

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

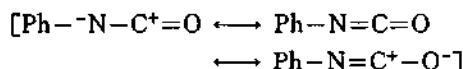
Bae-Seok Seo[†], Jun-Ho Kim, Myung-Jae Lee, Ghap-Ju Ghim, and Il-Kyu Lee^{*}

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

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

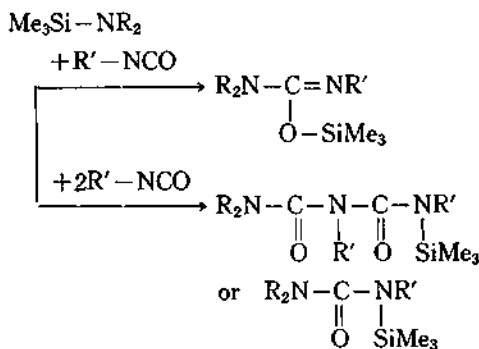
(Received June 3, 1988)

heterocummulene기를 가진 phenyl isocyanate는 다음과 같은 공명구조를 가지고 있다.



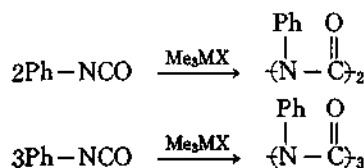
따라서 쉽게 단독으로 polymerization 등의 반응을 일으킬 것으로 생각되나, 일반적인 조건하에서는 단독으로는 어떠한 반응도 일으켰다는 보고가 없다. 그러나 pyridine 등 염기성이 있는 극성 용매중에서는 쉽게 cyclic dimer 혹은 cyclic trimer를 형성한다는 사실이 보고되어 있다¹⁻⁵. 더우기 trialkylphosphine 등을 촉매로 하여 -20°C~-100°C 정도의 극저온에서 반응시키면 분자량 60,000 정도인 N-substituted 1-nylon류의 chain polymer를 형성한다는 사실도 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 isocyanate의 반응에서도 이와 유사한 반응을 일으킬 것이 기대된다. 그러나 이들 유기금속치환 염기들은 phenylisocyanate와의 반응에서 저온에서 1:1 혹은 1:2 첨가체가 형성된다는 많

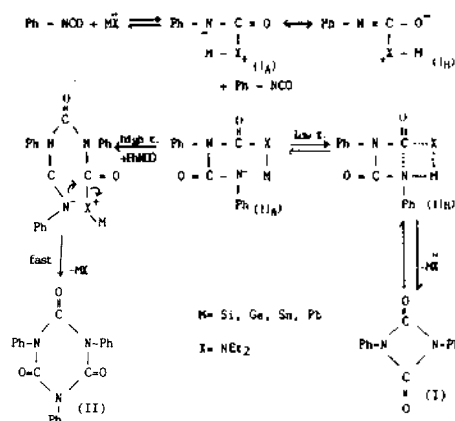
은 보고들이 있다⁷⁻¹¹. 이들 첨가체의 구조는 확실하게 알 수는 없으나, 다음과 같은 구조들의 가능성이 논의되고 있다⁸. 그러나 고온에서는



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

phenylisocyanate가 계속적으로 첨가되어 cyclic dimer 혹은 cyclic trimer가 형성된다는 사실이 보고되어 있다⁹⁻²⁰.





Scheme 1.

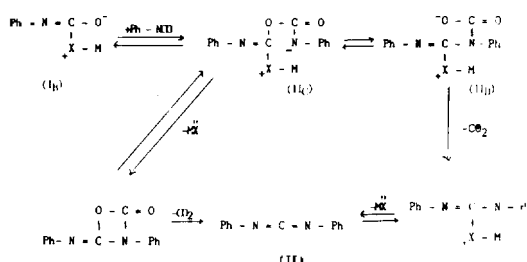
하여 dimer 혹은 trimer 를 형성하는 것으로 생각된다.

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 phenyl 기가 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).