

Trimethyl- 및 Triphenyl-metal(IV_A) Diethylamide 와 Phenylisocyanate 의 반응

徐培錫[†] · 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_A) Diethylamide with Phenylisocyanate

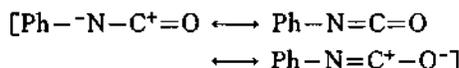
Bae-Seok Seo[†], Jun-Ho Kim, Myung-Jae Lee, Ghap-Ju Ghim, and Il-Kyu Lee^{*}

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

^{*}Department of Chemistry Chung-ang University, Seoul 156-070, Korea

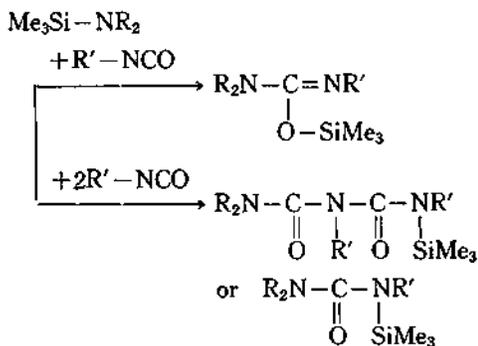
(Received June 3, 1988)

heterocummulene기를 가진 phenyl isocyanate 는 다음과 같은 공명구조를 가지고 있다.



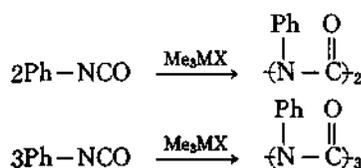
따라서 쉽게 단독으로 polymerization 등의 반응을 일으킬 것으로 생각되나, 일반적인 조건하에서는 단독으로는 어떠한 반응도 일으켰다는 보고가 없다. 그러나 pyridine 등 염기성이 있는 극성 용매중에서는 쉽게 cyclic dimer 혹은 cyclic trimer 를 형성한다는 사실이 보고되어 있다¹⁻⁵. 더우기 trialkylphosphine 등을 촉매로 하여 -20°C~-100°C 정도의 극저온에서 반응시키면 분자량 60,000 정도인 N-substituted 1-nylon 류의 chain polymer 를 형성한다는 사실도 알려져 있다⁶. R₃M-X(R=Me, Ph 등; M=Si, Ge, Sn, Pb; X=OR, NR₂, PR₂, SR 등)형인 organometal-substituted base를 촉매로 한 phenyl isocyanate 의 반응에서도 이와 유사한 반응을 일으킬 것이 기대된다. 그러나 이들 유기금속치환 염기들은 phenylisocyanate 와의 반응에서 저온에서 1:1 혹은 1:2 첨가체가 형성된다는 많

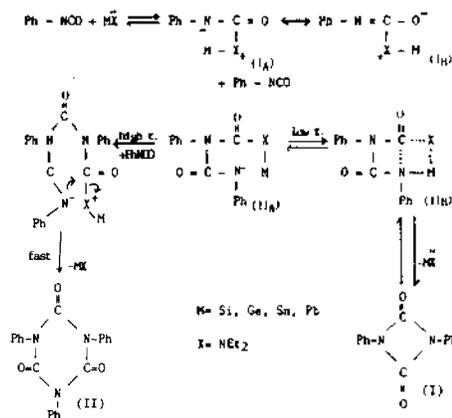
은 보고들이 있다⁷⁻¹¹. 이들 첨가체의 구조는 확실하게 알 수는 없으나, 다음과 같은 구조들의 가능성이 논의되고 있다⁸. 그러나 고온에서는



R : Me, Et, R' : Me, Ph

phenylisocyanate 가 계속적으로 첨가되어 cyclic dimer 혹은 cyclic trimer 가 형성된다는 사실이 보고되어 있다⁹⁻²⁰.





Scheme 1.

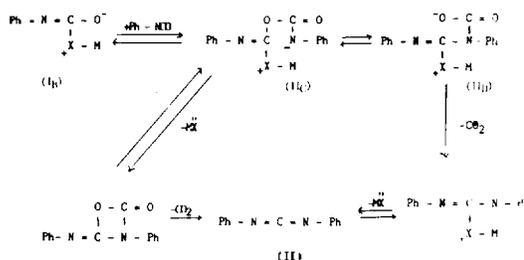
하여 dimer 혹은 trimer 를 형성하는 것으로 생각된다.

이 때 저온에서는 cyclic dimer 인 diphenyluretidine-2,4-dione(I)만이 주로 생성되며 또한 반응이 완결되지 않는 점으로 미루어 phenylisocyanate 와 metal substituted base 의 2:1 adduct (II_A)가 저온에서는 II_B 와 같이 전자비편재화에 의해 안정되기 때문에 제 3의 phenylisocyanate 분자가 삽입되는 대신 dimer 와 평형을 이루는 것으로 생각된다.

그러나 고온에서는 분자운동이 활발하여지기 때문에 II_A 에서 바로 제 3의 phenylisocyanate 가 insertion 된 후 유기금속화합물이 이탈하여 열역학적으로 안정한 cyclic trimer, triphenylisocyanurate(II)가 생성되는 것으로 보인다.

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

즉 diphenylcarbodiimide 의 생성 mechanism 은 II_B 가 phenylisocyanate 를 공격하면 II_C 혹은 II_D 가 가역적으로 생성되고 충분한 조건이 되면 탈탄산되어 diphenylcarbodiimide 를 형성하는 것으로 생각된다(Scheme 2).



Scheme 2.

이 때 중간체 II_C 를 경우하는 경로와 II_D 를 경우하는 경로는 서로 경쟁할 것으로 생각된다. 다만 II_D 를 경우하는 경우에는 계속적으로 diphenylcarbodiimide 혹은 미반응의 phenylisocyanate 등이 여기에 삽입되어 phenyliminotrizine 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.

인용문헌

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. 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.*, 15, 318 (1971).
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).