에서 0.69g (29.0%)의 I이 생성되었다.

**150°C 반응.**  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{PbOMe}$  및  $\text{Ph}_3\text{PbOMe}$ 의 반응은 완결되었으며 생성물은 모두 II였다.  $\text{Ph}_3\text{SiOMe}$ 는 0.43g (18.1%)의 II만을 생성하였다.  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$ 는 0.71g (30.0%)의 II와 0.25g (12.7%)의 III을,  $\text{Ph}_3\text{SnOMe}$ 는 0.65g (27.3%)의 II와 0.25g (12.7%)의 III을 각각 생성하였다.

**200°C 반응.**  $\text{Me}_3\text{GeOMe}$ 는 2.19g (91.9%)의 II와 0.16g (8.1%)의 III을,  $\text{Me}_3\text{PbOMe}$ 는 2.13g (89.5%)의 II와 0.21g (10.5%)의 III을 생성하였다.  $\text{Ph}_3\text{PbOMe}$ 는 1.98g (83.2%)의 II 및 0.33g (16.8%)의 III을 생성하였다.

또한  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ 는 0.65g (27.3%)의 II 및 0.60g (30.4%)의 III을,  $\text{Me}_3\text{SnOMe}$ 는 0.75g (31.5%)의 II 및 0.42g (21.3%)의 III을,  $\text{Ph}_3\text{SiOMe}$ 는 0.57g (23.9%)의 II 및 0.55g (27.8%)의 III을, 또  $\text{Ph}_3\text{SnOMe}$ 는 0.71g (29.8%)의 II와 0.41g (20.8%)의 III을 각각 생성하였다.

**온도단계설정반응.** methyltriphenylsilyl ether

0.0116g (40 $\mu$ mole)과 phenylisocyanate 2.38g (20m mole)을 혼합한 용액을 넣고 질소로 충전한 ampoule 3개를 100°C로 1주일간 반응시킨 후 한개를 개봉하여 0.35g (14.7%)의 I을 확인하였다. 나머지를 다시 1주일간 150°C로 가열하였을때 생성물은 모두 II로 되어 반응이 완결되었다. 이 계를 다시 200°C로 1주일 가열하여도 더 이상의 다른 반응은 일어나지 않았다.

이 연구는 문교부 및 가톨릭중앙의료원 연구 조성비의 보조로 이루어진 것임.

#### 인 용 문 헌

1. H. O. Prichard and H. A. Skinner, *Chem. Revs.*, **55**, 745 (1955).
2. E. W. Abel, R. P. Bush, C. R. Jenbins and T. Zobel, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1214 (1960).
3. E. W. Randall, J. J. Ellner and J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 622 (1966).
4. E. W. Randall, J. J. Ellner and J. J. Zuckerman, Abs. on 151th A. C. S. Meeting, Pittsburg, Pennsylvania (1966).
5. S. Y. Han and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **15**, 318 (1971).
6. B. S. Seo and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 111 (1979).
7. B. S. Seo and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 393 (1980).
8. S. W. Park and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **27**, 53 (1983).
9. G. J. Ghim and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 119 (1981).
10. B. S. Seo, M. J. Ji, M. J. Lee, G. J. Ghim and I. K. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 459 (1985).
11. J. W. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4730 (1962).
12. R. West, H. R. Hunt, Jr. and R. O. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 310 (1954).
13. H. J. Emeleus and J. J. Zuckermann, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 328 (1964).
14. A. G. Davies and P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. (C)*, 1313 (1967).
15. D. F. Gavin, W. I. Schanbel, E. Kober and N. A. Robinson, *J. Org. Chem.*, 2511 (1967).
16. R. E. Bukies and L. A. McGrew, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3852 (1966).
17. A. J. Bloodworth and A. G. Davis, *J. Chem. Soc.*, 6858 (1965).
18. J. Stage and M. Lesbre, *C. R. Acad. Sci.*, 259 (1964).